

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



ميدان: علوم المادة  
فرع: الفيزياء.  
تخصص: الفيزياء الطاقوية و  
الطاقات المتجددة

كلية: العلوم.  
قسم: الفيزياء.  
رقم: PH/ENR/02/2024

## مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالبان:

بوقفالة سندس

عاشوري وفاء

تحت عنوان:

دراسة نظرية للخواص الفيزيائية للمركبات ذات بنية  
البيروفسكيت العكسي

**SrCX<sub>3</sub> (X= Nb,Pd,Ru)**

تمت المناقشة يوم 24 / 06 / 2024 أمام اللجنة المكونة من:

رئيسا	أستاذ محاضر-ب	جامعة محمد بوضياف -المسيلة	خريفي جلال
مشرفا و مقررا	أستاذ محاضر-أ	المدرسة العليا للأساتذة بوسعادة	بن عامر علي
مناقشا	أستاذ محاضر-أ	جامعة محمد بوضياف -المسيلة	بورزق يوسف إسلام

السنة الجامعية: 2024/2023

# شكر و عرفان

عملا بقول الرسول صلى الله عليه وسلم من لم يشكر الناس لم يشكر الله

نحمد الله تعالى حمدا كثيرا طيبا مباركا ملئ السموات و الأرض على ما  
أكرمنا من إتمام هذا العمل ، الذي نرجو أن نكون قد وفقنا في انجازه  
و كل الشكر و التقدير إلى الأستاذ المشرف الدكتور "بن عامر علي"  
على كل ما قدمه لنا من توجيهات  
و معلومات قيمة.

و نتقدم أيضا بالشكر الجزيل الى الأساتذة الكرام " د.خرفي جلال " و  
"د.بورزق يوسف إسلام"

لموافقته المشاركة في لجنة المناقشة.

نرجو أن يكون هذا العمل فيه فائدة و نسأل الله أن يجعله نبراسا لكل طالب  
علم، و أن تكفل المجهودات المبذولة في رسالة  
الماستر بالنجاح و القبول من جانب أعضاء لجنة المناقشة المجلين.

# الإهداء

بسم الله الرحمن الرحيم

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات والصلاة والسلام على سيدنا محمد وعلى آله  
وصحبه وسلم.

إلى من علمتني الصعود التي أنجبت وربت وسهرت وما زالت لحد الان رمزا  
للسبر والعطاء، شعلة أمني أمني الغالية أدامها الله

إلى من كان لي سندا وذخرا وقدوة طوال هذه الحياة، أحمل اسمه بكل فخر أبي الغالي  
حفظه الله

اهدي هذا العمل إلى إخوتي وكل أصدقائي ولكل من ساندني.

كما نتقدم بالشكر والتقدير الى كل من غرس فينا بذرة العلم وعلّمونا مكارم الأخلاق.

وفاء وسندس

## قائمة الأشكال

- 03 ..... الشكل (1.1) : (a)- شبكة غير بلورية و (b)- شبكة بلورية.....
- 05 ..... الشكل (2.1) : أنواع الخلايا .....
- 05 ..... الشكل (3.1) : المكعب البسيط.....
- 06 ..... الشكل (4.1) : مكعب جسمي المركز.....
- 06 ..... الشكل (5.1) : مكعب وجهي المركز.....
- 07 ..... الشكل (6.1) : رسومات الأنظمة البلورية السبعة.....
- 08 ..... الشكل (7.1) : تموضع الايونات في البنية البيروفسكية .....
- 09 ..... الشكل (8.1) : بعض المعادن المميزة للموضعين A و B في البنية البيروفسكية.....
- 10 ..... الشكل (9.1) : بنية معكوس البيروفسكيت.....
- الشكل(10.1): هيكل بلورة كلوريد الصوديوم. يتم ترتيب أيونات الصوديوم والكلوريد في هيكل مكعب
- 11 ..... ممرکز الوجه(FCC) .....
- 13 ..... الشكل (11.1) : ضغط هيدروستاتيكي مطبق في جميع الاتجاهات .....
- 25 ..... الشكل (1.2): خوارزمية حل معادلة كوهن -شام.....
- 29 ..... الشكل(1.3):تقارب الطاقة الكلية  $E_T$  بدلالة طاقة القطع  $E_{cut\_off}$  للمركب  $SrCNb_3$ .....
- 29 ..... الشكل (2.3):تقارب الطاقة الكلية  $E_T$  بدلالة طاقة القطع  $E_{cut\_off}$  للمركب  $SrCPd_3$ .....
- 30 ..... الشكل (3.3):تقارب الطاقة الكلية  $E_T$  بدلالة طاقة القطع  $E_{cut\_off}$  للمركب  $SrCRu_3$ .....
- 31 ..... الشكل(4.3): منحني عينات لمنطقة بريلوان الأولى للمركب  $SrCRu_3$  .....
- 32 ..... الشكل (5.3): طاقة الاستقرار للمركب  $SrCNb_3$  بخاصية المغنطة وبدون مغنطة.....
- 33 ..... الشكل (6.3): طاقة الاستقرار للمركب  $SrCRu_3$  بخاصية المغنطة وبدون مغنطة.....
- 33 ..... الشكل (7.3): طاقة الاستقرار للمركب  $SrCPd_3$  بخاصية المغنطة وبدون مغنطة.....
- 34 ..... الشكل(8.3): يمثل بنية المركب  $SrCNb_3$ .....
- 35 ..... الشكل(9.3): يمثل بنية المركب  $SrCPd_3$  .....
- 35 ..... الشكل(10.3): يمثل بنية المركب  $SrCRu_3$ .....
- 36 ..... الشكل(11.3):تغير الطاقة للمركب  $SrCNb_3$  بدلالة الحجم.....
- 37 ..... الشكل(12.3): تغير الطاقة للمركب  $SrCPd_3$  بدلالة الحجم.....
- 37 ..... الشكل(13.3): تغير الطاقة للمركب  $SrCRu_3$  بدلالة الحجم.....
- 40 ..... الشكل(14.3): بنية عصابات الطاقة للمركب  $SrCNb_3$ .....

- 40 ..... الشكل (15.3): بنية عصابات الطاقة للمركب  $\text{SrCPd}_3$
- 41 ..... الشكل (16.3): بنية عصابات الطاقة للمركب  $\text{SrCRu}_3$
- 42 ..... الشكل (17.3): كثافة الحالة الكلية TDOS للمركب  $\text{SrCNb}_3$
- 42 ..... الشكل (18.3): كثافة الحالة الكلية TDOS للمركب  $\text{SrCPd}_3$
- 42 ..... الشكل (19.3): كثافة الحالة الكلية TDOS للمركب  $\text{SrCRu}_3$

## قائمة الجداول

07	الجدول (1.1): حافات وزوايا الخلايا للأنظمة البلورية.....
14	الجدول (2.1): قيم معاملات القص لبعض المواد.....
31	الجدول (1.3) : تقارب الطاقة الكلية $E_T$ بدلالة قيم الشبكة NKpt للمركب $SrCRu_3$ .....
31	الجدول (2.3): تقارب الطاقة الكلية $E_T$ بدلالة قيم الشبكة NKpt للمركب $SrCPd_3$ .....
31	الجدول (3.3): تقارب الطاقة الكلية $E_T$ بدلالة قيم الشبكة NKpt للمركب $SrCNb_3$ .....
36	الجدول (4.3): قيم الحجم والطاقة للمركب $SrCNb_3$ .....
37	الجدول (5.3): قيم الحجم والطاقة للمركب $SrCPd_3$ .....
37	الجدول (6.3): قيم الحجم والطاقة للمركب $SrCRu_3$ .....
38	الجدول (7.3): قيم طاقة الاستقرار والحجم الموافق للمركبات الثلاث.....
38	الجدول (8.3): قيم الخواص البنيوية للمركبات المحسوبة بإستخدام تقريب GGA.....
39	الجدول (9.3): قيم $C_{ij}$ للمركب $SrCRu_3$ ، $SrCPd_3$ ، $SrCNb_3$ .....

## الفهرس

قائمة الأشكال

قائمة الجداول

01 ..... مقدمة عامة

## الفصل الأول: عموميات حول خواص المواد

03 ..... 1.1. مقدمة

03 ..... 2.1. تصنيف المواد الصلبة

04 ..... 3.1. عموميات حول البلورات

04 ..... 4.1. الحالة المتبلورة

04 ..... 5.1. الشبكة الفراغية

05 ..... 6.1. أنواع الخلايا

05 ..... 1.6.1. المكعب البسيط SC

06 ..... 2.6.1. مكعب جسمي المركز BCC

06 ..... 3.6.1. مكعب وجهي المركز FCC

07 ..... 7.1. الانظمة البلورية

09 ..... 8.1. البيروفسكيت

08 ..... 1.8.1. نبذة تاريخية

08 ..... 2.8.1. بنية البيروفسكيت

09 ..... 3.8.1. أنواع بنية البيروفسكيت

10 ..... 4.8.1. تطبيقات البيروفسكيت

10 ..... 5.8.1. بنية البيروفسكيت العكسي

11 ..... 9.1. الترابط في المواد الصلبة البلورية

11 ..... 1.9.1. الرابطة الأيونية في المواد الصلبة

11 ..... 2.9.1. طاقة التماسك للبلورات الايونية

12 ..... 3.9.1. الطاقة الكلية للبلورات الايونية

12 ..... 10.1. طاقة التشكل

12	.....11.1. طاقة التماسك في البلورة.
12	.....12.1. معامل المرونة الحجمي.
13	.....13.1. معامل الانضغاطية.
13	.....14.1. معامل القص.
15	.....1.14.1. تأثير درجة الحرارة على معامل القص.
15	.....2.14.1. جدول قيم معامل القص.

### الفصل الثاني: التقريب الحسابي

15	.....1.2. مقدمة.
15	.....2.2. معادلة شرودنغر.
17	.....3.2. التقريبات التي تم إجراؤها على معادلة شرودنغر.
17	.....1.3.2. تقريب اوبنهايمر.
18	.....2.3.2. تقريب هارترى.
18	.....3.3.2. تقريب هارتريفوك.
20	.....4.2. نظرية الكثافة الدالية.
20	.....5.2. نظرية توماس_فارمي.
22	.....6.2. نظرية هوهنبارغ وكوهن.
22	.....7.2. معادلات كوهن_شام.
23	.....8.2. حلول معادلة كوهن_شام.
25	.....9.2. دالية التبادل والارتباط.
25	.....10.2. تقريب كثافة الموضع LDA.
26	.....11.2. تقريب التدرج المعمم GGA.

### الفصل الثالث: النتائج والمناقشة

27	.....1.3. مقدمة.
27	.....2.3. برنامج الحساب.

27	.....3.3 طرق الأمواج المستوية.....
28	.....4.3 اختيار طريقة الحساب.....
28	.....5.3 حدود التقارب.....
28	.....1.5.3 دراسة التقارب لدالة الطاقة الكلية بدلالة معامل القطع.....
30	.....2.5.3 دراسة تقارب الطاقة الكلية بدلالة قيم الشبكة NKpt.....
32	.....3.5.3 دراسة الطاقة بوجود خاصية المغنطة و بدون خاصية المغنطة.....
34	.....6.3 الخصائص البنيوية.....
39	.....7.3 الخصائص المرونية.....
40	.....8.3 الخواص الالكترونية.....
40	.....1.8.3 بنية عصابة الطاقة الإلكترونية.....
41	.....2.8.3 كثافة الحالات الالكترونية.....
43	.....خاتمة عامة.....
44	.....المراجع.....
	.....الملخص.....

# مقدمة عامة

## مقدمة عامة

توجد المادة في اربعة حالات هي: الحالة الغازية، والحالة السائلة والحالة الصلبة وحالة البلازما، يختلف التركيب البنائي للمادة من حالة إلى أخرى حسب قوى الربط المسيطرة على المادة، ففي الغازات تكون قوى الربط بين الجزيئات صغيرة جداً أو منعدمة تقريبا، الأمر الذي معه، تكون جزيئات الغاز متباعدة وفي حركة دائمة في الفراغ الذي يحتويها. وفي الحالة السائلة تكون قوى الربط بين الجزيئات أكبر منها في الحالة الغازية لدرجة أنها تجعل الجزيئات متلامسة وتكون حركة الجزيئات في شكل سريان للجزيئات أو تدفق للسائل، وبالتالي تظهر السوائل معالم لزوجة أكبر منه في الحالة الغازية. بينما في الحالة الصلبة تكون قوى الربط كبيرة جداً، الأمر الذي معه، تأخذ المادة شكلاً جامداً ومحدداً ويكون لها معالم لزوجة متناهي في الكبر ويكون لها تركيب بنائي ثابت، يمكن تحويل المادة من شكل إلى آخر ذلك بتغيير الظروف المحيطة مثل الضغط ودرجة الحرارة. فعند تسخين الصلب يتحول إلى سائل والذي يتحول بدوره إلى غاز بارتفاع درجة الحرارة، وعند رفع درجة حرارة الغاز فإنه يتحول إلى بلازما. وتختلف الخصائص الفيزيائية للمادة طبقاً لحالتها نظراً لاختلاف التركيب البنائي لحالات المادة المختلفة يمكن تقسيم المواد الصلبة على قسمين رئيسيين وهما: المواد الصلبة المتبلورة والمواد الصلبة غير المتبلورة ويعتمد التقسيم على التركيب البنائي للمادة الصلبة والذي يعنى شكل أو هيئة الترتيب الهندسي للذرات أو الجزيئات في الحالة الصلبة. في المواد المتبلورة، تكون الذرات أو الجزيئات مرتبة بشكل منتظم ومتكرر ودوري مكونة ما يسمى بالبلورة. يختلف الشكل الهندسي للبلورة من مادة إلى أخرى. على النقيض، لا يكون التركيب البنائي للمواد غير المتبلورة منتظماً تماماً كما في الحالة السائلة، حيث توزع الذرات أو الجزيئات في الفراغ بشكل عشوائي. يطلق على هذه المواد، أحياناً، بالصلب السائل تشبيهاً بتركيب السائل كما تسمى، أحياناً، مواد زجاجية تشبيهاً بالتركيب البنائي العشوائي لمادة الزجاج. تأتي أهمية الحالة الصلبة بسبب كثرة استخدامات في مختلف التطبيقات التكنولوجية، تتكون المواد الصلبة من الذرات أو أيونات أو جزيئات مترابطة بعضها مع بعض وهذا الترابط يعطى للمواد الصلبة الصفات الخاصة بها. يوجد العديد من الروابط التي تسبب تكون المواد الصلبة مثل: الروابط التساهمية والروابط الأيونية وروابط فاندرفال والروابط المعدنية، وتكون البلورات المتكونة هي إما بلورات أيونية أو جزيئية أو معدنية حسب نوع الترابط الموجود بين جزيئات البلورة[1].

في هذا العمل المتواضع سنقوم بدراسة نظرية لمحاكاة الخصائص البنوية و المرونية و الالكترونية للمركبات  $SrCNb_3$  و  $SrCPd_3$  و  $SrCRu_3$  باستخدام طريقة المبادئ الأساسية الأولى *ab initio* لحساب الخصائص الفيزيائية للمواد، باستخدام برنامج المحاكاة CASTEP ، الذي يعمل بنظرية الكثافة الدالية DFT و يستعمل تقنية للدمج بين تقريب الأمواج المستوية (PW) وأشبه الكمونات (PP) ، بحيث يسمح بالحصول على الطاقة الكلية للنظام في الحالة الأساسية.

وينقسم هذا العمل إلى ثلاثة فصول كالآتي:

- ❖ يهتم الفصل الأول بدراسة الخصائص الفيزيائية للمواد الصلبة وأهم ما يميزها كمواد تجرى عليها العديد من التجارب المخبرية لاستخداماتها العديدة.
- ❖ في الفصل الثاني تطرقنا إلى الجانب النظري المتعلق بهذا العمل، وجاء فيه ملخص حول معادلة شرودنغر و التقريبات المختلفة من بينها تقريب بورن ابنهايمر و تقريب هارترى و هارترى فوك و تطرقنا أيضا لنظرية الكثافة الدالية (DFT) بتقريباتها، تقريب كثافة الموضع LDA و تقريب التدرج المعمم GGA.
- ❖ أما الفصل الثالث والأخير، فقد خصص لتقديم وصف بسيط لبرنامج CASTEP وكذا طريقة استعماله مع التطرق الى ذكر النتائج المتمثلة في شروط التقارب للمركبات المدروسة وخصائصهما البنيوية والمرونية والالكترونية وتصيلها.

ونختم هذا العمل بملخص شامل لكل ما تم تناوله في هذه الدراسة على أمل أن تكون ذات فائدة لكل طالب علم في مثل هذه الدراسات.

# الفصل الأول

عموميات حول خواص

المواد

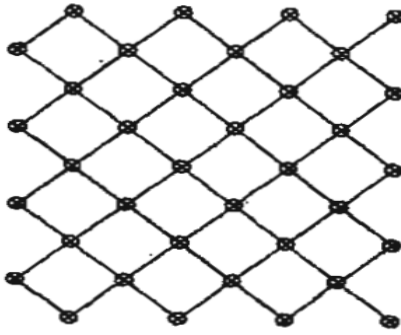
## 1.1. مقدمة

تتشكل المواد الصلبة من ذرات مترابطة بشكل كثيف مع قوى رابطة قوية بين الذرات، هذه القوى الرابطة هي المسؤولة عن الخصائص الميكانيكية للمادة الصلبة مثل الصلادة والمرونة والخصائص الكهربائية والمغناطيسية، واعتمادا على نوع المادة والظروف التي أنشأت فيها يمكن ان تصنف الذرات إما الى ذرات ذات نمط هندسي منتظم (المواد الصلبة البلورية) على سبيل المثال المعادن والجليد المصنوع من الماء العادي او ذرات ذات نمط غير منتظم (المواد الصلبة غير البلورية) مثل زجاج النوافذ المستخدم في المنازل [2].

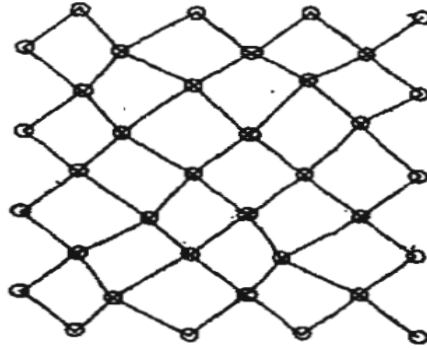
في هذا الفصل تطرقنا الى عموميات حول البلورات و بعض خواصها وأيضاً بعض معاملات المرونة الحجمي و معامل الانضغاط و معامل القص.

## 2.1. تصنيف المواد الصلبة

توجد المادة في الطبيعة في اشكال مختلفة، بحيث يمكن لهذه الأشكال ان تتحول وتتكاثر الى الحالة الصلبة عند درجة حرارة و ضغط معين و يتم ذلك نتيجة تقارب الذرات و ارتباطها معا مكونة جسما صلبا، يتم تصنيف المواد الصلبة وفقا لمعايير محددة من بينها درجة التبلور التي من خلالها يتم تقسيم المواد الصلبة الى مواد صلبة بلورية و مواد صلبة غير بلورية [3].



(b) - شبكة بلورية



الشكل (1.1): (a) - شبكة غير بلورية

كما يتم تصنيف المواد الصلبة حسب ما يلي :

1- بلورات حيث تصنف بالنسبة الى الشبيكة البلورية الى:

- البلورات ذات الشبيكة البرافيزية.
- البلورات ذات الشبيكة غير البرافيزية.

2- تصنف المواد الصلبة حسب توصيلها الكهربائي الى :

- المعادن
- اشباه الموصلات
- العوازل

3 - تصنف المواد الصلبة بالنسبة لطاقة الربط بين ذراتها أو جزيئاتها الى :

- البلورات الأيونية
- البلورات التساهمية
- البلورات الجزيئية
- البلورات المعدنية [4].

### 3.1. عموميات حول البلورات

عام 1912 اهتم كل من العالم لو ، و فريدريك ، و كنبنج ، بدراسة البلورات و تركيبها الداخلي بواسطة الأشعة السينية ، ثم بعد مدة تم تطوير في علم البلورات بدراسة التركيب الهندسي و الخصائص الفيزيائية للأجسام البلورية باستعمال تقنيات مختلفة من بينها الأشعة الالكترونية و النيوترونية و تقنيات أخرى .

#### 4.1. الحالة المتبلورة

تتكون المواد الصلبة المتبلورة من مجموعة من الذرات أو الجزيئات مرتبة بانتظام وبشكل دوري في نموذج ثلاثي الابعاد طويل المدى يدعى الشبيكة، حيث تكون كل ذرة او جزيئ متواجد في نقطة محددة وتكون الجزيئات او الذرات المحيطة بها على بعد و لاتجاه معين.

#### 5.1. الشبيكة الفراغية

عند دراسة التركيب الداخلي للبلورات اظهر أنه عبارة عن توزيع فضائي للذرات أو الجزيئات أو تجمعاتها، فالذرة الواحدة أو الجزيء الواحد أو التجمع الذري الواحد أو التجمع الجزيئي الواحد يتم تكراره في الفضاء ليصبح نموذجا يطلق عليه التركيب البلوري، إن وحدة النموذج المتكرر تسمى الأساس (أو القاعدة) يختلف شكل و تركيب الأساس من بلورة إلى بلورة أخرى.

يوجد نوعين من الشبيكات الفراغية هما شبيكات برفيزية و شبيكات غير برفيزية [5].

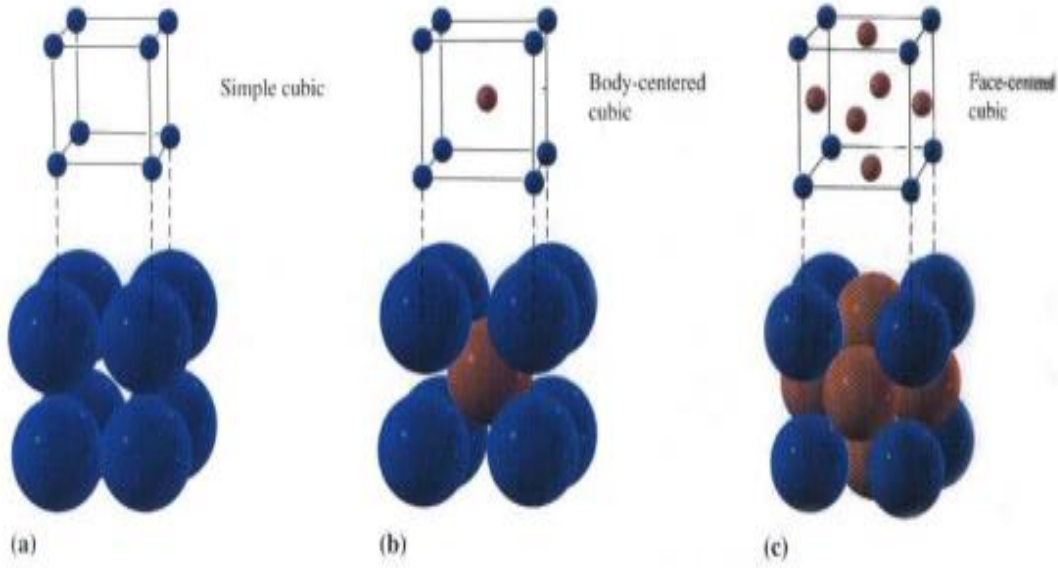
- شبيكة برفيزية : في هذا النوع من شبيكة تكون الذرات في جميع نقاطها متكافئة أي جميع ذرات البلورة من نفس النوع .

- شبيكة غير برفيزية : تكون عبارة عن شبيكتين برفيزية او اكثر متداخلتين مع بعضها البعض ، حيث تكون في هذا النوع نقاط الشبيكة غير متكافئة [3].

### 6.1. أنواع الخلايا

تنقسم الخلايا الى نوعين هما بدائية وغير بدائية، فالخلية البدائية لها ثلاثة أنواع كما موضح بالشكل:

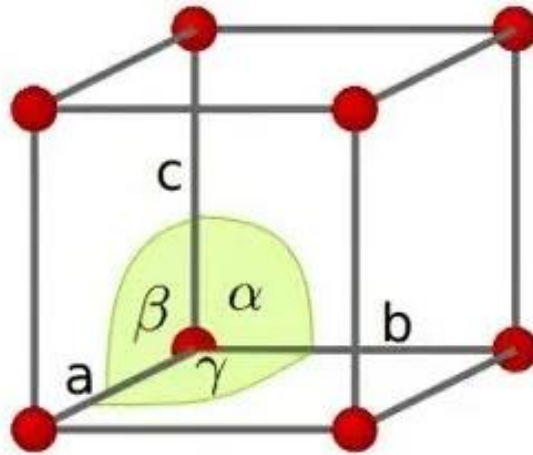
1. مكعب بسيط (SC)
2. مكعب جسمي المركز (BCC)
3. مكعب وجهي المركز (FCC)



الشكل (2.1) : أنواع الخلايا

### 1.6.1. المكعب البسيط

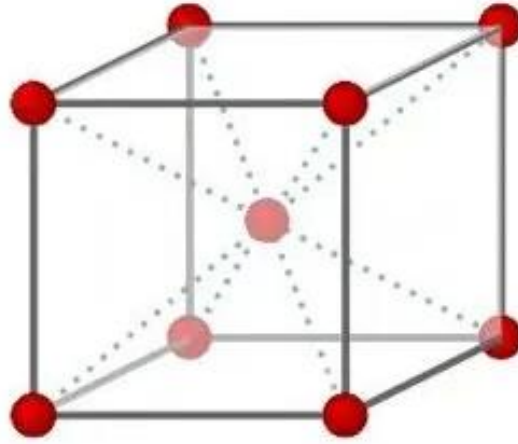
وهو عبارة عن مكعب به ثماني ذرات موجودة في أركان المكعب (نقاط شبكية عند الزوايا فقط) وهو فارغ من الداخل من أي جسم. وعندئذ فكل نقطة (جزيء، ذرة، أيون) تتشارك بها ثمانية خلايا و يعني ذلك أن الخلية الواحدة تمثل نقطة واحدة فقط أي تمثل  $(1/8)$  نقطة من كل زاوية من الزوايا الثمانية.



الشكل (3.1) : المكعب البسيط

### 2.6.1. مكعب جسمي المركز

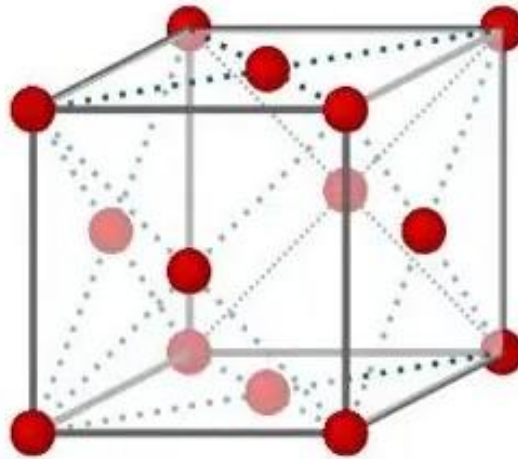
هي خلية مكعبة لها ثماني ذرات في أركان المكعبات (نقاط الشبكية عند الأركان) وذرة في وسط المكعب (نقطة شبكية في مركز الخلية). وهذا يعني أن الخلية الواحدة تمثل نقطتين والذرة الوسطية تلامس الذرات في الأركان المقابلة.



الشكل (4.1) : مكعب جسمي المركز

### 3.6.1. مكعب وجهي المركز

وتمثل بمكعب له ثماني ذرات موجودة في الأركان الثمانية للمكعب أيضا ست ذرات موجودة في وسط كل واجهة من الواجهات الست للمكعب (نقاط شبكية عند الأركان الثمانية ونقطة في مركز كل من وجوهه الستة وبما أن كل وجه يكون مشترك بين خليتين فإن هذا يعني أن نصيب الخلية من هذه النقاط الستة وثلاث نقاط ليكون مجمل ما تمثله الخلية هو أربع نقاط [6].

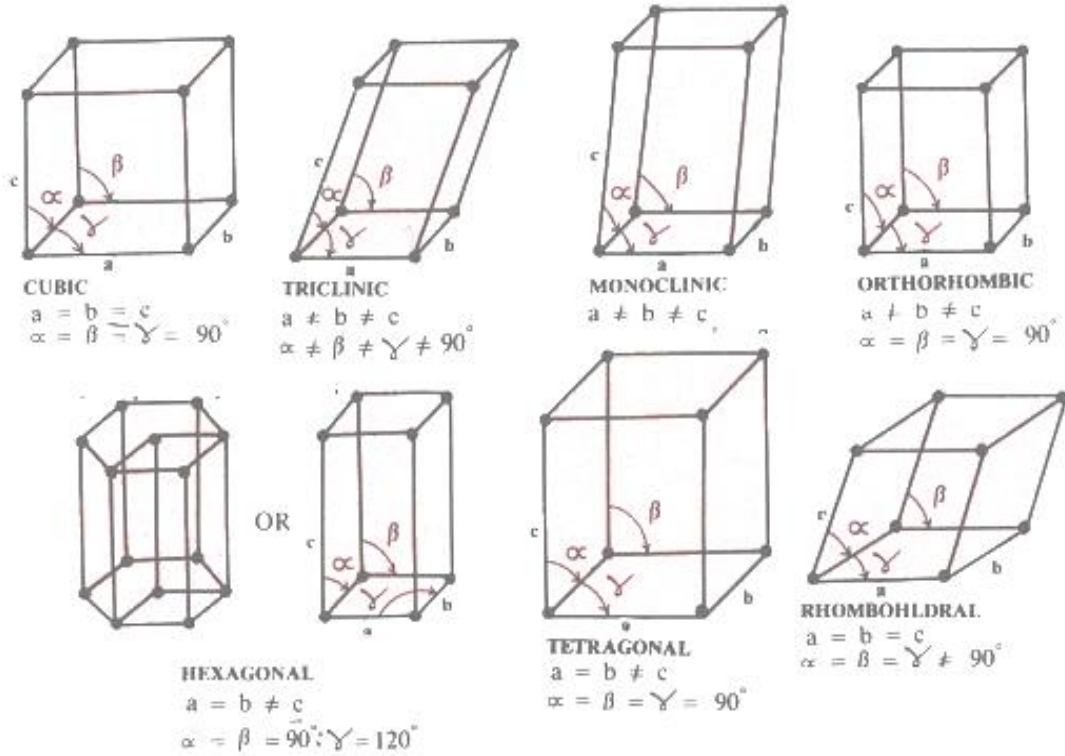


الشكل (5.1) : مكعب وجهي المركز

### 7.1. الانظمة البلورية

في عام 1848 قام العالم برافية من إدخال مفهوم الشبكة إلى علم البلورات وذلك لتسهيل دراسة التركيب البلوري للمواد الصلبة ولقد تمكن برافية من تصميم أربع عشرة شبكة فقط تصف التركيب البلورية جميع المواد الصلبة مصنفة في مجموعات رئيسية أو أنظمة. تحدد عدد الشبكات الممكن بنائها إلى خمسة فقط هم متوازي الأضلاع المائل المربع القائم السداسي المستطيل البسيط المتمركز في الأبعاد الثلاثية يبلغ عدد الشبكات البرافية أربع عشرة شبكة فقط، بينما يبلغ عدد الشبكات

غير البرافية 230 شبكة في الأبعاد الثلاثة تكون كل شبكة برفيه خلية وحدة عبارة عن متوازي مستطيلات له جوانب تكون عبارة عن متجهات الأساس  $\vec{a}$  و  $\vec{b}$  و  $\vec{c}$  وله الزوايا  $\alpha$  و  $\beta$  و  $\gamma$  .



الشكل (6.1) : رسومات الأنظمة البلورية السبعة

الجدول (1.1): حافات وزوايا الخلايا للأنظمة البلورية

زوايا الخلية	حافات الخلية	النظام البلوري
$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b = c$	المكعبي cubic
$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b \neq c$	رباعي tetragonal
$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a \neq b \neq c$	المعين القائم orthorhombic
$\alpha = \gamma = 90^\circ$ $\beta \neq 90^\circ$	$a \neq b \neq c$	أحادي الميل monoclinic
$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$a \neq b \neq c$	ثلاثي الميل triclinic
$\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$	$a \neq b \neq c$	سداسي hexagonal
$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	$a = b = c$	ثلاثي trigonal

تصنف الأربع عشرة شبكة البرافية إلى سبع أنظمة (مجموعات أو فصالات) هي المكعب الرباعي القائم المستطيل القائم ثلاثي التماثل أحادي الميل ثلاثي الميل السداسي يوجد أنواع مختلفة من الشبكات منها البسيط وغير البسيط. في الشبكة البسيطة تكون النقاط عند رؤوس الشكل فقط وبذلك تمثل الخلية البسيطة خلية وحدة أولية بينما في الشبكة المتمركزة الجسم توجد نقطة إضافية عند مركز الجسم [2].

## 8.1. البيروفسكيت

### 1.8.1. نبذة تاريخية

يستخدم مصطلح البيروفسكيت لوصف المركبات ذات الصيغة العامة لمركب ( $\text{CaTiO}_3$ ) إذ تم الابتكار الهيكلي لبيروفسكيت من قبل العالم غولد شميدت في عام 1920 وتمت تسمية البيروفسكيت نسبة لعالم المعادن كونت لاف بيروفسكي الذي اكتشفه لأول مرة عام 1839 في جبال الأورال الروسية ، أول بيروفسكيت تم تحضيره في جامعة أوصلو عام 1926. وتم تحديد البنية البلورية لبيروفسكيت عام 1945 إذ تمت دراسة بلورة ( $\text{BaTiO}_3$ ) [7].

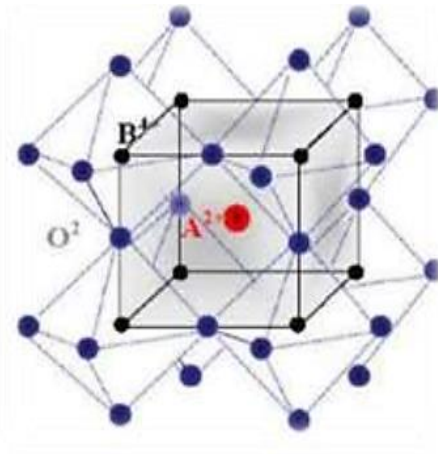
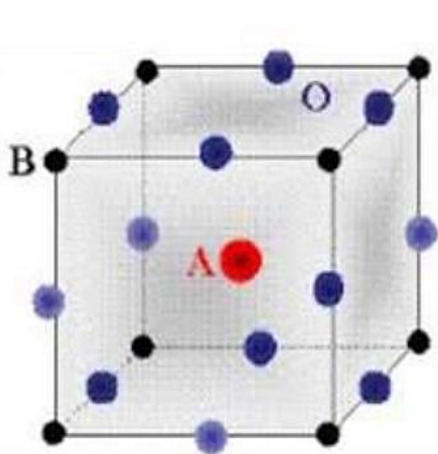
### 2.8.1. بنية البيروفسكيت

للبيروفسكيت بنية بلورية مكعبة ينتمي إلى المجموعة الفضائية  $\text{pm-3m}$  رقم 221 حيث تأخذ بنيته الصيغة  $\text{ABO}_3$  وهي عبارة عن بنية ثلاثية الأبعاد بحيث A يمثل الكاتيون ويكون عبارة عن فلز أحادي أو ثنائي التكافؤ مشحون موجبا موجود في مركز متعدد الوجوه المكون من اثنا عشر ذرة أكسجين متصلة ببعضها البعض بواسطة وجوه مربعة ، أما بالنسبة ل B يمثل الكاتيون الأصغر ويكون عبارة عن فلز رباعي أو خماسي التكافؤ مشحون إيجابا موجود في ثماني الأوجه  $\text{BO}_6$  يتم توصيل ثمانية الأوجه ببعضها عند القمم. كما هو موضح في الوثيقة التالية حيث تتموضع الايونات في الشبكة كالتالي:

B يكون في المبدأ و يحتل الموقع (0,0,0)

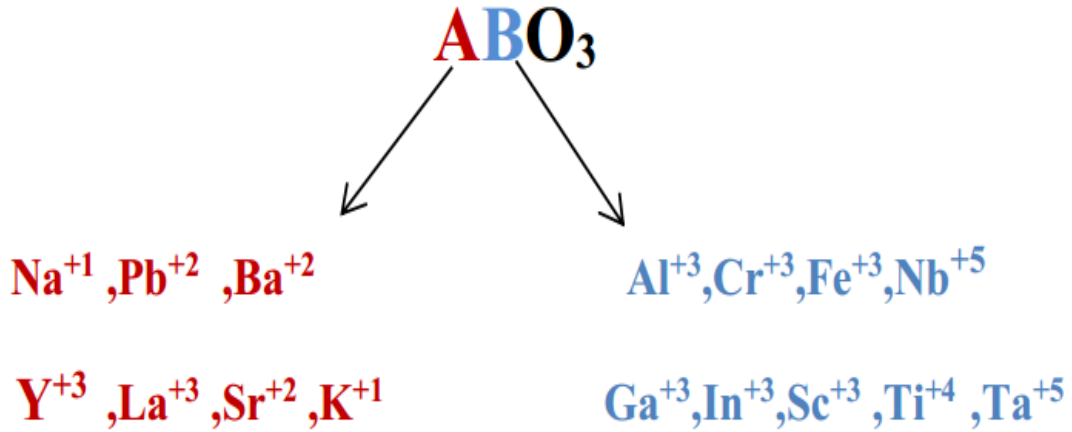
A يكون في مركز المكعب و يحتل الموقع (1/2, 1/2, 1/2)

O الأكسجين يكون في منتصف الحواف (0, 1/2, 1/2) (1/2, 0, 1/2) (1/2, 0, 0) [8].



الشكل (7.1) : تموضع الايونات في البنية البيروفسكيتية

- A هو كاتيون من المعادن القلوية او الترابية.  
 B هو كاتيون اقل حجم من A وهو من المعادن الانتقالية.  
 O هو انيون اكسجين يتميز بجوار اقرب يساوي 6 : 4 مع A و 2 مع B [7].



الشكل (8.1) : بعض المعادن المميزة للموضعين A و B في البنية البيروفسكية [8].

### 3.8.1. أنواع بنية البيروفسكيت

اعتمادا على الذرات التي تتموضع في الموقعين A و B تنقسم بنية البيروفسكيت الى نوعين هما:

- بنية بسيطة

تكون فيها الكاتيونات A و B مشغولان من طرف نوع واحد من الذرات مثل : A و B



- بنية معقدة

حيث يشغل احد الموقعين A أو B اثنين من الكاتيونات المختلفة مثل:  $\text{CsPb}_x\text{Sn}_y\text{I}_3, \text{Na}_x\text{B}_y\text{TiO}_3, \text{PbMg}_x\text{Nb}_y\text{O}_3$  [8].

### 4.8.1. تطبيقات البيروفسكيت

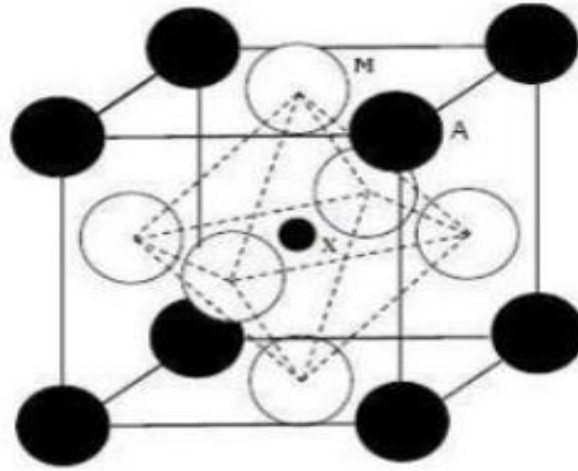
ان إمكانية تغيير خصائص مركبات البيروفسكيت يجعلها ذات استخدامات عالية و مفيدة و لها عدة تطبيقات من بينها:

- ✚ تستعمل في التطبيقات الكهرومائية لانتاج الهيدروجين و خلايا الوقود الصلب (SOFC).
- ✚ تستعمل كعامل محفز في الصناعة الكيميائية الحديثة ، حيث تظهر خصائص مناسبة للحالة الصلبة .
- ✚ يستعمل في الاحتراق الحلقى الكيميائي و ذلك لقدرته في فصل  $\text{CO}_2$  من الغازات المنبعثة من المداخن و من عوادم السيارات بعد تفاعل احتراق الوقود الاحفوري.

- ✚ يستعمل في اجهزة الاستشعار للغازات السامة والقابلة للاحتراق مثل غاز احادي أكسيد الكربون .
- ✚ للبيروفسكيت خصائص ممتازة للتطبيقات الكهروضوئية حيث له دور فعال في انتاج الخلايا الشمسية [9] .

### 5.8.1. بنية البيرو فسكيت العكسي

ان لمركب معكوس البيروفسكيت صيغة عامة  $AMX_3$  ، حيث يتموضع الكاتيون A في رؤوس المكعب و الانيون X في مركز المكعب اما الذرة M تتموضع في منتصف الأوجه ، تتكون بنية البيروفسكيت العكسي من شبكة ثمانية الأسطح حيث تكون مرتبطة ببعضها البعض بواسطة القمم و تحيط بها الكاتيونات [10] .



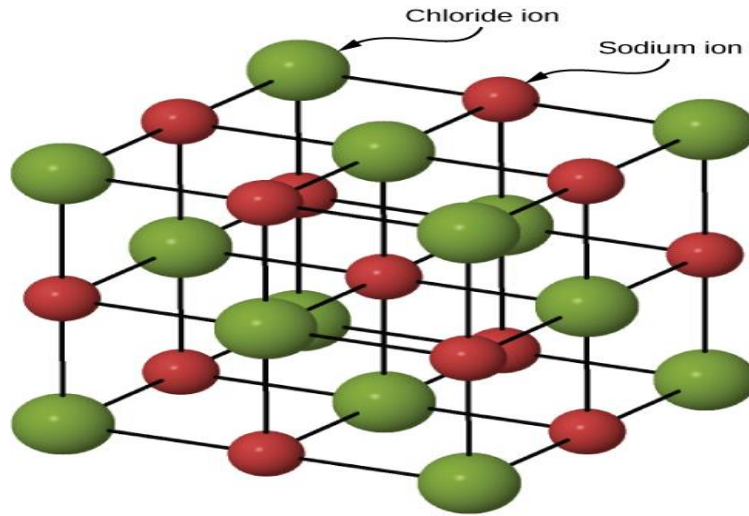
الشكل (9.1) : بنية معكوس البيروفسكيت [10] .

### 9.1. الترابط في المواد الصلبة البلورية

تصنف البلورات حسب نوع الروابط بين ذراتها الى: البلورات الايونية ، البلورات التساهمية او التكافؤية ، البلورات المعدنية، البلورات الجزيئية.

#### 1.9.1. الرابطة الأيونية

تتشكل العديد من المواد الصلبة عن طريق الترابط الأيوني مثل بلورة كلوريد الصوديوم، تنتقل الإلكترونات من ذرات الصوديوم إلى ذرات الكلور المجاورة، تتجمع أيونات الصوديوم ذات الشحنة الموجبة وأيونات الكلور (الكلوريد) سالبة الشحنة في مصفوفة منتظمة ممتدة من الذرات.



الشكل (10.1): هيكل بلورة كلوريد الصوديوم يتم ترتيب أيونات الصوديوم والكلوريد في هيكل مكعب ممرکز الوجه (FCC) [11].

### 2.9.1. طاقة التماسك للبلورات الأيونية: "طاقة مادلونغ"

ان المساهمة الرئيسية في طاقة الرابطة للبلورات الأيونية هي ذات طبيعة كهروستاتيكية نسميها طاقة مادلونغ، ان الحد الغالب على مدى مسافات بعيدة هو تفاعل كهروستاتيكي الناتج عن القوى الكهروستاتيكية بين الأيونات مختلفة الإشارة. لتكن الشاردة الموجبة محاطة بـ  $n_1$  شاردة سالبة على بعد  $r$  و  $n_2$  شاردة سالبة على بعد  $r_1$  و  $n_3$  شاردة سالبة على بعد  $r_2$  ، تكتب الطاقة الكولومبية لبلورة تحوى  $2N$  كما يلي:

$$E_{\text{coul}} = N \left( \frac{-e^2}{4\pi\epsilon_0 r_1} + n_1 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_2} - n_2 \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_3} + n_3 + \dots \right) \quad (1.1)$$

$$E_{\text{coul}} = -N \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r} M \quad \text{بصيغة اخرى}$$

مع  $r$  تمثل اصغر مسافة بين ايون موجب و سالب و  $M$  يدعى ثابت مادلونغ و هي خاصية للمواد الأيونية اذ لا تتعلق بالمسافة بين الأيونات و  $E_{\text{coul}}$  يدعى حد التجاذب.

### 3.9.1. الطاقة الكلية للبلورات الأيونية:

الطاقة الكامنة لزوج من الأيونات  $i, j$  داخل البلورات الأيونية يكتب كما يلي:

$$U_{ij} = \pm \frac{q^2}{r} + \lambda e^{-\frac{rij}{p}} \quad (2.1)$$

الحد الاول يمثل حد التفاعل الكولومبي و الحد الثاني حد التناثر و اخيرا  $rij$  المسافة بين الأيونات [12].

**10.1. طاقة التشكل**

هو الطاقة المخزنة في مول من المادة ورمزه (H) وهو خاصية مميزة للمادة (تماماً كالكتلة والحجم)، فكل مادة لها كمية محددة من الأنتالبي. ويعتمد مقدار الأنتالبي للمادة على كمية المادة، فمولان من المادة يحتوي كمية من الأنتالبي ضعف ما يحتويه مول واحد من المادة. ويكون التغير في الأنتالبي ( $\Delta H$ ) عند ضغط ثابت يساوي الفرق بين الأنتالبي في نهاية العملية والأنتالبي عند البداية أي أن:

$$\Delta H = H_f - H_i \quad (3.1)$$

حيث :

$H_i$  قيمة الأنتالبي الابتدائية .

$H_f$  قيمة الأنتالبي النهائية. [13]

**11.1. طاقة التماسك في البلورة**

تتكون المادة من ذرات , جزيئات او ايونات المرتبطة ببعضها بفضل تفاعلات التماسك. ترفق هذه الاخيرة بطاقة تسمى طاقة التماسك و التي تعرف كما يلي:

طاقة التماسك هو الفرق بين الطاقة الكلية للجسم ( $E_p + E_C$ ) و طاقة عدد مماثل من الذرات المعتدلة و المتباعدة فيما بينها [11].

**12.1. معامل المرونة الحجمي**

يعرف معامل المرونة الحجمي بأنه مقياس لمقاومة المادة للانضغاط عند تسليط ضغط خارجي على تلك المادة. وهو العلاقة العكسية للانضغاطية.

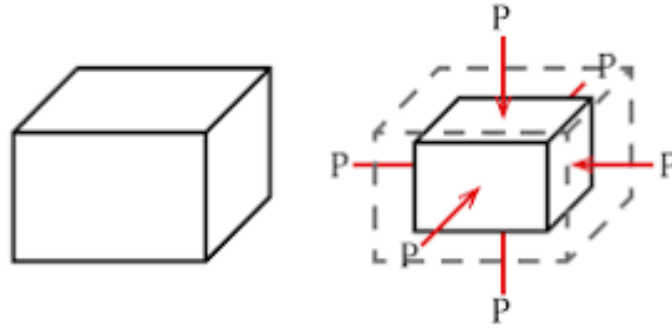
في حالة عند ثبوت درجة الحرارة فان معامل المرونة الحجمي سيعبر عنه بالرمز  $B_T$  و يعطى بالعلاقة التالية [14] :

$$B_T = -V \frac{dp}{dv} \quad (4.1)$$

**13.1. معامل الانضغاطية**

يعرف معامل الانضغاطية بأنه مقلوب معامل المرونة الحجمي أي أنه [13]:

$$K = \frac{1}{B} \quad (5.1)$$



الشكل (11.1) : ضغط هيدروستاتيكي مطبق في جميع الاتجاهات

### 14.1. معامل القص

هو النسبة بين اجهاد القص الذي يؤثر على المادة المرنة و بين انفعال القص الناتج، وحدة معامل القص هي (pa) و لكن يتم التعبير عن القيم عادة ب (GPa) [14].

- تشير قيمة معامل القص الكبير إلى أن المادة الصلبة شديدة الصلابة، بمعنى أن هناك حاجة إلى قوة كبيرة لإنتاج التشوه.
- تشير قيمة معامل القص الصغير إلى أن المادة طرية مرنة، القليل من القوة تستطيع تشويهها.
- أحد تعريفات المائع هو أن معامل القص لديه يساوي صفرا، أي قوة تشوه سطحه.

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

$$\mu = \frac{A - B + 3C}{5} \quad (6.1)$$

حيث:

$$A = \frac{C_{11} + C_{22} + C_{33}}{3} \quad (7.1)$$

$$B = \frac{C_{12} + C_{23} + C_{31}}{3} \quad (8.1)$$

$$C = \frac{C_{44} + C_{55} + C_{66}}{3} \quad (9.1)$$

الآن سندرس الهياكل البلورية الثلاثة الشائعة بين المعادن: مكعب بسيط، مكعب ممرکز الوجوه، مكعب ممرکز الجسم ، البنية CS: في مكعب متمائل لا يوجد سوى ثلاث وحدات (معاملات) مستقلة  $C_{11}, C_{12}, C_{44}$ . وغالبا ما يكون من الأنسب تقديم الثوابت  $G$  و  $G'$  والتي يتم تعريفها بالشكل التالي:

$$G = C_{44} \quad (10.1)$$

$$G' = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \quad (11.1)$$

حيث:

$G$  تصف تشويه معيني الوجوه للشبكة و  $G'$  تصف تشوه معيني الشكل.

### 1.14.1. تأثير درجة الحرارة والضغط على معامل القص

كما هو متوقع فان استجابة المادة للقوة المطبقة تتغير مع تغير درجة الحرارة والضغط في المعادن، يتناقض معامل للتنبؤ بتأثيرات درجة الحرارة والضغط على معامل القص وهي:

- نموذج إجهاد التدفق البلاستيكي.
- عتبة الإجهاد الميكانيكي.
- نموذج معامل القص.

### 2.14.1. جدول قيم معامل القص:

هذا جدول لقيم معامل القص في درجة حرارة الغرفة، تميل المواد اللينة إلى أن يكون لها قيم معامل قص منخفضة، المعادن الأساسية لها قيم وسيطية، المعادن و السبائك لها قيم عالية، الألماس له معامل قص مرتفع للغاية [15].

الجدول (2.1): قيم معاملات القص لبعض المواد

المادة	معامل القص (Gpa)
محاة	0.0006
خشب	0.62
رصاص	13.1
مغنزيوم	16.5
اسمنت	21
ألومنيوم	25.5
زجاج	26.5
نحاس	40
حديد	52.5
ألماس	478.0

# الفصل الثاني

التقريب الحسابي

نظرية الكثافة الدالية

DFT

## 1.2. مقدمة

في عشرينات القرن الماضي تم التعبير عن حركة مجموعة من الإلكترونات والأنوية بعبارة رياضية عن طريق العالم اروبين شرودنغر، العبارة تعرف بدالة الموجة وهي أساس الفيزياء الكمية، لكن للأسف هذه المعادلة تمتلك حل مضبوط فقط في حالة واحدة وهي نظام نووي أو جزيئي يحتوي على إلكترون وحيد، لهذا السبب فإن إيجاد حل المعادلة في اغلب الحالات هي مهمة جد معقدة ويكون حلها مجرد تقريب. الهدف الأساسي في الفيزياء الكمية هو إيجاد حل لمعادلة شرودنغر بحيث يقترب قدر الإمكان من القيمة التي تعبر عن نظام فيزيائي حقيقي، من العوائق الفيزيائية التي تشكل تحدياً بالنسبة للفيزيائيين في مجال المادة هو الفهم الدقيق لانتظام الجزيئات المشكلة للبلورات [16].

في هذا الفصل سنقوم بتقديم مختلف الصيغ المستعملة في حساب الخصائص البنيوية والمرونية والالكترونية في الأجسام الصلبة، بعد إظهار حدود التقريبات المعتمد بشكل مباشر على دالة الموجة، لها  $N$  جسيم سنقوم بتقديم نظرية دالية للكثافة (DFT) التي تعتمد على نظرية هوهنبارغ وكوهن والتي سيتم استخدامها كجانب نظري في هذا العمل، بعد هذا سنقوم بتقديم شرح خاص بمعادلات كوهن وشام المستعملة في العمل وكذلك أهمية ترميز التبادل والارتباط مع مختلف أنواع الداليات مثل تقريب التدرج المعمم GGA، تقريب كثافة الموضع LDA ...

## 2.2. معادلة شرودنغر

صاغها العالم النمساوي ارفين شرودنغر وتعتبر المعادلة الأساسية في ميكانيك الكم، حيث تصف كيفية تغير الحالة الكمومية لنظام فيزيائي دقيق بتطور الزمن، تدرس هذه المعادلة حالات النظم الكمومية المعتمدة على الزمن، ولها أهمية خاصة في ميكانيك الكم حيث تعتبر كقانون التحريك الثاني لنيوتن في الفيزياء الكلاسيكية، وتعطى العلاقة العامة لها [17] :-

$$H\Psi = E\Psi \quad (1.2) \quad \text{حيث :}$$

$H$ : هاميلتون النظام

$E$ : الطاقة الكلية للنظام

$\psi$ : دالة الموجة للنظام وهي دالة لإحداثيات الأنوية ولإلكترونات، وتحتوي على جميع المعلومات عن النظام. إن هاميلتون نظام بلوري يحتوي على عدد كبير جدا من الجسيمات المتفاعلة للإلكترونات "الخفيفة والأنوية" "الثقيلة" وفي غياب التفاعل مع الوسط الخارجي تعطى:

$$H = T_e + T_n + V_{e_e} + V_{e_n} + V_{n_n} \quad (2.2)$$

$$T_e = -\frac{\hbar^2}{2M_e} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 \quad (3.2)$$

$$T_n = -\frac{\hbar^2}{2M_n} \sum_{i=1}^{N_n} \nabla_i^2 \quad (4.2)$$

$$V_{e-e} = \sum_{i,i \neq j} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \left( \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right) \quad (5.2)$$

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

$$V_{n-e} = \sum_{i,\alpha} \left( -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \right) \left( \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} \right) \quad (7.2)$$

حيث :

$T_e$ : الطاقة الحركية للإلكترونات.

$T_n$ : الطاقة الحركية للنوية.

$V_{e-e}$ : طاقة التفاعل إلكترون-إلكترون .

$V_{e-n}$ : طاقة التفاعل إلكترون- نواة .

$V_{n-n}$ : طاقة التفاعل نواة- نواة.

$n$  : قرائن خاصة بالإلكترونات.

$\alpha$  و  $\beta$  قرائن خاصة بالنوية.

$M_n, M_e$  كتل الإلكترونات والنوية على التوالي

$Z_\beta, Z_\alpha$  الأعداد الذرية للنوية  $\alpha$  و  $\beta$  على التوالي

$|r_i - r_j|$  المسافة بين الإلكترونين  $i$  و  $j$  .

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

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

$Z_\alpha e$  : شحنة النواة.

$\nabla^2 = \frac{\partial}{\partial x^2} + \frac{\partial}{\partial y^2} + \frac{\partial}{\partial z^2}$  : مؤثر لابلاس .

يمكن إيجاد الطاقة والدوال الموجية للنظام بحل معادلة شرودنغر (1.2) .

يمكن إيجاد حلول لهذه المعادلة المستقلة عن الزمن بدقة في حالة أنظمة الهيدروجين فقط في حالة وجود نظام متعدد

الإلكترونات، بسبب التفاعلات الإلكترونية، لا يوجد حل دقيق لمعادلة شرودنغر [18].

### 3.2. التقريبات التي تم إجراؤها على معادلة شرودنغر

لإيجاد حلول تقريبية مقبولة لمعادلة شرودنغر تم إجراء مجموعة من التقريبات :

### 1.3.2. تقريب اوبنهايمر

نستعمل تقريب اوبنهايمر من اجل تبسيط الحل للمعادلة السابقة، حيث يفترض هذا التقريب أن النواة ساكنة بالنسبة للإلكترون وذلك نظرا لحركة الإلكترونات السريعة جدا بالنسبة لحركة الأنوية، أي أن الطاقة الحركية للأنوية مهملة أمام حركة الإلكترونات.

$$T_n \cong 0 \quad V_{n-n} = cte \quad [19]$$

أي يصبح الهاملتوني الكلي بالصيغة التالية :

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

ويسمى  $H_e$  بهاملتوني الإلكترونات.

$$H_e = \sum_{i=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (9.2)$$

إذن معادلة شرودنغر للإلكترونات هي:

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (10.2)$$

هذه الأخيرة لا يمكن حلها بالطرق الرياضية المعروفة لذلك نستخدم تقريب آخر يسمى تقريب هارترى، يستخدم هذا الأخير بكثرة في الكيمياء الكمية لدراسة الجزيئات و الذرات، بينما في فيزياء المواد فتستعمل عدة طرق حديثة وأكثر دقة وفعالية مثل نظرية الكثافة الدالية (DFT) [20].

### 2.3.2. تقريب هارترى

هذا التقريب يعرف أيضا بتقريب الحقل المتوسط، أين يفترض أن كل إلكترون يتحرك بشكل مستقل في حقل متوسط خلقته الإلكترونات والأنوية الأخرى. وبذلك فإن هذا التقريب يحول مشكلة جسيمات متعددة إلى مشكلة إلكترون واحد (منفرد) [22,21].

وهذا يجعل من الممكن وصف الدالة الموجية للنظام الإلكتروني بجداء مباشر لدوال الموجة الأحادية الإلكترونية بحيث [23] :

$$\Psi_e(r_1, r_2, \dots) = \prod_{i=1}^{N_e} \Psi_i(r_i) = \Psi_1(r_1) \Psi_2(r_2) \dots \dots \Psi_{N_e}(r_{N_e}) \quad (11.2)$$

$N_e$  : العدد الكلي للإلكترونات.

وبالتالي فان طاقة النظام تساوي مجموع طاقات جميع الإلكترونات:

$$E_e = \sum_{i=1}^{N_e} E_i \quad (12.2)$$

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

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (13.2)$$

حيث :

$$V_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} \left( \frac{K e^2}{|r_i - r_j|} \right) \quad (14.2)$$

الكومون الفعال لهارترى .

$$U_i(r_i) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} K e^2}{|r_i - R_{\alpha}|} \quad (15.2)$$

$U_i$  الطاقة الكامنة لإلكترون  $i$  في حقل الانوية.

### 3.3.2. تقريب هارترى فوك

يعتمد التقريب على نموذج الإلكترون المستقل حيث افترض هارترى أن كل الكترون يتحرك منفردا في الحقل المتوسط المتولد عن الأنوية وباقي الإلكترونات الأخرى (نموذج الإلكترونات الحرة)، وبالتالي يصبح المشكل لدينا يتغير من عدد كبير من الإلكترونات إلى عدد وحيد، ويكتب الهاملتوني للجملة [25،24] :

$$H = \sum_{i=1}^N H_i \quad (16.2)$$

حيث:

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U_i(\vec{r}_i) + V_i(\vec{r}_i) \quad (17.2)$$

يمثل  $H_i$  هاملتونيان الإلكترون  $i$  .

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla^2 + U_i(\vec{r}_i) + V_i(\vec{r}_i) \right] \psi_i(\vec{r}) = E \psi_i(\vec{r}) \quad (18.2)$$

حيث:

$$U_i(\vec{r}_i) = - \sum_k \frac{Z_k e^2}{|r_i - R_k^0|} \quad (19.2)$$

تمثل الطاقة الكامنة للإلكترون في حقل الأنوية K .

$R_K^0$ : يمثل موضع الأنوية.

$$V_i(\vec{r}_i) = V_H(\vec{r}_i) = - \int d\vec{r}' \rho(\vec{r}') \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}'|} \quad (20.2)$$

الكمون الفعال لهارثري

وتكتب المعادلة ب(38):

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_{eff}(r_i) \quad (21.2)$$

والتعبير عن الكمون الفعال على أنه مجموع لهذه التوزيعات بالعلاقة:

$$V_{eff}(r) = V_H(r_i) + V_{ext}(r_i) \quad (22.2)$$

إذن بإضافة الكمون الفعال لمعادلة شرودنغر للإلكترونات نجد:

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_{eff}(r) \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (23.2)$$

حيث:

$\psi_i(r)$ : دالة الموجة للإلكترون المستقل.

تكتب دالة الموجة الكلية للجملة كجداء دوال الحالة لكل الإلكترونات على الشكل:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \prod_{i=1}^N \psi_i(r_i) \quad (24.2)$$

وتكتب الطاقة الكلية للجملة كمجموع الطاقات الموافقة لكل حالة الكترونية:

$$E = \sum E_i \quad (25.2)$$

في عام 1930 بين فوك أن الدالة الموجية لهارثري لا تحترم مبدأ استبعاد باولي، فقام بتحسين نموذج هارثري وذلك بإدخال مبدأ السبين لنظام الإلكترونات بحيث توجد  $N!$  احتمال لوضع  $N$  إلكترون على  $N$  موضع  $\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N$  [26].

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

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

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \psi_1 & \dots & \psi_n \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_n & \dots & \psi_n \end{bmatrix} \quad (26.2)$$

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

معادلة شرودنغر بعد التصحيح بالعبرة التالية:

$$\begin{aligned} &-\frac{\nabla^2}{2m} \psi_i(\vec{r}) + V_i(\vec{r})\psi_i(\vec{r}) + V_H(\vec{r})\psi(\vec{r}) - \\ &\sum_j \int \frac{dr}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \psi_j^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}') \psi_j(\vec{r}) = E_i \psi_i(\vec{r}) \end{aligned} \quad (27.2)$$

الحد الذي أحدث الفرق بين تقريب هارترتي وتقريب هارترتي فوك هو كمون التبادل الذي يعطى بالعلاقة:

$$V_X = -\sum_j \int \frac{dr}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \psi_j^*(\vec{r}') \psi_i(\vec{r}') \psi_j(\vec{r}) \quad (28.2)$$

## 4.2. نظرية الكثافة الدالية

المفهوم الأساسي لنظرية الكثافة الدالية هو أنه يمكن التعبير عن طاقة نظام الكتروني بدلالة كثافته.

$$E = E(\rho) \quad (29.2)$$

وينص مبدأ نظرية DFT على إعادة صياغة المسألة الكمومية وتحويلها من مسألة نظام متعدد الجسيمات إلى مسألة أحادية الجسيمة عن طريق التخلي عن التعامل مع دالة الموجة و الإستعانة بالكثافة الدالية الإلكترونية التي يمكن قياسها تجريبيا ب ذات 3 متغيرات فقط وجعلها كقاعدة للحساب، والدافع وراء هذا هو تقليل عدد المتغيرات التي تدخل في تعقيد الحسابات [27].

الهدف الرئيسي لنظرية الكثافة الدالية هو التنبؤ بطاقات الإرتباط الموجودة بين الذرات بالإعتماد على مبادئ ميكانيكا الكم. ظهرت الفكرة الأساسية لهذه النظرية عام 1927 على يد العالمان (توماس وفيرمي)، حيث تعتمد طريقة توماس فيرمي على نموذج إحصائي لتقريب التوزيع الإلكتروني حول الذرات، هذا النموذج أعطى صورة عن إمكانية الإعتماد على الكثافة الإلكترونية لحساب الطاقة الحركية، لكن هذا النموذج أعطى نتائج ضعيفة لأنهما أهملتا الإرتباط بين الإلكترونات [28]. في عام 1964 قام كل من العالمان Hohenberg وكوهن Kohn بوضع القاعدة الأساسية للنظرية من خلال نظريتهما التي أثبتت إمكانية استغلال الكثافة في حساب خصائص النظام لكنها بقيت من غير تطبيق إلى أن أكمل العالم كوهن ما بدأ به واوجد تطبيقا لها [29].

## 5.2. نظرية توماس\_فارمي

في عام 1927 صاغ توماس\_فارمي الطاقة الكلية لغاز الإلكترونات اللامتجانسة كدالة لكثافة الإلكترونات المعروفة لغاز متجانس [30، 31]، وذلك بإجراء عدة تقسيمات عنصرية على منطقة بريليون بريليون، حيث أنه عند آخر تقسيم تعتبر الكثافة الإلكترونية ثابتة في كل منطقة من المناطق بريليون إذن تكتب الطاقة الكلية على الشكل:

$$E = \int \varepsilon_i[\rho(r)] dr \quad (30.2)$$

تعطى كثافة غاز متجانس ب:

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2m_e}{h^2} \right)^{\frac{2}{3}} E_F^{\frac{3}{2}} \quad (31.2)$$

$E_F$ : طاقة فارمي

الطاقة الحركية لغاز متجانس هي:

$$T = \frac{3}{5} \rho E_F \quad (32.2)$$

من المعادلتين (49) و(50) نجد المعادلتين التاليتين:

$$E_F = \frac{\rho^{\frac{2}{3}}}{\frac{2m_e}{h^2}} \left( 3\pi^{\frac{2}{3}} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (33.2)$$

$$T = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{5}{3}} \quad (34.2)$$

الطاقة الحركية لتوماس\_فارمي هي:

$$T_{TF} = \int T dr \rightarrow T_{TF} = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2) \int \rho^{\frac{5}{3}} dr \quad (35.2)$$

نظرية توماس\_فارمي هي تقريب موضعي لكثافة الإلكترونات لا يأخذ بعين الاعتبار ارتباط الإلكترونات، إذن الطاقة الكلية لنظام الإلكترونات في تقريب توماس\_فارمي تأخذ الشكل التالي:

$$E_{TF} = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}} dr + \int V(r) \rho(r) dr + \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (36.2)$$

أولاً: فعل التبادل المقترح من طرف ديراك:

$$E_{TFD} = E_{TF} - C_x \int \rho^{\frac{4}{3}} dr \quad (37.2)$$

ثانياً: فعل الارتباط المقترح من طرف فيغنز:

$$E_C[\rho] = - \frac{0.056 \rho^{\frac{4}{3}}}{0.079 + \rho^{\frac{1}{3}}} \quad (38.2)$$

## 6.2. نظرية هوهنبارغ وكوهن

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

$$E = E(\rho) \quad (39.2)$$

حيث قاما ببرهان أن الكثافة التي تعطي الحد الأدنى هي كثافة الحالة الأساسية للجسيمات بالضبط، وكل خصائص الحالة الأساسية هي دالية لكثافة الإلكترونات كالتالي:

$$E(\rho_0) = \text{Min } E(\rho) \quad (40.2)$$

بحيث يعبر عن دالية الطاقة ب:

$$E(\rho_0) = M \quad (41.2)$$

$$E(\rho) = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (42.2)$$

$$F_{H.K}(\rho) = \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle \quad (43.2)$$

أين  $T$ ،  $U$  كمون التفاعل و الطاقة الحركية للإلكترونات على الترتيب . باستخدام تقريب هرتري نجد :

$$\begin{aligned} F_{H.K}(\rho) &= \frac{1}{2} \iint 2 \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + G(\rho) \\ &= F_{H.K}(\rho) + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr \end{aligned} \quad (44.2)$$

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

## 7.2. معادلات كوهن - شام

في 1965 كتب كوهن - شام كثافة الإلكترونات كمجموع كثافة الجسيمات مع استخدام مبدأ التغيرات للحصول على طاقة الحالة الأساسية، بحيث تعطي كثافة احتمال تواجد الشحنة ب :

$$\rho(r) = \sum \Psi_i^*(r)\Psi_i(r) \quad (45.2)$$

دالية الطاقة الكلية للإلكترونات  $E_e(\rho)$  و  $E_{H,F}(\rho)$  طاقة هرتري \_فوك تعطي ب:

$$E_{H,F} = T_0 + (V_H + V_x) \quad (46.2)$$

حيث:

T: الطاقة الحركية للجسيمات في حالة التفاعل.

V : كمون التفاعل إلكترون-إلكترون.

$V_H$  : كمون هرتري.

$T_0$ : الطاقة الحركية للإلكترونات الحرة.

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

$V_c$  : كمون ارتباط الإلكترونات والذي يعرف ب:  $V_c = T - T_0$

إذن الدالية  $F_{H,K}$  هي:

$$\begin{aligned} F_{HK} &= T + V + T_0 - T_0 \\ &= T_0 + V_H + (V_x + V_c) \end{aligned} \quad (47.2)$$

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

أي دالية الطاقة الكلية هي :

$$E(\rho) = T_0(\rho) + V_H + V_{xc} + V_{ext}(\rho) \quad (48.2)$$

معادلة كوهن- شام هي: [32]

$$(T + V_{ei}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r))\phi_i(r) = \epsilon_i \phi_i(r) \quad (49.2)$$

## 8.2. حلول معادلة كوهن-شام

ترتكز معظم حسابات عصابات الطاقة مبدئياً على نظرية الكثافة الدالية وهذا حسب استخدامها للكثافة، الكمون و

مدارات كوهن-شام، وبالتالي تعطي دالة الموجة الأساسية كما يلي [33]:

$$\Psi_i(r) = \sum C_{ij} \Phi_j(r) \quad (50.2)$$

حيث:

$C_{ij}$ : معاملات النشر لدالة الموجة .

$\Phi_j$ : دالة الموجة.

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

حيث:

$\rho_{in}$ : الكثافة الأولية لشحنة الإلكترون أي الكثافة الشحنية.

حلول معادلة كوهن شام تعطى:

$$(H-\varepsilon_i)C_i = 0 \quad (51.2)$$

H: هاملتون كوهن-شام [34].

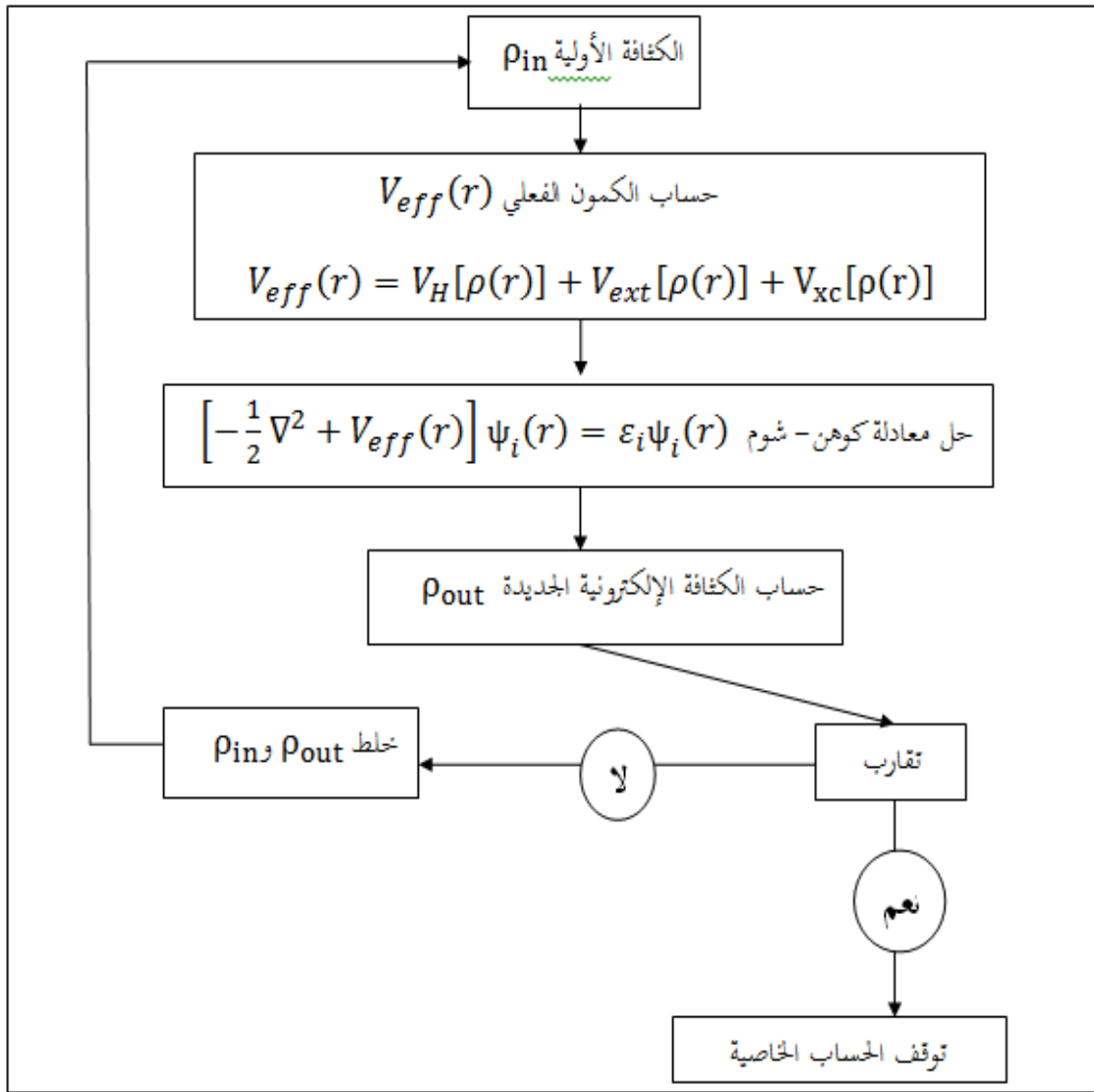
الكثافة الكلية التي يتحصل عليها من جمع كل المدارات المشغولة هي التي تستخدم في الحساب، وفي حالة عدم الحصول على التقريب المطلوب نقوم بالمزج بين الكثافتين بالطريقة التالية:

$$\rho_{in}^{i+1} = (1+\alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (52.2)$$

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

$i$  درجة التكرار و  $\alpha$  برمتر (parametre) الخليط ونواصل الحلقة التكرارية على هذا النحو حتى نحصل على التقارب

المطلوب [35].



الشكل (1.2): خوارزمية حل معادلة كوهن -شام

## 9.2. دالية التبادل والارتباط:

الدالة تطبق في المجال القريب من تقريب كوهن وشام ولكن تبقى صعبة التطبيق لأن دالة تبادلية-ارتباطية  $E_{xc}[\rho]$  غير معلومة القيمة أو العبارة حيث إذا كانت قيمة الطاقة تبادلية - ارتباطية محددة فان الكثافة  $E_{xc}$  تصبح بقيمة دقيقة، وهذا يعني إن قيمة طاقة تبادلية ارتباطية في الحالة العامة غير محددة مما يجبرنا على الانتقال إلى تقريب آخر [36].

## 10.2. تقريب كثافة الموضع (LDA):

يكون تقريب كثافة الموضع (LDA) في نظام متجانس و اللامتجانس (غاز الالكترونات منتظم حيث يكون  $\rho$  ثابت). وطاقة التبادل والارتباط متعلقة فقط بالكثافة الالكترونية في نقطة  $r$  بإهمال كل التأثيرات التي تجعل النظام غير متجانس (نعتبر الكثافة ثابتة أو تتغير ببطء شديد) يعبر عن طاقة التبادل و الارتباط لجزء  $\epsilon_{xc}$  بالشكل :

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \epsilon_{xc}[\rho(r)] \rho(r) d^3r \quad (53.2)$$

تقريب LDA يعتبر  $\epsilon_{xc}$  طاقة كلية وهي مقسمة لجزئين بحيث:

$$\epsilon_{xc}(\rho) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho) \quad (54.2)$$

مع  $\epsilon_c$  طاقة الارتباط و  $\epsilon_x$  طاقة التبادل، هذا التقريب لا يستعمل إلا في حالة غاز الكتروني منتظم ونعلم انه في الأنظمة الحقيقية الكثافة الالكترونية لا تكون منتظمة محليا (في منطقة معينة) لهذا السبب يستعمل في الغالب تقريب التدرج المعمم (GGA).

### 11.2. تقريب التدرج المعمم (GGA):

تقريب التدرج المعمم (GGA) جاء لتصحيح تقريب كثافة الموضع (LDA) المستخدم حاليا أخذت بعين الاعتبار كثافة الالكترونات  $\rho(r)$  والتدرج  $|\nabla\rho(r)|$  لا يعتمد عليه كخاصية منتظمة للغاز الالكتروني. تأخذ طاقة التبادل و الترابط الشكل التالي [37]:

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int f[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad (55.2)$$

# الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

### 1.3.1 مقدمة

الهدف الرئيسي من العمل الذي سنقوم به في هذا الفصل هو معرفة المزيد من التفاصيل حول الخواص الفيزيائية للمركبات  $SrCNb_3$  و  $SrCPd_3$  و  $SrCRu_3$  عن طريق مناقشة وتحليل نتائج دراستنا التي تم التوصل إليها بإجراء حسابات في إطار نظرية الكثافة الدالية DFT. نطمح من خلال هذا العمل إلى تزويد المكتبة العربية بدراسة مختصة في فيزياء المواد وجعلها مرجعا متواضعا للباحثين في هذا الميدان، سنقدم فيما يلي تفاصيل حول النتائج الحسابية المحصل عليها في العمل الحالي باستخدام برنامج (CASTEP)، وكذلك ستتم مناقشة هذه النتائج والمعلومات المستخلصة منها.

### 2.3 برنامج الحساب

أجرينا الحسابات في هذا العمل بواسطة برنامج CASTEP صمم تحت هذا الاسم الذي يأخذ الحرف الأول من كل كلمة CAmbridgeSerial Total EnergyPackage، وتم تطوير هذا البرنامج في جامعة كامبريدج ببريطانيا [38]. هو برنامج حساب في ميكانيك الكم يوظف نظرية الكثافة الدالية (DFT)، لإجراء محاكاة لحساب خصائص الجوامد، السطوح و السطوح البينية لعدد كبير من المواد (المعادن، أشباه النواقل و السيراميك). حيث يسمح هذا البرنامج بإجراء حسابات (ab initio) لإيجاد الخصائص الفيزيائية للمركبات البلورية، ثوابت الشبكة، الهندسة الجزيئية، الخصائص البنيوية، البنية الالكترونية (عصابات الطاقة وكثافة الحالة وكثافة الشحنة) و الخصائص الضوئية بالإضافة إلى الخصائص المرونية. CASTEP هو برنامج يعتمد طريقة الأمواج المستوية في حساب الطاقة الكلية للنظام. تمتد دوال الموجة الالكترونية عبر مجموعة من قواعد الأمواج المستوية، ويمكن إدراج تأثيرات التبادل والارتباط سواء عن طريق تقريب كثافة الموضع (LDA) أو تقريب التدرج المعمم (GGA). إن استعمال مجموع قواعد الأمواج المستوية يسمح بشكل كبير بتحسين هندسة الجزيئات، الجوامد، الأسطح والسطوح البينية [39].

CASTEP يعمل على نظام ويندوز ولينوكس. الواجهة الرسومية تتوافق مع معايير ميكروسوفت ويندوز، تسمح للمستعمل بالتفاعل مع النماذج الرسومية ثلاثية الأبعاد، وترتيب الحسابات وتحليل النتائج من خلال نافذة حوار بسيطة ومألوفة إلى أي مستخدم Windows [40].

### 3.3 طرق الأمواج المستوية

هذه الطريقة تشكل قاعدة لمجموعة الطرق المسماة الأمواج المستوية، مثل قاعدة الأمواج المستوية المتعامدة. من أجل حل معادلة شرودنغر مع الأخذ بالحسبان دورية الشبكة البلورية نختار دالة الموجة المصاغة من طرف بلوش .

$$\Psi_k(r) = U_k(r)e^{i(k.r)} \quad (1.3)$$

هذا الحساب يتطلب إن يكون عدد الأمواج المستوية كبير بشكل كافي. وهذا ما يجعل المهمة صعبة والتقارب ضعيف.

### 4.3. اختيار طريقة الحساب

في هذا العمل درسنا المركبات الثلاثية التالية  $SrCNb_3$  و  $SrCPd_3$  و  $SrCRu_3$  بطريقة حساب المبادئ الأساسية ab initio لحساب الطاقة الكلية باستعمال مقارنة الأمواج المستوية (Pw) المدرجة ضمن برنامج Castep. كما قمنا بمعالجة التفاعلات الكترولون\_ايون باعتبار الحالات الإلكترونية التالية كحالات تكافؤ:

$$Sr: 4s^2 4p^6 5s^2 , \quad C: 2s^2 2p^2 , \quad Pd: 4d^{10}$$

$$Nb: 4s^2 4p^6 4d^4 5s^1 , \quad Ru: 4s^2 4p^6 4d^7 5s^1$$

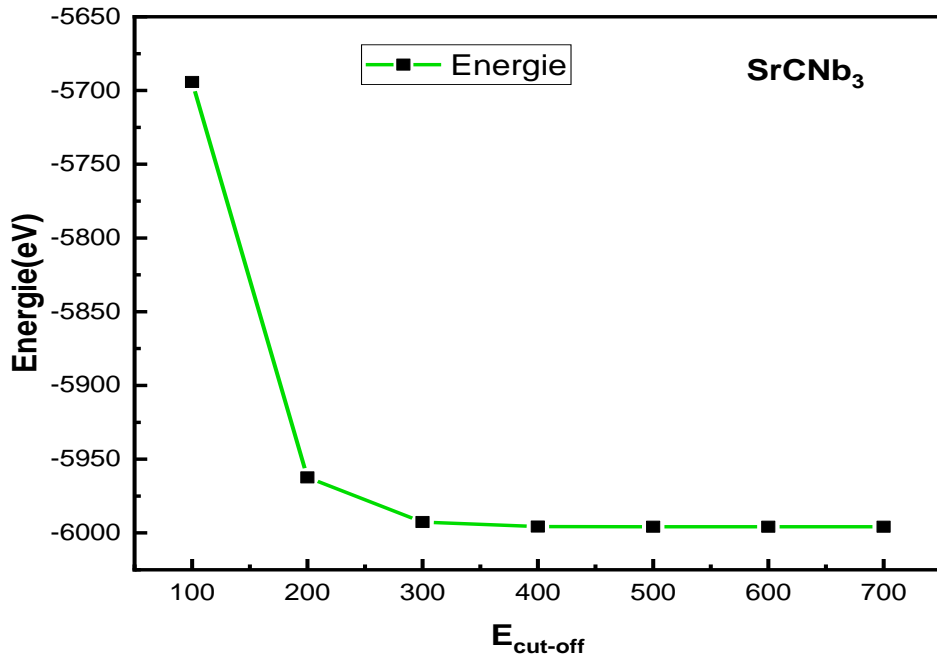
وقد تم استخدام تقريب التدرج المعمم GGA ، وذلك لوصف طاقة التبادل والارتباط للوصول إلى نتائج متقاربة ودقيقة لتحديد عناصر البنية البلورية مثل: طاقة القطع  $E_{cut\_off}$ ، قيم الشبكة K\_points، ثابت الشبكة a، طاقة الاستقرار، معامل الإنضغاطية ومشتق معامل الإنضغاطية و معامل يون ومعامل القص وكذلك حساب الثوابت المرورية لهذه المركبات. وقد كانت المعطيات الأولية للحساب كالتالي: معدل الانتقال الأعظمي كان ضمن  $(A^\circ)^{-6} \cdot 5 \cdot 10^{-6}$  ، معدل الضغط في حدود  $0,02GPa$ ، الفرق في الطاقة الكلية في حدود  $(eV/atome) \cdot 5 \cdot 10^{-6}$  و القوة العظمى قدرت بـ  $0,01(eV/A^\circ)$ .

### 5.3. حدود التقارب

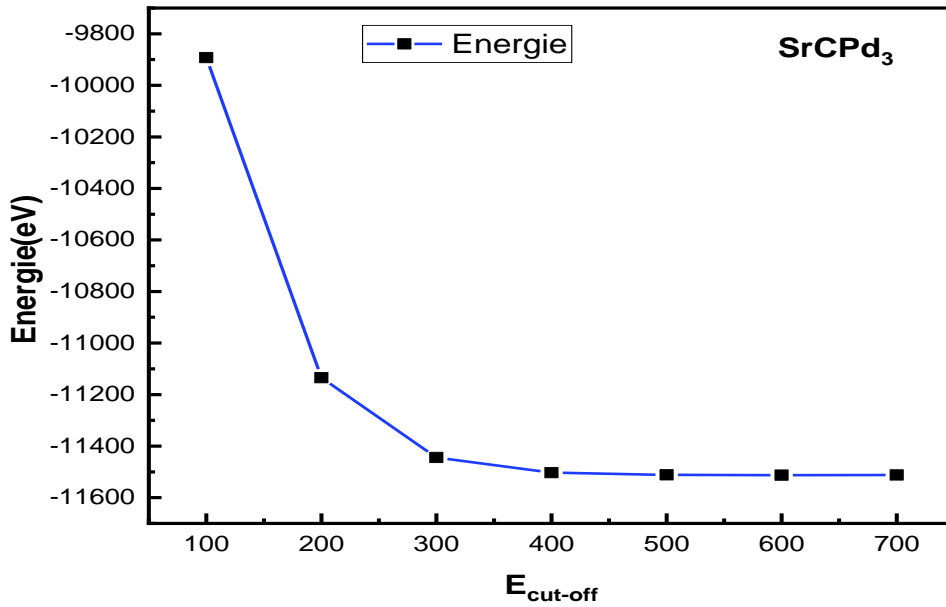
كخطوة أولى لوصف الخصائص الفيزيائية يجب أن نقوم بإجراء اختبارات التقارب لبعض المعطيات مثل طاقة القطع  $E_{cut\_off}$  وعدد النقاط في منطقة بريلمان الأولى Nkpt. تعتبر اختبارات التقارب هذه مهمة جدا بقدر ما تسمح لنا بتوفير قدر كبير من وقت الحساب.

### 1.5.3. دراسة التقارب لدالة الطاقة الكلية بدلالة معامل القطع

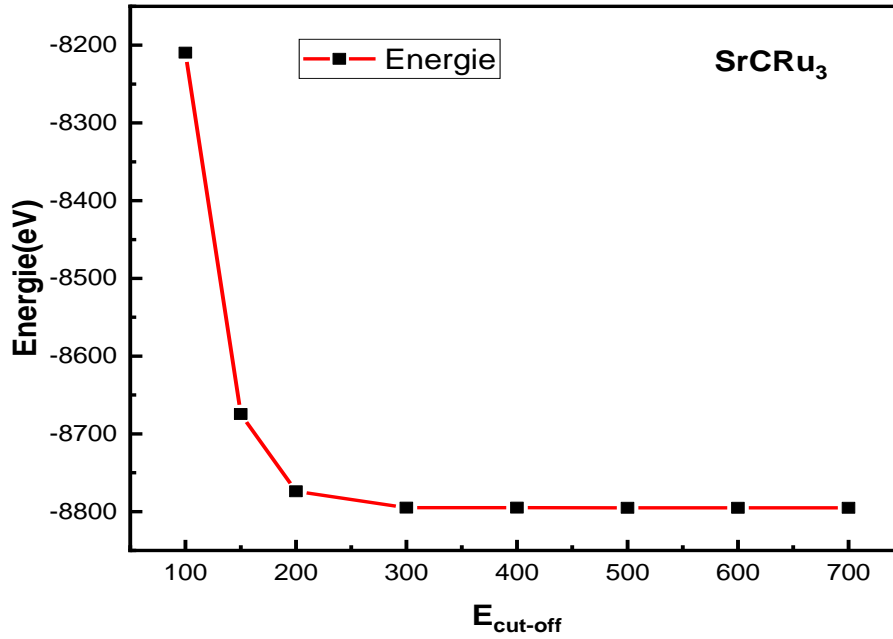
تستعمل طاقة القطع لتصحيح عدد الأمواج المستوية في قاعدة البيانات، وذلك بدلا من الاختيار المباشر لعدد الأمواج المستوية. عادة ما تختبر طاقة القطع عن طريق دراسة التقارب لدالة الطاقة بدلالة تغير قيمة طاقة القطع  $E_{cut\_off}$ . إن الزيادة في طاقة القطع ستزيد حتما من عدد الأمواج المستوية والذي بدوره سيعطي وصفا أكثر دقة لدالة الموجة. [41] لاختيار طاقة القطع قمنا بدراسة تغير الطاقة الكلية  $E_T$  للنظامين بدلالة طاقة القطع  $E_{cut\_off}$ . حسب النتائج المبينة في الأشكال (3،2،1) لكل من المركبات  $SrCNb_3$  و  $SrCPd_3$  و  $SrCRu_3$  على التوالي فإن دالة الطاقة الكلية بدلالة طاقة القطع  $E_{cut\_off}$  تتغير ابتداء من 100 eV إلى 700eV بالنسبة لكل المركبات، لتثبت بعد قيم أكبر من 400 eV، وعليه تم اختيار مجموع قواعد الأمواج المستوية بطاقة قطع 400 eV للمركبات  $SrCNb_3$  و  $SrCPd_3$  و  $SrCRu_3$ ، نتائج حساب الطاقة الكلية بدلالة طاقة القطع  $E_{cut\_off}$  مبينة في المنحنيات التالية والمرسومة باستعمال برنامج **Origine**:



الشكل (1.3): تقارب الطاقة الكلية  $E_T$  بدلالة طاقة القطع  $E_{cut\_off}$  للمركب  $SrCNb_3$



الشكل (2.3): تقارب الطاقة الكلية  $E_T$  بدلالة طاقة القطع  $E_{cut\_off}$  للمركب  $SrCPd_3$



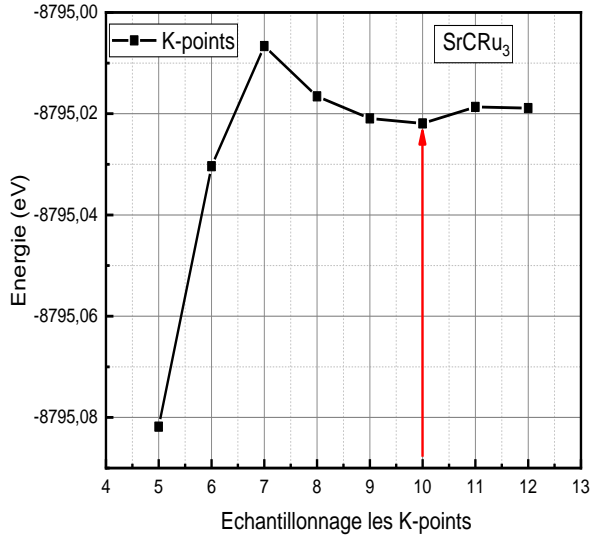
الشكل (3.3): تقارب الطاقة الكلية  $E_T$  بدلالة طاقة القطع  $E_{cut-off}$  للمركب  $SrCRu_3$

### 2.5.3. دراسة تقارب الطاقة الكلية بدلالة قيم الشبكة NKpt

الطاقة الكلية للنظام لا تساوي بالضرورة مجموع طاقات الجسيمات الفعلية، بل نتحصل عليها انطلاقاً من التكامل على منطقة بريولون (ZB). من الناحية النظرية من الضروري حساب القيم الخاصة للهاميلتوني لسلسلة لا متناهية من نقاط NKpt حتى الوصول إلى الطاقة الكلية للنظام، وطبيعة التناظر في المركبات تسهل هذه العملية. تسمح الطريقة التي اقترحها العالمان مونخورست و باك [42]، بتقريب التكامل إلى مجموع حدود محسوبة على شبكة NKpt ثلاثية الأبعاد و محدودة. الفكرة الأساسية هي أن دوال الموجة لا تتغير بصورة كبيرة في جوار نقطة من نقاط NKpt، بحيث يمكن تجميع المعلومات على كل منطقة بريولون في نقطة وحيدة [43].

في مرحلة ثانية ومن أجل اختيار عدد النقاط NKpt للوصول إلى دقة حساب كبيرة قمنا بدراسة تغير الطاقة الكلية بدلالة قيم الشبكة NKpt. لخصنا النتائج المتحصل عليها في الجداول التالية (3،2،1) حيث وقع التقارب ل شبكة NKpt على القيم لكل المركبات  $10 \times 10 \times 10$

الجدول (1.3): تقارب الطاقة الكلية  $E_T$  بدلالة قيم الشبكة NKpt للمركب  $SrCRu_3$



الشكل (4.3): منحى عينات لمنطقة بريوان الأولى للمركب  $SrCRu_3$

NKpt	Energytotal(eV)
5 X 5 X 5	-8795,08184
6 X 6 X 6	-8795,03037
7 X 7 X 7	-8795,00665
8 X 8 X 8	-8795,01658
9 X 9 X 9	-8795,02095
10 X 10 X 10	-8795,02192
11 X 11 X 11	-8795,01868
12 X 12 X 12	-8795,01889
13 X 13 X 13	-8795,02166

الجدول (3.3): تقارب الطاقة الكلية  $E_T$  بدلالة قيم الشبكة NKpt للمركب  $SrCNb_3$

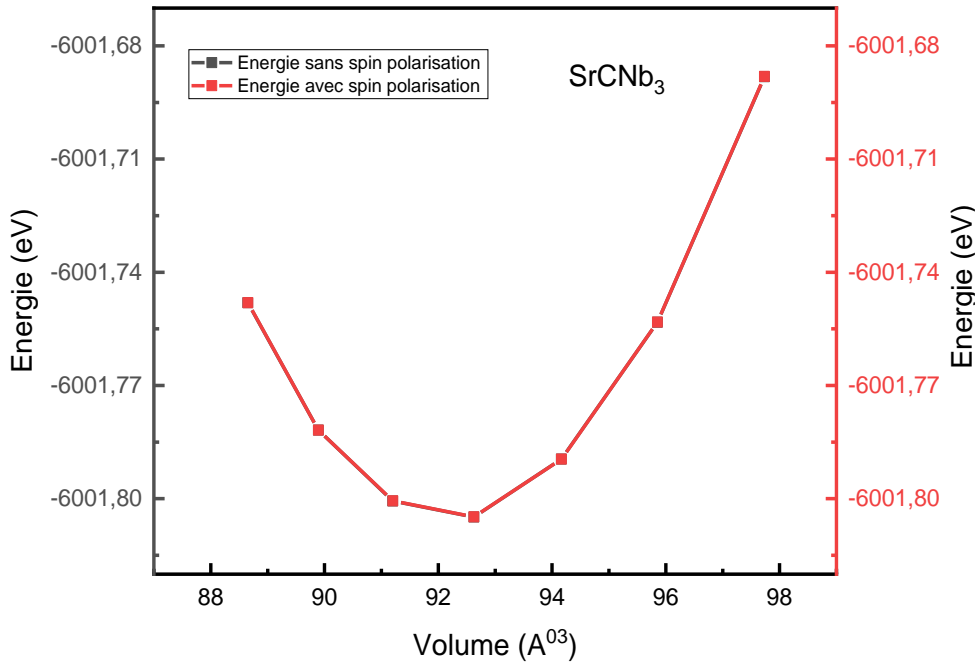
NKpt	Energytotal(eV)
5 X 5 X 5	-5637.83625
6 X 6 X 6	-5637.81628
7 X 7 X 7	-5637.81982
8 X 8 X 8	-5637.82645
9 X 9 X 9	-5637.81304
10 X 10 X 10	-5637.8238
11 X 11 X 11	-5637.81718
12 X 12 X 12	-5637.81718
13 X 13 X 13	-5637.83625

الجدول (2.3): تقارب الطاقة الكلية  $E_T$  بدلالة قيم الشبكة NKpt للمركب  $SrCPd_3$

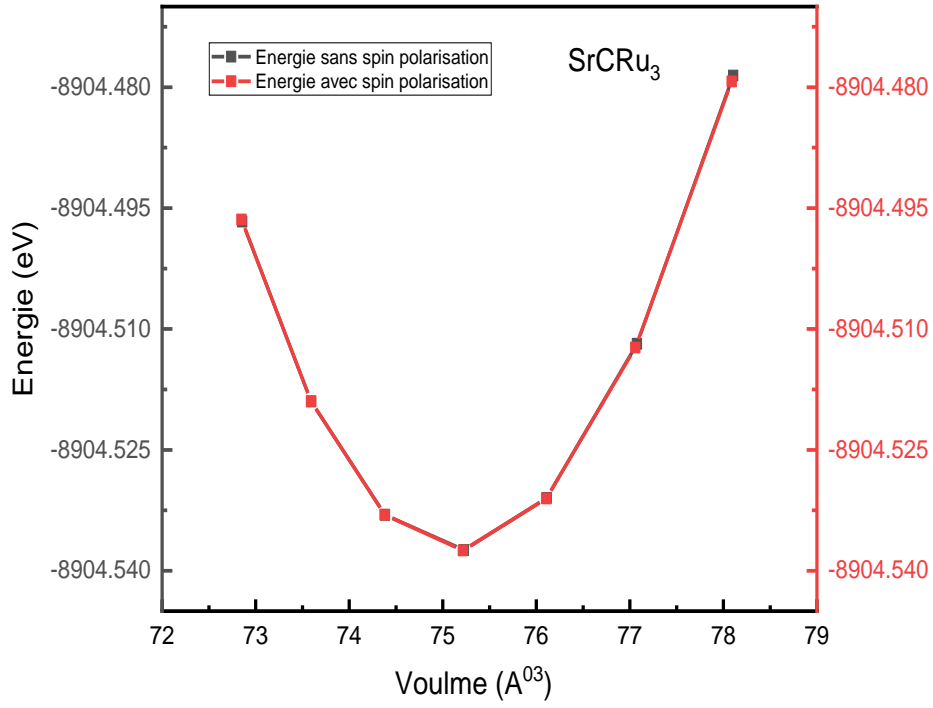
NKpt	Energytotal(eV)
5 X 5 X 5	-3385.41057
6 X 6 X 6	-3385.42338
7 X 7 X 7	-3385.41841
8 X 8 X 8	-3385.41771
9 X 9 X 9	-3385.41587
10 X 10 X 10	-3385.41894
11 X 11 X 11	-3385.41764
12 X 12 X 12	-3385.41766
13 X 13 X 13	-3385.41057

### 3.5.3. دراسة الطاقة بوجود خاصية المغنطة و بدون خاصية المغنطة "avec spin polarisation et sans spin polarisation"

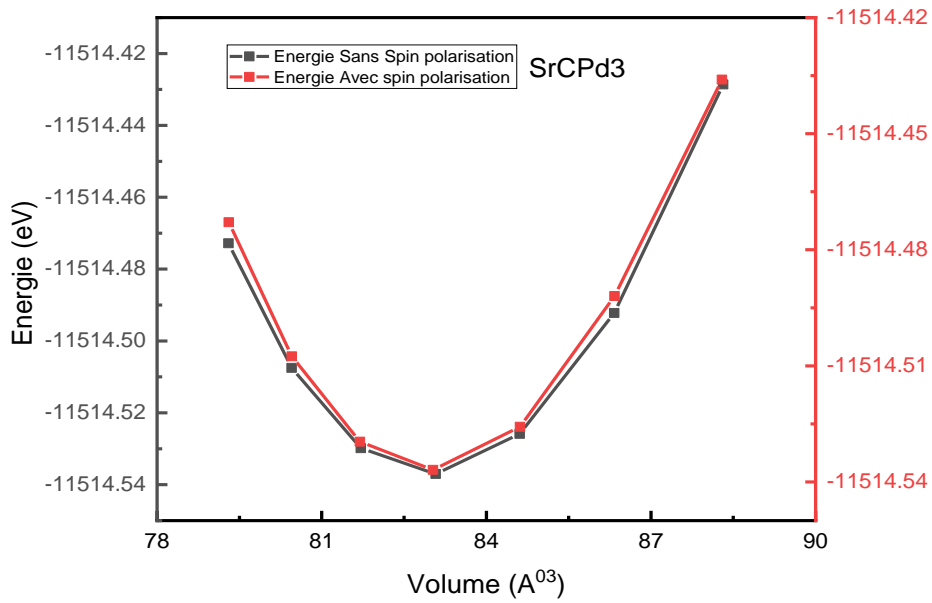
قمنا برسم منحى الطاقة بدلالة الحجم من خلال إيجاد القيم لكل مركب بخاصية المغنطة و بدون خاصية المغنطة avec spin polarisation et sans spin polarisation حيث كانت النتائج المبينة في الأشكال (6,5) التالية تثبت أن هذه المركبين  $SrCNb_3$  و  $SrCRu_3$  لهما نفس الخاصيتين، خاصية المغنطة و بدون خاصية المغنطة، ماعدا المركب  $SrCPd_3$  في الشكل (7) الذي لا توجد له خاصية المغنطة لأن طاقة استقراره أسفل من طاقة استقراره بخاصية المغنطة.



الشكل (5.3): طاقة الاستقرار للمركب  $SrCNb_3$  بخاصية المغنطة وبدون مغنطة



الشكل (6.3): طاقة الاستقرار للمركب SrCRu<sub>3</sub> بخاصية المغنطة وبدون مغنطة



الشكل (7.3): طاقة الاستقرار للمركب SrCPd<sub>3</sub> بخاصية المغنطة وبدون مغنطة

### 6.3. الخصائص البنيوية

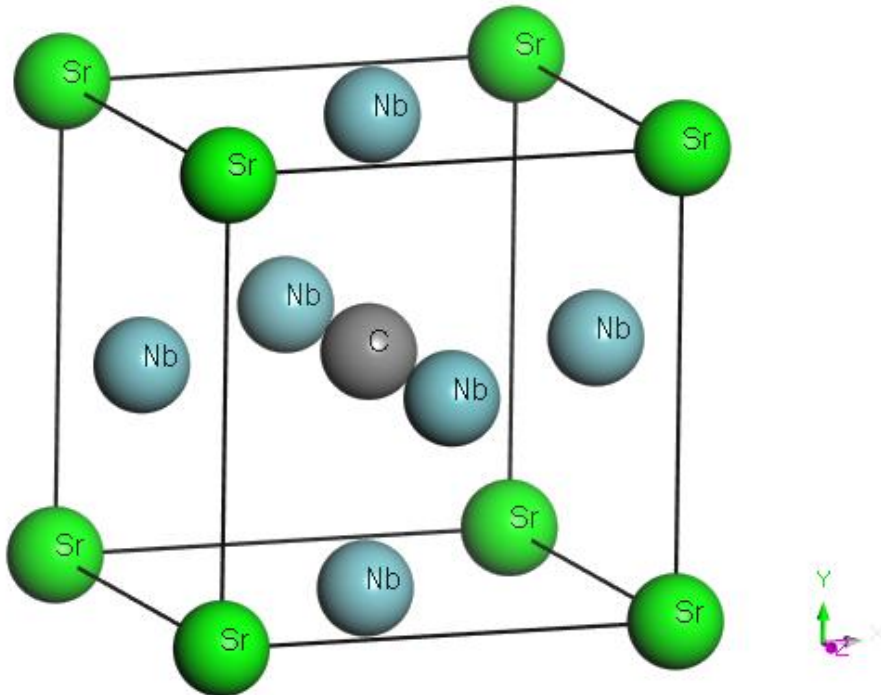
يتبلور  $\text{SrCNb}_3$  و  $\text{SrCPd}_3$  و  $\text{SrCRu}_3$  في فضاء المجموعة 221 أو (Space group PM-3M) تتميز هذه البنية ب ثوابت الشبكة  $a = b = c$  حيث تكون مواقع الذرات كما يلي :

$$\text{Sr} (0,0,0)$$

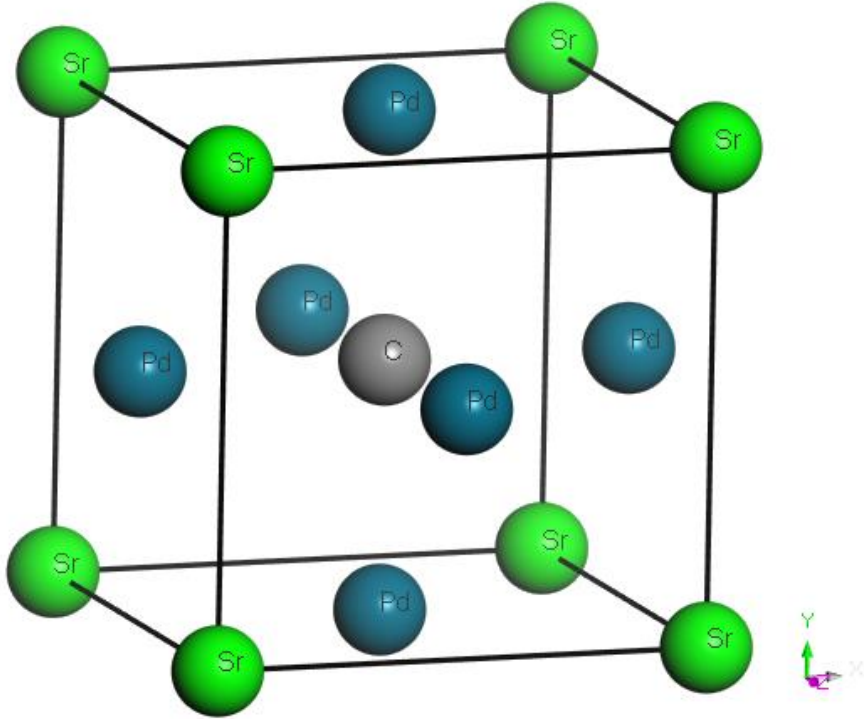
$$\text{C} \left( \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2} \right), \text{Ru} \left( \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \right)$$

$$\text{Pd} \left( \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \right), \text{Nb} \left( \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0 \right)$$

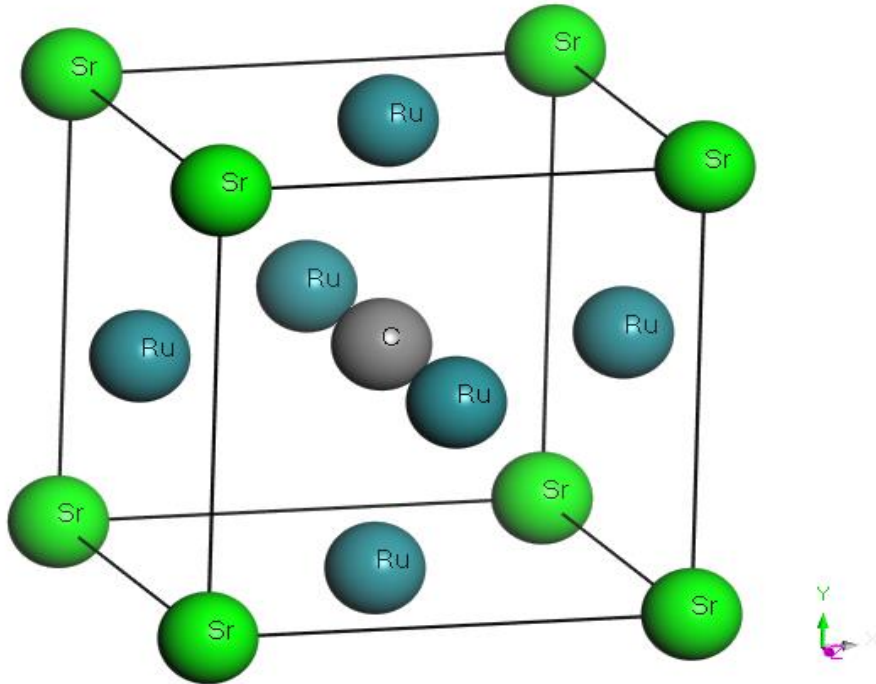
الاشكال التالية تمثل التركيب البلوري للمركبات:



الشكل(8.3): يمثل بنية المركب  $\text{SrCNb}_3$



الشكل(9.3): يمثل بنية المركب  $SrCPd_3$



الشكل(10.3): يمثل بنية المركب  $SrCRu_3$

إن لحساب الخصائص البنيوية أهمية كبيرة في دراسة أي مادة، لأنها تتيح لنا استخدام النتائج المتحصل عليها في تحديد الخصائص الفيزيائية الأخرى. هذا الحساب يهدف إلى تحديد حجم الخلية عند التوازن الموافق للحد الأدنى للطاقة  $E$ . وكذلك حساب معامل الانضغاطية  $B$  ومشتقته الأولى  $B'$ ، معامل يون  $E$ ، معامل القص  $G$  وحساب ثابت الشبكة للمركبين بتقريب GGA [44]. وذلك باستخدام معادلة الحالة ل: بيرش-مورناغان :

والتي تعطى بالعلاقة التالية:

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B' - 1)} \left[ V \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (2.3)$$

حيث:

$E(V)$ : الطاقة الكلية.

$E_0$ : طاقة الحالة الأساسية المسؤولة عن الحجم  $V_0$ .

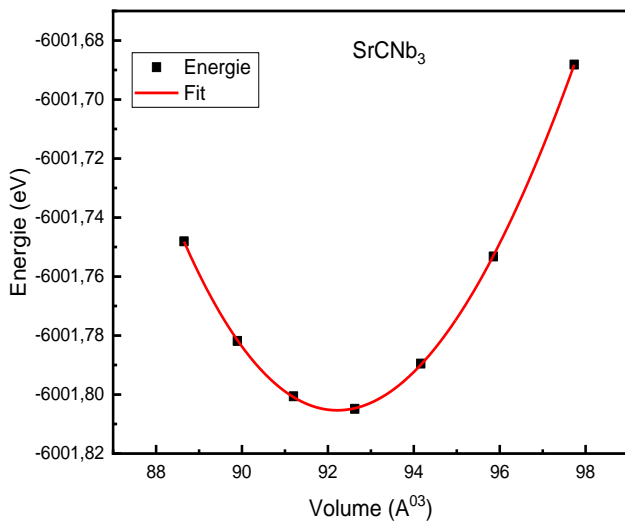
$B'$ : قيمة مشتق معامل الصلابة فيما يتعلق بالضغط عند التوازن.

$B$ : معامل الضغط الذي يقيس صلابة البلورة ، ويعطى عند التوازن (عند الصفر المطلق) بالعلاقة:

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (3.3)$$

باستخدام هذه المعادلة وللحصول على طاقة استقرار المركبات قمنا بتغيير قيم الضغط للمركبات الثلاث باستعمال برنامج **CASTEP** فتحصلنا على قيم كل من الحجم والطاقة المدونة في الجداول الآتية ومن خلال هذه القيم رسمنا المنحنيات:

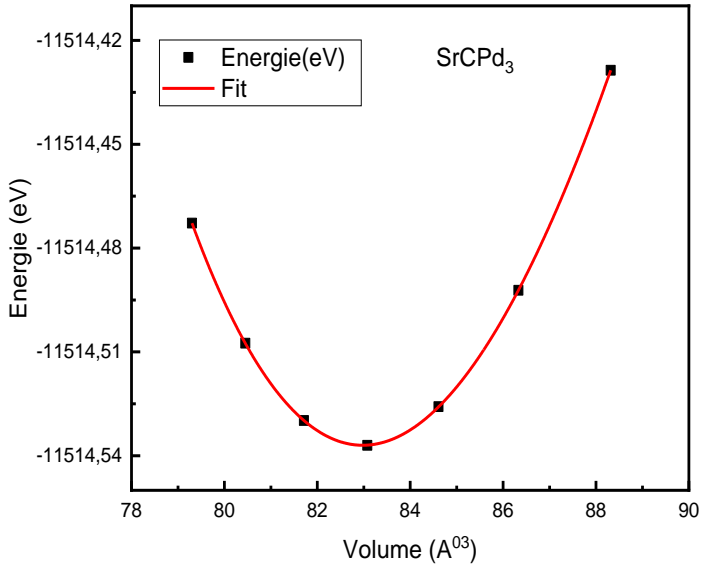
الجدول (4.3): قيم الحجم والطاقة للمركب  $\text{SrCNb}_3$



P(GPa)	V(Å³)	E(eV)
-6	97,73283	-6001,68819
-4	95,85273	-6001,75323
-2	94,16436	-6001,78952
0	92,62658	-6001,80486
2	91,19991	-6001,8006
4	89,89207	-6001,78184
6	88,6512	-6001,74806

الشكل (11.3): تغير الطاقة للمركب  $\text{SrCNb}_3$  بدلالة الحجم

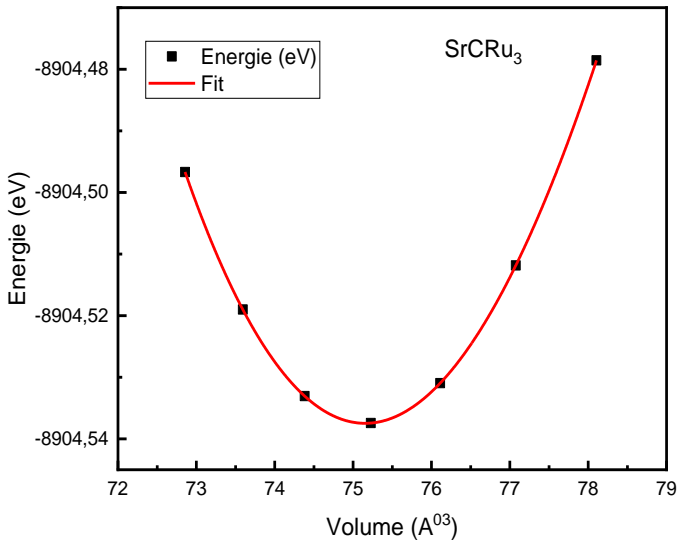
الجدول(5.3): قيم الحجم والطاقة للمركب SrCPd<sub>3</sub>



P(GPa)	V(A <sup>3</sup> )	E(eV)
-6	88,31645	-11514,42861
-4	86,32971	-11514,49221
-2	84,60943	-11514,52584
0	83,07776	-11514,53701
2	81,71173	-11514,52985
4	80,45221	-11514,50749
6	79,30226	-11514,47281

الشكل(12.3): تغيرات الطاقة للمركب SrCPd<sub>3</sub> بدلالة الحجم

الجدول(6.3): قيم الحجم والطاقة للمركب SrCRu<sub>3</sub>



P(GPa)	V(A <sup>3</sup> )	E(eV)
-6	78,10599	-8904,47856
-4	77,07605	-8904,51183
-2	76,11127	-8904,53095
0	75,2257	-8904,53743
2	74,38219	-8904,53305
4	73,59289	-8904,51899
6	72,85626	-8904,49668

الشكل(13.3): تغيرات الطاقة للمركب SrCRu<sub>3</sub> بدلالة الحجم

تمثل المنحنيات تغيرات الطاقة للمركبات بدلالة الحجم حيث لاحظنا أن منحني تغيرات الطاقة يتناقص إلى قيمة سفلى ثم يزداد، أي أن هناك قيمة حدية سفلى  $E_{min}$  توافق حجم معين، تمثل طاقة الاستقرار **Energie de stabilité**، الجدول التالي يمثل قيم طاقة الاستقرار والحجم الموافق للمركبات الثلاث:

الجدول(7.3): قيم طاقة الاستقرار والحجم الموافق للمركبات الثلاث

المركب	طاقة الاستقرار (eV)	الحجم ( $A^3$ )
<b>SrCNb<sub>3</sub></b>	-6001.80	92.21
<b>SrCPd<sub>3</sub></b>	-11514.53	82.97
<b>SrCRu<sub>3</sub></b>	-8904.53	75.15

نلاحظ من الجدول أن للمركب **SrCPd<sub>3</sub>** أقل طاقة استقرار وهي بقيمة  $-11514.53$  eV، ثم المركب **SrCRu<sub>3</sub>** بقيمة  $-8904.53$  eV وفي الأخير المركب **SrCNb<sub>3</sub>** بقيمة  $-6001.80$  eV. كما تم التحصل على النتائج التالية من خلال المنحنيات السابقة:

الجدول(8.3): قيم الخواص البنيوية للمركبات المحسوبة بإستخدام تقريب GGA

المركب	ثابت الشبكة a ( $A^\circ$ )	معامل الانضغاطية B(GPa)	مشتق معامل الانضغاطية B'(GPa)	معامل يون E(GPa)	معامل القص G(GPa)
<b>SrCNb<sub>3</sub></b>	4.51	124.70	3.71	391.57	75.20
<b>SrCPd<sub>3</sub></b>	4.34	115.04	5.22	293.85	33.01
<b>SrCRu<sub>3</sub></b>	4.21	175.30	4.79	464.24	147.87

نلاحظ ان للمركب **SrCRu<sub>3</sub>** أكبر قيمة لمعامل الانضغاطية ومعامل الصلابة ومعامل القص مقارنة بالمركبات الأخرى هذا يعني أن المركب **SrCRu<sub>3</sub>** هو الأكثر صلابة.

### 7.3. الخصائص المرورية

ثوابت المرورية  $C_{ij}$  تبين مدى استجابة المادة للقوى (الإجهادات) الخارجية، وهي تلعب دوراً مهماً في المقاومة الميكانيكية للمواد. كما تزودنا بمعلومات عن طبيعة الروابط بين المستويات الذرية المتجاورة. وتعطي معلومات حول تماثل أو تباين المناحي في الخصائص المرورية. وفي الأخير دراسة ثوابت المرورية يحيلنا إلى الحديث عن الاستقرار الميكانيكي للمركبات البلورية [45]. المركبات محل الدراسة  $SrCNb_3$  و  $SrCPd_3$  و  $SrCRu_3$  يتبلورون في النظام المكعبي، ونظراً للتناظر الكبير في هذا النظام ينخفض عدد عناصر مصفوفة المرورية العامة  $C_{ij}$  إلى 3 ثوابت مرورية مستقلة  $C_{11}$ ،  $C_{12}$ ،  $C_{44}$ . قمنا بحساب ثوابت المرورية باستعمال طريقة (إجهاد-تشوه) و النتائج المتحصل عليها كالتالي:

الجدول (9.3): قيم  $C_{ij}$  للمركب  $SrCNb_3$ ،  $SrCPd_3$ ،  $SrCRu_3$

$C_{44}$	$C_{12}$	$C_{11}$	
28.33	325.27	616.30	<b>SrCNb<sub>3</sub></b>
16.54	300.87	515.60	<b>SrCPd<sub>3</sub></b>
124.73	216.42	581.62	<b>SrCRu<sub>3</sub></b>

من خلال هذه القيم نستخلص مايلي:

قيم ثوابت المرورية  $C_{11}$ ،  $C_{12}$ ،  $C_{44}$  المحسوبة للمركبات  $SrCNb_3$  و  $SrCPd_3$  و  $SrCRu_3$  تحقق شروط الاستقرار الميكانيكي وهي في النظام المكعبي تعطى ب :

$$C_{11} + 2C_{12} > 0$$

$$C_{11} > C_{12}$$

$$C_{11} > 0$$

وبالتالي المركبات المدروسة مستقرة ميكانيكياً.

✓ القيمة المرتفعة لثابت المرورية  $C_{11}$  للمركبات تبين أن لهما مقاومة جيدة للضغط تحت فعل الإجهاد المحوري باتجاه المحاور الرئيسية الثلاث X، Y و Z والمركب  $SrCNb_3$  أكثر مقاومة لهذه الإجهاد من المركبين  $SrCPd_3$  و  $SrCRu_3$ .

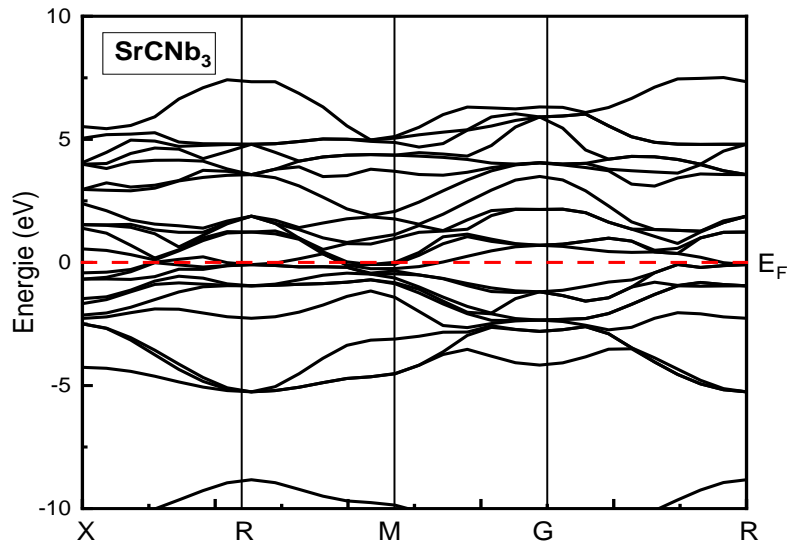
✓ ثابت المرورية  $C_{44}$  أصغر من ثابت المرورية  $C_{11}$  لكل المركبات  $SrCNb_3$  و  $SrCPd_3$  و  $SrCRu_3$  هذا يدل على أن مقاومة المركبات لتشوهات الضغط أعلى من مقاومتها لتشوهات القص.

### 8.3. الخواص الإلكترونية

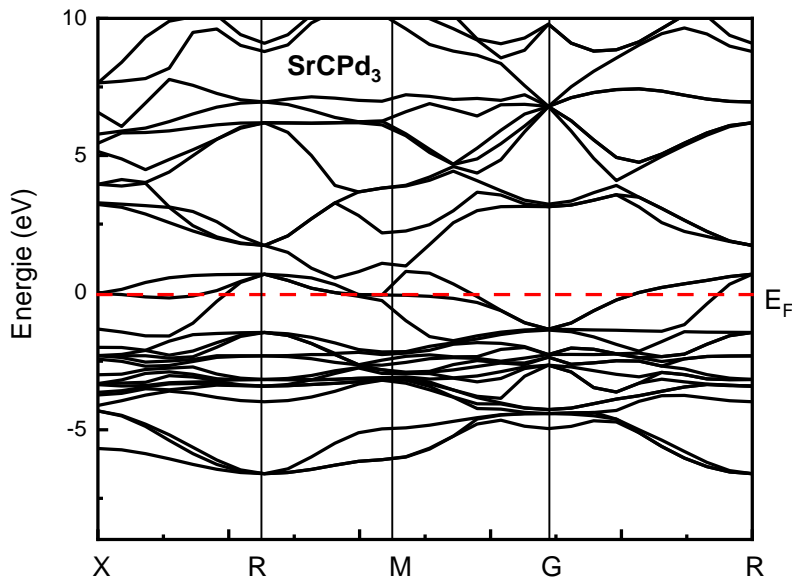
دراسة الخصائص الإلكترونية للمركبات تسمح بتحديد ماهية المركب سواء كان عازلا ناقل أو نصف ناقل، وكذلك تحديد الروابط بين ذرات هو ذلك للفهم الجيد للخصائص الفيزيائية للجسم.

#### 1.8.3. بنية عصابة الطاقة الإلكترونية

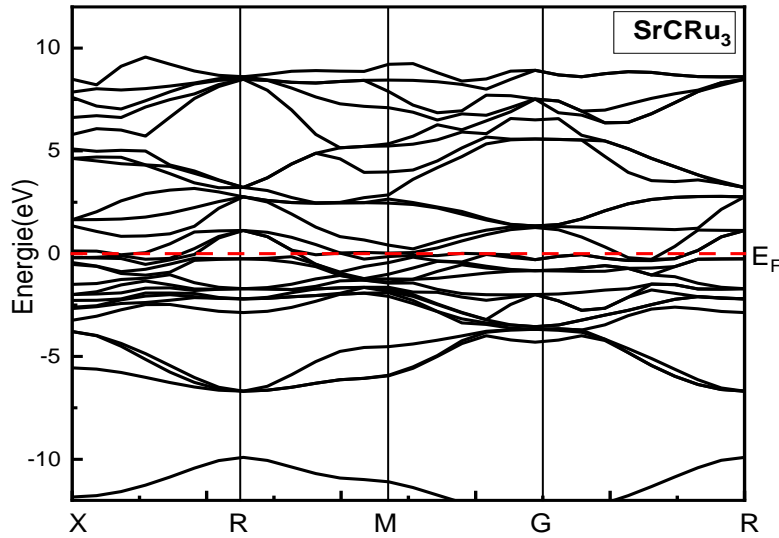
تعرف عصابة الطاقة على انها تمثيل لقيم الطاقة بالنسبة للإلكترون بدلالة شعاع الموجة  $K$  في الشبكة المعكوسة، وللتبسيط يتم التعامل فقط مع اتجاهات التناظر الأعلى في منطقة بريلوان الأولى، ويمكن تعريف المانع الطاقي  $E_g$  على انه الفرق بين أعلى قيمة لعصابة التكافؤ وأدنى قيمة لعصابة النقل في نقاط تناظرية محددة.



الشكل (14.3): بنية عصابات الطاقة للمركب  $SrCNb_3$



الشكل (15.3): بنية عصابات الطاقة للمركب  $SrCPd_3$



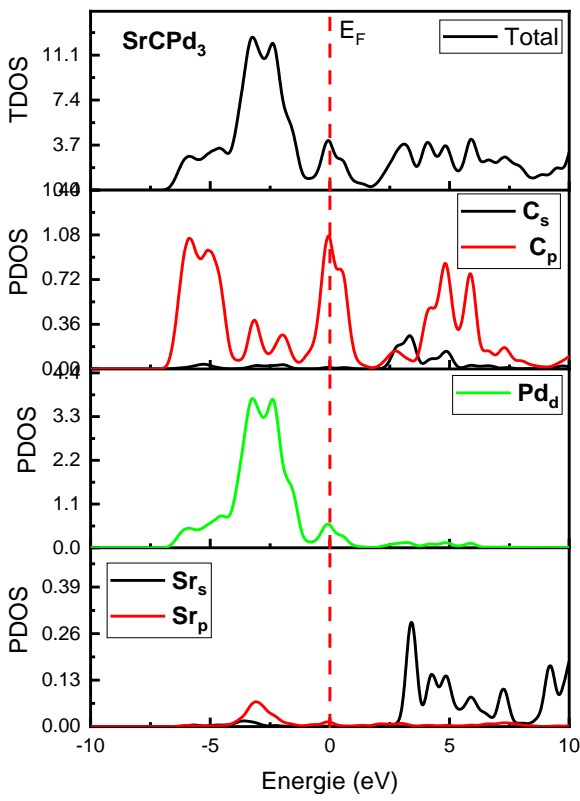
الشكل(16.3): بنية عصابات الطاقة للمركب SrCRu<sub>3</sub>

من خلال بنية عصابات الطاقة التي حصلنا عليها (الاشكال14،15،16) بالتقريب المعمم GGA في كل المركبات SrCRu<sub>3</sub> و SrCPd<sub>3</sub> و SrCNb<sub>3</sub> هناك تداخل بين عصابات النقل مع عصابات التكافؤ في عدة نقاط على مستوى منطقة فارمي E<sub>F</sub> يمثلها الخط الأفقي الأحمر والذي يظهر بوضوح غياب فجوة المانع الطاقي ويشهد هذا على الطابع المعدني " أي انهم موصلات " و مما هو متعارف عليه فان تقريب GGA يقلل من قيمة العصابة الممنوعة المحسوبة على القيمة التجريبية.

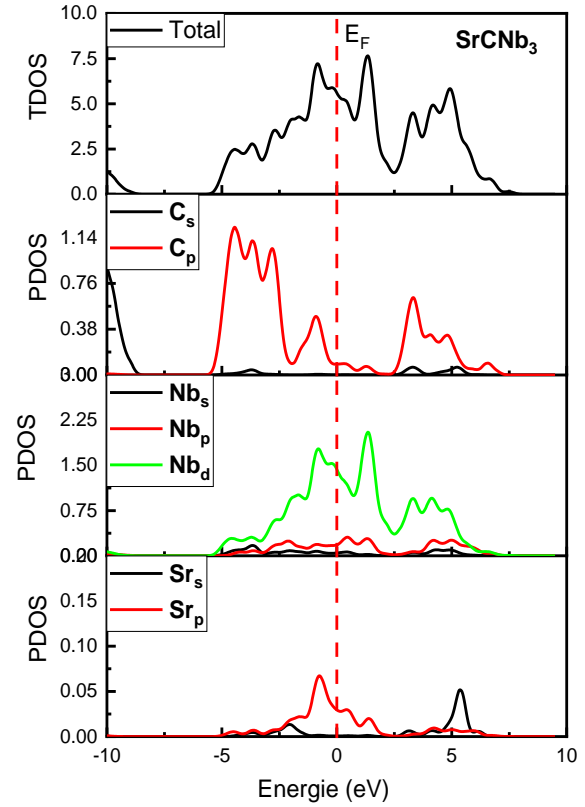
### 2.8.3. كثافة الحالات الإلكترونية: (DOS) Density Of States

كثافة الإلكترون للحالات (DOS) هي واحدة من أكثر الخصائص الإلكترونية إثارة للاهتمام في فيزياء الجوامد. في الواقع، تسمح لنا حسابات الكثافة الإلكترونية للحالات بتحديد التوزيع العام للحالات كدالة للطاقة ، و معرفة الطبيعة و الحالات المسؤولة عن الروابط ، و نوع التهجين ، لتحديد الصفة السائدة لكل منطقة و يمكنها أيضا تحديد قيمة الطاقة لفجوة نطاق أشباه الموصلات، لفهم بنية النطاق الإلكتروني للمركب بشكل أفضل، نقوم بتحليل كثافة الحالة الكلية TDOS الممثلة في (الاشكال 18،19،20)

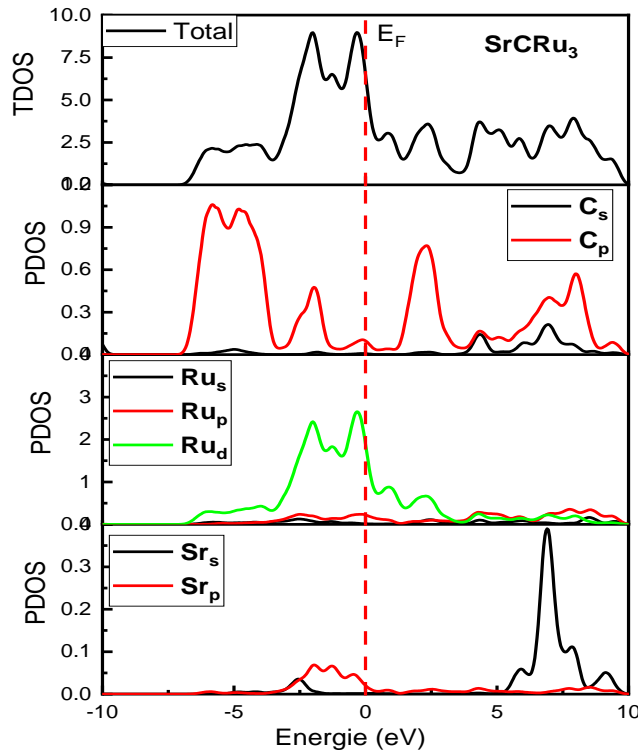
عموما المركبات ليس لها نفس الشكل العام لكثافة الحالات الكلية و هذا راجع إلى وجود ذرات مختلفة و أحجام مختلفة. كما نلاحظ مساهمة المدار Nb<sub>d</sub> بشكل واضح و كبير في المركب SrCNb<sub>3</sub> ، في حين المساهمة الكبرى في المركب SrCPd<sub>3</sub> تكون للعنصر C في المدار C<sub>p</sub>، وفي الأخير نرى أن المركب SrCRu<sub>3</sub> له مساهمة فعالة للعنصر Ru<sub>d</sub> مقارنة ببقية العناصر.



الشكل(19.3): كثافة الحالة الكلية TDOS للمركب  $SrCPd_3$



الشكل(18.3): كثافة الحالة الكلية TDOS للمركب  $SrCNb_3$



الشكل(20.3): كثافة الحالة الكلية TDOS للمركب  $SrCRu_3$

## خاتمة عامة

الهدف من هذه المذكرة هو تقديم دراسة نظرية للخصائص الفيزيائية البنيوية، المرونية والالكترونية للمركبات  $\text{SrCNb}_3$  و  $\text{SrCPd}_3$  و  $\text{SrCRu}_3$  وذلك باستخدام طرق حساب المبادئ الاولية *ab initio* في إطار نظرية الكثافة الدالية وذلك بتطبيق طريقة الموجة المستوية الخطية للكمون الكاذب (PW) المدمجة في برنامج CASTEP، وقد تم الحساب باستخدام تقريب التدرج المعمم GGA ويمكن تلخيص النتائج المتحصل عليها في هذا العمل كالآتي:

- ✓ دراسة تقارب الطاقة الكلية للبلورة بدلالة طاقة القطع وقيم الشبكة ثم تعديل البنية الهندسية للحصول على بنية مستقرة توافق أدنى قيمة للطاقة الكلية.
- ✓ الخصائص البنيوية للحالة الأساسية المحسوبة للمركبات الثلاث هي قيم متقاربة بامتياز مع القيم النظرية المتاحة، حيث كانت جيدة لثابت الشبكة  $a(A^\circ)$ .
- ✓ حساب طاقة استقرار المركبات حيث وجد أن المركب  $\text{SrCNb}_3$  أكثر استقراراً من المركب  $\text{SrCRu}_3$  ثم يليه المركب  $\text{SrCPd}_3$ .
- ✓ المركب  $\text{SrCRu}_3$  هو الأكثر صلابة لأن لديه أكبر قيمة لمعامل الانضغاطية B ومعامل الصلابة E ومعامل القص G مقارنة بالمركبات الأخرى ليليه المركب  $\text{SrCNb}_3$  ثم  $\text{SrCPd}_3$ .
- ✓ حساب المعاملات  $(C_{11}, C_{12}, C_{44})$  حيث تبين أن لهم مقاومة جيدة للضغط تحت فعل الإجهاد المحوري والمركب  $\text{SrCNb}_3$  أكثر مقاومة لهذا الإجهاد من المركبين  $\text{SrCPd}_3$  و  $\text{SrCRu}_3$  ومقاومة المركبات لتشوهات الضغط أعلى من مقاومتها لتشوهات القص.
- ✓ المركبات الثلاث وجدنا انهم مواد معدنية أي مواد موصلة وكذا بالنسبة للحالات الإلكترونية فتم تحديدها عن طريق تحليل كثافة الحالات الإلكترونية الكلية.

## المراجع

- [1] فيزياء الحالة الصلبة، يسرى مصطفى ، دار الاكاديمية للطباعة و النشر ، طرابلس ، 2007.
- [2] حريس سلامة عواد، فيزياء الحالة الصلبة، الطبعة الأولى، المملكة الأردنية الهاشمية، دار أمجد للنشر والتوزيع، 2017.
- [3] مبادئ فيزياء الحالة الصلبة [د.احمد سالم صلاح ""، دار الصفاء للطباعة و النشر، الأردن 2014.
- [4] فيزياء الحالة الصلبة ، د. صبحي سعيد الراوي و اخرون ، جامعة موصل ، بغداد.
- [5] فيزياء الحالة الصلبة و خصائصها، د. يسرى مصطفى ، أحمد الغامدي ، دار النشر العلمي جامعة أم القرى الملك عبد العزيز.
- [6] حيود الأشعة السينية في البنية البورية ، نور الهدى مهدي ، ، مذكرة تخرج لنيل درجة بكالوريوس ، جامعة سبها ، ليبيا ، 2015/2016.
- [7] منار حسن أمير خوجة ، اصطناع و دراسة الخواص الفيزيائية للبيروفسكيت المنتمي لسلسلة رادلسدن و بوبير ، د.احمد كلزية ، Tishreen University Journal for Research and Scientific Studies vol 20
- [7] دراسة بعض الخصائص الفيزيائية لمركب  $CaFeO_{2.5}$  باستخدام نظرية الدالة الوظيفية للكثافة ، صفاء ميساء ، ماستر اكايمي ، جامعة حمه لخضر ، الوادي ، 2019/2020.
- [8] دراسة تأثير التطعيم على الخواص البنيوية لمركب  $La_{0.8}(Ca_{1-X}Gd_X)_{0.2}MnO_3$  ، دركي منال ، ماستر اكايمي ، جامعة حمه لخضر ، الوادي ، 2022/2021.
- [9] دراسة الخصائص الفيزيائية لمركب البيروفسكيت  $KMgF_3$  ، بوشمبة سميرة مباركة، ماستر اكايمي ، جامعة محمد بوضياف - المسيلة ، 2019/2020.
- [10] فيزياء الاجسام الصلبة، د.سردوك فضيلة، محاضرات جامعة تبسة .
- [11] الكيمياء الحرارية، د.عمر بن عبد الله الهزازي، كلية التربية والعلوم الصرفة ، جامعة ديالي.
- [12] استخدام معادلات حالة مختلفة لدراسة نسبة الحجم، معامل المرونة الحجمي وفجوة الطاقة في النانو جرمانيوم تحت الضغط العالي "اسماء فريد عبد اللطيف و عدنان محمد الشيخ، Rafidain Journal of Science، العدد 29.
- [13] COMPRESSIBILITY; ELASTIC CONSTANTS, Francis Birch ; Geological Society of America, volume 97, 1996.
- [14] الجيوفيزياء التطبيقية ، عبد الله بن محمد العمري ، مكتبة الملك فهد الوطنية ، طبعة الأولى ، 2021 .
- [15] دراسة الخصائص البنيوية و المرونية للمركبات الثلاثية باستخدام نظرية الكثافة الدالية  $ScBX_3$  ( $X=Rh, Ni$ ) للمركبين DFT ، لعباشي مربوحة، جندي سعيدة ، مذكرة تخرج لنيل شهادة أستاذ التعليم الثانوي في الفيزياء، المدرسة العليا للأساتذة بوسعادة، 2022/2021.
- [16] دراسة الخصائص البنيوية والالكترونية لمركب ذو أهمية في البصريات غير الخطية، زينات حليلة، مذكرة ماستر، جامعة محمد بوضياف المسيلة، كلية العلوم قسم الفيزياء، (2017).
- [17] ذرة الهيدروجين والذرات الشبيهة لها في معادلة ديرك، شاء الله رجا، مذكرة ماستر، جامعة قاصدي مرياح ورقلة، كلية الرياضيات وعلوم المادة، (2018).
- [18] On the quantum theory of Molecules, M.BORN. R.J.Oppenheimer ,Ann phys,84 ,457(1927) .

- [19] .P.Perdew.J.A Chevary, S.H.Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J.Singh,and C.Filhais ,phys .Rev.B46,6671(1992) .
- [20] Thèse de Doctorat ,A.MEZIANI, Université Badji Mokhtar Annaba(2012).
- [21] Proc.Cambridge philosk ,D.R.Hartree, Soc,24,89(1928).
- [22] the calculation of atomic structures ,D.R.Hartree,John Wiley and Sons,New York. P376,(1957).
- [23] V.Fock,Z.physih, 61,126(1930).
- [24] Nonlinear LiB III C YI 2crystals for mid-IR and far-IR: Novel aspects in crystal growth," L. Isaenko and I. Vasilyeva, Journal of crystal Growth,vol.310pp. 1954-1960, 2008.
- [25] Synthesis and Structures of New Ternary Aluminum Chalcogenides:LiAlSe<sub>2</sub>, $\alpha$ -LiAlTe<sub>2</sub>,and  $\beta$ -LiAlTe<sub>2</sub>,"Inorganic Chemistry J. Kim and T. Hughbanks,vol. 39, pp. 3092-3097 , 2000.
- [26] "Synthesis and Structures of Ternary Chalcogenides of Aluminum and Gallium with Stacking Faults:KMQ 2 (M= Al, Ga; Q = Se, Te) ", J. Kim and T. Hughbanks, Journal of solid state chemistry, vol. 149,pp. 242-251 , 2000
- [27] V.Fock,Z.phys.61, 126(1930).
- [28] دراسة الخصائص المغناطيسية بواسطة المبادئ الأولية . عميرات مسعودة. جامعة ورقلة 2015.
- [29] دراسة الخصائص البنوية و الإلكترونية لمركب ذو أهمية في البصريات غير الخطية، مذكرة ماستر أكاديمي، جامعة محمد بوضياف المسيلة.
- [30]phys. H.J.Monkhorst.J.D.Pac k.,Rev B 13 (1976)5188.
- [31] Proc.Nat.Sci.USAF.D.Murnaghan. 30(1944)244.
- [32] Ab-Initio Study of the Structural, Electronic, Elastic and Thermodynamic Properties of Sc<sub>3</sub>XB (X=Sn, Al, Hf). A. Benamer, Y. Medkour, S. Sâad Essaoud, S. Chaddadi, and A. Roumili,Solid State Commun. 331, 114305 (2021).
- [33] , Density functional theory and the family of (L) APW-methods:a step -by-step introduction, S.cottenier, 6august(2004).
- [34] دراسة بنوية ومطيافية لمركب ثنائي كلورو ميثيل انيلين باستخدام نظرية الدالية الوظيفية للكثافة، مروة رزاق زواوي، ماستر اكاديمي، جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي، ص12.(2019).
- [35] دراسة الخصائص المرنة لسيراميك مركب نتريد البورون BN بنظرية دالية الكثافة، مذكرة ماستر اكاديمي، العمري وردة، جامعة قاصدي مرياح ورقلة، ص17.(2015).
- [36] الخصائص البنوية و الإلكترونية لبعض مركبات هسلر، عبد المجيد اعمر، مذكرة ماستر، جامعة محمد خيضر بسكرة، ص19.(2020).
- [37] دراسة الخصائص المرنة لسيراميك مركب نتريد البورون BN بنظرية دالية الكثافة، العمري وردة، مذكرة ماستر اكاديمي، جامعة قاصدي مرياح ورقلة، ص16.(2015).

- [38] Payne, M.C, et Al, Iterative minimization technique for ab initio total. energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. Reviews of modern physics, 1992, 64(4):p.1045.
- [39] First principle study of structural, elastic and electronic properties of  $APt_3$  (A = Mg, Sc, Y and Zr). Philos. : A . Benamer, A . Roumili, Y. Medkour, Z. Charifi. Mag. 2018;98(5):408.
- [40] P.J.D Lindan, M.J.Probert,C. J.Pickard, P.J.Hasnip, S.J.clark and M. C.Payne, M.D.Segall, J.Phys.Cond.Matter.2002,14,2717.
- [41] Wave mechanics applied to semiconductor heterostructures, Gerald Bastard,Les éditions de physique, paris, (1998).
- [42]cmt.dur.ac.uk/sjc/thesis-dlg/node39.html.
- [43]I.Sosnows.ka,W.Schafer,W.Kockelmann,K.H.Andersen,andI.O.Troyanchuk. Crystalstructure, and spiral magnetic ordering of bifeo3 doped with manganese.Appl. Phys. A:Mater.Sci.Proc, 74:s1040, 2002.
- [44] The Wave mechanics of an atom With a non-Coulomb central field. Hartree, D.R. part 1. Theory and methods . in Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society.1928.Cambridge Univ Press.
- [45] Proceedings of the National Acadmy of Sciences . F.Murnaghan. 30(1944)244 .
- [46] دراسة الخصائص الفيزيائية للمركبين (XAs (X=B, Al) في إطار نظرية دالية الكثافة (DFT)، رباحي و داد، مفتاح رفيدة، المدرسة العليا للأساتذة بالأغواط، 2018.

## المخلص

قمنا في العمل بدراسة الخواص الهيكلية (البنوية) والمرونية والإلكترونية لمركبات البيروفسكيت العكسي ( $SrCX_3$  ( $X= Nb, Pd, Ru$ ) (Antipérovskite) ، وذلك بتطبيق طريقة الموجة المستوية الخطية للكوم الكاذب (PW) كما استخدمنا تقريب التدرج المعمم (GGA) لكوم التبادل والارتباط. تم حساب ثوابت توازن الشبكة (بارميتر) ومعامل الانضغاط الحجمي ومشتق الضغط الخاص به، ومقارنتها مع النتائج التجريبية والنظرية المتوفرة. حيث وجد هناك توافق بين الخصائص البنوية للمكعب مع النتائج النظرية. كما توقعنا أيضا تقاربا كبيرا عند حساب الثوابت المرونية، منها معامل يونج (E) معامل القص (G) و معامل الانضغاطية (B). كما تم ايضا تحليل مساهمة النطاقات لعصابات الطاقة المختلفة ومنحنيات الكثافة للحالات الكلية و الجزئية.

**الكلمات المفتاحية:** الخواص الفيزيائية، مركب بيروفسكيت عكسي،  $SrCX_3$  ( $X= Nb, Pd, Ru$ )، تقريب التدرج المعمم GGA.

## Resumé

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurales, élastiques et électroniques des composés antipérovskites  $SrCX_3$  ( $X= Nb, Pd, Ru$ ) en appliquant la méthode des ondes planes (PW) dans le cadre de la théorie fonctionnelle de la densité (DFT). Nous avons également utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA) pour les potentiels d'échange et de corrélation. Les paramètres des mailles, le coefficient de compression et sa dérivée de pression ont été calculés et comparés avec les résultats théoriques disponibles. Il a été constaté qu'il existe un accord entre les propriétés structurales du cube et les résultats théoriques. Il existe également une grande convergence lors du calcul des constantes élastiques, notamment le module d'Young, le module de cisaillement et le module de compressibilité. La contribution des bandes pour les différentes bandes d'énergie et les courbes de la densité états TDOS et PDOS ont également été analysées.

**Mots clés :** propriétés physique, structurales, élastiques, Antipérovskite , $SrCX_3$  ( $X= Nb, Pd, Ru$ ) , approximation du gradient généralisé GGA.