

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

جامعة محمد بوضياف بالمسيلة



كلية: العلوم

قسم: الفيزياء

الرقم التسلسلي: .....

رقم التسجيل: D.PHM/3C/02/16

أطروحة

مقدمة لنيل شهادة

دكتوراه الطور الثالث (LMD)

شعبة: فيزياء

تخصص: فيزياء المواد

العنوان

التحولات البنيوية الكهروكيميائية في المعادن

من إعداد:

شايب ري مسعودة

تاريخ المناقشة: 2025/09/25

أمام لجنة المناقشة المكونة من السادة:

<u>الاسم واللقب</u>	<u>الرتبة العلمية</u>	<u>المؤسسة</u>	<u>الصفة</u>
سايب سليمة	أستاذ	جامعة المسيلة	رئيسا
بعجي نجيب	أستاذ	جامعة المسيلة	مشرفا و مقررا
بن حميدة محمد	أستاذ	جامعة المسيلة	ممتحنا
بوقلقول مبارك	أستاذ	جامعة سطيف	ممتحنا
كمال زنات	أستاذ	جامعة قالمة	ممتحنا

السنة الجامعية: 2026/2025

# اهداء

اللهم لك الحمد حتى ترضى وحين ترضى وبعد الرضى

وصل وسلم وبارك على سيدنا خير الانام المصطفى ﷺ

اهدي هذا العمل الى الوالدة الكريمة تقديرا لها على حرصها واملها ومتابعتها الدائمة،  
فهي مثال الام التي لا تمل و لا تكل عن شحن المهمة اللهم احفظها بحفظك و اغفر لها  
و ارحمها كما ربّنتني صغيرا.

كما اهدي هذا العمل الى الوالد الكريم لحرصه الدائم و جهده وأتمنى له دوام الصحة  
والعافية .

كما اهدي هذا العمل لكل العائلة الكريمة الاخوة و الاخوات و الأصدقاء و كل من  
ساهم في هذا العمل من قريب او بعيد و الى كل من اسعده نجاحنا .

شايب ربي مسعود ة

# شكر و تقدير

الحمد و الشكر لله أولا و اخرا ، احمده حمدا كثيرا طيبا مباركا فيه .

أتقدم بالشكر و كل الامتنان للأستاذ **بعجي نجيب** استاذ و باحث و محاضر في

جامعة محمد بوضياف المسيلة على اشرافه و متابعتة لهذا العمل و نصائحه القيمة و

صبره و جهده من اجل إتمام هذا البحث، و محاولة اثرائه بالكثير من المعارف نوعا و

كما، وهو الهدف الاسمى في البحث، و اتمنى له دوام العطاء للباحثين عن العلم و ان

يكون نبراسا منيرا لمن سعى ، و كذا فريق البحث في مخبر فيزياء المواد و تطبيقاتها

بإدارة الأستاذة **سايب سليمة** .

كما أتوجه اليها بالشكر ايضا على قبولها رئاسة لجنة مناقشة البحث .

كما أتوجه بالشكر الجزيل الى الأساتذة أعضاء لجنة الممتحنين و هم :الأستاذ

**بن حميدة محمد** . أستاذ في جامعة مسيلة ، و الأستاذ **زنانة كمال** أستاذ في جامعة

قالمة ، و الأستاذ **بوقلقول مبارك** أستاذ في جامعة سطيف على قبولهم مناقشة هذا

العمل و تقويمه لكي يكون مرجعا بحثيا مقوما للطلاب كي يستفاد منه و اضافة للغة

العربية لأنها ليست ولن تكون عائقا للعلم ابدا.

كما لا يفوتني ان أتوجه الى جميع أساتذة قسم الفيزياء منذ بداية المشوار الدراسي في

جامعة محمد بوضياف بالشكر و التقدير لهم و لكل مجهوداتهم لتحسين صورة الكلية و

الرقمي بها الى مرتبة احسن والتوفيق من الله ، و الحمد لله رب العالمين.

## المنشورات العلمية

- *Magnetic and transport properties of polar metal LiOsO<sub>3</sub> based junction*  
*M. Chaibrabia, N. Baadjia, \*, A. Boussemdelb, D. Aissatc, D. Kherifid*  
*Solid State Communications 400 (2025) 115894*  
<https://doi.org/10.1016/j.ssc.2025.115894>

# الفهرس

01	مقدمة عامة
07	المراجع
	الاطار النظري
	الفصل الأول : الخواص الكهروحيديية و المغناطيسية و تطبيقاتهما
10	1. مقدمة
11	2. عائلة البيروفسكايت
12	3. الخاصية الكهروحيديية
12	1.3 الكهروحيديية في المعادن كتحول بنيوي
13	2.3 المعدن المستقطب $\text{LiOsO}_3$
14	4. الخاصية المغناطيسية و انواعها
21	5. المواد متعددة الخواص الحديية ( Multiferroics )
21	6. تطبيقات الالكترونياات السبينية
25	المراجع
	الفصل الثاني : نظرية دالية الكثافة لوصف المادة
27	1. مقدمة
27	2. معادلة شرودنغر لنظام متعدد الاجسام و التقريبات الأساسية لحلها
31	3. نظرية دالية الكثافة
32	1.3 نظرية هوهنبارغ-كون
33	2.3 طريقة كون-شام
35	3.3 التقريبات الأساسية لدالة التبادل والارتباط
39	4.3 حل معادلات كون-شام
41	المراجع

## الفصل الثالث: الطرق الحسابية

- 44 1. مقدمة
- 45 2. نظرية بلوخ والأمواج المستوية
- 47 3. نظرية الكمون الزائف
- 51 4. الكمون الزائف بالمبادئ الأولى
- 66 5. الموجة المزادة المسقطة (Projector Augmented Wave PAW)
- 69 6. طريقة الأمواج المستوية الخطية المزادة (Linearized Augmented Plane Wave)
- 75 7. مجموعة الأساس شبه الذرية Double Zeta
- 76 8. البرامج الحسابية
- 79 المراجع

## الاطار التطبيقي

## الفصل الرابع: التفاعلات الالكترونية المؤثرة على خواص المعدن المستقطب $\text{LiOsO}_3$

- 84 مقدمة
1. الجزء الأول: دراسة في غياب تفاعل سبين-مدار
- 86 1.1. الدراسة البنيوية
- 86 1.1.1. البنية التجريبية
- 87 2.1.1. محاكاة لاستقرارية البنية
- 88 2.1. البنية الالكترونية
- 89 3.1. قيمة كمون هابر د U
- 91 4.1. تأثير الحالة المغناطيسية على كثافة الحالات
2. الجزء الثاني: تأثير سبين-مدار على خواص مركب  $\text{LiOsO}_3$
- 93 1.2. استرخاء البنية و الثوابت البلورية للبنية المسترخية
- 95 2.2. الخواص الميكانيكية
- 96 3.2. سرعة الصوت و درجة حرارة ديبياي

97	4.2. العلاقة بين البنية الالكترونية و الحالة المغناطيسية
98	5.2. الحالة المغناطيسية الأساسية للمركب
98	1.5.2. نظرية المغناطيسية غير المتوازية خطيا
109	2.5.2. تحديد الحالة المغناطيسية الاساسية
111	المراجع
	<b>الفصل الخامس: خواص النقل في المعدن المستقطب <math>\text{LiOsO}_3</math></b>
115	مقدمة
116	1. الجزء الأول: دراسة الناقلية شبه كلاسيكية
116	1.1. الناقلية الكهربائية
117	2.1. شكل سطح فيرمي
118	3.1. معامل سيباك
120	2. الجزء الثاني: دراسة الناقلية الكهربائية في وصلة
120	1.2. مقدمة
121	2.2. دالة جرين خارج التوازن
127	3.2. بناء الوصلة $\text{Cu/LiOsO}_3/\text{Cu}$
129	1.3.2. النقل للبنيتين $R3c$ و $R\bar{3}c$
130	2.3.2. النقل الكهربائي في حالة مركب ذو خاصية مغناطيسية حديدية متضادة
132	المراجع
135	خاتمة

# اختصارات

الاختصار	المصطلح الكامل (إنجليزي)	المصطلح الكامل (عربي)
<b>DFT</b>	Density Functional Theory	نظرية دالية الكثافة
<b>LDA</b>	Local Density Approximation	تقريب الكثافة الموضعية
<b>GGA</b>	Generalized Gradient Approximation	تقريب التدرج المعمم
<b>PBE</b>	Perdew-Burke-Ernzerhof functional	دالية بيرديو-بيرك-إرنزيروف
<b>FM</b>	Ferromagnetic	مغناطيسية حديدية
<b>AFM</b>	Antiferromagnetic	مغناطيسية حديدية مضادة
<b>DOS</b>	Density of States	كثافة الحالات
<b>BZ</b>	Brillouin Zone	منطقة بريلوين
<b>SOC</b>	Spin-Orbit Coupling	تفاعل السبين-المدار
<b>NEGF</b>	Non-Equilibrium Green's Function	دالة غرين خارج التوازن
<b>VASP</b>	Vienna Ab initio Simulation Package	حزمة فيينا للمحاكاة الأولية
<b>FP</b>	Full-Potential	كمون كامل
<b>LAPW</b>	Linearized Augmented Plane Wave	موجة مستوية خطية مزادة
<b>FP-LAPW</b>	Full-Potential LAPW	LAPW بكمون كامل
<b>SSG</b>	Spin Space Groups	مجموعات فضاء السبين

- الشكل 1. البنية R3c للمعدن المستقطب  $\text{LiOsO}_3$  ( ذرات الاكسجين باللون الأحمر ، الاسبزميوم باللون الرمادي 03 و الليثيوم باللون الأزرق )، تتوسط ذرة الليثيوم ذات اللون الأزرق المسافة بين ذرتي الاسبزميوم ذات اللون الرمادي في البنية  $\bar{R}3c$  ،بينما يتم كسر التناظر من الرتبة  $\bar{3}$  و ذلك بانزياح ذرة الليثيوم عن المركز كما هو مبين في الشكل، و قد لوحظ أيضا دوران في ثمانتيات الوجه التي يصنعها الاكسجين حول ذرات الاسبزميوم.
- الشكل 1.1. البنية مركزية التناظر  $\bar{R}3c$  ل  $\text{LiOsO}_3$  على اليمين، وعلى اليسار البنية لا مركزية التناظر R3c 13 نتيجة انزياح ذرة الليثيوم وفق المحور (111)، الذرات : الليثيوم ، الاسبزميوم والاكسجين مبينة باللون الأزرق ، الرمادي و الأحمر على التوالي .
- الشكل 2.1. توزع العزوم المغناطيسية في المواد ذات مغناطيسية حديدية (عزوم متوازية في نفس الاتجاه محمولة 16 على ذرات الاسبزميوم).
- الشكل 3.1. توزع العزوم المغناطيسية في المواد ذات مغناطيسية حديدية مضادة (عزوم مغناطيسية متوازية و 17 متعاكسة).
- الشكل 4.1. ثلاثة أنماط محتملة من الترتيب المغناطيسي الحديدي المضاد في مركب  $\text{LiOsO}_3$ . 19
- الشكل 5.1. توزع العزوم المغناطيسية في المواد الفيرومغناطيسية ( عزوم متوازية و متعاكسة لكنها مختلفة في 20 الشدة).
- الشكل 6.1. وصلة GMR على شكل طبقات متعددة من الحديد(مغناطيسي) والكروم (لامغناطيسي) بالتناوب، 22 طبقات الحديد باللون الأزرق و طبقات الكروم باللون الأصفر ، تبدي الوصلة اختلاف كبير في المقاومة عندما تكون مغنطة طبقتي الحديد في اتجاه واحد او متعاكسة في الاتجاه .
- الشكل 7.1. تغير المقاومة R التي تبديها المادة للتيار بتغير الزاوية التي تصنعها المغنطة مع التيار،(التيار مبين 23 باللون الأزرق و اتجاه المغنطة باللون الأحمر يصنع حاملهما الزاوية  $\theta$ ).
- الشكل 1.3. رسم تخطيطي يبين الطرق الحسابية المستعملة في حل معادلة شرودنغر و حساب الخواص الالكترونية 45 في اطار البحث .
- الشكل 2.3. التحويل من الدالة الموجية والكمون الحقيقيين(لجميع الإلكترونات)  $(V(r), \varphi(r))$  إلى نظيريهما 48 الزائفيين  $(V_{ps}(r), \varphi^{ps}(r))$  ضمن طريقة الكمون الزائف. و  $r_c$  هو نصف قطر القطع الذي يحدد منطقة القلب.
- الشكل 3.3. تمثيل تخطيطي لصيغة الأمواج المعززة بالمسقطة (PAW) التي تربط الدوال الموجية الحقيقية والزائفة. 68
- الشكل 4.3. يبين تقسيم الفضاء وفق تقريب APW لمنطقة موفين -تين MT و المنطقية البنية . 70
- الشكل 1.4. الخلية الأولية لمركب  $\text{LiOsO}_3$ ، a تمثل البنية ذات التناظر العالي  $\bar{R}3c$  و b للبنية اقل تناظرا R3c 87 ، الذرات Li،Os و O ممثلة بكرات رمادية ،الزرقاء والحمراء على التوالي. يُؤدي إزاحة ذرة Li إلى كسر التناظر العالي. اسفله البنية السداسية لبلورة  $\text{LiOsO}_3$ ، b توافق البنية مركزية التناظر ، a و c توافق بنيتين اقل تناظرا ،

- اين تتزاح ذرة الليثيوم عن مركز الخط الرابط بين ذرتي الالاسمزيوم كما تصاحبها دوران في ثنائي الوجوه المشكل من ذرات الاكسجين ، فينتج عن ذلك بنية مستقطبة.
- الشكل 2.4. الطاقة الكلية (meV) لمركب  $\text{LiOsO}_3$  خلال التحول البنيوي محسوبة بطريقة GGA، باستعمال 88 FLEUR.
- الشكل 3.4. بنية عصابة الطاقة للمركب  $\text{LiOsO}_3$  بجوار مستوى فارمي، على الاتجاهات الأكثر تناظرا .باستعمال 89 GGA+SOC .
- الشكل 4.4. التغير في قيمة كمون هابرد U و J باللونين الأسود و الأحمر على التوالي كدالة لكمون الاضطراب  $\alpha$  91 محسوب بطريقة الاستجابة الخطية .
- الشكل 5.4. كثافة الحالات لمركب  $\text{LiOsO}_3$  في الحالة لا مغناطيسية باللون الأسود والازرق للبنيتين  $R\bar{3}c$  و  $R3c$  92 على التوالي ، وفي الحالة ذات مغناطيسية حديدية مضادة ممثلة باللون الأحمر .
- الشكل 6.4. كثافة الحالات DOS للبنية المسترخية بدلالة الطاقة في المجال [2 -1.3 eV]. 98
- الشكل 7.4. يبين أربعة أمثلة على لولب سبينية مع محور دوران السبين متعامدا (المثالان العلويان) وموازيا (المثالان السفليان) لشعاع اللولب السبيني  $q$  . يُظهر لولبين بزوايا مخروطية  $\theta = \pi/2$  و  $\theta = \pi/4$  بين العزم المغناطيسي ومحور الدوران. 102
- الشكل 8.4. رسم تخطيطي لتمثيل كثافة المغناطيسية غير الخطية (non-collinear) في المنهجية الحالية. تُعامل 107 المغناطيسية كحقل شعاعي مستمر في المنطقة البينية وفي الفراغ. داخل كل غلاف مافن-تين ، يكون اتجاه المغناطيسية ثابتاً ويمكن أن يختلف فقط في المقدار .
- الشكل 9.4. طاقة استثارة العزوم المغناطيسية في الاتجاهات من  $\Gamma$  النقطة الاكثر تناظر نحو الاقل تناظر X و 110 L .
- الشكل 1.5. تبين تغيرات الناقلية الكهربائية  $\sigma$  بدلالة درجة الحرارة وفق المحورين xx و zz باللونين الأحمر و 116 الأسود على التوالي .
- الشكل 2.5. سطح فيرمي لمركب  $\text{LiOsO}_3$  في الشبكة المعكوسة، حيث يُمثل تدرج الألوان على السطح بقيم السرعة 117 الإلكترونية  $k(v)$  عند مستوى فيرمي. تشير المناطق الحمراء إلى سرعات مرتفعة تقابل تدرجات طاقة كبيرة ، بينما تمثل المناطق الزرقاء سرعات منخفضة .
- الشكل 3.5. تبين تغيرات معامل سيبالك بدلالة درجة الحرارة من 0 إلى 400 K ، النتائج المتحصل عليها باللون 119 الاحمر وفق المحور x و الأسود وفق المحور z ، بجانب النتائج المتحصل عليها تجريبيا على شكل نقاط متصلة مأخوذة من المرجع [1].
- الشكل 4.5. تمثيل تخطيطي لنظام النقل الإلكتروني وفق منهج دالة غرين خارج التوازن (NEGF) يتكون النظام من 120 جهتين ناقلتين: اليسرى واليمنى تتميزان بهاملتونيين  $H_1$  و  $H_2$  وكمون  $\mu$  ، يفصل بينهما المركب المدروس الموصوف بهاملتوني  $H_d$  ، والاختلاف في الكمون الكيميائي بين الجهتين يولد تياراً .
- الشكل 5.5. مخطط يوضح منهجية حساب التيار الكهربائي باستخدام طريقة دالة غرين خارج التوازن (NEGF) 126 المدمجة مع نظرية الكثافة الوظيفية (DFT).

- 127 الشكل 6.5. الترتيب الذري السداسي لبنية النحاس على الاتجاه (111) الناتج عن البنية المكعبة الممركزة الوجوه (FCC).
- 128 الشكل 5.7. رسم توضيحي لتحضر الجزء الفاصل  $\text{LiOsO}_3$  ، مع الحفاظ على ثوابت الشبكة  $R3c$  و تغيير الاحداثيات الذرية داخل البلورة ، تحصلنا على مجموعة من البنى التي بإمكاننا حساب النقل فيها، الأوزميوم (Os) والليثيوم (Li) والأكسجين (O) مبينة باللون الأزرق والرمادي والأحمر على التوالي.
- 128 الشكل 8.5. الوصلة ( $\text{Cu/LiOsO}_3/\text{Cu}(111)$ ) المستخدمة في حسابات النقل للبنيتين  $R3c$  و  $R\bar{3}c$ . اتجاه النقل يكون على طول المحور  $z$ . بأخذ خمس طبقات من النحاس كقطبين في الوصلة (ذرات النحاس باللون البرتقالي)، و سبع طبقات احادية من  $\text{LiOsO}_3$ ، (الأسميوم (Os) والليثيوم (Li) والأكسجين (O) باللون الأزرق والرمادي والأحمر على التوالي) .
- 129 الشكل 9.5. معامل النقل للبنيتين المركزية ( $T_{\text{Centro}}$ ) وغير المركزية ( $T_{\text{Non-Centro}}$ ) كدالة للطاقة في المجال  $[2:2 - \text{إلكترون فولت}]$  في حالة تكوين لا مغناطيسي، اللون الأحمر للبنية  $R3c$  و اللون الأسود للبنية  $R\bar{3}c$ .
- 130 الشكل 10.5. الوصلة ( $\text{Cu/LiOsO}_3/\text{Cu}(111)$ ) المستخدمة في حسابات النقل. اتجاه النقل يكون على طول المحور  $z$ ، إضافة إلى الاقتران المغناطيسي الحديدي المتضاد (Antiferromagnetic Coupling) لذرات الأوزميوم. (الذرات مبينة بنفس الألوان المعتمدة في شرح الشكل 7.5).
- 131 الشكل 11.5. معاملات النقل لوصلة  $\text{Cu/LiOsO}_3/\text{Cu}$  في البنية غير المركزية (161)، لكل من الحالة غير الممغنطة ذات 7 طبقات أحادية (باللون الأسود)، والحالة المغناطيسية الحديدية المتضادة (AFM) بنفس السماكة (باللون الأزرق)، إضافة إلى الحالة AFM المكوّنة من 13 طبقة أحادية (اللون الأخضر).

## قائمة الجداول

- 93 **الجدول 1.4.** ثوابت الشبكة للبنية المسترخية والزوايا مع وبدون أخذ SOC في الاعتبار، محسوبة في الحالة غير المغناطيسية.
- 94 **الجدول 2.4.** ثوابت الشبكة للبنية المسترخية والزوايا في وجود و في غياب SOC ، محسوبة في حالة مغناطيسية حديدية مضادة ، بالإضافة إلى الثوابت التجريبية مأخوذة من المرجع [10] .
- 95 **الجدول 3.4.** ثوابت المرونة للبنية المسترخية ثلاثية الميل  $\text{LiOsO}_3$  المسترخية مقارنةً ببنية R3c مع شد  $+5\%$  من المرجع [14] ، إضافة الى ثوابت المرونة للبنية المكعبة مأخوذة من المرجع [16].

# مقدمة عامة

## 1. مقدمة:

أكاسيد البيروفسكايت ذات الصيغة العامة  $ABO_3$  هي فئة من المواد التي تتميز بهياكل بلورية و خواص فيزيائية فريدة من نوعها، أهمها البنية المكعبة ، حيث تحتل الذرة A و B داخل هذا التركيب البلوري مواضعا معينة مشكلة عائلة كبيرة من المركبات ( تختلف حسب نوع الذرات A و B)، كما تشكل ذرات الأكسجين المحيطة بالذرة B ثمانيات اوجه (octahedra)، هذا الترتيب البلوري يكسب هذه المواد خصائص كهربائية، مغناطيسية، وضوئية مذهلة، مما يجعلها محط اهتمام كبير في مجالات البحث العلمي والتطبيقات التكنولوجية. تتنوع تطبيقات أكاسيد البيروفسكايت من الإلكترونيات وتخزين الطاقة إلى الحفازات الكيميائية والطاقة المتجددة. على سبيل المثال، تُستخدم بعض هذه المواد في الخلايا الشمسية عالية الكفاءة، بينما تُستخدم أخرى في أجهزة الاستشعار أو حتى في تخزين المعلومة.

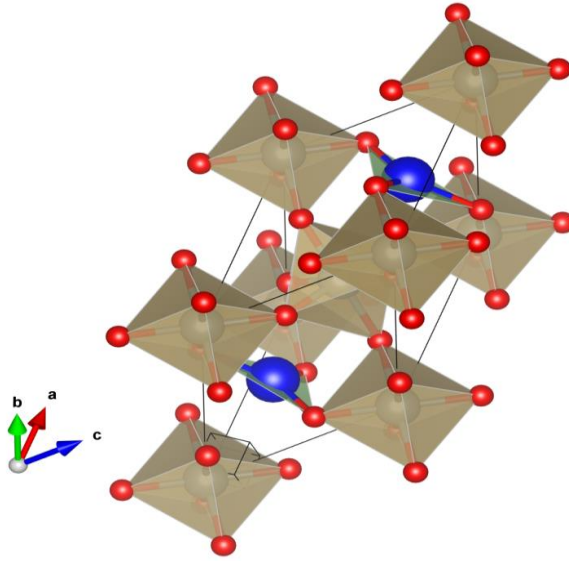
من بين الخواص المميزة لهذه المواد الخاصية الكهروحريرية، حيث يمكن لهذه المواد توليد شحنة كهربائية استجابة للإجهاد الميكانيكي (مثل الضغط أو الشد)، والعكس صحيح، فيمكن أن تتغير بنيتها عند تطبيق مجال كهربائي عليها. أي ان هذه الخصائص تعتمد بشكل كبير على البنية البلورية للمادة. لحدوث الاستقطاب الكهروحريري، يجب أن تكون البنية البلورية غير متناظرة مركزيا (Non-centrosymmetric) و عازلة، مما يسمح بتكون استقطاب كهربائي عند تطبيق إجهاد ميكانيكي. من الأمثلة الشهيرة للمواد الكهروحريرية بلورات الكوارتز والسيراميك مثل PZT (رصاص زركونات تيتانات).

على الرغم من أن المعادن عادة لا تظهر خصائص كهروحريرية بشكل طبيعي بسبب بنيتها البلورية المتناظرة، إلا أن هذا التحول لا يستبعد نظريا في المعادن، حيث تتبأ العالمان Anderson و Blount في عام 1960 بإمكانية حدوث استقطاب في المعادن، و وصفاه كتحول بنيوي أو انزياح للأيونات داخل البلورة، مما يؤدي إلى استقطاب على مستوى البلورة. أطلقوا على هذه الظاهرة اسم التحول البنيوي شبه كهروحريري (Ferroelectric-like Structural Transition) [1].

في عام 2013، قدم العالم Shi وزملاؤه أول دليل تجريبي على وجود معدن كهروحريري وهي ظاهرة نادرة تجمع بين الخصائص المعدنية (النقل الكهربائي) و خصائص مماثلة للكهروحريرية (فقد مركز التناظر) ، وهو مركب  $LiOsO_3$  . أظهر هذا المركب تحولا بنيويا من بنية بلورية مركزية التناظر ( $R\bar{3}C$ ) إلى بنية لا مركزية التناظر ( $R3c$ ) عند درجة حرارة انتقالية ( $T_s = 140 K$ ) [2].

لكن  $\text{LiOsO}_3$  يظل معدنيًا (ذو ناقلية كهربائية ضعيفة عند درجات حرارة منخفضة). أن هذا الاكتشاف فتح بابًا جديدًا في دراسة المعادن الكهروحيديية. هذا المزيج الفريد يجعل  $\text{LiOsO}_3$  مرشحًا واعدًا لتطبيقات متقدمة في الإلكترونيات والطاقة .

تم تحديد البنية البلورية لـ  $\text{LiOsO}_3$  باستخدام تقنيات مثل حيود النيوترونات (Neutron Diffraction)، حيث سمحت النتائج بتحديد الثوابت البلورية للبنيتين مركزية التناظر ( $R\bar{3}c$ ) و لا مركزية  $R3c$  (البنية  $R3c$  مبين في الشكل 1).



**الشكل 1.** البنية  $R3c$  للمعدن المستقطب  $\text{LiOsO}_3$  ( ذرات الاكسجين باللون الأحمر ، الالسيوم باللون الرمادي و الليثيوم باللون الأزرق )، تتوسط ذرة الليثيوم ذات اللون الأزرق المسافة بين ذرتي الالسيوم ذات اللون الرمادي في البنية  $R\bar{3}c$  ، بينما يتم كسر التناظر من الرتبة  $\bar{3}$  و ذلك بانزياح ذرة الليثيوم عن المركز كما هو مبين في الشكل، و قد لوحظ أيضا دوران في ثمانتيات الوجوه التي يصنعها الاكسجين حول ذرات الالسيوم.

بالإضافة الى ناقلية الضعيفة، فإن  $\text{LiOsO}_3$  يظهر سلوك مغناطيسي غير معروف. تعود هذه الخاصية (النقلية غير الاعتيادية) بشكل رئيسي إلى تفاعل الارتباط إلكترون-إلكترون ( Electron- Electron Correlation ) [3,4]. وهو ما يشكل مفارقة مثيرة للاهتمام، حيث أن مدارات  $d5$  للإلكترونات في الأوسمزيوم تتمتع بمدى كبير، مما يفترض به أن يؤدي إلى ضعف في الارتباط الإلكتروني، وهو سلوك معروف في العديد من أكاسيد عناصر  $d5$ .

التفسير الرئيسي لهذه الظاهرة يكمن في تأثير اقتران السبين-المدار (SOC) القوي المميز لهذه العناصر [5]. في التركيب البلوري لـ  $\text{LiOsO}_3$ ، حيث تكون ذرة الأوسمزيوم ( $\text{Os}^{+5}$ ) محاطة بثمانية سطوح من الأكسجين ، يؤدي مجال البلورة (Crystal Field) إلى انقسام مدارات d5 إلى مجموعتين: الثلاثية السفلية ( $t_{2g}$ ) والثنائية العليا (eg). عند أخذ تأثير اقتران السبين-المدار في الاعتبار، تخضع مدارات  $t_{2g}$  لمزيد من الانقسام إلى مدارات فعالة توصف بـ  $j_{\text{eff}}$  (L-Mapping)، حيث تنقسم إلى:

- رباعية ( $j_{\text{eff}} = 3/2$ )

- ثنائية ( $j_{\text{eff}} = 1/2$ )

نظرياً، يعتمد حجم الفجوة الطاقية الناتجة على قيمة معامل هابرد (U) المستخدم في حسابات LDA+U، ما أدى إلى تصنيفه أحياناً كشبه ناقل . الغريب في الأمر أن  $\text{LiOsO}_3$  يحافظ على سلوكه المعدني حتى في درجات الحرارة المنخفضة جداً [6,2]، مما يشير إلى آلية نقل غير تقليدية.

من الناحية المغناطيسية، تنتبأ الحسابات النظرية بتفضيل ترتيب مغناطيسي مضاد من النوع (G-type AFM) بين العزوم المغناطيسية المنسوبة لذرات الأوسمزيوم [7]. لكن الدراسات التجريبية حتى الآن لم تثبت وجود هذا الترتيب المغناطيسي قطعاً. بل تظهر قياسات القابلية المغناطيسية سلوكاً مشابهاً لقانون كوري-وايس (Curie-Weiss Law) [8]، وهو ما يميز عادة المواد ذات الخصائص الحديدية المغناطيسية، مما يشير إلى وجود مراكز مغناطيسية نشطة في النظام.

هذه النتائج المتضاربة بين الحسابات النظرية والملاحظات التجريبية تفتح مجالاً واسعاً للبحث ، وتشير إلى تعقيد غير مسبوق في الخصائص الإلكترونية والمغناطيسية لهذا المركب الفريد، مما يجعله نظاماً نموذجياً لدراسة التفاعلات بين الكمون البلوري، الارتباط الإلكتروني و تفاعل السبين-المدار في المواد، وتأثيره على النتائج الحسابية.

يهدف هذا البحث إلى دراسة الاستقرار البنوية، البنية الإلكترونية، الخصائص الكهروحرارية، النقلية، الكهروحرارية، والمغناطيسية لمركب  $\text{LiOsO}_3$ ، وفهم آليات التحول البنوي التي تؤدي إلى ظهور هذه الخصائص. وذلك باستخدام الطرق الحسابية المبنية على المبادئ الأولى (ab initio methods) التي تعتمد برمجيات معدة على أسس نظرية، ما يختصر جزءاً من متطلبات التجربة والكثير من الجهد، عكس الدراسة التجريبية التي تتطلب الكثير من الجهد والتكلفة والوقت. ومع ذلك، فإنه لا يزال يستغرق بعض الوقت في حالة المركبات المعقدة عند دراسة بعض الخواص.

قد تختلف النتائج الحسابية مع الخواص الفعلية الملاحظة تجريبياً، ما يربك البحث النظري و يجعله يعيد النظر في التقريبات المعتمدة أو إدخال تصحيحات معينة. إن القيام بتغيير في الطرق الحسابية عشوائياً لموافقة النتائج التجريبية غير مبرر احياناً ، لكن الفهم الجيد لمختلف الطرق والتقريبات يمكن من تفسير ذلك ، وكذا اختيار الطرق المناسبة .

## 2. بنية الرسالة :

اشتملت هذه الرسالة على مقدمة عامة حول البحث، تليها عدة فصول تحت اطار جزئين نظري و تطبيقي، ينقسم الجزء النظري الى ثلاثة فصول :

### الفصل الأول:

يستعرض هذا الفصل الخواص الكهرومغناطيسية ، الكهرومغناطيسية في المعادن، مع التركيز على المعدن المسقطب  $\text{LiOsO}_3$  كمثال لتحول بنيوي . ثم الجانب المغناطيسي (الترتيب المغناطيسية الرئيسية الخطية وغير الخطية (ترتيب معقد للعزوم المغناطيسية)). كما يغطي مفهوم المواد متعددة الخواص الحديدية (Multiferroics) التي تجمع بين الكهرومغناطيسية والمغناطيسية، وتطبيقاتها في الأجهزة الذكية.

### الفصل الثاني:

يقدم هذا الفصل نظرية دالية الكثافة (DFT) كأداة أساسية في فيزياء المواد المكثفة لحساب الخصائص الإلكترونية للمواد. كما يُقدم الفصل تقريبات حسابية مثل التقريب الموضعي للكثافة (LDA) ونسخته السبينية (LSDA)، التي تأخذ في الاعتبار تأثيرات السبين، بالإضافة إلى تقريب التدرج المعمم (GGA).

### الفصل الثالث:

يستعرض هذا الفصل الأساليب النظرية والحسابية المستخدمة لوصف الإلكترونات في المواد الصلبة، بداية بنظرية بلوخ، وصولاً إلى الطرق الحسابية التي تعتمد على هذه النظرية، مثل طريقة الموجة المستوية المزادة (APW)، طريقة الموجة المستوية الخطية المزادة (LAPW)، ومناقشة الكمون الكامل وشبه الكمون في الأنظمة الفيزيائية. يسلط الفصل الضوء على استخدام مجموعة أساسية (Double-Zeta DZ) التي توفر توازناً جيداً بين الدقة الحسابية والموارد المطلوبة. وأخيراً يتطرق إلى الأدوات البرمجية المستعملة في اطار هذا البحث: برنامج FLEUR و برنامج VASP لحساب الخواص الإلكترونية و البنيوية، و واجهة Smeagol المتكاملة مع حزمة SIESTA لحساب النقل الكهربائي في وصلة.

بينما يتألف الاطار التطبيقي من فصلين :

### الفصل الرابع :

يقدم هذا الفصل تحليلاً شاملاً لخصائص المعدن المستقطب  $\text{LiOsO}_3$  باستخدام النمذجة الحسابية والمقارنة التجريبية. بداية بدراسة استقرار البنية البلورية عبر نظرية دالية الكثافة (DFT)، مع تحليل عصابة الطاقة وكثافة الحالات (DOS) لتحديد الخصائص الإلكترونية. يتم تقييم تأثير كمون هابرد (U)

على الإلكترونات المرتبطة في مدارات الأوسمزيوم، والتحقق من دقة طرق LDA+U و GGA في وصف النظام. كما يغطي الفصل عملية الاسترخاء البنيوي لتحسين مواقع الذرات، مع تحديد الثوابت البلورية المثلى و دراسة تأثير تفاعل سبين-مدار و الحالة المغناطيسية على البنية .  
بينما تبرز الدراسة الميكانيكية خواص البنية البلورية ومرونتها من خلال حساب ثوابت المرونة. إضافة الى تحليل و حساب سرعة الصوت ودرجة حرارة ديباي.  
مغناطيسيا: يهتم هذا الفصل ايضا بدراسة الحالة المغناطيسية الأساسية لمركب  $\text{LiOsO}_3$  باستخدام منهجية الحسابات غير الخطية (Non-collinear).

### الفصل الخامس :

يقدم هذا الفصل تحليلاً متكاملاً لخصائص النقل المميزة لمركب  $\text{LiOsO}_3$ ، حيث يبدأ بدراسة ناقليته الكهربائية الشبه كلاسيكية و تحليل معامل سيباك. ثم يستعرض دراسة لخصائص النقل الكهربائي في وصلة  $\text{Cu} / \text{LiOsO}_3 / \text{Cu}$  باستخدام نظرية دالة غرين خارج التوازن (NEGF). بداية بمفهوم دالة غرين كأداة أساسية لوصف نظام النقل الكمومي، مع شرح منهجية بناء الوصلة في النموذج الحسابي، ثم تحليل خصائص النقل الكهربائي للبنيتين البلوريتين  $R3c$  و  $R\bar{3}c$ ، مع اعتبار الحالة لا مغناطيسية و المغناطيسية الحديدية المتضادة (Antiferromagnetic)، كما تم استكشاف تأثير مضاعفة عدد الطبقات على خصائص النقل.

ينتهي هذا العمل بخاتمة تحتوي على ملخص يشمل النتائج المتحصل عليها لكل الخواص المدروسة.

- [1] P. W. Anderson and E. I. Blount, "Symmetry Considerations on Martensitic Transformations: 'Ferroelectric' Metals?," *Physical Review Letters*, vol. 14, no. 7, pp. 217–219, 1965.
- [2] Y. Shi, Y. Guo, X. Wang, *et al.*, "A Ferroelectric-like Structural Transition in a Metal," *Nature Materials*, vol. 12, pp. 1024–1027, 2013.
- [3] S. Calder, J. G. Vale, N. A. Bogdanov, X. Liu, C. Donnerer, M. H. Upton, D. Casa, A. H. Said, M. D. Lumsden, Z. Zhao, *et al.*, "Spin–orbit-driven magnetic structure and excitation in the 5d pyrochlore  $\text{Cd}_2\text{Os}_2\text{O}_7$ ," *Nature Communications*, vol. 7, no. 1, 2016.
- [4] E. Kermarrec, C. A. Marjerrison, C. M. Thompson, D. D. Maharaj, K. Levin, S. Kroeker, G. E. Granroth, R. Flacau, Z. Yamani, J. E. Greedan, and B. D. Gaulin, "Frustrated fcc anti-ferromagnet: Structural characterization, magnetic properties, and neutron scattering studies," *Physical Review B*, vol. 91, 075133, 2015.
- [5] B. J. Kim, H. Jin, S. J. Moon, J.-Y. Kim, B.-G. Park, C. S. Leem, J. Yu, T. W. Noh, C. Kim, S.-J. Oh, J.-H. Park, V. Durairaj, G. Cao, and E. Rotenberg, "Novel Mott state induced by relativistic spin–orbit coupling," *Physical Review Letters*, vol. 101, 076402, 2008.
- [6] J.-S. Zhou, X. Li, J. M. He, J. Chen, and K. Yamaura, "Strongly correlated electrons in the ferroelectric metal," *Physical Review B*, vol. 104, 115130, 2021.
- [7] Y. Zhang, J. Gong, C. Li, L. Lin, Z. Yan, S. Dong, and J.-M. Liu, "Possible origin of the absence of magnetic order in  $\text{LiOsO}_3$ : Spin–orbit coupling controlled ground state," *Physica Status Solidi (RRL)–Rapid Research Letters*, vol. 12, no. 12, 1800396, 2018.
- [8] F. K. K. Kirschner, F. Lang, F. L. Pratt, T. Lancaster, Y. Shi, Y. Guo, A. T. Boothroyd, and S. J. Blundell, "Static and fluctuating magnetic moments in the ferroelectric metal  $\text{LiOsO}_3$ ," in *Proc. 14th Int. Conf. on Muon Spin Rotation, Relaxation and Resonance (SR2017)*, 2018, 011013.

# الوطار النظرى

# الفصل الأول :

## الخواص الكهروحديدية والمغناطيسية و تطبيقاتهما

## الفصل الأول : الخواص الكهرومغناطيسية و تطبيقاتها

### 1. مقدمة

تُعد دراسة الخواص الفيزيائية للمواد وخاصةً الكهرومغناطيسية والمغناطيسية من الركائز الأساسية في تطوير تكنولوجيا المواد المتقدمة، لا سيما في مجالات الإلكترونيات والاتصالات والطاقة. في هذا السياق، تحتل عائلة البيروفسكايت أهمية خاصة نظرًا لتنوع بنيتها وقدرتها على إظهار مجموعة من الخواص المعقدة والمتشابكة. من بين هذه الخواص، تُبرز الخاصية الكهرومغناطيسية (Ferroelectricity) التي تظهر في العوازل عادةً وتلعب دورًا جوهريًا في التطبيقات التي تعتمد على استقطاب كهربائي يمكن التحكم فيه. المثير للاهتمام أن تبدي بعض المواد المعدنية سلوكًا مشابهًا، كما هو الحال في المركب المعدني المستقطب  $\text{LiOsO}_3$  ، والذي يُعد مثالًا نادرًا يجمع بين السلوك المعدني والتحول البنيوي الذي يرافق الاستقطاب الكهربائي.

بالتوازي، تلعب الخواص المغناطيسية دورًا حاسمًا في توجيه السلوك الفيزيائي للمواد، حيث تختلف الأنماط المغناطيسية باختلاف نوع الترتيب بين العزوم المغناطيسية، مثل المغناطيسية الحديدية (Ferromagnetism)، المغناطيسية الحديدية المتضادة (Antiferromagnetism) ، وحتى المغناطيسية غير الخطية (Noncollinear magnetism) . ان الجمع بين الخواص الكهرومغناطيسية والمغناطيسية في نفس الوقت يجعل هذا النوع من المركبات ينتمي الى المواد متعددة الخواص الحديدية (Multiferroics)، حيث تمتلك هذه المواد أكثر من خاصية "حديدية" في آنٍ واحد، مما يفتح المجال لتصميم أجهزة ذكية تعتمد على التأثير المتبادل بين الحقول الكهربائية والمغناطيسية. هذا التبادل يمكن استغلاله في ما يُعرف بـ الإلكترونيات السبينية (Spintronics) ، والذي يعتمد ليس فقط على شحنة الإلكترون، بل أيضًا عزمه المغناطيسي ، كما يمكن تطوير أجهزة تعتمد على ظواهر مثل المقاومة المغناطيسية والمقاومة المغناطيسية غير متماثلة المناحي، والتي تشكل حجر الأساس في تقنيات الذاكرة الحديثة والمعالجات عالية الكفاءة.

في هذا الفصل، سنستعرض البنية البلورية لعائلة البيروفسكايت، ونفصل في الخواص الكهرومغناطيسية والمغناطيسية، ثم ننتقل إلى المواد متعددة الخواص الحديدية، لنختم بالتطبيقات التقنية المرتبطة بالإلكترونيات السبينية.

## 2. عائلة البيروفسكايت

تُعدّ عائلة البيروفسكايت إحدى أكثر البنى البلورية تنوعًا من حيث التركيب والخواص الفيزيائية، وهي تتميز بصيغة عامة من النمط  $ABX_3$ ، حيث يشغل الموقع A كاتيون كبير الحجم، و B كاتيونًا انتقالياً صغيرًا محاطًا بثمانية أيونات X عادة ما تكون أوكسجينات، تسمى عندها أكاسيد البيروفسكايت (Perovskite Oxides) و يصبح تركيبها الكيميائي العام  $ABO_3$  [1]. تعود تسمية هذه البنية تكريمًا للعالم الروسي ليف ألكساندروفيتش بيروفسكي (Lev Aleksandrovich Perovski, 1792–1856) عند اكتشاف المعدن الطبيعي "بيروفسكايت  $CaTiO_3$ " في جبال الأورال و الذي يُعد النموذج الأساسي لهذه العائلة.

تمتلك أكاسيد البيروفسكايت خصائص إلكترونية ومغناطيسية متنوعة للغاية نتيجة التفاعل القوي بين حالات التكافؤ المختلفة في الموقع B، والهندسة البلورية القابلة للتعديل. كما ان لها القدرة على استضافة مجموعة واسعة من الكاتيونات دون انهيار البنية، مما يفتح المجال أمام ضبط دقيق لخواصها الوظيفية.

ومن أبرز خواصها الانزياح الكهربائي كما هو الحال في  $BaTiO_3$  و  $PbTiO_3$ ، التحفيز الضوئي والكهروكيميائي في  $SrTiO_3$  و  $BiFeO_3$ ، الناقلية الفائقة، المغناطيسية وغيرها من الخواص. وبفضل هذه الخصائص، تُستخدم أكاسيد البيروفسكايت في مجالات عديدة مثل خلايا الوقود الصلبة (SOFC)، والخلايا الشمسية، والمواد متعددة الخصائص (Multiferroics)، وأجهزة التخزين المغناطيسي، بل وحتى في الحساسات وغيرها.

وتعتمد استقرارية بنية البيروفسكايت بشكل رئيسي على معامل التسامح المقترح من قبل غولدشميدت [1] (Goldschmidt Tolerance Factor)، والذي يُعبّر عنه بالعلاقة:

$$t = \frac{r_A + r_X}{\sqrt{2}(r_B + r_X)}$$

هي أنصاف أقطار الأيونات A و B و X، على التوالي. عندما تقع قيمة  $t$  ضمن المجال  $[0.8:1.0]$ ، فإن البنية البلورية تكون مستقرة غالبًا أو تنتمي إلى طور بيروفسكايت مثالي أو مشوه قليلاً (مثل النظام المكعب أو المعيني). أما عند الابتعاد عن هذا المجال، فغالبًا ما تُظهر المادة تحولات

طورية أو تفقد الاستقرار البنيوي. وعليه، فإن تحليل معامل التسامح يُعد أداة جيدة لتقييم إمكانية تشكّل بنية البيروفسكايت وتوقّع ثباتها البنيوي قبل إجراء الحسابات أو التجارب العملية.

### 3. الخاصية الكهروحرديدية

تحتل المواد الكهروحرديدية مكانة مهمة في عالم التكنولوجيا، إذ تنتمي إلى فئة من المواد التي تُظهر استقطاباً كهربائياً قابلاً للعكس عند تطبيق مجال كهربائي خارجي. وبما أنها عوازل كهربائية، فإنها قادرة على توليد شحنة كهربائية استجابةً للإجهاد الميكانيكي (كالضغط أو الشد)، كما يمكن أن تتغير أبعادها عند تطبيق مجال كهربائي. وبذلك يظهر ارتباط وثيق بين البنية البلورية والخواص الفيزيائية للمركب؛ إذ يتطلب حدوث الاستقطاب وجود بنية بلورية لا مركزية (أي غير متناظرة حول المركز). ومن أبرز الأمثلة على هذه المواد بلورات الكوارتز وبعض السيراميكات مثل رصاص زركونات تيتانات (PZT). لقد أحدثت هذه المواد قفزة نوعية في العديد من التطبيقات، لاسيما في أجهزة الاستشعار، ومولدات الطاقة، وممتصات الاهتزاز، إضافة إلى التطبيقات الطبية وغيرها [2].

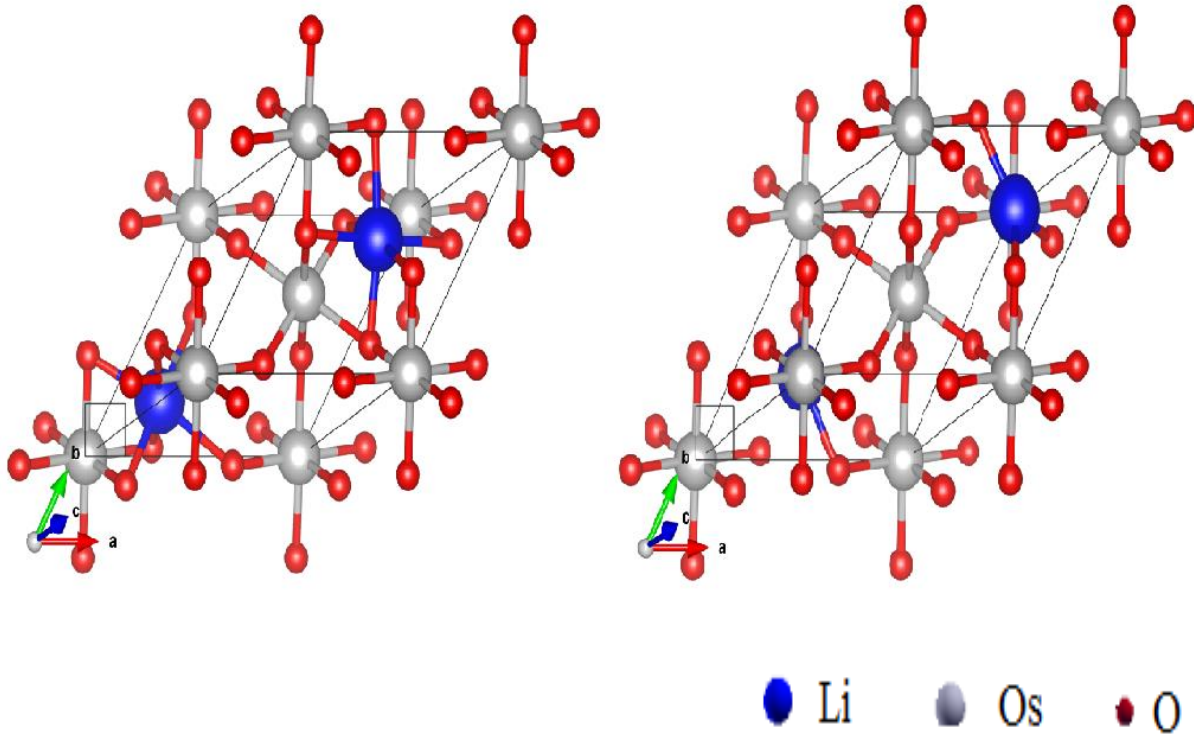
### 1.3. الكهروحرديدية في المعادن كتحول بنيوي

على الرغم من أن المعادن لا تظهر خصائص كهروحرديدية بشكل طبيعي، لأنها تمتلك بنية بلورية متناظرة تمنع ظهور هذه الخاصية، في عام 1960 تحدث العالمين Anderson و Blount على إمكانية حدوث استقطاب في المعدن وقاما بشرحه على أنه يحدث كتحول بنيوي أو انزياح للأيونات داخل البلورة، فهو استقطاب على مستوى البلورة، تم تسميته (الكهروحرديدية كتحول بنيوي) 'ferroelectric-like structural transition' [3]، ثم جاء Shi و من معه عام 2013 و قدم أول معدن كهروحردي و هو  $\text{LiOsO}_3$  و تمت تسميته بالمعدن المستقطب، حيث بين في عمله أنه معدن سيء أي أن ناقليته تبقى ضعيفة حتى في درجات الحرارة المرتفعة [4].

### 2.3 المعدن المستقطب $\text{LiOsO}_3$

$\text{LiOsO}_3$  هو مركب بيروفسكايت ذو الصيغة العامة  $\text{ABO}_3$ ، حيث A: هو أيون الليثيوم ( $\text{Li}^+$ )، B: هو أيون الأوزميوم ( $\text{Os}^{5+}$ ) و O عبارة عن الأكسجين. للتحقق باستقرارية البنية نحسب عامل التسامح  $\delta(t)$  باستخدام  $\text{LiOsO}_3$  باستخدام أنصاف أقطار الأيونات، حيث يأخذ قيمة تقارب  $t \approx 0.77$  وهي قيمة أقل من

0.8 بسبب صغر حجم أيون الليثيوم، مما قد يؤدي إلى تشوهات في البنية البلورية. هذه التشوهات يمكن أن تؤثر على الخصائص الكهربائية والمغناطيسية للمركب [5].



**الشكل 1.1.** البنية مركزية التناظر  $R\bar{3}c$  ل  $\text{LiOsO}_3$  على اليمين، وعلى اليسار البنية لا مركزية التناظر  $R3c$  نتيجة انزياح ذرة الليثيوم وفق المحور (111)، الذرات : الليثيوم ، الالسيوم والاكسجين مبنية باللون الأزرق ، الرمادي و الأحمر على التوالي .

ان العمل التجريبي الذي قام به Shi ومن معه عمل مميز و فريد من نوعه، اثبت فيه ان مركب  $\text{LiOsO}_3$  معدن ذو ناقلية سيئة و درس ناقليته بدلالة تغير درجة الحرارة في المجال 0-300 K ، و وجد ان مقاومته تتزايد بشكل سريع في المجال (0-140 K) ، ثم تستمر في الارتفاع بعد (140 K) لكن بمعدل اقل ، و حدد درجة التحول البنيوي  $T_s=140\text{K}$  من البنية لا مركزية التناظر  $R3c$  في درجات حرارة اقل من  $T_s$  الى مركزية التناظر في درجات حرارة اكبر او تساوي  $T_s$ ، و استنتج ان المركب يحافظ على معدنيته في المجال المدروس، و حدد احداثيات البنيتين بالاعتماد على (neutron diffraction) حيود النيوترونات[4] .

المجموعة الفضائية  $R\bar{3}c$  : المعروفة بالرقم 161 ذات الثوابت الشبكية:

$$a = 5.06379(5) \text{ \AA}, c = 13.2110(2) \text{ \AA}; V = 293.371(6) \text{ \AA}^3$$

المجموعة الفضائية  $R3c$  : المعروفة بالرقم 167 ذات الثوابت الشبكية:

$$a = 5.04556(5) \text{ \AA}, c = 13.2390(2) \text{ \AA}; V = 291.880(6) \text{ \AA}^3$$

كما أشار J. S. Zhou وزملائه في دراستهم التجريبية سنة 2021 حول المركب المعدني المستقطب  $LiOsO_3$ ، إلى عدد من الملاحظات المهمة التي تعكس الخصائص الفيزيائية الفريدة لهذا النظام. أظهرت نتائجهم أيضاً أن  $LiOsO_3$  يمر بتحول طوري عند درجة حرارة تقارب 140 كلفن، حيث ينتقل من طور غير مستقطب إلى طور قطبي، مما يؤكد وجود خاصية كهرومغناطيسية في نظام معدني. وقد بينت التحليلات التجريبية، مثل قياسات الحرارة النوعية والمغناطيسية، أن الإلكترونات في هذا النظام تُظهر سلوكاً شديداً الارتباط، مدعوماً بنسبة Kadowaki–Woods العالية التي تدل على تفاعلات إلكترونية قوية [6]. كما لوحظت تغيرات واضحة في آلية النقل. وتبين أن طبيعة التحول الطوري في  $LiOsO_3$  ليست انتقالاً انزياحياً مستمراً، بل من نوع "ترتيب-عشوائي"، وهو ما تم دعمه أيضاً من خلال تغيرات الناقلية الحرارية حول نقطة التحول. وأخيراً، أظهر تحليل السلوك الحرج للخواص الحرارية والكهربائية تشابهاً مع التحولات في المواد المعدنية ذات المغناطيسية الحديدية، مما يشير إلى ديناميكية معقدة تدعم وجود ترتيب مغناطيسي ما في المركب، لفهم الترتيب المغناطيسي الممكن و أشكاله ننقل إلى الخاصية المغناطيسية للمواد .

#### 4. الخاصية المغناطيسية وانواعها

تعتمد المغناطيسية في المواد بشكل أساسي على وجود إلكترونات غير زوجية (فردية) في المدارات الذرية، حيث تولد هذه الإلكترونات عزوماً مغناطيسية ناتجة عن دورانها الذاتي (spin) . ويزداد العزم المغناطيسي الكلي للمادة بازدياد عدد الإلكترونات الفردية.

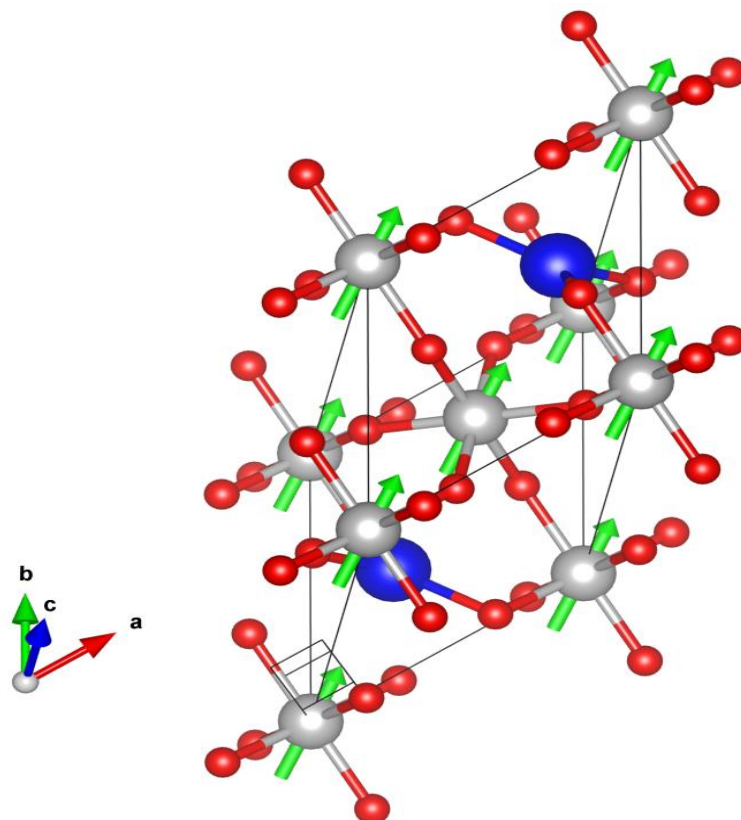
في مركب معين، يمكن أن تنشأ حالة مغناطيسية إذا كانت البنية البلورية تحتوي على ذرات ذات عزم مغناطيسي ذاتي (كما في العناصر الانتقالية ذات مدارات d جزئياً ممتلئة). كما قد تظهر مغناطيسية أيضاً في مركبات تتكون من ذرات لا تُظهر مغناطيسية في حالتها الفردية، وذلك نتيجة تفاعلات إلكترونية معقدة داخل الشبكة البلورية.

أظهرت الدراسات أن التداخل بين المدارات الإلكترونية للذرات المجاورة، خصوصًا عبر ذرة وسيطة مثل الأكسجين في الأكاسيد، يمكن أن يؤدي إلى ترتيب مغناطيسي ، وذلك اعتمادًا على هندسة المدارات والمسافة بين الأيونات المغناطيسية. يُعرف هذا النوع من التفاعل باسم تفاعل التبادل الفائق، ويلعب دورًا أساسيًا في تحديد السلوك المغناطيسي في العديد من المركبات الانتقالية.[7]

على سبيل المثال ، يظهر مركب  $SrRuO_3$  مغناطيسية حديدية نتيجة وجود عنصر الروثينيوم ( $Ru^{4+}$ )، الذي يمتلك إلكترونات غير زوجية على مستوى المدار  $d_4$ ، مما يُؤدّ عزمًا مغناطيسيًا صافيًا. أما في حالة ذرة الأسمزميوم (Os) النقية، فهي لا تُظهر سلوكًا مغناطيسيًا واضحًا ، وتوزيعها الإلكتروني غالبًا ما يؤدي إلى إلغاء العزوم المغناطيسية الذاتية للإلكترونات (هذه العزوم قد تتعاكس داخليًا فلا يظهر عزم صافي). مع ذلك، عند إدخال الأسمزميوم في تركيب بلوري من نوع البيروفسكايت ( $ABO_3$ ) ، فإن البيئة البلورية وتفاعلات الإلكترون-إلكترون (المجال البلوري أو تفكك المدارات )، إضافة إلى التفاعل مع أيونات الأكسجين، يمكن أن تؤدي إلى ظهور حالات مغناطيسية [8]. تختلف اشكال المغناطيسية حسب اتجاهات العزوم المغناطيسية من ذرة لآخرى ، من بينها :

#### 1.4. المغناطيسية الحديدية Ferromagnetic

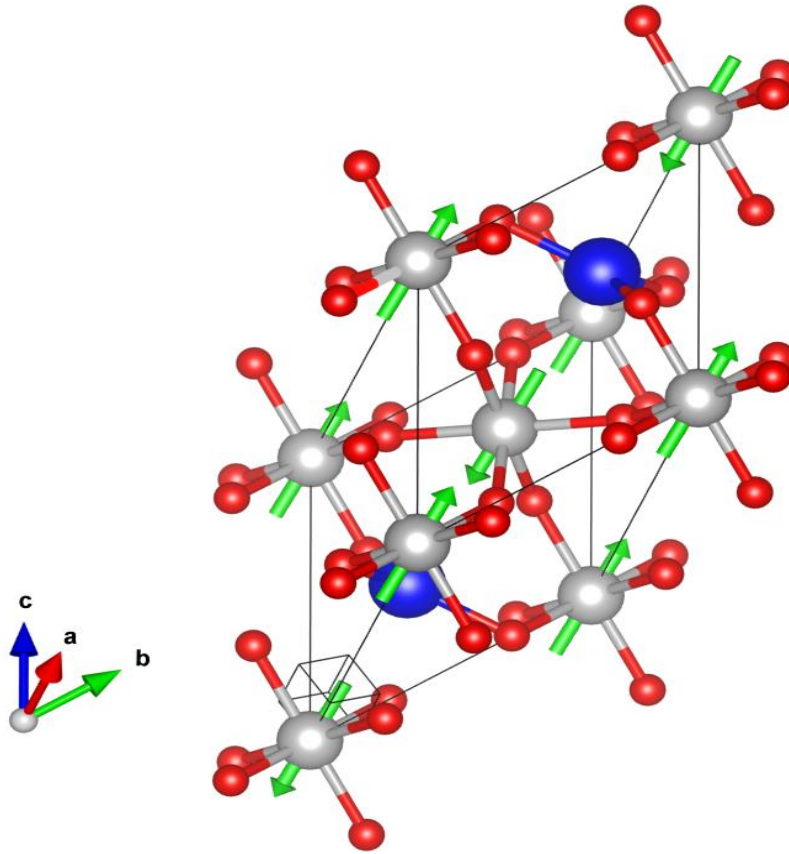
يتميز هذا النوع بترتب العزوم المغناطيسية للإلكترونات خطيًا في اتجاه واحد، مما ينتج مغناطيسية قوية حتى في غياب مجال مغناطيسي خارجي :هذا ما يحدث نتيجة التفاعلات المباشرة بين العزوم المغناطيسية للإلكترونات (تفاعل تبادلي موجب). مثال :الحديد(Fe) ، النيكل(Ni) ، والكوبالت (Co) ، قد تظهر مغناطيسية حديدية أيضا في مركبات البيروفسكايت، لتوضيح توجه العزوم المغناطيسية الموافقة للتعريف استخدمنا التركيب المعتمد لـ  $LiOsO_3$  كما هو موضح في الشكل 2.1 .



**الشكل 2.1.** توزع العزوم المغناطيسية في المواد ذات مغناطيسية حديدية (عزوم متوازية في نفس الاتجاه محمولة على ذرات الازمزيوم).

#### 2.4. المغناطيسية الحديدية المضادة Antiferromagnetic

يختلف هذا النوع من المغناطيسية الحديدية في اتجاه العزوم المغناطيسية للإلكترونات حيث تكون في اتجاهات متعاكسة (الشكل 3.1)، مما يلغي المغناطيسية الكلية. يحدث بسبب التفاعل التبادلي السالب بين العزوم المغناطيسية. مثال عن هذا أكسيد المنغنيز (MnO) ، وأكسيد النيكل (NiO). توجد مركبات من عائلة البيروفسكايت مثل  $\text{LaFeO}_3$  الذي يظهر مغناطيسية حديدية مضادة بسبب ترتيب العزوم المغناطيسية للحديد (Fe) في اتجاهات متعاكسة.



**الشكل 3.1.** توزع العزوم المغناطيسية في المواد ذات مغناطيسية حديدية مضادة (عزوم مغناطيسية متوازية و متعاكسة).

في خلية كبيرة تحوي عدد كبير من الطبقات يمكن التفصيل في انواع المغناطيسية الحديدية المضادة AFM، حيث يمكن ان تأخذ عدة اشكال تعتمد فيها على اتجاهات العزوم المغناطيسية للذرة المعتبرة بين طبقة واخرى او بين ذرة و ما جاورها، بعض انماط الترتيب المغناطيسي الحديدي المضاد في المواد الصلبة بالشرح اسفله و مبينة في الشكل 4.1:

#### 1. مغناطيسية حديدية نوع (I) A-AFM

في هذا النمط، تكون الذرات المغناطيسية في الطبقة الواحدة (أو المستوى الواحد) مرتبة بشكل مواز (أي جميع العزوم المغناطيسية في نفس الاتجاه)، بينما تكون العزوم مرتبة بشكل معاكس بين الطبقات (أي كل طبقة تعاكس الأخرى) يشبه نوعاً ما "الشطائر" من اتجاهات مغناطيسية متعاكسة.

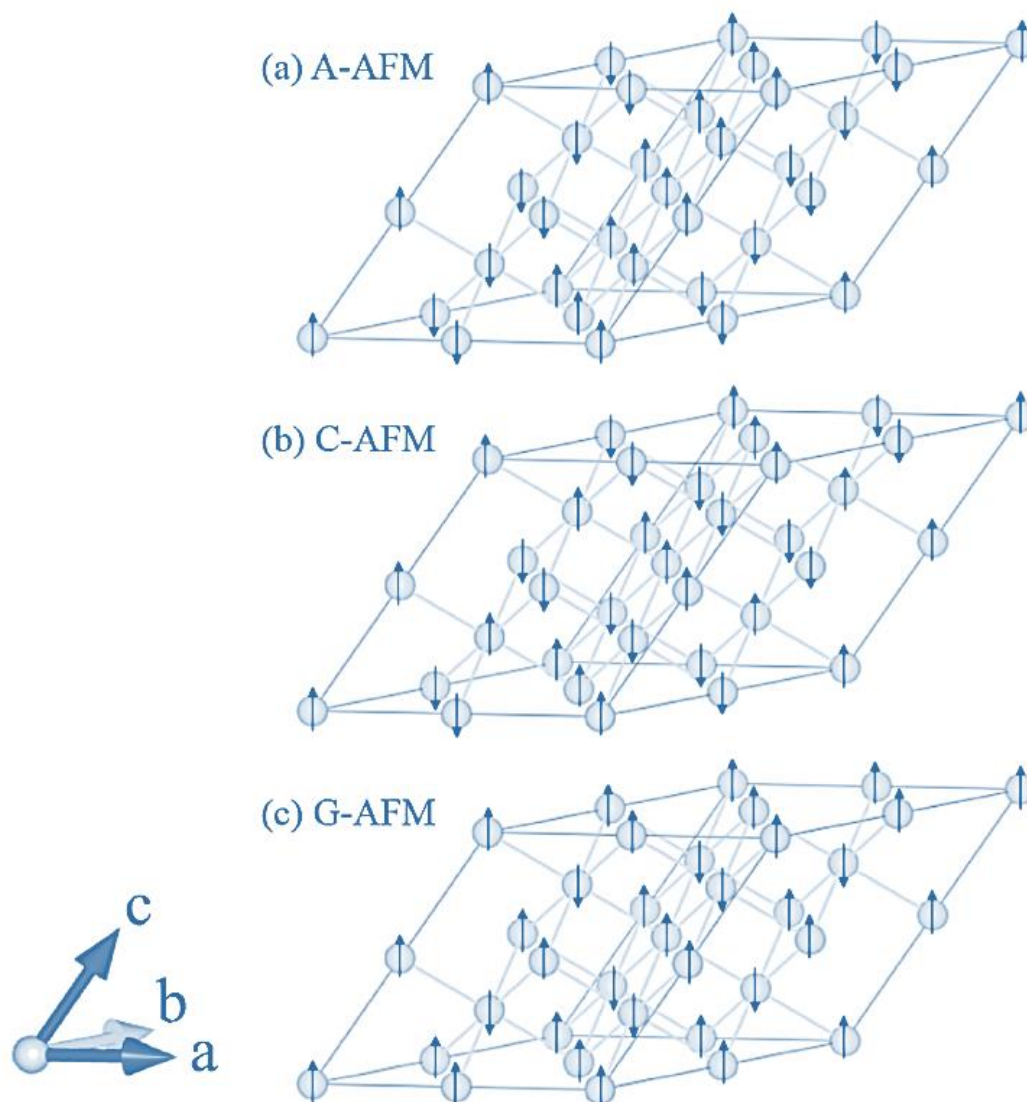
**ب. مغناطيسية حديدية نوع (س) C-AFM**

تكون الذرات على طول محور معين (مثل محور  $z$ ) موازية في اتجاه واحد، أما في الاتجاهين الآخرين ( $x$  و  $y$ )، فإن العزوم المغناطيسية تكون متعاكسة. يشبه عمود من عزوم متوازية، لكنه بجوار عمود آخر له اتجاه معاكس.

**ج. مغناطيسية حديدية نوع (ج) G-AFM**

هذا هو النمط المضاد تمامًا، حيث كل ذرة لها اتجاه مغناطيسي معاكس لجيرانها في جميع الاتجاهات. ( $x, y, z$ )

يمكن تخيله كنمط ثلاثي الأبعاد حيث لا توجد ذرتان متجاورتان لهما نفس اتجاه العزم المغناطيسي، كما هو مبين في الشكل 4.1.



الشكل 4.1. ثلاثة أنماط محتملة من الترتيب المغناطيسي الحديدي المضاد في مركب  $\text{LiOsO}_3$ .

(أ) الترتيب المغناطيسي المضاد من نوع (A-AFM) ،

(ب) الترتيب المغناطيسي المضاد من نوع (C-AFM) ،

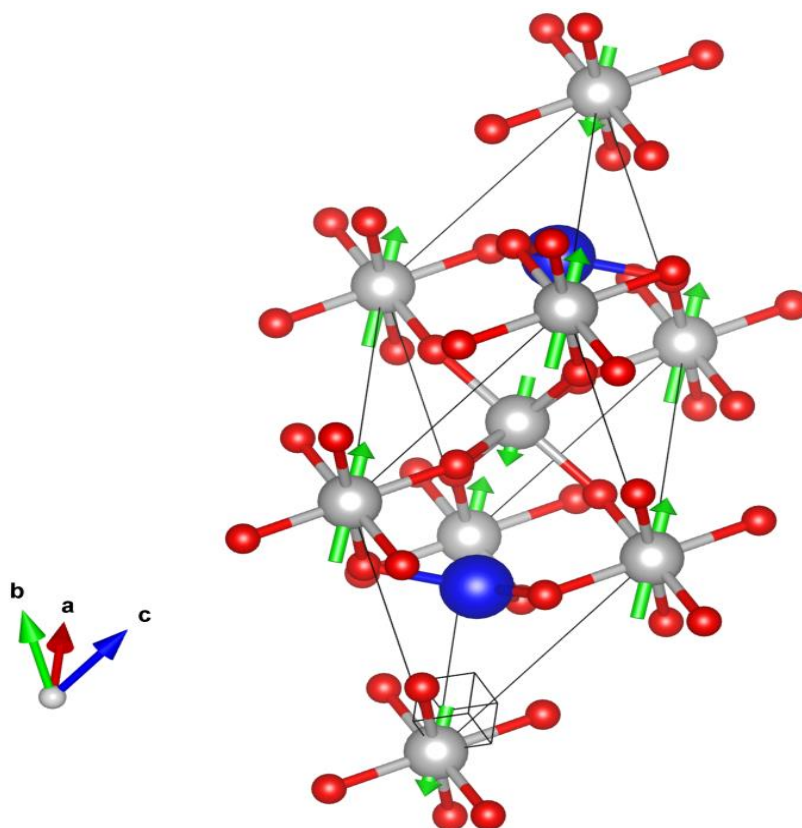
(ج) الترتيب المغناطيسي المضاد من نوع (G-AFM) في الخلية الكبيرة  $2 \times 2 \times 2$ .

تُظهر المخططات أيونات الأوزميوم (Os) فقط، وتمثل الأسهم اتجاه العزوم المغناطيسية.

### 3.4. الفيريمغناطيسية Ferrimagnetic

في هذه الحالة تترتب العزوم المغناطيسية خطياً في اتجاهات متعاكسة، ولكن مع وجود اختلاف في الشدة (الشكل 5.1)، مما ينتج مغناطيسية صافية كمحصلة كلية. يحدث بسبب التفاعل التبادلي السالب

بين أنواع مختلفة من الأيونات المغناطيسية. مثال عن هذا النوع من الترتيب : الفريت ( $Fe_3O_4$ ) اما في البيروفسكايت : مركبات مثل  $Y_3Fe_5O_{12}$  الذي يظهر مغناطيسية حديدية مضادة من هذا النوع.



الشكل 5.1. توزع العزوم المغناطيسية في المواد الفيرومغناطيسية ( عزوم متوازية و متعاكسة لكنها مختلفة في الشدة).

#### 4.4. المغناطيسية غير الخطية 'non-collinear magnetism'

يشير هذا النوع إلى سلوك مغناطيسي غير تقليدي معقد لا يتبع الشكل الخطي للمواد المغناطيسية الحديدية وقد لا تظهر بالقياس ، ما يدل على وجود اشكال مغناطيسية متعددة و مختلفة عن الترتيب السابقة ، يحدث هذا النوع من الحالات المغناطيسية بسبب التفاعلات المعقدة بين العزوم المغناطيسية أو تأثيرات مثل التداخل المداري ، حيث لا تتبع العزوم المغناطيسية توجهها معيناً بشكل خطي انما تتبع اشكالا متعددة في مناطق مختلفة من البلورة (ذات حوامل غير متوازية ) ، مثال عن ذلك بعض المركبات ذات البنية البلورية المعقدة أو التفاعلات الإلكترونية القوية. سيتم عرض مفصل لهذا النوع من الحالات المغناطيسية و اشكالها في الجزء التطبيقي 'السبينات اللولبية' .

## 5. المواد متعددة الخواص الحديدية Multiferroics

يحتوي المركب على عنصر الأوزميوم (Os)، الذي يمتلك إلكترونات d5 غير مملوءة. عادةً تكون إلكترونات d5 في مدارات غير مستقرة، مما يجعلها عرضة لتأثيرات كمومية معقدة، اين يمكن أن تؤدي إلى ظواهر مثل الترتيب المغناطيسي أو التحولات الطورية.

إذا كان  $\text{LiOsO}_3$  يظهر خصائص مغناطيسية وكهرومغناطيسية في نفس الوقت، فإنه يُصنف ضمن فئة المواد المعروفة باسم 'Multiferroics' ، بالنسبة للخاصية الكهرومغناطيسية تم اثباتها تجريبياً كتحول بنيوي بينما لم توصف الحالة المغناطيسية بشكل دقيق تجريبياً ، لكن ذلك لا يمنع وجودها بشكل أكثر تعقيداً كالحالة المغناطيسية الموضعية و غير الخطية ، اذا تم اثبات وجودها قد يمكن استغلاله في تطبيقات مهمة مثل:

1. أجهزة تخزين البيانات :حيث يمكن تخزين المعلومات في كلا البعدين الكهربائي والمغناطيسي، مما يزيد من سعة التخزين وكفاءته.
2. المستشعرات والمحولات :بسبب حساسيتها العالية للتغيرات في المجالات الكهربائية والمغناطيسية[9].

## 6. تطبيقات الإلكترونيات السبينية

تُعرف الإلكترونيات السبينية (Spintronics) بأنها فرع من فروع الإلكترونيات يعتمد على الاستفادة من الخاصية الكمومية للإلكترون المعروفة باسم اللف أو السبين. (Spin) تستغل هذه التقنية تأثير اتجاه السبين على النقل الكهربائي، مما فتح آفاقاً جديدة في عالم التكنولوجيا.

تزامن ظهور الإلكترونيات السبينية مع اكتشاف ظاهرة المقاومة المغناطيسية العملاقة (Giant-Magnetoresistance-GMR) عام 1988، على يد العالمين Albert Fert (الفيزيائي الفرنسي) و Grünberg Peter (الفيزيائي الألماني). وقد حصل الاثنان على جائزة نوبل في الفيزياء عام 2007 تقديراً لهذا الاكتشاف الذي احدث ثورة في عالم التخزين و المعلوماتية[10] .

يُعتبر الدوران خاصية أساسية للإلكترونات والجسيمات الأولية الأخرى، وهو مفهوم يجمع بين الميكانيكا الكلاسيكية والكمومية. يمكن تصور الدوران على أنه حركة الإلكترون حول نفسه، مما يمنحه كمية حركة ، فيشكل الإلكترون حقلاً مغناطيسياً حوله، ما يشبه الى حد بعيد سلوك المغناطيس.

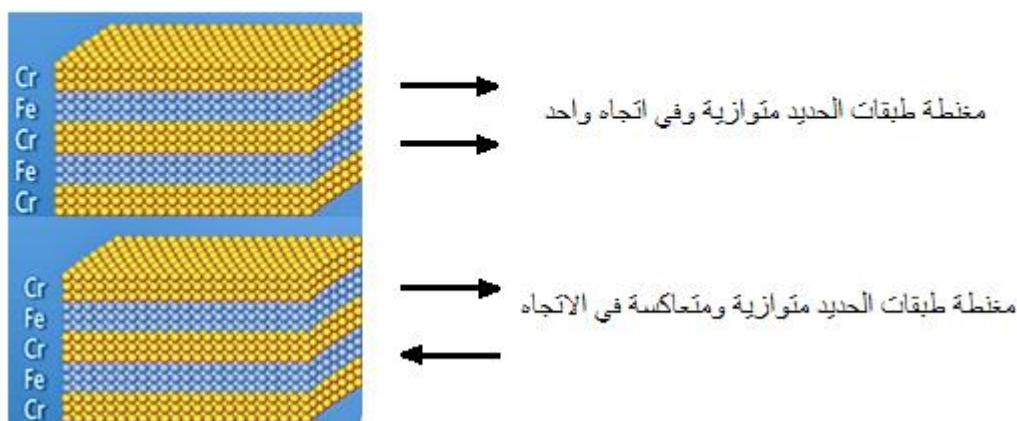
ملاحظة: اللسبين ليس فقط  $\uparrow$  (أعلى) و  $\downarrow$  (أسفل), ولكن أيضا بين الحالتين.

في عام 1997 ، تم استخدام هذه الخاصية في اول قرص صلب برأس مزدوج، وكانت بمثابة قفزة نوعية و كمية في عالم التكنولوجيا [11].

## 1.6. المقاومة المغناطيسية العملاقة (GMR)

وهي مقاومة تنشأ من وجود ترتيب مغناطيسي ما و تتغير قيمتها بتغير المغنطة ، اول مثال تطبيقي عنها المقاومة المغناطيسية العملاقة (Giant Magnetoresistance Effect ou GMR) . اكتشفت المقاومة المغناطيسية العملاقة سنة 1988، وهو تأثير كمي لوحظ في تركيب يتكون من طبقات ذات مغناطيسية حديدية (الحديد Fe) وغير مغناطيسية (الكروم Cr) تتوضع فوق بعضها بالتناوب كما هو موضح في الشكل 6.1، حيث تلعب خاصية دوران الالكترون الى اعلى او اسفل (Spin-up,down) دورا في المقاومة التي تبديها المادة ، لوحظ ان الوصلة تقوم بعملية ترشيح حساس جدا للتيار الكهربائي .

الحديد مغناطيسي و الكروم لامغناطيسي



**الشكل 6.1.** وصلة GMR على شكل طبقات متعددة من الحديد (مغناطيسي) والكروم (لامغناطيسي) بالتناوب، طبقات الحديد باللون الأزرق و طبقات الكروم باللون الأصفر ، تبدي الوصلة اختلاف كبير في المقاومة عندما تكون مغنطة طبقتي الحديد في اتجاه واحد او متعاكسة في الاتجاه.

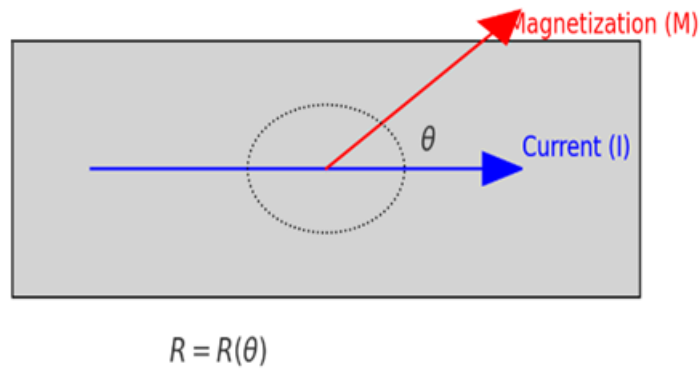
اعتمادا على ما إذا كانت مغنطة الطبقات المغناطيسية الحديدية المجاورة للطبقة العازلة متوازية و في اتجاه واحد أو متعاكسة في الاتجاه، تتغير المقاومة الكهربائية لمتعدد الطبقات . حيث تكون

المقاومة الإجمالية منخفضة نسبيا عندما تكون مغنطة طبقات الحديد في اتجاه واحد وعالية نسبيا في الحالة المتعاكسة (بين طبقة و أخرى). يمكن التحكم في اتجاه المغنطة عن طريق تطبيق مجال مغناطيسي خارجي.

يظهر التطبيق الرئيسي لـ GMR في مستشعرات المجال المغناطيسي ، والتي تستخدم لقراءة البيانات في محركات الأقراص الثابتة وأجهزة الاستشعار الحيوية والأنظمة الكهروميكانيكية الدقيقة (MEMS) وغيرها من الأجهزة. تستخدم هياكل GMR متعددة الطبقات أيضا في ذاكرة الوصول العشوائي المقاومة للمغناطيسية (MRAM) كخلايا تخزن جزءا واحدا من المعلومات.

## 2.6. المقاومة المغناطيسية غير متماثلة المناحي (AMR)

تُعد المقاومة المغناطيسية غير متماثلة المناحي (AMR) ظاهرة فيزيائية تتغير فيها المقاومة الكهربائية لمادة مغناطيسية تبعًا لتوجه المغنطة المحلي بالنسبة لاتجاه التيار الكهربائي. هذا التأثير يُعزى إلى تفاعل حركة الإلكترونات الموصلة مع ترتيب العزم المغناطيسية في المادة، مما يؤدي إلى تباين في مقاومة المادة الكهربائية بحسب الزاوية بين شعاع المغنطة والتيار (الشكل 7.1).



الشكل 7.1. تغير المقاومة R التي تبديها المادة للتيار بتغير الزاوية التي تصنعها المغنطة مع التيار، (التيار مبين باللون الأزرق و اتجاه المغنطة باللون الأحمر يصنع حاملهما الزاوية  $\theta$ ).

في سياق عملنا البحثي، من المتوقع أن يؤدي إثبات وجود حالة مغناطيسية غير تقليدية، من نوع لولبي (spin-spiral)، حيث تكون حوامل العزم المغناطيسي مختلفة الاتجاهات، إلى إكساب النظام المدروس خصائص مقاومة مغناطيسية غير متماثلة. فمثل هذه البنية المغناطيسية غير التقليدية قد تولد تغيرات موضعية في اتجاه العزم المغناطيسي تؤثر بدورها على المقاومة الكهربائية الكلية. بشكل أكثر

تفصيل، تختلف المقاومة الكهربائية للمادة عندما تكون المغنطة موجهة بالتوازي مع اتجاه التيار الكهربائي  $R_{\parallel}$ ، مقارنةً بحالتها عندما تكون المغنطة متعامدة مع التيار  $R_{\perp}$  وتُعد هذه السمة من الخصائص الجوهرية التي تميز المواد ذات البنية المغناطيسية المعقدة [12] (و قد تختلف الزاوية بينهما عن  $90^\circ$ )، مما يفتح المجال أمام استخداماتها في تقنيات الاستشعار الدقيقة.

تجدر الإشارة إلى أن تأثير AMR يُستخدم حاليًا على نطاق واسع في تطوير حساسات مغناطيسية عالية الحساسية، وذلك في تطبيقات متعددة تشمل: أنظمة تحديد المواقع في السيارات ، وأجهزة قياس الموضع في الطيران ، بالإضافة إلى الاستخدامات الطبية مثل التصوير بالرنين المغناطيسي (MRI) والتصوير الحيوي المغناطيسي (magnetoencephalography) .

تُظهر هذه الظاهرة أهمية بالغة في مجال الإلكترونيات السبينية ، حيث يجري استغلال الخصائص المغناطيسية للمادة إلى جانب خصائصها الإلكترونية لتطوير أجهزة ذات أداء عالٍ وكفاءة طاقوية أكبر.

## المراجع

- [1] M. A. Peña and J. L. G. Fierro, "Chemical structures and performance of perovskite oxides," *Chemical Reviews*, vol. 101, no. 7, pp. 1981–2018, 2001.
- [2] M. E. Lines and A. M. Glass, *Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials*. Oxford, UK: Oxford Univ. Press, 1977.
- [3] Y. Shi et al., "Polar metallic state in  $\text{LiOsO}_3$ : A new class of quantum materials," *Nat. Mater.*, vol. 12, pp. 1024–1027, 2013. doi: 10.1038/nmat3754.
- [4] P. W. Anderson and E. I. Blount, "Symmetry considerations on martensitic transformations: 'Ferroelectric' metals," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 14, no. 7, pp. 217–219, 1965. doi: 10.1103/PhysRevLett.14.217.
- [5] P. Baettig and N. A. Spaldin, "First principles study of the multiferroic properties of  $\text{LiOsO}_3$ ," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 86, no. 1, p. 012505, 2005. doi: 10.1063/1.1846152.
- [6] J.-S. Zhou, X. Li, J. M. He, J. Chen, and K. Yamaura, "Strongly correlated electrons in the ferroelectric metal  $\text{LiOsO}_3$ ," *Phys. Rev. B*, vol. 104, no. 11, p. 115130, 2021. doi: 10.1103/PhysRevB.104.115130.
- [7] P. Grünberg et al., "Layered magnetic structures: Evidence for antiferromagnetic coupling of Fe layers across Cr interlayers," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 57, no. 19, pp. 2442–2445, 1986. doi: 10.1103/PhysRevLett.57.2442.
- [8] A. Fert and P. Grünberg, "Nobel Lecture: The origin, development, and future of spintronics," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 80, no. 4, pp. 1517–1530, 2007. doi: 10.1103/RevModPhys.80.1517.
- [9] J. B. Goodenough, "Theory of the role of covalence in the perovskite-type manganites  $[\text{La}, \text{M}(\text{II})]\text{MnO}_3$ ," *Phys. Rev.*, vol. 100, no. 2, pp. 564–573, 1955. doi: 10.1103/PhysRev.100.564.
- [10] E. Dagotto, "Complexity in strongly correlated electronic systems," *Science*, vol. 309, no. 5732, pp. 257–262, 2005. doi: 10.1126/science.1107559.
- [11] Y. Tokura and N. Nagaosa, "Orbital physics in transition-metal oxides," *Science*, vol. 288, no. 5465, pp. 462–468, 2000. doi: 10.1126/science.288.5465.462.
- [12] P. Ritzinger and K. Vyborny, "Anisotropic magnetoresistance: materials, models and applications," *Royal Society Open Science*, vol. 10, no. 10, pp. 1–20, 2023, doi: 10.1098/rsos.230564.

## الفصل الثاني :

# نظرية دالية الكثافة لوصف المادة

## الفصل الثاني : نظرية دالية الكثافة لوصف المادة

### 1. مقدمة

تعتبر المادة الصلبة من المجالات المعقدة من حيث تركيبها و التفاعلات التي تحدث بين مكوناتها ، و لدراسة خواص المادة الصلبة تستعمل نظريات مبنية و مطورة باستخدام مجموعة من التقريبات و صلاحية استخدام الطرق تتغير من مادة لأخرى ، بداية بمعادلة شرودنغر و التي تصف حركية الجسيمات المكونة للذرة خصوصا والمادة عموما ، حيث نكون امام عدد  $N+NZ$  جسيمة متفاعلة على اعتبار ان كل الذرات تحتوي على الكترولونات سالبة الشحنة في حالة حركة و انوية موجبة الشحنة . تصف ميكانيك الكم الأنظمة الذرية كجسيمات متفاعلة بقوى كهربائية و طاقتها الحركية بمعادلة شرودنغر التي اثبتت نجاحها في وصف المواد و تحديد خواصها الاساسية بالاعتماد على مجموعة من التقريبات والتعديلات [1] ، في هذا الفصل سنتحدث على معادلة شرودنغر لنظام متعدد الاجسام و اهم التقريبات المعتمدة لحلها ثم سنتطرق الى دالية الكثافة كنظرية أساسية لحل هذه المعادلة [2] .

### 2. معادلة شرودنغر لنظام متعدد الاجسام و التقريبات الأساسية لحلها

#### 1.2. معادلة شرودنغر المستقلة عن الزمن

تصف ميكانيك الكم هذا النظام المتكون من الالكترولونات و الانوية بمعادلة شرودنغر الاساسية المستقلة عن الزمن بالعبارة [3] (1.2):

$$H\Psi = E\Psi \quad (1.2)$$

حيث :

$\Psi$ : دالة موجية .

$E$ : الطاقة الكلية للبلورة .

$H$ : مؤثر هاميلتونيان البلورة الذي يصف التفاعل بين الجسيمات، يحتوي الطاقة الحركية و طاقة كمون الجسيمات [4] و يعبر عنه بالعبارة (2.2):

$$H_{total} = T_e + T_n + V_{e-e} + V_{n-n} + V_{e-n} \quad (2.2)$$

حيث :

$T_e$ : الطاقة الحركية ل  $N$  الكترون، كتلة كل الكترون  $m_e$ .

$$T_e = \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2m_e} = \sum_{i=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_i \quad (3.2)$$

$T_n$ : الطاقة الحركية ل  $n$  نواة كتلتها  $M_n$ .

$$T_n = \sum_{i=1}^n \frac{P_i^2}{2M_n} = \sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2}{2M_n} \Delta_i \quad (4.2)$$

$V_{e-e}$ : التفاعل الكولمبي المتبادل الكترون-الالكترون.

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (5.2)$$

$V_{n-n}$ : التفاعل الكولمبي المتبادل نواة-نواة.

$$V_{n-n} = \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad (6.2)$$

$V_{e-n}$ : التفاعل الكولمبي المتبادل الكترون-نواة.

$$V_{e-n} = - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha, i} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (7.2)$$

$e$ : الشحنة العنصرية للالكترون.

$m_e$ : كتلة الالكترون الحر.

$M_n$ : كتلة النواة.

$Z_\alpha, Z_\beta$ : العدد الذري للنواة للنواتين  $\alpha$  و  $\beta$ .

$\vec{r}_i$ : يمثل مواضع الالكترونات حيث  $i=1 \dots N$ .

$\vec{R}_\alpha$ : يمثل مواضع الانوية حيث  $\alpha = 1 \dots n$ .

ان الحل الدقيق للمعادلة بسيط فقط لذرة الهيدروجين وأنظمة الهيدروجين. بالنسبة للأنظمة الإلكترونية المتعددة ، تحتوي المعادلة على مايقارب  $3n + 1$  متغير (  $n$  عدد الذرات، في حجم  $1 \text{ سم}^3$  من مادة صلبة بلورية يحتوي على  $10^{22}$  ذرة عددها الذري 14 تصبح معادلة تحتوي اكثر من  $10^{23}$  حد) و هو عدد كبير جدا فلا يمكن إيجاد حلول لهذا النوع من المعادلات ، لذلك من الضروري استخدام مجموعة من التقريبات للتقليل من عدد هذه المتغيرات وحل معادلة شرودنجر.

## 1.2. تقريب بورن -أوبنهايمر

تقريب بورن-أوبنهايمر ، وهو أحد أكثر التقديرات التقريبية قيمة يستخدم لحل معادلة شرودنجر لنظام أكثر تعقيدا [5]. يفصل حركة الإلكترون عن حركة النواة بناء على فكرة أن كتلة النواة أكبر من كتلة الإلكترون ( $m_n/m_p=1/1836$ ) [6].

من خلال اعتماد هذه الفرضية ، يمكن تبسيط معادلة شرودنجر بشكل كبير حيث:

$$- T_n = 0$$

$$- V_{n-n} = 0$$

يمكننا هنا تعريف هاميلتونيان جديد ، وهو هاميلتونيان للإلكترونات بالعبارة [3]:

$$H_e = T_{e-e} + V_{e-e} + V_{e-n} \quad (8.2)$$

يمكن كتابة معادلة شرودنجر من الشكل :

$$[ T_{e-e} + V_{e-e} + V_{e-n} ] \Psi_e(R, r) = E_e(r) \Psi_e(R, r) \quad (9.2)$$

$$\left[ \sum_{i=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + \frac{1}{2} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha, i} \frac{Z_{\alpha} e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} \right] \Psi = E \Psi \quad (10.2)$$

## 2.2. تقريب هارترى - فوك

تستخدم طريقة هارترى-فوك عادة لحل معادلة شرودنجر للذرات والجزيئات والبنى النانوية والمواد الصلبة ، وتعتبر نقطة انطلاق مهمة لذلك [7] ، تأخذ هذه الطريقة في الاعتبار تأثير كثافة الإلكترون في عبارة هارترى بالإضافة إلى مبدأ باولي (غير المتناظر) [8] ، وفقا لمبدأ الاستبعاد لبولي فان تبادل إلكترونين في دالة الموجة يجب أن يؤدي إلى ظهور إشارة سالبة. في حالة الأنظمة متعددة الإلكترونات ، يتحرك كل إلكترون في مجال متوسط يتم إنشاؤه بواسطة النوى والإلكترونات الأخرى. نتيجة لذلك ، تمت كتابة هاميلتونيان النظام:

$$H = \sum_{i=1}^N h(i) \quad (11.2)$$

تتكون دالة الموجة الإلكترونية التي تحل هذا الهاميلتونيان من ناتج إلكتروني أحادي:

$$\Psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^N \Psi_i(\vec{r}) \quad (12.2)$$

يتم تقليل معادلة شرودنجر مع  $N$  إلكترون إلى معادلات Schrödinger مع  $N$  مع إلكترون ، والتي تسمى معادلة هارترى:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) \right] \Psi_i(\vec{r}) = E \Psi_i(\vec{r}) \quad (13.2)$$

$V_{ext}(\vec{r})$  يمثل التفاعل التجاذبي بين الإلكترون والنوى (الجهد الكهروستاتيكي بين هذا الإلكترون والنوى)

$$V_H(\vec{r}) = \sum_j \int |\Psi_j(r')|^2 \frac{e^2}{|r-r'|} dr' \quad (14.2)$$

$V_H(\vec{r})$  : هي كمون هارترى.

نظرا لعدم قابلية تمييز الإلكترونات ولأن مبدأ الاستبعاد لبولي يمنع وجود إلكترونين في نفس الحالة الكمومية، يجب أن تكون دالة الموجة الكلية غير متناظرة عند تبادل أي إلكترونين. لضمان هذا الشرط، اقترح فوك وسلاتر عام 1929 التعبير عن دالة الموجة الكلية لذرة متعددة الإلكترونات باستخدام محدد سلاتر [2]، وهو بناء رياضي يضمن أن تكون دالة الموجة غير متناظرة تلقائياً، و تكتب دالة الموجة ل  $N$  إلكترون و لكل إلكترون دالة موجة  $\Psi(\vec{r})$  على الشكل [5]:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_1) & \dots & \Psi_n(\vec{r}_1) \\ \Psi_1(\vec{r}_2) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_n(\vec{r}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(\vec{r}_n) & \Psi_2(\vec{r}_n) & \dots & \Psi_n(\vec{r}_n) \end{vmatrix} \quad (15.2)$$

العامل  $N$ : هو عامل تقنين (Normalization Factor) يضمن أن دالة الموجة الكلية للنظام تكون مُقننة.

تبقى عبارة شرودنجر معقدة و تزداد تعقيدا بزيادة عدد الإلكترونات و الانوية ، تأخذ في الاعتبار تقريب هارترى-فوك تأثير التبادل الإلكتروني (Exchange) بسبب مبدأ لبولي للاستبعاد، لكنها تتجاهل تأثير الارتباط (Correlation) ، لذلك ليست طريقة جيدة جدا و تعطي حلا تقريبا و ليس دقيقا ، توجد طرق أخرى أكثر نجاحا و دقة مثل نظرية دالية الكثافة DFT التي سنتطرق إليها في مايلي.

### 3. نظرية دالية الكثافة

تم تطوير نظرية الكثافة الوظيفية (Density Functional Theory, DFT) بشكل أساسي من قبل هوهنبرغ وكون (Hohenberg and Kohn) في عملهم المميز عام 1964 [1]، ثم تم توسيعها وتطبيقها عملياً من قبل شام (Sham) في عام 1965. تقدم هذه النظرية إطاراً رياضياً لدراسة الأنظمة متعددة الإلكترونات دون الحاجة إلى التعامل مباشرة مع دالة الموجة متعددة الإلكترونات المعقدة [2].

الهدف الرئيسي من نظرية دالية الكثافة ليس تقديم تقريب دقيق لدالة الموجة للحالة الأساسية للنظام، بل التعبير عن الطاقة الكلية للنظام كدالة لكثافة الإلكترون (Electron Density)، وهي كمية فيزيائية أبسط من دالة الموجة. بمعنى آخر، بدلاً من الاعتماد على دالة الموجة متعددة الإلكترونات، تعتمد النظرية على فكرة أن جميع الخصائص الفيزيائية للنظام، بما في ذلك الطاقة، يمكن التعبير عنها بشكل فريد من خلال كثافة الإلكترون، وهي دالة تعتمد على ثلاثة متغيرات مكانية فقط  $(\rho(r))$ ، مقارنةً بدالة الموجة التي تعتمد على إحداثيات جميع الإلكترونات.

أحد الأسس النظرية الرئيسية لنظرية دالية الكثافة هو نظرية هوهنبرغ-كون الأولى، التي تثبت أن كثافة الإلكترون للحالة الأساسية تحدد بشكل فريد جميع الخصائص القابلة للقياس في النظام متعدد الإلكترونات. هذا يعني أن الطاقة الكلية للنظام، بالإضافة إلى الخصائص الأخرى مثل التوزيع الإلكتروني والاستجابة الكهربائية، يمكن حسابها من خلال معرفة كثافة الإلكترون فقط، دون الحاجة إلى معرفة دالة الموجة الكاملة.

بفضل هذا النهج، أصبحت نظرية دالية الكثافة أداة قوية وفعالة في دراسة الأنظمة الكمية المعقدة، مثل الجزيئات والمواد الصلبة، حيث توفر دقة جيدة بتكلفة حسابية معقولة مقارنةً بالطرق الأخرى مثل هارترى-فوك أو نظرية الاضطراب.

### 1.3. نظرية هوهنبارغ-كون (Hohenberg-Kohn)

#### 1.1.3. النظرية الأولى ل هوهنبارغ-كون:

إذا أخذنا في الاعتبار غاز الإلكترونات، فإن الكمون الخارجي  $V_{ext}(\mathbf{r})$  المؤثر على هذه الجسيمات يحدد الحالة الأرضية (الاساسية) للنظام وكثافة الشحنة الإلكترونية المقابلة  $\rho(r)$ . نتيجة لذلك، فإن جميع الكميات الفيزيائية المرتبطة بهذه الحالة، مثل الطاقة الكلية للنظام، تكون دوال للكمون الخارجي  $V_{ext}(r)$ .

كما أظهر هوهنبرغ وكون في عملهما الرائد [9]، ان هناك علاقة رياضية تقابلية بين الكمون الخارجي  $V_{ext}(r)$  وكثافة الإلكترون للحالة الأرضية  $\rho(r)$ . بمعنى آخر، يمكن التعبير عن  $V_{ext}$  كدالية لـ  $\rho(r)$  والعكس صحيح  $(\rho(r) \leftrightarrow V_{ext}(r))$ . مشكلة الأساس النظري لنظرية دالية الكثافة [9].

يُعبّر عن احتمال العثور على إلكترون واحد بين إلكترونات النظام البالغ عددها  $N$  في عنصر حجم  $dr$  متمركز عند الموضع  $r$  بالعلاقة  $\rho(r)dr$  حيث  $\rho(r)$  هي كثافة احتمال الإلكترون ، وهي تمثل عدد الإلكترونات لكل وحدة حجم عند الموضع  $r$ .

لكثافة الاحتمال  $\rho(r)$  خاصيتان مهمتان:

$$\rho(\vec{r} \rightarrow \infty) = 0$$

$$\int \rho(\vec{r})d\vec{r} = N$$

الطاقة الإجمالية للنظام في الحالة الأرضية هي أيضا دالية وحيدة وشاملة لكثافة الإلكترون ، أي:

$$E = E[\rho(\vec{r})] \quad (16.2)$$

$$\begin{aligned} E[\rho(\vec{r})] &= T_e[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \\ &= \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} + F_{HK}[\rho(\vec{r})] \end{aligned} \quad (17.2)$$

مع:

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = T_e[\rho(\vec{r})] + V_{e-e}[\rho(\vec{r})] \quad (18.2)$$

### 2.1.3. النظرية الثانية ل هوهنبارغ-كون : Hohenberg-Kohn

النظرية الثانية ل Hohenberg و Kohn هي مبدأ متغير مشابه للمبدأ المقترح في منهجية Hartree-Fock للدالية الموجية (  $\partial E(\Psi) / \partial \Psi = 0$  ) ولكن تم تطبيقها هذه المرة على دالية كثافة الإلكترون:

$$\left( \frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \right) \rho_0(\vec{r}) = 0 \quad (19.2)$$

حيث  $\rho_0(\vec{r})$  هي كثافة الإلكترون الدقيقة للحالة الأساسية للنظام.

لأي نظام إلكتروني مكون من عدد إلكترونات  $N$  وجهد خارجي  $V_{ext}$ . تصل الطاقة الإجمالية للنظام  $E[\rho(\vec{r})]$  إلى الحد الأدنى لقيمتها عندما تتوافق الكثافة مع الكثافة الدقيقة لحالة الأساسية  $\rho_0(\vec{r})$

$$\rho_0(\vec{r}) = \min E(\rho) \quad (20.2)$$

لإثبات أن الطاقة الكلية للنظام في الحالة الأساسية هي دالية لكثافة الإلكترون ، عبر هوهنبرغ وكون عن هذه الدالية  $E[\rho(\vec{r})]$  كما يلي:

$$E[\rho(\vec{r})] = F_{HK}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \quad (21.2)$$

يمثل  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$  الدالية العامة ل Hohenberg و Kohn.

اين :

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = V[\rho(\vec{r})] + T[\rho(\vec{r})] \quad (22.2)$$

حيث  $T$  هي الطاقة الحركية للإلكترونات بدون تفاعل و  $V$  هو الكمون الذي تتحرك فيه الإلكترونات.  $\rho(\vec{r})$  كثافة الإلكترون .

### 2.3. طريقة كون -شام

في عام 1965، قدم كون وشام صياغة رياضية تسمح بحساب الطاقة  $E[\rho(r)]$  باستخدام دالة موجية مكونة من محددات سلاتر [2]. يمكن التعبير عن دالة الكثافة لنظام متفاعل كمجموع الطاقة الحركية لغاز الإلكترونات غير المتفاعلة التي تتميز بنفس الكثافة كما في النظام الحقيقي [10]. يتم أخذ

الفرق بين الطاقة الحركية الحقيقية وطاقة الإلكترونات غير المتفاعلة، بالإضافة إلى الفرق بين طاقة التفاعل الحقيقية وطاقة هارتري، في الاعتبار ضمن طاقة التبادل والارتباط.

$$E_{XC}[\rho(\vec{r})] = [T_r[\rho(\vec{r})] - T_0[\rho(\vec{r})] + T_{e-e}[\rho(\vec{r})] - V_H[\rho(\vec{r})]] \quad (23.2)$$

حيث:

- $T_r[\rho(r)]$ : الطاقة الحركية لغاز الإلكترونات المتفاعلة (الحقيقية).
- $(T_0[\rho(r)])$ : الطاقة الحركية لغاز الإلكترونات غير المتفاعلة.
- $V_H$ : كمون هارتري.

يمكن التعبير عن دالة الكثافة  $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$  للنظام المتفاعل بالمعادلة التالية:

$$F_{HK}[\rho(\vec{r})] = [T_0[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + E_{XC}[\rho(\vec{r})]] \quad (24.2)$$

معادلة شرودنغر التي يجب حلها في إطار منهجية كون وشام تأخذ الشكل التالي:

$$H_{KS} \varphi_i(\vec{r}) = [-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r})] \varphi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (25.2)$$

حيث:

- $\epsilon_i$ : طاقات كون-شام.
- $V_{eff}$ : الكمون الفعال الذي يعبر عنه بالشكل:

$$V_{eff} = V_{ext} + V_H + V_{XC} \quad (26.2)$$

$$V_{eff} = V_{ext} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho_i(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d^3\vec{r}' + \frac{\partial E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \quad (27.2)$$

حل معادلات كون-شام يسمح بتحديد المدارات  $\varphi_i(r)$  التي تعيد إنتاج الكثافة الإلكترونية للنظام متعدد الإلكترونات الأصلي:

$$\rho_e(\vec{r}) = \sum_{i=1}^{N_e} |\varphi_i(\vec{r})|^2 \quad (28.2)$$

### 3.3. التقريبات الأساسية لدالة التبادل والارتباط

#### 1.3.3. تقريب الكثافة الموضعية (LDA – Local Density Approximation)

تقريب الكثافة الموضعية (LDA) [11] يُقدم طريقة لحساب طاقة التبادل والارتباط (Exchange–Correlation Energy)، حيث يُفترض أن هذه الطاقة تعتمد فقط على الكثافة الموضعية وطاقة التبادل والارتباط لكل جسيم [12]، مع افتراض أن الجسيم مغمور في غاز إلكتروني. بمعنى آخر، عند النقطة  $\vec{r}$ ، تكون طاقة التبادل والارتباط (لكل ذرة) لغاز إلكتروني متجانس، والمُشار إليها بـ  $\epsilon_{xc}(\vec{r})$ ، مساوية لطاقة التبادل والارتباط لغاز إلكتروني غير متجانس ولكن له نفس الكثافة  $\rho(\vec{r})$ . وبالتالي، تُعطى طاقة التبادل والارتباط الكلية  $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  للحجم الكلي بالعلاقة:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \epsilon_{xc}(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d^3r \quad (29.2)$$

$$\epsilon_{xc}(\vec{r}) = \epsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] \quad (30.2) \quad \text{مع:}$$

تُعتبر  $\epsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})]$  الكثافة المتجانسة لغاز الإلكترونات، والتي يمكن أن تكون ثابتة، ولكن في معظم الحالات يتم تحديدها من خلال عدة منهجيات مثل تلك التي قدمها Vosko–Wilk–Nussair (1980) [10]، (Perdew–Zunger (1981) [6]، او (Wigner (1938) وغيرهم.

يمكن اعتبار  $\epsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})]$  كمجموع مساهمتي التبادل والارتباط:

$$[\rho(\vec{r})] = \epsilon_x[\rho(\vec{r})] + \epsilon_c[\rho(\vec{r})] \epsilon_{xc}^{hom} \quad (31.2)$$

حيث  $\epsilon_x[\rho(\vec{r})]$  هي دالة طاقة التبادل لـ Dirac [10]:

$$\epsilon_x[\rho(r)] = -C_x \rho(r)^{1/3} \quad (32.2)$$

مع:

$$C_x = \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \quad (33.2)$$

وبالتالي:

$$V_x = \frac{1}{4\pi} (3\pi^2 \rho)^{1/3} \quad (34.2)$$

أما  $\epsilon_c[\rho(\vec{r})]$  فهي دالة طاقة الارتباط .

المنهجية المعتمدة في البحث:

في إطار البحث، تم اعتماد المنهجية التي قدمها Perdew و Zunger بناءً على نتائج Ceperley و Alder التي تم الحصول عليها من خلال حسابات مونت كارلو [6،7]. وبالتالي، يُعرّف متوسط نصف قطر فقاعة الإلكترون (أو ما يُعرف بمعامل الكثافة الإلكترونية) كما يلي:

$$r_s = \left( \frac{3}{4\pi\rho} \right)^{1/3} \quad (35.2)$$

حيث  $\rho$  تمثل الكثافة العددية للإلكترونات.

و نحصل على:

من أجل  $r_s < 1$ : حالة الغاز الإلكتروني عالي الكثافة عند القيم الصغيرة لـ  $r_s$  ، تكون الكثافة الإلكترونية مرتفعة، وتُعد طاقة التبادل (Exchange energy) المساهمة المهيمنة، ويُعبّر عنها بالعلاقة التقريبية:

$$V_c = 0.031 \ln(r_s) - 0.0583 + 0.0013(r_s) \ln(r_s) - 0.0084(r_s) \quad (36.2)$$

من أجل  $r_s > 1$ : حالة الغاز الإلكتروني منخفض الكثافة، في هذه الحالة تصبح طاقة الارتباط أكثر تعقيداً، ويُعبّر عنها الصيغة التقريبية:

$$V_c = -0.1423 \frac{1+1.2284\sqrt{r_s}+0.444r_s}{(1+1.0529\sqrt{r_s}+0.3334)^2} \quad (37.2)$$

مزايا نموذج Ceperley و Alder بواسطة Perdew و Zunger:

1. الدقة: توفر حل دقيق لتفاعل غاز الإلكترونات.
2. التداخل الجيد: يعطي نتائج جيدة في حدود الكثافة المنخفضة.
3. إمكانية التمديد إلى استقطاب الدوران (spin).

### 2.3.3. تقريب الكثافة الموضعية للسبين

#### (LSDA – Local Spin Density Approximation)

هو تعميم مباشر لـ LDA يتضمن اللف الإلكتروني (السبين). في هذه الحالة، تُكتب دالة التبادل والارتباط كالتالي:

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{xc}^{LSDA}(\rho(\vec{r}) \uparrow; \rho(\vec{r}) \downarrow) \rho(\vec{r}) d^3r \quad (38.2)$$

حيث:

$$\rho(\vec{r}) = \rho \uparrow(\vec{r}) + \rho \downarrow(\vec{r}) \quad (39.2)$$

$\rho \downarrow(\vec{r})$ ;  $\rho \uparrow(\vec{r})$  تمثلان كثافة الحالات الموافقة للسبين up و down على الترتيب. هذا يعني أن LSDA يُميز بين الإلكترونات ذات السبين المختلف، ويأخذ في الاعتبار حالة السبين المغناطيسية.

### 3.3.3. تقريب التدرج المعمم

#### GGA (Generalized Gradient Approximation)

تعطي نظرية LDA (تقريب الكثافة الموضعية) نتائج جيدة لنظام ذي كثافة متغيرة ببطء. ولكن، مثل أي نمذجة، تصل هذه التقريبية إلى حدودها عندما يتعلق الأمر بمعالجة الأنظمة التي تتغير كثافتها ( $\rho$ ) محلياً عبر تدرجها ( $\nabla\rho$ ). لذلك، يتم اللجوء إلى إدخال تدرج الكثافة في وصف تأثيرات التبادل والارتباط. تقريب التدرج المعمم (GGA) هو نموذج تعتمد فيه طاقة التبادل والارتباط ( $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ ) بشكل عام على كثافة الإلكترونات ويعتمد أيضاً على التغير المحلي للكثافة [13]، حيث يأخذ التدرج في الاعتبار تغير الكثافة حول كل نقطة.

تُعطى دالة التبادل والارتباط بالعلاقة:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int f_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})] d^3r \quad (40.2)$$

حيث تعتمد  $f_{xc}^{GGA}$  على الدالة المستخدمة.

من اجل ذلك تم إجراء العديد من أعمال التحديد، بما في ذلك أعمال Perdew،

و(Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE, 1996) وغيرها من الاعمال [14].

في الممارسة العملية، تعالج الدوال GGA جزء التبادل وجزء الارتباط بشكل منفصل. بعض التقريبات، مثل PW91، تصحح كلاً من التبادل والارتباط، بينما تقريبات أخرى، مثل BLYP (مزيج من دالة Becke للتبادل ودالة Lee–Yang–Parr للارتباط)، تعالج كل جزء على حدة.

في فيزياء المادة المكثفة، تُعد طريقة Perdew–Burke–Ernzerhof (PBE) غير التجريبية واحدة من أكثر الطرق استخدامًا. في هذه الطريقة:

• دالة التبادل هي:

$$E_x^{PBE}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_x^{LDA}[\rho(\vec{r})] F_x(s) d^3\vec{r} \quad (41.2)$$

$$F_x(s) = 1 + k - \frac{k}{1 + bs^2/k'}$$

$$s = \frac{|\nabla\rho|}{2k_F\rho}$$

مع :  $k = 0.804$  ,  $b = 0.21951$  ,  $k_F = (3\pi^2\rho)^{1/3}$

حيث:

دالة الارتباط هي:

$$E_c^{PBE}[\rho(\vec{r})] = \int \rho[\varepsilon_c^{LDA}[\rho(\vec{r})] + H(t)] d^3\vec{r} \quad (42.2)$$

$$H(t) = \gamma \text{Ln} \left\{ 1 + \frac{B\beta t^2}{\gamma} \left[ \frac{1 + At^2}{1 + At^2 + A^2 t^4} \right] \right\}$$

$$A = \frac{\beta}{\gamma [\exp(-\varepsilon_c^{LDA}/\gamma) - 1]}$$

$$t = \frac{|\nabla\rho|}{2k_s\rho}$$

$$.k_s = \sqrt{\frac{4k_F}{\pi}} , b = 0.66725 , \gamma = 0,31091$$

لم يتم ضبط هذه الثوابت بناءً على بيانات تجريبية، ولكن بناءً على شروط مختلفة قدمها Perdew وآخرون [6].

أدى ظهور هذه الدوال من نوع GGA إلى الاستخدام الواسع لنظرية DFT (نظرية الدالة الكثافة) في الكيمياء وفيزياء المادة المكثفة في التسعينيات. وذلك بسبب قدرتها على:

- تحسين دقة الحسابات بشكل كبير مقارنة بـ LDA، خاصة في طاقات الربط، والطاقات الكلية، والحواجز الطاقوية، والاختلافات الطاقوية بين الهياكل المختلفة.
- زيادة طول ومرونة الروابط.
- تقديم وصف أفضل للحجوم عند التوازن، ومعاملات المرونة، والخصائص المغناطيسية للمركبات.

ومع ذلك، بسبب طبيعتها الموضعية، لا تستطيع GGA معالجة الأنظمة التي تتميز بتفاعلات فان-دير-فالس المرتبطة بترابطات طويلة المدى بشكل صحيح.

في الآونة الأخيرة، تم تطوير تقريبات أخرى لتحسين دقة الحسابات ووصف الأنظمة المدروسة، مثل:

- الدوال من نوع meta-GGA، التي تعتمد على التدرج، وكثافة الإلكترونات، والمعلومات شبه الموضعية التي يوفرها لابلاس الكثافة المدارية أو كثافة الطاقة الحركية المدارية.
- الدوال الهجينة، التي تجمع بين طاقة التبادل الدقيقة من نموذج هارترى-فوك وطاقة التبادل-الارتباط من نظرية DFT.

### 4.3. حل معادلات كون-شام

معادلة شرودنغر التي يجب حلها في إطار منهج كوهن وشام هي من الشكل [2]:

$$\left[ -\frac{\hbar^2 \nabla^2}{2m_e} + V_{eff}(\vec{r}) \right] |\varphi_i(\vec{r})\rangle = \varepsilon_i |\varphi_i(\vec{r})\rangle \quad (43.2)$$

الفكرة هي عدم حل هذه المعادلة مباشرة، ولكن كتابة الدوال  $\psi_m(\vec{r})$  مسبقاً في قاعدة محدودة من الدوال الأساسية  $\varphi_p^b(\vec{r})$  وفقاً للعلاقة:

$$\psi_m(\vec{r}) = \sum_{p=1}^p C_p^m \varphi_p^b(\vec{r}) \quad (44.2)$$

حيث  $m=n \cdot \vec{k}$  ، و  $\vec{k}$  هو شعاع الذي ينتمي إلى المنطقة الأولى لبريلوين في حالة الشبكة البلورية، و  $\varphi_p^b(\vec{r})$  هي الدوال الأساسية،  $C_p^m$  هي معاملات التوسيع في سلسلة  $\psi_m(\vec{r})$  التي تقلل الطاقة الكلية. تسمح هذه المعاملات بالتعبير عن  $\psi_m(\vec{r})$  في قاعدة معينة  $\varphi_p^b(\vec{r})$ ، وبالتالي حل معادلة كوهن وشام.

لعدد محدود من  $P$ ، يتم اختيار القاعدة، وتصبح معادلة شرودنغر السابقة مشكلة قيم ذاتية:

$$\begin{bmatrix} \dots & \dots & \dots \\ \vdots & \langle \varphi_i^b | \hat{H} | \varphi_j^b \rangle - \varepsilon_m \langle \varphi_i^b | \varphi_j^b \rangle & \vdots \\ \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1^m \\ \vdots \\ C_p^m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \quad (45.2)$$

والتي يمكن كتابتها بالشكل التالي:

$$(H_{ij} - \varepsilon_m S_{ij}) C_p^m = 0 \quad (46.2)$$

حيث  $H_{ij} = \langle \varphi_i^b | \hat{H} | \varphi_j^b \rangle$  تمثل مصفوفات هاميلتون، و  $S_{ij} = \langle \varphi_i^b | \varphi_j^b \rangle$  تمثل مصفوفات التداخل، ويتم حلها في كل نقطة غير قابلة للاختزال في منطقة بريلوين.

بالنسبة للطاقة، فإن نظام المعادلات السابقة يعرض خطية. وبالتالي، تم تحويل مشكلة هاميلتونية الأجسام المتعددة إلى مشكلة قيم ذاتية  $\varepsilon_m$  ودوال ذاتية  $\psi_i^k(\vec{r})$  معروفة جيدًا في إطار نظرية هارترلي-فوك، والتي يتم حلها عادة باستخدام طرق عددية قياسية.

الى غاية هنا تم الحصول على معادلة بحلها يمكن وصف الخواص الالكترونية للمواد، الا ان حلها التحليلي الرياضي صعب نظرا لطبيعتها التكاملو تفاضلية، وبما ان الدراسة تتم على اجسام عيانية وجب علينا استغلال البنية البلورية بتطبيق نظرة بلوخ الدورية ما يسمح باختزال الفضاء الكبير للمادة الى خلية أساسية واحدة اما بالنسبة لطرق حل هذه المعادلة، فيمكن تقسيمها الى قسمين: قسم يتعلق بالكمون  $V$  وقسم يتعلق بدالة الموجة ، وهو ما سيتم عرضه في الفصل الموالي .

## المراجع:

- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Phys. Rev.*, vol. 136, no. 3B, pp. B864–B871, 1964. doi: 10.1103/PhysRev.136.B864
- [2] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Phys. Rev.*, vol. 140, no. 4A, pp. A1133–A1138, 1965. doi:10.1103/PhysRev.140.A1133
- [3] M. Born and J. R. Oppenheimer, "Zur Quantentheorie der Molekeln," *Ann. Phys.*, vol. 389, no. 20, pp. 457–484, 1927. doi: 10.1002/andp.19273892002
- [4] D. R. Hartree, "The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods," *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.*, vol. 24, no. 1, pp. 89–110, 1928. doi: 10.1017/S0305004100011919
- [5] V. Fock, "Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems," *Z. Phys.*, vol. 61, no. 1–2, pp. 126–148, 1930. doi: 10.1007/BF01340294
- [6] J. P. Perdew and A. Zunger, "Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems," *Phys. Rev. B*, vol. 23, no. 10, pp. 5048–5079, 1981. doi: 10.1103/PhysRevB.23.5048
- [7] D. M. Ceperley and B. J. Alder, "Ground state of the electron gas by a stochastic method," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 45, no. 7, pp. 566–569, 1980. doi: 10.1103/PhysRevLett.45.566
- [8] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, no. 18, pp. 3865–3868, 1996. doi: 10.1103/PhysRevLett.77.3865
- [9] A. D. Becke, "Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior," *Phys. Rev. A*, vol. 38, no. 6, pp. 3098–3100, 1988. doi: 10.1103/PhysRevA.38.3098
- [10] 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.*, vol. 58, no. 8, pp. 1200–1211, 1980. doi: 10.1139/p80-159

- 
- [11] R. G. Parr and W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules. Oxford, UK: Oxford Univ. Press, 1989.
- [12] R. M. Martin, Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods. Cambridge, UK: Cambridge Univ. Press, 2004.
- [13] R. O. Jones and O. Gunnarsson, "The density functional formalism, its applications and prospects," Rev. Mod. Phys., vol. 61, no. 3, pp. 689–746, 1989. doi: 10.1103/RevModPhys.61.689
- [14] D. Sholl and J. A. Steckel, Density Functional Theory: A Practical Introduction. Hoboken, NJ: Wiley, 2009.

# الفصل الثالث: الطرق الحسابية

## الفصل الثالث: الطرق الحسابية

### 1. مقدمة

تعتمد الدراسة القائمة على نظرية دالة الكثافة (DFT) لنظام فيزيائي على عدة معايير رئيسية في معالجة كل حد من حدود معادلة شرودنغر، بما في ذلك الطاقة الحركية، وطاقة التبادل والارتباط، بالإضافة إلى طبيعة القاعدة المستخدمة والكمون:

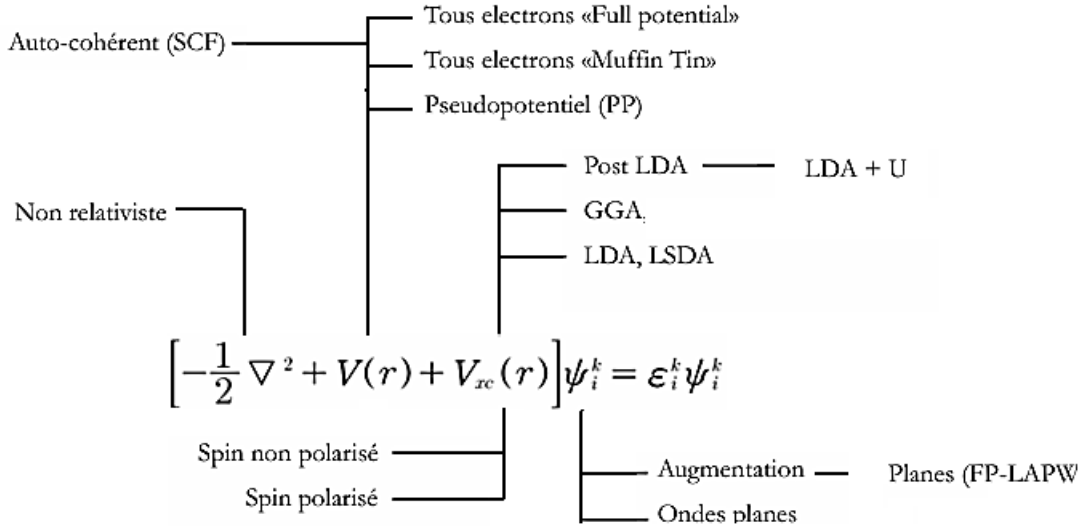
- **الطاقة الحركية:** يمكن معالجتها بطريقة غير نسبية في حالة العناصر الخفيفة، ولكن بالنسبة للأنظمة التي تحتوي على عناصر ثقيلة، فإن المعالجة النسبية تكون أكثر ملاءمة لتحقيق دقة أكبر في الحسابات [1].

- **حد التبادل والارتباط:** يتم معالجته باستخدام إحدى التقريبات المذكورة في الفصل السابق (مثل LDA، GGA، meta-GGA، إلخ). هذا الاختيار يكون مستقلاً عن الشروط الحدية، وشكل الكمون، والقاعدة المختارة [2].

- **القواعد المستخدمة:** يمكن استخدام قواعد من نوع المدارات الذرية أو المدارات الموضعية لكل من الأنظمة غير الدورية (مثل الجزيئات) والأنظمة الدورية. ومع ذلك، فإن قواعد الأمواج المستوية تكون أكثر ملاءمة للهياكل البلورية؛ حيث يتم تحديد عددها بواسطة طاقة القطع، وهو معيار رئيسي لتحقيق التقارب. تُحدد كفاءة القاعدة أيضًا من خلال قدرتها على تفضيل مناطق معينة من الفضاء عن غيرها، على سبيل المثال، من خلال كونها أكثر مرونة بالقرب من النوى. بالإضافة إلى ذلك، فإن قدرة القاعدة على حساب العناصر المصفوفية والقيم الذاتية للمؤثرات، وإمكانية تحسينها بإضافة وظائف من نفس النوع بشكل اعتباطي، تحدد دقتها.

- **معالجة الكمون:** ترتبط معالجة الكمون باختيار القاعدة؛ على سبيل المثال، تُستخدم قاعدة الأمواج المستوية النقية بالتزامن مع شبه الكمون. وبالمثل، تُستخدم قاعدة الأمواج المستوية المزدادة عادةً في معالجة جميع الإلكترونات مع تطبيق الشروط الحدية الدورية [1].

فيما يلي، نقدم وصفًا تخطيطيًا (الشكل 1.3) للخيارات الرئيسية المستعملة في إطار نظرية دالة الكثافة لحساب خواص المركب انطلاقًا من معادلة شرودنغر.



الشكل 1.3. رسم تخطيطي يبين الطرق الحسابية المستعملة في حل معادلة شرودنغر و حساب الخواص الالكترونية في اطار البحث .

## 2. نظرية بلوخ والأمواج المستوية

في الشبكة البلورية، تكون الذرات مرتبة بشكل دوري منتظم (يتكرر بانتظام في جميع اتجاهات الفضاء)، مما يمنحها عددًا من التناظرات التي تسمح بتمثيل وسط لانهائي بعدد صغير من المكونات باستخدام الفضاء المعكوس. ان دورية الشبكة البلورية يسمح بنمذجة المادة الصلبة باستخدام خلية وحدة أساسية فقط، حيث يتم الحصول على الخصائص الكلية من خلال دورية الكميات الفيزيائية [3].

دورية الكمون  $V(\vec{r})$  المؤثر على الإلكترونات في النظام يعبر عنها بالعلاقة:

$$V(\vec{r} + \vec{R}) = V(\vec{r}) \quad (1.3)$$

حيث  $\vec{R} = n_1 \vec{R}_1 + n_2 \vec{R}_2 + n_3 \vec{R}_3$  هو شعاع انتقال في الشبكة المباشرة، وهو عبارة عن مجموعة خطية صحيحة من الاشعة الوحودية التي تحدد دورية الشبكة في الاتجاهات الثلاثة للفضاء. نتيجة لذلك، يتميز الهاملتونيان الإلكتروني الكلي وجميع الكميات الفيزيائية التي تصف النظام الدوري بالثبوت عند الانتقال في الشبكة.

بناءً على هذه الدورية، تنص نظرية بلوخ على أن أي دالة ذاتية للهاملتونيان هي نتاج موجة مستوية

ودالة دورية  $u_i$  لها نفس دورية الكمون البلوري [4]:

$$\varphi_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r})e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (2.3)$$

حيث  $k$  هو شعاع الموجة في المنطقة الأولى من بريلوين (ZB) للكمون الدوري. يمكن بعد ذلك تحليل الدالة  $u_i$  باستخدام تحويل فورييه على أساس الأمواج المستوية ذات شعاع الموجة  $\vec{G}$  المحدد بالعلاقة  $\vec{R}\vec{G} = 2\pi l$  (حيث  $l$  عدد صحيح) في الفضاء المعكوس:

$$\vec{G} = m_1\vec{G}_1 + m_2\vec{G}_2 + m_3\vec{G}_3 \quad (3.3)$$

$$\vec{G}_i\vec{R}_j = 2\pi\delta_{ij} \quad (4.3)$$

$$u_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_i e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (5.3)$$

مما يسمح بكتابة الدالة الموجية كمجموع للأمواج المستوية:

$$\varphi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_i e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} \quad (6.3)$$

التحديات العملية:

نظرياً، يمكن حل معادلات كوهن وشام باستخدام هذا التحليل. عملياً، هناك تحديات:

- منها وجود عدد لا نهائي من الأشعة  $\vec{G}$ ، يتم تحديد عدد الأمواج المستوية اللازمة لوصف الدالة الموجية باستخدام طاقة قطع  $E_{cut}$ ، والتي تحد من الأساس  $\vec{G} + \vec{k}$  إلى الأمواج المستوية التي تحقق:

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{k} + \vec{G}|^2 < E_{cut} \quad (7.3)$$

حيث  $m$  هي كتلة الإلكترون.

يمكن تحسين الدقة عن طريق زيادة  $E_{cut}$ ، لكن ذلك يزيد من التكلفة الحسابية.

- تحديد نقاط  $k$ : يتم حل هذه المشكلة عن طريق تقسيم منطقة بريلوين إلى شبكة من النقاط  $k$ ، مع افتراض أن تطور عصابة الطاقة بين نقطتين  $k$  متتاليتين يكون مستمراً. توجد عدة طرق لتوليد شبكات نقاط  $k$ ، مثل طريقة Chadi و Cohen وطريقة Monkhorst-Pack التي نستخدمها [5،6].

الأمواج المستوية مفيدة لأنها تسمح باستخدام تحويلات فورييه السريعة بكفاءة عالية، وتصف الفضاء بشكل منتظم مما يسهل التحكم في نتائج الحسابات الفيزيائية. كما تتيح حساب القوى على الذرات

بسهولة لأنها لا تعتمد على مواقع الذرات ولا تميز بين المناطق ذات الكثافة الإلكترونية العالية والمنخفضة، لكن عدد الأمواج المطلوبة يزداد بسرعة مع تركيز النظام المدروس مما يجعل استخدامها غير فعال في هذه الحالة.

### 3. نظرية الكمون الزائف

#### 1.3.1. تقريب الكمون الزائف

تتحكم إلكترونات التكافؤ (الإلكترونات الخارجية) في معظم الخصائص الكيميائية والفيزيائية للمواد الصلبة أو الجزيئات، وهي الإلكترونات التابعة للذرات المكونة لها. أما الإلكترونات العميقة، المعروفة باسم إلكترونات القلب، فإنها لا تشارك في الروابط الكيميائية، مما يسمح بدمجها مع النواة لتكوين أيونات صلبة. ولهذا السبب، يتم اعتبارها «مجمدة» في ترتيبها الذري، وهي ما يُعرف عادةً باسم «تقريب القلب المجمد» (Frozen Core Approximation).

نظرًا لعدم مشاركة إلكترونات القلب بشكل مباشر في تماسك النظام ككل، فإن وصفها بشكل صريح يصبح غير ضروري، لأنه يمكن، كخطوة أولى في التقريب، اعتبارها في حالتها القاعدية، كما هو الحال في الذرة المعزولة. بالإضافة إلى ذلك، فإن هذه الإلكترونات القريبة من النواة تُوصف بدوال موجية ذات تغيرات حادة وكبيرة في السعة، مما يتطلب استخدام عدد كبير من الموجات المستوية لوصفها بدقة، وهو ما يزيد من حجم قاعدة الحسابات وبالتالي من وقت المعالجة.

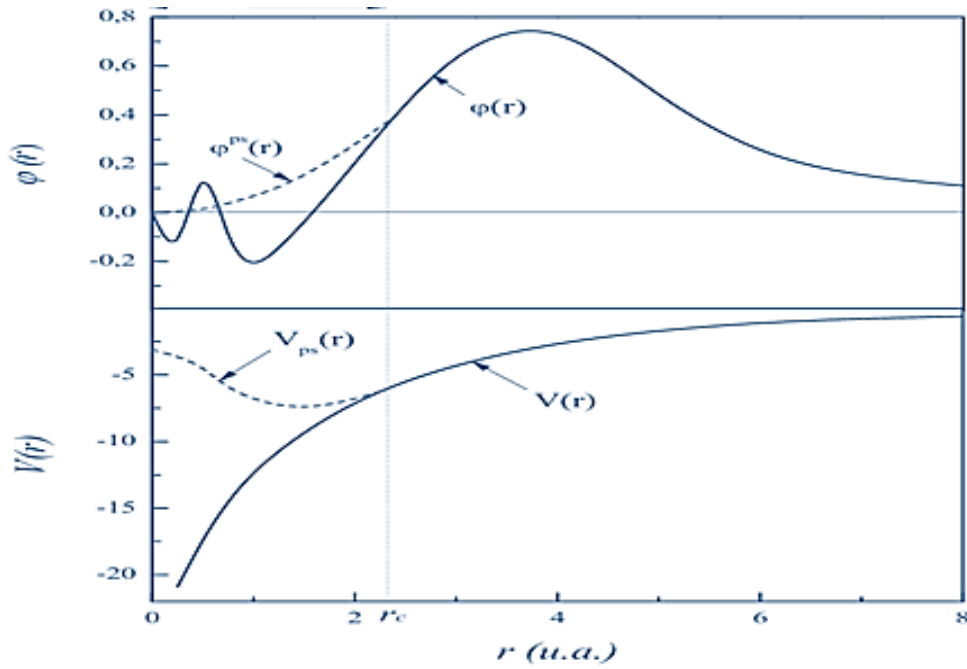
تقوم تقنية «الكمون الزائف» (Pseudopotential Approximation) على اعتبار أن إلكترونات التكافؤ تتفاعل مع كمون ناتج عن النواة وإلكترونات القلب معًا. تُعرّف منطقة القلب، التي تحتوي على عدد متفاوت من الإلكترونات، أثناء بناء الكمون الزائف، بواسطة «نصف قطر القطع». كلما كان نصف القطر أصغر، زادت دقة التوافق بين الكمون الزائف والكمون الحقيقي، ولكن هذا يتطلب عددًا أكبر من الموجات المستوية لوصف النظام بدقة. أما إذا استخدم نصف قطر قطع أكبر، فسُوصف الدالة الموجية التقريبية بعدد أقل من الموجات المستوية، ما يسمح بتقارب أسرع ونعومة في منطقة القلب ويُطلق عليه في هذه الحالة «كمون زائف ناعم» (soft pseudopotential) [1،7].

بما أن جميع الدوال الشعاعية تكون مجمدة حتى نصف قطر القطع بما في ذلك تلك الخاصة بالإلكترونات التكافؤ التي تُعالج بشكل صريح فإن هذه الوظائف قد لا تتكيف دائمًا مع بيئة الذرة.

في الأنظمة ذات الكثافة العالية، قد يتطلب الأمر استخدام كمون زائف أكثر «صلابة» بنصف قطر قطع أصغر. خارج منطقة القلب، حيث يعمل الكمون الزائف على إلكترونات التكافؤ بنفس طريقة عمل الكمون الحقيقي (انظر الشكل 1).

تعتمد «قابلية النقل» (Transferability) للكمون الزائف أي قدرته على الحفاظ على فعاليته عند استخدامه في نطاق واسع من الأنظمة (فهي تختلف من نظام إلى آخر) بشكل رئيسي على مدى تأثير البيئة المحيطة على حالات إلكترونات القلب، وهي بالتالي خاضعة لاختيار نصف قطر القطع. ولذلك، يمكن توليد كمون زائف في حالة بسيطة وسهلة الحساب، مثل الذرة المعزولة، ثم نقله إلى حالات أكثر تعقيداً مثل الجزيئات أو المواد الصلبة أو الأسطح.

يسمح استخدام الكمون الزائف إذاً بتقليل عدد الإلكترونات التي يجب أخذها في الاعتبار أثناء الحساب، وأيضاً تقليل عدد الموجات المستوية اللازمة لوصف الدوال الموجية في المواد الصلبة.



**الشكل 2.3.** التحويل من الدالة الموجية والكمون الحقيقيين (لجميع الإلكترونات)  $(V(r), \phi(r))$  إلى نظيريهما الزائفيين  $(V_{ps}(r), \phi^{ps}(r))$  ضمن طريقة الكمون الزائف. و  $r_c$  هو نصف قطر القطع الذي يحدد منطقة القلب.

### 2.3. الكمون الزائف التجريبي

تم إدخال مفهوم الكمون الزائف في ثلاثينيات القرن الماضي بواسطة فيرمي [8] (Fermi). ولاحقًا، استخدم هيلمان (Hellmann) هذا المفهوم لحساب مستويات الطاقة في الفلزات القلوية [9,10]. وقد كانت هذه النماذج الأولى من الكمونات الزائفة توصف بأنها تجريبية، أي أنها لم تكن مستخلصة من حسابات نظرية مباشرة، بل تم ضبطها لتناسب مع نتائج تجريبية مرجعية. يعتمد استخدام هذا النوع من الكمونات الزائفة على ملاحظتين أساسيتين:

- أولاً، رغم أن الحصول على نتائج دقيقة باستخدام حسابات الكمونات الزائفة كان معروفًا حينها، لكنه يتطلب حل معادلات معقدة تتضمن الدوال الموجية الذرية، وهي معادلات لم يكن من الممكن حلها في ذلك الوقت بسبب محدودية القدرات الحسابية.
  - ثانيًا، لوحظ أن عددًا من العناصر يمكن وصفها باستخدام كمونات زائفة مضبوطة تجريبيًا، مع إعطاء تقريب مقبول للتفاعل بين إلكترونات التكافؤ وأيونات القلب، وكان ذلك صحيحًا بشكل خاص بالنسبة للفلزات القلوية، والفلزات البسيطة مثل الألمنيوم، وأشباه الموصلات.
- يوجد نوعان من طريقة الكمون الزائف التجريبية (EPM – Empirical Pseudopotential):

- أحدهما محلي لا يأخذ تأثير القلب الأيوني في الحسبان.
- والثاني غير محلي يأخذ هذا التأثير بعين الاعتبار.

تتميز هذه الطريقة بسهولة كبيرة في التطبيق والتنفيذ، وتستغرق زمن حساب قصير جدًا، مما يجعلها الأنسب من حيث الكلفة الحسابية لدراسة الأنظمة التي تحتوي على مئات أو حتى آلاف الذرات. كما أن بنية الحزمة الإلكترونية لأشباه النواقل المحسوبة بهذه الطريقة تعد من بين الأدق مقارنةً بطرق حسابية أخرى.

ومع ذلك، تعاني هذه الطريقة من عدة قيود، حيث تعتمد على بيانات تجريبية، مما يجعلها غير قادرة على التنبؤ بخصائص المواد التي لم يتم تصنيعها بعد. وتكمن المشكلة الكبرى لطريقة EPM في أن الكمون الزائف الناتج عنها غير قابل للنقل (non-transferable)، أي أنه لا يمكن استخدامه بشكل موثوق لوصف بيئات مختلفة.

رغم ذلك، فقد سمحت الكمونات الزائفة التجريبية، خلال عقود من الزمن، بتوسيع نطاق المعرفة في مجال فيزياء الحالة الصلبة، قبل أن يتم استبدالها بكمونات أكثر دقة مشتقة من الحسابات الأولى (Ab initio)، والتي أثبتت كفاءتها بشكل أكبر.

### 3.3. كمون Phillips–Kleinman

في طريقة الموجات المستوية المتعامدة (OPW)، يتم تمثيل دوال موجية لإلكترونات التكافؤ بالاعتماد على قاعدة من الموجات المستوية، مع ضمان تعامدها مع الحالات الخاصة بإلكترونات القلب  $\varphi_c$ ، وفق المعادلة التالية:

$$\phi_{opw}(k + G) = \phi_{pw}(k + G) - \sum_{\alpha,c} \langle \varphi_c | \phi_{pw}(k + G) \rangle \varphi_{c,\alpha} \quad (8.3)$$

حيث:

- $\phi_{pw}$ : الموجات المستوية الأساسية.
- $\phi_{opw}$ : الموجات المستوية المتعامدة.
- $\varphi_c$ : دوال الحالة لإلكترونات القلب.
- والجمع يتم على جميع الحالات القلبية وجميع الذرات.

يتم بناء الكمون الزائف من خلال إدخال الهاميلتونيان الأصلي، مع أخذ الدوال الموجية للقلب  $\varphi_c$  ودوال التكافؤ  $\varphi_v$  بعين الاعتبار. يتم تعريف الحالة الزائفة بالشكل [11]:

$$\varphi_v^{ps} = \varphi_v + \sum_{\alpha,c} a_{vc} \varphi_{\alpha,c} \quad \text{مع} \quad a_{vc} = \langle \varphi_{\alpha,c} | \varphi_v^{ps} \rangle \quad (9.3)$$

بتطبيق الهاميلتونيان نحصل على:

$$\begin{aligned} H|\varphi_v^{ps}\rangle &= \varepsilon_v|\varphi_v\rangle + \sum_{\alpha,c} a_{vc}\varepsilon_c|\varphi_{\alpha,c}\rangle \\ &= \varepsilon_v|\varphi_v^{ps}\rangle + \sum_{\alpha,c} a_{vc}(\varepsilon_{\alpha,c} - \varepsilon_v)|\varphi_{\alpha,c}\rangle \end{aligned} \quad (10.3)$$

حيث:

$\varepsilon_{\alpha,c}$  و  $\varepsilon_v$ : القيم الذاتية (طاقات الحالة) لإلكترونات القلب والتكافؤ على التوالي.

وباستخدام تعريف معاملات  $a_{vc}$ ، نحصل على معادلة شبيهة بمعادلة شرودنجر، ولكن مع مساهمة إضافية في الهاميلتونيان:

$$[H + \sum_{\alpha,c}(\varepsilon_v - \varepsilon_{\alpha,c})|\varphi_{\alpha,c}\rangle\langle\varphi_{\alpha,c}|] = \varepsilon_v^{ps} \varphi_v^{ps} \quad (11.3)$$

هذا يعني أن الحالة الزائفة تخضع لمعادلة شرودنجر معدلة بإضافة مصطلح إضافي  $V^R$  إلى الهاميلتونيان:

$$V^R = \sum_{\alpha,c}(\varepsilon_v - \varepsilon_{\alpha,c})|\varphi_{\alpha,c}\rangle\langle\varphi_{\alpha,c}| \quad (12.3)$$

وبإضافة  $V^R$  إلى الكمون المحلي  $V$ ، نحصل على كمون فيليبس وكلاينمان (Phillips & Kleinman)  $V^{PK}$ :

$$V^{PK} = V(r) + V^R \quad (13.3)$$

$$V^{PK} = V_{loc}(r) + \sum_{\alpha,c}(\varepsilon_v - \varepsilon_{\alpha,c})|\varphi_{\alpha,c}\rangle\langle\varphi_{\alpha,c}| \quad (14.3)$$

يتطابق كمون فيليبس وكلاينمان مع الكمون الحقيقي  $V$  خارج منطقة القلب والمحددة بواسطة نصف قطر القطع  $r_c$ ، لأن الدوال الموجية للإلكترونات القلب تنعدم في هذه المنطقة، وبالتالي مساهمتها في المصطلح الثاني من  $V^{PK}$  تكون مهملة.

وبما أن الكمون الزائف الناتج يكون عادة أقل حدة من الكمون الأصلي، فإن ذلك يؤدي إلى تقارب أسرع عند تمثيل الدوال الموجية للمادة باستخدام الموجات المستوية، مما يحسن كفاءة الحسابات.

#### 4. الكمون الزائف بالمبادئ الأولى

تُسمى الكمونات الزائفة التي يتم توليدها اعتمادًا على حسابات تستند إلى الخصائص الجوهرية للذرة "من المبادئ الأولى"، لأنها لا تُضبط استنادًا إلى التجربة، على عكس الكمونات الزائفة التجريبية.

يرجع أصل نهج الكمونان الزائفة إلى طريقة الموجات المستوية المتعامدة (OPW) التي قدمها Herring عام 1940 [12]. وتعتمد هذه الطريقة على فصل تأثيرات الكمون الناتج عن نوى الذرات (الكمون الأيوني) عن الكمون البلوري خارج منطقة القلب. وقد أعيدت صياغة هذه الطريقة لاحقًا في عام 1959 من قبل Phillips و Kleinman [13]، اللذين طوّرا أول مقارنة رسمية وغير تجريبية لمفهوم الكمونان الزائفة. وفي نفس العام، قدّم Antoncik بشكل مستقل مقارنة مماثلة [14]. وتعتمد كلا الطريقتين على شرط التعامد، ويمكن اعتبارهما امتدادًا مباشرًا لطريقة OPW.

فيما بعد، طُورت عدة صيغ وطرق لتعريف الكمونات الزائفة، وكان الفرق الجوهرى بينها يتمثل في الطريقة التي يتم بها ضبط هذه الكمونات.

إذا كانت الشحنة المتكاملة في منطقة القلب الأيوني الخاصة بدالة الموجة الزائفة مساوية للشحنة المتكاملة المرتبطة بدالة الموجة الحقيقية، فإن الكمون الزائف يُعرف حينها بأنه محافظ على الطويلة (Norm-Conserving Pseudopotential NCPP)

وقد تم تطوير هذه الفئة من الكمونات الزائفة من قبل Chiang (HSC) و Schlüter، Hamann، و في عام 1979 [15]، ثم تم تحسينها من قبل Hamann، Bachelet، و Schlüter (BHS) في عام 1982 [16]، حيث قاموا بتوليد كمونات زائفة لمعظم عناصر الجدول الدوري. كما قدّم Kerker [17] نهجاً بديلاً يعتمد على تمثيل تحليلي مبسط لدوال الموجة الزائفة داخل نصف قطر القطع  $r_c$ ، وأنتج كمونات زائفة ذات جودة مماثلة لتلك التي طوّرها BHS و Troullier و Martins (TM 1990) [18]، وهي الطريقة المعتمدة حالياً لتوليد كمونات زائفة محافظة على الطويلة في الحسابات العملية.

أما الكمونات الزائفة التي لا تحافظ على الطويلة فتُعرف باسم الكمونات الزائفة فائقة الليونة (Ultra-Soft Pseudopotentials – USPP). وقد تم تقديم الجيل الأول من هذه الفئة، من قبل Vanderbilt في عام 1990 التي تتميز بدوال موجة زائفة ناعمة جداً ضمن مناطق القلب [19].

وبعد ذلك بوقت قصير، و في عام 1994، قدّم Blöchl [20] طريقة الموجات المزدادة المسقطة، والتي تجمع بين خصائص طريقة Vanderbilt فائقة الليونة وطريقة الموجات المستوية المزدادة خطياً (LAPW)، والتي سيتم تناولها لاحقاً، حيث تستخدم شبكة عددية لإعادة بناء الكثافة الشعاعية حول كل ذرة.

لقد شهدت نظرية الكمونات الزائفة تطوراً كبيراً منذ أعمال Phillips و Kleinman. وتُقسم طرق بناء الكمونات الزائفة بشكل عام إلى فئتين رئيسيتين، وفقاً لنوع الدوال الأساسية المستخدمة في تمثيل دوال الموجة الزائفة، ووفقاً لما إذا كانت الطويلة محفوظة أم لا.

فيما يلي، سنعرض أكثر أنواع الكمونات الزائفة استخداماً في حسابات البنية الإلكترونية، مع خصائصها وطرق بنائها، وهي: الكمونات الزائفة بطويلة محفوظة، وتلك الخاصة ب Vanderbilt، و PAW الموجات المزدادة المسقطة.

#### 1.4. الكمون الزائف ذو طويلة محفوظة

##### أ) شرط حفظ الطويلة وقابلية الانتقال (التحويلية)

يمثل مفهوم حفظ الطويلة تقدماً مهماً في تصميم الكمونات الزائفة [21]. ولتحقيق أفضل استيفاء لمعيار قابلية النقل (Transferability)، تم تطوير كمونات زائفة محافظة على الطويلة. يُنشأ فيها كمون زائف لكل عدد كَمّ زاوي ، ويجب أن يحقق خصائص محددة من أجل تكوين إلكتروني ذري معين (ليس بالضرورة في الحالة الأساسية).

وقد حُددت الخصائص الضرورية لبناء كمون زائف جيد من المبادئ الأولى وفق الأهداف التالية:

- يجب أن يسمح الكمون الزائف بتمثيل دوال الموجة الزائفة للإلكترونات التكافؤية باستخدام عدد قليل من الموجات المستوية.
- يجب أن تكون قيم الطاقة الذاتية للإلكترونات التكافؤ في كلا النوعين من الحسابات (كاملة الإلكترونات والحساب الزائف) متطابقة، وذلك للتكوين الذري المرجعي، أي:

$$\varepsilon_{n,l}^{PS} = \varepsilon_{n,l}^{AE} \quad (15.3)$$

يجب أن تكون دوال الموجة الحقيقية والزائفة للإلكترونات التكافؤ متطابقة خارج منطقة القلب  $r > r_c$ ، أي:

$$\varphi(r)_{n,l}^{PS} = \varphi(r)_{n,l}^{AE} \quad (16.3)$$

$$r > r_c$$

في هذا النوع من الكمونات الزائفة، يتم بناء كل من دالة الموجة الزائفة للإلكترونات التكافؤ والكمون الزائف بحيث يكونان متطابقين على التوالي مع دالة الموجة الحقيقية والكمون الذري، خارج منطقة القلب المحددة بنصف قطر القطع  $r_c$ .

- يجب أن تعيد الكثافة المبنية باستخدام الدوال الموجية الزائفة (أي الكثافة الزائفة) إنتاج كثافة الشحنة الحقيقية للإلكترونات التكافؤ بأكبر دقة ممكنة. وهذا ما يُعرف بخاصية حفظ الطويلة (norm conservation).
- داخل نصف القطر  $r_c$ ، يتم تمثيل دالة الموجة الزائفة بواسطة دالة موجة تحليلية ناعمة (ملساء)، ومع ذلك تظل الطويلة ثابتة. وبعبارة أخرى، يجب أن تولد كل من دالتي الموجة الحقيقية والزائفة نفس كثافة الشحنة في منطقة القلب، وبالتالي:

$$\int_0^{r_c} dr r^2 \varphi^{ps*}(r) \varphi^{ps}(r) = \int_0^{r_c} dr r^2 \varphi^*(r) \varphi(r) \quad (17.3)$$

يجب أن تكون المشتقات اللوغاريتمية لكل من دالة الموجة الحقيقية ودالة الموجة الزائفة متطابقة فيما بعد نصف القطر  $r_c$ ، وكذلك مشتقاتها بالنسبة للطاقة.

تمثل المشتقة اللوغاريتمية بالنسبة لـ  $r_c$  لكل من دوال الموجة الحقيقية والزائفة مؤشراً على قابلية نقل الكمون الزائف، حيث تُفرض المساواة عند  $r > r_c$  لتكوين ذري مرجعي، كما يلي:

$$\frac{1}{\varphi^{ps}(r_c, \varepsilon)} \frac{d\varphi^{ps}(r_c, \varepsilon)}{dr} = \frac{1}{\varphi(r_c, \varepsilon)} \frac{d\varphi(r_c, \varepsilon)}{dr} \quad (18.3)$$

حيث ترمز  $\varphi$  و  $\varphi^{ps}$  إلى دوال الموجة الحقيقية والزائفة على الترتيب، ويمثل هذا الشرط استمرارية السلوك الفيزيائي عند حدود القلب، طاقة النظام  $\varepsilon$ .

- يجب أن يكون الكمون الزائف قابلاً للنقل، أي قابلاً للاستخدام ضمن بيانات كيميائية مختلفة (مثل: البلورات الصلبة، الأسطح، الجزيئات...) دون الحاجة إلى إعادة توليده. وبالتالي، يُفترض أن يُظهر خاصية إضافية عندما تتكوّن الأنظمة المدروسة من عدة ذرات.

تُعرّف قابلية النقل هنا على أساس نطاق الطاقة ب:

$$\frac{\partial}{\partial \varepsilon} \frac{\partial}{\partial r} \ln \varphi(r_c, T) = - \frac{1}{r_c^2 \varphi^*(r_c, T) \varphi(r_c, T)} \int_0^{r_c} dr r^2 \varphi^*(r, T) \varphi(r, T) \quad (19.3)$$

(ب) توليد الكمون الزائف المحافظ على الطويلة:

تُكتب معادلة شرودنغر لجهد كروي  $V(r)$  بوحدات ذرية على النحو التالي:

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V(r) - \varepsilon \right] \psi(r) = 0 \quad (20.3)$$

تبدأ عملية إنشاء الكمون الزائف بحل معادلة كوهن وشام لكمون خارجي  $V_{ext}(\mathbf{r})$  يُمثّل كمون أيون وحيد مثل:  $(-Ze/r)$  في بعض التوزيعات الإلكترونية المرجعية.

ونظراً للتماثل الكروي، يمكننا كتابة المعادلة الشعاعية لكوهن وشام على الشكل:

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{ext}(r) - \varepsilon \right] \varphi_l(r) = \varepsilon_l \varphi_l(r) \quad (21.3)$$

حيث  $\varphi_l(r)$  هي الجزء الشعاعي من دالة الموجة المرتبطة بدالة الموجة الكلية  $(\psi(r))$ ، وذلك وفق

العلاقة:

$$\psi(r) = R_l(r)Y_{lm}(\theta, \varphi) = \frac{\varphi_l(r)}{r} Y_{lm}(\theta, \varphi) \quad (22.3)$$

حيث:  $Y_{lm}(\theta, \varphi)$  هي التوافقيات الكروية المرتبطة بالعزم الزاوي  $l$  والإسقاط  $m$  على المحور  $z$ . ويكتب الكمون الفعال كما يلي:

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \right] \varphi_l(r) = \varepsilon_l \varphi_l(r) \quad (23.3)$$

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \quad (24.3)$$

$$V_{eff}(r) = -\frac{Ze}{r} + \int \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' + \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (25.3)$$

حيث:

- $V_H(r)$ : كمون هارترزي.
- $V_{xc}(r)$ : كمون التبادل والترابط (Exchange-Correlation).
- $\rho(r)$ : الكثافة الإلكترونية، وهي تُحسب عبر:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{l,m}^{occup} |\psi_{l,m}(\vec{r})|^2$$

$$= \sum_l^{occup} (2l+1) |R_l(r)|^2 = \sum_l^{occup} (2l+1) \left| \frac{\varphi_l(r)}{r} \right|^2 = \rho(r) \quad (26.3)$$

الحل الذاتي المتسق لهذه المعادلات يُعطي دوال الموجة الذرية، القيم الذاتية، كثافة الشحنة، والكمون وهو يُعد الحساب المرجعي المستخدم لبناء الكمون الزائف.

بعد ذلك، يُطبَّق الحفاظ على الطويلة (مثل مخطط Kerker أو Hamann) [22,17]، وتُشتق

دوال الموجة الزائفة انطلاقاً من كل الحالات الكترونية التكافؤ ذات العزم الزاوي  $l$ .

بعد الحصول على دالة الموجة الزائفة، يتم قلب معادلة شرودنغر الشعاعية لتحديد الكمون الزائف "المصفى" بواسطة إلكترونات التكافؤ:

$$V_l^{SCR,PS} = \varepsilon_l^{PS} - \frac{l(l+1)}{2r^2} + \frac{1}{2\varphi_l^{PS}(r)} \frac{d^2}{dr^2} \varphi_l^{PS}(r) \quad (27.3)$$

أخيراً، يُحسب الكمون الزائف الأيوني بنزع مكونات التبادل والترابط وهارترزي، المحسوبة من دوال الموجة الزائفة، من الكمون الزائف المصفى:

$$V_{ion,l}^{PS} = V_l^{SCR,PS} - V_H^{PS}(r) - V_{xc}^{PS}(r) \quad (28.3)$$

يعتمد الكمون الزائف على العزم الزاوي  $l$ ، حيث تختلف دوال الموجة والقيم الذاتية بحسبه، مما يجعله كمونا شبه-محليًا. كل مركبة زاوية من دالة الموجة تخضع لكمون مختلف في منطقة النواة.

يُكتب الكمون الزائف الأيوني عادة على شكل جزئين:

• جزء محلي: يعتمد فقط على  $r$ .

• جزء غير محلي: يأخذ بعين الاعتبار العزم الزاوي  $l$ .

الصيغة شبه-المحلية تُعطى كالتالي:

$$V_{ion,l}^{PS}(r) = V_{ion,loc}^{PS}(r) + \sum_{l=0}^{l_{max}} V_{nonloc,l}^{PS}(r) \hat{P}_l \quad (29.3)$$

و الكمون المحلي و صيغة الكمون الغير محلي :

$$V_{nonloc,l}^{PS}(r) = V_{ion,l}^{PS}(r) - V_{ion,loc}^{PS}(r) \quad (30.3)$$

حيث:

•  $\hat{P}_l$ : مؤثر الإسقاط لمركبة العزم الزاوي  $l$ .

•  $l_{max}$ : عادةً ما يكون 1 أو 2.

يمكن اختيار الكمون المحلي بشكل حر، لكن غالبًا ما يُختار كواحد من  $V_{ion,l}^{PS}(r)$ . هذا الكمون الزائف الأيوني هو الذي يستبدل  $V_{ext}(r)$  في معادلات كوهن وشام.

مع ذلك، تجدر الإشارة إلى أنه لا توجد طريقة محددة تمامًا لتحديد الكمون الزائف. فلكي يتمتع الكمون الزائف بقدرة جيدة على الانتقال، يجب اختيار نصف قطر قطع  $r_c$  صغير، ما يجعل الكمون "صلبًا". بالمقابل، اختيار  $r_c$  كبير يُنتج دوال موجة زائفة أكثر نعومة، تتطلب عددًا أقل من الموجات المستوية، ما يؤدي إلى تقارب أسرع لكن مع نقص في الانتقال. لذلك، فإن بناء كمون زائف جيد يتطلب موازنة بين هذين الجانبين المتعارضين.

سيتم لاحقًا عرض طريقتين رئيسيتين لبرمجة الكمون الزائف المحافظ على الطويلة:

• طريقة Bachelet وآخرين.

• طريقة Troullier و Martins.

## 2.4. الكمون الزائف بطريقة BHS

في مخطط Bachelet و Hamann و Schlüter (BHS) [16]، تُستبدل معادلة شرودنغر بنظام من المعادلات الزوجية، لكل من المركبة الصغيرة والمركبة الكبيرة لدالة الموجة  $G_i(r)$  و  $F_i(r)$  ضمن صياغة ديراك، وذلك لأخذ التأثيرات النسبية بعين الاعتبار:

$$\begin{cases} \frac{dF_i(r)}{dr} - \frac{k}{r} F_i(r) + \alpha[\varepsilon_i - V(r)]G_i(r) = 0 \\ \frac{dG_i(r)}{dr} + \frac{k}{r} G_i(r) + \alpha\left[\frac{2}{\alpha^2} + \varepsilon_i - V(r)\right]F_i(r) = 0 \end{cases} \quad (31.3)$$

حيث  $c=137.04$  هو مقلوب ثابت البنية الدقيقة، و  $k$  عدد كمّي صحيح غير صفري.

يتم حل معادلة ديراك بطريقة ذاتية الاتساق ضمن تقريب كروي يعتمد على الكثافة المحلية لدوال الموجة الشعاعية  $F$  و  $G$  والقيم الذاتية الموافقة  $\varepsilon_i$ .

$$k = \begin{cases} l & j = l - 1/2 \\ -(l + 1) & j = l + 1/2 \end{cases} \quad (32.3)$$

تُختار تكوين ذري مرجعي يُرمز له بـ  $(\nu)$  يختلف قليلاً عن الحالة الأساسية.

يمكن استبدال معادلة ديراك للإلكترونات التكافؤية بمعادلة للمركبة الكبيرة  $G$  مشابهة لمعادلة شرودنغر خارج منطقة القلب. و  $k=1$ ، تصبح المعادلة:

$$\left[ \frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} - \frac{k(k+1)}{2r^2} + V^\nu(r) \right] G_k(r) = \varepsilon G_k(r) \quad (33.3)$$

يتم بناء الكمون الزائف لكل عدد كمّي زاوي  $l$  على حدة. يُبنى الكمون الزائف من الخطوة الأولى وفق:

$$\hat{V}_{1j}^\nu(r) = V^\nu(r) \left[ 1 - f\left(\frac{r}{r_{cj}}\right) \right] + C_j^\nu f\left(\frac{r}{r_{cj}}\right) \quad (34.3)$$

حيث:

$$f(r, r_{cj}) = \exp\left[-\left(\frac{r}{r_{cj}}\right)^\lambda\right] \quad (35.3)$$

ويُشترط أن تحقق دالة القطع الشروط التالية:

$$\lim_{r \rightarrow 0, \infty} f(r) = \begin{cases} 1 & r \rightarrow 0 \\ 0 & r \rightarrow \infty \end{cases} \quad (36.3)$$

المعامل  $C_j^\nu$  يُضبط بحيث تتطابق القيم الذاتية للطاقة في الكمون الزائف مع تلك الخاصة بحالة التكافؤ للكمون الحقيقي.

خارج نصف قطر القلب  $r_{cj}$  ، تتطابق الدالة الموجية  $w_{1j}^v(r)$  المُقننة والمولدة بواسطة الكمون الزائف مع دالة الموجة الحقيقية (دالة موجة التكافؤ)، مع وجود ثابت ضرب  $\gamma_j^v$  .

$$\gamma_j^v w_{1j}^v(r) \rightarrow G_j(r) \quad r > r_{cj} \quad (37.3)$$

ثم تُحسب دالة موجة زائفة جديدة:

$$w_{2j}^v(r) = \gamma_j^v \left[ w_{1j}^v(r) + \delta_j^v r^{(l+1)} f\left(\frac{r}{r_{cj}}\right) \right] \quad (38.3)$$

ويتم ضبط  $\gamma_j^v$  بحيث تحقق شرط التقنين:

$$(\gamma_j^v)^2 \int [w_{1j}^v(r) + \delta_j^v r^{(l+1)} f(r/r_{cj})]^2 dr = 1 \quad (39.3)$$

يتم بعدها استرجاع الكمون الزائف من الخطوة الثانية عبر مقلوب معادلة شرودنغر الشعاعية:

$$\hat{V}_{2j}^v(r) = \hat{V}_{1j}^v(r) + \frac{\delta_j^v r^{(l+1)} f\left(\frac{r}{r_{cj}}\right)}{2w_{2j}^v(r)} \left( \frac{\lambda^2 (r/r_{cj})^{2\lambda} - [2\lambda l + \lambda(\lambda + 1)] (r/r_{cj})^\lambda}{r^2} + 2\varepsilon_j - 2\hat{V}_{1j}^v(r) \right) \quad (40.3)$$

وفي النهاية، يُستخرج الكمون الأيوني عبر طرح كل من الكمون الكهربائي (Hartree) وكمون التبادل والارتباط:

$$V_l^{ion}(r) = \hat{V}_{2j}^v(r) - V_H(r) - V_{xc}(r) \quad (41.3)$$

$$V_{l\pm 1/2}^{ion}(r) = \hat{V}_{2j}^v(r) - \int \frac{\rho^v(r')}{|r - r'|} dr' - \frac{\delta E_{xc}[\rho^v(r)]}{\delta \rho^v(r)} \quad (42.3)$$

$$\rho^v(r) = \sum_{occupied\ valence\ states} \left| \frac{w_{2j}^v(r)}{r} \right|^2 \quad (43.3)$$

$$\sum_{occupied\ valence\ states} \left| \frac{w_{2j}^v(r)}{r} \right|^2$$

تمثل حالات التكافؤ المشغولة.

حيث  $\rho^v(r)$  تمثل الكثافة الإلكترونية الزائفة، والمبنية انطلاقاً من الدوال الموجية الزائفة.

يمتلك الكمون الزائف وفق نموذج BHS بنية شبه-محلية (semi-local)، حيث يُوصف بشكل منفصل لكل قيمة من قيم العدد الكمومي الزاوي  $l$ ، وذلك على النحو التالي:

$$V^{PS} = V^{loc}(r) + \sum_l |l\rangle \tilde{V}_l^{NL}(r) \langle l| \quad (44.3)$$

وهذا يمثل الشكل النهائي للكمون الزائف حسب نموذج Bachelet و Hamann و Schlüter.

يمكن تعريف كمون زائف متوسط مناسب للحسابات النسبية الموزونة ، بواسطة التعدادات الطاقية المختلفة للحالات (درجة الانحطاط) ، كما يلي:

$$\hat{V}_l^{ion}(r) = \frac{1}{2l+1} [lV_{l-1/2}^{ion}(r) + (l+1)V_{l+1/2}^{ion}(r)] \quad (45.3)$$

ويُستخلص تأثير السبين- مدار من خلال الكمون  $\hat{V}_l^{SO}(r)$  حسب المعادلة:

$$\hat{V}_l^{SO}(r) = \frac{2}{2l+1} [\hat{V}_{l+1/2}^{ion}(r) - \hat{V}_{l-1/2}^{ion}(r)] \quad (46.3)$$

أما الكمون الزائف الكلي فيُعطى وفق التعبير:

$$\hat{V}^{ion}(r) = \sum_l |l\rangle [\hat{V}_l^{ion}(r) + \hat{V}_l^{SO}(r) \vec{L} \vec{S}] \langle l| \quad (47.3)$$

### 3.4. طريقة الكمونات الزائفة من نوع Troullier–Martins

هي إحدى الطرق الشائعة لإنشاء الكمون الزائف في حسابات نظرية الكثافة الوظيفية (DFT)، طورها الباحثان Troullier و Martins في عام 1991 [23]. تُستخدم هذه الطريقة لتبسيط حسابات البنية الإلكترونية عن طريق استبدال التفاعل بين إلكترونات التكافؤ (الخارجية) والنواة بكمون فعال [24]، مع إهمال إلكترونات القلب (الداخلية)، مما يقلل التكلفة الحسابية مع الحفاظ على دقة النتائج. تُعتبر الكمونات الزائفة Troullier–Martins خيارًا مثاليًا لدراسة مركبات مثل LiOsO<sub>3</sub>، حيث توازن بين الدقة والكفاءة، خاصة عند دمجها مع حزم برمجية مثل SIESTA أو Quantum ESPRESSO. هذه طريقة بسيطة تسمح ببناء الكمونات الزائفة (pseudopotentials) أكثر نعومة لحالات  $2p$  وحالات  $d$  لتكافؤ الفلزات الانتقالية.

تُعرف الدوال الموجية الزائفة بالشكل التالي:

$$R_l^{PP}(r) = \begin{cases} R_{nl}^{AE}(r) & \text{for } r > r_c \\ r^l e^{P(r)} & \text{for } r \leq r_c \end{cases} \quad (48.3)$$

$$p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12} \quad (49.3)$$

يتم تحديد المعاملات  $c_n$  من خلال:

• شرط حفظ الطويلة (Norm Conservation) داخل منطقة القلب:

$$2c_0 + \text{Ln} \left\{ \int_0^{(r_c)} r^{2(l+1)} \exp[2p(r) - 2c_0] dr \right\} = \text{Ln} \left\{ \int_0^{(r_c)} r^2 |R_{AE}^l(r)|^2 dr \right\} \quad (50.3)$$

• شروط استمرارية الدالة الموجية ومشتقاتها الأربعة الأولى عند النقطة  $r_c$ .

$$\left\{ \begin{array}{l} p(r_c) = \text{Ln} \left[ \frac{P(r_c)}{r_c^{l+1}} \right] \\ P'(r_c) = \frac{P'(r_c)}{P(r_c)} - \frac{l+1}{r_c} \\ P''(r_c) = 2V_{AE}(r_c) - 2\varepsilon_l - \frac{2(l+1)}{r_c^2} P'(r_c) - [P'(r_c)]^2 \\ P'''(r_c) = 2V'_{AE}(r_c) + \frac{2(l+1)}{r_c^2} P'(r_c) - \frac{2(l+1)}{r_c} P''(r_c) - 2P'(r_c)P''(r_c) \\ P''''(r_c) = 2V''_{AE}(r_c) - \frac{4(l+1)}{r_c^3} P'(r_c) + \frac{4(l+1)}{r_c^2} P''(r_c) - \\ \frac{2(l+1)}{r_c} P'''(r_c) - 2[P''(r_c)]^2 - 2P'(r_c)P'''(r_c) \end{array} \right. \quad (51.3)$$

حيث  $(P(r)=rR_l^{AE}(r))$  و  $V_{AE}(r)$  هو الكمون الذري لجميع الإلكترونات (المُصفي) ذو الانحناء الصفري عند المبدأ، مما يؤدي إلى:

$$c_2^2 + c_4(2l + 5) = 0 \quad (52.3)$$

وهذا هو أصل "النعومة" الواضحة للكمونات الزائفة Troullier و Martins.

وكما ذكر سابقاً، يتم الحصول على الكمون الزائف الوسيط (المُصفي) الذي يؤثر على الدوال الموجية الزائفة، بحيث يعمل مثلما يعمل الكمون الفعال على الدوال الموجية للتكافؤ. يتم الحصول على كمون زائف المقابل للعزم المداري  $l$  عن طريق إزالة المساهمات الناتجة عن إلكترونات التكافؤ في الكمون الزائف المُصفي.

ان التأثيرات النسبية ( مثل تفاعل السبين-المدار، وانزياح المستويات في العناصر الثقيلة، وغيرها...) يمكن أخذها بعين الاعتبار، إلا أنها لا تسفر، في معظم الحالات، إلا عن تصحيحات طفيفة [16]، ولذلك نادراً ما يُؤخذ بها.

#### 4.4. طريقة Ultra soft

في عام 1990، قدم فاندربيلت [19] مقارنة جديدة حيث تُجبر الدوال الموجية الزائفة على أن تكون مساوية للدوال الموجية لجميع الإلكترونات خارج نصف قطر القطع  $r_c$ ، كما هو الحال في مبدأ حفظ الطويلة. غير أنه داخل منطقة القلب، يمكن أن تكون هذه الدوال ملساء. ومن أجل تحقيق هذا الشرط الأخير، تم التخلي عن شرط حفظ الطويلة.

نتيجة لذلك، يمكن استخدام قيم كبيرة لنصف قطر القطع  $r_c$  في هذا النموذج، مما يسمح بتقليل كبير في طاقة القطع المطلوبة لموجات المستوى لوصف المدارات المحلية.

لكن، هناك بعض السلبيات التي يجب أخذها بعين الاعتبار:

- الدوال الموجية الزائفة غير مُقننة (غير مُقننة على وحدة الطويلة)، لأنها مساوية لدوال كل الإلكترونات في الجزء البيني، وبالتالي لها نفس الطويلة هناك، بخلاف منطقة القلب داخل  $r_c$ . وهذا يؤدي الى تداخل غير قطري في المعادلة المحددة (secular equation).
- الكثافة الزائفة للشحنة لا تُحسب بحل معادلات كالدوال ذات الطويلة المحفوظة، بل يجب إضافة حد تعريزي (مزداد) داخل منطقة القلب.
- بالتخلي عن حفظ الطويلة، تصبح الكمونات الزائفة الناتجة أقل قابلية للنقل.

#### أ) الصياغة النظرية لكمونات فاندربيلت فائقة النعومة (ultrasoft pseudopotentials)

في مخطط فاندربيلت، يُعاد التعبير عن الطاقة الكلية بالشكل:

$$E_{tot} = \sum_i \langle \varphi_i | T + V_{NL} | \varphi_i \rangle + \int d^3r V_L(r) \rho(r) + \frac{1}{2} \int d^3r d^3r' \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} + E_{ext} + E_{xc} \quad (53.3)$$

- حيث  $T$  هو مؤثر الطاقة الحركية.

• و  $V_L$  هو الجزء المحلي من الكمون الزائف.

• و  $V_{NL}$  هو الجزء غير المحلي من الكمون الزائف، وله الشكل:

$$V_{NL} = \sum_{nm} D_{nm}^{(0)} |\beta_n\rangle\langle\beta_m| \quad (54.3)$$

نفترض من أجل التبسيط وجود ذرة واحدة فقط، حيث يتم وصف الكمون الزائف بواسطة:

- الدوال  $\beta_m$  و  $\beta_n$  (تمثل تمثيلاً زاوياً عبر التوافقات الكروية مضروبة بدوال شعاعية تنعدم خارج منطقة القلب)،
- المعاملات  $D_{nm}^{(0)}$ .
- والجزء المحلي  $V_L$ .

وكما ذكر سابقاً، فإن الدوال الموجية الزائفة لا تسترجع كامل الشحنة الإلكترونية للنظام، لذلك يُضاف تصحيح لزيادة الكثافة حول الذرات لاسترجاع الجزء المفقود.

في طريقة فاندربيلت، يُعوض شرط تقنين الدوال الموجية العادي بالعلاقة:

$$\langle\varphi_i|S(\{R_N\})|\varphi_i\rangle = \delta_{ij} \quad (55.3)$$

حيث المصفوفة  $S(\{R_N\})$  تعتمد على مواقع الذرات وتُعرّف بـ:

$$S(\{R_N\}) = I + \sum_{nm,N} q_{nm} |\beta_n^N\rangle\langle\beta_m^N| \quad (56.3)$$

$I$  تمثل مصفوفة التعريف

مع :  $q_{nm} = \int dr Q_{nm}(r)$

$Q_{nm}(r)$  هي دوال تعزيز محلية تماماً ضمن منطقة القلب، وتُكتب على الشكل:

$$Q_{nm}(r) = \sum_L c_{nm}^L Y_L(\hat{r}) Q_{nm}^{rad}(r) \quad (57.3)$$

حيث:

- $c_{nm}^L$  هي معاملات كليبتش-غوردون.

• هي التوافقات الكروية.  $Y_L(\hat{r})$

• و  $Q_{nm}^{rad}(r)$  هي الجزء الشعاعي من دالة التعزيز.

بالتالي، الكثافة الزائفة المعدلة التي تأخذ هذا التعزيز بالحسبان هي:

$$\rho(r) = \sum_i \{ |\varphi_i(r)|^2 + \sum_{nm,N} Q_{nm}^N(r) \langle \varphi_i | \beta_n^N \rangle \langle \beta_m^N | \varphi_i \rangle \} \quad (58.3)$$

تطبيق مبدأ التباين على المعادلة (58) يُعطي المعادلة المحددة العامة:

$$H|\varphi_i\rangle = \varepsilon_i S|\varphi_i\rangle \quad (59.3)$$

حيث الهاميلتوني:

$$H = T + V_{xc}(r) + V_H(r) + V_L(r) + \sum_{nm} D_{nm} |\beta_n\rangle \langle \beta_m| \quad (60.3)$$

وفي حالة الذرة المفردة:

$$S = I + \sum_{nm} q_{nm} |\beta_n\rangle \langle \beta_m| \quad (61.3)$$

مما يسمح بصياغة معادلات كوهن-شام التي تأخذ في الاعتبار شروط تقنين معممة:

$$\left[ -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{eff}^{pp}(r) + \sum_{nm,I} D_{nm}^N |\beta_n^N\rangle \langle \beta_m^N| \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i S|\varphi_i\rangle \quad (62.3)$$

حيث:

$$V_{eff}^{pp}(r) = V_{xc}(r) + V_H(r) + V_L(r) \quad (63.3)$$

والمعاملات:

$$D_{nm}^N = D_{nm}^{(0)} + \int d^3r V_{eff}^{pp}(r) Q_{nm}^N(r) \quad (64.3)$$

هذه الصيغة تدمج تأثير الجزء غير المحلي مع دوال التعزيز (المزادة) في حد واحد. و بما أن هذه المعاملات تعتمد على الكمون الفعّال، فإنها تعتمد على الدوال الموجية نفسها ويجب إعادة حسابها في كل دورة من دورات الحل الذاتي لمعادلات كوهن-شام [25].

تؤدي استخدامات الكمونات الزائفة لفاندربيلت إلى تعقيد ملحوظ في وصف النظام. أولاً، هناك حاجة إلى ضعف عدد المُسقطات مقارنةً بالكمونات الزائفة المحفوظة على الطويلة. ثانياً،

استخدام المؤثر  $S$  يجعل شروط تقنين الدوال الموجية تابعة لمواقع الأيونات. وأخيرًا، وجود المعاملات  $Q_{nm}^N$  يُسبب زيادة في الكلفة الحسابية.

(ب) توليد الكمونات الزائفة لفاندريلت:

كما هو الحال في الكمونات الزائفة المحافظة على الطويلة، يتم إجراء حساب "جميع الإلكترونات" لذرة حرة، مما يؤدي إلى استخراج كمون ذري مشتت  $V_{AE}(r)$ .

لكل عدد كمي زاوي  $l$ ، يتم اختيار مجموعة من طاقات مرجعية  $\varepsilon_i$  وعادةً ما تكون طاقتين مرجعيتين كافيتين.

يُفضل أن تُغطي هذه الطاقات المجال الذي ستُحسب فيه الحالات عصابة الطاقة. ولكل طاقة مرجعية، يتم حل المعادلة الشعاعية لكوهن وشام مع شرط الانتظام عند المبدأ.

بعد ذلك، يتم تحديد أنصاف أقطار القطع  $r_c$ ، ومن ثم لكل دالة موجية من نوع "جميع الإلكترونات" يتم إنشاء دالة موجية زائفة  $\varphi^{PS}$ ، مع فرض وحيد هو أنها تتطابق مع دالة جميع الإلكترونات عند  $r_c$ . بنفس الطريقة، يتم توليد كمون محلي ناعم  $V_L(r)$  يتطابق مع  $V_{AE}(r)$  عند  $r_c$ .

يتم تكوين المدارات المحلية كما يلي:

$$|\chi_n\rangle = (\varepsilon_n - T - V_L)|\varphi_n^{PS}\rangle \quad (65.3)$$

إذا كانت  $\varphi_n^{PS}$  و  $V_L(r)$  يتطابقان مع  $\varphi$  و  $V_{AE}(r)$  على التوالي خارج  $r_c$ ، وكانت  $\varphi$  تحقق معادلة شرودنغر عند  $\varepsilon_i$ ، فإن  $\chi$  تكون معدومة خارج  $r_c$ .

دوال تعزيز الشحنة  $Q_{nm}(r)$ :

تُبنى هذه الدوال بحيث تمثل الفرق بين كثافة الشحنة الحقيقية وكثافة الشحنة الناتجة عن الدوال الزائفة:

$$Q_{nm}(r) = \varphi_n^*(r)\varphi_m(r) - \varphi_n^{PS*}(r)\varphi_m^{PS}(r) \quad (66.3)$$

$\varphi_n^*(r)\varphi_m(r)$  كثافة الشحنة الحقيقية و  $\varphi_n^{PS*}(r)\varphi_m^{PS}(r)$  كثافة الشحنة الناتجة عن الدوال الزائفة

• عمليًا، يُطبَّق تعميم على  $Q_{nm}(r)$  لتسهيل تمثيل الكثافة.

• تُحفظ العزوم الأصلية لـ  $Q_{nm}(r)$  لضمان دقة التمثيل.

بناء المسقطات  $|\beta_n\rangle$ :

$$|\beta_n\rangle = \sum_m (B^{-1})_{mn} |\chi_m\rangle \quad (67.3)$$

$$\beta_{nm} = \langle \varphi_n^{PS} | \chi_m \rangle \quad (68.3)$$

تكوين باقي مكونات الكمون الزائف:

بقية المكونات، مثل  $V_L$  و  $D_{mn}$ ، تُستخلص من العلاقة:

$$[T + V_{eff}^{pp} + D_{nm} |\beta_n\rangle \langle \beta_m|] |\varphi_n^{PS}\rangle = \varepsilon_i [1 + \sum_{nm} q_{nm} |\beta_n\rangle \langle \beta_m|] |\varphi_n^{PS}\rangle \quad (69.3)$$

- في النهاية، يتم نزع التصفية (descreening) من معاملات  $\beta_{nm}$  للحصول على  $D_{nm}^{(0)}$ ،
- وتُطرح مساهمات هارترزي والتبادل-الارتباط من  $V_{eff}^{pp}$  للحصول على الجهد المحلي  $V_L$ .

أثناء دورات الحل الذاتي (SCF)، تتغير مساهمة الشحنة المعززة داخل الكرة بتغير الدوال الموجية، وتُسهَم في الكمون المستخدم في معادلات كوهن وشام. لذلك، يمكن اعتبار أن الكمون الزائف يتطور خلال الحساب. هذا التأثير يتيح استخدام قيم كبيرة جدًا لـ  $r_c$  عند إنشاء الكمون الزائف لفاندريلت، مما ينتج كمونات زائفة غاية في النعومة دون التأثير على دقة الحساب.

## 5. الموجة المزدادة المسقطة (PAW) Projector Augmented Wave

تم تطوير وصياغة طريقة PAW بواسطة Peter E. Blöchl في عام 1994 [26]، ويمكن اعتبارها اندماجًا بين منهجية LAPW التي قدمها Anderson [27]، والتي تعود أصولها إلى طريقة APW لـ Slater [28]، ومنهجية الكمون الزائف 'ultrasoft' لـ Vanderbilt. يتم اعتماد هذه الطريقة في العديد من برامج حساب البنية الإلكترونية، بما في ذلك برنامج Quantum Espresso [29] بواسطة Andrea Dal Corso [30].

يتطلب وصف الإلكترونات بالقرب من النوى باستخدام أساس من الموجات المستوية عددًا كبيرًا من الموجات المستوية لوصف التذبذبات القوية بشكل صحيح. إحدى طرق معالجة هذه المشكلة هي تقسيم الفضاء إلى جزأين: جزء كروي (كرة PAW) حول النوى يصف التذبذبات القوية، بينما يصف الجزء المتبقي من الفضاء السلوك الأكثر سلاسة لدوال الموجات. وبالتالي، يتم استبدال الكمون الناتج عن النوى وإلكترونات القلب داخل كرة PAW بكمون فعال يعمل على إلكترونات التكافؤ.

نتيجة لذلك، يتم وصف دالة الموجة الكلية من خلال دالة موجية زائفة سلسلة داخل الكرات. تم وصف هذا المنهج النظري المتبع بوضوح في المقال الأصلي لـ P. E. Blöchl [26]، وسنقدمه بإيجاز أدناه.

داخل كرة PAW حول النواة، يتم تعريف كل دالة موجية لـ Kohn و Sham للنظام من خلال تحويل خطي  $\mathcal{T}$  للدالة الموجية الزائفة:

$$|\varphi_i\rangle = \mathcal{T}|\tilde{\varphi}\rangle \quad (70.3)$$

$$|\varphi_i\rangle = |\tilde{\varphi}_i\rangle + |\varphi_i\rangle_{\Omega_R} - |\tilde{\varphi}_i\rangle_{\Omega_R} \quad (71.3)$$

حيث يشير  $\Omega_R$  إلى "داخل كرة PAW"، يتم تعريف الدالة الموجية الزائفة  $|\varphi_i\rangle_{\Omega_R}$  على أساس موجات جزئية زائفة  $|\phi_j\rangle$  من  $(j=R,L,n)$ ، حيث  $R$  تمثل الموضع الذري، و  $(L=1,m)$  تمثل العزم الزاوي، و  $n$  هو مؤشر يميز الموجات الجزئية الزائفة لنفس الموقع بنفس العزم الزاوي.

من خلال تطبيق نفس التحويل الخطي  $\mathcal{T}$  على الموجات الجزئية الزائفة، يتم تعريف الموجات الجزئية الحقيقية  $|\tilde{\phi}_j\rangle$  التي تُعرّف عليها الدالة الموجية الحقيقية داخل كرة PAW:

$$|\tilde{\varphi}_i\rangle_{\Omega_R} = \sum_j c_{ij} |\tilde{\phi}_j\rangle \quad (72.3)$$

$$|\varphi_i\rangle_{\Omega_R} = \sum_j c_{ij} |\phi_j\rangle \quad (73.3)$$

حيث يتم تحديد المعاملات  $\{c_{ij}\}$  من خلال:

$$c_{ij} = \langle \tilde{p}_j | \tilde{\varphi}_i \rangle \quad (74.3)$$

وبما أن  $|\tilde{\varphi}_i\rangle = |\tilde{\varphi}_i\rangle_{\Omega_R}$  داخل كرة PAW، فإن:

$$\sum_j |\tilde{\varphi}_j\rangle \langle \tilde{p}_j| = 1 \quad (75.3)$$

$$\langle \tilde{p}_j | \tilde{\phi}_k \rangle = \delta_{jk} \quad (76.3)$$

وبالتالي، يتم التعبير عن الدالة الموجية في صيغة PAW على النحو التالي:

$$|\varphi_i\rangle = |\tilde{\varphi}_i\rangle + \sum_j (|\phi_j\rangle - |\tilde{\phi}_j\rangle) \langle \tilde{p}_j | \tilde{\varphi}_i \rangle \quad (77.3)$$

$$|\varphi_i\rangle = (1 + \sum_j (|\phi_j\rangle \langle \tilde{p}_j| - |\tilde{\phi}_j\rangle \langle \tilde{p}_j|)) |\tilde{\varphi}_i\rangle \quad (78.3)$$

$$\mathcal{T} = (1 + \sum_j (|\phi_j\rangle \langle \tilde{p}_j| - |\tilde{\phi}_j\rangle \langle \tilde{p}_j|)) \quad (79.3)$$

$$|\varphi_i\rangle = \mathcal{T} |\tilde{\varphi}_i\rangle \quad (80.3)$$

تُعتبر المعادلة (77.3) أساس صيغة PAW (المعادلة الرئيسية) وتم توضيحها في الشكل 3.3.

يتم وصف الدالة الموجية الحقيقية خارج كرة PAW بواسطة الدالة الموجية الزائفة. اما داخل الكرة، تكون

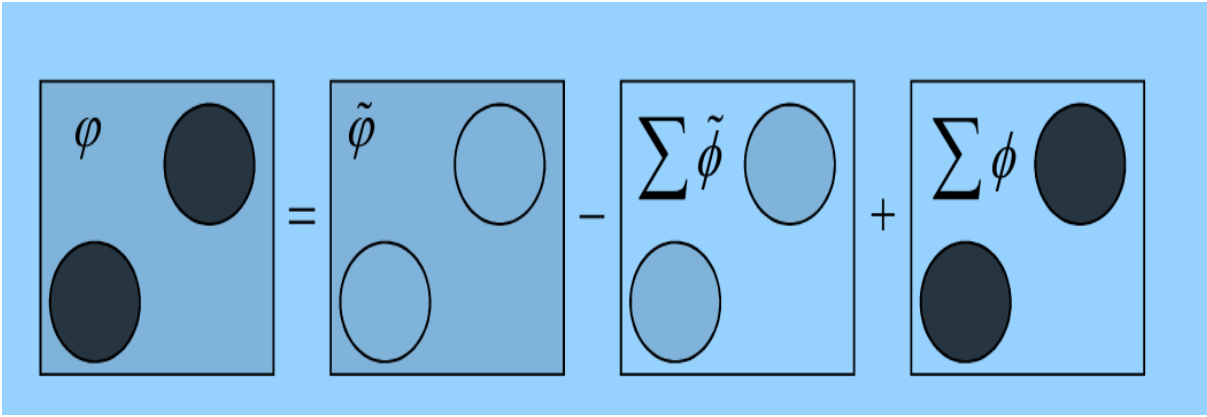
الدالة الموجية الحقيقية مساوية للدالة الموجية الزائفة الحقيقية المصححة بحد PAW.

يمكن قياس أي كمية قابلة للرصد  $O$  مباشرة من الدالة الموجية الحقيقية أو من الكمية الزائفة القابلة

للرصد  $\hat{O}$ :

$$\begin{aligned} \langle \hat{O} \rangle &= \langle \varphi | \hat{O} | \varphi \rangle = \langle \tilde{\varphi} | \hat{\mathcal{T}}^\dagger \hat{O} \hat{\mathcal{T}} | \tilde{\varphi} \rangle \\ &= \langle \tilde{\varphi} | \hat{\tilde{O}} | \tilde{\varphi} \rangle \end{aligned} \quad (81.3)$$

$$\hat{\tilde{O}} = \hat{\mathcal{T}}^\dagger \hat{O} \hat{\mathcal{T}} \quad (82.3)$$



الشكل 3.3. تمثيل تخطيطي لصيغة الأمواج المعززة بالمسقط (PAW) التي تربط الدوال الموجية الحقيقية والزائفة.

مزايا الأمواج المستوية:

- تسمح باستخدام تحويلات فورييه السريعة (FFT)، مما يجعلها فعالة للغاية.
- لا توجد مشاكل في تداخل القواعد لأنها تصف الفضاء بشكل موحد.
- يمكن التحكم في تقارب الخصائص الفيزيائية بسهولة عن طريق زيادة عدد الأمواج المستوية.
- تسمح بحساب القوى المؤثرة على الذرات باستخدام نظرية هيلمان-فاينمان بسبب استقلاليتها عن مواقع الذرات.

التحديات:

- يزداد عدد الأمواج المستوية بسرعة مع زيادة النظام المدروس.
- لا يتم التمييز بين المناطق ذات الكثافة الإلكترونية العالية والمناطق ذات الكثافة المنخفضة.

## 5. طريقة الأمواج المستوية الخطية المزادة LAPW

(Linearized Augmented Plane Wave)

### 1.5. مقدمة

يسمح استخدام الكمونات الزائفة بتقليل عدد الموجات المستوية اللازمة بشكل كبير لمعالجة نظام دوري. لكن قد يتوجب أخذ جميع الإلكترونات الموجودة في النظام بعين الاعتبار في بعض الحالات. في حالة طريقة الكمونات الزائفة، فإن هذه المنهجية تصبح غير مناسبة، وعندما يجب اللجوء إلى طريقة 'كل الإلكترونات'، أي التي تأخذ بعين الاعتبار صراحة جميع الإلكترونات في النظام (على سبيل المثال، لدراسة استثارة الحالات القلبية).

تُعدّ إحدى أكثر الإجراءات كفاءة لإجراء مثل هذه الحسابات هي طريقة FP-LAPW (الموجات المستوية الخطية المزادة بالكمون الكامل)، والتي سيتم تقديمها لاحقاً.

تعتمد هذه الطريقة على توسيع دوال الموجة باستخدام قاعدة من الموجات المستوية. وتتمثل الطريقة القياسية لاختيار قاعدة الموجات المستوية في أخذ جميع الموجات المستوية التي تكون طاقتها الحركية أقل من حد معين يُعرف بطاقة القطع (cut-off energy).

طُوّرت طريقة LAPW من قبل أندرسن سنة 1975 [27]، انطلاقاً من طريقة الموجات المستوية المزادة (APW) التي سبق أن طورها سلاتر [28]، وهي تمثل تحسناً لهذه الأخيرة.

تتميز طريقة LAPW بقدرتها على ضمان استمرارية الكمون عند سطح الكرة المعروفة باسم «Muffin-Tin (MT)»، ويتم تمثيل الكمون داخل وخارج الكرة بالشكل التالي:

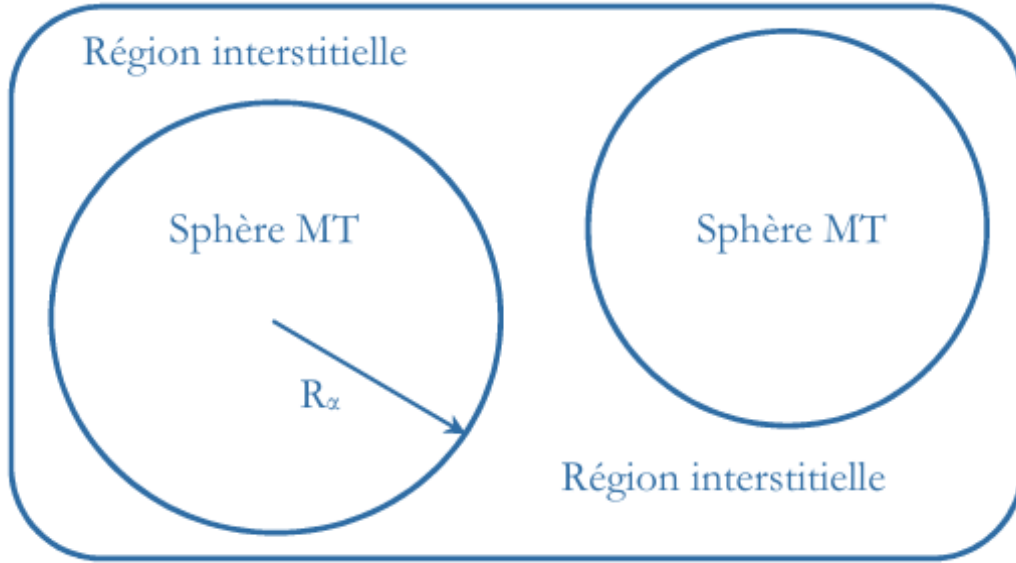
$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & \text{داخل الكرة} \\ \sum_K V_K e^{iKr} & \text{خارج الكرة} \end{cases} \quad (83.3)$$

وهذا هو أصل تسمية الطريقة بـ FP-LAPW (الكمون الكامل لطريقة LAPW).

وقبل وصف طريقة FP-LAPW بالتفصيل، سنستعرض أولاً أسس طريقة APW.

## 2.5. طريقة الموجة المستوية المزادة (APW (Augmented Plane Wave)

قدم Slater طريقة APW في مقاله عام 1937 [28]. حيث يفترض ان الكمون ودوال الموجات يتبعان شكل "Muffin-Tin" بالقرب من النواة الذرية، يكون الكمون ذو تناظر كروي داخل كرة MT نصف قطرها  $R$ . في المناطق بين الذرات (الفراغ البيني)، يُفترض أن الكمون ودوال الموجة سلسلة ويمكن تمثيلها بموجات مستوية.



**الشكل 4.3.** يبين تقسيم الفضاء وفق تقريب APW لمنطقة موفين-تين MT و المنطقية البنية .

بناءً على ذلك، تُبنى دوال الموجة للبلورة من قواعد مختلفة حسب المنطقة:

داخل كرات: MT تُستخدم حلول شعاعية لمعادلة شرودنغر مع تناظر كروي.

في المناطق البينية: تُستخدم موجات مستوية.

يتم التعبير عن الدالة الموجية  $\psi(r)$  بالشكل التالي:

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (84.3)$$

حيث  $R$  يمثل نصف قطر كرة الموفين-تين (MT)، و  $\Omega$  حجم الخلية، و  $C_G$  و  $A_{lm}$  معاملات التمدد في  $Y_{lm}$ .

الدالة  $U_l(r)$  هي حل منتظم لمعادلة شرودنغر للجزء الشعاعي، والتي تكتب بالشكل التالي:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E \right\} rU_l = 0 \quad (85.3)$$

حيث  $V(r)$  يمثل الكمون الموفين-تين (M-T)، و  $E$  الطاقة الخطية.

الدوال الشعاعية المعرفة بالمعادلة (85.3) تكون متعامدة مع أي حالة ذاتية للنواة. هذا التعامد يختفي عند حدود الكرة [27]، كما توضحه معادلة شرودنغر التالية:

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (86.3)$$

حيث  $U_1$  و  $U_2$  هما حلول شعاعية للطاقات  $E_1$  و  $E_2$  على التوالي، ويتم بناء التداخل باستخدام المعادلة (86.3) والتكامل بالتجزئة.

برر Slater استخدام هذه الدوال بملاحظة أن:

- الأمواج المستوية هي حلول لمعادلة شرودنغر عندما يكون الكمون ثابتاً.

- الدوال الشعاعية هي الحلول في حالة الكمون الكروي عندما تكون  $E$  قيمة ذاتية.

لضمان استمرارية الدالة  $\psi(r)$  على سطح كرة الموفين-تين (MT)، يجب تطوير المعاملات  $A_{lm}$  كدالة للمعاملات  $C_G$  من خلال التمدد في التوافقيات الكروية للأمواج المستوية الموجودة في المناطق البينية، مما يؤدي إلى الشرط التالي:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_{gj} (|K - g| R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (87.3)$$

حيث يتم أخذ المبدأ في مركز الكرة؛ يتم تحديد المعاملات  $A_{lm}$  بواسطة المعاملات  $C_G$ ؛ وتشكل قيم  $E$  المعاملات التباينية في هذه الطريقة.

تصبح الدوال الفردية، ذات المؤشر  $G$ ، أمواجاً مستوية معدلة لتتناسب مع الدوال الشعاعية داخل كرات الموفين-تين (MT)، وبالتالي تتوافق مع أمواج مستوية مزادة.

توفر هذه الطريقة وصفاً مُرضياً نسبياً للمواد ذات البنية المكعبة ممرضة الوجوه، ويصبح أقل إرضاءً مع انخفاض التناظر وتنسيق بنية المادة.

بالإضافة إلى ذلك، فإن دوال APW هي حلول لمعادلة شرودنغر للطاقة  $E$  فقط . و هي تقتصر إلى بعض المرونة لمراعاة التعديلات في الدالة الموجية عندما تتحرف عصابات الطاقة عن هذه القيمة المرجعية. لذلك، يجب أن تكون الطاقة  $E$  مساوية لطاقة عصابة الطاقة ذي المؤشر  $G$ . مما يعني أن عصابات الطاقة، لنقطة  $k$  معينة، لا يمكن الحصول عليها بمجرد القيام بعملية تقطيع قطري بسيطة، بل من الضروري التعامل مع المحدد على أنه دالة تعتمد على الطاقة. ونظرًا لبعض القيود في طريقة APW، تم تطوير طرق أخرى لحساب البنية الإلكترونية (مشتقة من طريقة APW)، ومن بينها طريقة LAPW.

### 3.5. طريقة الموجة المستوية الخطية المزاد IAPW

#### (Linearized Augmented Plane Wave)

بالنسبة للبلورة، يتم تقسيم الفضاء إلى منطقتين: المنطقة الأولى هي الكرة الموفين-تين (Muffin-Tin)، والمنطقة الثانية هي الفضاء المتبقي الذي يمثل المنطقة البينية [12]. تتميز دالة الأساس في طريقة LAPW بوجود أمواج مستوية في المنطقة البينية وتوافقيات كروية مضروبة في الدوال الشعاعية داخل الكرات.

الدوال الأساسية داخل الكرة هي عبارة عن توافق خطية للدوال الشعاعية  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  ومشتقاتها بالنسبة للطاقة (التوافق هي الدوال المقربة عددياً).

يتم تعريف الدوال  $U_l$  كما في طريقة (APW)، ويجب أن تحقق الدالة  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  الشرط التالي:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l = rU_l(r) \quad (88.3)$$

تصبح الدالة الموجية:

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (89.3)$$

حيث  $A_{lm}$  و  $B_{lm}$  هي معاملات تتوافق مع الدوال  $U_l$  و  $\dot{U}_l$  على التوالي.

يتم تطوير الدوال الشعاعية بالقرب من طاقة الخطية  $E_l$  باستخدام:

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + O(E - E_l)^2 \quad (90.3)$$

حيث تمثل  $O(E - E_l)^2$  الخطأ التربيعي في الطاقة.

تعتمد دقة طريقة LAPW على معلمين رئيسيتين:  $R_{min}$  و  $K_{max}$  و  $I_{max}$ . يتم اختيار هذه المعاملات بعناية لضمان نتائج دقيقة.

الطريقة الخطية للأمواج المستوية المزادة (LAPW) تُشتق من طريقة الأمواج المستوية المزادة (APW)، وتُعاد إليها عندما يكون معامل الخطية  $E_l$  مساويًا لقيمة طاقة الحالة  $E$ . وتُظهر التحليلات أن الخطأ المرتكب على دالة الموجة يكون من رتبة  $O(E - E_l)^2$ ، وعلى عصابات الطاقة من رتبة  $O(E - E_l)^4$ ، مما يشير إلى أن أفضل اختيار لـ  $E_l$  يجب أن يكون في وسط العصابة للحصول على نتائج دقيقة. علاوة على ذلك، يمكن تحسين اختيار  $E_l$  عبر حساب الطاقة الكلية للنظام عند قيم مختلفة لـ  $E_l$  ثم اختيار القيمة التي تعطي أدنى طاقة.

الدوال الشعاعية المزادة  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  واشتقاقاتها تكون متعامدة مع كل حالة إلكترونية قلبية محصورة بدقة داخل الكرة من نوع (MT)، غير أن هذا الشرط لا يُحقق تمامًا إلا عندما تختلف هذه الحالات في عددها الكومومي المداري  $l$ . لذلك، قد يحدث خلط بين الحالات شبه القلبية وحالات التكافؤ. تؤثر هذه اللاتعامدية على دقة طريقة LAPW، خصوصًا عند وجود تداخل بين قاعدة LAPW وحالات القلب، مما يؤدي إلى ظهور حالات غير حقيقية تُعرف باسم المدارات الشبحية (ghost bands)، وهي تتميز بانعدام في التشتت تقريبًا وموضعها المكاني المحصور داخل الكرات [28].

الحل الأمثل للتخلص من هذه المدارات الشبحية هو جعل  $E_l$  مساويًا لطاقة الحالة القلبية.

في طريقة FP-LAPW النسخة الكاملة من (LAPW)، تُبنى الدوال الأساسية  $U_l(r)$  كدوال شعاعية داخل الكرات، وتُفرض عليها شروط استمرارية هي ودوال اشتقاقاتها عند حدود الكرات، بحيث تتطابق مع الأمواج المستوية في المناطق البينية. ويتطلب بناء هذه الدوال تحديد:

- الدوال الشعاعية  $U_l(r)$  واشتقاقاتها سواء في الحالة النسبية أو غير النسبية، حسب العدد الذري للعنصر المدروس.
- المعاملات  $A_{lm}$  و  $B_{lm}$  التي تحقق شروط الاستمرارية عند الحدود.

تُستخدم هذه الشروط لتحديد الحد الأقصى للعزم الزاوي  $l_{max}$  لتمثيل الكرات، ويُربط هذا الأخير بحد القطع  $G_{max}$  لمركبات الموجات المستوية. (للمزيد من التفاصيل حول كيفية تحديد الدوال الشعاعية في الحالات النسبية وغير النسبية، وكذلك المعاملات  $A_{lm}$  و  $B_{lm}$ ، يُرجى الرجوع إلى المرجع [31].

تهدف طريقة LAPW إلى الحصول على قيم دقيقة لعصابات الطاقة في جوار الطاقات الخطية  $E_l$  وفي العديد من المواد، يمكن تحقيق هذا الهدف من خلال اختيار قيم  $E_l$  في وسط عصابات الطاقة. إلا أن هذا الحل قد يكون غير كافٍ في حالة وجود حالات شبه قلبية، وهي حالات إلكترونية تقع بين حالات التكافؤ وحالات القلب.

فبينما توجد إلكترونات التكافؤ خارج كرة muffin-tin وتُشارك في الروابط الكيميائية، فإن إلكترونات القلب تبقى محصورة بالكامل داخل هذه الكرة، ولا تساهم مباشرة في الروابط. أما الحالات شبه القلبية فقد تشارك جزئيًا في الرابطة نتيجة التهجين الإلكتروني، مما يجعل تمثيلها أكثر تعقيدًا.

لمعالجة هذه الحالة، يمكن اعتماد أحد الخيارين التاليين:

### 1. استخدام نوافذ طاقة متعددة (Multiple Energy Windows)

وهي الطريقة الأكثر شيوعًا لمعالجة حالات شبه القلب، حيث يُقسّم الطيف الطاقوي إلى نوافذ، وتُخصّص طاقة  $E_l$  مختلفة لكل نافذة لمعالجة الحالات الموافقة. وبهذا، تُجرى حسابات LAPW مستقلة لكل نافذة باستخدام نفس الكمون الكلي.

### 2. إدخال التوسعات في المدارات المحلية (Local Orbital Expansion)

ويُطبق ذلك في الطريقتين المطورتين (LAPW+LO و APW+lo) لتتيح هذه الطريقة تمثيلًا أكثر دقة للحالات شبه العميقة دون التأثير على الحالات الأخرى، مما يقلل من مشكل ظهور المدارات الشبحية ويحسن من دقة الحسابات.

## 6. مجموعة الأساس شبه الذرية Double Zeta

تعتمد طريقة الموجة المستوية المزادة (LAPW) على استخدام نوعين من القواعد لتمثيل الدالة الموجية الإلكترونية: داخل كرات موفين-تين (Muffin-Tin) تُستخدم دوال ذرية محلية، وخارجها تُستخدم موجات مستوية (Plane Waves). يعدّ هذا الأسلوب دقيقاً من الناحية النظرية، لكنه معقد حسابياً، إذ يتطلب عدداً كبيراً من معاملات التوسيع ويؤدي إلى زيادة كبيرة في زمن الحساب، كما أن التمثيل الناتج قد يفقد أحياناً وضوحه الفيزيائي نتيجة هذا التعقيد. للتغلب على هذه الإشكالية، يُختار عادةً أنصاف أقطار أكبر لكرات موفين-تين، ويُستبدل التمثيل بالموجات المستوية بقاعدة شبه ذرية أكثر كفاءة، تُبنى على مدارات رقمية من نوع Zeta، وهي حلول عددية لمعادلة شرودنغر تحت تأثير كمون زائف (Pseudopotential)، وتتعلم فعلياً خارج نصف قطر القطع  $R_C$  تُعرف كل دالة في مجموعة القواعد باسم دالة أساس (Basis Function)، وغالباً ما تكون على شكل دوال Gaussian أو مدارات من نوع Slater (Slater-type Orbitals).

تمثل هذه الدوال حالات موجية إلكترونية بدائية، ويُعبّر عن الدالة الموجية الكلية للنظام كمزيج خطي منها، على النحو الآتية:

$$\psi_i^{SZ} = \phi_i c_i \quad (91.3)$$

حيث  $\phi_i$  دالة الأساس المرتبطة بالمدار،  $c_i$  هو معامل الوزن (التوسيع).

يتيح هذا التمثيل تقريب الدالة الموجية الحقيقية بدقة متزايدة مع زيادة عدد الدوال في مجموعة الأساس. مع ذلك، هذا التمثيل يفتقر إلى المرونة اللازمة لتعكس التغيرات في شكل المدار عند التفاعلات الكيميائية، مثل الانحرافات في التوزيع الإلكتروني.

أما في التمثيل Double Zeta (DZ)، فنستخدم دالتان أساسيتان لكل مدار ذري:

$$\psi_i^{DZ} = \phi_{i1} c_{i1} + \phi_{i2} c_{i2} \quad (92.3)$$

حيث كل  $\phi_{i1}$  و  $\phi_{i2}$  من تختلفان بمعاملات الانتشار، مما يوفر إمكانية أكبر لتكييف شكل الموجة وفقاً لبيئة الإلكترون.

تمثل دوال الأساس في كثير من الأحيان بدوال Gaussian ذات معاملات انتشار مختلفة، أي:

$$\phi_{ij}(r) = N_{ij} x^l y^m z^n e^{-\alpha_{ij} r^2} \quad (93.3)$$

$N_{ij}$ : معامل التقنين لضمان أن الدالة موحدة الطاقة.

$\alpha_{ij}$  : معامل الانتشار، وهو مسؤول عن مدى انتشار أو تمركز الدالة حول النواة.  
درجات الدالة حسب التناظر المداري  $l, m, n$ .

في مجموعة Double Zeta ، لكل مدار قيمتان مختلفتان  $l$  (واحد لكل دالة أساس) مما يسمح للنموذج بالتكيف مع حالات مختلفة من التمركز أو التمدد للموجة الإلكترونية.  
هذا الأساس العددي يسمح لما بالحصول على مصفوفات متناثرة (أي جل عناصر المصفوفة اصفار) ، مما يسمح لنا بدراسة جمل ذات عدد كبير من الذرات و خاصة حساب مقلوب الهاملتتيان (دالة Green) وهو ما يتيح حساب معاملات النقل و هي مدمجة في برنامج الحساب SIESTA و من بعده واجهة الحساب SMEGOL.

عند الحاجة إلى دقة عالية في حساب الطاقات والخواص الإلكترونية، خصوصاً في الجزيئات المعقدة والعناصر الانتقالية ذات مدارات  $d$  و  $f$  تُستخدم مجموعة Triple Zeta ، و رغم أنها توفر تمثيلاً أدق للتوزيع الإلكتروني، إلا أنها تتطلب تكلفة حسابية أكبر من حيث الوقت والذاكرة.

## 7. البرامج الحسابية

### 1.7. برنامج FLEUR

تمت دراسة الاستقرارية البنيوية و البنية الإلكترونية و كذا تحديد الحالة المغناطيسية الأساسية بواسطة برنامج FLEUR ، والذي يعتمد في تمثيل الكمون  $V$  بما يُعرف بـ الكمون الكامل (-Full potential)، حيث لا يُبسّط الكمون الذري كما هو الحال في طرق الجهد الزائف (pseudopotential)، بل يُحتفظ بالشكل الحقيقي له داخل المجالات الكروية حول النوى (Muffin-tin spheres) باستخدام دوال كروية، وفي المناطق بين الذرات باستخدام موجات مستوية. أما بالنسبة لدالة الموجة، فيعتمد البرنامج على طريقة FLAPW (Full-potential Linearized Augmented Plane Wave)، حيث تُقسّم الدالة إلى جزأين: داخل الذرات تُستخدم حلول شعاعية مضروبة في التوافقيات الكروية، وفي المساحات بين الذرات تُستخدم مجموعات من الموجات المستوية. كما يُتيح FLEUR استخدام عدة نماذج تقريبية للطاقة التبادل-ارتباط، من بينها تقريب الكثافة الموضعية (LDA) وتقريب التدرج العام (GGA)، بالإضافة إلى دعم خيارات متقدمة مثل DFT+U لأنظمة ذات الإلكترونات المتموضعة والتفاعل بين المدار والسبين (spin-orbit coupling) للحسابات النسبية [32]. في برنامج FLEUR ، يُدمج تأثير التفاعل بين العزم الزاوي المداري والسبين (Spin-Orbit Coupling - SOC) كحد نسبي

محلي مشتق من معادلة ديراك ضمن بنية الهاميلتوني، وذلك باستخدام طريقة المتغير الثاني (Second Variation Method). تُنفذ هذه الطريقة عبر مرحلتين: أولاً، يُحسب الهاميلتوني شبه النسبي (scalar-relativistic Hamiltonian) دون تضمين SOC للحصول على دوال كوهن-شام الأولية. بعد ذلك، يُضاف حد SOC التصحيحي من الشكل  $L \cdot S(r)$  إلى الهاميلتوني ويُعاد حل المعادلة ضمن فضاء الحالات المحسوبة، مما يضمن دمج التأثيرات النسبية بدقة وكفاءة عديدة.

## 2.7. برنامج VASP

لاسترخاء البنية المختارة و تحديد خواصها من جديد مع SOC تم الاعتماد على برنامج VASP، و هو برنامج يعتمد أساساً على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) لحساب الخواص الإلكترونية والبنوية للمواد، ويستخدم في تمثيل الجهد الذري ما يُعرف بـ الجهد الزائف (pseudopotential) أو الموجات المعززة المسقطة. (PAW – Projector Augmented Wave). في طريقة PAW، يتم الاحتفاظ بالمعلومات الدقيقة داخل النوى بشكل أكثر دقة مقارنةً بالجهد الزائف التقليدي، مما يسمح بوصف دقيق للمدارات الداخلية (core states) والمدارات التكافؤية (valence states) في آنٍ واحد [33].

أما دوال الموجة في VASP، فهي ممثلة باستخدام موجات مستوية (Plane Waves)، تُحدد دقتها عبر طاقة قطع (cutoff energy) يتم اختيارها بحسب نوع العنصر والجهد الزائف المستخدم. وتُحسب دوال الموجة ضمن خلية دورية باستخدام شبكة k-points لتكميم الفضاء.

بالنسبة لطاقة التبادل-الترايب (Exchange-Correlation Functional)، يدعم VASP عدة تقريبات من أبرزها LDA و GGA مثل (PBE)، ويتيح كذلك استخدام نماذج أكثر تطوراً مثل DFT+U، الداليات الهجينة (Hybrid functionals) مثل HSE06، وحسابات الطاقة الشاملة GW التي تُستخدم في دراسة البنية الطاقية بدقة أكبر. كما يوفر VASP إمكانيات للحسابات النسبية تشمل التفاعل بين سبين-مدار (SOC).

## 3.7. واجهة SIESTA-SMEGOL

بالنسبة لحساب النقل الكهربائي في وصلة تم استخدام برنامج مركب SIESTA-SMEGOL، بحيث يعملان بشكل تكاملي لحساب خواص النقل الإلكتروني الكومومي في الأنظمة النانوية (مثل الوصلات الجزيئية أو طبقات ثنائية الأبعاد). يعتمد SIESTA على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT)

باستخدام كمونات زائفة (norm-conserving pseudopotentials) ودوال أساس عددية (localized basis functions)، ما يتيح إجراء حسابات إلكترونية بكفاءة عالية لأنظمة كبيرة تحتوي على مئات الذرات.

أما SMEAGOL، فهو واجهة تربط بين نتائج SIESTA ومنهجية النقل الكمومي المعروفة بدالة غرين خارج التوازن (NEGF – Non-Equilibrium Green's Function)، والتي تتيح حساب التيارات الكهربائية الناتجة عن فروق الجهد بين قطبين. في هذا السياق، يُقسم النظام إلى ثلاث مناطق: قطب يسار، منطقة مركزية (الجهاز)، وقطب يمين. تُحسب دالة غرين للنظام المركزي، وتأخذ تأثيرات الأقطاب بعين الاعتبار عبر التوصيل الذاتي (self-energies)، سيتم التفصيل فيها في الفصل الخامس من الجزء التطبيقي [34,35].

## المراجع :

- [1] R. M. Martin, *Electronic Structure: Basic Theory and Practical Methods*. Cambridge University Press, 2004.
- [2] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 77, pp. 3865–3868, 1996.
- [3] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*. Holt, Rinehart and Winston, 1976.
- [4] F. Bloch, "Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern," *Z. Physik*, vol. 52, pp. 555–600, 1928.
- [5] H. J. Monkhorst and D. J. Pack, "Special points for Brillouin-zone integrations," *Phys. Rev. B*, vol. 13, pp. 5188–5192, 1976.
- [6] M. Jackson and R. P. McEachran, "Electron scattering by atoms using a polarized-orbital method," *J. Phys. B: At. Mol. Phys.*, vol. 7, p. 1782, 1974.
- [7] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, "Norm-conserving pseudopotentials," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 43, pp. 1494–1497, 1979.
- [8] E. Fermi, "Un metodo statistico per la determinazione di alcune proprietà dell'atomo," *Z. Phys.*, vol. 48, pp. 73–79, 1928.
- [9] H. Hellmann, "A new approximation method in the problem of many electrons," *J. Chem. Phys.*, vol. 3, no. 1, pp. 61–61, 1935.
- [10] H. Hellmann, *Einführung in die Quantenchemie*, Franz Deuticke, Leipzig, 1937.
- [11] J. C. Phillips and L. Kleinman, "New method for calculating wave functions in crystals and molecules," *Phys. Rev.*, vol. 116, no. 2, pp. 287–294, 1959.
- [12] W. C. Herring, "A new method for calculating wave functions in crystals," *Phys. Rev.*, vol. 57, no. 12, pp. 1169–1177, 1940.
- [13] J. C. Phillips and L. Kleinman, "New method for calculating wave functions in crystals and molecules," *Phys. Rev.*, vol. 116, no. 2, pp. 287–294, 1959.
- [14] E. Antončík, "On the orthogonalized plane wave method," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 10, pp. 314–320, 1959.

- [15] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, "Norm-conserving pseudopotentials," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 43, pp. 1494–1497, 1979.
- [16] G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schlüter, "Pseudopotentials that work: From H to Pu," *Phys. Rev. B*, vol. 26, pp. 4199–4228, 1982.
- [17] G. P. Kerker, "Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations," *J. Phys. C: Solid State Phys.*, vol. 13, pp. L189–L195, 1980.
- [18] N. Troullier and J. L. Martins, "Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations," *Solid State Commun.*, vol. 74, no. 7, pp. 613–616, 1990.
- [19] D. Vanderbilt, "Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism," *Phys. Rev. B*, vol. 41, pp. 7892–7895, 1990.
- [20] P. E. Blöchl, "Projector augmented-wave method," *Phys. Rev. B*, vol. 50, pp. 17953–17979, 1994.
- [21] R. W. Shaw and W. A. Harrison, "Pseudopotential theory of cohesive energies of solids," *Phys. Rev.*, vol. 163, pp. 604–611, 1967.
- [22] D. R. Hamann, "Generalized norm-conserving pseudopotentials," *Phys. Rev. B*, vol. 40, no. 5, pp. 2980–2987, 1989.
- [23] N. Troullier and J. L. Martins, "Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations," *Phys. Rev. B*, vol. 43, no. 3, pp. 1993–2005, 1991.
- [24] C. Fiolhais, F. Nogueira, and M. A. L. Marques, *A Primer in Density Functional Theory*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2003.
- [25] P. S. Moussounda, *Adsorption et activation du méthane et du méthanol sur la surface (100) du platine : une étude par la fonctionnelle de la densité*, Ph.D. dissertation, Univ. Louis Pasteur (Strasbourg I), France, 2006.
- [26] P. E. Blöchl, "Projector augmented-wave method," *Phys. Rev. B*, vol. 50, no. 24, pp. 17953–17979, 1994.

- [27] O. K. Andersen, "Linear methods in band theory," *Phys. Rev. B*, vol. 12, no. 8, pp. 3060–3083, 1975.
- [28] J. C. Slater, "The self-consistent field for molecules and solids," *Adv. Quantum Chem.*,.
- [29] P. Giannozzi *et al.*, "QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials," *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 21, no. 39, 395502, 2009.
- [30] A. Dal Corso, "Projector augmented-wave method: Application to relativistic spin-density functional theory," *Phys. Rev. B*, vol. 82, no. 7, 075116, 2010.
- [31] D. J. Singh and L. Nordström, *Planewaves, Pseudopotentials and the LAPW Method*, 2nd ed., Springer, 2006.
- [32] J. Friedrich, G. Bihlmayer, S. Blügel, and D. Wortmann, "FLEUR: The FLAPW Code Family," Jülich Forschungszentrum, Germany. [Online]. Available: <https://www.flapw.de>
- [33] G. Kresse and J. Furthmüller, "Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set," *Phys. Rev. B*, vol. 54, no. 16, pp. 11169–11186, 1996.
- [34] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal, "The SIESTA method for ab initio order-N materials simulation," *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 14, no. 11, pp. 2745–2779, 2002.
- [35] A. R. Rocha, V. M. García-Suárez, S. Bailey, C. Lambert, J. Ferrer, and S. Sanvito, "Spin and molecular electronics in atomically generated orbital landscapes," *Phys. Rev. B*, vol. 73, no. 8, 085414, 2006.

# الوطار التطبيقي

## الفصل الرابع: التفاعلات الالكترونية

المؤثرة على خواص المعدن

***LiOsO<sub>3</sub>*** المستقطب

## الفصل الرابع: التفاعلات الإلكترونية المؤثرة على خواص المعدن المستقطب $\text{LiOsO}_3$

### مقدمة

تُعد طريقتا LDA و GGA من الأدوات الفعّالة في حساب الخواص الإلكترونية الأساسية للمواد الصلبة، غير أن نتائجهما قد تختلف أحياناً عن الملاحظات التجريبية، خاصة في الأنظمة ذات الترابط الإلكتروني القوي. في مثل هذه الحالات، يُستعان بطريقة LDA+U، حيث يمثل U كمون هابرد الذي يعبر عن قوة التناثر الإلكتروني بين الإلكترونات المتموضعة. عندما تكون النسبة  $U/W > 1$  (حيث W هو عرض عصابة الطاقة)، يكون الترابط قوياً ويصبح إدراج U ضرورياً لتحسين الوصف النظري [2]، عادة ما تأخذ قيمته كمتغير في مجال محدد يتوافق مع تغير الخواص لكن هذه الطريقة غير دقيقة و تعطي مجالاً لقيم U و ليس قيمته الفعلية، يمكن حساب هذه القيمة مباشرة بطرق معينة مثل نظرية الاستجابة الخطية، DMFT و غيرهما .

عادة يكون الترابط الإلكتروني في المدار d3 كبير، ما يبرر استعمال LDA+U، و ينخفض نسبياً في المركبات التي تحتوي على عناصر ذات المدار d4 و d5 ، وهو ما يفسر ان اكاسيد d3 عبارة عن عوازل بينما اكاسيد d5 عبارة عن نواقل ، من بين اكاسيد المعادن ذات d5 المركب المدروس  $\text{LiOsO}_3$  ( يحتوي على عنصر Os ذو d5 ) حيث تبين تجريبياً انه معدن سيء و ذو حالة مغناطيسية غير معروفة في مجال مدروس .

نظرياً، البنية الإلكترونية باستعمال GGA ل  $\text{LiOsO}_3$  ، أدت الى كثافة الكترونية معتبرة عند مستوى فيرمي، عكس ما تستوجبه المعدنية السيئة وهي كثافة حالات منخفضة [3,4]، LDA، ايضاً اعطت تقريباً نفس النتائج مع ظهور عزوم مغناطيسية (ترتيب مغناطيسي من نوع حديدي مضاد )، حيث لم يتم التحقق تجريبياً من وجود هذا الترتيب المغناطيسي [5] .

بما ان الاسموزيوم Os يملك تفاعل سبين مدار SOC كبير مطابقة مع مركبات ال d5 [6]، تم ادراجه في الحساب ما أدى الى الحصول على حالة اساسية غير ممغنطة NM [7]. من جهة اخرى اخذ الترابط الكتروني في الحسبان لدراسة الخواص الاساسية بطريقة LSDA+U [8]، اين تحصل على كثافة منخفضة و تحدث عن امكانية تحول  $\text{LiOsO}_3$  الي شبه ناقل في مرحلة معينة، من اجل قيم  $U_c > 1.75$  ، حيث تتغير هذه القيمة بتغير الطريقة المستعملة وبين ادراج SOC من عدمه .

بالإضافة الى ذلك، تم اعتماد على تفاعل SOC لتبرير استعمال LDA+U في المركب ،بما ان هذا التفاعل يؤدي إلى تتحلل العصابة الثلاثية t2g الى عصابتين فردية و زوجية . ما نتج عنه نقصان

في عرض العصابة الفردية، استند على عرض العصابة الفردية في حساب النسبة  $U/W$ ، فعلا أدى ذلك النقصان إلى زيادة النسبة لكنها دائماً نسبة أقل من الواحد  $U/W < 1$ ، أي أن هذه النسبة لا تبرر استعمال  $\text{LDA}+U$ ، كما أدى حضور SOC إلى انخفاض في كثافة الحالات كما يصبح المركب شبه ناقل من أجل قيم  $U_c$  في حدود 1 و  $U_c > 1$  متعلقة بقيمة  $U_c$  [9].

في الحقيقة، وفي حالة  $\text{LiOsO}_3$ ، تكون الثلاثية منقسمة بالفعل حتى في غياب SOC، ولا يُغير تضمين SOC بشكل كبير عرض عصابة الطاقة، ويكون  $W$  متماثلاً تقريباً في كلتا الحالتين (وجود أو غياب SOC).

إن حساب  $U$  انطلاقاً من طريقة CRPA بدون SOC أعطى قيم متوسطة تتراوح بين  $U_{\text{avr}} = 1.74 \text{ eV}$  و  $U_{\text{orb}} = 2.33 \text{ eV}$  [9]، هذه القيم تجعل المركب  $\text{LiOsO}_3$  شبه ناقل (أي وجود فاصل طاقي معين عند استعمال هذه القيم ل  $U$ ) وهذا يتنافى مع معدنيته.

تجريبياً اتفق جل الباحثين انطلاقاً من أول عمل تجريبي عام 2013 وغيره [5]، على أن  $\text{LiOsO}_3$  معدن سيء أي أنه ذو ناقلية ضعيفة. لتفسير سوء ناقليته وكذا مجموعة من الخواص تم ربطها بالترابط الإلكتروني القوي، اعتمد J-S.Zhou و من معه في عمله التجريبي 2021 على النسبة الكبيرة  $\chi_0 / \chi_{\text{Pauli}} \approx 3.5$  كحجة لذلك [10]، هذه القيمة تعني أن الحساسية المغناطيسية المقاسة ( $\chi_0$ ) أكبر بكثير من الحساسية المحسوبة نظرياً ( $\chi_{\text{Pauli}}$ ) من بنية عصابة الطاقة. هذه الزيادة تشير إلى أن الإلكترونات لا تتصرف كإلكترونات حرة، بل هناك ترابطات إلكترونية قوية تؤثر على خواصها المغناطيسية.

كما أن المعامل  $\eta = (\chi_0 / \chi_{\text{Pauli}}) / (\gamma_{\text{exp}} / \gamma_{\text{cal}}) = 1.3$  الذي يقارن بين الحساسية المغناطيسية ومعامل السعة الحرارية، أعطى قيمة  $\eta = 1.3$ ، هذه القيمة ليست بنفس الرتبة التي تأخذها الأنظمة المغناطيسية الحديدية مثل ( $\text{LaNiO}_3$ )، لكنه يشير إلى وجود ترابطات إلكترونية قوية مع اقتران مغناطيسي من نوع مغناطيسية حديدية مضادة [10].

(حيث  $\gamma_{\text{exp}}$  هو معامل السعة الحرارية الإلكترونية المقاس تجريبياً من تجربة السعة الحرارية عند درجات حرارة منخفضة.  $\gamma_{\text{cal}}$  : هو معامل السعة الحرارية الإلكترونية المحسوب نظرياً من حسابات عصابة الطاقة، أي يفترض إلكترونات غير متفاعلة).

من هنا نحن أمام مجموعة من المقادير المهمة التي يجب مراجعتها، أين تساهم هذه المقادير بشكل أساسي في وصف خواص المركب، وهي تأثير الكمون البلوري أولاً، التفاعل SOC و مقدار الترابط

الالكتروني. نظرا لأهمية تفاعل سبين-مدار قمنا بتقسيم الدراسة الى قسمين ، قسم يؤخذ فيه هذا التفاعل بعين الاعتبار و قسم بدونه.

## 1. الجزء الأول : دراسة في غياب تفاعل سبين-مدار SOC

### 1.1.1. الدراسة البنيوية

#### 1.1.1.1. البنية التجريبية

بغرض البحث عن الحالة الأساسية للمعدن السبيء  $\text{LiOsO}_3$ ، تم الاعتماد على قيم تجريبية تحصل عليها Youguo Shi بواسطة تحليل نتائج حيود النيوترونات ( neutron deffration analysis ) [5]، اين يأخذ المركب بنيتين معروفتين، البنية الأساسية السداسية لا مركزية التناظر  $R\bar{3}c$  ذات الثوابت البلورية الاتية: ( $R\bar{3}c:161$   $a=b=5.04556$   $A^\circ$ ،  $c=13.2390$   $A^\circ$ )، و التي تتحول الى البنية مركزية التناظر  $R\bar{3}c$  ذات الثوابت البلورية : ( $R\bar{3}c:167$   $a=b=5.06379$   $A^\circ$ ،  $c=13.2110A^\circ$ ) اين تأخذ الذرات المواضع الاتية (Wyckoff positions):

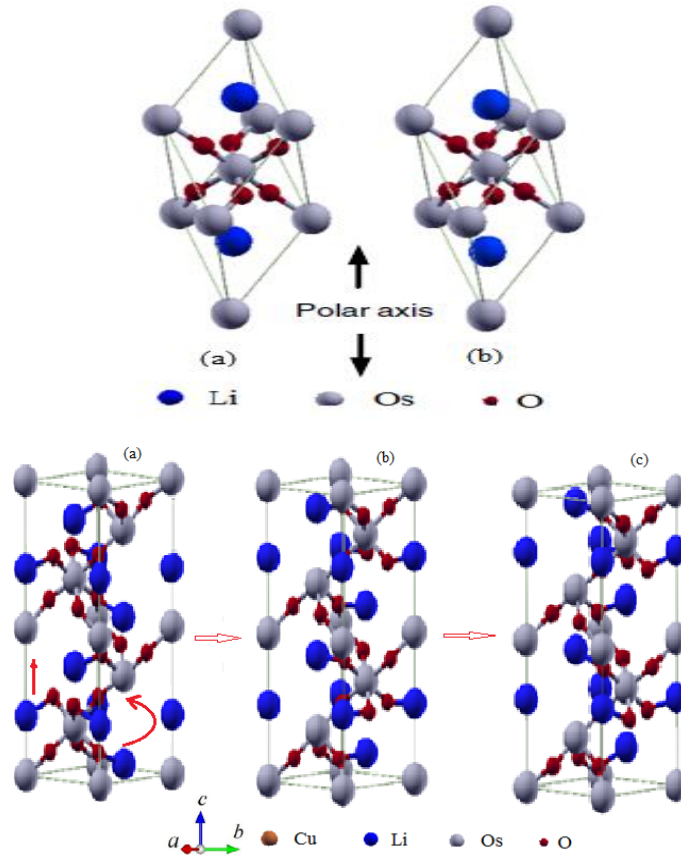
البنية  $R\bar{3}c$

Li (6a) (0,0,0.2147), Os (6a) (0,0, 0), O (18b) (0.6260,-0.0102,0.2525)

للبنية  $R\bar{3}c$

Li (6a) (0, 0,0.25), Os (6b) (0, 0,0), O (18e) (0.6298,0,0.25 )

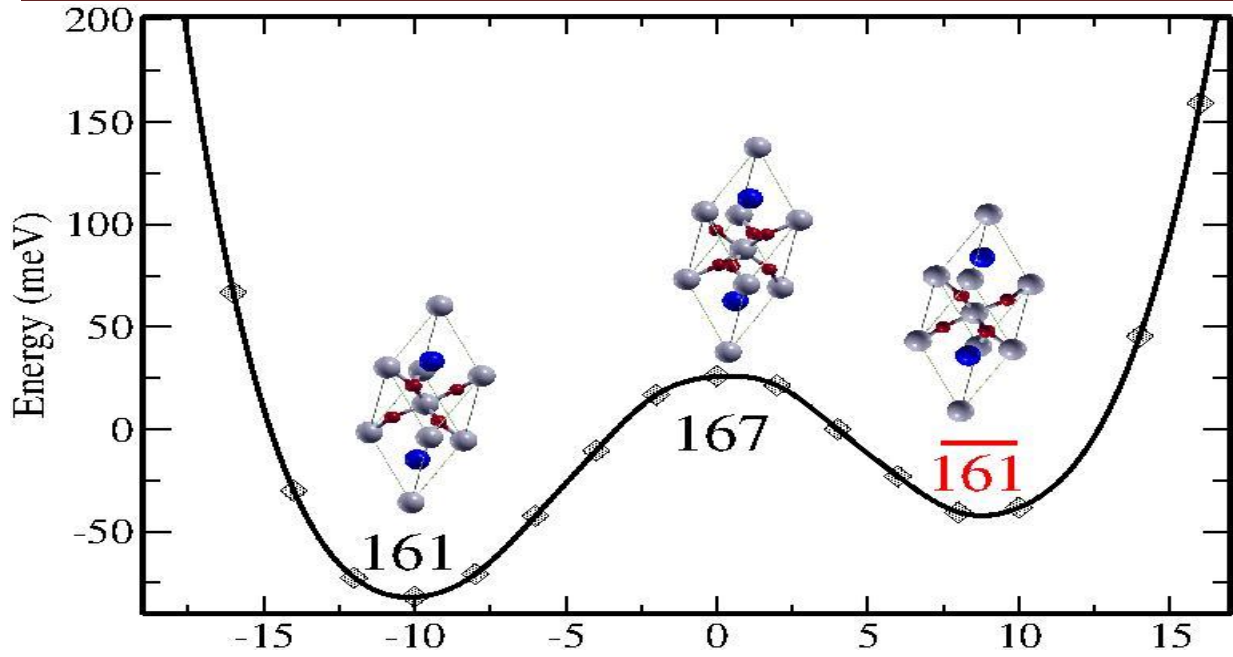
اذا اعتبرنا انت البنيتين يمتلكان نفس الثوابت الشبكية ،و في حالتنا المعتبرة البنية 161 ، يمكن اعتبار الانتقال من بنية الى أخرى يتمثل في انزياح ذرة الليثيوم على المحور Z و دوران ثماني الأوجه المكون من ذرات الاكسجين حول ذرات الاسمزيوم كما هو موضح في الشكل 1.4 .



**الشكل 1.4.** الجزء العلوي : الخلية الأولية لمركب  $\text{LiOsO}_3$ ،  $a$  تمثل البنية ذات التناظر العالي  $R\bar{3}c$  و  $b$  للبنية اقل تناظرا  $R3c$  ، الذرات  $\text{Li}$ ،  $\text{Os}$  و  $\text{O}$  ممثلة بكرات رمادية ، الزرقاء والحمراء على التوالي. يؤدي إزاحة ذرة  $\text{Li}$  إلى كسر التناظر العالي. الجزء السفلي : الخلية الأساسية السداسية لمركب  $\text{LiOsO}_3$  ،  $b$  توافق البنية مركزية التناظر ،  $a$  و  $c$  توافق بنيتين اقل تناظرا ، اين تنزاح ذرة الليثيوم عن مركز الخط الرابط بين ذرتي الازمزيوم كما تصاحبها دوران في ثماني الوجوه المشكل من ذرات الاكسجين ، فينتج عن ذلك بنية مستقطبة (الشكل  $a$  يقابل البنية  $R3c$ ).

### 2.1.1. محاكاة لاستقرارية البنية

للبحث في استقرارية المركب و اعتمادا على التحول البنيوي الحادث سنكون امام العديد من المتغيرات الهندسية ، لذلك اخترنا تثبيت الثوابت البلورية  $a$  و  $c$  معتمدين على قيم البنية 161 أساسا، و بفرض انتقال خطي لذرة الليثيوم على المحور  $z$  من موضعه في البنية 161 الى موضعه في البنية 167 ودوران ثماني ، قسم هذا الانتقال الى 16 خطوة فتحصلنا على مجموعة من البنى المتقاربة، سمح حساب الطاقة الكلية للأنظمة المعدة برسم بيان تغير الطاقة لكل بنية (انظر الى الشكل 2.4 ) ، حيث توافق الفاصلة -10 البنية  $R3c$  بينما المرجع (الفاصلة 0) يعود للبنية  $R\bar{3}c$  ، البنية +10 توافق بنية غير متناظرة أخرى في الجهة المقابلة (بتجاوز مركز التناظر) .



الشكل 2.4. الطاقة الكلية (meV) لمركب  $\text{LiOsO}_3$  خلال التحول البنيوي محسوبة بطريقة GGA، باستعمال FLEUR.

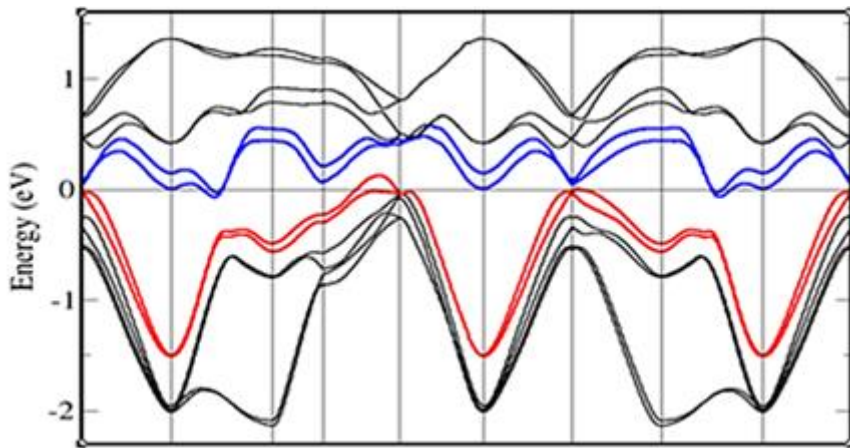
يوضح بيان الطاقة لكل بنية معتبرة وجود بنية أساسية أكثر استقراراً ذات أقل قيمة للطاقة و توافق البنية لامركزية التناظر ( $R\bar{3}c$  (161)) ، حيث يوجد حاجز طاقي بينها وبين البنية مركزية التناظر ( $R\bar{3}c$  (167)) يقارب 80 meV ، في الجهة المقابلة توجد بنية أخرى أكثر استقراراً من 167 بفرق طاقي يقدر بـ 55 meV لكنها أقل استقراراً من  $\bar{161}$  ، حيث إن الفارق الطاقي بين 161 و  $\bar{161}$  يقارب 40 meV ، بالرغم من أن البنيتين 161 و  $\bar{161}$  تبدوان متقابلتين لكن هذا غير صحيح ، بسبب تثبيت معاملات الشبكة و تغيير مواضع الأكسجين ما يشكل ضغط مختلف على البنية و يقلل من طاقته وهو ما جعلنا نحصل على بيان غير متناظر . نستنتج مما سبق أن البنية الأساسية للمركب هي البنية لامركزية التناظر 161 .

## 2.1. البنية الالكترونية

قمنا باستعمال تقريب التدرج المعمم GGA في دراسة المركب المستقطب  $\text{LiOsO}_3$  ذو التحول شبه كهروحيدي، والذي عادة ما يقدم وصفاً جيداً لهذا النوع من المركبات [11]. قمنا بحساب بنية عصابات الطاقة بالتركيز على عصابة الطاقة بجوار مستوي فارمي ، وبناءً على دراسات سابقة لكنتا

البنيتين 161 و 167 ، تبين انه لا يوجد فرق معتبر في عرض العصابة بجوار مستوى فارمي، لذلك نقتصر على بنية عصابة الطاقة للبنية 161 [8][9]. قمنا برسم بنية عصابة الطاقة كما هي مبينة في الشكل 3.4 .

ان عصابات الطاقة بجوار مستوى فارمي تتشكل من ست عصابات مايفوق المدار  $t_{2g}$  الاصيلي في البنية المكعبة و التي تنقسم تحت تأثير تفاعل سبين-مدار (ماسنناقشه في الجزء الثاني من الفصل) الى عصابة زوجية و أحادية ممثلتان باللون الأزرق و الأحمر او الكمون البلوري الناتج عن البنية  $R3c$  ، ان الثابت في كل هذا ان قيمة عرض العصابة حوالي  $W = 3.5\text{ev}$  تقريبا وهي قيمة توافق ما تحصل عليه الاخرون، بغض النظر عن نوع البنية او وجود تفاعل سبين-مدار او عدمه .إضافة الى عرض العصابة الزوجية و الفردية التي تاخذ  $W = 2\text{ev}$  كأكبر قيمة.



الشكل 3.4: بنية عصابة الطاقة للمركب  $\text{LiOsO}_3$  بجوار مستوى فارمي، على الاتجاهات الأكثر تناظرا باستعمال GGA+SOC .

### 3.1. قيمة كمون هابرد U

تم اضافة كمون هابرد U في حسابات سابقة كقيم متغيرة، لكن هذه القيم غير مبررة و تؤدي الى استنتاجات خاطئة في خواص المعدن، فماهي القيمة الاصح ل U بالنسبة لمعدن  $\text{LiOsO}_3$ ؟ ما عدا القيمة المحسوبة بطريقة cRPA ، اين حصلوا على قيمة  $U = 1.94\text{ev}$  [9]، تقود هذه القيمة لمركب شبه ناقل وهذا متعارض مع طبيعته المثبتة تجريبيا وانه عبارة عن ناقل حتى درجات حرارة منخفضة . من اجل ثبات ان استعمال U غير مبرر عن طريق النسبة  $U/W > 1$ ، قمنا بحساب قيمة U باستعمال نظرية الاستجابة الخطية مع LDA ، والتي من خلالها نقوم بتطبيق كمون محلي على مدارات ذرية معينة

(مدارات d للاسزميوم) ، وإيجاد التغير في عدد الالكترونات لهذا المدار والذي يسمح لنا بحساب مصفوفة الحساسية .

نميز هنا نوعين من الحساسية :

ا. حساسية كون-شام  $\chi_{IJ}^0$  : و التي نحصل عليها بحساب تغير عدد الالكترونات في المدار d بالنسبة الى تغير الكمون الخارجي  $\alpha$  لكن دون تغيير كثافة الشحنة الابتدائية (بعد دورة واحدة NCF).

$$\chi_{IJ}^0 = \frac{dn_0^I}{d\alpha^J} \quad (1.4)$$

ب. الحساسية الكلية : و التي نحصل عليها بنفس التعريف لكن بعد تقارب كثافة الشحنة (متسقة ذاتيا (SC).

$$\chi_{IJ} = \frac{dn^I}{d\alpha^J} \quad (2.4)$$

يعرف كمون هابرد U بالفرق بين مقلوب مصفوفتي الحساسية المتسقة و غير المتسقة كما يلي [12] :

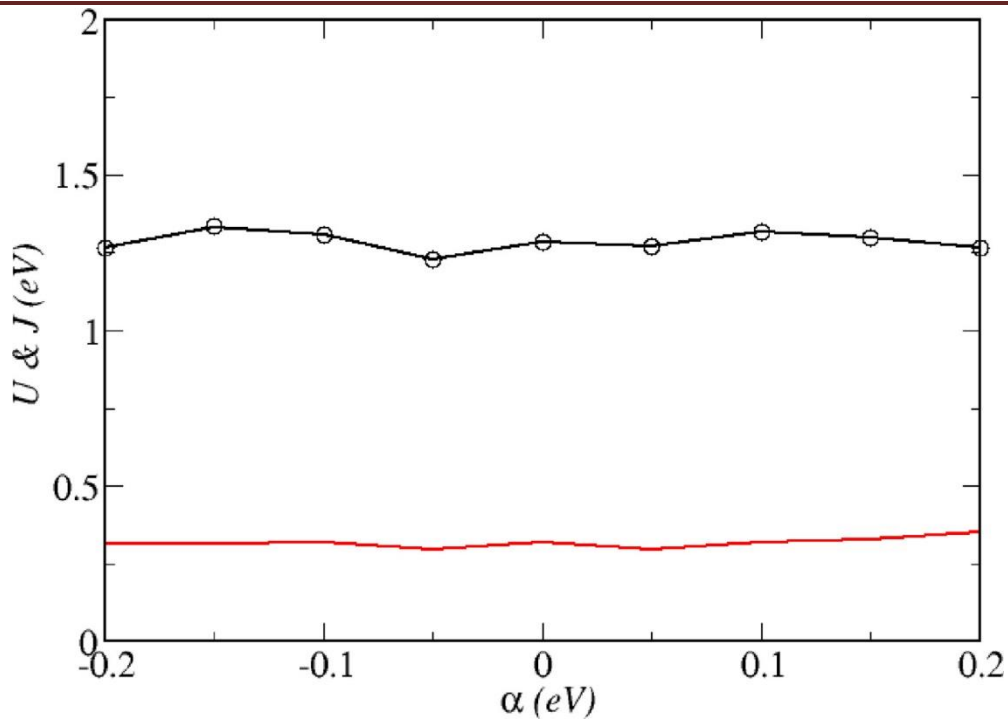
$$U^I = \chi_0^{-1} - \chi^{-1} \quad (3.4)$$

قمنا بتطبيق كمون على احد مدارات d لذرة الاسمزوم Os الموجودة في خلية اعظمية منشأة من خلال تكرار  $2 \times 2 \times 2$  الخلية الأولية. هذه الخلية الأعظمية (العملاقة supercell) ذات بنية R3c تحتوي على 80 ذرة .

بما ان قيم الكمون (الاضطراب) تكون صغيرة نسبيا (ضعيفة)، يمكن حساب الاستجابة عدديا بالنسبة لهذا التأثير عدديا بالعارة  $\chi$ :

$$\chi_{IJ} = \frac{\Delta n^I}{\Delta \alpha^J} \quad (4.4)$$

نتحصل على قيم جديدة ل  $\chi$  عند تغيير شدة التأثير و في كل مرة نحسب قيمة U . تم رسم بيان تغيرات U و ل بدلالة كمون الاضطراب كما هو مبين في الشكل 4.4، حيث يظهر استقرار نوعا ما في قيمتهما، بأخذ قيم متوسطة ل U نجد انه في حدود  $U=1.3 \text{ eV}$  وهي قيمة صغيرة مقارنة مع تلك المحسوبة بواسطة CRPA [9]، بينما قيمة ل في حدود  $0.3 \text{ eV}$  ، فتصبح قيمة كمون هابرد الفعال  $U_{\text{eff}} = U - J = 1 \text{ eV}$  .



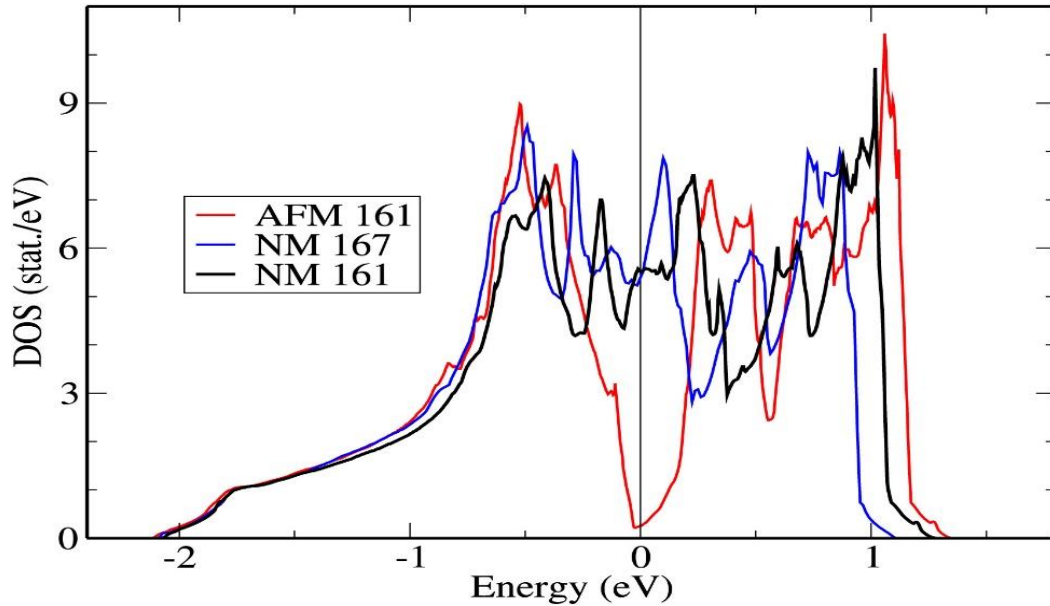
الشكل 4.4. التغير في قيمة كمون هابرد  $U$  و  $J$  باللونين الأسود و الأحمر على التوالي كدالة لكمون الاضطراب  $\alpha$  محسوب بطريقة الاستجابة الخطية .

بأخذ اكبر عرض للعصابة الفردية المتحصل عليه سابقا مع SOC (2 eV) او عرض العصابة الكلي (3.5eV) ، تبقى دائما النسبة  $U/W$  اقل من الواحد (النسبة = 0.65 او 0.38 ) و هذا ما هو متوقع في اكاسيد المعادن ذات d5. هذه النسبة لا تبرر استعمال LDA+U، و تتنافى مع استنتاجات انه مركب قوي الارتباط [13].

#### 4.1. تأثير الحالة المغناطيسية على كثافة الحالات

عند رسم كثافة حالات البنيتين في حالة لا مغناطيسية (عدم وجود عزوم مغناطيسية)، وجدنا كثافة حالات مرتفعة كما هو مبين في الشكل 5.4 للبنيتين 161 و 167 مبينتين باللونين الأسود و الأزرق على التوالي مع انزياح بسيط في عرض عصابة الطاقة في المجال المحيط بمستوي فارمي  $[-2.4:1.8 \text{ eV}]$  ، في هذا المجال، الكترونات ذرة الاسموزيوم هي من تساهم في كثافة الحالات و هي المسؤولة على النقل، بالنسبة لناقل سيء ك  $\text{LiOsO}_3$  ، يجب ان تكون كثافة الحالات منخفضة عند مستوي فارمي، عكس ما يبينه الشكل 5.4 (كثافة حالات مرتفعة عند مستوي فارمي). يقدر عرض عصابة الطاقة للبنية 161 ب 3.4 eV و للبنية 167، و يأخذ كل من البيانيين قيمة متقاربة عند مستوي فارمي ما يدل على ان الناقلية متقاربة و مرتفعة للبنيتين في هذه الحالة(لا

مغناطيسية) ، و هذا يتنافى مع الطبيعة التجريبية للمعدن سيء الناقلية ، لذلك اعدنا حساب كثافة الحالات مع ادراج ترتيب مغناطيسي حديدي متضاد ( AFM ) ، كما هي مبينة باللون الأحمر في نفس الشكل ، اين نلاحظ انخفاض كبير في كثافة الحالات عند مستوي فارمي ، هنا نرى ان وجود نظام مغناطيسي امر اقرب للطبيعة الحقيقية للمركب ، و ان الحالة المغناطيسية الأقرب للمركب هي مغناطيسية حديدية متضادة ، هذي النتيجة قد لا تتعارض مع احتمالات مغناطيسية أخرى .



الشكل 5.4. كثافة الحالات لمركب  $\text{LiOsO}_3$  في الحالة لا مغناطيسية باللون الأسود والازرق للبنيتين  $R\bar{3}c$  و  $R3c$  على التوالي ، وفي الحالة ذات مغناطيسية حديدية متضادة ممثلة باللون الأحمر .

## 2. الجزء الثاني : تأثير SOC على خواص مركب $\text{LiOsO}_3$

### مقدمة

كون ان Os يحتوي على مدار  $d5$  ، ما يعني انه يملك تفاعل سبين-مدار عالي ، تقدر بحوالي  $0.3\text{eV}$  و هو من نفس رتبة الكمون البلوري ، لذا يجب اخذه بعين الاعتبار و دراسة تأثيره على الخواص البنيوية، الالكترونية ، الميكانيكية و المغناطيسية ، وهو ما سنناقشه في هذا الجزء .

## 1.2. استرخاء البنية و الثوابت البلورية للبنية المسترخية

نظريا ادى تطبيق ضغط ثنائي البعد 3% الى احداث تشوه بنيوي للمركب في المرجع [14] ، و تحدث عن امكانية حدوث تحول يصاحب هذا التشوه و هو تحول سلاتر ، اين تتغير خواصه فيتحول من ناقل الى عازل (ظهور فاصل طاقي عند تطبيق قيمة معينة للضغط) ، و كذلك تغير في الحالة المغناطيسية من لا مغناطيسي الى مركب ذو مغناطيسية حديدية مضادة من نوع G ، وهي نفس الملاحظة التي قدمها NARAYAN في عمله [15]. في اغلب المواد يوجد ترابط وثيق بين البنية و الخواص المغناطيسية (الحديد كمثل يكون AFM في البنية المكعبة ممركرة الأوجه (fcc) و FM في البنية الممركرة الجسم (bcc)) [16] ، لذلك نرى ان احتمالية تغيير صغير في البنية قد يغير من خواص مركبنا . للتحقق من صحة هذه الفرضية قمنا بحساب البنية الاساسية ل  $\text{LiOsO}_3$  باستخدام تقريب التدرج المعمم GGA ، (استرخاء للجملة) لخلية تحتوي على 10 ذرات . ثوابت البنية الجديدة المسترخية تم حسابها باعتبار SOC و بدونه للمقارنة في الحالتين: لا مغناطيسية (NM) و حالة مغناطيسية حديدية متضادة (AFM) ، تحصلنا بذلك على ثوابت بلورية جديدة في كل حالة و هي ثوابت قريبة جدا من تلك المتحصل عليها تجريبيا مع تغير طفيف ، بالإضافة لتغير بسيط في الزوايا ، النتائج تم تضمينها في الجدولين اسفله:

الحالة المغناطيسية مع و بدون SOC	NM		
	A	B	C
الثوابت البلورية			
محسوبة مع SOC	5.342	5.342	5.342
محسوبة بدون SOC	5.360	5.360	5.358
الزوايا البلورية	A	B	Γ
محسوبة مع SOC	56.948	56.948	56.948
محسوبة بدون SOC	56.787	56.853	56.790

**جدول 1.4.** ثوابت الشبكة للبنية المسترخية والزوايا مع وبدون أخذ SOC في الاعتبار ، محسوبة في الحالة لا مغناطيسية.

الحالة المغناطيسية	AFM		
مع و بدون SOC			
الثوابت البلورية	A	B	C
محسوبة بدون SOC	5.354	5.354	5.354
محسوبة مع SOC	5.357	5.355	5.355
قيم تجريبية	5.2857	5.2857	5.2857
الزوايا البلورية	A	B	$\Gamma$
محسوبة بدون SOC	56.925	56.925	56.925
محسوبة مع SOC	56.817	56.846	56.821
قيم تجريبية	57.240	57.240	57.240

**الجدول 2.4.** ثوابت الشبكة للبنية المسترخية والزوايا في وجود و في غياب SOC ، محسوبة في حالة مغناطيسية حديدية متضادة ، بالإضافة إلى الثوابت التجريبية مأخوذة من المرجع [10] .

بمقارنة طاقة البنى المسترخية في كل حالة وجدنا ان الحالة الأساسية بدون اخذ SOC توافق بنية لا مغناطيسية NM بينما توافق البنية المحسوبة بأخذ SOC الحالة المغناطيسية AFM ، هنا نرى انه من الضروري اخذ SOC في الحساب ما يعزز النتائج السابقة ، وهي ان البنية الأساسية هي عبارة معينة السطوح ذات ترتيب مغناطيسي حديدي متضاد لذرات الالومنيوم ، للتحقق من اننا اقتربنا من الوصف الجيد للمركب ارتأينا التحقق من بعض الخواص الفيزيائية معتمدين على البنية المسترخية الأساسية المحسوبة باعتبار SOC ذات الحالة AFM .

$$a = 5.357A^\circ , b = 5.355A^\circ , c = 5.355A^\circ$$

$$\alpha = 56.817^\circ , \beta = 56.846^\circ , \gamma = 56.821^\circ$$

## 2.2. الخواص الميكانيكية

بهدف التحقق من الاستقرار الميكانيكي للبنية المسترخية المختارة (البنية المسترخية الأساسية المحسوبة باعتبار SOC ذات الحالة AFM)، قمنا بحساب الثوابت المرورية و تدوينها في الجدول 1.4، الجدير بالذكر ان الثوابت المرورية المحسوبة سابقا كانت للبنية R3C تحت تأثير قوة شد بمقدار 5% بالإضافة الى قيم البنية المكعبة مأخوذة من المرجعين [16،14]، كما هو موضح في الجدول 3.4 :

$C_{ij}$	$C_{11}$	$C_{22}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{55}$	$C_{66}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{23}$
البنية المسترخية $\text{LiOsO}_3$ ثلاثية الميل	253.62	283.5	266.17	119.6	113.87	106.85	53.0	116.38	125.41
R3C $\text{LiOsO}_3$ [14] شد 5%+	284.19	284.19	192.70	108.47	108.47	108.18	67.83	106.80	106.80
$\text{LiOsO}_3$ البنية المكعبة [16]	365.58	365.58	365.58	44.09	44.09	44.09	129.48	129.48	129.48

**الجدول 3.4.** ثوابت المرورية للبنية المسترخية ثلاثية الميل  $\text{LiOsO}_3$  المسترخية مقارنةً ببنية R3C مع شدّ 5% من المرجع [14]، إضافة الى ثوابت المرورية للبنية المكعبة مأخوذة من المرجع [16].

تبين النتائج ان القيم المحسوبة للبنية المسترخية متقاربة مع تلك المحسوبة تحت تأثير شد 5% ماعدا قيمة  $C_{33}$  اين يظهر اختلاف كبير بينهما، 266.17 بالنسبة للبنية المسترخية و 192.7 GPa بالنسبة للبنية R3C .

لكن القيم المحسوبة فالبنية المكعبة مختلفة و كبيرة طبعا الاختلاف البنيوي يمنعنا من المقارنة بينهما . يجب أن نذكر هنا أننا في حسابنا نعتبر مساهمة الإزاحة الذرية في ثابت المرورية على عكس الحسابات السابقة التي أجريت مع المواضع الذرية المجمدة.

ان البنية المتحصل عليها ذات تناظر اقل من البنية R3C ، ما أدى الى ظهور قيم ثوابت مرورية أخرى لم ندونها في الجدول و هي :

$$C_{15}=7.57, \quad C_{16}=8.18, \quad C_{24}=47.04, \quad C_{25}=16.39, \quad C_{26}=3.44, \quad C_{14}=-41.26$$

$$C_{56}=-39.04 \text{ GPa}, \quad C_{34}=2.28, \quad C_{35}=10.18, \quad C_{36}=5.07, \quad C_{45}=4.59, \quad C_{46}=-3.06$$

الثابت المرونية المتحصل عليها حسابيا تسمح لنا بالتحقق من الاستقرار الميكانيكي عن طريق الشروط الاستقرارية للبنية المسترخية ، حيث نجد انها تفي بشروط الاستقرارية للبنية المعينية (Rhombohedral)[17].

ان حساب ثابت المرونة يسمح بحساب بعض الخواص الترموديناميكية منها سرعة الصوت و درجة حرارة ديباي.

### 3.2. سرعة الصوت و درجة حرارة ديباي

#### 1. سرعة الصوت

تم حساب سرعة الصوت بالاعتماد معادلات كريستوفل  $\Gamma_{ij}$ ، باستعمال مصفوفة المرونة رابعة الرتبة  $C_{ijkl}$  للمادة بعد تحديد اتجاه انتشار الموجة الصوتية  $\vec{n}$ ، حيث ان :  $n_x^2 + n_y^2 + n_z^2 = 1$  (وحدة الاتجاه n):

يحسب عنصر مصفوفة كريستوفل  $\Gamma_{ij}$  من العلاقة :

$$\Gamma_{ij} = C_{ijkl}n_k n_l \quad (5.4)$$

ان مصفوفة كريستوفل ذات الأبعاد  $3 \times 3$ ، والتي تمثل العلاقة بين الإجهاد والانفعال في الفضاء ثلاثي الأبعاد.

تعطى معادلة كريستوفل ::

$$(\Gamma_{ij} - \rho v^2 \delta_{ij})u_j = 0 \quad (6.4)$$

- $\rho$  كثافة المادة.
- $v^2$  هي القيمة الذاتية (مربع سرعة الموجة).
- $u_j$  شعاع ذاتي.
- $\delta_{ij}$  دالة كرونكر.

من خلال إيجاد الأشعة الذاتية (u) و القيم الذاتية  $\lambda = \rho v^2$  ، يتم حساب السرعة لكل موجة باستخدام

$$v = \sqrt{\frac{\lambda}{\rho}}$$

عادة ما تكون القيم الذاتية الثلاثة ممثلة لأنواع الموجات التالية:

• موجة شبه طولية (P-wave)

• موجتين شبه عرضيتين (S-waves)

وفي حالة تماثل السرعات في اتجاهين (بسبب تناظر بلوري أو اختيار اتجاه معين)، يمكن تبسيط التحليل اعتمادًا على هذا التماثل.

نحسب سرعة الصوت باعتبار السرعات متماثلة في اتجاهين بالعبارة :

$$v_s = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} \quad (7.4)$$

وجدنا ان سرعة الصوت  $v_s = 3965 \text{ m/s}$ .

### ب. درجة حرارة ديبياي

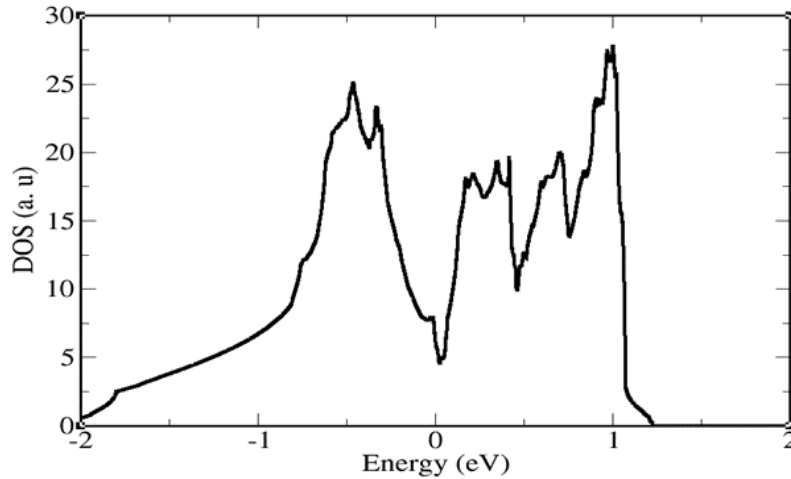
انطلاقًا من سرعة انتشار الصوت ، يمكن حساب درجة حرارة ديبياي انطلاقًا من العبارة النظرية [19]:

$$\theta_D = \frac{hc_s R}{2Lk} = \frac{hc_s}{2Lk} \sqrt{\frac{6N}{\pi}} = \frac{hc_s}{2k} \sqrt{\frac{6N}{\pi V}} \quad (8.4)$$

نجد  $\theta_D = 547 \text{ k}$ ، مع العلم ان سرعة الصوت المنشورة في المقال [10]، وهي  $4022 \text{ m/s}$  لا تتوافق مع  $\theta_D = 470 \text{ k}$  المنشورة في نفس المقال باتباع العبارة النظرية لديبياي .

## 4.2. العلاقة بين البنية الالكترونية و الحالة المغناطيسية

تظهر النتائج كثافة حالات للبنية المسترخية ب SOC انخفاض بشكل كبير عند مستوي فارمي كما هو مبين في الشكل 6.4، تقودنا هذه الكثافة الى ناقلية ضعيفة، ومنه نستنتج اي ان البنية المسترخية تظهر توافقًا أكبر مع ناقليته السيئة بالاعتماد على بنيته الالكترونية ، هنا يظهر تأثير البنية على الخواص وان تغير طفيف في البنية يمكن ان يؤدي الى نتائج بعيدة عن الطبيعة الحقيقية .



الشكل 6.4. كثافة الحالات DOS للبنية المسترخية بدلالة الطاقة في المجال [2 :-1.3 eV].

## 5.2. الحالة المغناطيسية الأساسية للمركب

### 1.5.2. نظرية المغناطيسية غير المتوازية خطيا

هذا الجزء يهدف الى تحديد الحالة المغناطيسية الاساسية ل  $\text{LiOsO}_3$  ، فبالمقارنة بين الطاقة الكلية للجملة في الحالة AFM و NM ، تبين ان الحالة AFM اقل طاقة، ماجعلنا نستنتج ان له حالة مغناطيسية حديدية متضادة ،علما انه لم يتم اثبات وجودها تجريبيا ، ماهي الحالة المغناطيسية الاساسية ؟ يوجد ترتيب مغناطيسي اخر محتمل و هو ترتيب مغناطيسي غير متوازي المناحي (Non-collinear) ، وهو ما سنتحقق منه بالاعتماد على حسابات السبينات اللولبية .

في الحسابات المغناطيسية التقليدية (المتجانسة)، يُفترض أن جميع العزوم المغناطيسية (السبينات) تكون متوازية الا انه في بعض المواد تكون فيها السبينات غير متوازية مثل  $(\text{TbMnO}_3)$  [20]، ما يعني ان محور تكميم العزوم المغناطيسية يتغير من نواة الى أخرى ، و لذا وجب تعميم دالية كثافة الحالة لأخذ هذه الحالات المغناطيسية الاعتبار .

في الحسابات غير المتجانسة ، يمكن أن تشير السبينات في أي اتجاه في الفضاء. يتم وصف كل سبين بمتجه ثلاثي الأبعاد  $\mathbf{S}_i = (S_x, S_y, S_z)$  نعبّر عن دالية الطاقة لنظام مغناطيسي عموما بطريقتين:

1. كدالية لكثافة الشحن  $n$  وشعاع كثافة العزوم المغناطيسية  $m$  .

2. أو كدالية لمصفوفة الكثافة الهرميتية  $\rho$  ذات البعد  $2 \times 2$  .

تُعرّف مصفوفة الكثافة بالمعادلة التالية:

$$\rho = \frac{1}{2} n I_2 + \sigma \cdot m = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} n + m_x & m_x - i m_y \\ m_x + i m_y & n - m_z \end{pmatrix} \quad (9.4)$$

• مصفوفة الوحدة  $2 \times 2$ .

•  $\sigma$  شعاع مصفوفات باولي (Pauli matrices).

•  $m_x, m_y, m_z$  مركبات كثافة العزم المغناطيسي  $\mathbf{m}$ .

يمكن كذلك تعريف مصفوفة الكمون كما يلي:

$$V = V I_2 + \mu_B \sigma B = \begin{pmatrix} V + \mu_B B_z & \mu_B (B_x - i B_y) \\ \mu_B (B_x + i B_y) & V - \mu_B B_z \end{pmatrix} \quad (10.4)$$

تُعطى مكونات مصفوفة الكثافة من خلال حلول معادلة كوهن-شام (Kohn-Sham equation):

$$\rho_{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^N \psi_{i,\alpha}^* \psi_{i,\beta} \quad (11.4)$$

في التطبيق العملي للمغناطيسية غير المتوازية (non-collinear) ضمن برنامج حاسوبي، تُعتبر هذه الكميات المصفوفية مهمة جدًا. باستخدام مصفوفة الكمون (10.4)، تُصبح معادلة كوهن-شام (Kohn-Sham equation) كالتالي:

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 I_2 + V \right\} \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (12.4)$$

في الحالة المغناطيسية المتوازية، اين المجال المغناطيسي  $\mathbf{B}$  موازي للمحور  $Z$  أي:

$B_x = B_y = 0$ ، و  $B_z \neq 0$ ، تصبح المكونات غير القطرية صفرًا .

يستخدم الرمز  $V_{\downarrow} = V - \mu_B B_z$  و  $V_{\uparrow} = V + \mu_B B_z$  للعناصر القطرية  $V$  في الحالة المتوازية، حيث  $V$  جهد خارجي .

نظراً لأن اتجاهي السبين يصبحان مستقلين تمامًا، يمكن حل مشكلتي السبين "الأعلى" و"الأدنى" بشكل منفصل، كل خطوة تُعامل كمسألة غير مغناطيسية مع الكمون المناسب  $V_{\uparrow}$  أو  $V_{\downarrow}$ . عملياً، يعني هذا أن توسيع برنامج **ab-initio** غير المغناطيسي لدعم المغناطيسية المتوازية أمر مباشر. بالإضافة إلى ذلك، الحسابات المتوازية أقل تكلفة بكثير، ولأن الكمون المطلوب لقطرنة مصفوفة الهاملتوني يتناسب مع عدد الدوال الأساسية قوة 3، فإن قطرنة مصفوفتين صغيرتين (لكل سبين) أسرع بكثير من قطرنة مصفوفة واحدة بضعف الحجم (يقصد بالقطرنة جعلها مصفوفة قطرية). كما يتطلب تخزين المصفوفة ربع الذاكرة فقط (تصبح مصفوفتا الهاملتوني والتداخل حقيقتين ومتناظرتين بدلاً من هرميتية معقدة) [21].

في الحسابات غير المتوازية العامة، تكون مصفوفة الهاملتوني معقدة دائماً بسبب مصفوفة باولي  $\sigma_y$  (أي الحد  $i\mu_B B_y$  في  $V_{21}$ ). و عدم التوازي يقلل من التناظر مما يزيد من حجم الجزء غير القابل للاختزال في منطقة بريلوين. يزداد الكمون الحسابي خطياً مع عدد نقاط  $k$  التي يجب أخذها في الاعتبار لتكامل منطقة بريلوين. تهتم اغلب الدراسات بالحسابات المغناطيسية لأنظمة متوازية خطياً، لأنها أبسط وأقل استهلاكاً للوقت.

### 1. مجموعات فضاء السبين (Spin Space Groups)

ان التفاعل السبين-مدار (SOC) والتأثير ثنائي القطب (الذي يُعالج عادةً بشكل كلاسيكي) هما المصطلحان الوحيدان في الهاملتوني اللذان يربط بين الفضاء الحقيقي وفضاء السبين. فقط هذه الأجزاء من الهاملتوني تخلق علاقة بين السبين والإحداثيات المكانية. عند إهمال SOC والتأثير ثنائي القطب (وهما متقاربان في الحجم في الأنظمة قيد الدراسة)، يمكن اعتبار الفضاء الحقيقي وفضاء السبين مستقلين تماماً. لهذا الغرض، تم تقديم مجموعات معمة تُسمى مجموعات فضاء السبين (SSG spin (space groupe) [22,23].

يُعرّف مؤثر عامل  $\{\alpha_S|\alpha_R|t\}$  على SSG سبينور ثنائي المكونات بالعلاقة:

$$\{\alpha_S|\alpha_R|t\}\psi(r) = U(\alpha_S)\psi(\{\alpha_R|t\}^{-1}r) = U(\alpha_S)\psi(\alpha_R^{-1}r - \alpha_R^{-1}t) \quad (13.4)$$

•  $\psi$  : سبينور (spinor) ثنائي المكونات.

•  $\alpha_S$ : دوران في فضاء السبين .

•  $\alpha_R$ : دوران في الفضاء الحقيقي.

•  $t$ : إزاحة مكانية .

•  $U$ : مصفوفة دوران السبين 2/1 بزوايا أولير  $(\alpha, \beta, \gamma)$ .

$$U(\alpha, \beta, \gamma) = \begin{pmatrix} e^{-i\frac{\alpha+\gamma}{2}} \cos\left(\frac{\beta}{2}\right) & -e^{-i\frac{\alpha-\gamma}{2}} \sin\left(\frac{\beta}{2}\right) \\ e^{-i\frac{\alpha-\gamma}{2}} \sin\left(\frac{\beta}{2}\right) & e^{-i\frac{\alpha+\gamma}{2}} \cos\left(\frac{\beta}{2}\right) \end{pmatrix} \quad (14.4)$$

تحت قيد  $\alpha_S = \alpha_R$ ، نعود إلى تعريف عمليات مجموعة الفضاء المعتادة، وبالتالي فإن عناصر مجموعة الفضاء هُم مجموعة فرعية من مجموعة الفضاء-السبين العامة SSG. يشير الشرط  $\alpha_S = \alpha_R$  إلى أن إحدائيات السبين والفضاء تتحول بنفس الطريقة. هذه الخاصية هي التي تُبقي الهاملتوني ثابتاً عند أخذ تفاعل السبين-المدار (SOC) في الاعتبار. تكون الزاوية النسبية بين الشبكة البلورية والسبين مهمة في هذه الحالة.

عندما يُهمل تفاعل السبين-المدار (SOC)، يمكن أن يختلف  $\alpha_S$  عن  $\alpha_R$ . تُعد هذه الميزة بالغة الأهمية لمجموعات SSG، وهي شرط أساسي لمعالجة السبينات اللولبية غير المتكافئة ضمن حسابات المبادئ الأولى.

### ب. السبين اللولبي Spin-spiral

يُطلق على البنية المغناطيسية ذات العزوم التي تدور بزاوية ثابتة من ذرة إلى أخرى على طول اتجاه معين في البلورة اسم سبيني لولبي . يمكن وصف هذه البنية باستخدام شعاع الشبكة المعكوسة، والذي يُعرف بشعاع السبين اللولبي  $\vec{q}$ . تُعطى زاوية دوران العزم المغناطيسي لذرة في الموقع  $R_n$  بالعلاقة  $\phi = qR_n$ ، كما ان عبارة العزم المغناطيسي لذرة في موضع  $R_n$  تكتب من الشكل :

$$M^n = M(\cos(q \cdot R_n + \phi) \sin\theta, \sin(q \cdot R_n + \phi) \sin\theta, \cos\theta) \quad (15.4)$$

حيث:

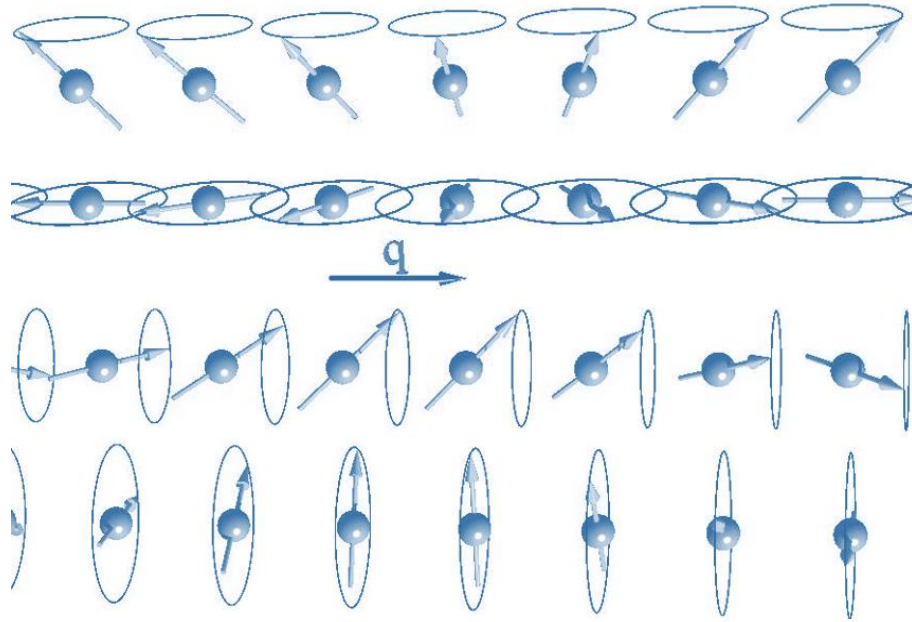
•  $\theta$ : تُعرف باسم الزاوية اللولبية او المخروطية ، وهي الزاوية النسبية بين العزم المغناطيسي ومحور الدوران.

•  $\phi$ : عامل طور وتسمى ايضا زاوية الطور.

يوضح الشكل 7.4 أربعة أمثلة عن سبينات لولبية تصنع زوايا مختلفة بين محور الدوران والعزم المغناطيسي، في كل حالة:

اللولب السبيني الأول و الثاني: محور دوران السبين عمودياً على شعاع اللولب السبيني  $\vec{q}$  .

اللولب السبيني الثالث و الرابع : محور دوران السبين موازياً لـ  $\vec{q}$  .



الشكل 7.4. يبين أربعة أمثلة على لولب سبينية مع محور دوران السبين متعامدا (المثالان العلويان) وموازيًا (المثالان السفليان) لشعاع اللولب السبيني  $\vec{q}$  . يُظهر لولبين بزوايا مخروطية  $\theta = \pi/2$  و  $\theta = \pi/4$  بين العزم المغناطيسي ومحور الدوران.

تعرف السبينات اللولبية غالبًا بموجة كثافة السبين (spin density wave)، أو ماغنونات مُجمدة (frozen magnons). أصل المصطلح الأخير هو أن اللولب السبيني يبدو كـ"لقطة ثابتة" لماغنون مفرد في زمن معين.

أن اكتشاف بنية مغناطيسية أساسية لولبية في الحديد ذي البنية المكعبة المركزة (fcc iron) و معادن f4 و f5 [24،25]، فتح الأبواب امام العديد من الدراسات النظرية للبحث في هذا النوع من الخواص الفريدة لمواد موجودة او محتملة [26].

لاجراء هذا النوع من الحسابات نستخدم نظرية بلوخ المعممة و التي تسمح بمعالجة اللولب السبينية في حسابات المبادئ الأولى دون استخدام خلايا كبيرة جدا [27]. لكن هذه النظرية تتعارض مع

استعمال التفاعل سبين-مدار ، حيث توجب إهمال اقتران السبين-المدار SOC ، سيعتبر محور دوران السبين دائماً موازياً للمحور Z في إطار إحداثيات السبين. وبالتالي، فقط مركبتا  $mx$  و  $my$  تدوران، بينما تبقى  $mz$  ثابتة.

### ج. نظرية بلوخ المعممة (Generalized Bloch Theorem)

في حالة اللولب السبيني غير المتكافئ يتم فقدان الدورية الانتقالية على طول اتجاه الشعاع  $q$ ، مشكلا مشكلة رئيسية لطرق المبادئ الاولى التي تعتمد على الدورية الانتقالية ، لكن إهمال تفاعل السبين-المدار (SOC) يجعل جميع ذرات البنية الحلزونية متكافئة بحيث يكون:

- مقدار العزم المغناطيسي لكل ذرة هو نفسه.
- كل الذرات "ترى" البيئة المحلية نفسها (أي أن الزوايا النسبية بين العزم المحلي وعزوم الجيران متساوية).
- يكون التغيير الوحيد من موقع لأخر في الزاوية بين العزم المحلي والشبكة البلورية، لكن هذا التغيير يصبح مهماً فقط في وجود SOC ، ما يؤدي إلى تعميم نظرية بلوخ [27].

لنأخذ :

- لولباً سبينيًا في بلورة بدون مجال مغناطيسي خارجي.
  - زاوية الدوران  $\phi = qR_n$  تكون عكس اتجاه عقارب الساعة.
- الجزء الوحيد من الهاملتوني الذي يتغير بين المواقع هو المجال  $B$  للتبادل والارتباط المغناطيسي (Exchange–Correlation Magnetic Field  $B_{xc}$ )، أي ان مصفوفة الكمون  $V = V_{12} + \mu_B \sigma B_{xc}$

حيث:

- $\mu_B$  هو مغنطون بور .
- $\sigma$  هو شعاع مؤلف من مؤثرات باولي الثلاثة (Pauli matrices).

وبالتالي، يحقق الهاملتوني العلاقة :

$$\mathcal{H}(r + R_n) = U(qR_n)\mathcal{H}(r)U^\dagger(qR_n) \quad (16.4)$$

كما ذُكر في القسم السابق، يمكن دائماً اختيار محور الدوران ليكون على طول محور  $z$  للسبين. وبالتالي، فإن مصفوفة دوران السبين  $2/1$  (المعادلة 16.4) تأخذ الشكل التالي:

$$U(qR_n) = \begin{pmatrix} e^{-i\varphi/2} & 0 \\ 0 & e^{i\varphi/2} \end{pmatrix}, \varphi = q R_n \quad (17.4)$$

مع اخذ خصائص الهاملتوني في الاعتبار، يُمكننا تعريف إزاحة معممة  $\{T_n = \{-qR_n | \epsilon | R_n\}$  والتي تجمع بين إزاحة الشبكة ودوران سبين، تشير  $\epsilon$  إلى عملية التناظر المعرفة. هذه الإزاحات تشكل أطرافاً في SSG لكنها ليست جزءاً من مجموعة الفضاء المعتادة، لأن الدوران في فضاء السبين يختلف عن الدوران في الفضاء الحقيقي. عند تطبيق إزاحة معممة على  $\mathcal{H}(r)\psi(r)$ ، نحصل على:

$$\begin{aligned} T_n \mathcal{H}(r)\psi(r) &= U(-qR_n)\mathcal{H}(r + R_n)U^\dagger(-qR_n)U(-qR_n)\psi(r + R_n) \\ &= \mathcal{H}(r)U(-qR_n)\psi(r + R_n) \end{aligned} \quad (18.4)$$

وبالتالي، تتبادل الإزاحة المعممة مع الهاملتوني:

$$T_n \mathcal{H} = \mathcal{H} T_n \quad (19.4)$$

يمكن إثبات أن عمليات الإزاحة المعممة تحقق العلاقة التالية:

$$T_n T_m = T_m T_n = T_{n+m} \quad (20.4)$$

بالقياس على اثباتات نظرية بلوخ، يمكن اختيار الحالات الذاتية بحيث: [28]

$$T_n \psi(k, r) = U(-qR_n)\psi(k, r + R_n)e^{ik.R_n}\psi(k, r) \quad (21.4)$$

هذه الصيغة لنظرية بلوخ المعممة تُكافئ كتابة الحالات الذاتية للهاملتوني بالشكل:

$$\psi(k, r) = e^{ik.r} \begin{pmatrix} e^{-\frac{iqr}{2}} \alpha(k, r) \\ e^{+\frac{iqr}{2}} \beta(k, r) \end{pmatrix} \quad (22.4)$$

حيث  $\alpha(k, r)$  و  $\beta(k, r)$  هما دالتان ذات دورية انتقالية، مثلاً:

سنثبت تكافؤ المعادلتين (21.4) و (22.4) في خطوتين:

$$\begin{aligned} \mathcal{T}_n \psi(k, r) &= \begin{pmatrix} e^{iqR_n/2} & 0 \\ 0 & e^{-iqR_n/2} \end{pmatrix} e^{ik.(r+R_n)} \begin{pmatrix} e^{-\frac{iq(r+R_n)}{2}} \alpha(k, r + R_n) \\ e^{+\frac{iq(r+R_n)}{2}} \beta(k, r + R_n) \end{pmatrix} \\ &= e^{ikR_n} \varphi(k, r) \end{aligned} \quad (23.4)$$

(4.21)  $\Rightarrow$  (22.4) يُمكن دائماً تعريف  $\alpha$  و  $\beta$  لتكون:

$$\alpha(k, r) = \frac{\psi_1(k, r)}{e^{i(k-q/2)r}}, \quad \beta(k, r) = \frac{\psi_2(k, r)}{e^{i(k+q/2)r}} \quad (24.4)$$

يث  $\psi_1$  و  $\psi_2$  هما مكونان السبينور  $\psi$ . يتبقى الآن إثبات أن  $\alpha$  و  $\beta$  دوريان. بالبدء من المعادلة (13.4)، نجد:

$$\begin{pmatrix} e^{iqR_n/2} & 0 \\ 0 & e^{-iqR_n/2} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} e^{i(k-q/2)(r+R_n)} \alpha(k, r + R_n) \\ e^{i(k+q/2)(r+R_n)} \beta(k, r + R_n) \end{pmatrix} = e^{ik.R_n} \begin{pmatrix} e^{i(k-q/2)r} \alpha(k, r + R_n) \\ e^{i(k+q/2)r} \beta(k, r + R_n) \end{pmatrix} \quad (25.4)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow e^{ikR_n} \begin{pmatrix} e^{i(k-\frac{q}{2})r} \alpha(k, r + R_n) \\ e^{i(k+\frac{q}{2})r} \beta(k, r + R_n) \end{pmatrix} &= e^{ikR_n} \begin{pmatrix} e^{i(k-\frac{q}{2})r} \alpha(k, r) \\ e^{i(k+\frac{q}{2})r} \beta(k, r) \end{pmatrix} \quad (26.4) \\ \Rightarrow \alpha(k, r + R_n) &= \alpha(k, r), \quad \beta(k, r + R_n) = \beta(k, r) \end{aligned}$$

ان دورية الدوال  $\alpha$  و  $\beta$  مهمة جدا لتطبيق حسابات اللولب السبيني (spin-spiral) في طريقة FLAPW.

#### د. المغناطيسية غير المتوازية خطيا (غير المتوازية) في FLAPW

ان تطبيق الحسابات المغناطيسية غير المتوازية باستخدام المبادئ الأولى ، تم مبدئياً باعتبار اتجاه مغنطة واحد فقط لكل ذرة، أي أن اتجاه كثافة المغناطيسية  $m$  لا تتغير داخل كرة ذرية واحدة [29,30]، بل تتغير بين الكرات الذرية فقط (تقريب الكرة الذرية لاتجاه المغناطيسية). يتوافق هذا مع الصورة التقليدية التي تحمل فيها كل ذرة عزمًا مغناطيسيًا، وتختلف هذه العزوم ما بين الذرات. تصف هذه الطرق اللاتوازي المغناطيسي بين الذرات .

يتغير اتجاه المغناطيسية عموماً بشكل مستمر من موقع إلى آخر، رغم أن الانحرافات عن الاتجاه الذري الرئيسي تكون كبيرة عادةً في المناطق ما بين الذرات، حيث يكون مقدار المغناطيسية

صغيراً نسبياً. نُشرت أول دراسة تعاملت مع المغناطيسية ككمية شعاعية مستمرة بواسطة Gunnar Nordström ومن معه [31]. حيث اتبعوا النهج المركب الذي سمح بتغيير مقدار المغناطيسية واتجاهها باستمرار، حتى داخل الذرة الواحدة بالاعتماد على طريقة FLAPW .

### هـ. النهج الهجين

الطريقة المعتمدة في عملنا تشكل نهجاً هجيناً (الشكل 8.4)، حيث تُعامل المغناطيسية كحقل شعاع مستمر في المناطق البينية والفراغية، بينما نسمح باتجاه واحد فقط للمغناطيسية داخل كل كرة مافن-تين. كما في الحالة المتوازية، يمكن العمل مع  $\uparrow V$  و  $\downarrow V$  في الحالة غير المتوازية ايضاً، لأننا نُقيّد المغناطيسية بمحور تكميم محلي. اين يُقدّم إطار إحداثيات محلي لفضاء السبين، حيث يكون محور  $z$  موازياً لمحور التكميم المحلي. الآن، تشير  $\uparrow V$  و  $\downarrow V$  إلى السبين "الأعلى" و"الأسفل" بالنسبة للمحور المحلي.

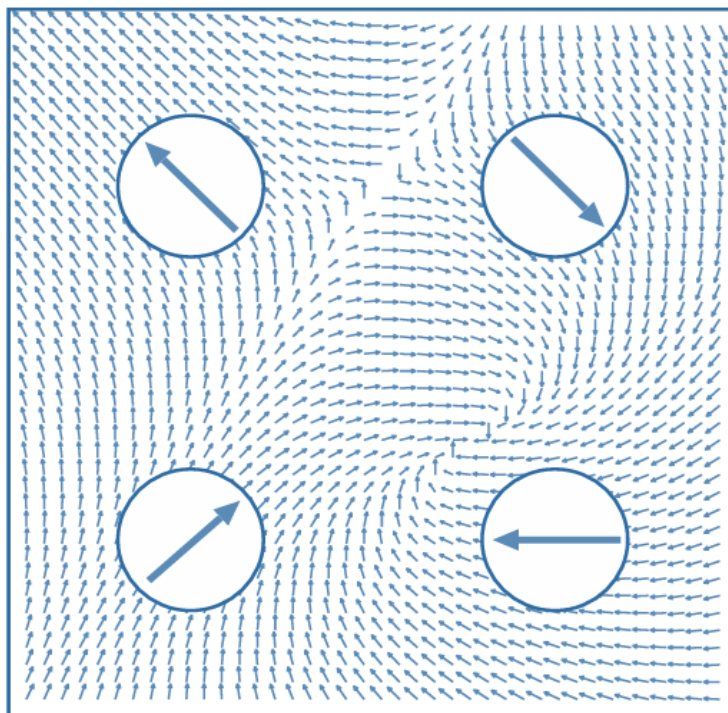
بما أن كلاً من الكمون والدوال الأساسية يُحددان وفقاً لإطار إحداثيات السبين المحلي، فإن تحديد الدوال الأساسية وحساب تكاملاتها مع الهاملتوني داخل كرات المافن-تين لا يتغير. التغييرات تظهر عند مطابقة الدوال الأساسية داخل كرات المافن-تين مع الموجات المستوية في المنطقة البينية، لأن إطار إحداثيات السبين المحلي  $S_\alpha$  يكون مُدوّراً بالنسبة للإطار العام  $S_0$ .

تستخدم طريقة FLAPW الموجات المستوية المزادة كدوال أساسية. لذلك، يمكن تمييز كل دالة أساسية بشكل فريد بواسطة شعاع الموجة  $G$  واتجاه السبين. تُعرّف الدوال الأساسية في المنطقة البينية بالشكل التالي:

$$e^{i(k+G)r} \chi_\sigma^g \quad (27.4)$$

$\chi_\sigma^g$  هو سبينور (دالة سبينية) ثنائي المكونات. تمت إضافة المؤشر  $g$  للإشارة إلى أن  $\chi_\sigma^g$  هو تمثيل هذا السبينور في الإطار السبيني العام (global spin). يُستخدم هذا التمثيل للدوال الأساسية في كل من الحسابات المتوازية (الخطية) وغير المتوازية (غير الخطية). كما ان مصفوفة الكمون  $V$  (وبالتالي الهاملتوني) تكون قطرية في الحالة الخطية، يتم فصل اتجاهي السبين spin-up و spin-down بشكل كامل، وبالتالي يمكن بناء الهاملتوني وحله بشكل منفصل لكل اتجاه سبين. أما في الحالة غير

الخطية ، فإن الجزء غير القطري من الكمون  $V$  لا يكون صفرًا، مما يستلزم بناء وحل الهاملتوني الكامل لكلا اتجاهي السبين في خطوة واحدة.



**الشكل 8.4.** رسم تخطيطي لتمثيل كثافة المغناطيسية غير الخطية (non-collinear) في المنهجية الحالية. تُعامل المغناطيسية كحقل شعاعي مستمر في المنطقة البينية وفي الفراغ. داخل كل غلاف مافن-تين ، يكون اتجاه المغناطيسية ثابتًا ويمكن أن يختلف فقط في المقدار.

في منطقة الفراغ، نستخدم أيضًا الإطار السبيني العام (global spin frame) لتمثيل الدوال الأساسية. التغيير الوحيد في مجموعة الدوال الأساسية يحدث داخل أغلفة المافن-تين، حيث نستخدم إطارًا سبينيًا محليًا مُدَوَّرًا بالنسبة للإطار العام. نتيجة لذلك، عند مطابقة الموجات المستوية في المنطقة البينية مع الدوال داخل أغلفة المافن-تين، يجب ربط كل اتجاه سبين في المنطقة البينية بكلا دالتي السبين الأعلى والأسفل داخل الغلاف. وبالتالي، تأخذ مجموعة الدوال الأساسية الشكل التالي:

$$\varphi_{G,\sigma}(k,r) = \begin{cases} e^{i(k+G)r} \chi_{\sigma}^g & Int \\ \left( A_{\sigma}^G(k_{\parallel}) u_{\sigma}^{G_{\parallel}}(k_{\parallel}, z) + B_{\sigma}^G(k_{\parallel}) \dot{u}_{\sigma}^{G_{\parallel}}(k_{\parallel}, z) \right) e^{i(G_{\parallel}+k_{\parallel})r_{\parallel}} \chi_{\sigma}^g & Vac \\ \left( \sum_{\sigma^a} \sum_L \left( A_{L\sigma\sigma^a}^{\mu G}(k) u_i^a(r) + B_{L\sigma\sigma^a}^{\mu G}(k) \dot{u}_i(r) \right) Y_L(\hat{r}) \chi_{\sigma^a} \right) & MT\mu \end{cases} \quad (28.4)$$

يتم الجمع داخل أغلفة مافن-تين على الاتجاهات السبينية المحلية، حيث يُرمز لمُعَامِلِي الكمية  $m$ .  $l$  و تعتمد معاملات  $A$  و  $B$  على الحالة السبينية المحلية والعامّة ، ويتم تحديدها من خلال الشروط الحدية التي تضمن استمرارية الدوال الموجية عند حدود الأغلفة.

$$e^{i(k+G)r} \chi_\sigma = \sum_{\sigma^a} \sum_L \left( A_{L\sigma\sigma^a}^{\mu G}(k) u_{l\sigma^a}^a(r) + B_{L\sigma\sigma^a}^{\mu G}(k) \dot{u}_{l\sigma^a}^a(r) \right) Y_L(\hat{r}) \chi_{\sigma^a}^{ag} \quad (29.4)$$

حيث:

- $A$  و  $B$  هما معاملات التوسيع التي تُحسب وفقاً للشروط الحدية لضمان استمرارية الدالة الموجية عند حدود الغلاف.
- $Y_L(\hat{r})$  هو التوافق الكروي.
- $\chi_{\sigma^a}^{ag}$  هو سبينور محلي معرف بالنسبة إلى الاتجاه المغناطيسي الذري المحلي.

يمكن تحويل الإطار الإحداثي السبيني العام  $S_g$  إلى الإطار المحلي عبر دوران مُحدد بزوايا أولير  $(\alpha, \beta, 0)$  في هذه الحالة، تُعادل زوايا أولير الزوايا القطبية للمحور الكمي المحلي المحور  $(z)$  في الإطار العام، حيث:

$$\alpha = \varphi: \text{الزاوية القطبية حول المحور } z \text{ في الإطار العام.}$$

$$\beta = \theta: \text{زاوية الميل بين المحور المحلي والعام.}$$

تُربط كثافة المغناطيسية  $(m^{ag})$  و المجال المغناطيسي  $B^{ag}(r)$  (كما تُقاس في الإطار العام) بنفس الكميات في الإطار المحلي عبر علاقات تحويل متناظرة ، تعكس دوران الإحداثيات السبينية.

$$m^{ag}(r) = R^{agl} m^{al}(r) \quad (30.4)$$

$$B^{ag}(r) = R^{agl} B^{al}(r) \quad (31.4)$$

حيث يشير المؤشر  $\alpha$  إلى أن هذه الكميات تتعلق بغلاف المافن-تين الخاص بنوع الذرة  $\alpha$ ، تتحول سبينورات باولي وفقاً للعلاقة التالية:

$$\chi^{ag} = U^{agl} \chi^{al} \quad (32.4)$$

$$\chi_{\uparrow}^{al} = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \quad \chi_{\downarrow}^{al} = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$$

و هو تمثيلها في الإطار السبيني المحلي .

تُعطى المصفوفتان  $R_{\alpha g}$  و  $U_{\alpha g}$  بالعلاقة :

$$R^{\alpha g} = \begin{pmatrix} \cos\varphi\cos\theta & -\sin\varphi & \cos\varphi\sin\theta \\ \sin\varphi\cos\theta & \cos\varphi & \sin\varphi\sin\theta \\ -\sin\theta & 0 & \cos\theta \end{pmatrix} \quad (33.4)$$

$$U^{\alpha g} = \begin{pmatrix} e^{-i\frac{\varphi}{2}}\cos\left(\frac{\theta}{2}\right) & -e^{-i\frac{\varphi}{2}}\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) \\ e^{i\frac{\varphi}{2}}\sin\left(\frac{\theta}{2}\right) & e^{i\frac{\varphi}{2}}\cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \end{pmatrix} \quad (33.4)$$

## 2.5.2. تحديد الحالة المغناطيسية الأساسية

يمكن البحث في الحالة المغناطيسية الأساسية للبنية المقترحة بتحديد q-vector الذي يعطي أقل قيمة لـ  $E(q)$ . يمكن استخدام برامج الحسابات الكمية مثل FLEUR أو VASP لحساب طاقة السبين اللولبي. تتضمن هذه الحسابات:

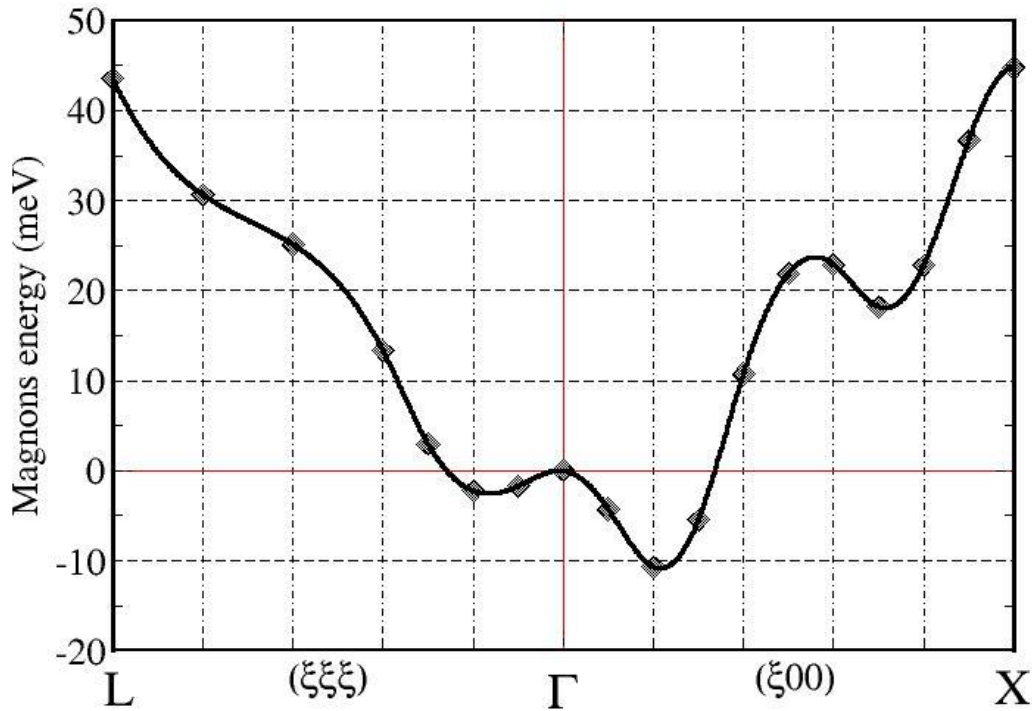
1. حساب تفاعلات التبادل  $J_{ij}$ .

2. حساب  $E(q)$  لمجموعة من q-vectors.

للتحقق من وجود هذا الترتيب المغناطيسي، قمنا بحساب طاقة استثارة العزوم المغناطيسية باستخدام برنامج FLEUR، حيث يتم تمثيل العزوم المغناطيسية المتضادة لذرات الأسمزيوم بين خليتين متتاليتين على أنها أشعة مغناطيسية كلاسيكية تدور بزواوية ثابتة. في هذا النموذج، يُفترض أن كل عزم مغناطيسي يدور حول المحور Z بزواوية ثابتة  $\theta$ ، بينما يصنع مسقطه على المستوي XY زاوية  $\varphi$  تختلف من خلية إلى أخرى. بما ان الزاوية  $\varphi$  تعتمد على شعاع الترتيب المغناطيسي q وفق العلاقة:  $\varphi = q \cdot a$

حيث أن  $q = \frac{\pi}{La}$ ، ويمثل L عدد الخلايا (الوحدات البلورية) اللازمة لإكمال زاوية دوران مغناطيسية  $\pi$  التي تكافئ الزاوية  $\varphi$ . يبين الشكل 9.4 نتائج تشتت الماغنون المحسوبة عند أخذ زاوية ميل للعزوم  $\theta = 30^\circ$  وزاوية دوران بين الخلايا  $\varphi = \frac{\pi}{10}$ .

توجه العزوم المغناطيسية في هذه الحالة يتبع الترتيب الاول الموضح في الشكل ال 7.4 .



**الشكل 9.4.** طاقة استثارة العزوم المغناطيسية في الاتجاهات من  $\Gamma$  النقطة الاكثر تناظر نحو الاقل تناظر  $L$  و  $X$ .

طاقة الاستثارة المغناطيسية الناتجة و المبينة في الشكل 9.4 تنطلق من ترتيب مغناطيسي حديدي متضاد (AFM) موافق للنقطة  $\Gamma$ . نلاحظ وجود فرعين منخفضي الطاقة على جانبي  $\Gamma$ ، لكن قيمتي الحد الأدنى للطاقة في كل منهما غير متساويتين: حيث تصل طاقة الاستثارة إلى حوالي  $10 \text{ meV}$  في الاتجاه  $\Gamma X$ ، بينما تبلغ في الاتجاه المقابل  $\Gamma L$   $2.6 \text{ meV}$  فقط.

إن غياب فجوة ماغنونية عند  $\Gamma$  يشير إلى وجود ترتيب مغناطيسي لولبي يتميز بتغير دوري في اتجاه العزوم المغناطيسية مع المسافة. ان وجود قيمة دنيا ذات طاقة  $10 \text{ meV}$  اقل من  $\Gamma$  (حالة مغناطيسية حديدية متضادة) تعني ان الحالة المغناطيسية الأساسية لمعدن  $\text{LiOsO}_3$  هي حالة غير خطية. ويؤكد هذا أهمية إدراج تأثيرات الترتيب غير الخطي في النماذج النظرية عند وصف الخواص المغناطيسية في المواد غير المركزية التناظر. وعلى الأرجح ان هذا الترتيب المغناطيسي يتوافق مع عدم ملاحظة ترتيب مغناطيسي خطي تجريبياً في مركب  $\text{LiOsO}_3$ .

لذلك نقترح حيود النيوترونات (Neutron Diffraction) للمركب  $\text{LiOsO}_3$  في درجات حرارة منخفضة للتحقق من وجود هذه الحالة مغناطيسية.

## المراجع:

- [1] V. I. Anisimov, J. Zaanen, and O. K. Andersen, "Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I," *Phys. Rev. B*, vol. 44, no. 3, pp. 943–954, 1991. doi: 10.1103/PhysRevB.44.943.
- [2] M. Cococcioni and S. de Gironcoli, "Linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA+U method," *Phys. Rev. B*, vol. 71, no. 3, p. 035105, 2005.
- [3] H.-S. Sim and B.-G. Kim, "First-principles study of octahedral tilting and ferroelectric-like transition in metallic  $\text{LiOsO}_3$ ," *Physical Review B*, vol. 89, no. 20, p. 201107(R), Nov. 2013.
- [4] Q. Yao, H. Wu, K. Deng, and E. Kan, "Ferroelectric-like structural transition in metallic  $\text{LiOsO}_3$ ," *RSC Advances*, vol. 4, no. 60, pp. 31735–31739, Jun. 2014, doi: 10.1039/C4RA03946
- [5] Y. Shi et al., "A ferroelectric-like structural transition in a metal," *Nature Materials*, vol. 12, pp. 1024–1027, 2013.
- [6] H. Matsuura and K. Miyake, "Effect of spin–orbit interaction on  $(4d)^3$ - and  $(5d)^3$ -based transition-metal oxides," *Journal of the Physical Society of Japan*, vol. 82, no. 7, p. 073703, Jun. 2013.
- [7] Y. Zhang et al., "Possible origin of the absence of magnetic order in  $\text{LiOsO}_3$ : Spin–orbit coupling controlled ground state," *Physica Status Solidi (RRL) – Rapid Research Letters*, vol. 12, no. 12, p. 1800396, Dec. 2018.
- [8] Chao He, Zuju Ma, B. Z. Sun, Li Qiaohong, and Kechen Wu, "Ab-initio study on the electronic, optical and ferroelectric properties of  $\text{LiOsO}_3$ ," *Computational Materials Science*, vol. 112, pp. 1–8, Dec. 2015.
- [9] P. Liu, J. He, B. Kim, S. Khmelevskiy, A. Toschi, G. Kresse, and C. Franchini, "Comparative ab initio study of the structural, electronic, magnetic, and dynamical properties of  $\text{LiOsO}_3$  and  $\text{NaOsO}_3$ ," *Physical Review Materials*, vol. 4, no. 4, p. 045001, Apr. 2020
- [10] J.-S. Zhou, Y. Shi, K. Yamaura, and J. B. Goodenough, "Strong electronic correlations in the ferroelectric-like metal  $\text{LiOsO}_3$ ," *Physical Review B*, vol. 104, no. 11, p. 115130, 2021.
- [11] Y. Zhang, J. Sun, J. P. Perdew, and X. Wu, "Comparative first-principles studies of prototypical ferroelectric materials by LDA, GGA, and SCAN meta-GGA," *Physical Review B*, vol. 96, no. 3, p. 035143, Jul.

- [12] M. Cococcioni and S. de Gironcoli, "A linear response approach to the calculation of the effective interaction parameters in the LDA+U method," *Physical Review B*, vol. 71, no. 3, p. 035105, 2005.
- [13] A. Georges, G. Kotliar, W. Krauth, and M. J. Rozenberg, "Dynamical mean-field theory of strongly correlated fermion systems and the limit of infinite dimensions," *Rev. Mod. Phys.*, vol. 68, no. 1, pp. 13–125, Jan. 1996.
- [14] X. Liu, Y. Chen, and Z. Wang, "Strain-induced Slater transition in correlated electron systems: A first-principles study," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 131, no. 15, p. 156401, 2023.
- [15] A. Narayan, "Effect of strain and doping on the polar metal phase in  $\text{LiOsO}_3$ ," *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 32, no. 12, p. 125501, Dec. 2019, doi: 10.1088/1361-648X/ab5a10.
- [16] F. J. Morin and J. P. Schmitt, "Magnetic and crystallographic properties of iron," *Phys. Rev.*, vol. 97, no. 3, pp. 510–515, Feb. 1955, doi: 10.1103/PhysRev.97.510.
- [16] A. Zabalo and M. Stengel, "Switching a polar metal via strain gradients," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 126, no. 12, p. 127601, 2021. doi: 10.1103/PhysRevLett.126.127601.
- [17] F. Mouhat and F.-X. Coudert, "Necessary and sufficient elastic stability conditions in various crystal systems," *Physical Review B*, vol. 90, no. 22, p. 224104, Dec. 2014. doi: 10.1103/PhysRevB.90.224104.
- [18] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th ed. Wiley, 2004.
- [19] J. M. Ziman, *Principles of the Theory of Solids*, 2nd ed., Cambridge University Press, 1972.
- [20] T. Kimura, T. Goto, H. Shintani, K. Ishizaka, T. Arima, and Y. Tokura, "Magnetic control of ferroelectric polarization," *Nature*, vol. 426, pp. 55–58, 2003.
- [21] M. Ležaić, *Spin-gap Materials from First Principles: Properties and Applications of Half-metallic Ferromagnets*, Ph.D. dissertation, Fakultät für Mathematik, Informatik und Naturwissenschaften, Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen, Aachen, Germany, 2010.
- [22] W. Brinkman and R. Elliot. *Proc. R. Soc. A*, 294:343, 1966.
- [23] L.M. Sandratskii. Symmetry analysis of electronic states for crystals with spiral magnetic order. I. general properties. *JPCM*, 3:8565, 1991.
- [24] Y. Tsunoda. Spin-density wave in cubic  $\gamma\text{-Fe}$  and  $\gamma\text{-Fe}_{100-x}\text{Co}_x$  precipitates in Cu. *J. Phys.: Condens. Matter*, 1:10427, 1989.
- [25] L. Nordström and A. Mavromaras, "Magnetic ordering of the heavy rare earths," *Europhys. Lett.*, vol. 49, no. 6, pp. 775–781, 2000.

- [26] O.N. Mryasov, A.N. Lichtenstein, L.M. Sandratskii, and V.A. Gubanov. Magnetic structure of fcc iron. J. Phys. C., 3:7683, 1991
- [27] L.M. Sandratskii. Energy band structure calculations for crystals with spiral magnetic structure. Phys. Status Solidi B, 136:167, 1986.
- [28] N.W. Ashcroft and N.D. Mermin. Solid State Physics. Holt-Saunders Japan LTD., 1976.
- [29] J. Kübler, K.H. Höck, J. Sticht, and A.R. Williams. Local spin-density functional theory of noncollinear magnetism. J. Appl. Phys., 63:3482, 1988.
- [30] O.N. Mryasov, A.I. Lichtenstein, L.M. Sandratskii, and V.A. Gubanov. Spiral-spin-density-wave states in fcc iron: Linear-muffin-tin-orbital band-structure approach. Phys. Rev. B, 45:12330, 1992.
- [31] L. Nordström and D.J. Singh. Noncollinear intra-atomic magnetism. Phys. Rev. Lett., 76:4420, 1996.

## الفصل الخامس:

### خواص النقل في المعدن المستقطب



## الفصل الخامس: خواص النقل في المعدن المستقطب $\text{LiOsO}_3$

### مقدمة

يعد فهم خواص النقل في المواد الصلبة، ولا سيما في الأنظمة المعقدة مثل المعدن المستقطب  $\text{LiOsO}_3$ ، خطوة أساسية نحو استيعاب السلوك الإلكتروني والمغناطيسي لهذه المركبات. ففي الفصل الأول، أظهرت البنية المسترخية مع أخذ تأثير تفاعل السبين-المدار (SOC) في الاعتبار توافقاً جيداً من حيث كثافة الحالات (DOS) و الناقلية مقارنة بالنتائج التجريبية كما استنتجنا وجود حالة مغناطيسية من الشكل اللولبي . مما شجّع على تعميق التحليل من خلال دراسة خواص النقل، الأمر الذي يُعد جوهرياً لتقييم إمكانات هذه المادة في التطبيقات الوظيفية مثل الإلكترونيات السبينية (spintronics).

لإضفاء موثوقية أكبر على الحسابات النظرية، اعتمدنا في هذا الفصل على مقارنة نتائجنا مع الدراسة التجريبية المتقدمة التي أنجزها Zhou وزملاؤه سنة 2021 [1]، حيث شملت قياسات دقيقة للناقلية الكهربائية، القوة الكهروحرارية (معامل سيباك)، الحرارة النوعية، والناقلية الحرارية ...، في مدى حراري يتراوح من 0 إلى 350 كلفن.

في هذا الفصل سنقوم بمعالجة خواص النقل وفق المنظور شبه الكلاسيكي، من خلال تطبيق معادلة بولتزمان في تقريب زمن التراخي. سيتم حساب الناقلية الكهربائية للبنية المسترخية، مع تحليل شكل سطح فيرمي للبحث في التوافق بين التقريب المعتمد للإلكترون الحر و شكل سطح فارمي الذي يفترض به ان يكون كرة او شبه كرة ، ثم نحسب القوة الكهروحرارية (معامل سيباك) التي تعتبر مؤشراً مهماً على الكفاءة الحرارية-الكهربائية للمادة، من جهة اخرى سنقوم بدراسة خواص النقل في وصلة  $\text{Cu/LiOsO}_3/\text{Cu}$ ، باستخدام نهج دالة غرين خارج التوازن (NEGF)، وهي أداة فعالة تسمح بوصف النقل الكمي في البنى غير المتجانسة. في البنيتين  $R3c$  و  $R\bar{3}c$ ، بالإضافة إلى حالة خاصة حيث يكون المركب في حالة مغناطيسية حديدية مضادة (Antiferromagnetic). سيتم حساب الاستجابة للموجة الداخلة، والتيار الكهربائي المترتب عنها، وفق تقريب لاندور-بيوتيكير (Landauer-Büttiker).

## 1. الجزء الأول: دراسة الناقلية شبه كلاسيكية

## 1.1. الناقلية الكهربائية

بمعادلة بولتزمان و تقريب زمن التراخي الحر [3,4] ، يمكن ان نحسب ناقلية البنية المسترخية، اين يفرض انه في معدن عادي  $B=0, \nabla T=0$  , واستنادا على عبارة بلوخ للناقلية [5,6]:

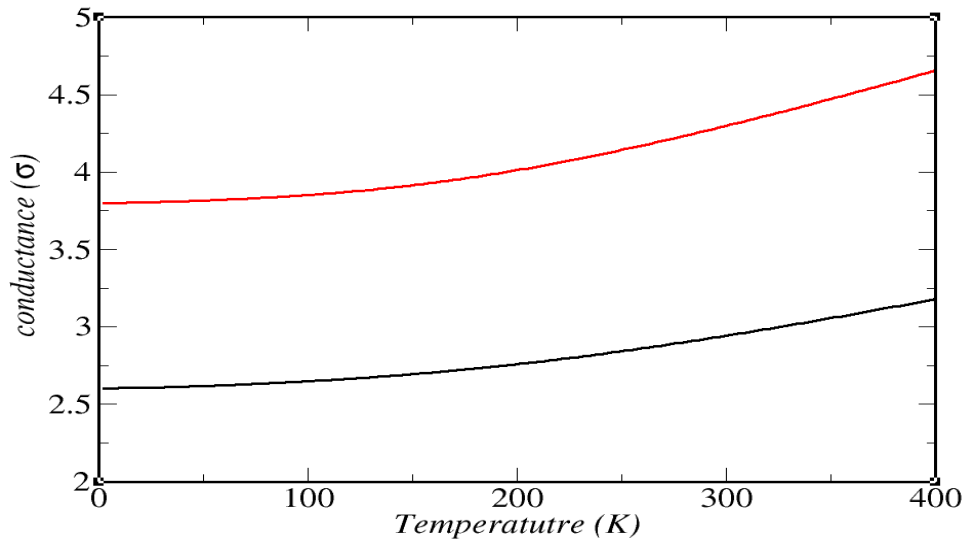
$$\sigma^\alpha = \int \tau \frac{d^3k v_k^\alpha v_k^\beta}{|\nabla_k \epsilon_k|} \left( \frac{\partial f}{\partial \epsilon} \right) \quad (1.5)$$

•  $f$  توزيع فيرمي ديراك .

•  $v_k^\alpha, v_k^\beta$  سرعات المجموعة :  $v_k^\beta = \frac{dE}{dk_\alpha}$  .

•  $\tau$  زمن التراخي [7].

باستعمال محاكات بواسطة برنامج [8] FLEUR لخلية اساسية ، نتمكن من حساب الطاقات  $E(k)$  ، و من خلال تقسيم منطقة بريلوان الى رباعيات أوجه (Titrahedra) ، يمكن حساب السرعات  $v_k^\alpha, v_k^\beta$  [9] ، و بفرض ان زمن التراخي لا يتعلق ب  $K$  (يتعلق بدرجة الحرارة فقط ) يمكن حساب التكامل و قيم الناقلية باعتبار المتغير الوحيد بدلالة درجة الحرارة هو توزيع فيرمي-ديراك . تغيرات الناقلية الكهربائية ممثلة في الشكل 1.5 في مجال لدرجة الحرارة ( 0-400 K) .

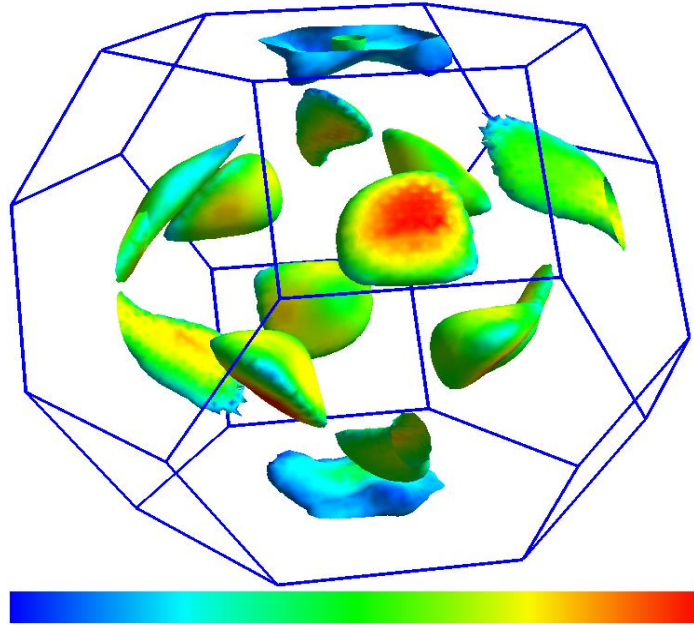


الشكل 1.5. تبين تغيرات الناقلية الكهربائية  $\sigma$  بدلالة درجة الحرارة وفق المحورين XX و ZZ باللونين الأحمر و الأسود على التوالي .

اظهر بيان الناقلية المتحصل عليه في الشكل 1.5 ان الناقلية تتعلق بدالة قوة  $\alpha$  ( $T^\alpha$ ) بالتركيب نجد ان  $\alpha = 1.9$  اي انها تتناسب طرذا مع  $T^{1.9}$ . ومنه المقاومة  $\rho(T)$  تتناسب مع  $T^{-1.9}$ . باستعمال نظرية بلوخ-جينرسون اين وجد علاقة خطية بين درجة الحرارة و زمن التراخي كدالة قوة ايضا  $\tau \propto T^{-5}$  [4]، في درجات حرارة منخفضة ( اقل بكثير من  $\Theta_D$  )، تصبح المقاومة متناسبة مع  $T^{3.1}$ . تجريبيا وجد Zhou ان المقاومة تتناسب مع  $T^{3.4}$  و هي قيمة متقاربة نسبيا مع نتيجتنا [1].

## 2.1. شكل سطح فيرمي

في الدراسات النظرية السابقة تم تطبيق نظرية الاكترون الحر او شبه الحر في حساب الخواص الالكترونية او المغناطيسية للمركب كغيره من المركبات ، هذه النظرية صالحة لما يكون سطح فيرمي للشبكة المعكوسة عبارة عن كرة او شبه كرة [18]، كمثال عن ذلك ما حدث من تناقض النتائج النظرية مع خواص النحاس كان سببه سطح فيرمي و التقريب المعتمد [19]. لذلك ارتائنا القاء نظرة على شكل سطح فيرمي للمركب .



الشكل 2.5. سطح فيرمي لمركب  $\text{LiOsO}_3$  في الشبكة المعكوسة، حيث يُمثل تدرج الألوان على السطح قيم السرعة الإلكترونية  $v(k)$  عند مستوى فيرمي. تشير المناطق الحمراء إلى سرعات مرتفعة تقابل تدرجات طاقة كبيرة ، بينما تمثل المناطق الزرقاء سرعات منخفضة .

يتبين ان شكل سطح فيرمي في الشكل 2.5 لا يشبه سطح فيرمي للإلكترونات الحرة وشبه الحرة فهو ليس كرويا و لا حتى شبه كروي ،اي ان كل النتائج المتحصل عليها باعتماد هذا التقريب يمكن ان تكون بعيدة كل البعد عن الوصف الصحيح لهذا المركب .

### 3.1. معامل سيباك

يمثل معامل سيباك مقياس لمقدار القوة الدافعة الكهربائية الناتجة عن التدرج الحراري ( الفرق في درجة الحرارة على طرفيها) [10،11] ، تتوقف قيمة هذه القوة الكهروحرارية المرموز لها بـ  $S$  ، على درجة حرارة المادة، وبنيتها البلورية. عموما تمتلك أغلب المعادن قوى كهروحرارية صغيرة نسبيا لان الكترونات تشغل نصف مستويات الطاقة مما يجعل الإلكترونات سالبة الشحنة تتعادل مع الفجوات موجبة الشحنة وبالتالي محصلة الجهود الناشئة صغيرة جدا. لن يختلف الامر في أشباه الموصلات اين يمكن تطعيمها بكميات زائدة من الإلكترونات أو الفجوات بحيث تعطي قيم موجبة أو سالبة عالية من القوة الكهروحرارية. بما ان المركب معدن سئ الناقلية نتوقع قيما صغيرة نسبيا بالنسبة لمعامل سيباك ، هذا ما سيتم مناقشته في هذا الجزء.

بنفس التقريب السابق و هو تقريب بولتزمان و زمن التراخي [12] ، قمنا بحساب معامل سيباك  $S$  للبنية المسترخية و الذي يعبر على القوة الكهروحرارية، و رسم البيان  $S(T)$  على محورين  $xx$  و  $yy$  ثم مقارنة مع البيان التجريبي لـ Zhou [1].

انطلاقا من العبارة :

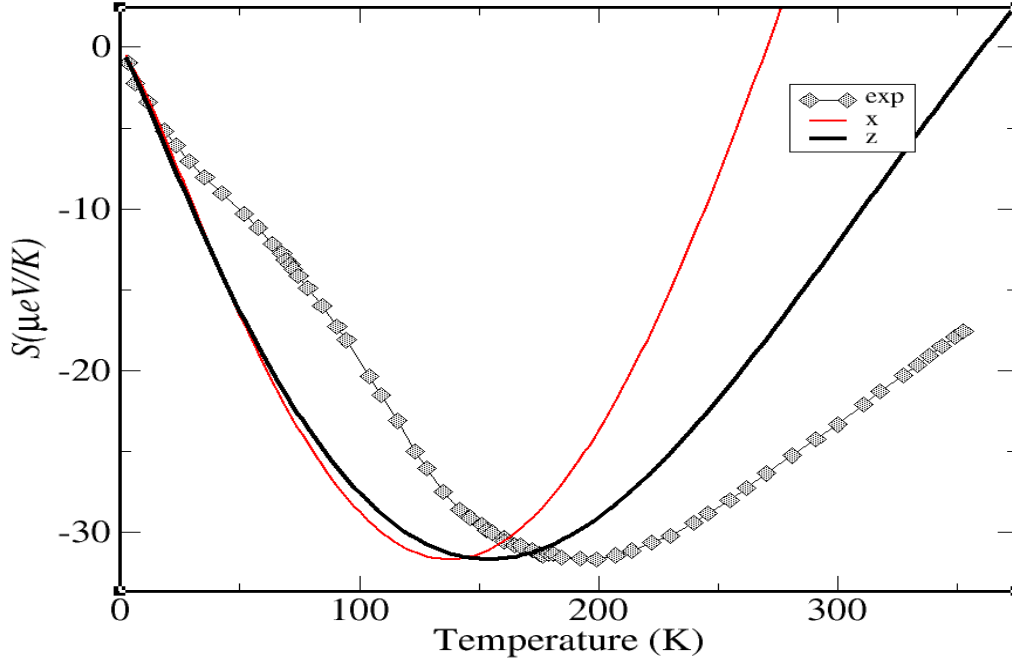
$$S = \frac{\frac{1}{eT} \int (E-E_F) \sigma(E) \frac{\partial f_0}{\partial E} dE}{\int \sigma(E) \frac{\partial f_0}{\partial E} dE} \quad (2.5)$$

$$\sigma = \int \sigma(E) dE \quad (3.5)$$

$f$  : توزيع فيرمي ديراك.

تحصلنا على منحنى تغيرات معامل سيباك بدلالة درجة الحرارة مبينة في الشكل 3.5 باللون و الاحمر و الاسود وفق المحورين  $xx$  و  $zz$  على التوالي ، تم تمثيل معامل سيباك المتحصل عليه تجريبيا من قبل Zhou في نفس الشكل بنقاط موصولة، نلاحظ ان المنحنيين بالتقريب يتغيران بنفس الكيفية وعند درجات حرارة متقاربة ، تتناقص القوة الكهروحرارية الى ان تصل الى قيمة دنيا توافق

اما تجريبيا فتأخذ اقل قيمة عند  $\theta_2=200\text{k}$  حيث تكون لهما نفس المقدار ل معامل سيباك  $\theta_1 = 160\text{k}$  ، هي قيم جهد صغيرة نسبيا، تعود للارتفاع عن  $T > \theta_1$  بالنسبة للبيان المحسوب و  $T > \theta_2$  بالنسبة للبيان التجريبي . يجدر الذكر ان من يتحكم في القوة الكهروحرارية  $S$  هو الالكترونات .



**الشكل 3.5.** تبين تغيرات معامل سيباك بدلالة درجة الحرارة من 0 الى 400 k ، النتائج المتحصل عليها باللون الاحمر وفق المحور x والأسود وفق المحور z ، بجانب النتائج المتحصل عليها تجريبيا على شكل نقاط متصلة مأخوذة من المرجع [1].

## 2. الجزء الثاني : دراسة الناقلية الكهربائية في وصلة

## 1.2. مقدمة

إن الانخفاض في كثافة الحالات هو أحد العوامل المساهمة في انخفاض الناقلية (النقل الكهربائي)، ولكنه ليس كافيًا بمفرده. يجب أن تأخذ الناقلية في الاعتبار أيضًا سرعة المجموعة وزمن الاسترخاء، حيث تلعب هذه الثوابت دورًا مهمًا في تحديد خصائص النقل الكلية. والأهم من ذلك، تعتمد قيمة الناقلية بشكل كبير على قيمة زمن الاسترخاء. لتجنب القيود المرتبطة بتقريب زمن الاسترخاء ودراسة ناقلية مركب  $\text{LiOsO}_3$  في إطار نهج لاندوير-بيوتيكير (Landauer-Büttiker)، نقوم ببناء وصلة تفصل بين قطبين نحاسيين [13،14]. في هذا الجزء سنقوم بشرح نظري لدالة جرين خارج التوازن المستعملة في حساب خاصية النقل و تقريب لاندوير بيتكر لحساب التيار في وصلة تحتوي على  $\text{Cu/LiOsO}_3/\text{Cu}$  ، بالإضافة الى الخطوات المتتالية لتحضير الوصلة و أسباب اختيار النحاس في القطبين ، ثم مناقشة النتائج التجريبية المتحصل عليها [15،16].

## 2.2. دالة جرين خارج التوازن

على الرغم من أن نظرية دالة الكثافة الوظيفية (DFT) قد استُخدمت على نطاق واسع، إلا أنه يجب ملاحظة أن إحصاء فيرمي-ديراك لا يمكن تطبيقه إلا على الأنظمة في حالة التوازن. وبالتالي، فإن حساب DFT المذكور أعلاه (Siesta) لا يمكن استخدامه للأنظمة خارج التوازن، مثل تلك التي تحكمها النقل الكمومي. نظرًا لأن المعالجة الإحصائية للأنظمة خارج التوازن تتجاوز نطاق DFT الاعتيادية، سنناقش في هذا القسم كيفية معالجة هذه المشكلة باستخدام دالة جرين خارج التوازن (NEGF)، بالإضافة إلى إطار العمل NEGF-DFT [17].



الشكل 4.5. تمثيل تخطيطي لنظام النقل الإلكتروني وفق منهج دالة جرين خارج التوازن (NEGF) يتكون النظام من جهتين ناقلتين: اليسرى واليمنى تتميزان بهاملتونيين  $H_1$  و  $H_2$  وكمون  $\mu$ ، يفصل بينهما المركب المدروس الموصوف بهاملتوني  $H_0$ ، والاختلاف في الكمون الكيميائي بين الجهتين يولد تيارًا .

يوضح الشكل 4.5 نموذج النظام ذات الوصلة الثنائية للنقل الكمومي. الوصلات شبه اللانهائية هي هياكل دورية بعيدة عن النظام، ولكل من القطبين كمون كيميائي كهربائي مختلف وسالب ( $\mu_1$ ) و ( $\mu_2$ )، مما يجعل النظام في حالة غير متوازنة. كما يظهر في الشكل 4، تأتي الإلكترونات من القطب 1، تعبر عبر النظام، ثم تُنقل إلى القطب 2 أو تعود منعكسة إلى القطب 1. هذا النموذج للنقل الكمومي يُعرف بنموذج لاندور-بوتيكير [18].

### 1.2.2. دالة غرين Green function

نقوم بتبسيط نظام النقل الكمومي إلى نظام بإلكترون واحد بالنسبة لعملية DFT. نستخدم في ما يلي الرمز  $|\psi\rangle$  للإشارة إلى أننا نتعامل مع شعاع يصف دالة موجية للإلكترونات. معادلة شرودنغر الثابتة لنظام بإلكترون واحد تعرف كما يلي:

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (4.5)$$

بتقسيم الهاملتوني  $H$  ودالة الموجة  $|\psi\rangle$  للنظام إلى أجزاء تتعلق بالاقطاب والنظام، نحصل على:

$$\begin{pmatrix} H_1 & \tau_1 & 0 \\ \tau_1^\dagger & H_d & \tau_2^\dagger \\ 0 & \tau_2 & H_2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} |\psi_1\rangle \\ |\psi_d\rangle \\ |\psi_2\rangle \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} |\psi_1\rangle \\ |\psi_d\rangle \\ |\psi_2\rangle \end{pmatrix} \quad (5.5)$$

حيث  $H_1$  و  $|\psi_1\rangle$  هما للقطب 1، و  $H_2$  و  $|\psi_2\rangle$  هما للقطب 2، و  $H_d$  و  $|\psi_d\rangle$  هما لمنطقة النظام.  $\tau_1$  و  $\tau_2$  يصفان التفاعلات بين النظام والاقطاب، ونفترض أن الاقطاب مستقلة ولا يوجد تفاعل بين القطب 1 والقطب 2 [19].

بشكل عام، من الأسهل حساب دالة غرين بدلاً من حل مشكلة القيم الذاتية بأكملها. إضافة إلى ذلك، يمكن حساب معظم خصائص النظام من دالة غرين، وسنستخدم دالة غرين لحل المعادلة (5.5). تُعرّف دالة غرين كما يلي:

$$(E - H)G(E) = I \quad (6.5)$$

ويمكن حساب الاستجابة لاضطراب  $|v\rangle$  باستخدام دالة غرين كما يلي:

$$|\psi\rangle = -G(E)|v\rangle \quad (7.5)$$

نقدم هنا بعض التوضيحات الإضافية حول دالة غرين. هناك نوعان من الحلول لدالة غرين في المعادلة (6.5)، وهما دالة غرين المتأخرة ودالة غرين المتقدمة. في ما يلي،  $G$  و  $G^\dagger$  تشيران إلى دالة

غرين المتأخرة والمتقدمة على التوالي  $G$ . تشير إلى دالة غرين للنظام بأكمله، بينما  $g_1$  و  $g_2$  الصغيرتان تشيران إلى دالة غرين للاقطاب المعزولة.

نبدأ بحل المعادلة (5.5) بإعادة ترتيب السطر الثالث من المعادلة (5.5) والجمع بينها وبين المعادلة (7.5)، يمكن كتابة دالة الموجة للقطب 2 كما يلي:

$$|\psi_2\rangle = g_2(E)\tau_2|\psi_2\rangle \quad (8.5)$$

حيث  $g_2$  هي دالة غرين للقطب المعزول 2. يمكن إعادة كتابة المعادلة (5) كما يلي:

$$\begin{pmatrix} (E - H_1) & -\tau_1 & 0 \\ -\tau_1^\dagger & (E - H_d) & -\tau_2^\dagger \\ 0 & -\tau_2 & (E - H_2) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} G_1 & G_{1d} & G_{12} \\ G_{d1} & G_d & G_{d2} \\ G_{21} & G_{2d} & G_2 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I & 0 & 0 \\ 0 & I & 0 \\ 0 & 0 & I \end{pmatrix} \quad (9.5)$$

من المعادلة (7.5)، يمكننا الحصول على:

$$G_{1d} = g_1\tau_1G_d, \quad G_{2d} = g_2\tau_2G_d, \quad G_d = (E - H_d - \Sigma_1 - \Sigma_2)^{-1} \quad (10.5)$$

حيث  $\Sigma_1 = \tau_1^\dagger g_1 \tau_1$  و  $\Sigma_2 = \tau_2^\dagger g_2 \tau_2$  هما طاقتا التأثير الذاتي للقطبين 1 و 2 على التوالي.

من ناحية أخرى، لأي اضطراب  $|v\rangle$ ، يمكن الحصول على حلين،  $|\psi^R\rangle$  و  $|\psi^A\rangle$ ، لمعادلة شرودنغر المضطربة:

$$(E - H)|\psi\rangle = -|v\rangle \quad (11.5)$$

تعريف  $|\psi^R\rangle$  و  $|\psi^A\rangle$  هو كما يلي:

$$|\psi^R\rangle = -G|v\rangle, \quad |\psi^A\rangle = -G^\dagger|v\rangle \quad (12.5)$$

وبالتالي نحصل على:

$$\begin{aligned} (11.5)(E - H)(|\psi^R\rangle - |\psi^A\rangle) &= (E - H)(G - G^\dagger)|v\rangle \\ &= (I - I^\dagger)|v\rangle \end{aligned} \quad (13.5)$$

تُعرف الدالة الطيفية كما يلي:

$$A = i(G - G^\dagger) \quad (14.5)$$

وبالتالي، يمكننا أن نرى أن  $|\psi\rangle = A|v\rangle$  هو حل معادلة شرودنغر لأي اضطراب  $|v\rangle$ . يمكن كتابة الشكل المحدد لدالة غرين كما يلي:

$$G = \frac{1}{E - i\delta - H} = \sum_k \frac{|k\rangle\langle k|}{E - i\delta - \epsilon_k} \quad (15.5)$$

حيث  $i\delta$  هو جزء تخيلي صغير، و  $|k\rangle$  جميع الاشعة الذاتية لـ  $H$  مع القيم الذاتية  $\epsilon_k$  الموافقة. بالإضافة إلى ذلك، يمكن كتابة الدالة الطيفية كما يلي:

$$A = \sum_k |k\rangle\langle k| \frac{2\delta}{(E-\epsilon_k)^2+\delta^2} = 2\pi \sum_k \delta(E-\epsilon_k) |k\rangle\langle k| \quad (16.5)$$

$$\delta \rightarrow 0$$

تُظهر المعادلة (5. 13) أن الدالة الطيفية  $A$  تعطي جميع الحلول لمعادلة شرودنغر.

### 2.2.2. الاستجابة للموجة الداخلة

في الحالة الثابتة، يحتوي القطب المعزول 1 على حلول تتوافق مع الموجات الداخلة التي تنعكس تمامًا عند نهاية القطب. تُعرف هذه الحلول بـ  $|\psi_{1,n}\rangle$ ، حيث 1 هو رقم القطب و  $n$  هو رقم الموجة الداخلة. نستخدم  $a_1$  للإشارة إلى الدالة الطيفية للقطب المعزول. يمكن العثور على جميع الحلول، بما في ذلك القيم الذاتية والاشعة الذاتية في  $a_1$ .

في حالة عدم التوازن، تقوم الاقطاب ذات الجهود الكهروكيميائية المختلفة بحقن الإلكترونات في العينة. لذلك، نريد إيجاد الحلول التي تتوافق مع هذه الموجات الداخلة. بعد توصيل القطب 1 بالنظام، تكون دالة الموجة للنظام بأكمله  $|\psi_R\rangle + |\psi_{1,n}\rangle$ ، حيث  $|\psi_{1,n}\rangle$  موضعية في القطب 1. نفترض أن  $|\psi_{1,n}\rangle$  هي حل لـ  $(E - H_1)|\psi_{1,n}\rangle = \tau_1 |\psi_{1,n}\rangle$  ونعتبر  $|\psi_R\rangle$  كاستجابة متأخرة لـ  $|\psi_{1,n}\rangle$  تنتشر عبر النظام بأكمله. بتطبيق دالة الموجة هذه على معادلة شرودنغر والجمع مع المعادلة (7.5)، نحصل على:

$$(H_1 + \tau_1 + H_d + \tau_1^\dagger + \tau_2^\dagger + H_2 + \tau_2)(|\psi_{1,n}\rangle + |k^R\rangle) = E(|\psi_{1,n}\rangle + |k^R\rangle) \quad (17.5)$$

$$(H - E)|k^R\rangle = -\tau_1^\dagger |\psi_{1,n}\rangle \quad (18.5)$$

تظهر المعادلة (5. 17) أن  $|\psi_R\rangle$  هي استجابة النظام بأكمله لاضطراب  $-\tau_1^\dagger |\psi_{1,n}\rangle$ ، ويمكن إعادة كتابة المعادلة (5. 17) كما يلي:

$$|\psi^R\rangle = G\tau_1^\dagger |\psi_{1,n}\rangle \quad (19.5)$$

بالنسبة للعينة، تكون دالة الموجة  $|\psi_d\rangle$  هي:

$$|\psi_d\rangle = G_d\tau_1^\dagger |\psi_{1,n}\rangle \quad (20.5)$$

بالنسبة للقطب 2، تكون دالة الموجة  $|\psi_2\rangle$  هي:

$$|\psi_2\rangle = g_2\tau_2 |\psi_d\rangle = g_2\tau_2 G_d\tau_1^\dagger |\psi_{1,n}\rangle \quad (21.5)$$

بالنسبة للقطب 1، يجب إضافة دالة الموجة الداخلة، كما يلي:

$$|\psi_1\rangle = (1 + g_1 \tau_1 G_d \tau_1^\dagger) |\psi_{1,n}\rangle \quad (22.5)$$

باستخدام DFT، يمكننا استخدام مجال ذاتي التناسق لوصف التغيير في كثافة الإلكترونات الناتج عن حالة عدم التوازن. لذلك، نحن مهتمون بمصفوفة كثافة الإلكترونات، التي تُعرّف كما يلي:

$$\rho = \sum_n f(E_n, \mu) |\psi_n\rangle \langle \psi_n| \quad (23.5)$$

حيث  $f(E_n, \mu)$  هي دالة فيرمي-ديراك مع الكمون الكهروكيميائي  $\mu_1$ .

دالة الموجة للعينة تُعطى بموجة داخلية في القطب 1، كما يلي:

$$|\psi_{d,n}\rangle = G_d \tau_1^\dagger |\psi_{1,n}\rangle \quad (24.5)$$

بجمع جميع الحالات في القطب 1 ومراعاة المعادلة (16.5)، يمكننا الحصول على  $\rho_{d,1}$ ، وهو التغيير في مصفوفة كثافة الإلكترونات للعينة الناتج عن  $|\psi_{1,n}\rangle$ :

$$\begin{aligned} \rho_{d,1} &= \int_{-\infty}^{+\infty} dE \sum_n f(E_n, \mu_1) \delta(E - E_n) |\psi_{d,n}\rangle \langle \psi_{d,n}| \\ &= \int_{-\infty}^{+\infty} dE f(E, \mu_1) G_d \tau_1^\dagger \frac{a_1}{2\pi} \tau_1 G_d^\dagger = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dE f(E, \mu_1) G_d \Gamma_1 G_d^\dagger \end{aligned} \quad (25.5)$$

حيث:  $\Gamma_1 = \tau_1^\dagger a_1 \tau_1 = i(\Sigma_1 - \Sigma_1^\dagger)$

وبالتالي، لدينا:

$$\rho = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dE \sum_{i=1,2} f(E, \mu_i) G_d \Gamma_i G_d^\dagger \quad (26.5)$$

### 3.2.2 التيار الكهربائي

لحالة مستقرة، يتم الحفاظ على احتمال وجود إلكترون في العينة. بسبب الحفاظ على دالة الموجة، يمكننا الحصول على:

$$0 = \frac{\partial \sum_j |\psi_j|^2}{\partial t} = i([\langle \psi_1 | \tau_1 | \psi_d \rangle - \langle \psi_d | \tau_1^\dagger | \psi_1 \rangle] + [\langle \psi_2 | \tau_2 | \psi_d \rangle - \langle \psi_d | \tau_2^\dagger | \psi_2 \rangle]) \quad (27.5)$$

هنا،  $\sum_j |\psi_j|^2$  هي دالة الموجة المجمعّة على كامل النظام، وز هو أساس دالة الموجة، ويمكن استخدام  $|i\rangle \langle i|$  كعامل إسقاط.

نفسر الحد الأول بين قوسين على أنه تيار الاحتمال الداخل إلى العينة من القطب 1، والحد الثاني من القطب 2. للحصول على التيار الكهربائي، نضرب تيار الاحتمال بشحنة الإلكترون  $e$  (تم حذف الثوابت الفيزيائية للتبسيط). إذا اعتبرنا التيار الكهربائي القادم من القطب 1 إلى القطب 2، نحصل على:

$$Courant_{1 \rightarrow 2} = -i([\langle \psi_2 | \tau_2 | \psi_d \rangle - \langle \psi_d | \tau_2^\dagger | \psi_2 \rangle]) \quad (28.5)$$

بمراعاة المعادلة (10.5) والمعادلة (28.5)، نحصل على:

$$Courant_{1 \rightarrow 2} = -i \langle \psi_{1,n} | \tau_1 G_d^\dagger \Gamma_2 G_d \tau_1^\dagger | \psi_{1,n} \rangle \quad (29.5)$$

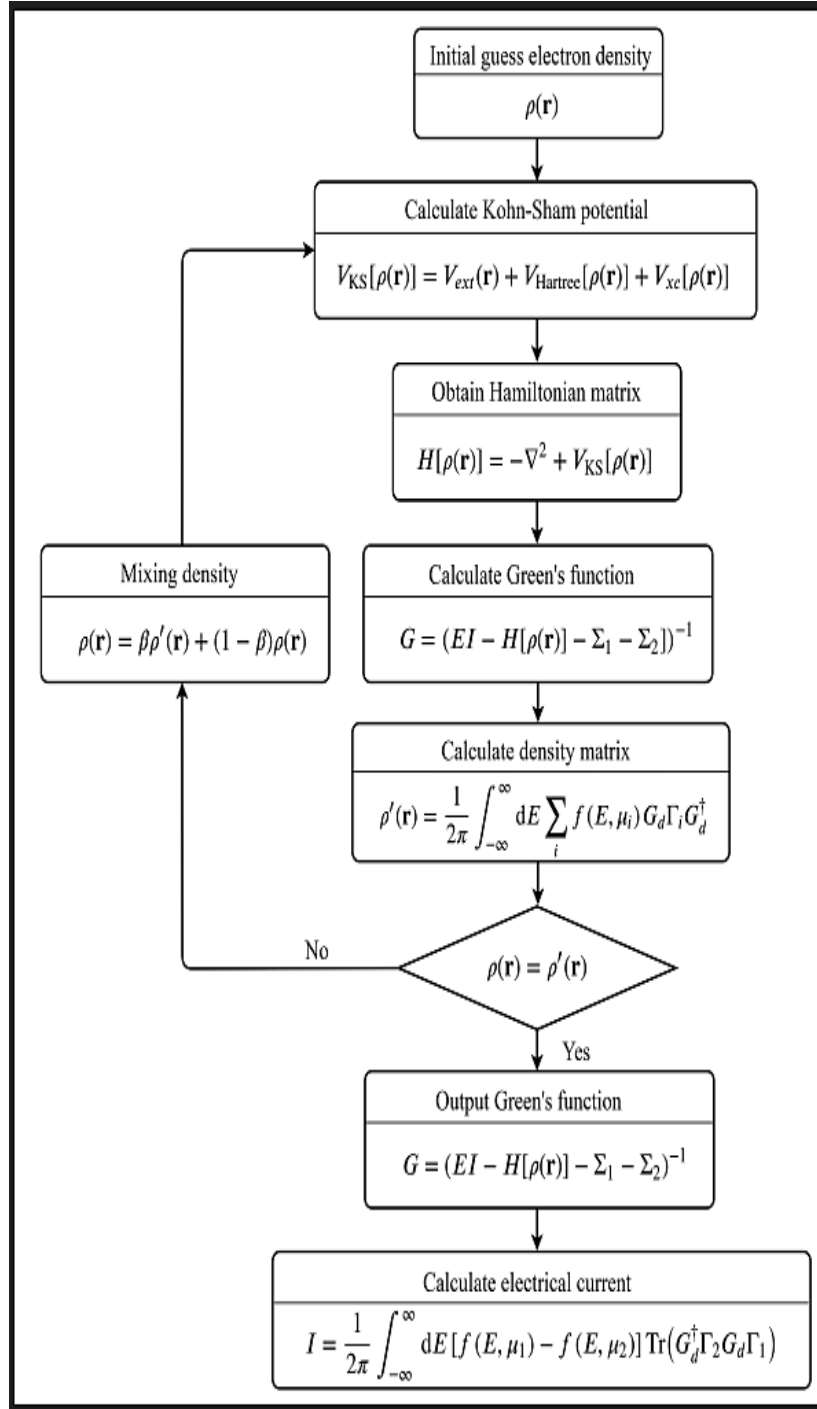
حيث  $\Gamma_2^\dagger = \tau_2 (g_2 - g_2^\dagger) \tau_2^\dagger$  في حالة عدم التوازن. بجمع جميع مستويات الطاقة  $n$  المشغولة في العينة، نحصل على (2 للسبين):

$$\begin{aligned} I_{1 \rightarrow 2} &= \int_{-\infty}^{+\infty} dE f(E, \mu_1) \sum_n \delta(E - E_n) \langle \psi_{1,n} | \tau_1 G_d^\dagger \Gamma_2 G_d \tau_1^\dagger | \psi_{1,n} \rangle \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dE f(E, \mu_1) Tr (G_d^\dagger \Gamma_2 G_d \Gamma_1) \end{aligned} \quad (30.5)$$

للحصول على التيار الكلي عبر العينة، يجب طرح التيار بين القطب 2 والقطب 1. نحصل بعد ذلك على صيغة لاندور للتيار، كما يلي:

$$\begin{aligned} I &= I_{1 \rightarrow 2} - I_{2 \rightarrow 1} \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} dE [f(E, \mu_1) - f(E, \mu_2)] Tr (G_d^\dagger \Gamma_2 G_d \Gamma_1) \end{aligned} \quad (31.5)$$

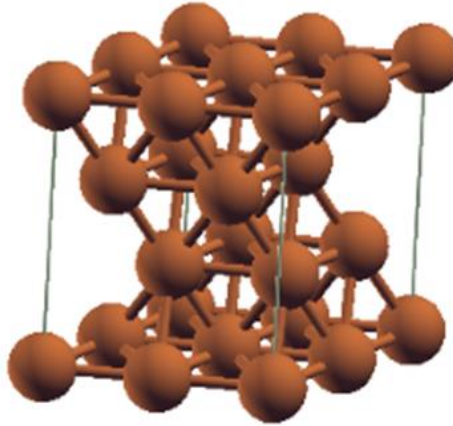
نقدم مخططاً يلخص كيفية حساب التيار الكهربائي باستخدام طريقة NEGF-DFT في الشكل 5.5. أولاً، نعطي تقديراً أولياً لكثافة الإلكترونات في العينة  $\rho(r)$ ، وبعد ذلك يمكن حساب  $V_{KS}[\rho(r)]$ . وبالتالي، تصبح مصفوفة الهاملتوني  $H(\rho(r))$  للعينة معروفة، ويمكن حساب دالة غرين للعينة باستخدام طاقتي التأثير الذاتي  $\Sigma_1$  و  $\Sigma_2$ . يمكن الحصول على كثافة إلكترونية جديدة باستخدام دالة غرين، يُشار إليها بـ  $\rho'(r)$ . نقارن  $\rho'(r)$  مع  $\rho(r)$  الأولية، إذا كانت متساوية أو إذا كان الفرق صغيراً بما يكفي لتجاهله، يمكننا اعتبار أن  $\rho'(r)$  الدقيقة قد تم الحصول عليها. وإلا يجب علينا إعادة الحساب حتى يصبح الفرق صغيراً بما يكفي ليكون متسقاً. باستخدام  $\rho(r)$  الدقيقة، نحصل على دالة غرين، التي يمكن استخدامها لحساب خصائص النقل.



الشكل 5.5. مخطط يوضح منهجية حساب التيار الكهربائي باستخدام طريقة دالة غرين خارج التوازن (NEGF) المدمجة مع نظرية الكثافة الوظيفية (DFT).

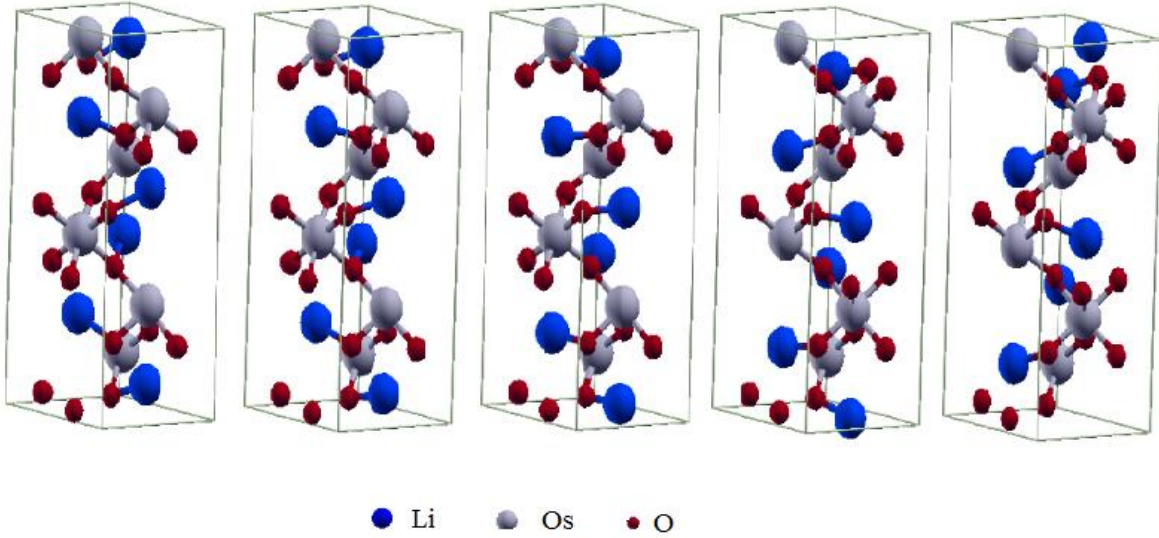
### 3.2. بناء الوصلة $\text{Cu/LiOsO}_3/\text{Cu}$

تم اختيار النحاس (Cu) في اقطاب الوصلة  $\text{Cu/LiOsO}_3/\text{Cu}$  لأسباب عدة، أولها التطابق الشبكي بين البنية السداسية لـ  $\text{LiOsO}_3$  والثابت الشبكي للنحاس fcc من السطح (Cu(111)) ( انظر الشكل 6.5) ، على وجه التحديد، تم اعتماد الثوابت الشبكية التجريبية من المرجع [20] بـ  $5.046 \text{ \AA}$  ، بينما الثابت الشبكي على مستوى السطح (Cu(111)) هو  $5.105 \text{ \AA}$  (محسوبًا  $\sqrt{2} \times a = 3.61$  من بنيته المكعبة ممركة الوجوه fcc [12]. نركز حصرًا على الواجهة المُنتهية بذرات الأسمزيوم على كلا الجانبين، كما هو موضح في الشكل 5.7. على الرغم من أن طبيعة الواجهة يمكن أن تؤثر على مقدار معامل النقل، فإن خواصه العامة تُحددها خصائص الجزء الفاصل (في هذه الحالة  $\text{LiOsO}_3$ ) بدلاً من سطح التلامس نفسه [22]. ثانيًا، تم اختيار النحاس كمادة للأقطاب بسبب طبيعة إلكترونات التوصيل شبه الحرة فيه، مما يبسط تحليل نتائج النقل الإلكتروني.

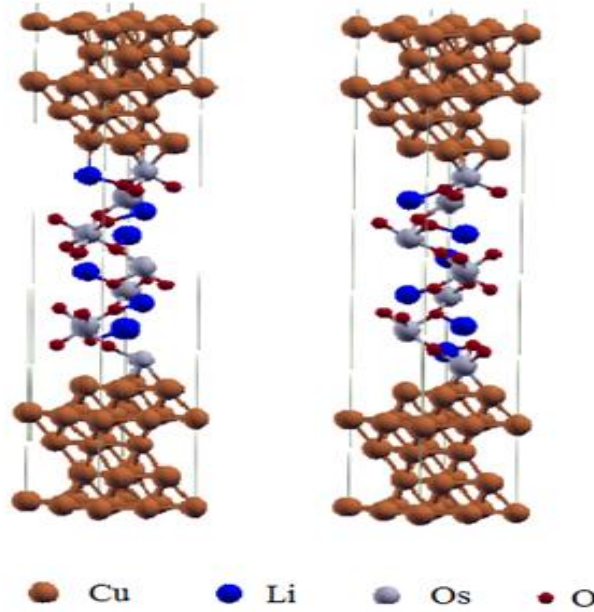


**الشكل 6.5.** الترتيب الذري السداسي لبنية النحاس على الاتجاه (111) الناتج عن البنية المكعبة الممركة الوجوه (FCC).

نأخذ في البداية 7 طبقات أحادية من  $\text{LiOsO}_3$  ذات البنى المركزية وغير المركزية في كلا البنيتين نعتبر الحالة لا مغناطيسية، مع تقييد البنى ضمن الثوابت الشبكية غير المركزية (R3c). لوضع العينة على النحاس يجب بنائها بحيث تكون البنية أكثر استقرارا اين تشغل الذرات  $\text{LiOsO}_3$  الفراغ الموجود بين ذرات سطح النحاس ، لذلك نستخدم اشعة ازرحة للحصول على البنية الموضحة في الشكل 5.7.



الشكل 7.5. رسم توضيحي لتحضر الجزء الفاصل  $\text{LiOsO}_3$  ، مع الحفاظ على ثوابت الشبكة  $R\bar{3}c$  و تغيير الاحداثيات الذرية داخل البلورة ، تحصلنا على مجموعة من البنى التي بإمكاننا حساب النقل فيها، الأسمزيوم (Os) والليثيوم (Li) والأكسجين (O) مبينة باللون الأزرق والرمادي والأحمر على التوالي .



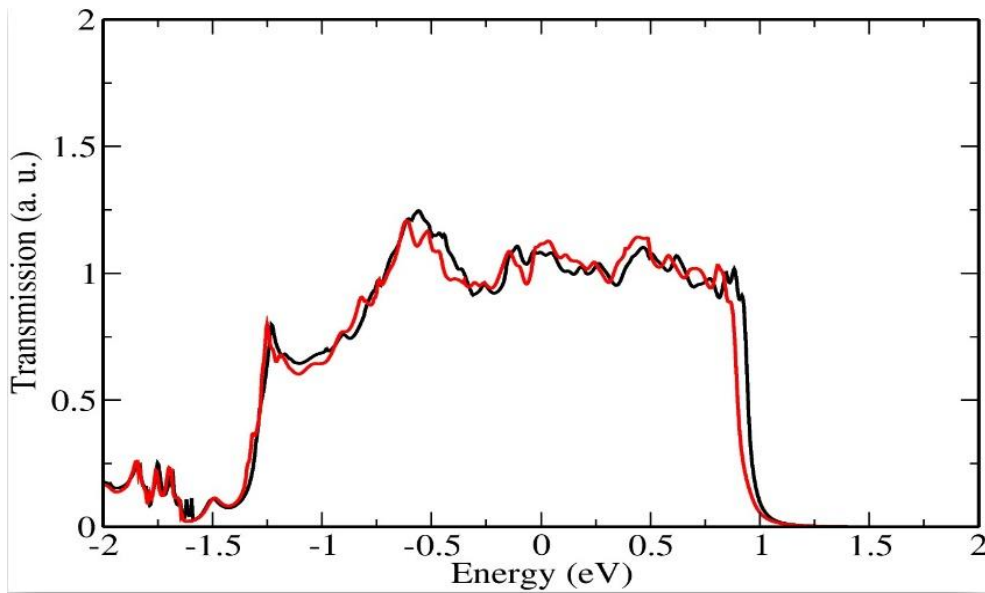
الشكل 8.5. الوصلة (( $\text{Cu/LiOsO}_3/\text{Cu}(111)$ )) المستخدمة في حسابات النقل للبنيتين  $R\bar{3}c$  و  $R\bar{3}c$ . اتجاه النقل يكون على طول المحور  $z$ . بأخذ خمس طبقات من النحاس كقطبين في الوصلة ( ذرات النحاس باللون البرتقالي)، و سبع طبقات احادية من  $\text{LiOsO}_3$ ، (الأسمزيوم (Os) والليثيوم (Li) والأكسجين (O) باللون الأزرق والرمادي والأحمر على التوالي) .

### 1.3.2. النقل للبنيتين $R\bar{3}c$ و $R3c$

نستخدم صيغة دالة غرين خارج التوازن (اللاتوازنية) لحساب معاملات النقل [23] و نحسب الناقلية في البنيتين المعروفتين  $R\bar{3}c$  و  $R3c$ .

يُظهر معامل النقل للوصلة بأكملها بنية تشبه إلى حد كبير كثافة الحالات لمركب  $\text{LiOsO}_3$ . يشير هذا التشابه إلى ارتباط مباشر بين خصائص النقل الإلكتروني للوصلة وتوزيع الحالات الإلكترونية المتاحة داخل النظام (انظر الشكل 5.9) [24].

عند كمون صفري، فإن قيمة  $T(E_F)$  مضروبة في الناقلية الكمية ( $e^2/h$ ) تُعطي الناقلية، ونلاحظ ناقلية عالية لكلا البنيتين عند مستوي فارمي كما تتبأت به كثافة الحالات، لكنها غير ملحوظة تجريبيًا [20]، هذه النتيجة تجعلنا نفكر في تأثيرات أخرى محتملة بإمكانها تغيير النقل في المركب لذلك سنغير الحالة المغناطيسية في الجزء الموالي.

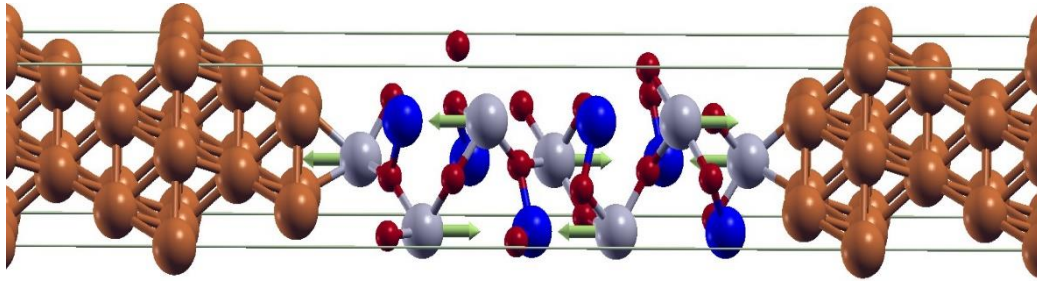


الشكل 9.5. معامل النقل للبنيتين المركزية ( $T_{\text{Centro}}$ ) وغير المركزية ( $T_{\text{Non-Centro}}$ ) كدالة للطاقة في المجال  $[-2:2$  إلكترون فولت] في حالة لا مغناطيسية، اللون الأحمر للبنية  $R3c$  و اللون الأسود للبنية  $R\bar{3}c$ .

### 2.3.2. النقل الكهربائي في حالة مركب ذو خاصية مغناطيسية حديدية متضادة

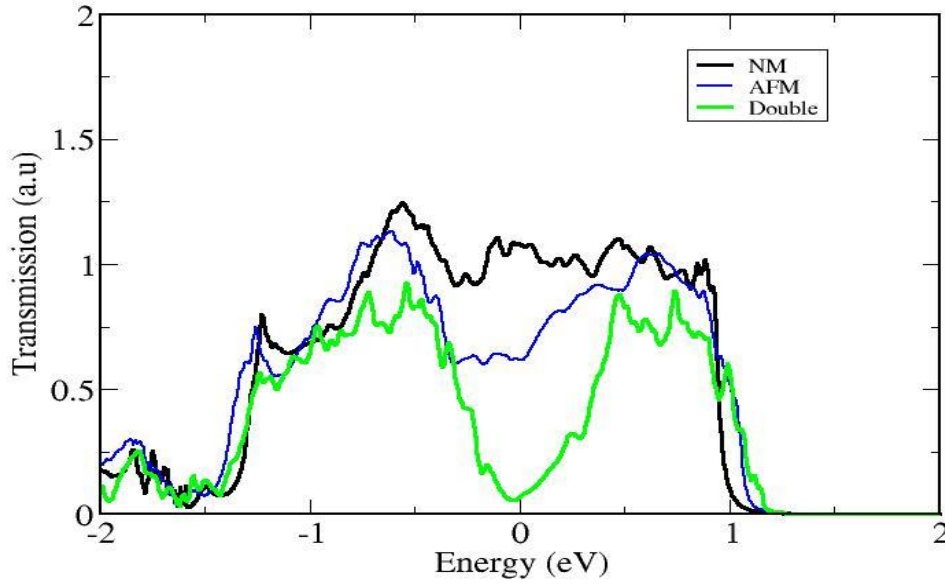
#### Antiferromagnetic

لتقليل الناقلية، ونظرًا لأن التكوين المغناطيسي (AFM) يظهر انخفاضًا في كثافة الحالات بالقرب من مستوى فيرمي، نقوم أيضًا بحساب معامل النقل مجددًا في حالة مغناطيسية حديدية متضادة (الشكل 10.5 يبين توجه العزوم المغناطيسية على ذرات الازمزيوم بشكل متضاد)، وتظهر النتائج الحسابية باللون الأزرق في الشكل 11.5. بالنسبة للشمك نفسه (7 طبقات أحادية)، نحصل على انخفاض في معامل النقل إلى ما يقارب نصف قيمته في التكوين غير المغناطيسي (الخط الأسود في الشكل 11.5).



الشكل 10.5. الوصلة ( $\text{Cu/LiOsO}_3/\text{Cu}(111)$ ) المستخدمة في حسابات النقل. اتجاه النقل يكون على طول المحور  $z$ ، إضافة إلى الاقتران المغناطيسي الحديدي المتضاد (Antiferromagnetic Coupling) لذرات الأوزميوم (الذرات مبينة بنفس الألوان المعتمدة في شرح الشكل 7.5).

ان زيادة الشمك الفاصل للوصلة ( $\text{LiOsO}_3$ ) من شأنه تغيير النقل الإلكتروني و بالتالي قمنا بمضاعفته إلى 13 طبقة أحادية، و حساب معامل النقل في هذه الحالة، اين لاحظنا انخفاض النقل بشكل كبير و ذلك بمقدار رتبة عشرية (معامل النقل عند مضاعفة الطبقات مبين باللون الأخضر في الشكل 11.5). تشير القيمة المحدودة لمعامل النقل إلى أن  $\text{LiOsO}_3$  يبقى معدنيًا، وإن كان ذو ناقلية رديئة. يتوافق هذا السلوك بشكل اكبر مع الناقلية المنخفضة الملاحظة تجريبيًا [20].



الشكل 11.5. معاملات النقل لوصلة  $\text{Cu}/\text{LiOsO}_3/\text{Cu}$  في البنية غير المركزية (161)، لكل من الحالة غير الممغنطة ذات 7 طبقات أحادية (باللون الأسود)، والحالة المغناطيسية الحديدية المتضادة (AFM) بنفس السمك (باللون الأزرق)، إضافة إلى الحالة AFM المكوّنة من 13 طبقة أحادية (اللون الأخضر).

يُظهر  $\text{LiOsO}_3$  تغير في كثافة الحالات عند ادراج ترتيب مغناطيسي ، مما يؤدي إلى تغيير جوهري في الناقلية. أكدت حسابات النقل هذه النتائج من خلال معامل النقل، الذي يظهر انخفاضاً يزداد بشكل أكبر مع زيادة سُمك  $\text{LiOsO}_3$ ، بما يتوافق مع طابعه المعدني الرديء المُبلغ عنه تجريبياً.

- 
- [1] J.-S. Zhou et al., "Strong electron correlations in  $\text{LiOsO}_3$ ," *Phys. Rev. B*, vol. 104, p. 115130, 2021.
- [2] A. C. Jacko et al., "Kadowaki–Woods ratio in correlated metals," *Nat. Phys.*, vol. 5, pp. 1249–1253, 2009.
- [3] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*. Saunders College, 1976.
- [4] J. M. Ziman, *Principles of the Theory of Solids*. Cambridge Univ. Press, 1972.
- [5] L. Boltzmann, "Further studies on the thermal equilibrium of gas molecules," *Sitzungsber. Akad. Wiss. Wien*, vol. 66, pp. 275–370, 1872.
- [6] P. E. Blöchl, "Projector augmented-wave method," *Phys. Rev. B*, vol. 50, p. 17953, 1994.
- [7] G. K. H. Madsen and D. J. Singh, "BoltzTraP: A code for calculating band-structure dependent quantities," *Comput. Phys. Commun.*, vol. 175, pp. 67–71, 2006.
- [8] FLEUR Group, FLEUR: A full-potential linearized augmented plane wave code. [Online]. Available: [www.flapw.de](http://www.flapw.de), 2023.
- [9] G. Lehmann and M. Taut, "On the numerical calculation of the density of states," *Phys. Status Solidi B*, vol. 54, pp. 469–477, 1972.
- [10] R. B. Roberts, "Thermoelectric power in metals," *Measurement*, vol. 3, pp. 101–103, 1986.
- [11] A. Bulusu and D. G. Walker, "Thermoelectric phenomena in nanostructures," *Superlattices Microstruct.*, vol. 44, pp. 1–36, 2008.
- [12] G. D. Mahan, *Many-Particle Physics*. Springer, 1990.
- [13] R. Landauer, "Spatial Variation of Currents and Fields Due to Localized Scatterers in Metallic Conduction," *IBM J. Res. Dev.*, vol. 1, no. 3, pp. 223–231, 1957.
- [14] M. Büttiker, "Four-Terminal Phase-Coherent Conductance," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 57, no. 14, pp. 1761–1764, 1986.
- [15] S. Datta, *Electronic Transport in Mesoscopic Systems*. Cambridge, UK: Cambridge Univ. Press, 1995.
- [16] M. Di Ventra, *Electrical Transport in Nanoscale Systems*. Cambridge, UK: Cambridge Univ. Press, 2008.
- [17] M. Brandbyge et al., "Density-Functional Method for Nonequilibrium Electron Transport," *Phys. Rev. B*, vol. 65, no. 16, p. 165401, 2002.
- [18] A. Nitzan, "Electron Transmission Through Molecules and Molecular Interfaces," *Annu. Rev. Phys. Chem.*, vol. 52, pp. 681–750, 2001.
-

- [19] P. L. Richards, "An experimental determination of the Fermi surface in copper," Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, vol. 250, no. 959, pp. 325–348, 1957.
- [20] Y. Shi et al., "Metallic  $\text{LiOsO}_3$ : A Polar Metal," Nat. Mater., vol. 12, no. 11, pp. 1024–1027, 2013.
- [21] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, 8th ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2005.
- [22] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, Solid State Physics. New York, NY: Holt, Rinehart and Winston, 1976.
- [23] S. Datta, Quantum Transport: Atom to Transistor. Cambridge, UK: Cambridge Univ. Press, 2005.
- [24] S. Sanvito et al., "Towards Molecular-Scale Electronics," Nat. Nanotechnol., vol. 12, no. 10, pp. 944–952, 2017.

خاتمة

## الخاتمة :

في نهاية عملنا هذا ، فيما يخص المركب المستقطب  $\text{LiOsO}_3$  ، قمنا باستخلاص مجموعة معتبرة من الخواص نلخصها فيما يلي :

ان حساب كمون الترابط الالكتروني ( $\text{Hubbard } U$ ) باستعمال نظرية الاستجابة الخطية مع LDA اعطى قيمة من رتبة  $1.3 \text{ eV}$  و قيمة  $U$  من رتبة  $0.3 \text{ eV}$  ، بالاعتماد على عرض العصابة  $W=3.5 \text{ eV}$  ، تبين النسبة ( $U/W$ ) ان إضافة الكمون  $U$  في العديد من الدراسات النظرية السابقة غير مبرر، فهي نسبة دائما اقل من الواحد ، و ان المركب ضعيف الارتباط الالكتروني بعكس ما روج له العديد، كما ان التفاعل سبين-مدار في المركب معتبر و يجب اخذه في الحسبان .

ان البحث في استقرارية البنية اعتمادا على هندسة البلورة المرتبط بالتحول البنيوي الحادث (مع تثبيت معاملات البنية البلورية)، اثبت ان البنية لا مركزية التناظر  $R\bar{3}c$  أكثر استقرارا من البنية مركزية التناظر ( $R\bar{3}c$  (Rhombohedral structure)).

ان استرخاء البنية التجريبية باعتبار الحالة لا مغناطيسية و مغناطيسية حديدية مضادة AFM في وجود و غياب التفاعل سبين-مدار SOC أدى الى إيجاد بنيات مختلفة في ثوابت الشبكة و الزوايا ، كما بين ان الحالة الأساسية تكون عند اخذ SOC مع AFM ببنية قريبة من البنية التجريبية (معني ثلاثي الميل ) مع اختلاف نسبي في الزوايا حيث :  $a = 5.357, b = 5.355, c = 5.355$  ،  $\alpha = 56.817, \beta = 56.84, \gamma = 56.821$  .

ولان البنية الالكترونية تبين مجموعة من الخواص المهمة ، قمنا بالبحث عن الحالة الأساسية بالاعتماد على تأثير البنية الهندسية ، التفاعل سبين مدار و الحالة المغناطيسية على البنية الالكترونية، تظهر كثافة الحالات المحسوبة للبنيتين  $R\bar{3}c$  و  $R3c$  في حالة لا مغناطيسية (NM) قيمة عالية عند مستوى فيرمي، تدل هذه القيمة على ناقلية معتبرة للمركب ، مايتنافى مع الخاصية المثبتة تجريبيا و هي انه ذو مقاومة معتبرة او ناقلية ضعيفة ، بينما تظهر كثافة حالات منخفضة عند اعتبار الحالة المغناطيسية الحديدية المضادة (AFM) او SOC ، نستنتج ان للمعدن المستقطب حالة مغناطيسية و ان تأثير SOC مهم و يجب ادراجه في الحسابات ، قد لا تكون الحالة المغناطيسية الحديدية المضادة AFM هي الحالة الأساسية لكنها اقرب ما يكون اليها بناءا على كثافة الحالات .

كما ان البنية المسترخية مع SOC وباعتبار الحالة المغناطيسية AFM ، أعطت كثافة حالات منخفضة أيضا ، هنا يظهر ان البنية المسترخية تقودنا الى استنتاج يتوافق مع الملاحظات التجريبية ، ما يظهر تأثير البنية و التفاعل سبين-مدار على الخواص الالكترونية .

بما ان الدراسة الميكانيكية تسمح بتحديد مقادير مهمة بالنسبة للمركب ، قمنا بحساب ثوابت المرنة للبنية المسترخية  $C_{ij}$  في الحالة المغناطيسية AFM، وجدنا ان الثوابت تفي بشروط الاستقرار ، لكن هذه الثوابت توافق حالة مغناطيسية لم تلاحظ تجريبيا .

ان البحث في الحالة المغناطيسية لمركبنا اربك العديد ، و بالرغم من ان كل النتائج السابقة تدل على ان الحالة المغناطيسية هي AFM لكنها تبقى استنتاجات و قد لا تبين الترتيب المغناطيسي بشكل دقيق ، لذلك قمنا بحساب طيف استثارة العزوم المغناطيسية (Magnon spectrum) الذي بين ان الحالة المغناطيسية الأساسية غير خطية (Non-Collinear Magnetic Ground State) بدلاً من ترتيب خطي، مما يقدم تفسيراً لغياب الترتيب المغناطيسي في الملاحظات التجريبية. كما اظهر أيضا ان الحالة المغناطيسية الأقرب هي AFM.

اظهرت دراسة الناقلية الشبه كلاسيكية للمعدن السبيء بدلالة تغير درجة الحرارة انها تتناسب طرذا مع  $T^{1.9}$  . باستعمال نظرية بلوخ-جينرسون في درجات حرارة منخفضة ( اقل بكثير من  $\Theta_D$  )، وجدنا ان المقاومة  $\rho$  متناسبة مع  $T^{3.1}$  . تجريبيا وجد Zhou ان المقاومة تتناسب مع  $T^{3.4}$  و هي قيمة قريبة نسبيا من نتائجنا.

اما الخواص الكهروحرارية للمركب فقد بينت نتائج حساب معامل سيباك (Seebeck coefficient)، ان  $\text{LiOsO}_3$  يُظهر معامل سيباك سالب في معظم درجات الحرارة، مما يشير إلى أن حاملات الشحنة السائدة هي الإلكترونات وليس الفجوات، و ان القيمة المطلقة لمعامل سيباك عادةً ما تكون صغيرة إلى متوسطة ، وهو ما يتوافق مع سلوك المواد المعدنية أو شبه المعدنية.

لتجاوز حدود صلاحية زمن التراخي المرتبط بالنقل الشبه كلاسيكي قمنا بحساب النقل الكهربائي في وصلة متكونة أساسا من  $\text{Cu}/\text{LiOsO}_3/\text{Cu}$  باستعمال نظرية NEGF و مقارنة Landauer-Büttiker، اين تتوسط طبقات النحاس مجموعة من طبقات  $\text{LiOsO}_3$  للبنيتين التجريبيتين  $R3c$  و  $R\bar{3}c$  ، أدى اعتبار الحالة المغناطيسية AFM الى خفض قيمة الناقلية عند مستوي فارمي، و بالاعتماد على الملاحظات التجريبية و التي تؤكد انه معدن ذو ناقلية سيئة فان نتائج

النقل الكهربائي تؤكد ايضا وجود حالة مغناطيسية ، كما أدت مضاعفة عدد طبقات  $\text{LiOsO}_3$  داخل الوصلة الى نقصان النقل برتبة عشر مرات وهي اكثر توافقا مع الناقلية الضعيفة للمعدن، وهذا دليل اخر على وجود ترتيب مغناطيسي وان الحالة الأساسية الاقرب للمركب بناءا على هذه المعطيات هي .AFM

ان المقاومة الكهربائية التي تحدث في المركب نتيجة وجود ترتيب مغناطيسي في المعدن تفتح المجال امام تطبيقات الالكترونيات السبينية (Spintronic). وباعتبار الحالة المغناطيسية غير الخطية وتفاعل السبين-مدار المعتبر فانه قد يكون مرشحا محتملا لتطبيقات المقاومة المغناطيسية غير متماثلة المناحي (AMR ( Anisotropic Magneto resistance).

## ملخص

في هذه الدراسة، قمنا بتحليل الخواص البنيوية والإلكترونية للمعدن المستقطب  $\text{LiOsO}_3$ ، الذي يتميز بتحول بنيوي من طور مركزي التناظر ( $R\bar{3}c$ ) إلى طور لا مركزي التناظر ( $R3c$ ) عند حوالي  $140\text{ K}$ ، مع التركيز على التداخل بين الهيكل البلوري، والحالة المغناطيسية، وتفاعل السبين-مدار (SOC).

أظهرت النتائج أن البنية  $R3c$  هي الأكثر استقرارًا من الناحية الطاقية. كما أن إدراج كل من تأثير السبين-مدار والترتيب المغناطيسي المضاد (AFM) يؤدي إلى تأثير متشابه على البنية الإلكترونية، يتمثل في انخفاض كثافة الحالات (DOS)، وهو ما يتماشى مع الناقلية الضعيفة التي تم تسجيلها تجريبيًا، ويدعم فرضية وجود حالة مغناطيسية في المركب. إضافةً إلى ذلك، أظهر الاسترخاء البنيوي المحسوب مع تضمين SOC توافقًا أفضل من حيث البنية الإلكترونية، مما يعزز الترابط بين البنية والخواص. للفصل في تصنيف المعدن المستقطب من حيث الارتباط الإلكتروني، قمنا بحساب كمن هابارد باستخدام نظرية الاستجابة الخطية ضمن تقريب LDA+U، حيث أظهرت النتائج أن المركب يُصنف ضمن المواد ضعيفة الارتباط الإلكتروني (weakly correlated)، وذلك من خلال النسبة  $U/W < 1$ ، هذه النتيجة لا تبرر استخدام طريقة LDA+U كما ورد في بعض الدراسات السابقة.

شملت الدراسة كذلك تحليل الخواص الميكانيكية، والكهروحرارية، وخصائص النقل الإلكتروني الشبه كلاسيكي. كما قمنا بدراسة النقل في وصلة من النوع  $\text{Cu/LiOsO}_3/\text{Cu}(111)$  باستخدام مزيج من نظرية دالة الكثافة (DFT) وطريقة دالة غرين خارج التوازن (NEGF) في إطار تقريب لاندauer-بيوتيكير، بهدف تحليل تأثير التحول البنيوي شبه القطبي و الحالة المغناطيسية على النقل. أظهرت الحسابات أن التحول البنيوي بين الطورين له تأثير طفيف على خاصية النقل، حيث يتمتع كلا الطورين بناقلية عالية. لكن إدخال ترتيب مغناطيسي مضاد (AFM) يؤدي إلى انخفاض كبير في النقل عند مستوى فارمي. كذلك، تبين أن زيادة سمك الطبقة الفاصلة يؤدي إلى انخفاض التيار بنحو رتبة عشرية، ما يدعم فرضية وجود حالة مغناطيسية محلية أو غير تقليدية في النظام. من جهة أخرى، أشارت حسابات الحالة المغناطيسية اللولبية (Spin-spiral) إلى أن الحالة الأرضية المفضلة ليست مغناطيسية خطية تقليدية، بل حالة مغناطيسية غير متوازية ذات حوامل مختلفة، وهو ما يُفسر جزئيًا صعوبة تحديد الترتيب المغناطيسي تجريبيًا في الختام، فإن التداخل بين الترتيب المغناطيسي غير التقليدي وتفاعل السبين-مدار القوي لذرة الأوزيوموم، يجعل من مركب  $\text{LiOsO}_3$  مرشحًا واعدًا لتطبيقات الإلكترونيات السبينية (spintronics).

## Abstract

In this study, we analyzed the structural and electronic properties of the polar metal  $\text{LiOsO}_3$ , which undergoes a structural phase transition from a high-temperature centrosymmetric phase ( $R\bar{3}c$ ) to a low-temperature non-centrosymmetric phase ( $R3c$ ) at around  $140\text{ K}$ . The focus was placed on the interplay between the crystal structure, magnetic ordering, and spin-orbit coupling (SOC).

Our results indicate that the  $R3c$  structure is energetically more stable. Furthermore, the inclusion of both SOC and antiferromagnetic (AFM) ordering yields similar effects on the electronic structure, manifested by a reduction in the density of states (DOS) at the Fermi level. This finding is consistent with the experimentally observed poor conductivity and supports the existence of a magnetic state in the compound. Additionally, structural relaxation with SOC leads to improved agreement with the experimental electronic structure, reinforcing the correlation between structural and electronic properties.

To classify the electronic correlation strength of this polar metal, we calculated the Hubbard  $U$  parameter using linear response theory within the DFT+ $U$  framework. The results classify  $\text{LiOsO}_3$  as a weakly correlated material, with a ratio of  $U/W < 1$ , which does not justify the application of the LDA+ $U$  approach as used in some previous studies.

The study also encompassed an investigation of the mechanical, thermoelectric, and semi-classical transport properties. In this context, we examined electronic transport in a  $\text{Cu/LiOsO}_3/\text{Cu}(111)$  junction using a combination of density functional theory (DFT) and the non-equilibrium Green's function (NEGF) formalism within the Landauer-Büttiker approximation, aiming to explore the influence of the polar structural transition and magnetic ordering on transport behavior. The calculations revealed that the structural transition between the two phases has a minor effect on the transport properties, as both phases exhibit high conductivity. However, the introduction of AFM ordering leads to a significant suppression of transmission near the Fermi level. Moreover, increasing the spacer thickness results in a current drop by approximately one order of magnitude, further supporting the hypothesis of a localized or unconventional magnetic state. On the other hand, spin-spiral calculations suggest that the system favors a non-collinear magnetic ground state with varied magnetic moments, rather than a conventional collinear configuration. This may partially explain the experimental challenges in determining the exact magnetic structure. In conclusion, the combination of non-traditional magnetic ordering and strong spin-orbit interaction in osmium highlights  $\text{LiOsO}_3$  as a promising candidate for spintronic applications.