

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
جامعة محمد بوضياف - المسيلة



ميدان: علوم المادة  
فرع: الفيزياء.  
تخصص: فيزياء المواد

كلية: العلوم.  
قسم: الفيزياء.  
رقم: PH/MAT/19/2022

## مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالب(ة): قط فايزة

تحت عنوان

الخصائص الفيزيائية لـ  $XSiO_3$  (X= Ca, Sr)

تمت المناقشة يوم 2022/ 06 /24 أمام اللجنة المكونة من:

رئيسا	جامعة المسيلة	ابرير الميلود
مشرفا ومقررا	جامعة المسيلة	بري السعدي
مناقشا	جامعة المسيلة	مفاق نفيسة

السنة الجامعية: 2022/2021

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

## الإهداء:

أهدي تخرجي إلى وطني العزيز الجزائر الصامدة بأهلها وشعبها  
إلى الإنسان الذي علمني كيف يكون الصبر طريقا للنجاح والغدو نحو الأفضل والذي الغالي  
إلى من رضاها غايتي وطموحي والتي سهرت من أجلي الليالي إلى باعثة العزم والتصميم  
التي حملتني وهنا على وهن صاحبة البصمة الصادقة والفضل الكبير في حياتي والدتي  
الحببية أطل الله في عمرها

إلى رفقاء البيت الطاهر الأنيق أشقائي وشقيقاتي

إلى الأصدقاء وكل من قدم لي العون والمساعدة في إنجاز هذه المذكرة

وأهدي تخرجي إلى كل من درسني في قسم الفيزياء.

## تشكرات

أمدد الله عز وجل على منه وعونه وفضله لإتمام هذه المذكرة

صلى الله وسلم على نبينا المصطفى

كما أتقدم بخالص الشكر والتقدير إلى اللجنة المناقشة وعلى رأسهم أستاذي بري السعدي على

مجهوداته وتعبه وإلى اللجنة المناقشة أبرير الميلود ووقاق نفيسة لقبولهم مناقشة المذكرة.

إلى الذي وهبني كل ما يملك لتحقيق كل آماله إلى مدرستي الأولى في الحياة أبي الغالي على قلبي أطال الله  
في عمره

على التي وهبت فلذة كبدها كل الحنان التي صبرت على كل شيء أمي الغالية على قلبي جزاها الله كل

خير وأطال في عمرها

أسأل الله لكما ظلا ظليلا وسعدا وفرحا قريبا.... ابنتكما فائزة

أشكر كل من ساعدني في إنجاز هذه المذكرة قريب أو بعيد إلى صديقاتي وبالخصوص يمينة وإلى كامل  
إخوتي

تشكرات

الإهداء

قائمة الأشكال

قائمة الجداول

1..... مقدمة عامة

3..... مراجع المقدمة العامة

## الفصل الأول

### مركبات البيروفسكايت

4..... I-1-المقدمة

4..... I-2-البيروفسكايت

4..... I.3.بنية البيروفسكايت

5..... I.4.أنواع البيروفسكايت

6..... I.5.تصنيف مركبات البيروفسكايت

6..... I.6.الشروط التي تتحكم في إستقرارية بنية البيروفسكايت

6..... I.6.1.معامل التسامح

8..... I.6.2.أيونية الروابط

8..... I.7.التطبيقات التكنولوجية لمركبات البيروفسكايت

10..... I.8.خاتمة

11..... I.9.قائمة المراجع

الفصل الثاني

13.....	1.II. مقدمة
13.....	2.II. معادلة شرودينغر
15.....	3.II. تقريب بورن-اوبنهايمر
16.....	4.II. تقريب هارترى-فوك (Hartree-Fock approximation)
18.....	5.II. نظرية دالية الكثافة
18.....	1.5.II. نظرية توماس-فارمي
19.....	2.5.II. نظرية هوهانبرغ-كوهن
20.....	3.5.II. معادلات كوهن-شام (Kohn-Sham)
24.....	6.II. تقريبات دالية الكثافة
24.....	1.6.II. تقريب كثافة الموضع LDA
25.....	2.6.II. تقريب LSDA+U
26.....	3.6.II. تقريب التدرج المعمم GGA
26.....	4.6.II. تقريب التدرج المعمم لأونقل-فوسكو (EV-GGA)
26.....	5.6.II. تقريب TB-mBJ
27.....	6.6.II. تقريب GGA+U
28.....	7.II. قائمة المراجع

الفصل الثالث

الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW

30.....	1.III. مقدمة
30.....	2.III. طريقة APW
33.....	3.III. مبدأ طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل

34.....	4.III دور الطاقة الخطية $E_f$
35.....	5.III برنامج Wien2K
38.....	6.III إستخدامات برنامج <i>Wien2k</i>
39.....	7.III قائمة المراجع

## الفصل الرابع

### النتائج والمناقشة

40.....	1.IV مقدمة
41.....	2.IV تفاصيل الحساب
43.....	3.IV الخصائص البنيوية للمركبين
46.....	4.IV الخصائص الإلكترونية
46.....	1.4.IV بنية عصابات الطاقة
47.....	2.4.IV كثافة الحالات الإلكترونية
48.....	5.IV الخواص البصرية للمركبين $SrSiO_3$ و $CaSiO_3$
50.....	1.5.IV وضيفة عازلة
53.....	2.5.IV معامل الانكسار
54.....	6.IV قائمة المراجع
55.....	خلاصة عامة

## الفصل الأول

- الشكل (1.I): بيروفسكايت تيتانات الكالسيوم  $CaTiO_3$  . 4.....
- الشكل (2.I): يمثل البنية المثالية للبيروفسكايت  $ABO_3$  5.....
- الشكل (3.I): الحصول على التعبير لعامل التسامح لهيكل بيروفسكايت بسيط 7.....

## الفصل الثاني

- الشكل (1.II): خوارزمية حل معادلة كوهن-شام 23.....

## الفصل الثالث

- الشكل (1. III): شكل كمون  $M.T$  31.....
- الشكل (2.III): كمون بلوري لشبكة مكعبة ثنائية الأبعاد 33.....
- الشكل (3.III): بنية البرنامج Wien2k 37.....

## الفصل الرابع

- الشكل (1.IV): تغير الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركبين  $CaSiO_3$  و  $SrSiO_3$  44.....
- الشكل (2.IV): بنية عصابة الطاقة للمركبين 37.....
- الشكل (3.IV): كثافة الحالات الكلية والجزئية لمركب  $CaSiO_3$  48.....
- الشكل (4.IV): ثابت العزل الكهربائي للمركبين 50.....
- الشكل (5.IV): معامل الإنكسار للمركبين 52.....

الفصل الأول

الجدول (1.I): تطور البنية البلورية وفق قيمة عامل التسامح.....8

الفصل الرابع

الجدول (1.IV): قيم كل من  $R_{MT}K_{max}$  ،  $K_{point}$  ،  $G_{max}$  ،  $R_{MT}(Ca)$  ،  $R_{MT}(Sr)$  ،  $R_{MT}(Si)$

42..... $R_{MT}(O)$

الجدول (2.IV): ثابت الشبكة للمركبين  $CaSiO_3$  و  $SrSiO_3$ .....45

الجدول (3.IV): قيم كل من معامل الإنضغاطية  $B$  ومشتقته الأولى  $B'$  لكل من المركبين  $SrSiO_3$  و

45..... $CaSiO_3$

الجدول (4.IV): قيمة المانع الطاقي للمركبين  $CaSiO_3$  و  $SrSiO_3$ .....47

# مقدمة عامة

## مقدمة عامة:

تعتبر فيزياء الجسم الصلب من بين المجالات المهمة فهي تعد مفتاحا أساسا نحو التطور العلمي والتكنولوجي، وهذا يكون بفهم ودراسة مختلف الأجسام وتحديد طبيعتها سواء كانت ناقلة أو نصف ناقلة أو معدنية أو غير ذلك.

وقد شهدت الدراسات الكوانتية والحسابية تقدما كبيرا في السنوات الأخيرة بإستعمال المحاكاة العددية، ومن خلال ما تقدمه من معلومات مهمة ودقيقة عن مختلف المواد الكيميائية مقارنة بالنتائج التجريبية هذا ما جعلها تكتسب مكانة عالية في العلم والعلوم، وبالنظر إلى أنها من متطلبات الصناعة الحالية حيث اتجهت مختلف الأبحاث الفيزيائية إلى التركيز على إيجاد مواد مركبة أكثر كفاءة وذات تكلفة أقل حيث أن المواد الصلبة بخواصها الفيزيائية مرتبطة ببنيتها الإلكترونية ومن هذا اعطى الباحثون أهمية كبيرة لتحديد البنية الإلكترونية للمواد و معرفتها لتفسير النتائج التجريبية ولمعرفة خواصها الفيزيائية والكيميائية، كما أن استناد الحسابات يكون أساسا على ميكانيك الكم المهتم بدراسة خواص المواد عن طريق حل معادلة شرودينغر [1]، التي طبقت بنجاح على ذرة الهيدروجين اما في ميكانيك الكم بالنسبة للجزيئات الأخرى فحلها يكون أكثر تعقيدا ومن اجل هذا قام العلماء باللجوء الى تطوير طرق لحل معادلات شرودينغر لذرات والجزيئات فهي نجحت في كثير من الأنظمة المعقدة ويكون هذا بالاستعانة بأجهزة الكمبيوتر التي تستعمل تقريبات المختلفة المعتمدة على نظريات مخصصة من اجل التوصل الى اكتساب معلومات دقيقة خاصة بالمركبين المدروسين وفي اطار هذه الحسابات نجد نظرية دالية الكثافة [2,3] نهج النظرية عرض النطاق الترددي المستخدم من قبل طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل

FP-LAPW [4] ، يعتمد التقدم على تطوير تقنيات دقيقة بدقة كافية. وبالتالي فإن التطور نظرية دالية الكثافة وتقريب الانحدار المعمم GGA قد لعب دورا هاما في فيزياء المادة ومن بين الطرق المختلفة للحساب هناك احدهما (المدارات الخطية في المكعب Muffin-Tin) [5] وزيادة موجة الطائرة APW [6] ويكون عن طريق معرفة البنية الإلكترونية للمركب وهذا من اجل إيجاد الخواص الفيزيائية والكيميائية ، كل هذا يكون بالاستعانة بالبرنامج الحسابي Wien2k [7]، ومن اجل هذه الدراسة اخترنا مركبات البيروفسكايت  $CaSiO_3$  و  $SrSiO_3$  التي أصبحت من اهم المواد التي أعطت بعدا اخر للتطور التكنولوجي ذات الصيغة  $ABO_3$  حيث جذبت الباحثين لامتلاكها بنية كيميائية غنية وخصائص فيزيائية مهمة وبهذا احتلت أهمية كبيرة نظرا لتطبيقاتها في المجالات التكنولوجية المختلفة.

تم تقسيم هذه الدراسة الى أربع فصول:

✓ الفصل الأول تناولنا فيه معلومات حول مركبات البيروفسكايت تعريفها نبذة عن تاريخ اكتشافها واهم

التطبيقات التي استعملت فيها هذه المواد.

- ✓ الفصل الثاني تطرقنا فيه لحل معادلة شرودينغر للبلورات ثم لبعض التقريبات المختلفة كتقريب هارترى فوك فبالإضافة الى هذا تناولنا نظرية دالية الكثافة بتقريباتها تقريبا كثافة الموضوع LDA وتقريب التدرج المعمم GGA وتقريب EV-GGA.
- ✓ الفصل الثالث جعلناه لبرنامج المستعمل في الحسابات Wien2k.
- ✓ اما عن الفصل الرابع فهو الجانب التجريبي ندرس فيه الخصائص البنيوية للمركبين (ثابت الشبكة، معامل الانضغاطية والمشتقة الاولى لهذا المعامل، بالإضافة الى الخصائص الالكترونية (بنية عصابات الطاقة وكثافة الحالات) ودرسنا التقارب  $R_{MTmin} * K_{max}$  وعدد النقاط  $K_{point}$ .
- وفي الأخير قدمنا خلاصة عامة حول النتائج المتحصل عليها.

- [1]E. Schrödinger, Ann. Phys. 79.(1926). 361.
- [2]P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136.(1964). 684.
- [3]W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A140.(1965). 1133.
- [4]G.K.H.Madsen,D.Kvasnika,J.Laitz, Wein 2K An augmented plane wave +  
local orbitals program for calculating crystal properties Karlheinz Schwarz, techn  
Universitot. Wien.Austria, 2001 ,3-9501031-1-2.
- [5]O.k.Anderson, Phys. Rev.B12, 3060 (1975).
- [6]C.Slater, phys.Rev.51.864 (1973).
- [7]P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, Wien2k, An  
Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal  
Properties. Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, (2001).



الفصل الأول  
مركبات البيروفسكايت

**1. مقدمة:**

البيروفسكايت من المركبات التي لاقى اهتماما واسعا من قبل الباحثين من خلال خصائصها المميزة التي تختلف من مركب لآخر، في هذا الفصل سوف نتطرق إلى هذه المركبات بالتعرف على بنيتها وخصائصها وما يميزها عن المركبات الأخرى والشروط التي تساعد في أن يكون هيكلها مستقر.

**1-2- البيروفسكايت:**

لاحظنا استخدام مركب البيروفسكايت بعد ظهوره لأول مرة عام 1839م في جبال الأورال في روسيا من طرف العالم الفيزيائي ROSE RUSTAV والذي تتشارك بنفس الصيغة العامة لمركب تيتانات الكالسيوم  $CaTiO_3$  [1] وسميت عام (1792\_1856) بهذا الاسم تيمنا لعالم الفلزات الروسي ليف بيروفسكي [2]، بحيث تم اكتشاف أول بيروفسكايت صناعي سنة 1926م من طرف GOLDSCHMOT جامعة أوصلو بالنرويج [3]، كما تم تحديد البنية البلورية لمركبات البيروفسكايت لأول مرة عام 1945م بدراسة بلورة  $BaTiO_3$  بواسطة بيانات الأشعة السينية من طرف عالم البلورات الايرلندي Megaw [4].



الشكل (1.I): بيروفسكايت تيتانات الكالسيوم  $CaTiO_3$ .

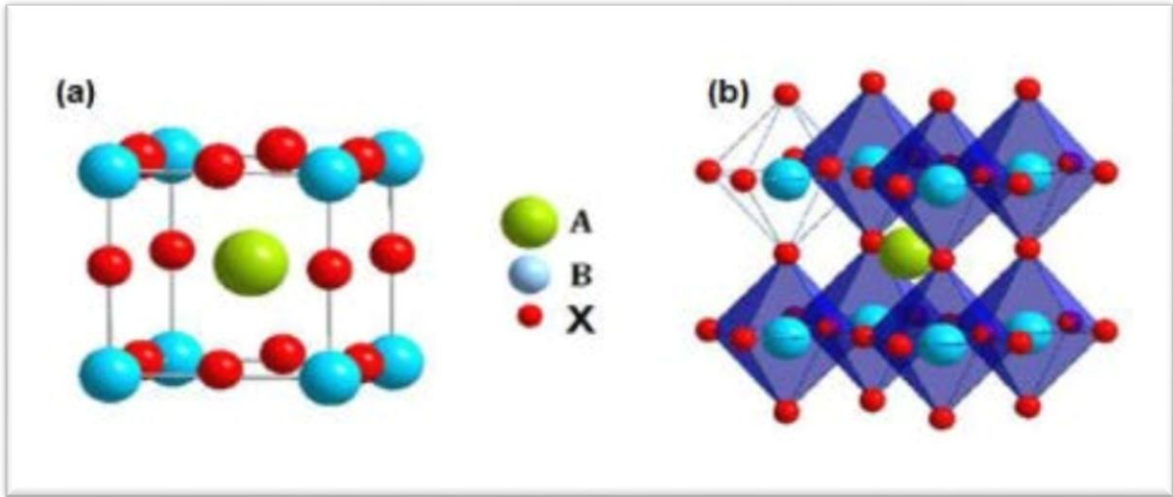
**1-3- بنية البيروفسكايت:**

تم وصف هيكل مركبات البيروفسكايت ببنية بلورية مكعبة أو شبه مكعبة تنتمي إلى المجموعة الفضائية  $Pm\bar{3}m$  ذات الرقم (221)، ذات الصيغة الكيميائية العامة المعروفة بـ  $ABO_3$  يتم وصفها بواسطة شبكة مكونة من كومة ثلاثية الأبعاد من ثماني الأسطح ( $BX_6$ ) مرتبطة ببعضها البعض عن طريق ربط ذرات X كما هو موضح في الشكل فالشكل البلوري للبيروفسكايت يحتوي على 5 ذرات [5]

A أيونات معدنية موجبة وهي عناصر قلوية أو ترابية ذات حجم كبير نسبيا  
 B أيونات معدنية وهي عناصر إنتقالية لها درجات أكسدة مختلفة (ثلاثية أو رباعية أو خماسية) ذات حجم صغير.

O ذرات الاكسجين

وفي الأخير فالشكل البلوري للبيروفسكايت يحتوي على خمس ذرات، الشكل (2)



الشكل (2.I): يمثل البنية المثالية للبيروفسكايت  $ABO_3$

وجد طريقتين لوصف بنية البيروفسكايت:

1. تتواجد ذرات A في الأصل في الموضع ذو الإحداثيات (0,0,0) أما عن الذرات B فيكون تواجدها في وسط المكعب بالإحداثيات (1/2,1/2, 1/2) والذرات O تتواجد في منتصف الأوجه بإحداثيات (1/2,1/2, 0) كما هو موضح في الشكل (a-2-I)

2. عند تحريك الأصل بواسطة شعاع (1/2,1/2, 1/2) فتصبح A تشغل الموضع (0,0,0) و O تشغل الموضع (0,0, 1/2) في منتصف الأضلاع [6] كما هو موضح في الشكل (b-2-I)

#### 4-I-أنواع البروفسكايت وهي:

هما نوعان رئيسيان [7]:

✓ بيروفسكايت بسيط: الذي تشغل مواقع بنوع واحد من الكاتيون مثل ( $CsPbI_3$ ;  $KMgF_3$ ;  $CaTiO_3$ )

✓ بيروفسكايت معقد: يشغل كل من الموقعين A أو B إثنين من الكاتيونات المختلفة مثل

( $PbMg_xNb_yO_3$ ;  $Na_xB_yTiO_3$ ;  $CsPb_xSn_yI_3$ ) حيث  $x+y=1$

### I-5- تصنيف مركبات البيروفسكايت:

تصنف مركبات البيروفسكايت  $ABX_3$  إلى عائلة الأكاسيد وعائلة الهالوجينات على أساس نوع العنصر المتواجد في الموقع X

- عائلة الأكاسيد: ذات الصيغة  $ABO_3$  حيث ان عائلة البيروفسكايت تحتوي على عدد كبير من الأكاسيد.
- عائلة الهالوجينات: تمثل عناصر العمود السابع للمجموعة A من الجدول الدوري (الفلور، F، الكلور، Cl، البروم، Br، اليود، I) [8]

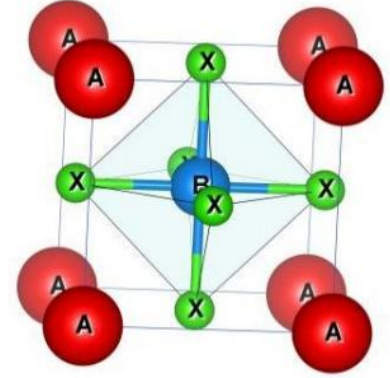
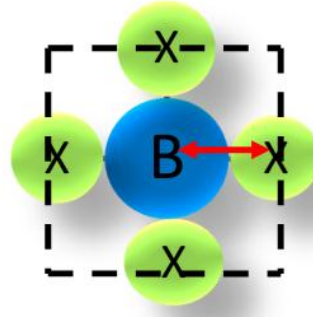
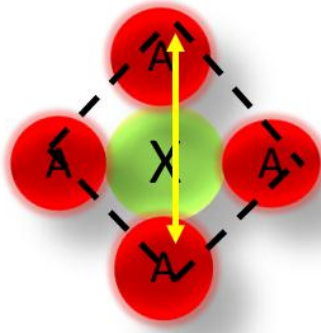
### I-6- الشروط التي تتحكم في إستقرارية بنية البيروفسكايت:

أظهر الباحثون أن تعزيز إستقرارية بنية البيروفسكايت على المدى الطويل عن طريق توسيع قائمة المكونات العضوية لها، ومن أجل هذا الاستقرار يجب علينا الاختيار الأنسب للذرات المتواجدة في موقع الكاتيونات A و B في تركيبها البلوري، إضافة إلى هذا علاقة انصاف أقطار الكاتيونات A و B مع الأنيون X بواسطة أيونية الروابط وكذلك عدم التوافق في الكهرو سلبية للكاتيونات مع الأنيونات التي لها دور أساسا في التعزيز من خصائص المواد، ومن هنا نستنتج وجود معيارين يتحكمان في إستقرار هذه البنية وهما عامل التسامح (t) وأيونية الروابط الأيونية الموجية.

#### **1-معامل التسامح (t): (Facteur de tolérance)**

من المعايير التي تسمح بمدى إستقرار وتشوه البنية البلورية [9]، ويعرف أيضا على أنه مقياس الانحراف على البنية المكعبة المثالية للبيروفسكايت، وضع من طرف مؤسس علم الكيمياء البلورية (Goldschmidt) من أجل وصف بنية البيروفسكايت عن طريق تحديد التوازن بين الكاتيونات (A-X) و (B-X) [10.11] حيث أن طول الرابطة (B-X) هو  $\frac{a}{2}$  وطول الرابطة (A-X) هو  $\frac{a}{\sqrt{2}}$ ، الشكل (3.I) وهذا يكون في بنية مكعبة بسيطة

$$\frac{A+X}{\sqrt{2}(B+X)}=1 \text{ ومنة نجد المساواة التالية:}$$



$$2(R_A + R_X) = \sqrt{2}a \quad (c)$$

$$(R_B + R_X) = a/2 \quad (b)$$

(a)

الشكل (3.I): الحصول على التعبير لعامل التسامح لهيكل بيروفسكايت بسيط.

(a) شبكة البيروفسكايت البسيط، (b) منتصف الشبكة المكعبة، (c) وجهة الشبكة المكعبة.

$$t = \frac{R_X + R_A}{\sqrt{2}(R_X + R_B)}$$

$R_A$ : نصف قطر أيوني من الكاتيون A

$R_B$ : نصف قطر أيوني من الكاتيون B

$R_X$ : نصف قطر أيوني من الأيون X

ومن أجل استقرار بنية البيروفسكايت يكون مجال عامل التسامح

$$0,75 < t < 1,06$$

لما  $t=1$  فالبنية عبارة عن شبكة مكعبة مثالية وعند الابتعاد عن هذه القيمة فهناك احتمال لتعرض هذه البنية

لعدة تشوهات مختلفة فمثلا

عندما يكون  $0,75 < t < 0,96$  فإنه هناك تشوه تقويمي (ORTHORHOMBIQUE)

لما  $0,99 < t < 1,09$  فالبنية مكعبة

ومن عامل التسامح يسمح بتحديد مواقع البنية حسب قيمته كما هو موضح في الجدول (1.I) [12]

الجدول (1.I): تطور البنية البلورية وفق قيمة عامل التسامح [13]

$t < 0.75$	$0,75 < t < 1,06$			$t > 1.06$
	Pérovskite			
Ilménite	$0,75 < t < 0,96$	$0.96 < t < 0.99$	$0.99 < t < 1.06$	Héxagonal
	Dstrosion Orthorombique	Dstrosion Rhomboédrique	Dstrosion Cubique	

## 2-أيونية الروابط:

وهي المعيار الثاني من أجل تحديد استقرار البنية عن طريق رابطة الأيونات الموجبة وفي نظام البيروفسكايت  $ABX_3$  تحدد الطابع الأيوني له يكون وفقا لمقياس باولينغ [14] من الاختلاف في القدرة الكهرو سلبية المتحصل عليها من خلال المعادلة

$$\bar{\chi} = \frac{X_{B-x} + X_{A-x}}{2}$$

$X_{B-x}$  و  $X_{A-x}$  هي الاختلافات في الكهرو سلبية بين الكاتيونات A و B والأنيون X المجاور لهما يكون هيكل البيروفسكايت أكثر إستقرارا عندما يكون للروابط المعدنية طابع أيوني قوي [15].

## 6-I-تطبيقات البيروفسكايت:

خلايا البيروفسكايت أو ما يسمى بالحرباء الكيميائية [16] فهي من المركبات التي تملك خصائص هامة وقد سبق لعلماء المواد أن بدؤوا بإثبات الإمكانية الكهروضوئية العالية للبيروفسكايت عام 2009، وتكون فعاليتها من خلال مساهمتها في إنتاج الطاقة في غالبية الخلايا، ومن ذلك الوقت قامت العديد من المجموعات البحثية

بتكوين البيروفسكايت بخصائص عالية وهذا ما جعلها من المركبات التي لاقت استخداما واسعا وعالميا فتكون قائمتها في تصنيع:

➤ الخلايا الشمسية في التكنولوجيا الكهروضوئية وابتكار الثنائيات التي تقوم ببعث الضوء والترانسيسيستور [17]، الليزر [18]، طرق الاتصالات (مواد الرنين العازلة) [19]، عالية التوصيل عند درجة الحرارة عالية نسبيا بوجود الضغط أو الحرارة إلى إنتاج طاقة كهربائية من المحفزات (تسريع التفاعلات) [20]، أجهزة الميكرواوند [21]، الأصباغ غير ملوثة [22]، المكثفات [23]، أكاسيد النقل المختلطة من أجل فصل الغازات [24]، السيراميك [25]، أجهزة قياس الضغط والإلكترونات السريعة [26]، كاشف الضوء [27]، مستشعر الهيدروجين [28]، خلايا الوقود [29]، معالجة الماء كهروضوئيا لإنتاج غاز الهيدروجين [30.31].

**I-7-خاتمة:**

في هذا الفصل قدمنا لمحة عامة حول مركبات البيروفسكايت واهم المفاهيم التي تتعلق بيها، بداية من تعريفها وأنواعها وبنيتها إلى أهم تطبيقاتها، حيث سنحاول في هذا العمل التعرف على خصائص مركبين وهذا يكون بإستعمال طرق ونظرية التي سوف نتطرق إليها في الفصول السابقة.

I-7- قائمة المراجع:

- [1] Wenk, Hans-Rudolf; Bulakh, Andrei (2004). Minerals: Their Constitution and Origin. New York, NY: Cambridge University Press. ISBN 978-0-521-52958-7.
- [2] E. C. C. d. Souza and R. Muccillo, "Properties and applications of perovskite proton conductors," Materials Research. Vol. 13. (2010). 385-394.
- [3] أحمد كلزية، منار حسن وعلا أمير الخوجة، إصطناع ودراسة الخواص الفيزيائية للبيروفسكايت  $(Sr_{2-x}/Gd_x)(Co_{1-y}/Cu_y)O_4$  المنتمي الى سلسلة رادلسدين وبوبير (RUDDLESSEN-POPPER)، مجلة جامعة تشرين العلوم الإسلامية، (2020)، المجلد 42، العدد (2)، ص (97)
- [4] H. D. Megaw, Proc. Roy. Soc. Vol 189. (1947). 261.
- [5] A. Soukiassian, W. Tian, V. Vaithyanathan, J.H. Haeni, L.Q. Chen, X. X. Xi, D. G. Schlom, D.A. Tenne, H.P. Sun, X.Q. Pan, K.J. Choi, C.B. Eom, Y.L. Li, Q.X. Jia, C. Constantin, R.M. Feenstra, M. Bernhagen, P. Reiche, R. Uecker. J. Mater. Res. 23(2008).
- [6] F. Boumala, Elaboration et étude de l'effet de température du dernier frittage sur la structure et la microstructure du composé ***Lao.7Sm0.05Ca0.05Ba0.2MnO3***, Mémoire de Master, Université M.S.B. Jijel, 2019.
- [7] Kao, Wen Hong; Haberichter, Sandra L.; Bullock, Kathryn R.J. Electrochemical Soc. 139, L105-L107
- [8] R. H. Mitchell, Perovskites modern and ancient. ISBN 0-9689411-0-9, (2002) Almaz Press.
- [9] S. Amel, Etude des Propriétés Spintroniques du Double Pérovskite Type ABCO6, thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibnbadis. Mostaganem, 2017.
- [10] V.M. Goldschmidt, matémot Naturuid, Klass, N°2 (1926).
- [11] L. Djoudi, Synthèse et propriétés d'oxydes mixtes à base de Lanthane, Aluminium et Nickel, thèse de doctorat, Université Mohamed Khider. Biskra, 2016.

- [12] A. Benaicha, synthèse et propriétés des oxydes  $\text{La}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ , thèse de doctorat, Université Mohamed Khider. Biskra, 2018.
- [13] J. B. Philipp, P. Majewski, L. Alff, A. Erb et R. Gross, Phys. Rev. B, 68 (2003) 144431.
- [14] L. Pauling, New York: Cornell University Press. p. 267, (1967).
- [15] D. Chenine, Etude Ab-initio des Propriétés structurales, optoélectroniques, thermodynamiques et magnétiques des pérovskites, thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibnbadis. Mostaganem, 2019.
- [16] A. Reller, T. Williams, Chemistry in Britain, 25. (1989). 1227
- [17] G. Xing, N. Mathews, S. Sun, S. S. Lim, Y. M. Lam, M. Grätzel, et al. "Long-range balanced electron-and hole-transport lengths in organic-inorganic  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ," Science, vol. 342, pp. 344-347, 2013.
- [18] Xiang Li, Yabo Dan, Rongzhi Dong, Zhuo Cao, et all . Computational Screening of New Perovskite Materials Using Transfer Learning and Deep Learning. Appl. Sci, 9, 5510. (2019). doi:10.3390/app9245510.
- [19] حيدر محمد جواد حيدر، تأثير طرائق التحضير على الخصائص التركيبية والكهربائية للمواد فائقة التوصيل عالية الحرارة، أطروحة دكتوراه، جامعة بغداد، (2019)، ص 41.
- [20] Fatih Dogan, et all; Focus on properties and applications of perovskites; IOP publishing National Institute for Materials Science; vol 16.n°2. (2015).
- [21] G. Demazeau, J. Développements Technologiques et Scientifiques, 12 (2009) 933.
- [22] J. G. Mc Carty and H. Wise, Catal. Today 8. (1990). 231.
- [23] H. Bali, and B. Raveau, Mat. Chem.and Phys. 8. (1983). 469.
- [24] H. M. Christen, et al, Applied Physics Lett.70. (1997). 2147-2149.
- [25] Ph. Courty et al, Powder Technology. 7. (1973). 21.
- [26] M. Ghedira, et al. Sol. 47. (1983). 113.

- [27] P. Ramasamy, D-H. Lim, B. Kim, et al, Chem. Commun. 52. (2016). 2067-2070.
- [28] H. Iwahara, et al , Journal of The Electrochemical Society. 135. (1988). 529-533.
- [29] N. Q. Minh, Ceramic fuel cells, J. Am. Ceram. Soc. 76 (1993) 563.
- [30] R. D. Shannon, Acta Cryst. A 32. (1976). 751.
- [31] E. A. Kraut, T. Wolfram, and W. E. Hall, Phys. Rev. B 6. (1972). 1499.



الفصل الثاني  
نظرية دالية الكثافة

## 1.1. مقدمة:

نظرية دالية الكثافة تعود الي النموذج الذي وضعة لويلين توماس وانريكو في أواخر 1920م ومع هذا فإنه لم يتم إستعماله حتى منتصف 1960م ومن ذلك الوقت وهي في تطور مستمر وأصبحت من بين الطرق الكمية التي تعتبر أكثر إستعمالا في مجال فيزياء وكيمياء المواد وهذا من أجل إيجاد الخصائص الفيزيائية لنظام معين، ففي هذا الفصل سوف نتطرق إلى هذه النظرية التي تعتبر أداة من أدوات القوة في فيزياء المواد.

## 2. II. معادلة شرود ينغر (Schrödinger équation) :

صاغها عالم الفيزياء أروين شرود ينغر عام 1925م [1] فهي البنية التي تعتبر الركيزة الأساسية الفيزيائية الكمية.

تعتبر معادلة شرود ينغر من أهم المعادلات التي وضعت في الفيزياء الدراسات الكوانتية [2] وذلك لدراسة الخصائص المادة لأي نظام كوانتي الذي يصف حالة المادة التي تتفاعل فيما بينها من الكترونات ايونات بمعادلة موضحة على النحو التالي:

$$H\Psi = E\Psi \quad (1. II)$$

$$\Psi = \Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2, \dots) \quad (2. II)$$

حيث:

$\Psi$ : الدالة الموجية الذاتية للنظام، تتعلق قيمها بإحداثيات جميع الأنوية والإلكترونات فهي تحتوي على كل المعلومات لهذا النظام.

E: طاقة النظام

H: الهاملتونيان حيث يمثل مجموع التفاعلات بين الجسيمات المكونة لهذه البلورة [3]، وفي غياب الحقل الخارجي يكتب بالشكل التالي

$$H = \frac{-\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \sum_\alpha \Delta_\alpha^2 + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \frac{e^2 Z_e}{|r_i - R_\alpha|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha,\beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} \quad (3. II)$$

حيث:

الطاقة الحركية للإلكترونات  $T_e$ :

$$T_e = \sum_{i=1} \frac{P_i^2}{2m_i} = \sum_i \frac{-\hbar^2}{2m_i} (\nabla)_i^2 \quad (4. II)$$

حيث:

$\hbar$  يمثل حاصل قسمة ثابت بلاك على

$2\pi$  حيث  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  كتلة الالكترتون

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (5. II)$$

$\nabla_i^2$ : يمثل لابلاسيان

الطاقة الحركية للانوية:  $T_N$

$$T_N = \sum_{i=1}^{N_\alpha} \frac{P_\alpha^2}{M_\alpha} = \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{\hbar^2 (\nabla_i^2)}{2M_\alpha} \quad (6. II)$$

حيث  $M_\alpha$  كتلة النواة

طاقة تفاعل الكترون-الكترون:  $V_{e-e}$

$$V_{e-e} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{1}{2} \left( \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right) \quad (7. II)$$

$|r_i - r_j|$  هي المسافة الفاصلة بين الالكترونين  $i$  و  $j$

طاقة تفاعل نواة-نواة:  $V_{n-n}$

$$V_{n-n} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{1}{2} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|} \quad (8. II)$$

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

$Z_\alpha$  و  $Z_\beta$  العدد الذري للانوية  $\alpha, \beta$

طاقة التفاعل الكترون - نواة:  $V_{e-n}$

$$V_{e-n} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \frac{e^2 Z_e}{|r_i - R_\alpha|} \quad (9. II)$$

اذن:

$$H = T_N + T_e + V_{e-e} + V_{n-n} + V_{n-e} \quad (10. II)$$

ومنه تكتب معادلة شرودينغر كالتالي:

$$(T_N + T_e + V_{e-e} + V_{n-n} + V_{n-e})\Psi = E\Psi(r_1, r_2, \dots, R_1, R_2) \quad (11. II)$$

اذن معادلة شرودينغر بسبب احتوائها على كم هائل من المجاهيل فتصبح صعبة ومستحيلة الحل ومن اجل

تخطي هذه الاستحالة وضعت مجموعة من التقريبات لتبسيط هذه المعادلة نذكر منها:

➤ تقريب بورن-اوبنهايمر

➤ تقريب هارترى-فوك

### 3. II. تقريب بورن-اوبنهايمر:

في ميكانيك الكم والكيمياء والفيزياء الجزيئية، يستعمل تقريب بورن اوبنهايمر [3] في العديد من الحسابات والتقريبات الرياضية المعروفة في فيزياء المواد [4،5] على وجه التحديد اذن هو عبارة عن افتراض وعمل موجة من انوية الذرات والالكترونيات المكونة للجزيء علاجها يكون ممكن وهذا بشكل منفصل بواسطة فصل حركة كل الالكترونات عن الانوية ، ويكون هذا استنادا الى ان هناك حقيقة تقول ان النوى اثقل بكثير من الالكترونات من ناحية الكتلة يدعى هذا النهج بعد روبرت اوبنهايمر الذي اقترح من قبل ماكس بورن سنة

1927م، هذا الفرق الكبير في الكتلة بين كل من النواة والإلكترونات يجعل من هذا الأخير ذو سرعة كبيرة مقارنة مع سرعة النواة [6] يوافق هذا تحرك النوى بشكل ابطأ بكثير من الالكترونات ويستدعى هذا اهمال الطاقة الحركية للانوية  $T_n$  [7] أي يتم طرح العامل المقابل من مجموع الهاملتونيان  $H$  فتصبح تكتب على الشكل التالي:

$$H_e = T_e + T_{e-e} + V_{n-e} \quad (12. II)$$

ومنه معادلة شرودينغر تكتب على النحو التالي:

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (13. II)$$

$$\left[ \sum_{i=1}^{N_e} \left( \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) + \left( \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right) + \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha^0|} \right] \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (14. II)$$

$E_e$  الطاقة الالكترونية المتؤثرة بحقل ناتج عن النوى يوصف هذا التقريب بالاديباتيكى (ثابت الحرارة) [8]، يستخدم هذا التقريب على مجال كبير في كمياء الكم لتسريع حساب وعمل الموجات الجزئية بالإضافة الى أخرى وهذا يكون باختصار متغيرات النظام من  $3(Z+1)$  جسيم الى  $ZN$  جسيم [9] هناك حالات تعسر فيها افتراض الحركة القابلة للفصل قائماً، ماجعل هذا التقريب يفقد صحته (ينهار).

وهذا ما استدعى الى الاستعانة بتقريب اخر المسمى بتقريب هارترى-فوك (Hartree-Fock)

#### **4. I. تقريب هارترى-فوك (Hartree-Fock approximation)**

يعود اصل تقريب هاتري-فوك الى القرن المنصرم في نهايته عشرينياته، بعد وقت قصير من اكتشاف معادلته شرودينغر عام 1926م بحلها للذرات والجزئيات وبنى والنوى و المواد الصلبة ولكل من الذرات والجزئيات المدروسة تعتبر نقطة البداية المركزية لأغلبية الطرق التي توصف بها الذرة المتعمدة الالكترونات بشكل اكثر دقة ففي عام 1928م قدم العالم هارترى لحساب عمل موجة وطاقات الذرات والايونات اطلق عليه طريقة المجال المتسقة ذاتيا حيث من الممكن التعامل مع نظام ذو غلاف مفتوح عن طريق عدم اقتران بعض الالكترونات وهذا ما توصل اليه فوك عام 1930م المعروف بنموذج الالكترون المستقل أي ان كل الكترون حركته منفرة في الحقل المتوسط المتولد من النوى والالكترونات المتبقية ومن هذا يتطابق الالكترون مع المدار [7] فتنقل من الكترونات الى الكترون وحيد فتصبح دالة الموجة الكلية حيث تكون الذرة او الجزئي مشابهة لنظام مغلق مع تعبئة كل المدارات (الذرية او الجزئية) بطريقة مضاعفة

$$\Psi(r_1, r_1, \dots) = \prod_{i=1}^{N_e} \Psi(r_i) \quad (15. II)$$

يعطى الهاملتونيان للنظام في الذرات أحادية الالكترون كمجموع:

$$H = \sum_i H_i \quad (16. II)$$

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m}\Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (17. II)$$

حيث:  $U_i(r_i) = \frac{1}{2}\sum_K \frac{Z_K e^2}{4\pi\epsilon|r_i-r_i|}$  هي الطاقة الكامنة للإلكترون  $i$  في حقل الانوية  $K$

$$V_i(r_i) = \frac{1}{2}\sum_J \frac{e^2}{4\pi\epsilon|r_i-r_i|}$$

اذن معادلة شرودينغر للذرات أحادية الإلكترون:

$$H_i\Psi_i = E_i\Psi_i \quad (18. II)$$

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m}\Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i)\right)\Psi_i(r) = E_i\Psi_i(r) \quad (19. II)$$

قام فوك بتطوير ما توصل اليه هارترى وذلك بإدخال على نظام الالكترونات مبدأ السبين [10.11] حيث ان عدد  $N$  المدارات الموزعة عليها الالكترونات احتمال توزيعها هو  $N!$  وهذا يكون بوظيفة الموجة الالكترونية الكلية بإستخدام محدد سلتر Slater الذي يحدد طاقة تبادل الالكترون بسبب عدم تناسق دالة موجية اجمالية [12].

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \dots & \Psi_1(r_N) \\ \Psi_2(r_1) & \dots & \Psi_2(r_N) \\ \vdots & \dots & \vdots \\ \Psi_N(r_1) & \dots & \Psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (20. II)$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$ : هو ثابت التعامد

واجهت العلماء صعوبات في تحديد الكمون الموزع داخل البلورة لحساب بنية عصابات الطاقة فتوصلوا الى طريقة حديثة تدعى بنظرية دالية الكثافة (DFT) من اجل التغلب على الصعوبات التي واجهها كل من هارترى وفوك في كيمياء الكم وتحسين التقريب الذي توصلوا اليه (هارترى-فوك).

هناك العديد من الطرق المعقدة لحل معادلة شرودينغر كثيرة الاجسام ويكون هذا بناء على توسيع دالة الموجة المعتمدة في محددات سلتر حيث ان طريقة هارترى-فوك هي من الطرق الأكثر تعقيدا مما يجعل هناك استحالة في تطبيقها بكفاءة على مجموعة من الأنظمة المعقدة اكثر كما انا تقرب هارترى-فوك يهمل تفاعل كمي هام وهي طاقة الارتباطات بين الالكترونات ذات السبينات المتعاكسة فيواسطته تكون  $E_{HF}$  دائما مبالغا فيها ودقته في الحساب تكون صغيرة ومن اجل هذا توصل العلماء الي بديل جذاب كونه اكثر تنوع واكثر دقة من اجل التغلب على جميع الصعوبات بنظرية دالية الكثافة (DFT) [5].

## 5. II. نظرية دالية الكثافة:

### (Density Functional Theory)

تم استعمال DFT عن طريق إعادة صياغة مشكلة هارترى-فوك الكمومية لـ  $N$  جسيم الي جسيم وحيد او بمعنى اخر، وهي من الطرق لم تعتمد على أسلوب الطرق الأخرى السابقة التي تعتمد على دوال الموجات المتعددة

يمكن استبدالها بدالة الكثافة الالكترونية بطريقة دقيقة [13]، أي انه يمكن التعبير عن طاقة النظام الكلية بدلالة الكثافة الالكترونية  $\rho$  التي تم تعويضها بعدد الكترونات النظام  $N$  والتي تكون لدالة الاحداثيات  $(x; y; z)$ . أي تكتب طاقة النظام الكلية على النحو التالي:

$$E = E(\rho) \quad (21. II)$$

ان جذور DFT تعود الى عمل نموذج توماس فيرمي في أواخر العشرينات [5.14] اما في منتصف الستينات أسس هنبارغ-كوهن وشام التشكيلة النظرية التي استندت عليها الطريقة الحالية [15.16]، اذ تقوم بوصف النظام على ان الكثافة  $\rho$  على انها المقدار الأساسي [13].

## 1.5.II. نظرية توماس-فارمي:

### (Théorème de Thomas-Fermi)

توصل كل من توماس وفارمي عام 1927م لطاقة الكلية لغاز الالكترونات اللامتجانسة كدالة لكثافة الالكترونات المعروفة لغاز متجانس وهذا يكون عن طريق تقسيم منطقة بريليون الي عدة تقسيمات عنصرية، حيث انه عند التقسيم الأخير تعتبر الكثافة الالكترونية ثابتة في كل مناطق بريليون المقسمة [5.17]. اذ تكتب الطاقة الكلية للنظام  $E$  على الشكل التالي:

$$E = \int \varepsilon_i[\rho(r)] dr \quad (22. II)$$

كثافة غاز متجانس:

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2m_e}{h^2} \right)^{3/2} E_f^{3/2} \quad (23. II)$$

الطاقة الحركية:

$$T = \frac{3}{5} \rho E_f \quad (24. II)$$

من المعادلتين السابقتين نجد:

$$E_f = \frac{\rho^{3/2}}{2m_e/h^2} (3\pi^2)^{2/3} \quad (25. II)$$

$$T = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} \rho^{5/3} \quad (26. II)$$

الطاقة الحركية لتوماس-فارمي هي:

$$T_{TF} = \int T dr \Rightarrow T_f = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2) \int \rho^{3/5} dr \quad (27. II)$$

في نظرية توماس-فارمي لا يأخذ بعين الإعتبار إرتباط الإلكترونات. اذن الطاقة الكلية لنظام الالكترونات في تقريب توماس-فارمي هي كالتالي:

$$E_{TF} = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3} dr + \int V(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} \quad (28. II)$$

كما أجريت تحسينات لهذه النظرية فتصبح:

➤ فعل التبادل المقترح من ديراك:

$$E_{TFD} = E_{TF} - C_X \int \rho^{4/3} dr \quad (29. II)$$

➤ فعل الارتباط المقترح من طرف فينغر:

$$E_C[\rho] = -\frac{0.056 \rho^{1/3}}{0.079 + \rho^{1/3}} \quad (30. II)$$

هذا التقريب هو عبارة عن تقريب موضعي لكثافة الإلكترونات.

## II. 5. 2. نظرية هوهانبرغ-كوهن:

قام كل من العالمين هوهانبرغ وكوهن بتصحيح ما توصل توماس-فارمي بإعادة صياغة نظرية دالية الكثافة المقترحة وهذا بوضع القاعدة الأساسية للنظرية سنة 1964م [16]، حيث إعتد العالمين هوهانبرغ وكوهن على أن:

(1) الطاقة الكلية لنظام الإلكترونات التي شاركت في التفاعل في كمون خارجي -كمون الأنوية- هو عبارة

عن دالة وحيدة لكثافة الإلكترونات  $\rho(r)$  [16] بحيث يتم التعبير عن دالية الطاقة ب:

$$E = \langle \Psi[\rho] | H | \Psi[\rho] \rangle \quad (31. II)$$

ومن أجل نظام يحتوي على إلكترونات متفاعلة فإن الهاملتونيان يكتب على النحو التالي:

$$H = T_e + V_{ee} + V_{ext} \quad (32. II)$$

ومنه تصبح المعادلة:

$$E = E[\rho] = \langle \Psi[\rho] | T_e + V_{ee} | \Psi[\rho] \rangle + \langle \Psi[\rho] | V_{ext} | \Psi[\rho] \rangle \quad (33. II)$$

ومنه تصبح العبارة على الشكل:

$$E[\rho] = F[\rho] + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr \quad (34. II)$$

حيث:

$$F[\rho] = T_e[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (35. II)$$

$F[\rho]$ : دالة هوهانبرغ-كوهن وهي دالة شاملة للكثافة الإلكترونية.

$T_e[\rho(r)]$ : الطاقة الحركية.

(2) كما قام العالمان هوهانبرغ-كوهن ببرهان على ان الكثافة التي تعطى الحد الأدنى للطاقة الكلية للنظام

هي كثافة الحالة الأساسية لمجموع الجسيمات وكل خصائص النظام لهذه الحالة تتوافق مع دالة لكثافة

الإلكترونات وعبارتها على النحو التالي:

$$E[\rho(r)] = \min E[\rho(r)] \quad (36. II)$$

حيث:

$\rho_0$ : كثافة الحالة الأساسية

يعبر عن دالية كثافة الحد الأدنى ب:

$$F(\rho) = \langle \Psi | T + V | \Psi \rangle \quad (37. II)$$

على الرغم من الأهمية الكبيرة لهذه النظرية إلا أن هذه النظرية تؤكد وجود دالية الكثافة بدلالة طاقة النظام لكنها لا تعطي أي معلومات مهمة من هذا المشكل، لذا قام العالمين كوهن وشام بتعديلات لهذه الطريقة بوضع طريقة تقريبية مساعدة.

### II. 3. 5. معادلات كوهن-شام (Kohn-Sham):

درس في عام 1965م العالمان كوهن وشام إذ أن كثافة الحالة الأساسية لجسيم واحد تحتوي على كل المعلومات الأساسية حول النظام ولكن حسابها كان ليس متاحاً ومن أجل هذا قام كل من كوهن وشام بالدراسة من أجل التوصل إلى مخطط مبسط من أجل القيام بالحسابات العلمية لكثافة الحالة الأساسية... إلخ، ويكون هذا باستخدام نظام وهمي غير تفاعلي تتحرك داخله الإلكترونات يكون ضمن كموه كوهن-شام المتولد  $V_{eff}(r)$  من جميع الأنوية والإلكترونات الأخرى حيث له نفس الكثافة الإلكترونية للنظام الحقيقي  $\rho(r)$  [15]، تكتب كثافة الإلكترونات على شكل مجموع لكثافة الجسيمات ومن أجل الحصول على طاقة الحالة الأساسية يستعمل مبدأ التغيرات.

في الحقيقة والتأثيرات المطبقة على النظام كوهن-شام.

وضع العالمين كوهن-شام فرضية هي:

$$T_e[\rho] = T_s[\rho] + (T_e[\rho] + T_s[\rho]) \quad (38. II)$$

حيث ان  $T_e$  هي الطاقة الحركية للإلكترونات بدون تأثيرات خارجية وبنفس الكثافة.

كما ان  $T_s$  تعرف بالعلاقة:

$$T_s = \sum_{i=1}^{N_e} \left\langle \Psi_i \left| \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i \right| \Psi_i \right\rangle \quad (39. II)$$

$V_{ee}[\rho]$  عبارة الكموه على النحو التالي:

$$V_{ee}(\rho) = E_H(\rho) + [V_{ee}(\rho) - E_H(\rho)] \quad (40. II)$$

$E_H(\rho)$  هي طاقة هارثري

حيث طاقة تأثير إلكترون-إلكترون هي:

$$E_H[\rho(r)] = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' \quad (41. II)$$

وفي الأخير تكون  $F(\rho)$

$$F(\rho) = T_S(\rho) + E_H(\rho) + E_{XC}(\rho) \quad (42. II)$$

أين تعرف طاقة تبادل-إرتباط:

$$E_{XC}(\rho) = [E_e(\rho) + T_S(\rho)] + [V_{ee}(\rho) + E_H(\rho)] \quad (43. II)$$

المعادلة المعبرة عن الكثافة هي:

$$E_{KS}(\rho) = T_S(\rho) + E_H(\rho) + E_{XC}(\rho) + \int V_{ext}(r)\rho(r)d^3 r \quad (44. II)$$

إذن:

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \Psi_1^*(r)} = \frac{\delta T_S}{\delta \Psi_1^*(r)} \left[ \frac{\delta E_H}{\delta} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta} + \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(r)} \right] \frac{\delta \rho(r)}{\delta \Psi_1^*(r)} \quad (45. II)$$

وأخيرا تكتب معادلة كوهن-شام لإلكترون على النحو التالي:

$$H_{KS}\Psi_i(r) = [T_S + E_{eff}(r)]\Psi_i(r) = \varepsilon_i\Psi_i(r) \quad (46. II)$$

والكثافة في هذه الحالة تكتب على الشكل:

$$\rho(r) = \sum_{i=1} |\Psi_i(r)|^2 \quad (47. II)$$

المجموع هو عبارة عن الحالة المشغولة.

$$V_{eff}(r) = V_H + V_{XC} + V_{ext} \quad (48. II)$$

$V_{eff}$  الكمون الفعال هو الكمون الذي يحتوي على كمون خارجي  $V_{ext}$  في التوزيع الكلاسيكي [18].

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

**حلول معادلة كوهن-شام:**

DFT هي من الطرق التي تركز عليها لحساب بنية عصابات الطاقة مبدئيا، وترتب حسب إستخدامها للكثافة الكمون إضافة إلى مدارات كوهن شام طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا FP-LAPW تعتمد على مدارات كوهن-شام [19] وبالتالي دالة الموجة الأساسية هي:

$$\Psi_i(r) = \sum C_\alpha \phi_\alpha(r) \quad (49. II)$$

بحيث أن:

$$\phi_\alpha(r) \text{ : المعادلة الأساسية.}$$

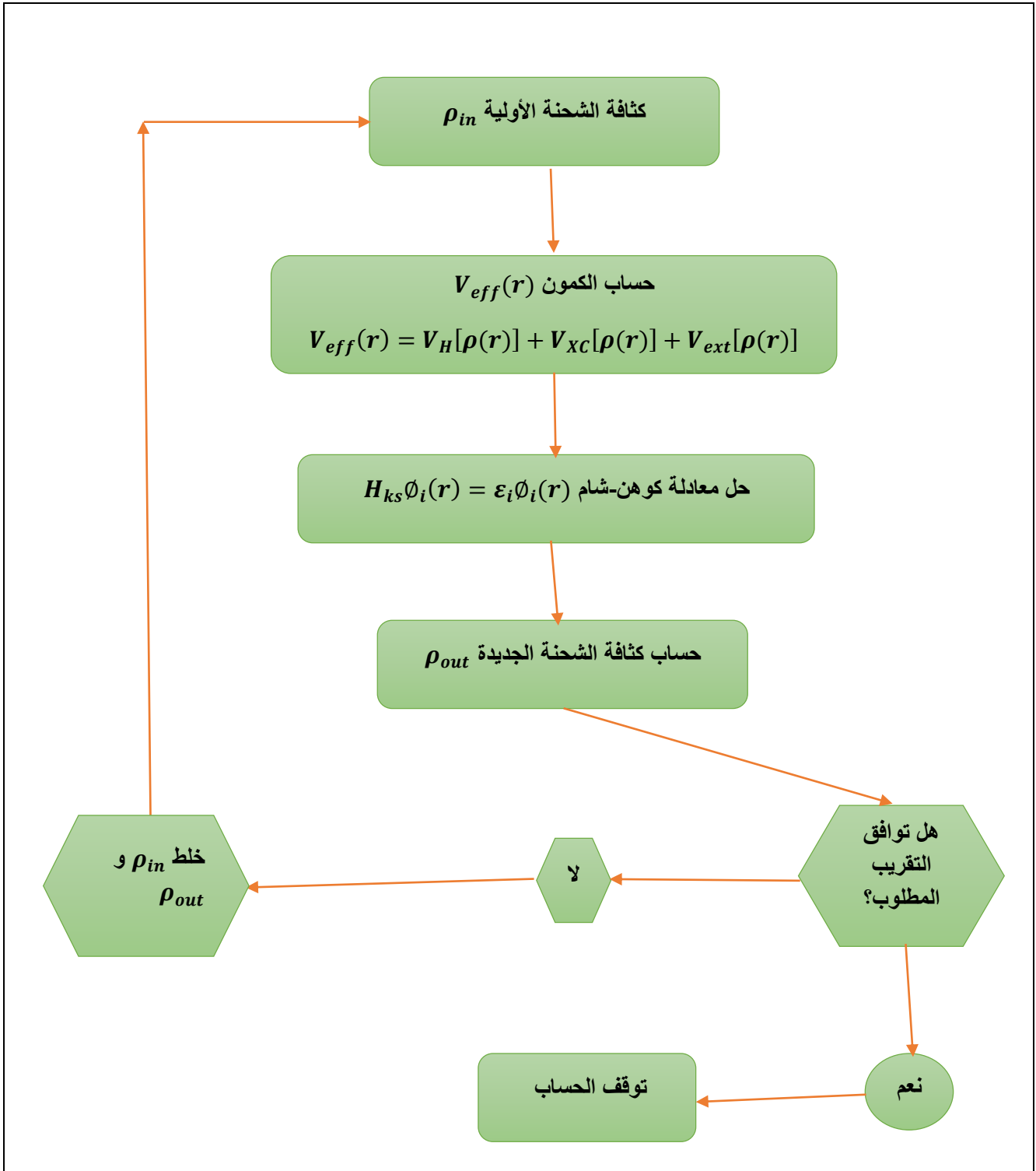
$$C_{i\alpha} \text{ : معاملات النشر لدالة الموجة.}$$

ومن أجل حساب معاملات  $C_{i\alpha}$  بحيث علينا حل المعادلات الأساسية  $\phi_{\alpha(r)}$  ويكون ذلك بإستخدام طريقة الدورات التكرارية بحيث تكون الطاقة الكلية ذات قيمة دنيا.

حلول معادلة كوهن شام تعطي:

$$(H - \varepsilon_i O)C_i = 0 \quad (50. II)$$

بحيث:  $O$  مصفوفة التغطية و  $H$  هاملتونيان كوهن شام.



الشكل (1.II): خوارزمية حل معادلة كوهن-شام.

اين تعتبر معادلة كوهن شام أكثر جاذبية لأنها بدلالة طاقة تبادل-إرتباط حيث أن هذه الطاقة إذا كانت تأخذ قيمة محددة فإن الكثافة والطاقة الكلية تكون لها قيمة دقيقة لكن في الحالة العامة هي ذات قيمة غير معرفة وهذا ما يقودنا إلى الانتقال إلى تقريب آخر للتوصل إلى الشكل التحليلي الدقيق لهذا الكمون نذكر منها  $LDA$ .

## 6. II. تقريبات دالية الكثافة:

### 1. 6. II. تقريب كثافة الموضع LDA

#### Local Density Approximation

هو تقريب أسس وفق نموذج الغاز المتجانس للإلكترونات لتوماس-فارمي [5.17] حيث نعتبر تقريب كثافة الموضع LDA أبسط تقريب لطاقة تبادل-إرتباط [20] حيث أن هذا التقريب هو تقريب لنظام الإلكترونات لغاز الغير متجانس بإعتباره موضعيا متجانسا [19]، تعطى طاقة تبادل-إرتباط في هذا التقريب على الشكل:

$$E_{XC}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}[\rho(r)] dr^3 \quad (51. II)$$

$E_{XC}^{LDA}(\rho)$ : تمثل الطاقة الكلية تبادل-إرتباط الخاصة بالإلكترون في غاز الإلكترونات التي تكون موزعة توزيعا منتظما (متجانس) وتنقسم إلى طاقة تبادل  $\varepsilon_X$  وطاقة إرتباط  $\varepsilon_C$

$$\varepsilon_{XC}[\rho(r)] = \varepsilon_X[\rho(r)] + \varepsilon_C[\rho(r)] \quad (52. II)$$

توزيع التبادل يعطى بمعادلة ديراك للغازات المتجانسة [21] طاقة التبادل هي:

$$\varepsilon_{XC}^{LDA} = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \rho(r)^{1/3} = -\frac{3}{4} \left(\frac{9}{4\pi^2}\right)^{1/3} \frac{1}{r_s} = -\frac{0.4582}{r_s} \quad (53. II)$$

وذلك يكون بإستخدام الوحدات الذرية.  $r_s = \left(\frac{4\pi\rho}{3}\right)^{-1/3}$  الذي هو نصف قطر واينر سايتز *Wegner-Seitz* [22] (نصف قطر كرة تحتوي إلكترون) وذلك يكون بإستخدام الوحدات الذرية.

$$\varepsilon_C = \frac{-0.44}{r_s + 7.8}$$

طاقة الإرتباط هي:

وجد أن الكمون غير معروف إذن يمكن كتابته بمتغير حساب المعادلة التالية:

$$V_{XC}^{LDA}(r) = \frac{\delta(\rho(r)) \varepsilon_{XC}[\rho(r)]}{\delta\rho(r)} \quad (54. II)$$

ومن أجل حساب كثافة الإلكترونات على جميع المدارات المشغولة أي:

$$\rho(r) = \sum \Psi_i^*(r) \Psi_i(r) \quad (55. II)$$

في الأنظمة المغناطيسية يتم تمديد تقريب كثافة الموضع LDA إلى تقريب كثافة الموضع للسبين *LSDA* إذ يجب التقريب بين إلكترونين يملكان نفس الطاقة التي تعين كثافة الإلكترونات المرتبطة في حالة سبين أعلى (↑) و سبين أسفل (*Spin Down*) (↓).

وتعطى  $E_{XC}^{LDA}$  في هذه الحالة:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho_\downarrow, \rho_\uparrow] \int \varepsilon_{XC}(\rho_\downarrow(r), \rho_\uparrow(r)) \rho(r) d^3r \quad (56. II)$$

هناك عدة أعمال تعبر عن XC مثل فرضيات *Vosko* و *Wilk* [23]، *Perdew-wang* [19]، *Perdew-Zunger* [24]

في الغالب تكون طريقة  $LDA$  ذات نتائج ممتازة وبالأخص إذا كانت قيمة التغير في الكثافة ضعيف، وقد ثبت أن النتائج المتحصل عليها خاصة البنيوية للمادة والحالة المستقرة لها غالباً ما تكون مرضية بالنسبة للمواد ذات بنية مكثفة وتعطي قيم أقل للفواصل البلوري.

نعلم أنه في الأنظمة الحقيقية الكثافة الإلكترونية لا يكون متجانسة وهذا التقريب يستعمل فقط حالة غاز إلكتروني متجانس ومن أجل هذا السبب يستعمل تقريب آخر بأخذ أهمية عدم التجانس في الكثافة الإلكترونية الذي يعرف بتقريب التدرج المعمم  $GGA$ .

## II. 6. 2. تقريب $LSDA+U$ :

في كثير من الأنظمة التي تحتوي على المعادن الإنتقالية أو العناصر الأرضية النادرة هذا ما أثبت عدم نجاح تقريب  $LSDA$  في وصف الخصائص الإلكترونية،  $LSDA+U$  هو التقريب الذي نجح في وصف ومعالجة الأنظمة الإلكترونية في حالة الترتيبات الخطية الطويلة، كما تم وبناجح معالجة وتحديد بعض الخصائص مثل المانع الطاقى والعزم المغناطيسي ومعامل التبادل بين المدارات [25].

عمل هذا التقريب يركز على نظامين منفصلين:

النظام الأول:

يرتكز على مساهمة السويان الطاقيان  $F d$  والتفاعل الكولمبي بين المدارات  $d-d$  الموصوفة في نموذج هيرباد [26] والمعرفة بالحد

$$\frac{1}{2} U \sum_{i \neq j} n_i n_j$$

النظام الثاني:

يرتكز على مساهمة الإلكترونات المستقلة للسويان الطاقيان  $s, p$  والموصوفة في المدارات المستقلة كمون الإلكترون المنفرد.

وتعطي دالية الطاقة الكلية ب:

$$E^{LSDA+U} = E^{LDA} - UN(N - 1) + \frac{1}{2} U \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad (57. II)$$

الحد الأول يصف الإلكترونان السويان  $p, s$  والمحصلة عنها في  $LDA$  أما الحد الثاني يصف التصحيحات في التفاعل الكولمبي للمدارات  $d-d$  والمعلنة في نموذج هيرباد وهو التفاعل بين النظامين  $n_i$  إلكترونات السوي الطاقى  $d$ .

$U$  يمثل طاقة الفصل بين المدارات السفلية والعلوية لهيرباد.

## II. 6. 3. تقريب التدرج المعمم $GGA$ :

أدخل تقريب التدرج المعمم  $GGA$  [27] المسمى أيضا باسم الطريقة الغير موضعية وهو تصحيح لتقريب  $LDA$ ، إذ هو تقريب يأخذ بعين الاعتبار عدم التجانس في الكثافة الإلكترونية  $\rho(r)$  عبر التدرج  $\nabla\rho(r)$  حيث أن طاقة تبادل-إرتباط لا تتعلق فقط بالكثافة الإلكترونية الموضعية بل إضافة إلى هذا تتعلق بتدرج الكثافة الإلكترونية وعبرة الطاقة  $E_{XC}$  التي نتحصل عليها في تقريب كثافة الموضع للسبين  $LSDA$  تتم صياغتها كسلسلة لمنشور تايلور في تقريب  $GGA$  إذن طاقة تبادل-إرتباط  $E_{XC}$  في تقريب التدرج المعمم تكتب على النحو التالي:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho_{\uparrow}(r), \rho_{\downarrow}(r)] = \int \varepsilon_{XC}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow}) d^3r = \int f_{XC}^{GGA}(\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow}) d^3r \quad (58. II)$$

$f_{XC}^{GGA}$ : عامل التحسين يعتمد أساسا على  $GGA$  المستعملة.

$\nabla\rho(r)$ : تدرج الكثافة الإلكترونية.

$E_{XC}^{GGA}$ : طاقة تبادل-إرتباط في النظام الغير منتظم.

تعدد الاختلافات في  $GGA$  من بينها الإختلاف في الدالية:

$$E_{XC}[\rho(r), \nabla\rho(r)] = f \quad (59. II)$$

إن تقريبات  $LDA$  و  $GGA$  تعطي قيمة الفاصل الطاقي يختلف عن القيمة التجريبية، لذلك نلجأ إلى تقريبات أخرى لتصحيح الفجوة الطاقية نذكر من بينها  $EV-GGA$  و  $TB-mBJ$ .

## 5. 6. II. تقريب التدرج المعمم لأونقل-فوسكو (EV-GGA):

نعلم أن  $LDA$  و  $GGA$  يقللا من فجوات الطاقة أي أن قيمة المانع الطاقي أقل بكثير من القيمة التجريبية ويعود ذلك لأن لديهم أشكال بسيطة غير مرنة بشكل كافي للحصول على الشكل الدقيق لكمون التبادل والإرتباط لذلك تم تحسين  $GGA$  حيث أعطى النهج  $Vosko-Engel$  [28] شكلا جديدا من مزايا الدالية  $GGA$  وهذا من أجل إيجاد الصيغة الأفضل لكمون تبادل-إرتباط والتي تكون فيها قيمة طاقة التبادل أقل وبالتالي توفير فجوة أفضل.

## 6. 6. II. تقريب TB-mBJ:

حيث قدم [29]  $Tran-Blaha$  سنة 2009م أطروحة حول نسخة معدلة لدالية بريك جونسن [30] هذه الأخيرة برهنت بسرعة نجاحها وأهميتها بالنسبة لتقريبات الأكثر إستعمالا  $LDA$  [19] و  $GGA$  [27] ويكون هذا بالتبديل في كمون  $Becke$  و  $Johanson$  على الشكل التالي

$$V_{X;\sigma}^{mBJ}(r) = cE_X^{BR}(r) + (3c + 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho P_{\sigma}(r)}} \quad (59. II)$$

$P_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{N\sigma} |\Psi_{i,\sigma}|^2$ : كثافة إلكترونية.

$t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N\sigma} |\Psi_{i,\sigma}^* \nabla \Psi_{i,\sigma}|^2$ : كثافة الطاقة الحركية.

$V_{X;\sigma}^{BR}$ : الكمون ل  $Becke-Roussel$ .

$E_X^{BR}(r)$ : طاقة كمون تبادل ل Becke-Roussel [31].

C: ثابت مختار يتعلق خطيا مع الجذر التربيعي ل  $\frac{\nabla\rho(r)}{P(r)}$  وشكله المقترح يكون على الشكل التالي:

$$c = \alpha + \beta \left( \frac{1}{V_{cell}} \int \frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho(r)} d^3r \right) \quad (60. II)$$

$\alpha$  و  $\beta$  ثوابت و  $V_{cell}$  حجم الخلية العنصرية للنظام.

## 7.6. II. تقريب GGA+U:

تعتبر DFT+U تقريبات موضوعة أساسا من أجل معالجة الأنظمة التي تكون محتوات على المعادن الإنتقالية أو العناصر الأرضية النادرة [32]، أي بمعنى أن الأنظمة المحتوات على التفاعل الكولمبي بين المدارين d و f ويكون هذا بإضافة حد هيبارد وتكون الطاقة

$$E^{GGA+U} = E^{GGA} \left( \frac{\bar{U}}{2} - \frac{\bar{J}}{2} \right) \sum_{\sigma} \left[ \left( \sum_m n_{m,m'}^{\sigma} \right) - \left( \sum_{m,m'} n_{m,m'}^{\sigma} n_{m,m'}^{\sigma} \right) \right] \quad (61. II)$$

$\bar{U}$  و  $\bar{J}$  هما مقلوب العناصر المصفوفة لتفاعل كولمبي.

N المصفوفة الخاصة بالمدارات المشغولة لسوي الطاقى 3d.

M أو m' تأخذ القيم -2 ; -1 ; 0 ; 1 ; 2 تشير لمختلف المدارات d.

$\sigma = 1$  و  $\sigma = -2$  تشير إلى حالات السبين.

## 7. II. قائمة المراجع:

[1] عيسى زين العابدين حسن، سفيان محمد نايف، دراسة حسابية لتأثير الليثيوم الممتز على سعة خزن الهيدروجين في الحالة الصلبة على الغرافين النقي والمطعم بالبورون، مجلة جامعة كركوك-الدراسات العلمية (KUJSS)، 2020، المجلد 15، العدد 4، ص 23.

[2] E. Schrodinger, Quantisierung als Eigenwertproblem (Dritte Mitteilung),

- Ann. Phys. (Leipzig) 385, 437-490, (1926) ; E. Schrodinger, Quantisierung als Eigenwertproblem (Vierte Mitteilung), Ann. Phys. (Leipzig) 386, 109-139 (1926).
- [3] H. Mathieu, Physique des semiconducteurs et des composants électroniques, 5<sup>e</sup> éditions, Dunod, Paris, 2004.
- [4] M. Levy, Proc. Natl .Acad. Sci 76, (1979) 6062.
- [5] L. H. Thomas., Proc. Cam. Phil. Soc, 23, (1928) 542.
- [6] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87 (1927) 457.
- [7] D. R. Hartree, The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. Proc. Cambridge philos. Vol 24. (1). (1928). 89-110.
- [8] M. Born, J.R. Oppenheimer, On the quantum Theory of Molecules. Ann. Phys. 87 (20) (1927). 457-484.
- [9] N.Richard, CEA/DAM-Direction Ile de France. (2002).
- [10] V. Fock,. Z. Phys. 61. (1-2). (1930). 126-148.
- [11] W. Pauli Jr, Z. Physik, 31, (1925), 765.
- [12] J. C. Slater, A Simplification of the Hartree – Fock Method, Phys, Rev 81, (1951). 385-390.
- [13] دلمي سعاد، تحليل المبدأ الأول للخصائص الفيزيائية للمواد فائقة التوصيل، أطروحة شهادة دكتوراء، جامعة المسيلة (2020).
- [14] E. Fermi, Z. phys. 5 (1927) 2466.
- [15] W. Khon and L. J. Sham, phys.Rev.140, A1133 (1965).
- [16] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136, (1964) 864.
- [17] E. Fermi. Z. Phys. 48 (1928) 73.
- [18] A. Benmakhlouf, thèse de Doctorat (Université A. MIRA Bejaia, 2017).
- [19] J.P.Perdew.w.wang .phys.Rev.B45(13)(1992)244; Blaha.k.schwarz, P.Swranin.S.B. Tricky. Chem.phys:Lett(1990) 399.
- [20] R.M. Ceperly and B.J.Provincia, Plenum, New York (1985).
- [21] P. A.M. Dirac, Quantum mechanics of many-electron systems, Proc.Roy.Soc (London) 123, 714-733 (1929)
- [22] E. Wigner, On the interaction of electrons in Metals, Phys. Rev. 46, 1002 -2011(1934).
- [23] S.H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, Accurate spin- dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. Can .J .phys. 58, 1200-1211 (1980).
- [24] J. P. Perdew and A. Zunger, self-interaction correction to density functional approximations for many-electron systems, Phys. Rev. B 23, 5048-5079 (1981).

- [25] V.I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen, Phys. Rev. B 44 (1991) 943; V.I. Anisimov, I.V. Solovyev, M.A. Korotin, M.T. Czyzyk, G.A. Sawatzky, Phys. Rev. B 48 (1993) 16929.
- [26] J. Hubbard, Proc. Roy. Soc. (London), A276 (1963) 238.
- [27] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple. Phys. Rev. Lett. 77. (18). (1996). 3865-3868.
- [28] E.Engel, S.H.Vosko ,Phys.Rev.B47(1993),P.1316.
- [29]F. Tran and P. Blaha, Phys Rev.Lett 102, 226401 (2009).
- [30] A. D. Becke, E R. Johnson, J. Chem. Phys. 124, 221101 (2006).
- [31] A. D. Becke and M. R. Rouseel, Phys. Rev. A39, 3761. (1989).
- [32] C. Loschen, J. Carrasco, K.M. Neyman, F. Illas, Phys. Rev. B 75 (2007) 035115.

## الفصل الثالث

الموجة المستوية المتزايدة

خطيا والكمون الكامل

**1.III. مقدمة:**

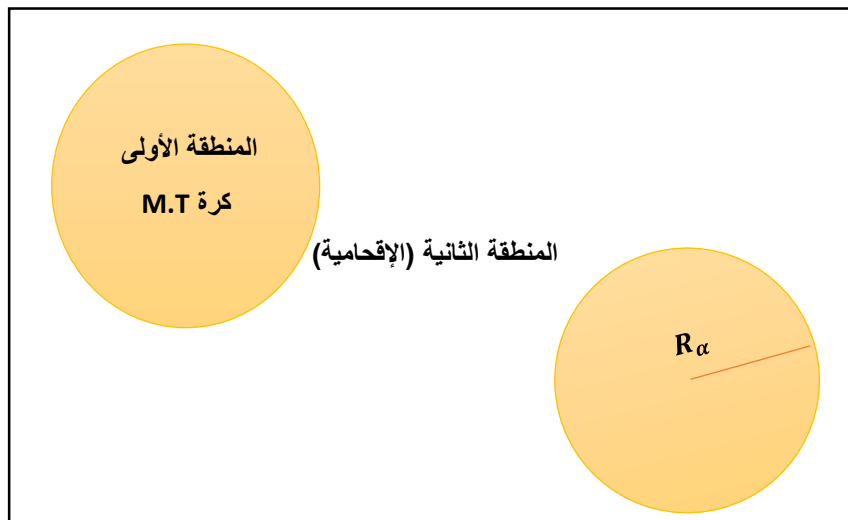
تختلف الطرق لحساب خصائص الجسم الصلب والتي تعتمد على نظرية دالية الكثافة ويكون هذا ابتداء من تحديد بنية العصابات وهذه الأخيرة تختلف في كيفية اختيار دالة الإلكترون وفي كيفية تمثيل الكمون وكثافة الشحنة لدالة الموجة فهي تقسم الإلكترونات إلى قسمين الإلكترونات التي تكون قريبة من نواة الذرة فهي تكون شديدة الارتباط والإلكترونات التكافؤ فمهما كان التقريب المستعمل فإنه يتم معالجة الحالتين منفصلتين إذ أن خصائص المواد تتعلق بشكل كبير بالإلكترونات التكافؤ أكثر من الإلكترونات القلبية وهذا يعود إلى عدم مشاركة هذه الأخيرة في إنشاء الروابط .

ففي الفصل السابق عالجتنا التقريبات التي تقوم على حل المشاكل لطاقة التبادل الإلكترونات مع بعضها ومع النواة ففي الأخير توصلنا إلى نظرية دالية الكثافة التي تتأثر بالكمونات الخارجة بإعتبار أن حركة الإلكترونات حول النواة السالبة.

أما عن هذا الفصل سندرس طريقة FP-LAPW التي تسمى بطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل [1] وهذا ما سوف نركز عليه بشرحه ومعرفة مبدأ عمله وذكر البرنامج الحسابي المستعمل هنا.

**2.III. طريقة APW:**

اقترح سلتر عام 1937م طريقة الموجة المستوية المتزايدة [2] هذه الطريقة تستعمل لحل معادلة شرودينغر ذات إلكترون وحيد فهي تعتمد على مبدأ أن الإلكترونات القريبة من النواة (القلبية) تتصرف تصرف النواة أما عن إلكترونات التكافؤ وهي البعيدة نسبيا عن النواة داخل المادة تتصرف تصرف إلكترونات حرة وبعد هذه الطريقة عرض العالم اندرسون طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW وهي تحسين ل APW ومن أجل كتابة دالة الموجة للإلكترونات والكمونات إعتبر سلتر أنها في محيط النواة الذرية تكون على شكل الكمون "Muffin-Tin" MT او "ما يسمى كمون خلية النحل" الذي يحتوي على تناسق كروي داخل مجال هذه النواة من دائرة نصف قطرها الذي يقوم بتقسيم الفضاء المحيط بالذرات إلى منطقتين والشكل (1.III) يوضح



الشكل (1. III): شكل كمون  $M.T$ .

**المنطقة الأولى I:** تشمل كل الأنوية وإلكترونات الارتباط (الإلكترونات القلبية) بها داخل كرة  $M.T$  ويتغير فيها الكمون بشدة كبيرة.

**المنطقة الثانية II:** المنطقة البينية أو الإقمامية وهي المحددة بالفضاء الغير مشغول بالكرات أي المنطقة البينية المحيطة بالكرات  $M.T$  وتشمل الإلكترونات ضعيفة الارتباط بنواتها (الإلكترونات الحرة).

حيث  $r_\alpha$  يمثل نصف قطر  $M.T$ .

وبالتالي يعبر عن دالة وحيدة الموجة بالعلاقة:

$$\phi = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > r_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < r_\alpha \end{cases} \quad (1. III)$$

حيث:

$\Omega$ : يمثل حجم خلية الوحدة.

$Y_{lm}$ : الدالة الهرمونية (التوافقية) الكروية.

$C_G$ : معاملات النشر.

وحلول معادلة شرودينغر في الأخير على الشكل:

أولاً: حلول شعاعية داخل الكرة  $M.T$ .

ثانياً: موجة مستوية في المنطقة البينية.

في حين أن  $U_{lm}(r)$ : الحلول المنتظمة لمعادلة شرودينغر للجزء الكروي تكتب كالتالي

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

حيث:

$E_l$ : الطاقة الخطية.

$V(r)$ : الكمون الكروي داخل كرة  $M.T$ .

في حين أن الدالة الشعاعية المعرفة في هذه العلاقة (2.III) تكون معامدة لكل الحالات القلبية حيث تنتهي شروط التعامد عند حدود الكرة [3] من أجل الدوال الشعاعية  $U_1$  و  $U_2$  الموافقة للقيم الذاتية ل  $E_1$  و  $E_2$  فتصبح معادلة شرودينغر على النحو التالي

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

في طريقة الموجة المستوية المتزايدة  $APW$  ومن أجل ضمان إستمرار الدالة  $\phi(r)$  على سطح الكرة  $M.T$  تنتشر المعاملات  $A_{lm}$  بدلالة المعاملات  $C_G$  الخاصة بالأمواج المستوية في المنطقة البينية.

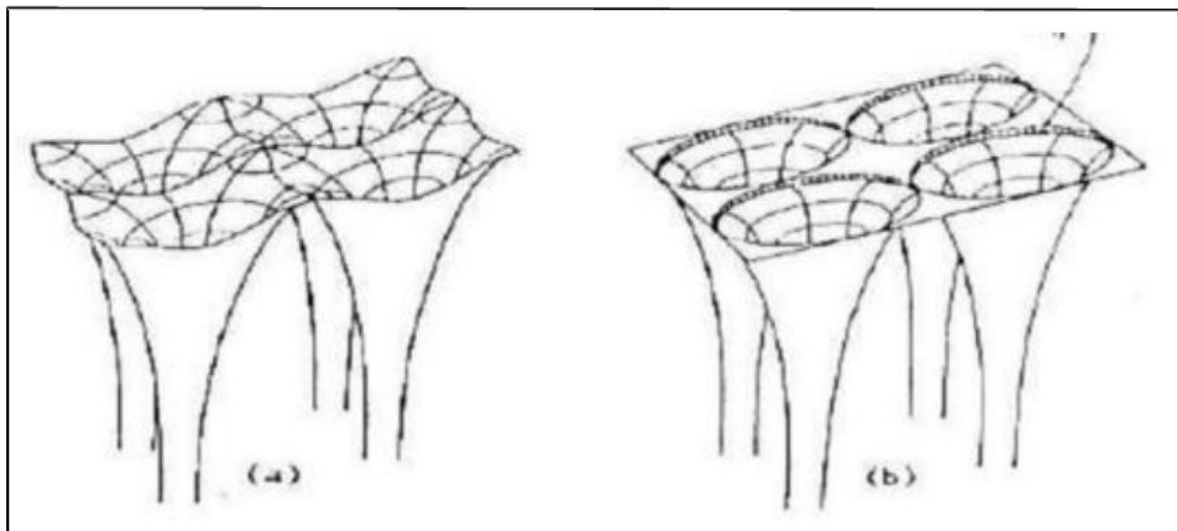
$E_l$  هي معاملات التغاير في طريقة  $APW$ .

وبعد الحسابات الجبرية نحصل على:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_l)} \sum_G C_G j_l(|k + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(KG) \quad (4. III)$$

تصبح الدوال الذاتية المعرفة بـ  $G$  متوافقة مع الدوال الكروية  $M.T$  ومنه تحصل على دالة أساسية  $APW_s$  التي هي حل لمعادلة شرودينغر داخل كرة  $M.T$  الموافقة  $E_l$  أي نتحصل على الطاقة الموافقة للمعامل  $G$ .

لقد تعرضت الطريقة  $APW$  إلى مجموعة من الصعوبات خاصة في الدوال  $U_l(r_\alpha)$  ويرجع هذا لوجود سبب في نقصان المعاملات  $A_{lm}$  وهذا ما يؤدي إلى إنعدام قيم  $U_\alpha(r_\alpha)$  على سطح الكرة  $M.T$  وبالتالي يحدث عزل للدوال الشعاعية عن دوال الموجة المستوية في المنطقة الإقحامية وبغية حل هذا الإشكال أدخل كولينغ [4] و اندرسون [5] مجموعة من التقريبات على طريقة  $APW$  منها تمثيل الشعاعية  $\phi(r)$  خارج الكرة  $M.T$  بتقريبات خطية  $U_l(R)$  مع إمتلاكها مشتقات بالنسبة للطاقة  $\dot{U}_l(R)$  التي سميت بطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا  $FP-LAPW$ .



الشكل (2.III): كمون بلوري لشبكة مكعبة ثنائية الأبعاد

(a) كمون كلي، (b) كمون MUFFIN-TIN.

### 3.III. مبدأ طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل:

قدم أندرسون [3] هذه الطريقة  $FP-LAPW$  إذ هذه الدالة الأساسية في كرة  $M.T$  هي عبارة عن دمج بين  $LAPW$  والكمون الكامل  $FP$  وكثافة الشحنات الإلكترونية، أي أنها عبارة عن مزيج خطي لدالة شعاعية  $U_l Y_{lm}(r)$  وإشتقاقها  $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$  بدلالة الطاقة  $U_l$  تعرف مثل دالة الطريقة  $APW$  والدالة  $\dot{U}_l(R) Y_{lm}(r)$  لكن الطاقة  $E_l$  تكون قيمتها ثابتة، تخضع للشرط التالي [6]

$$\left\{ \frac{-d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} R\dot{U}_l(r) = RU_l(r) \quad (4. III)$$

في حالة اللانسيبية  $U_l$  و  $\dot{U}_l$  ذات إستمرارية مضمونة على سطح الكرة M.T أي إستمرارية هذه الدوال مع الموجة المستوية في المنطقة البيئية (خارج الكرة M.T)، إذن دالة الموجة المستوية المتزايدة  $LAPW_S$  تصبح دالة أساسية للطريقة FP-LAPW:

$$\phi = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > r_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < r_\alpha \end{cases} \quad (5. III)$$

$A_{lm}$ : هي المعاملات الموافقة لدالة  $U_l(r)$ .

$B_{lm}$ : هي المعاملات الموافقة لدالة  $\dot{U}_l(r)$ .

الدوال  $LAP_S$  تكون الموجة المستوية الوحيدة في المنطقة البيئية من الحالة في الطريقة APW، داخل كرة M.T الدوال  $LAPW_S$  أفضل من الدوال  $APW_S$ ، بإختلاف الطاقة  $E_l$  عن عصابة الطاقة E كما أن الترتيبات الخطية تنتج أحسن دالة كروية  $APW_S$  والدالة  $U_l$  من الممكن تنشر على دالة المشتقة والطاقة  $E_l$  بالشكل التالي:

$$U_l(E, r) = U_l(E, r) + (E - E_l)U_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (5. III)$$

حيث  $O((E - E_l)^2)$  يمثل الخطأ الرباعي.

تضمن طريقة FP-LAPW بقاء إستمرارية دالة الموجة على سطح الكرة M.T إذ أنها تفقد الدقة في الحسابات مقارنة مع طريقة الموجة المستوية المتزايدة APW بينما هذه الطريقة تدخل خطأ على دالة الموجة بترتيب  $(E - E_l)^2$  وأخرى على عصابات الطاقوية من رتبة  $(E - E_l)^4$  بالرغم من رتبة هذا الخطأ الدوال  $LAPW_S$  تشكل قاعدة جيداً يسمح بالحصول على الطاقة  $E_l$  في جمع عصابات التكافؤ في مناطق عالية الطاقة وفي حالة التعذر يمكن تقسيم الطاقة إلى جزأين.

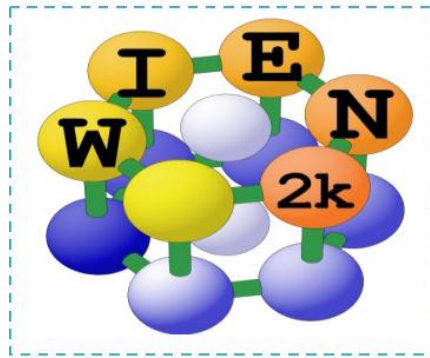
### 4.III. دور الطاقة الخطية $E_l$ :

الدوال  $U_l$  و  $\dot{U}_l$  متعامدان بدقة متناهية على سطح كرة M.T، لكن تعتبر هذه الشروط ليست كافية عندما تكون في الحالات القلبية لها نفس القيمة ل  $l$ ، ومن جهة أخرى نأخذ خطر الخط بين الحالات النصف قلبية مع حالة التكافؤ، فهو غير معالج في الطريقة APW، ومن أجل إختيار دقيق للطاقة  $E_l$  يجب الإعتماد على الدوال الغير متعامدة مع أي حالة من الحالات القلبية في طريقة FP-LAPW، وفي حالة مثل هذه من المستبعد القيام بحسابات

دون تغيير في الطاقة  $E_l$  ، واحسن حل يكون عن طريق إستخدام النشر على مدارات الموضوع فقط وهذا بأخذ اكبر نصف قطر للكورة  $M.T$  مع العلم ان هذه الخاصية غير واردة في جميع البرامج مع أنه يجب ملاحظة ان الطاقة  $E_l$  يجب ان تعرف على انها مستقلة عن بعضها البعض.

### 5.III برنامج Wien2K:

في حساباتنا إستخدمنا طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا Wien2k [7]، البرنامج يحتوي على عدد من البرامج الفرعية المنفصلة الشكل (3. III)



**NN** : يحدد هذا البرنامج المسافة بين كل ذرة وجوارها الأقرب إضافة إلى هذا يساعد في تحديد أقطار الذرات.

**LSTART** : يولد هذا البرنامج الكثافة الذرية ويقوم بحساب الفرق في طاقة المدارات ومنه يقوم بحساب بنية عصابات الطاقة.

**SYMMETRY** : يولد عمليات التناظر في الجملة ويحسب المجموعة النقطية للمواقع الخاصة بالذرات يولد المعامل الأساسي الخاص بهرمونية الشبكة وحساب مصفوفة الدوران الموضعي.

**KGEN** : يولد المكعبات K في منطقة بريليون.

**DSTART** : يولد الكثافة الأولية لبداية دورات الحساب الذاتي SCF المنتجة من الكثافة الذرية والمولدة من **LSTART**.

في حين أن دورات الحساب الذاتي SCF محددة في النقاط التالية:

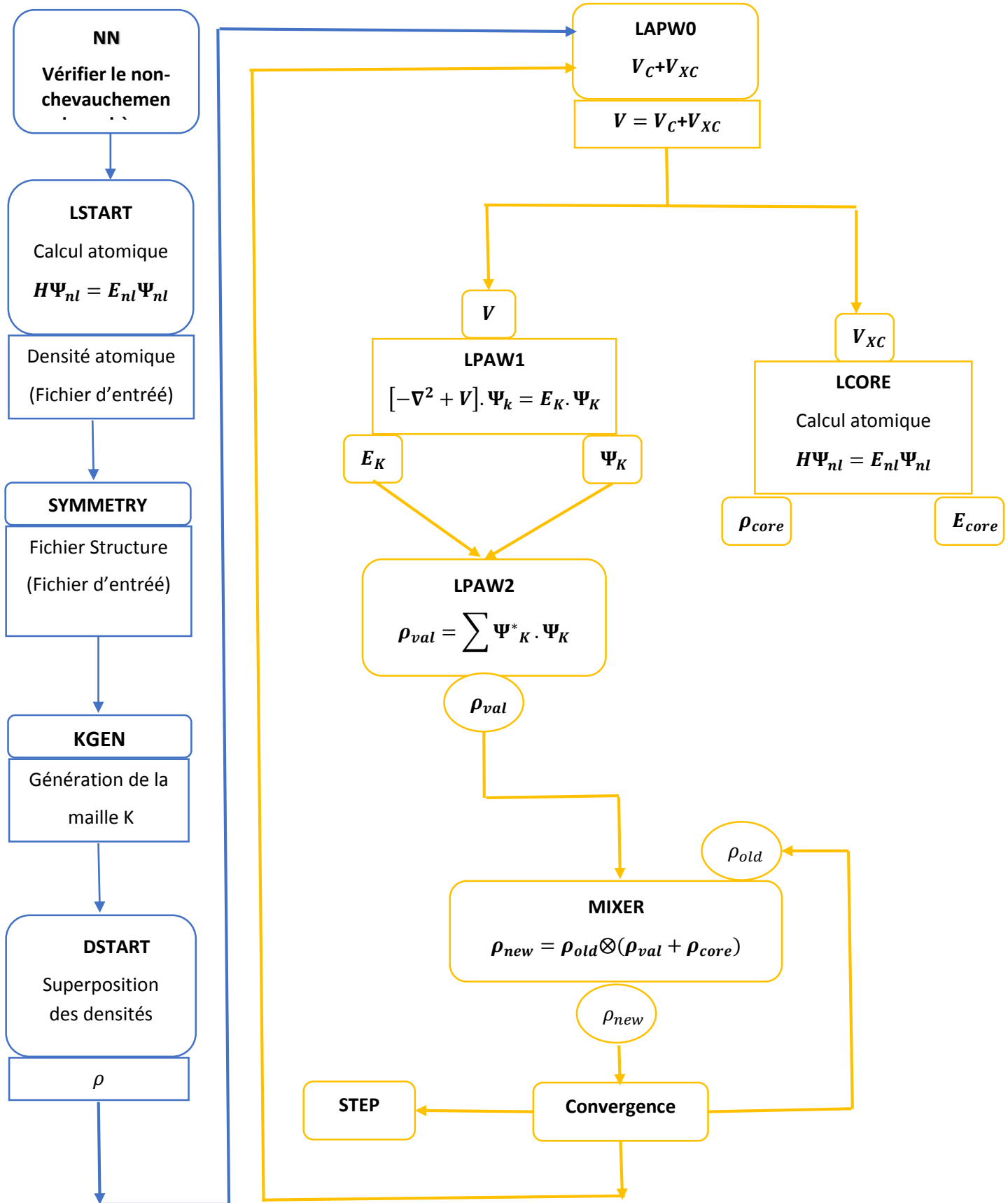
**LAPW0** : يولد الكمون إنطلاقاً من الكثافة.

**LAPW1** : حساب عصابات التكافؤ والقيم والأشعة الذاتية.

**LAPW1** : حساب كثافة التكافؤ من الأشعة الذاتية.

**LCORE** : حساب الحالات القلبية والكثافة.

**MIXER**: يخط الكثافة الداخلية والخارجية.




الشكل (2.III): بنية البرنامج Wien2k.

### 6.III. إستخدامات برنامج Wien2k:

- حساب عصابات الطاقة وكثافة الدوال لسطح فيرمي.
- البحث عن كثافة الإلكترونات وكثافة السبين وعوامل الأشعة السينية.
- التعرف على المعلومات حول الطاقة الكلية، القوى النووية، هندسة توازن الذرات في الفضاء (التحسينات البنيوية).
- تدرج الحقل الكهربائي.
- (استقطاب السبين) في حالة ما إذا كانت البنية تتعلق بالعازل الكهربائي الشفاف.
- تحديد الخصائص المغناطيسية، البصرية، المرنة،....
- تحديد طاقة انبعاث وامتصاص الأشعة السينية  $RX$ .

**7.III قائمة المراجع:**

- [1] J. HUBBARD, PREC. ROY. SOC. (LONDON), A276, 238(1963).
- [2] J.C. SLATER, PHYS. REV. 51(1937) 846.
- [3] O. K. Anderson, Linear methods in band theory. Phys. Rev. B 12. (1975). 3060-3083.
- [4] J.P. Perdew, W. Wang, Phys. Rev. B 45 (13) (1992) 244; P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Tricky, Chem. Phys. Lett. (1990) 399.
- [5] p.a.m. dirac, proc. Cambridgephilos.soc. 26,376(1930).
- [6] M. B. Kanoun, Thèse de doctorat, université de Tlemcen (2004).
- [7] Y. KURTULUS, R. DRONSKOWSKI, PHYS. REV. B71(2005) 014425



الفصل الرابع  
النتائج والمناقشة

**1.IV.1. مقدمة:**

يهدف هذا الفصل لتوصل الى معرفة اهم الخصائص الفيزيائية منها البنيوية ثابت الشبكة  $a(\text{Å})$  معامل الانضغاطية  $B$  والمشتقة الأولى لهذا المعامل  $B'$ ، إضافة الى هذا معرفة الخواص الالكترونية (بنية عصابات الطاقة وكثافة الحالات الكلية والجزئية)، وذلك باستخدام طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW [1.2] في اطار دالية الكثافة ومن اجل حساب كمون تبادل ارتباط استخدمنا مجموعة من التقريبات (تقريب التدرج المعمم GGA [3] وتقريب GGA-EV [4]) التي تعرضنا اليها في الفصل السابق وكل هذه الحسابات المنجزة تم في برنامج Wien2k [5].

المركبين  $SrSiO_3$  و  $CaSiO_3$  لهما بنية ذات تركيب بلوري مكعب في المجموعة الفضائية  $Pm3m$  ذات الرقم 221 والتمثيل الذري لهما:

•  **$SrSiO_3$ :**

$Sr$  في مركز الخلية  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ .

$Si$  في رؤوس الخلية  $(0,0,0)$ .

$O$  في مركز الأوجه  $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ ،  $(0, \frac{1}{2}, 0)$ ،  $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ .

•  **$CaSiO_3$ :**

$Ca$  في مركز الخلية  $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$ .

$Si$  في رؤوس الخلية  $(0,0,0)$ .

$O$  في مركز الأوجه  $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ ،  $(0, \frac{1}{2}, 0)$ ،  $(\frac{1}{2}, 0, 0)$ .

**التوزيع الإلكتروني للمركبين  $SrSiO_3$  و  $CaSiO_3$ :**

يعطى التوزيع الإلكتروني للعناصر الكيميائية التالية على الشكل التالي:

المركب الأول  $SrSi_3$ :

التوزيع الإلكتروني لذرة  $Sr$ :

$$Sr = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2$$

التوزيع الإلكتروني لذرة  $Si$ :

$$Si = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$$

التوزيع الإلكتروني لذرة O:

$$O = 1s^2 2s^2 2p^4$$

المركب الثاني  $CaSiO_3$ :

التوزيع الإلكتروني لذرة Ca هو

$$Ca = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$$

التوزيع الإلكتروني لذرة Si هو

$$Si = 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$$

التوزيع الإلكتروني لذرة O هو

$$O = 1s^2 2s^2 2p^4$$

## 2.IV. تفاصيل الحساب:

في طريقة  $FP-LAPW$  تقسم المساحة إلى منطقتين؛ المجالات الغير متداخلة تتموضع حول كل ذرة (تسمى كرات مافن-تين) من اشعة  $RMT$  والمنطقة الخلالية بين الكرات. يتم تطوير الوظائف الأساسية والكثافات والإمكانيات الإلكترونية من جهة عن طريق مزيج من التوافقيات الكروية داخل كرة  $MT$  للحصول على أقصى قيمة لسلسلة فورير في المنطقة البينية لقيمة  $R_{MT}K_{max} = 7$  لأصغر نصف قطر لكرة  $MT$  في المجالات و  $K_{max}$  هو الشعاع الناظمي للموجة المستوية تم تطوير الخصائص البنيوية لكثافة الشحنة الإلكترونية والإمكانيات في سلسلة  $Fourier$  في المواقع الخلالية ل  $G_{max}$ ؛ ويسمى بقطع موجة مستوية في كثافة مملوءة.

تعطى المعاملات التالية:

$$K_{point} = 3000$$

$$G_{max} = 12$$

$$l_{max} = 12 \text{ العزم الزاوي [6].}$$

حيث تم أخذ أنصاف أقطار المركبين:

بالنسبة للمركب  $SrSi_3$ :

$$a=3.86518236603\text{\AA} \quad R_{MT}(O) = 1.77 \quad R_{MT}(Sr) = 2.33 \quad R_{MT}(Si) = 1.53$$

بالنسبة للمركب  $CaSiO_3$  :

$$R_{MT}(O) = 1.73 \quad R_{MT}(Ca) = 1.27 \quad R_{MT}(Si) = 1.49$$

$$a=3.76071806121\text{\AA}$$

- ومن أجل القيام بعملية الحساب نقوم بأول خطوة وهي أن نجد القيم التالية:
- ❖ إختيار قيمة نصف قطر الكرة  $R_{MT}$ ؛  $M.T$  يوافق عدم تداخل كرة  $M.T$  ويجب ان تكون أغلبية الإلكترونات القلبية داخل الكرة.
- ❖ المعامل  $RK_{max}$  يعطى بالعلاقة التالية

$$RK_{max} = R_{max}^{min} \times K_{max} \quad (1.IV)$$

- ❖  $K_{point}$  يمثل عدد النقاط  $K$  في منطقة بريليون الأولى حيث في عملنا هذا للمركبين  $CaSiO_3$  و  $SrSiO_3$  تتطلب عددا كبيرا من هذه النقاط.

الجدول (1.IV): قيم كل من  $R_{MT}(O)$  ،  $R_{MT}(Si)$  ،  $R_{MT}(Sr)$  ،  $R_{MT}(Ca)$  ،  $G_{max}$  ،  $K_{point}$  ،  $R_{MT}K_{max}$ .

<i>La compose</i>	$R_{MT}K_{max}$	$K_{point}$	$G_{max}$	$R_{MT}(Ca)$ / $R_{MT}(Sr)$	$R_{MT}(Si)$	$R_{MT}(O)$
$SrSiO_3$	7	3000	12	2.33	1.53	1.77
$CaSiO_3$	7	3000	12	1.27	1.49	1.73

### 3.IV. الخصائص البنيوية للمركبين:

حساب الخصائص البنيوية هو الخطوة الأولى الأساسية وله أهمية كبيرة من أجل دراسة أي مادة؛ لأنها تفتح فرصة إستخدام النتائج التي تحصلنا عليها من اجل تحديد مجموعة من الخصائص الفيزيائية فهذا الحساب هدفه

هو تحديد ثابت الشبكة  $a$ ؛ نأخذ قيمتها بالقرب من القيمة التجريبية وكذلك حساب معامل الإنضغاطية  $B$  ومشتقته الأولى  $B'$  وهي المعاملات الهيكلية وهذا يكون بإستخدام معادلة *Munaghan* [7] التي تعطى كالتالي:

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B' + 1)} \left[ V \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (2. IV)$$

$V_0$ : حجم الحالة الأساسية.

$E_0$ : طاقة الحالة الأساسية.

$B$ : معامل الإنضغاطية وعلاقته هي

$$B = V \frac{\delta^2 E}{\delta V^2} \quad (3. IV)$$

$B'$ : المشتقة الأولى لمعامل الإنضغاطية وعلاقته هي

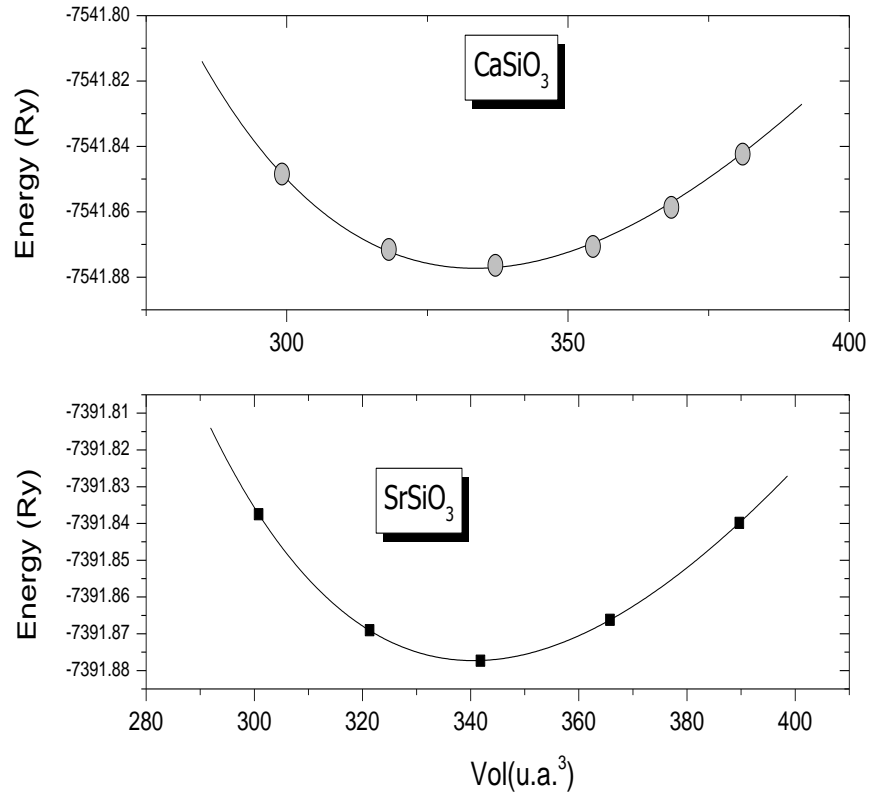
$$B' = \frac{\delta B}{\delta P} \quad (4. IV)$$

$P$ : الضغط لحجم  $V$ .

$$B_0 = -V \left( \frac{\delta E}{\delta V} \right)_T \quad (5. IV)$$

$$P = - \left( \frac{\delta E}{\delta V} \right)_S \quad (6. IV)$$

يمثل الشكل (1.IV): تغير الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركبين  $CaSiO_3$  و  $SrSiO_3$



### تحليل المنحنيين:

بالنسبة للمركب الأول  $SrSiO_3$ : نلاحظ أن قيمة الطاقة في تناقص مستمر لتصل الطاقة لقيمة حدية دنيا  $E_{min} = -7391.86 Ry$  توافق حجم معين بحوالي  $V_0=340(u.a)^3$  ومن هذه القيمة تعود الطاقة من جديد لتزداد كما ان قيمة تتوافق مع قيمة كثافة الحالة الأساسية للجسيمات.

بالنسبة للمركب الثاني  $CaSiO_3$ : نلاحظ من المنحنى أن قيمة الطاقة تتناقص تدريجيا لتصل إلى قيمة حدية سفلى بحوالي  $E_{min} = -7541.875 Ry$  عند حجم  $V_0=333 (u.a)^3$  ومن هذه القيمة تعود الطاقة من جديد لتزداد كما أن قيمته تتوافق مع كثافة الحالة الأساسية للجسيمات. إذ أن جميع الخصائص الفيزيائية مرتبطة

$$E[\rho_0(r)] = \min E[\rho(r)]$$

قيم تجريبية	عملنا الحالي	ثابت الشبكة
		المركب
3.663 [8]	3.695	$SrSiO_3$
3 [8] 3.606 [9] 3.574 [9] 3.546 [10]	3.608	$CaSiO_3$

الجدول

(2.IV): ثابت الشبكة للمركبين  $SrSiO_3$  و  $CaSiO_3$ .

قيمة ثابت الشبكة  $a(\text{\AA})$  الذي تحصلنا عليه للمركب الأول  $SrSiO_3$  هو  $3.695\text{\AA}$  ونلاحظ تقاربه مع قيم أعمال أخرى متوفرة، أما عن المركب الثاني  $CaSiO_3$  فقيمة ثابت الشبكة الذي تحصلنا عليها هي  $3.608\text{\AA}$  فهي جيدة بمقارنتها بقيم أعمال أخرى متوفرة.

		$B(\text{GPa})$	$B'$
$SrSiO_3$	نتائج عملنا الحالي	200.90	4.6
	نتائج متوفرة	211[8]	4[8]
$CaSiO_3$	نتائج عملنا الحالي	215.6875	4.5292
	نتائج متوفرة	232[8]	4.8[8]
		219.04[9]	4.08[9]
		216[9]	4.82[9]
	248[10]	4.206[10]	

الجدول  
(3.IV):  
قيم كل من  
معامل

الإنضغاطية  $B$  ومشتقته الأولى  $B'$  لكل من المركبين  $SrSiO_3$  و  $CaSiO_3$ .

قيم كل من معامل الإنضغاطية  $B$  ومشتقته الأولى  $B'$  المتحصل عليها لكل من المركبين  $SrSiO_3$  و  $CaSiO_3$  وفق التقريب المستعمل تتوافق مع قيم تجريبية أخرى متوفرة.

#### 4.IV. الخصائص الإلكترونية:

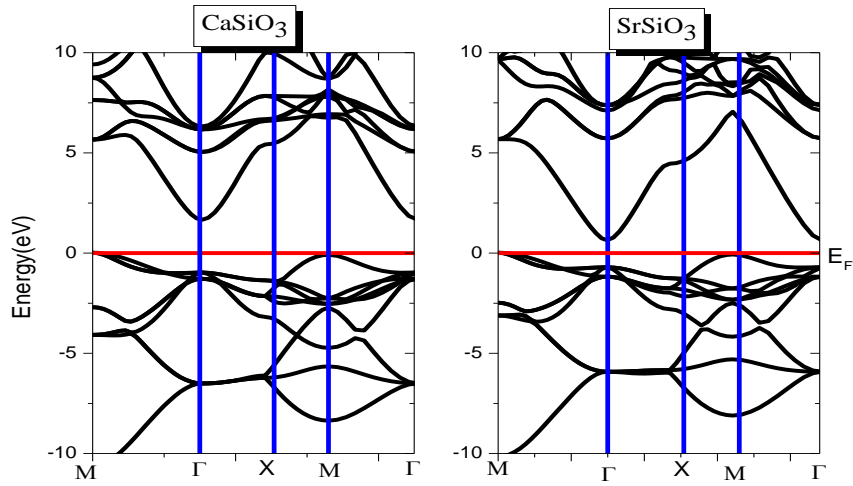
للخصائص الإلكترونية في المادة أهمية كبيرة حيث تسمح بتحديد ماهية المركب سواء كان عازلا ناقلا أو نصف ناقل فهي تسمح لنا باستخدام مفهوم وصف الهيكل الإلكتروني في المادة بحساب الاختلاف في طبيعة الرابطة (فيزيائية أو كيميائية)، التي تتشكل بين مختلف العناصر التي تدخل في تكوين مختلف المواد من أجل أن يكون إستغلالها مثالي. هذه الخصائص تشمل نطاق الطاقة وكثافة الحالة الجزئية والكلية للمركبين  $SrSiO_3$  و  $CaSiO_3$  التي تتم بإستخدام طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل  $FP-LAPW$  التي تطرقنا إليها في الفصل السابق.

#### 1.4.IV.بنية عصابات الطاقة:

يعرف مانع الطاقة (فجوة الطاقة) على أنه هو الطاقة اللازمة لنقل الإلكترونات من أقصى عصابة التكافؤ إلى أدنى عصابة النقل؛ التي تسمى أيضا بالعصابة الممنوعة أي إستقرار الإلكترونات فيها منعدم إذ من الممكن أن نعرف المانع الطاقى على أنه الفرق بين أعلى قيمة لعصابة التكافؤ وأدنى قيمة لعصابة النقل في نقاط تناظرية محددة، حيث تسمح هذه القيمة من معرفة نوع المادة عازلة أو ناقلة أو نصف ناقلة كما تساعد في تحديد صلاحية أنصاف النواقل من أجل عملية التصنيع في الأجهزة الإلكترونية. تعتبر منطقة بريليون هي الخلية الأولية لقربها من منطقة الأصل ومن أجل دراسة الخصائص الإلكترونية تعد هذه المنطقة هي العامل الأساسي من أجل تحديد هذه الخصائص يمثل الشكل التالي منطقة بريليون المتعلقة بالشكل المكعب

انخفاض مستويات الطاقة (الطاقات السلبية هي التي ترتبط بالإلكترونات التي تكون مرتبطة بقوة بأنوية الذرات في البلورة وهذه المستويات تسمى عادة بالمستوى الأساسي ومن أجل فصل هذه الإلكترونات المرتبطة بقوة بهذه الذرات ونقلها يجب علينا تزويدها بالطاقة الكافية على محاور الإرتفاع.

من خلال الشكل الممثل للمركبين لبنية عصابة الطاقة التي تحصلنا عليها نلاحظ وجود مانع طاقى مباشر بين أعلى قيمة لعصابة التكافؤ وأدنى قيمة لعصابة النقل ومن هذا نصنف المركبين على أنهما أنصاف نواقل، إن قيمة المانع الطاقى للمركب  $SrSiO_3$  المتحصل عليها في التقريب المستعمل  $E_g = 0.8eV$  أما بالنسبة للمركب  $CaSiO_3$  فقيمة المانع الطاقى المتحصل عليها هي  $E_g = 2.1eV$ . لقد قمنا بمقارنة النتائج التي تحصلنا عليها في عملنا الحالي مع نتائج متحصل عليها في أعمال أخرى كما يوضحه الجدول (4.IV)، حيث لاحظنا بالنسبة للنتائج المحسوبة والمتوفرة للمانع الطاقى المدونة في الجدول أنها بعيدة وهذا حسب التقريب المستعمل.



الشكل (2.IV): بنية عصابة الطاقة للمركبين

المركب	$E_g$ عملنا الحالي	$E_g$ نتائج متوفرة
$CaSiO_3$	1.68 eV	_____
$SrSiO_3$	0.8 eV	4.6 eV

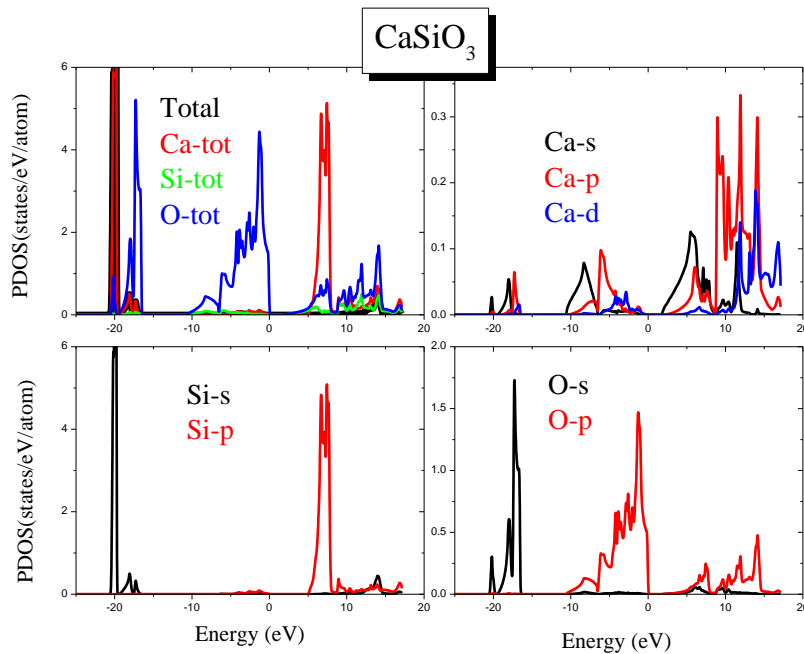
الجدول (4.IV): قيمة المانع الطاقى للمركبين  $CaSiO_3$  و  $SrSiO_3$ .

#### 2.4.IV. كثافة الحالات الإلكترونية:

من أجل فهم أعمق لهيكل النطاق الإلكتروني وفهم حركة الإلكترون القريبة من مستوى فيرمي عبر منطقة بريليون بأكملها يتوجب علينا تحديد كثافة الحالات للإلكترونات الكلية والجزئية للمركبين المدروسين التي تعد سبب في تحديد التوزيع العام للحالات للمادة [11.12]، حسب التمثيل البياني لكثافة الحالات الكلية والجزئية للمركبين  $CaSiO_3$  و  $SrSiO_3$  المبين في الشكل (3.IV) نجد النتائج التالية.

- ❖ بالنسبة للمركب الأول  $CaSiO_3$  كثافة الحالات الكلية تخص كل المركب أي جميع ذرات المركب مساهمة مع بعض، يمثل الشكل تغيرات كثافة الحالات بدلالة الطاقة إذ نلاحظ من خلال التمثيل يتضح مساهمة المدارات الذرية يكون في المجال الطاقى بين حوالي  $-22eV$  إلى  $20eV$  إذ نلاحظ النتائج التالية:  
بالنسبة لعصابة التكافؤ CV فهي تمتد  $-22eV$  إلى  $0eV$ :
- عند  $-22eV$  توجد أول وأعلى نقطة لعصابة التكافؤ (CV) المتواجدة بالقرب من مستوى فيرمي بحوالي  $6states/eV$  إذ يكون إنتقال الإلكترونات فيها كبير فهي ناتجة عن ذرات Si للمحط s.

- من  $-20\text{eV}$  إلى  $-10\text{eV}$  مجال لعصابة التكافؤ الثانية حيث تلي أول قمة لعصابة التكافؤ قمة أقل منها نوعا ما بقيمة  $5.2 \text{ States/ev}$  والتي يكون فيها إنتقال الإلكترونات أقل وتمثل ذرات  $O$  للمحط  $s$  أما بالنسبة لذرات  $Ca$  فإن انتقالها يكون منعدم.
- من  $-10\text{eV}$  إلى  $0\text{eV}$  يمثل المجال عصابة التكافؤ الثالثة نلاحظ وجود قمة عالية نوعا ما ل عصابة التكافؤ الثالثة نلاحظ وجود قمة عالية نوعا ما بمقدار  $4.3 \text{ States/ev}$  ناتجة عن ذرات  $O$  للمحط  $P$ . أما بالنسبة لعصابة النقل أول التوصيل  $CB$  فهي البنية الرابعة الممتدة من  $0\text{eV}$  إلى  $18\text{eV}$  أي بعد العصابة الممنوعة (فجوة الطاقة) حيث نلاحظ وجود قمة وحيدة بحوالي  $5 \text{ States/ev}$  ناتجة عن توزيع ضئيل ل  $O$  للمحط  $P$  مع وجود مساهمة قليلة جدا ل  $O$  للمحط  $s$ .



الشكل (3.IV): كثافة الحالات الكلية والجزئية لمركب  $CaSiO_3$ .

#### 5.IV. الخواص البصرية للمركبين $SrSiO_3$ و $CaSiO_3$

نعلم أن تفاعل الضوء مع المادة له أهمية كبيرة إذ تكمن أهمية الفيزياء في فهم الحالة الصلبة للمواد على خواص المواد (ثابت العزل، الإمتصاص، الإنعكاس، الإنتشار، الإنبعث) [13.14].

#### 1.5.IV. دالة الكهرباء:

تعتمد جل المقاييس والمعايير والخواص البصرية على خاصية العزل الكهربائي، إذ هذه الخاصية تترجم إستجابة الإلكترونات للإشعاع الكهرومغناطيسي، كما يمكن وضعها كدالة معقدة  $\epsilon(K, W)$  مجهريا فهي تربط بين شعاع الحقل الكهربائي  $\vec{E}$  والتحريض الكهربائي  $\vec{D}$  في المادة الصلبة [15.16].

$$\vec{D}(K, W) = \vec{\epsilon}(K, W) \cdot \vec{E}(K, W) \quad (7. IV)$$

$\epsilon(w)$  تمثل دالة العزل المعقدة، وتكتب على النحو التالي:

$$\epsilon(w) = \epsilon_1(w) + i\epsilon_2(w) \quad (8. IV)$$

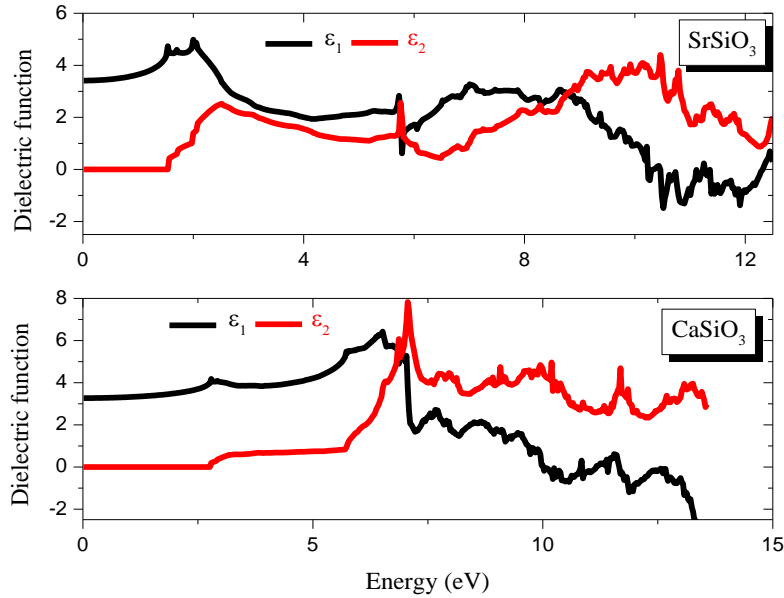
$\epsilon_2(w)$  يمثل الجزء التخيلي ويرتبط باستقطاب الوسط.

$$\epsilon_2(w) = \frac{2e^2\pi}{\Omega\epsilon_0} \sum_{k,v,c} |\langle \Psi_k^c | \vec{u} \cdot \vec{r} | \Psi_k^v \rangle|^2 \delta(E_k^c - E_k^v - \hbar w) \quad (9. IV)$$

$e$  هو شحنة الإلكترون و  $w$  تردد الفوتونات الساقطة ،  $\Omega$  حجم البلورة،  $\vec{r}$  شعاع الموضع،  $\vec{u}$  هو شعاع الوحدة الذي يحدد استقطاب الموجة الكهرومغناطيسية الساقطة،  $\Psi_k^v$  و  $\Psi_k^c$  هي وظائف الموجة لنطاق التوصيل (CB) ونطاق التكافؤ (VB) على التوالي.  $\epsilon_1(w)$  يمثل الجزء الحقيقي والذي يترجم إمتصاص المادة ويترجم حسابها من الجزء التخيلي بإستعمال تحول *Kramers-Kronig* [17.18]

$$\epsilon_1 = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\alpha} \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (10. IV)$$

يشير  $P$  إلى القيمة الأساسية للتكامل.



الشكل (4.IV): ثابت العزل الكهربائي للمركبين.

لقد قمنا برسم الجزء الحقيقي والتخيلي لوظيفة العزل الكهربائي بدلالة الطاقة إذ نلاحظ من الشكل الأجزاء الحقيقية والتخيلية نقوم بنفس السلوك النوعي نوعا ما مع بعض الإختلافات في التفاصيل، كما يمكن ملاحظة أنه بالنسبة للترددات الأصغر يكون المنحنى للمركب  $CaSiO_3$  بالنسبة للجزء الحقيقي يأخذ أعلى قيمة عند الطاقات التي تكون في حدود  $7eV$  حيث تتبع هذه الذروة ذروات أقل منها يختفي الجزء الحقيقي عن وظيفة العزل عند طاقة مقدرة ب  $10eV$  الذروة الرئيسية يتبعها تذبذب حول  $0$  ثم يصبح الطيف سالبا يتبعه تطور بطيء نحو الصفر. أما عن الجزء التخيلي نجد أن الإمتصاص يبدأ عند طاقات حوالي  $3eV$ ، يقع الحد الأقصى ويبلغ الذروة للإمتصاص عند الطاقات  $7eV$ . ونعود للمركب  $SrSiO_3$  الجزء الحقيقي عند الطاقات المنخفضة حوالي  $2eV$  تكون قيمة الإمتصاص ثابتة لتأخذ قيمة عالية نوعا ما عند طاقة قدرها  $2eV$  ثم تبدأ في تناقص وبعدها زيادة بطيئة حتى عند طاقة  $8eV$  تبلغ قيمة حدية عليا ويتبع هذا تناقص ليختفي هذا الجزء الحقيقي عند  $10eV$  وتستمر في التذبذب حول الصفر، الجزء التخيلي يبدأ المنحنى بأخذ قيمة عند الطاقة  $1.5eV$  ويزداد ببطء ليصل لقيمة معتبرة عند طاقة قدرها  $3.5eV$  وبعدها مباشرة يتناقص تدريجيا حتى يكاد ينعدم وعند طاقة  $6.5eV$  يعود من جديد ليزداد وفق هيكل متذبذب ليصل إلى الذرة عند طاقة مقدرة ب  $10.5eV$  ثم يتناقص ببطء وفق هيكل متذبذب.

#### 2.5.IV. معامل الانكسار:

يعرف معامل الإنكسار النسبة بين سرعة الضوء في الفراغ ( $C$ ) إلى سرعته في الوسط ( $v$ ) ( $n = c/v$ ) إذ تتميز سرعة إنتشار أحادي اللون في المادة كما يرتبط مباشرة بالقيمة العازلة للمادة وهو الجزء الحقيقي من معامل الانكسار  $n(w)$  [19.20]، كما يمكن مواجهة معامل الانكسار بشكلها المعقد

$$N(w) = n(w) + iK(w) \quad (9.IV)$$

مع:

$N$ : معامل الانكسار المعقد.

$n$ : الجزء الحقيقي من معامل الانكسار المعقد ويعطى بالعلاقة التالية

$$n(w) = \frac{\left( \left[ \{\varepsilon_1^2(w) + \varepsilon_2^2(w)\}^{1/2} + \varepsilon_1(w) \right]^{1/2} \right)}{\sqrt{2}} \quad (10.IV)$$

$K(w)$ : معامل الانقراض للمادة ويكتب

$$K(w) = \frac{\left( \left[ \{\varepsilon_1^2(w) + \varepsilon_2^2(w)\}^{1/2} - \varepsilon_1(w) \right]^{1/2} \right)}{\sqrt{2}} \quad (11. IV)$$

معامل الانقراض للمادة هو المعامل الذي تتميز به قدرة المادة على الإمتصاص بواسطة موجة كهرومغناطيسية ذات طول موجي معين؛ ويعرف أيضا بمعامل الخمود، كما يتم تحديد الارتباط بين دالة العزل الكهربائي ومؤشر الإنكسار المعقد من خلال (Kramer\_Kronig) [21].

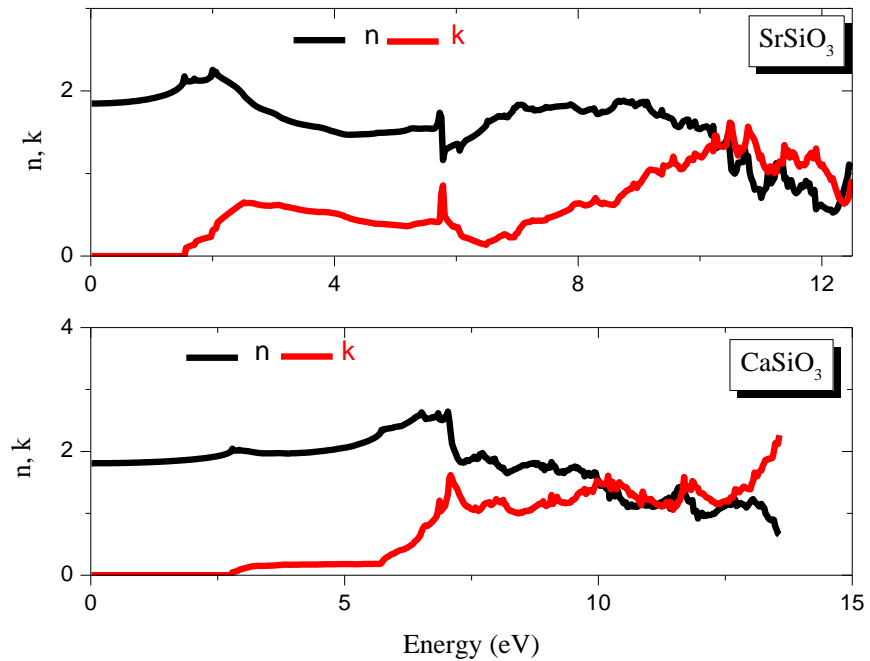
$$\varepsilon(w) = N^2 \quad (12. IV)$$

من أجل الترددات المنخفضة ( $w \approx 0$ ) تصبح العلاقة

$$n(0) = \sqrt{\varepsilon_1(0)} \quad (13. IV)$$

$$n = \sqrt{4.3} = 2.07$$

نتائج معامل الإنكسار لمركبي البيروفسكايت  $SrSiO_3$  و  $CaSiO_3$  التي تم الحصول عليها موضحة في الشكل التالي



الشكل (5.IV): معامل الإنكسار للمركبين

تحليل المنحنيين:

- بالنسبة للمركب الأول  $SrSiO_3$ : نلاحظ من مظهر المنحنى أن معامل الإنكسار للمركب تساوي بتقريب 1.8 وتأخذ أكبر قيمة عند  $2eV$  قدرها 2.2، وأصغر قيمة لها تساوي تقريبا 0.5 عند القيمة  $12.5eV$ .
- بالنسبة للمركب الثاني  $CaSiO_3$ : نلاحظ من الشكل أن معامل الإنكسار للمركب  $CaSiO_3$  يساوي بالتقريب 1.8، وتأخذ قيمة أعظمية عند  $7eV$  تساوي 2.5، وأدنى قيمة لها تساوي بالتقريب 0.6 عند القيمة  $13.5eV$ .

#### 6.IV. قائمة المراجع:

- [1] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, *Efficient linearization of the augmented plane-wave method*, *Phys. Rev. B* 64 (2001) 195134.
- [2] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, *Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material sciences*, *Comput. Phys. Commun.* 147(2002) 71.
- [3] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple*, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [4] E. Engel, S.H. Vosko, *Exact exchange-only potentials and the virial relation as microscopic criteria for generalized gradient approximations*, *Phys. Rev. B* 47(1993) 1316.
- [5] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *WIEN2K, an Augmented Plane Wave +Local orbitals Program For Calculating Crystal Properties*, Karlheinz Schwarz, Technische Universität, Wien, Austria, 2001 ISBN 3-9501031-1-2.
- [6] H.J. Monkhorst, *Special points for Brillouin-zone integrations*, J.D. Pack, *Phys. Rev. B* 13 (1976) 5188.

- [7] F. D. Murnaghan, *The Compressibility of Media under Extreme Pressures*, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 30 (1944) 244. <https://doi.org/10.1073/pnas.30.9.244>.
- [8] Xiao, W., Tan, D., Zhou, W., Liu, J., & Xu, J. (2013). Cubic perovskite polymorph of strontium metasilicate at high pressures. *American Mineralogist*, 98(11-12), 2096-2104.
- [9] Jung, D. Y., & Oganov, A. R. (2005). Ab initio study of the high-pressure behavior of CaSiO<sub>3</sub> perovskite. *Physics and Chemistry of Minerals*, 32(2), 146-153.
- [10] Caracas, R., Wentzcovitch, R., Price, G. D., & Brodholt, J. (2005). CaSiO<sub>3</sub> perovskite at lower mantle pressures. *Geophysical Research Letters*, 32(6).
- [11] O. Youb, Etude ab-Initio des propriétés structurales, électroniques magnétiques et thermodynamiques des matériaux antipérovskites, thèse de doctorat, Université de Mostaganem, 2019, Algérie.
- [12] H. Algarni, A. Gueddim, N. Bouarissa, A. Khan, H. Ziani, *Res. Phys.* 15 (2019) 102694.
- [13] M. Ouled Ali, Propriétés optoélectroniques du semi-conducteur Cu (In, Ga) Se<sub>2</sub> Appliquée aux cellules photovoltaïques, Mémoire de Magister en physique, Ecole Normale Supérieure de l'Enseignement Technologique d'Oran, Algérie, 1022.
- [14] N. Bouarissa, *Optik* 138 (2017) 263.
- [15] M. Houari, Etude des propriétés structurales, optoélectroniques et thermodynamiques des matériaux Pérovskites et Doubles Pérovskites à base d'halogènes, thèse de doctorat, Université de Mostaganem, 2019, Algérie
- [16] T. Laniri, Structures électroniques, optiques et magnétiques des composés de type Pérovskite AMnO<sub>3</sub> (A=Ca, Sr et Ba) : Etude de premier principe, mémoire de Magister, Université de Mostaganem, 2014, Algérie
- [17] M. Sahnoun, M. Zbiri, C. Daul, R. Khenata, H. Baltache, M. Driz, *Mater. Chem. Phys.* 91 (2005) 185
- [18] R. d. L. Kronig, *Josa*, 12 (1926) 547

[19] N. Bouarissa, Mater. Chem. Phys. 72 (2001) 387.

[20] S. O. Kasap, "Principles of Electronic Materials and Devices", 1nd ed., McGraw-Hill, New York, (2002).

[21] H. Riedl, R. Schoolar, Phys. Rev. 131 (1963) 2082.



## خلاصة عامة

## خلاصة:

في هذا العمل للبيروفسكايت باختصار قمنا بدراسة الخصائص الإلكترونية، البنيوية لكل من المركبين  $CaSiO_3$  و  $SrSiO_3$  بالإستعانة بطريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا مع الكمون الكامل المدمجة في برنامج Wien2k في الإطار العام لنظرية دالية الكثافة DFT، حيث كانت النتائج كالتالي:

- فيما يتعلق بثابت الشبكة  $a$  فإن النتائج بالنسبة لكلا المركبين  $CaSiO_3$  و  $SrSiO_3$  المدروسين جيدة بمقارنتها مع النتائج الأخرى.
- معامل الإنضغاطية  $B$  للمركب  $CaSiO_3$  اكبر من معامل الإنضغاطية للمركب  $SrSiO_3$  وهذا ما يوافق أن المركب  $CaSiO_3$  اكثر صلابة من المركب  $SrSiO_3$ .
- وفيما يخص معامل الإنضغاطية  $B$  والمشتقة الأولى لمعامل الإنضغاطية  $B'$  التي تم دراستها بالنسبة للمركبين  $CaSiO_3$  و  $SrSiO_3$  تتفق مع النتائج المتوفرة لأعمال أخرى وهذا ما يدل على أن النتائج جد دقيقة.

