

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



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

كلية: العلوم.  
قسم: الفيزياء.  
رقم: Ph/MAT/06/2023

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالب: سيدعلي فرحاتي

تحت عنوان

استقصاء السلوك شبه الموصل في بعض المواد المغناطيسية

تمت المناقشة يوم 20 / 06 / 2023 أمام اللجنة المكونة من:

رئيسا	جامعة المسيلة	جمال علالي
مشرفا و مقررا	جامعة المسيلة	صابر ساعد السعود
مناقشا	جامعة المسيلة	كتفي محمد الامين

السنة الجامعية: 2023/2022

# شكر و تقدير

الحمد لله الذي أنار لنا طريق العلم و المعرفة و أماننا و وفقنا في

إنجاز هذا العمل

قبل كل شيء اشكر الله عزوجل الذي اعطاني الارادة والصبر والصحة للقيام  
بهذا العمل

أتوجه بجزيل الشكر و التقدير إلى أستاذي و مشرفي على هذا العمل الأستاذ  
"صابر ساعد السعود" على إشرافه و تتبعه المستمر و نصائحه القيمة في  
سبيل إتمام هذه المذكرة

واتقدم بالشكر للأستاذ الفاضل "جمال علالي" على تفضله ترأس اللجنة  
و كذلك أشكر الأستاذ "محمد الأمين كتفي" على قبوله مناقشة هاته المذكرة  
كما أتوجه بجزيل الشكر و الامتنان لكل أساتذتي في قسم الفيزياء وإلى كل  
من أعانني و ساندني في اتمام هذا العمل

# الإهداء

الحمد لله و الصلاة و السلام على حبيبنا محمد عليه أفضل السلام و أزكى التسليم

إلى من كلله الله بالهيبة و الوقار... إلى من علمني العطاء بدون إنتظار...  
إلى من احمل اسمه بكل افتخار ... الى والدي الغالي "احمد" رحمه الله  
واسكنه فسيح جنانه

إلى من حملتني وهنا على وهن ورعتني صغيرا الى والدتي الغالية "نعيمة"  
ادعو الله ان يحفظها وينعم عليها بالصحة والعافية

إلي من اتخذه قدوة لي ذو الاخلاق الحميدة استاذي "صابر سعد السعود"  
ادام الله له الصحة والعافية

إلى اخي الوحيد وسندي "سفيان" واخواتي الثلاث وجميع اهلي

الى جميع اصدقائي وزملائي

# الفهرس

1	مقدمة عامة	
<b>الفصل الاول:</b> <b>الدراسة النظرية لنظام بلوري متعدد الذرات</b>		
5	معادلة شرودينغر	1 .I
6	التقريب الادياباتيكي ليورن-أوبنهايمر Born-Oppenheimer	2.I
7	تقريب هارترى-فوك Hartree-Fock	3 .I
8	نظرية دالية الكثافة DFT	4 .I
9	نظرية هوهنبارغ-كوهان Hohenberg-Kohn	1.4 .I
10	معادلات كوهن – شام وحلولها	2.4 .I
13	تقريب كثافة الموضع LSDA	3.4 .I
13	تقريب التدرج المعمم GGA	4.4 .I
14	تقريب Engel-Vosko	5.4 .I
14	تقريب mBJ	6.4 .I
15	طريقة الأمواج المستوية APW	5 .I
16	طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا للكمون الكامل FP-LAPW	1.5 .I

17	LAPW+LO طريقة	2.5. I
18	شرح برنامج الحساب WEIN2K	6. I
20	قائمة المراجع	7. I

## الفصل الثاني :

### حساب خواص المركبين $SrFeO_3$ و $SrVO_3$

26	مقدمة	1. II
26	تفاصيل الحساب	2. II
28	الخواص البنيوية	3. II
33	الخواص المغناطيسية	4. II
38	الخواص الالكترونية	5. II
38	عصابات الطاقة	1.5. II
39	كثافة الحالات الكلية (TDOS) والجزئية (PDOS)	2.5. II
40	تحليل منحنيات عصابات الطاقة وكثافة الحالات الكلية والجزئية للمركب $SrVO_3$	3.5. II
42	تحليل منحنيات عصابات الطاقة وكثافة الحالات الكلية والجزئية للمركب $SrFeO_3$	4.5. II
46	المراجع	6. II
47	خلاصة عامة	

## قائمة الاشكال

الصفحة	العنوان	الشكل
14	المخطط التكراري لحل معادلة كوهن-شام في اطار نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT) .	الشكل(1.I)
17	تقريب Muffin-Tin .	الشكل(2.I)
21	وظيفة اهم البرمجيات التي يتضمنها برنامج شرح wien2k .	الشكل(3.I)
27	تغيرات الطاقة الكلية للمركبين $SrVO_3$ و $SrFeO_3$ بدلالة تغيرات معامل القطع $K_{point}$ و $R_{mt}K_{max}$	الشكل(1.II)
28	البنية البلورية للمركبين $SrFeO_3$ و $SrVO_3$ (منجزة باستخدام برنامج VESTA).	الشكل(2.II)
30	تغيرات الطاقة الكلية للمركب $SrVO_3$ بدلالة تغيرات حجم الخلية البلورية.	الشكل(3.II)
31	تغيرات الطاقة الكلية للمركب $SrFeO_3$ بدلالة تغيرات حجم الخلية البلورية.	الشكل(4.II)
33	العزم المغناطيسي السبيني والمداري للإلكترون .	الشكل(5.II)
34	أصل السلوك المغناطيسي في الذرات المغناطيسية والامغناطيسية .	الشكل(6.II)
36	تصنيف المواد بحسب حالتها المغناطيسية .	الشكل(7.II)
37	تغيرات العزم المغناطيسي الكلي والجزئي للمركب $SrFeO_3$ بدلالة تغيرات طول ظلع الخلية البلورية باستعمال التقريبين LDA و GGA .	الشكل(8.II)
39	منطقة بريلوين الأولى و النقاط عالية التناظر المستعملة في حساب عصابات الطاقة للمركبين $SrFeO_3$ و $SrVO_3$ المحسوبة باستعمال GGA .	الشكل(9.II)
40	منحنى بنية عصابات الطاقة للمركب $SrVO_3$ المحسوبة باستعمال تقريب mBJ .	الشكل(10.II)
41	توزيع كثافة الحالة الكلية والجزئية للمركب $SrVO_3$ المحسوبة باستعمال التقريب mBJ .	الشكل(11.II)
43	منحنى بنية عصابات الطاقة للمركب $SrFeO_3$ في كلا حالتي السبين المحسوبة باستعمال التقريب mBJ .	الشكل(12.II)
44	كثافة الحالة الكلية والجزئية $SrFeO_3$ المحسوبة باستعمال التقريب mBJ في حالة سبين الى الاسفل (Spin Down) وسبين الى الاعلى (Spin up)	الشكل(13.II)

## قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	الجدول
32	المحسوبة باستخدام التقريبين LDA و GGA قيم الخواص البنيوية للمركب $SrVO_3$	الجدول (1.II)
32	المحسوبة باستخدام التقريبين GGA و LDA قيم الخواص البنيوية للمركب $SrFeO_3$	الجدول (2.II)

# مقدمة عامة

## 1- مقدمة عامة

لعبت البرمجيات الحديثة المستعملة في الحساب الأولي لدراسة المواد الصلبة دورا كبيرا في تقدم الأبحاث المعاصرة، لا سيما تلك التي تهتم بالطاقات البديلة، الكواشف الإلكترونية، المحولات الطاقوية والأنظمة الإلكترونية. تركز هاته البرمجيات على أسس نظرية (ميكانيك الكم) ورياضية (لدوال الموجية والتوافقية) مدمجة و مترجمة بشكل خوارزميات مكتوبة بلغة الفورتران (Fortran) او البايثون (python) وتسهم في تخطي عديد العقبات التي يمكن ان تواجه البحث التجريبي كعامل الوقت، التكلفة وكذا التحكم في بعض العوامل المؤثرات التي تخضع لها المواد الصلبة كالضغط ودرجة الحرارة. كما ان هاته البرمجيات تخضع لتحديثات مستمرة نتيجة لتحسين طرق حل بعض المعادلات بها أو اقام متغيرات جديدة من شأنها أن تؤثر على النتائج.

أهم المحاور التي تم فيها استغلال البرمجيات الحديثة هو البحث عن موارد جديدة للطاقة بعيدا عن قطاع المحروقات كتحويل الطاقة الضوئية الى الطاقة كهربائية كالألواح الشمسية والأنظمة الكهروضوئية [1,2]، أو تحويل الطاقوي الحراري-الكهربائي أو الكهربائي-الحراري [3-5] فضلا عن استكشاف خواص المواد من اجل تحديد المجال الأنسب لإستعمالها خصوصا خواصها الالكترونية والمغناطيسية لأستعمالها كمقاومات مغناطيسية [6,7].

عُنت مركبات البيروفيسكيت [8] ذات الصيغة العامة  $ABX_3$  والتي تم اكتشافها أول مرة عام 1839 في جبال الاورال في روسيا [9] باهتمام علمي وصناعي كبيرا لما تميزت به من خصائص فريدة من نوعها كأسئقراريتها العالية، سهولة تصنيعها، اللمعان الضوئي [10-12]، والكهرباء المتولد نتيجة تطبيق الضغوط [13,14]، والمقاومة المغناطيسية. وهو ما مكنها من ان تظفر باستحقاق قوي للاستخدام في التطبيقات البصرية والعدسات وتقاطعات الأنفاق المغناطيسية والتطبيقات الطبية [15,16]. أنجزت عديد التجارب على مركبات البيروفيسكيت من اجل اكتشاف خواصها وكذا اجراء التعديل على هاته الخواص من جهة أخرى. تم التحقيق أيضا في الخواص الفيزيائية عائلات وأنواع كثيرة من هاته المركبات بطرق نظرية عن طريق المحاكاة باستعمال الكمبيوتر حيث تمنح هاته الطريقة سهولة في تجريب تأثير عديد العوامل الخارجية على المواد.

من بين اعمال المنجزة حول مركبات بيروفيسكيت البسيطة نذكر ما تم تناوله في المقال المعنون [17] "Pressure dependence of the electronic, optical, thermoelectric, thermodynamic properties of  $CsVO_3$ : First-principles study" حيث تم خلاله دراسة خواص المركب  $CsVO_3$  تحت تأثير الضغط، وتأكدت الاستقرارية الديناميكية عند الحالة الأساسية من منحنيات تشتت عصابات الفونون، وتبين أيضا ان  $CsVO_3$  عبارة عن مادة شبه موصلة ذات فجوة طاقة مباشرة واسعة تبلغ 3.14 eV تزداد قيمتها مع زيادة الضغط، كما تم التطرق الى خواصه الضوئية، الحرارية والكهروحرارية حيث اتضح ان الموصلية الحرارية للشبكة لهذا المركب عند درجة حرارة الغرفة لا تتجاوز  $0.5 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ ، مما يعزز  $CsVO_3$  كمرشح محتمل للتطبيقات التي تتطلب توصيل حراري شبكي منخفض.

من جهة أخرى تم دراسة المركبين  $AgMgF_3$  و  $KMgF_3$  [18] حيث تم تبين ان للمركب  $KMgF_3$  له سلوك عازل من خلال عرض فجوة نطاق غير مباشرة كبيرة تبلغ 11.33 eV، بينما تم تأكيد السلوك شبه الموصل لـ  $AgMgF_3$  مع فجوة نطاق غير

مباشرة تبلغ  $5.246 \text{ eV}$ . هاته الفجوات الكبيرة في النطاق جعلت منهما مركبين مرشحين محتملين للاستعمال كمواد شفافة للأشعة فوق البنفسجية. أيضًا ، أثبتت الخصائص المرنة والديناميكية ثباتًا ميكانيكيًا وديناميكيًا لكلا المركبين حيث يتم التحقق من قدرتهما على الاستقطاب من خلال حساب شحنة Born الفعالة للذرات المكونة لهما. تم أيضا دراسة الخواص الفيزيائية لثلاث مركبات تنتمي إلى عائلة ثلاث مركبات ( $X\text{BSc}_3$  ( $X = \text{Sn}, \text{Al}, \text{Hf}$ ) وتبين من خلال هاته الدراسة انها مركبات مستقرة ميكانيكيا و ذات ناقلية جيدة بفضل الكترولونات المدار  $d$  للذرة Sc [19]. إضافة الى ذلك ، أعطت نتائج البحث في الخواص البنيوية ، المرورية وكذا الترموديناميكية للمركبين  $\text{BaXCl}_3$  ( $X = \text{Li}, \text{Na}$ ) نتائج جيدة وجد قريبة من النتائج التجريبية [20].

أستندنا في هذا العمل على طرق الحساب الاولي من اجل التحقق من خواص البنيوية والالكترونية والمغناطيسية للمركبين  $\text{SrVO}_3$  و  $\text{SrFeO}_3$  هادفين الى تحديد المجال الأنسب لاستخدامها وكذا فهم سبب امتلاك هذين المركبين لهاته الخواص ومن خلال مقارنة النتائج التي حصلنا عليها للمركبين يمكننا أن ندرك تأثير طبيعة الذرة « B » في مركب بيروفسكيت «  $\text{SrBO}_3$  » على خواصه.

خصنا لهذا العمل فصلين رئيسيين ، تناولنا في الأول تذكيرا نظريا عاما لدراسة لأي نظام بلوري معتمدين على قوانين وأسس ميكانيك الكم المطبقة في دراسة الشبكات البلورية المنتظمة بدءا من معادلة شرودينغر الموجية المستقلة عن الزمن والتي تصف نظام مكون من عدد كبير من الالكترونات والأنوية في حالة حركة وتفاعل فيما بينها ، الى أهم التقريبات المعتمدة لحل هاته المعادلة كتقريب بورن- أوبنهايمر وتقريب هارترى و تقريب هارتي-فوك ونظرية دالية الكثافة « DFT » ، ختاما لعرض أهم التقريبات المعتمدة لتقدير تفاعل التبادل-الارتباط بين الالكترونات ، كما قدمنا شرحا طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا للكمون الكامل FP-LAPW.

في الفصل الثاني قمنا بتطبيق ما تم تناوله في الفصل الأول وهذا باستعمال برنامج wien2k [21] حيث قمنا بحساب بواسطة كلا التقريبين LDA [22] و GGA [23] الخواص البنيوية وحددنا خلالها بعض الخواص البنيوية للمركبين  $\text{SrVO}_3$  و  $\text{SrFeO}_3$  في الحالتين الفارومغناطيسية والبارمغناطيسية من اجل تحديد الطور المغناطيسي الأكثر استقرارا للمركبين كما قمنا بحساب ثوابت الخلية، معامل الانضغاطية . كذلك قمنا بدراسة السلوك الالكتروني لكلا المركبين باستعمال تقريب mBJ [24] حيث حددنا قيمة الفجوة الطاقوية لكل منهما وكذا المدارات الالكترونية المساهمة في كل عصابة طاقوية من خلال دراسة منحنيات كثافة الحالة، إضافة الى تحديد نوع الروابط بين الذرات بالاعتماد على منحنيات توزيع كثافة الشحنة في المنطقة البينية .

- [1] L. Hong, H. Yao, Z. Wu, Y. Cui, T. Zhang, Y. Xu, R. Yu, Q. Liao, B. Gao, K. Xian, Eco-compatible solvent-processed organic photovoltaic cells with over 16% efficiency, *Adv. Mater.* 31 (2019) 1903441.
- [2] J. Gong, C. Li, M.R. Wasielewski, Advances in solar energy conversion, *Chem. Soc. Rev.* 48 (2019) 1862–1864.
- [3] Y. Liu, H. Xie, C. Fu, G.J. Snyder, X. Zhao, T. Zhu, Demonstration of a phonon-glass electron-crystal strategy in (Hf, Zr) NiSn half-Heusler thermoelectric materials by alloying, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 22716–22722.
- [4] T. Zhu, C. Fu, H. Xie, Y. Liu, X. Zhao, High efficiency half-Heusler thermoelectric materials for energy harvesting, *Adv. Energy Mater.* 5 (2015) 1500588.
- [5] N. Shutoh, S. Sakurada, Thermoelectric properties of the  $Ti_x(Zr_{0.5}Hf_{0.5})_{1-x}NiSn$  half-Heusler compounds, *J. Alloys Compd.* 389 (2005) 204–208.
- [6] C. Roychoudhuri, Cosmic Ether, possessing electric-tension and magnetic-resistance, is the unified field for physics, *J. Mod. Phys.* 12 (2021) 671–699.
- [7] L.A. Saypulaeva, K.S. Khizriev, N.V. Melnikova, A.V. Tebenkov, A.N. Babushkin, V.S. Zakhvalinskii, A.I. Ril, S.F. Marenkin, M.M. Gadjaliev, Z.S. Pirmagomedov, Electrical Resistance and Magnetoresistance of  $Cd_3As_2$ –30 mol%  $MnAs$  under High Pressures, *Phys. Solid State.* (2021) 1–4.
- [8] J.J. Yoo, S. Wiegold, M.C. Sponseller, M.R. Chua, S.N. Bertram, N.T.P. Hartono, J.S. Tresback, E.C. Hansen, J.-P. Correa-Baena, V. Bulović, An interface stabilized perovskite solar cell with high stabilized efficiency and low voltage loss, *Energy Environ. Sci.* 12 (2019) 2192–2199.
- [9] J.W. Anthony, R.A. Bideaux, K.W. Bladh, M.C. Nichols, *Handbook of Mineralogy, Vol. 2 (Silica, silicates)*, Mineralogical Society of America, Chantilly, VA 20151-1110, USA, 2011.
- [10] F. Zhang, Y. Mao, T.-J. Park, S.S. Wong, Green Synthesis and Property Characterization of Single-Crystalline Perovskite Fluoride Nanorods, *Adv. Funct. Mater.* 18 (2008) 103–112.
- [11] H.B. Bebb, E.W. Williams, *Photoluminescence I: theory*, in: *Semicond. Semimet.*, Elsevier, 1972: pp. 181–320.
- [12] A. Mooradian, Photoluminescence of metals, *Phys. Rev. Lett.* 22 (1969) 185.

- [13] G. Gautschi, Piezoelectric sensors, in: Piezoelectric Sensorics, Springer, 2002: pp. 73–91.
- [14] J.F. Tressler, S. Alkoy, R.E. Newnham, Piezoelectric sensors and sensor materials, *J. Electroceramics*. 2 (1998) 257–272.
- [15] G.D. Brusko, J.P.G. Kolcun, M.Y. Wang, Novel Photoconductive Material Demonstrates Potential for Dose Reduction in X-Ray Imaging, *Neurosurgery*. 82 (2018) N22–N23.
- [16] J.-G. Cheng, J.-S. Zhou, J.B. Goodenough, Lattice effects on ferromagnetism in perovskite ruthenates, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 110 (2013) 13312–13315.
- [17] S. Sâad Essaoud, A. Bouhemadou, S. Maabed, S. Bin-Omran, R. Khenata, Pressure dependence of the electronic, optical, thermoelectric, thermodynamic properties of CsVO<sub>3</sub>: first-principles study, *Philos. Mag.* (2022) 1–25.  
<https://doi.org/10.1080/14786435.2022.2057611>.
- [18] S. Sâad Essaoud, S. Al Azar, A.A. Mousa, R.S. Masharfe, Characterization of structural, dynamic, optoelectronic, thermodynamic, mechanical and thermoelectric properties of AMgF<sub>3</sub> (A= K or Ag) Fluoro-perovskites compounds, *Phys. Scr.* (2023).
- [19] A. Benamer, Y. Medkour, S.S. Essaoud, S. Chaddadi, A. Roumili, Ab-initio study of the structural, electronic, elastic and thermodynamic properties of Sc<sub>3</sub>XB (X= Sn, Al, Hf), *Solid State Commun.* 331 (2021) 114305.
- [20] Structural, elastic, and thermodynamic properties of BaXCl<sub>3</sub> (X = Li, Na) perovskites under pressure effect: ab initio exploration - IOPscience, (n.d).  
<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1402-4896/acd3c4/meta> (accessed May 25, 2023).
- [21] P. Blaha, K. Schwarz, F. Tran, R. Laskowski, G.K. Madsen, L.D. Marks, WIEN2k: An APW+ lo program for calculating the properties of solids, *J. Chem. Phys.* 152 (2020) 074101.
- [22] W. Kohn, L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133–A1138. <https://doi.org/10.1103/physrev.140.a1133>.
- [23] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces, *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008) 136406.
- [24] A.D. Becke, E.R. Johnson, A simple effective potential for exchange, American Institute of Physics, 2006.

# الفصل الأول

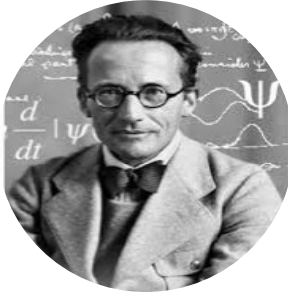
## الفصل الأول:

### الأساس النظري لدراسة الأنظمة البلورية المنتظمة بشكل دوري

- 1- معادلة شرودينغر: ..... 6
- 2- التقريب الادياباتيكى لبورن-أوبنهايمر **Born-Oppenheimer** ..... 7
- 3- تقريب هارترى-فوك **Hartree-Fock** : ..... 8
- 4- نظرية دالية الكثافة **DFT** : ..... 10
- 1-4 نظرية هوهانبارغ-كوهان **hohenberg-Kohn** ..... 9
- 2-4 معادلات كوهن – شام وحلولها ..... 10
- 3-4 تقريب كثافة الموضع **LSDA** : ..... 15
- 4-4 تقريب التدرج المعمم **GGA** : ..... 15
- 5-4 تقريب **Engel-Vosko** : ..... 15
- 6-4 تقريب **mBJ** : ..... 14
- 5- طريقة الأمواج المستوية **APW** ..... 15
- 1-5 طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا للكمون الكامل **FP-LAPW** ..... 16
- 2-5 طريقة **LAPW+Lo** ..... 20
- 6- شرح برنامج الحساب **WEIN2K** ..... 18
- 7- قائمة المراجع : ..... 22

المواد الصلبة ما هي الا مجموعة من الذرات او الجزئيات تتموضع بشكل متناسق وتنظيم معين متكرر بشكل دوري في هيئة شبكة بلورية، حيث يؤثر الطريقة التي تترتب بها هاته الذرات على عديد الخواص في المواد. بحسب نمط تموضع الذرات او الجزئيات المكونة للمادة يمكن ان تصنف المواد الصلبة الى مواد بلورية ومواد لا بلورية، فالمواد البلورية تتألف من مجموعة من الذرات المنتظمة وفق ترتيب معين ، أما اللابلورية فهي مواد صلبة يكون توزيع الذرات بها عشوائيا وغير منتظم. يتم دراسة المواد البلورية اعتمادا على أسس الميكانيك الكوانتي والتي تسمح بتحديد الطاقات الحركية والتفاعلات بين جملة الالكترونات والانوية وكذا الدوال الموجية التي تصف هاته الجسيمات بشكل يمكن من تفسير كل الظواهر الحاصلة على مستوى المجهرى والعياني داخل المواد. سنقوم في هذا الجزء بتسليط الضوء على كيفية دراسة المركبات البلورية بشكل نظري حيث نتطرق الى المعادلة الأكثر شهرة في دراسة البلورات وكذا معظم التقريبات والتسهيلات التي تساهم في حلها.

### 1- معادلة شرودينغر:



يعد العالم الفيزيائي النمساوي Erwin Schrodinger أول من فتح المجال لوصف ودراسة الانظمة التي تحتوي عدد كبير من الجسيمات الميكروسكوبية [1] وذلك سنة 1926 حيث إقترح وصفا رياضيا على أساس ميكانيك الكم في شكل معادلة تفاضلية جزئية. اعتمد شرودينغر في انشاءه هاته المعادلة على أفكار عدد من العلماء مثل "بلانك" ، "اينشتاين" ، "هايزنبرغ" و" دي برولي" هاته المعادلة تعبر عن الحالة الكوانتية اللحظية

للنظام المكون من عدد من الالكترونات والانوية المتحركة والتي تتبادل تأثيرات فيما بينها من خلال دالتها الموجية التي تحمل كل المعلومات عن النظام المدروس [2-4]. تمكن الباحثون من خلال هاته المعادلة من تغيير بعض المفاهيم في الفيزياء كما مكنت من شرح طيف الهيدروجين و تحدد مستويات الطاقة المسموح بها، وتحديد مناطق الفراغ حول النواة التي يحتمل أن تتواجد فيه الإلكترونات بشكل كبير وتُعتبر المعادلة الأساسية لعلم الظواهر دون المجهرية المعروفة بميكانيكا الكم وتعطى عبارتها بالعلاقة ادناه :

$$H\Psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i) = E\Psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i)$$

حيث :

$H$  : هاملتوني النظام المكون من  $N$  جسيم

$\Psi$  : الدالة الموجية تتعلق بكل إحداثيات الجسيمات.

$E$  : القيم الذاتية الموافقة.

يتعلق هاملتوني النظام بالطاقة الحركية وطاقات التفاعل لكل من الالكترونات والانوية حيث تعطى عبارة مؤثر الهاملتوني الكلي لنظام  $H$  بالشكل التالي :

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN}$$

حيث:

$$T_e = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_i} (\nabla_i)^2$$

الطاقة الحركية للإلكترونات.

$$T_N = \sum_\alpha \frac{p_\alpha^2}{2M_\alpha} = \sum_\alpha -\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} (\nabla_\alpha)^2$$

الطاقة الحركية للأيونات.

$$V_{ee} = \sum_{i,j \neq i} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{2} \left( \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right)$$

طاقة تفاعل إلكترون - إلكترون.

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

طاقة الكامنة للتفاعل إلكترون - نواة.

$$V_{NN} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} -\frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|}$$

طاقة الكامنة لتفاعل نواة - نواة.

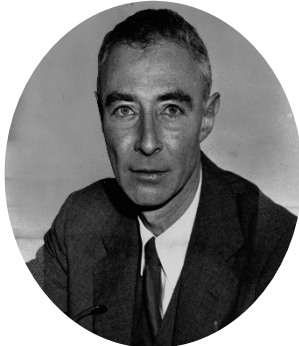
يمثل الرمزين  $i, j$  عبارة عن معاملات خاصة بالإلكترونات، بينما تمثل الرموز  $\alpha$  و  $\beta$  معاملات خاصة بالأنوية،  $m_i$  و  $M_\alpha$  كتل الإلكترونات و كتل الأنوية.

$|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|$  هي المسافة بين النواتين  $\alpha$  و  $\beta$ .

$|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|$  هي المسافة بين النواة  $\alpha$  والإلكترون  $i$ .

$|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$  هي المسافة بين الإلكترونين  $i$  و  $j$ .

## 2- التقريب الادياباتيكى لبورن-أوبنهايمر Born-Oppenheimer



لتسهيل دراسة الأنظمة البلورية اقترح العالمان ماكس بورن وروبرت أوبنهايمر Born-Oppenheimer [5] في عام 1927 تقريبا مكن من فصل دراسة حركة النوى عن حركة الإلكترونات (استقلالية في الدراسة فك الارتباط بينهما) حيث أن حركة الأنوية ضعيفة جدا أمام حركة الإلكترونات و هذا راجع



لضخامة الفرق بين كتلتي الإلكترون والنواة وبالتالي بالإمكان افتراض أن النواة بالنسبة للإلكترون هي في حالة سكون و بالتالي يمكن إهمال حركة الأنوية و إعتبار طاقة تفاعل نواة - نواة كمقدار ثابت ( $V_{nn} = \text{Constante}$ )

مكن تطبيق تقريب بورن-أوبنهايمر على معادلة شرودينغر من انجاز تقدم معتبر في حل معادلة شرودينغر حيث كانت ابرز نتائجه كالاتي :

ا- إعادة صياغة الدالة الموجية الكلية للنظام  $\Psi(\vec{R}_I^0, \vec{r}_i)$  حيث أصبحت تكتب على شكل جداء بين دالة الموجة

الإلكترونية  $\Psi_e(\vec{R}_I^0, \vec{r}_i)$  ودالة الموجة النووية  $\Psi_n(\vec{R}_I^0, \vec{r}_i)$

$$\Psi(\vec{R}_I^0, \vec{r}_i) = \Psi_n(\vec{R}_I^0) \Psi_e(\vec{R}_I^0, \vec{r}_i)$$

ج- امكانية فصل حركة الإلكترونات عن حركة الانوية وبالتالي تكتب معادلة شرودينغر بعد تطبيق تبسيط بورن

أوبنهايمر على الشكل:

$$\begin{cases} [T_e + V_{ee} + V_{en}] \Psi_e(\vec{R}_I^0, \vec{r}_i) = E_e(\vec{R}_I^0) \Psi_e(\vec{R}_I^0, \vec{r}_i) \\ [T_n + V_{nn} + E_e(\vec{R}_I^0)] \Psi_n(\vec{R}_I^0) = E \Psi_n(\vec{R}_I^0) \end{cases}$$

على الرغم من استخدام تبسيطات بورن-أوبنهايمر لمعادلة شرودينغر، فإن المعادلة لا تزال تشكل تحدياً لحلها نظراً لتعقيد تفاعل الإلكترون - الإلكترون. وبسبب هذا التعقيد، لم يتمكن العلماء حتى الآن من حل المعادلة بالطرق الرياضية المعروفة، ولذلك تلجأ إلى استخدام تقريبات أخرى لحلها

### 3- تقريب هارترى-فوك Hartree-Fock :



بعد تقريب بورن أوبنهايمر لمعادلة شرودينغر قدم العالم هارترى عام 1928 [6-8] تقريبا آخر يعتمد في على مبدأ الجسيمات المستقلة [9,10]، حيث يعتبر كل الإلكترونات متماثلة ومنفصلة عن بعضها البعض. وبالتالي، يتحرك كل إلكترون بشكل مستقل ولا يتفاعل مع الإلكترونات الأخرى داخل الحقل المتوسط الناتج عن تأثير بقية الجسيمات الأخرى. على هذا الأساس تم معالجة التفاعلات بين الإلكترونات في هذا التعديل على أساس شحنات متماثلة، دون الاهتمام بالتفاعلات التنافرية كولومبية أو بحدود الارتباط والتبادل. وبالإضافة إلى



ذلك، فإن دالة الموجة المستخدمة في هذا التعديل لم تأخذ بعين الاعتبار مبدأ الاستثناء لباولي، مما يعني أنها ليست "ضد تناظرية".

تضمن تقريب هارترتي عيوبًا لا يمكن غض الطرف عنها، حيث لم يأخذ بعين الاعتبار سبين الإلكترون ومبدأ الاستثناء لباولي [3,4]. ولكن الإيجابية في هذا التقريب هو تبسيطه لمعادلة شرودينغر، حيث تم تقليل دراسة عدد كبير من الإلكترونات إلى دراسة الإلكترون الواحد. وبموجب هذا التقريب، يمكن تمثيل الهاملتوني الكلي  $H$  للإلكترونات كمجموع الهاملتونيات الخاصة بكل إلكترون  $h_i$ ، وتمثل الدالة الموجية الكلية للنظام الإلكتروني بجداء الدوال الموجية الفردية لكل إلكترون، وفي النهاية يكون الطاقة الكلية للنظام الإلكتروني مجموع الطاقات الفردية للإلكترونات [3,4]. ويمكن تمثيل معادلة الهاملتوني للإلكترون الواحد وفقا لتقريب هارترتي كمايلي:

$$H = \sum_i h_i$$

$$h_i = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i - \sum_I \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I^0|} + \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

في حين الدالة الموجية للنظام الإلكتروني وكذا الطاقة الكلية للنظام فتعطى بالعبارات التالية:

$$\Psi_e = \prod_i \Psi_i$$

$$E_e = \sum_i \varepsilon_i$$



يعد التعديل الذي أدرجه العالم فوك على تقريب هارترتي في عام 1930 [3,4,9,11] خطوة مهمة جدا في حل معادلة شرودينغر لنظام الإلكترونات [12]. يمكن تقريب فوك من الأخذ بعين الاعتبار حد التبادل بين الإلكترونات وهو الأمر الذي أهمله هارترتي سابقاً. وعليه أصبح التفاعل بين الإلكترونات يأخذ بعين الاعتبار حد التفاعل الكولومبي بين الشحن السالبة للإلكترونات [3,4] بالإضافة إلى التبادل. قام فوك بتعويض الدوال السابقة بدوال ضد تناظرية وادخل حالة السبين في معالجته للتفاعلات بين الإلكترونات، واستبدال دالة الموجة السابقة بمحدد سلاتر [12] ويتم تعبير عن هذا المحدد بالعلاقة:

$$\Psi_{HF}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{bmatrix} \Psi_1(\vec{r}_1) & \Psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_N) \\ \Psi_2(\vec{r}_1) & \Psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_N(\vec{r}_1) & \Psi_N(\vec{r}_2) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_N) \end{bmatrix}$$

حيث يمثل المقدار  $\frac{1}{\sqrt{N_e!}}$  معامل التنظيم للدالة الموجية.

على الرغم من النتائج الإيجابية التي حققها تقريب هارترى-فوك، فإنه لا يزال غير قادر على حل مشكلة الارتباط الكمي بين الإلكترونات، الذي يتضمن فعل الكمية. وعلاوة على ذلك، لا تزال معادلة شرودينغر صعبة الحل. ولهذا السبب، بحثت الدراسات التي تلت أعمال هارترى-فوك عن نظرية أكثر بساطة ودقة من ناحية النتائج، والتي هي نظرية دالية الكثافة DFT.

#### 4- نظرية دالية الكثافة DFT :

تسعى نظرية دالية الكثافة الى تأسيس صياغة اكثر تبسيطا لمعادلة شرودينغر للإلكترون باستخدام الكثافة الإلكترونية بدلاً من الدوال الموجية للتعبير على الطاقات الحركية والتفاعلات بين الإلكترونات. تم تطوير نظرية الدالة الوظيفية للكثافة في عام 1927 بواسطة العلماء توماس و فيرمي [13,14]، حيث اعتبرا جملة الإلكترونات كغاز إلكتروني متجانس ومنتظم. وتم الوصول إلى علاقتين رياضيتين تعبران عن كثافة الغاز الإلكتروني المتجانس وطاقته الحركية على التوالي:

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

$$E_c = \frac{3}{5} \left( \frac{h^2}{2m_e} \right) (3 \pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{5}{2}}$$

أسهمت العديد من الاعمال النظرية لديراك [12]، سلاتر [12] هوهنبورغ وكوهن [12] في تقدم نظرية دالية الكثافة تحصيلها على نتائج جد قريبة من الاعمال التجريبية.

#### 4-1 نظرية هوهنبارغ-كوهان Hohenberg-Kohn



أسست نظرية دالية الكثافة على النظريتين الأولى والثانية التي قدمهما العالمان هوهنبرغ وكوهين، حيث تم اعتبار الطاقة الكلية لنظام إلكتروني موجود داخل كمن خارجي  $V(\vec{r})$  كدالة للكثافة الإلكترونية ومن خلال تحديد الكثافة الإلكترونية يمكن معرفة جميع خصائص النظام.



$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V(\vec{r})\rho(\vec{r})dr^3$$

حيث  $F[\rho(\vec{r})]$  هي دالة شاملة للكثافة الإلكترونية للنظام حيث تمثل مساهمات الطاقة الحركية والتفاعلات بين الإلكترونات [3,15] وتعطى بالعلاقة:

$$F[\rho] = T[\rho] + U[\rho]$$

بالنسبة للكُمون الخارجي المتولد بفعل تأثير الأنوية فيعطى بالعلاقة :

$$V_{ext}(\vec{r}_i) = - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}}$$

أما النظرية الثانية فهي تحدد شرط الحصول على الطاقة الكلية للحالة الأساسية للنظام الإلكتروني بالعثور على الكثافة الإلكترونية الموافقة التي تجعل دالية الكثافة تتخذ قيمتها الدنيا.

$$E(\rho_0(\vec{r})) \leq E[\rho(\vec{r})]$$

$$E(\rho_0) = \text{Min} E(\rho) \lim_{\rho \rightarrow N} \langle \Psi | \hat{T} + \sum_i V_{ext} + V_{ee} | \Psi \rangle$$

للحصول على الكثافة الإلكترونية الموافقة للحالة الأساسية نطبق مبدأ التغيرات [16] الذي يعبر عن تفاضل الطاقة الكلية بدلالة الكثافة الإلكترونية والمعطاة بالعلاقة الرياضية بدلالة كل من الدالة الشاملة  $F[\rho(\vec{r})]$  والكُمون الخارجي  $V(r)$  [3]:

$$\frac{dF[\rho(r)]}{d\rho(r)} + V(r) = 0$$

#### 2-4 معادلات كوهن - شام وحلولها



بعد معالجة نظام إلكتروني للإلكترونات المتحركة والتفاعلية أمراً صعباً من الناحية الرياضية بسبب صعوبة وصف كل من الطاقة الحركية والتفاعلات إلكترون - إلكترون بدلالة الكثافة الإلكترونية . لحل هذه المشكلة، قام العالمان كوهن وشام [17] عام 1965 بتطوير فكرة تتمثل في استخدام نظام إلكتروني خيالي يفترض فيه ان يكون سلوك الإلكترونات مستقلاً وغير متفاعل مع بعضها البعض، ويتأثر فقط بكُمون فعال



(كُمون كوهن- شام) الذي يضم الكُمون الخارجي الناتج عن تأثير الأنوية إضافة إلى الكُمون المفعل بتأثير بقية الإلكترونات على هذا الإلكترون [3]. تكون عبارة الطاقة الحركية للنظام الخيالي هي الطاقة الحركية للإلكترونات الغير مترابطة مع غيرها من الإلكترونات بينما الطاقة الحركية في النظام الحقيقي «  $T_R$  » هي مجموع الطاقة الحركية للنظام الخيالي «  $T_f$  » وحد تصحيحي يعبر عن تأثير الارتباط «  $T_c$  » على الطاقة الحركية للإلكترونات [3] ولتي يمكن ان تكب بالكل التالي :

$$T_R = T_f + T_c$$

$$T_c = \langle \Psi | T | \Psi \rangle - \langle \varphi | T_s | \varphi \rangle$$

أما فيما يخص التفاعل  $V_{ee}$  بين الإلكترونات في النظام الحقيقي فتم كتابته بالعلاقة التالية [3]:

$$\langle \Psi | V_{ee} | \Psi \rangle = U_H + U_x + U_c$$

حيث تمثل الحدود

$U_H$  : طاقة التنافر الكولومبي بين الإلكترونات ذات الشحنة السالبة او ما يسمى (كمون هارترى)

$U_x$  : طاقة التبادل بين الإلكترونات التي لها نفس السبين.

$U_c$  : طاقة الارتباط بين الإلكترونات.

ببساطة تصاغ معادلة كوهن-شام للنظام الإلكتروني بدلالة كل من الطاقة الحركية للإلكترون : طاقة الكمون

الخارجي ، تفاعل هارترى وطاقة التبادل-الارتباط حيث تمثل الحدود:

•  $T_s[\rho]$  الطاقة الحركية للإلكترون في النظام الخيالي

$$T_s[\rho] = \left\langle \varphi_i \left| -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \right| \varphi_i \right\rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \int \varphi_i \nabla^2 \varphi_i^* dr_i$$

•  $V_{NE}[\rho]$  الكمون الخارجي المتولد عن تأثير الأنوية (التفاعل الأنوية-إلكترون)

$$V_{NE}[\rho] = - \int \sum_{I,i} \frac{Z_I \rho(\vec{r})}{|\vec{R}_I - \vec{r}|} dr$$

•  $U_H[\rho]$  تفاعل هارترى (تفاعل كولومبي بين الإلكترونات)

$$U[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dr dr'$$

•  $E_{xc}[\rho]$  طاقة التبادل-الارتباط وهي عبارة عن مجموع حدي الارتباط والتبادل وليس لهاته الطاقة

عبارة رياضية دقيقة انما يتم تقديرها عن طريق تقريبات

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho]$$

وبالتالي فمعادلة كوهن شام تكتب كمايلي [18-20]:

$$H_{KS} \varphi_i(\vec{r}) = [T_s[\rho] + V_{KS}(\vec{r})] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon^{KS} \varphi_i(\vec{r})$$

$$V_{KS}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r})$$

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{NE}[\rho] + U_H[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

يتطلب حل معادلة كوهن-شام إيجاد العبارات التحليلية أو التقديرية لجميع حدود الكمون الفعال لكوهن- شام  $V_{KS}(\vec{r})$

بما في ذلك حد التبادل-الارتباط الكموني  $E_{xc}[\rho]$ . تجدر الإشارة إلى ان حد التبادل-الارتباط الكموني لا يوجد له صيغة

رياضية معروفة، ولكن يمكن تقديره باستخدام التقريبات المعتادة بالإضافة إلى ذلك، يجب العثور على الدوال الموجية التي تمثل حلولاً لمعادلة كوهن-شام والتي يتم تمثيلها بالعلاقة [3]

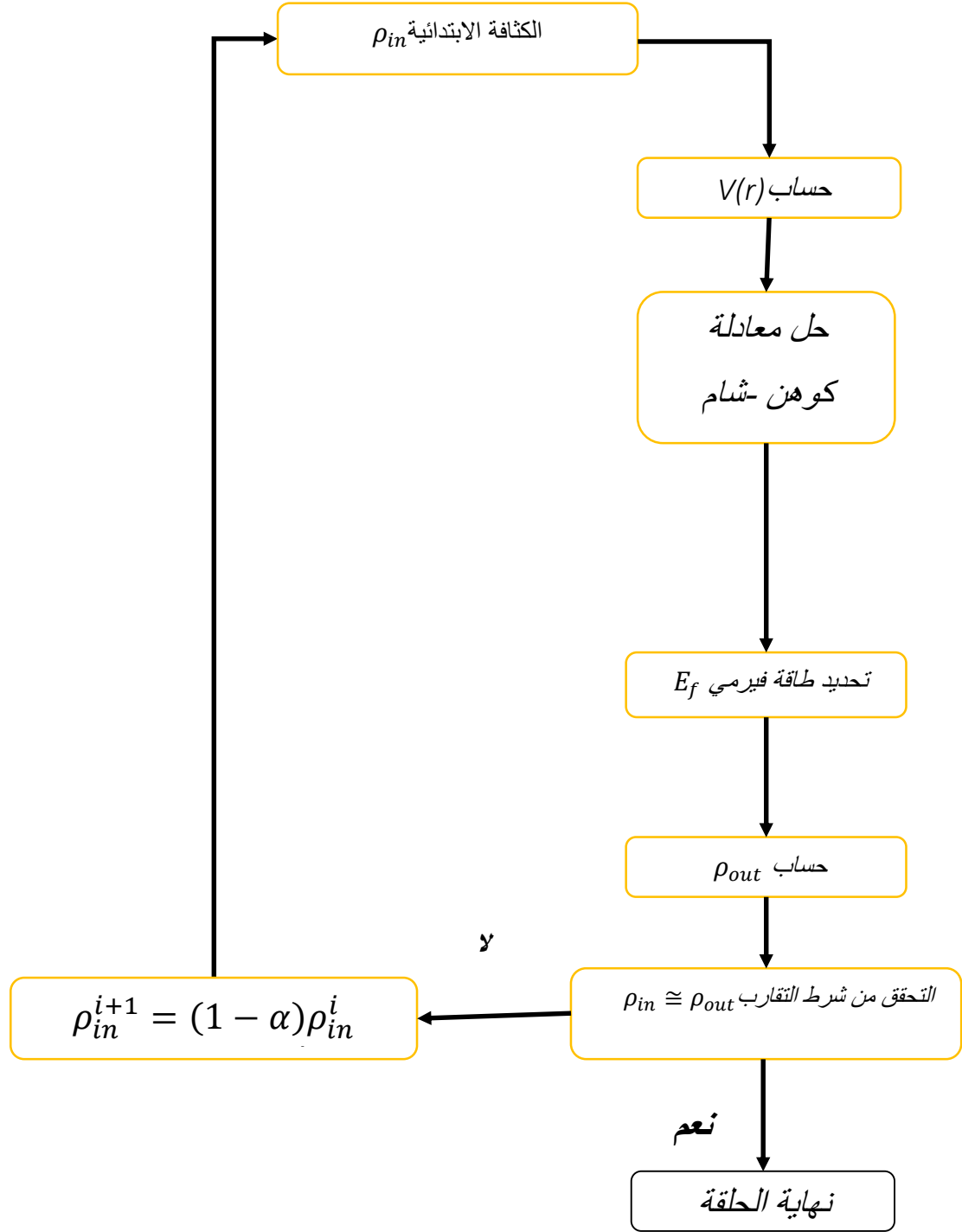
$$\varphi_{KS}(\vec{r}) = \sum_j C_{ij} \varphi_j(\vec{r})$$

حيث  $C_{ij}$  تمثل معاملات النشر لدالة الموجة و  $\varphi_j$  هي دوال موجية. بعد تبسيط هاته العلاقتان، وبالتعويض في معادلة كوهن-شام نحصل على:

$$\begin{aligned} \sum_j C_{ij} H_{KS} |\varphi_j\rangle &= \sum_j C_{ij} \varepsilon_{KS} |\varphi_j\rangle \\ \langle \varphi_k | \sum_j C_{ij} H_{KS} |\varphi_j\rangle &= \langle \varphi_k | \sum_j C_{ij} \varepsilon_{KS} |\varphi_j\rangle \\ \sum_j ((\langle \varphi_k | H_{KS} | \varphi_j \rangle - \varepsilon_{KS} \langle \varphi_k | \varphi_j \rangle) C_{ij} &= 0 \end{aligned}$$

وبالتالي يتم حل معادلة كوهن-شام من خلال إيجاد المعاملات  $C_{ij}$

يتم حل معادلة كوهن شام اعتمادا على برمجيات وخوارزميات وفقا لحلقات تكرارية تخضع لشروط التقارب وهي موضحة في الشكل (1.I) ، حيث تباشر الحلقة التكرارية انطلاقا من كثافة ابتدائية  $\rho_{in}$  وبعد اكمال الحلقة التكرارية الأولى بتنفيذه لخوارزميات وهذا لحل معادلة كوهن-شام ، يتم حساب الكثافة الجديدة  $\rho_{out}$  ثم يجرى اختبار لشروط التقارب فإذا تحقق الشرط يتوقف الحساب أما إذا لم يتحقق شرط التقارب فسنكرر الحلقة مرة أخرى بعد مزج كثافتي الإلكترونيتين لمرحلتين متتاليتين  $\rho_{in}$  و  $\rho_{out}$ .



الشكل (1.1): المخطط التكراري لحل معادلة كوهن-شام في إطار نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT).

### 3-4 تقريب كثافة الموضع المعتمد على حالة السبين : LSDA

الخطوة الأولى الأكثر أهمية في حل معادلة كوهن-شام هو معرفة بالعبارة التحليلية الرياضية لطاقة الارتباط التبادلي بين الإلكترونات، لهذا الغرض تم استخدام أساليب تقريبية واسعة الانتشار. يعتبر تقريب كثافة الموضع المعتمد على حالة السبين LSDA هو التقريب الأبسط المستخدم على نطاق واسع هو ما يسمى وهو التقريب الذي تقدم به كل من العالمين كوهن شام سنة 1964 [21] لعبارة طاقة الارتباط التبادلي وكذا الكمون الموافق لها بدلالة الكثافة الإلكترونية على النحو التالي:

$$E_{XC}^{LSDA} = \int \rho(\vec{r}) E_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r}$$

$$V_{xc} = \frac{dE_{XC}^{LSDA}[\rho]}{d\rho} = \varepsilon_{XC}^{LDA} + \rho(\vec{r}) \frac{d\varepsilon_{XC}^{LDA}}{d\rho}$$

عند النظر إلى حالة السبين، سواء كانت إلى الأعلى أو الأسفل، فإن الكثافة الإلكترونية الكلية تكون مساوية لمجموع كثافتي الإلكترونيتين  $\rho(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r})$  ويصبح لدينا معادلتين حل معادلة كوهن شام تبعاً لكل حالة سبين [3]:

$$\begin{cases} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}^{\uparrow}(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_{KS}^{\uparrow} \varphi_i(\vec{r}) \\ \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}^{\downarrow}(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_{KS}^{\downarrow} \varphi_i(\vec{r}) \end{cases}$$

بينما تعطى عبارة الكمون الفعال تعطى عبارته كمايلي [3]:

$$\begin{cases} V_{\text{eff}}^{\uparrow}(\vec{r}) = V_{\text{ext}} + V_{\text{xc}}^{\uparrow} = V_{\text{ext}} + \frac{d\varepsilon_{XC}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]}{d\rho_{\uparrow}(\vec{r})} \\ V_{\text{eff}}^{\downarrow}(\vec{r}) = V_{\text{ext}} + V_{\text{xc}}^{\downarrow} = V_{\text{ext}} + \frac{d\varepsilon_{XC}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]}{d\rho_{\downarrow}(\vec{r})} \end{cases}$$

### 4-4 تقريب التدرج المعمم : GGA

يعتبر التقريب السابق أن الكثافة الإلكترونية موزعة بانتظام، مما يجعل كثافتها متجانسة، ولكن هذا التقريب يعطي نتائج بعيدة نوعاً ما عن النتائج التجريبية في العديد من الحالات. لذلك، تم اقتراح تقريب جديد حيث يعتبر أن الكثافة الإلكترونية الموضعية غير متجانسة، وتختلف من موضع لآخر في النظام الإلكتروني. تم تعديل الفكرة السابقة بما يتضمن الاعتبار أن الطاقة الكلية للنظام الإلكتروني تعتمد على الكثافة الإلكترونية وتختلف بتدرجات مختلفة، ويمكن تمثيلها بالعلاقة المعبرة عنها رياضياً. تميز التقريب السابق في دراسة النظم الإلكترونية باعتبار الكثافة الإلكترونية بأنها موزعة بانتظام، ولكن هذا الاعتبار

غير صحيح في المواد المغناطيسية، حيث يتم احتساب التفاعلات بين الإلكترونات بالنظر إلى الشحنة وحالة السبين في آن واحد. وقد أدى ذلك إلى تطوير تقريب جديد، حيث تم اعتبار الكثافة الإلكترونية الموضعية غير متجانسة وتم تدرج الطاقة الكلية للنظام الإلكتروني بناءً على التغير في الكثافة الإلكترونية وبالتالي، تعتمد دالة GGA الوظيفية على الكثافة الإلكترونية وتدرجها في نقطة معينة، ويتم تمثيلها بالشكل:

$$E_{xc}^{GGA} = \int dr^3 e_{xc}^{GGA} [\rho(r), \nabla, \rho(r)]$$

#### 5-4 تقريب EVGGA

على الرغم من أن كلا من تقريب LDA و GGA يعطي نتائج جيدة للخصائص الهيكلية، إلا أن كلا التقريبين فشل في حساب فجوات الطاقة في المواد الصلبة والفجوات التي تم الحصول عليها من حسابات بنية النطاق في تقريب الكثافة (LDA) حوالي 40%. مقارنة بالنتائج التجريبية [22]. يرجع هذا النقص إلى حقيقة أن GGA و LDA استخدمتا دوالاً بسيطة في معالجة إمكانية الارتباط التبادلي. في هذه الحالة، من الضروري التفكير في صيغ أخرى لطاقة الارتباط التبادلي عن طريق إضافة تصحيح جديد على مستوى تقريب GGA و LDA الذي يمكن أن يؤدي إلى نتائج جيدة، على الأقل بالنسبة للخصائص الإلكترونية. لتصحيح هذا النقص، قام Vosko و Engel [23] بتعديل التصحيح الذي تم إجراؤه على مصطلح الارتباط، عن طريق مزج الترتيب الثاني للتدرج المعمم مع مصطلح ارتباط Hartree-Fock الدقيق، وأخيراً يحصلان على شكل جديد من العلاج لإمكانية التبادل- ارتباط EV-GGA الذي يتنبأ بفجوات الطاقة بالقرب من النتائج التجريبية.

#### 6-4 تقريب mBJ

طور Becke و Johnson (BJ) صياغة جديدة لوصف كمون التبادل-الارتباط [24] مما يحسن فجوة الطاقة فيما يتعلق بوظائف LDA و GGA، ويمكن صياغتها على النحو التالي:

$$V_{x,\sigma}^{BJ}(r) = V_{x,\sigma}^{BR}(r) + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}}$$

حيث تشير  $\rho_{\sigma}(r)$  إلى كثافة الإلكترون وتمثل  $t_{\sigma}(r)$  كثافة الطاقة الحركية، بينما  $\sigma$  هو السبين.

من جهة أخرى أجرى قام Blaha et al تعديلاً مهماً من تقدير كمون التبادل والارتباط المحسوب بطريقة Becke و Johnson حيث منكمهم الكمون الجديد من تحقيق نتائج اقرب للنتائج التجريبية لأشباه الموصلات من LDA أو GGA بشكل أفضل. يتم إعطاء الكمون mBJ من خلال العبارة التالية:

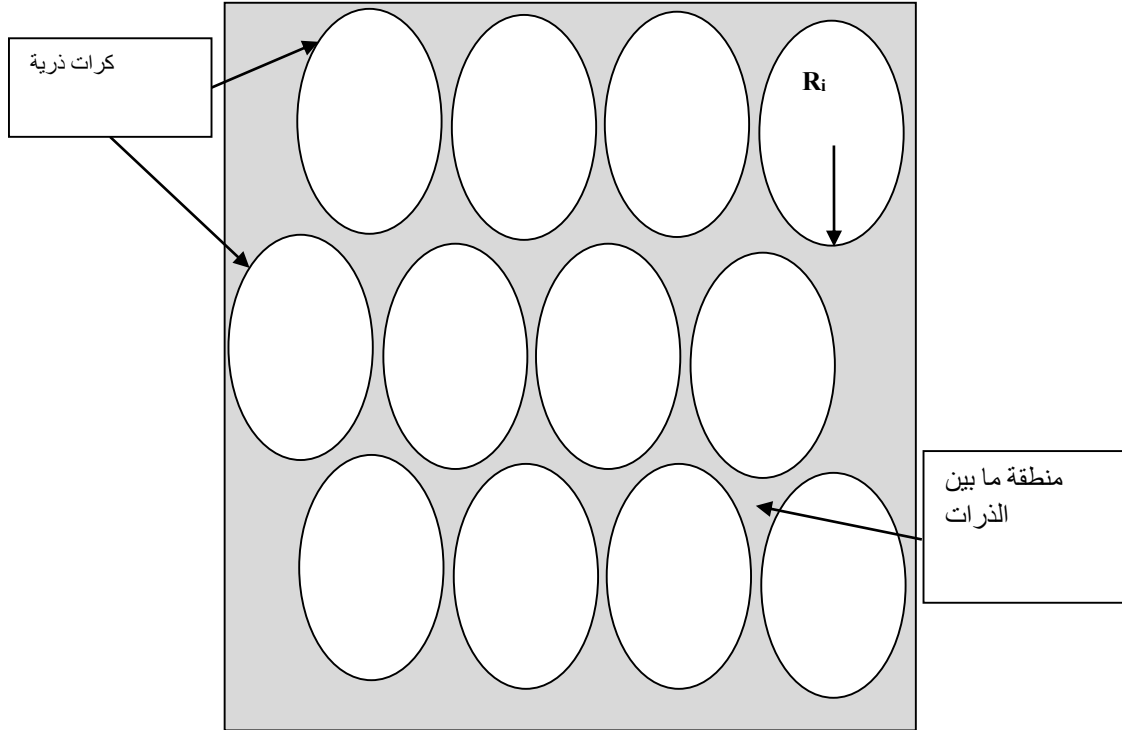
ووفقاً لهذا النموذج تعطى عبارة كثافة الإلكترونات بالعبارة

$$V_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = cV_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}}$$

$$t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_e} \nabla \psi_{i,\sigma}^*(r) \nabla \psi_{i,\sigma}(r) \text{ و } \rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{n_e} |\psi_{i,\sigma}(r)|^2$$

### 5. طريقة الأمواج المستوية APW

بعد تجاوز مشكلة تحديد كمون التبادل-الارتباط لم يبقى لحل معادلة كوهن-شام سوى اختيار الدوال الأمثل وصف حالة الإلكترونات. لهذا الغرض اعتمد العالم سلاتر [12] على تقريب Muffin-Tin [25] حيث قسم الفضاء البلوري إلى قسمين كما هو موضح في الشكل 2.I ، ففي هذا التقريب مثلت الذرات بكرات غير متداخلة أنصاف أقطارها  $R_i$  يتواجد داخلها الإلكترونات القلبية والتي يكون ارتباط الإلكترونات بنواة ذرتها قويا وبين هاته الكرات منطقة بينية تضم الإلكترونات الحرة البعيدة عن انوية ذراتها.



الشكل (2. I) : شرح تقريب Muffin-Tin

يختلف الكمون الذي تتعرض له الإلكترونات المتواجدة داخل الكرات عن الكمون الذي تتعرض له الإلكترونات المتواجدة في المنطقة الفراغية بين الذرات، ويعود ذلك بطبيعة الحال إلى اختلاف القوى التي تؤثر عليهما واختلاف بعدهما عن النواة الموجبة ووفقاً لتقريب سلاتر، يكون الكمون داخل الكرات متناظراً، في حين يكون الكمون في المنطقة الفراغية ثابتاً كما وفقاً للعبارتين التاليتين:

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} V(r) & r \leq R_0 \\ 0 & r > R_0 \end{cases}$$

يختلف وصف الإلكترونات في منطقة داخل الكرات عن تلك الموجودة في المنطقة الفراغية ولهذا تختلف الدوال الموجية الموجودة في المنطقتين. تأخذ الأمواج المستوية شكلها داخل المنطقة الفراغية، في حين تتكون الأمواج داخل الكرات من دوال شعاعية وهرمونية كروية، وذلك وفقاً للمعادلة :

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{-m}^m A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \leq R_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_G e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} & r > R_0 \end{cases}$$

حيث الدوال الشعاعية  $U_l(r)$  هي الحلول المنتظمة لمعادلة شرودينغر [26]

$$\left( -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} V(\vec{r}) \right) r U_l = E_l U_l$$

### 1-5 طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً للكمون الكامل FP-LAPW

تعاني الحسابات المنجزة بالتقريب السابق تطبيق الطريقة السابقة من بطء عمليات الحساب بشكل كبير ، الأمر الذي جعل اندرسون [27] يجري تغييرات تحسينية على طريقة الأمواج المستوية APW [28] بإدخال نشر تايلور لكتابة الدوال الشعاعية  $U_l(r)$  كالآتي:

$$U_l(r, E) = U_l(r, E_l) + (E_l - E) \left. \frac{dU_l(r, E)}{dE} \right|_{E=E_l} + \mathcal{O}(E_l - E)^2$$

وبالتالي تم تعديل عبارة الكمون داخل وخارج كرات Muffin-Tin لتصبح كالآتي :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm}^m V_{lm}(r) Y_{lm} & r \leq R_0 \\ \sum_{lm}^m V_k(r) e^{ikr} & r > R_0 \end{cases}$$

وكذلك الدوال الموجية في داخل الكرات بدلالة الدوال الشعاعية ومشتقاتها. حيث تكتب الدوال الموجية كمايلي [29,30]:

$$\Phi_{\vec{K}+\vec{G}}(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} (A_{lm}U_l(r) + B_{lm}\dot{U}_l(r)) Y_{lm}(r) & r \leq R_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} & r > R_0 \end{cases}$$

حيث  $\vec{K}$  الشعاع الموجي،  $\vec{G}$  شعاع الشبكة العكسية والمعاملين  $A_{lm}$  و  $B_{lm}$ .

$A_{lm}$  معامل مرتبط بالدوال الشعاعية

$$A_{lm} = \frac{4\pi r_0^2 i^L}{\sqrt{\Omega}} Y_{lm}^*(K+G) a_l(K+G)$$

$B_{lm}$  معامل مرتبط بمشتق الدوال الشعاعية

$$B_{lm} = \frac{4\pi r_0^2 i^L}{\sqrt{\Omega}} Y_{lm}^*(K+G) b_l(K+G)$$

تميزت طريقة الأمواج المستوية المتزايدة بنتائج باهرة، مما جعلها تعتبر أفضل الطرق المعتمدة في دراسة المركبات، وخصوصاً أنها تستخدم كمون كامل.

## 2-5- طريقة LAPW+LO

للتغلب على عيب التعامل مع الإلكترونات القريبة نوعاً ما من النواة (إلكترونات تكافؤ الطاقة المنخفضة) في طريقة LAPW، يتم استخدام نافذتين من الطاقة والمعادلات الدنيوية الناتجة يتم حلها بشكل منفصل. يقترح سينغ [31] طريقة LAPW + LO، ويستخدم فئة ثالثة من وظائف الأساس. يتم الإشارة إلى هذه الوظائف المدارات المحلية (LO). هذه الدوال ناتجة عن الجمع الخطي لدالتين شعاعيتين تقابلان طاقتان مختلفتان ومن المشتق فيما يتعلق بطاقة إحدى هذه الوظائف. الوظيفة الذاتية لها الشكل التالي:

$$\phi(\vec{r}) = \sum_{lm} [A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})] Y_{lm}(r) \quad r < R_0$$

يث تكون المعاملات  $C_{lm}$  من نفس طبيعة المعاملين  $A_{lm}$  و  $B_{lm}$  المحددين سابقاً.

## طريقة اختيار $E_l$ et $R_{MT}$

لتجنب خطر الخلط بين الحالات شبه الأساسية وحالات التكافؤ بسبب عدم التعامد لبعض الحالات الأساسية، تتطلب طريقة FP-LAPW اختياراً جيداً لـ  $E_l$  وبالتالي فإننا مضطرون لتغيير القيمة  $E_l$  في كل مرة.

لسوء الحظ ، لا يتوفر هذا الحل في جميع الحالات ، لذلك نأخذ نصف قطر كروي مناسب (عندما نأخذ نصف قطر كرة MT صغير ، لا يكون هذا الاختيار ممكناً لأنه لا يمكن وصف ذرة قريبة جداً من النواة. وبالمثل إذا نأخذ نصف قطر كبير من الكرة MT الدالة الموجية ليست كافية لوصف المنطقة بعيداً عن النواة). لذلك للحصول على حسابات دقيقة ونتائج جيدة للبنية الإلكترونية ، من الضروري ضبط القيمة  $R_{MT} * K_{max}$  التي تتراوح عملياً بين  $(7 < R_{MT} * K_{max} < 9)$ .

## 6- شرح برنامج الحساب WEIN2K

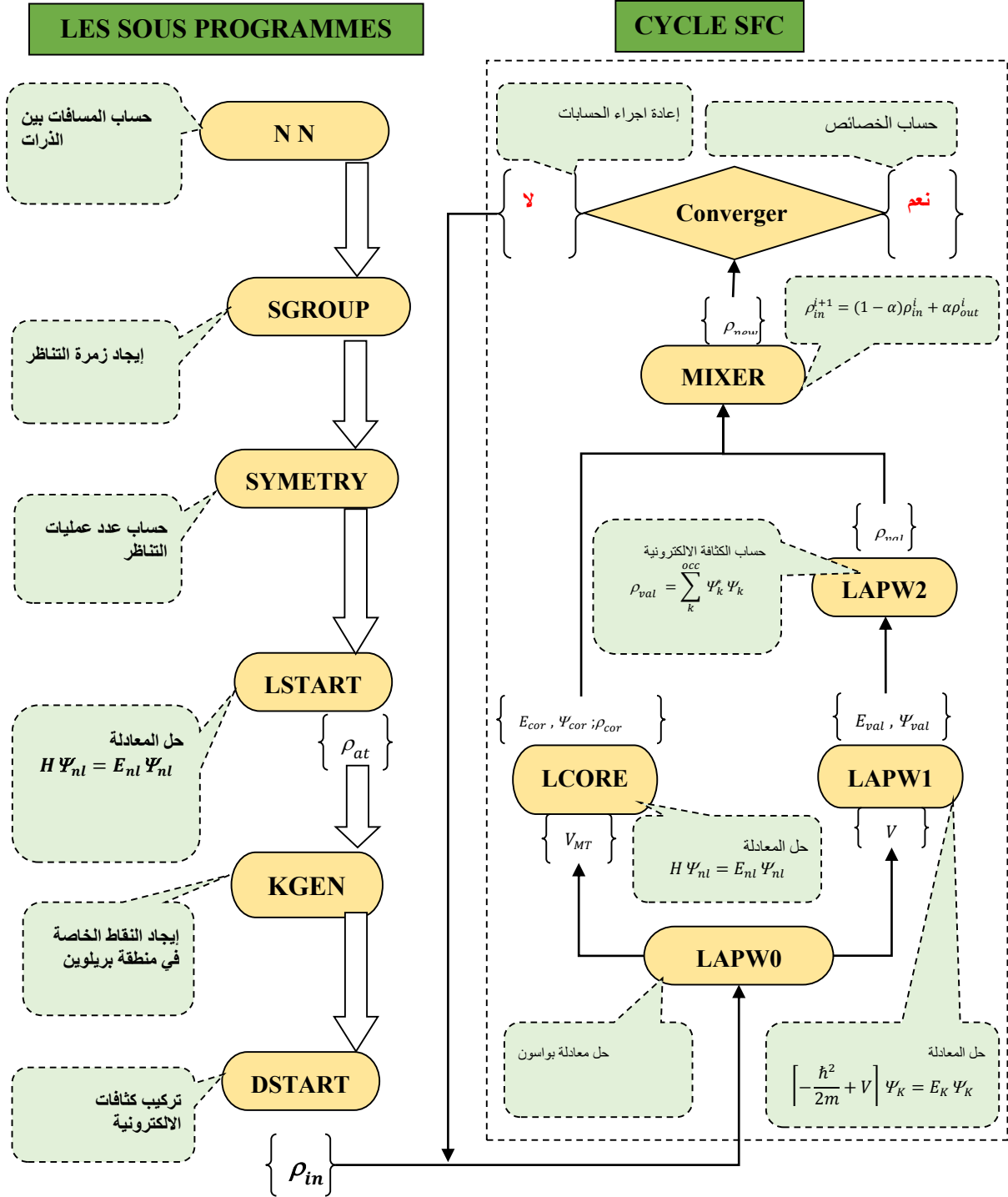
استطاع الباحثون في معهد كيمياء المواد في فيينا [32] من برمجة برنامج wien2k باستعمال لغة البرمجة 'فورتران' والذي يعتبر احد أهم البرامج المستعملة في دراسة خواص المواد الصلبة. يتضمن هذا البرنامج عديد البرمجيات المدمجة والمرتبطة والمكتوبة بلغة فورتران Fortran ، وهي عبارة عن خوارزميات لمعادلات النظام البلوري المعالج وفقا لنظرية الكثافة الوظيفية (DFT) التي تعتمد طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً للكمون الكامل FP-LAPW كطريقة لحساب إلى خوارزميات من أجل دراسة خواص المركبات [3].

يتم تثبيت برنامج wien2k على نظام linux وله عدة إصدارات. أهم البرمجيات ووظيفتها في برامج Wien2k المختلفة هي موضحة في المخطط المبين في الشكل I. 3. وهي كالآتي [3]:

- NN: يقوم هذا البرنامج بحساب المسافات بين الذرات المجاورة، وذلك بهدف تحديد قيمة نصف قطر الكرة الذرية المناسبة، كما يتحقق من عدم وجود تداخل بين الذرات [3].
- SGROUP: مهمة هذا البرنامج هي تحديد زمرة المجموعة الفضائية التي ينتمي إليها المركب.
- SYMMETRY: يقوم هذا برنامج بحساب عدد عمليات التناظر لمجموعة الفضاء الخاصة بالمركب.
- LSTART: يقوم هذا البرنامج بحساب كثافة إلكترونية للذرات الحرة ويحدد كيفية معالجة المدارات المختلفة في حسابات بنية النطاق.
- KGEN: يولد شبكة من النقاط K في الجزء غير القابل للاختزال من منطقة Brillouin الأولى (Z.B).
- DSTART: يقوم بحساب كثافة أولية لدورة SCF عن طريق تركيب الكثافات الذرية.

إضافة إلى برمجيات أخرى ، كما أن هذا البرنامج يقبل دمج برمجيات أخرى عليه كبرنامج xcrysden وبرنامج

الرسم gnuplot



الشكل (3.1) : وظيفة اهم البرمجيات التي يتضمنها برنامج wien2k [3]

## 7- قائمة المراجع :

- [1] E. SCHROEDINGER, Quantization as a Problem of Proper Values (Part I), Ann. Phys. (1926). <https://ci.nii.ac.jp/naid/10022177951/en/>.
- [2] S.S. Essaoud, M. Imadalou, D.E. Medjadi, Microscopic Study of Correlations in Finite Fermionic Systems by Breaking the Axial Symmetry, Int J Mod. Theo Phys. 5 (2016) 8–21.
- [3] S. Saad Essaoud, Les composés à base de manganèse: investigation théorique des propriétés structurales électroniques et magnétiques, DOCTORAT THESIS, 2020. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.30742.68169>.
- [4] S. Saad Essaoud, Etude microscopique des corrélations dans les systèmes fermioniques finis en brisant la symétrie axiale, 2013. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.19283.71203>.
- [5] M. Born, R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln, Ann. Phys. 389 (1927) 457–484. <https://doi.org/10.1002/andp.19273892002>.
- [6] D.R. Hartree, The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods, Сборник Статей К Мультимедийному Электронному Учебно-Методическому Комплексу По Дисциплине «физика Атома И Атомных Явлений» от Ред Шундалов МБ БГУ Физический Факультет. (1928).
- [7] D.R. Hartree, The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Part II. Some results and discussion, in: Math. Proc. Camb. Philos. Soc., Cambridge University Press, 1928: pp. 111–132.
- [8] D.R. Hartree, The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part iii. term values and intensities in series in optical spectra, in: Math. Proc. Camb. Philos. Soc., Cambridge University Press, 1928: pp. 426–437.
- [9] G. Shadmon, I. Kelson, Multi-determinantal hartree-fock theory, Nucl. Phys. A. 241 (1975) 407–428. [https://doi.org/10.1016/0375-9474\(75\)90395-4](https://doi.org/10.1016/0375-9474(75)90395-4).
- [10] J.F. Berger, Approches de champ moyen et au-delà, (1991).
- [11] V. Fock, „Selfconsistent field “mit Austausch für Natrium, Z. Für Phys. 62 (1930) 795–805.
- [12] J.C. Slater, Damped Electron Waves in Crystals, Phys. Rev. 51 (1937) 840–846. <https://doi.org/10.1103/physrev.51.840>.
- [13] L.H. Thomas, The calculation of atomic fields, Math. Proc. Camb. Philos. Soc. 23 (1927) 542. <https://doi.org/10.1017/s0305004100011683>.

- [14] E. Fermi, Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente, *Z. Für Phys.* 48 (1928) 73–79.
- [15] R.M. Dreizler, E.K.U. Gross, *Density Functional Theory*, (1990).  
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-86105-5>.
- [16] R.M. Dreizler, Providência, *Density Functional Methods In Physics*, (1985).  
<https://doi.org/10.1007/978-1-4757-0818-9>.
- [17] W. Kohn, L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133.
- [18] C. Fiolhais, F. Nogueira, M.A. Marques, *A primer in density functional theory*, Springer Science & Business Media, 2003.
- [19] F.M. Bickelhaupt, E.J. Baerends, Kohn-Sham density functional theory: predicting and understanding chemistry, *Rev. Comput. Chem.* 15 (2000) 1–86.
- [20] J.A. Pople, P.M. Gill, B.G. Johnson, Kohn—Sham density-functional theory within a finite basis set, *Chem. Phys. Lett.* 199 (1992) 557–560.
- [21] W. Kohn, L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133–A1138. <https://doi.org/10.1103/physrev.140.a1133>.
- [22] J.P. Perdew, Density functional theory and the band gap problem, *Int. J. Quantum Chem.* 28 (1985) 497–523. <https://doi.org/10.1002/qua.560280846>.
- [23] E. Engel, S.H. Vosko, Exact exchange-only potentials and the virial relation as microscopic criteria for generalized gradient approximations, *Phys. Rev. B.* 47 (1993) 13164–13174. <https://doi.org/10.1103/physrevb.47.13164>.
- [24] A.D. Becke, E.R. Johnson, A simple effective potential for exchange, *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 221101. <https://doi.org/10.1063/1.2213970>.
- [25] O.K. Andersen, T. Saha-Dasgupta, Muffin-tin orbitals of arbitrary order, *Phys. Rev. B.* 62 (2000) R16219.
- [26] D D Koelling and G O Arbman, Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper, *J. Phys. F Met. Phys.* 5 (1975) 2041.
- [27] O.K. Andersen, Linear methods in band theory, *Phys. Rev. B.* 12 (1975) 3060–3083.  
<https://doi.org/10.1103/physrevb.12.3060>.

- [28] M. Petersen, F. Wagner, L. Hufnagel, M. Scheffler, P. Blaha, K. Schwarz, Improving the efficiency of FP-LAPW calculations, *Comput. Phys. Commun.* 126 (2000) 294–309.
- [29] D.R. Hamann, Semiconductor Charge Densities with Hard-Core and Soft-Core Pseudopotentials, *Phys. Rev. Lett.* 42 (1979) 662–665.  
<https://doi.org/10.1103/physrevlett.42.662>.
- [30] M. Weinert, Solution of Poisson's equation: Beyond Ewald-type methods, *J. Math. Phys.* 22 (1981) 2433–2439. <https://doi.org/10.1063/1.524800>.
- [31] D. Singh, H. Krakauer, H-point phonon in molybdenum: Superlinearized augmented-plane-wave calculations, *Phys. Rev. B.* 43 (1991) 1441–1445.  
<https://doi.org/10.1103/physrevb.43.1441>.
- [32] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *Wien2k*, (2001).

# الفصل الثاني

## الفصل الثاني

حساب خواص المركبين  $SrFeO_3$  و  $SrVO_3$ 

26	1. مقدمة .....
26	2. تفاصيل الحساب .....
28	3. الخواص البنيوية : .....
33	4. الخواص المغناطيسية .....
38	5. الخواص الالكترونية : .....
46	6. المراجع .....

## 1. مقدمة

كتطبيق لما تم التطرق اليه في الجزء النظري، قمنا في بداية الامر بدراسة الخواص البنيوية للمركبين  $SrVO_3$  و  $SrFeO_3$  حيث قمنا بحساب كل من طول الضلع للخلية، معامل الانضغاطية والمشتق الاول لمعامل الانضغاطية. بعد ذلك قمنا بتحديد السلوك الالكتروني للمركبين وهذا من خلال دراسة وتحليل منحنيات بنية العصابات وكثافة الحالة، وفي الأخير تم حساب الخصائص الالكترونية واستنتاج طبيعة كل مركب. تسليط الضوء على خواص هذين المركبين من شأنه أن يحدد المجال الصناعي الأنسب لهما إضافة الى الشروط الأنسب لهما للحصول على كفاءة ومردود عمل جيد.

## 2. تفاصيل الحساب

النتائج التي تحصلنا عليها في هذا العمل تمت حسابها باستخدام طريقة الامواج المتزايدة حطيا والكمون الكامل [6-1] **FP-LAPW** المدمجة في برنامج المحاكاة **Wien2k** [7] المرتكز اساسا على نظرية الكثافة حيث استخدمنا لمعالجة كمون الارتباط\_التبادل (exchange-correlation) تقريب الدالة المحلية (**LDA**) [8] وتقريب التدرج المعمم (**GGA**) [9] في تقدير خصائص الهيكلية والمغناطيسية بينما استعملنا تقريب **mBJ** [10] لتحليل الخواص الالكترونية.

خلال اطوار العمل المنجز استندنا الى تقريب **Muffin-Tin** [11] و قمنا بتقسيم الفضاء الي منطقتين :

**المنطقة الاولى:** اعتبرنا فيها انا ذرات ككرات ذات بانصاف اقطار  $R_{mt}$  حيث توصف دالة الموجة بداخلها بدوال توافقية كروية ذات عزم زاوي اعظمي  $I_{max}$ . بالنسبة للمركبين الذين قمنا بدراستهما اخذنا القيم 2.3 a.u لذرة **Sr** و 2.1 a.u لذرتي **V** و **Fe** و 1.6 a.u لذرة الاكسجين **O** كأنصاف اقطار للذرات المكونة مع ضرورة تواجد الالكترونات الداخلية "الالكترونات القلب" داخل هاته الكرات وبشكل لا يحدث فيها تداخل بين هاته الكرات .

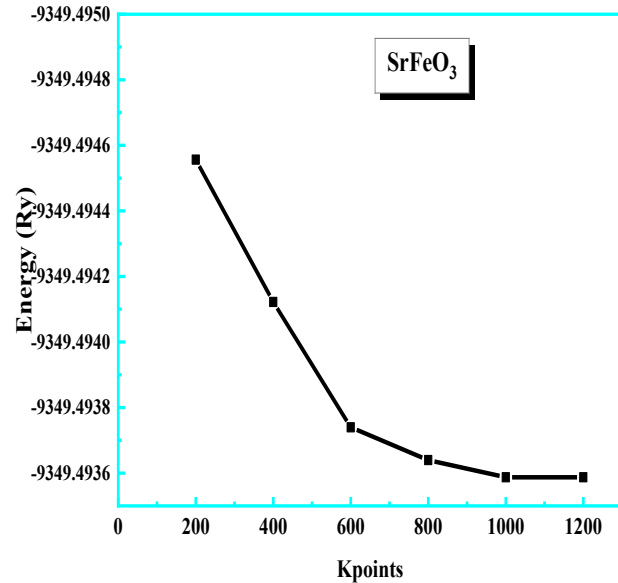
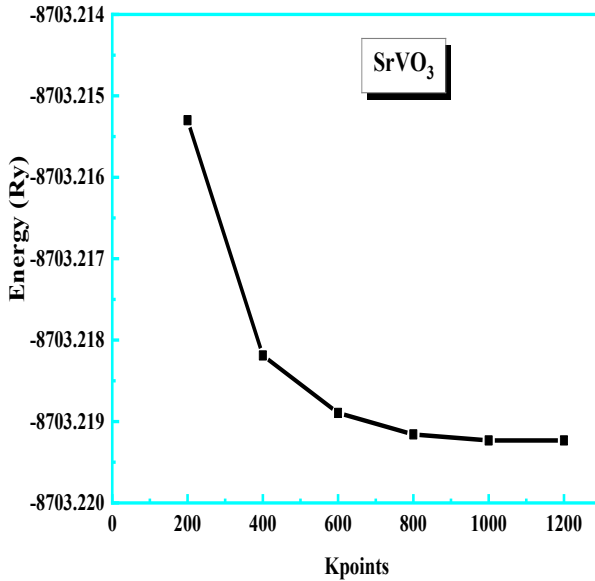
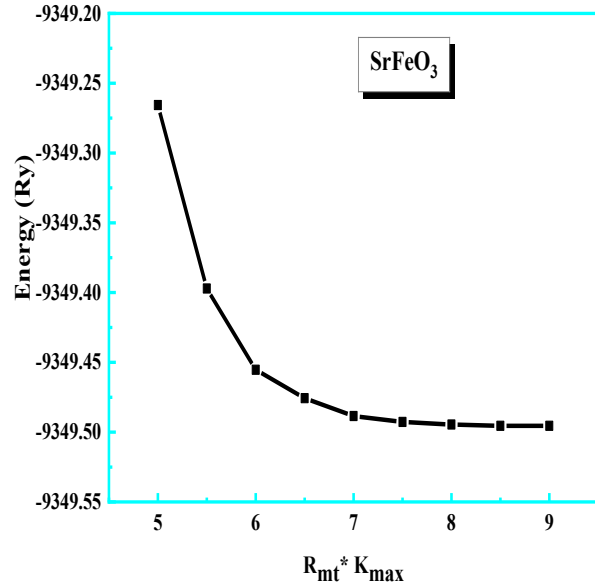
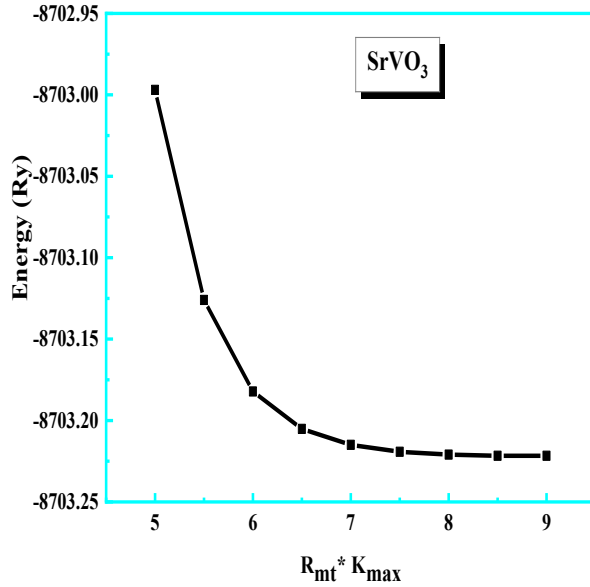
**المنطقة الثانية:** وهي النطقة البينية التي تمثل الفضاء المتبقي من المنطقة الاولى اي الفراغات البينية وتكون فيه دالة الموجة كامواج مستوية بمعامل قطع  $R_{MT} \times K_{max}$  حيث  $R_{MT}$  هو متوسط نصف قطر كرات **Muffin-Tin** و  $K_{max}$  هي القيمة القصوى لمعامل متجه الموجة لشبه العكسية حيث تم اختيار القيمة الامثل لمعامل القطع  $R_{MT} K_{max}$  بطريقة اختبارية وهذا بحساب الطاقة الكلية للخلية البلورية لعدد القيم المحصورة ما بين 5-9.5 ثم رسم منحنى تغيرات الطاقة الكلية بدلالة تغير المعامل باستعمال طريقتي التقريب **GGA** و **LDA** كما هو موضح في الشكل (II. 1).

من خلال هاته الصورة نلاحظ ان الطاقة الكلية لكلا المركبين تتناقص بشكل سريع مع زيادة قيمة المعامل  $R_{MT} K_{max}$  ثم تتقارب لقيمة دنيا ابتداء من قيمة معامل القطع 8.5 حيث انه لا يوجد فرق في الطاقة الكلية المنجز بقيم معامل قطع 7.5، 8، 9 لا يتجاوز  $Ry0.0001$ .

بنفس الطريقة قمنا باختبار التقارب بغية تحديد العدد الامثل للنقاط ذات التناظر الاعلى في منطقة برلويين الاولى  $(K_{point})$  لكلا المركبين  $SrVO_3$  و  $SrFeO_3$  لمجموعة من النقاط في المجال 100-1400 نقطة حيث تبين من خلال الشكل

(1.II) ان الطاقة الكلية تبدأ في التقارب انطلاقاً من قيمة  $K_{point}$  تساوي 1000. نشير الى ان معيار و شرط التقارب للطاقة الكلية في كل الحسابات المنجزة لكلا المركبين و باستعمال كلا التقريبين يساوي  $10^{-4}$  Ry . التوزيع الالكتروني للذرات المشكلة للمركبين كان على النحو التالي:

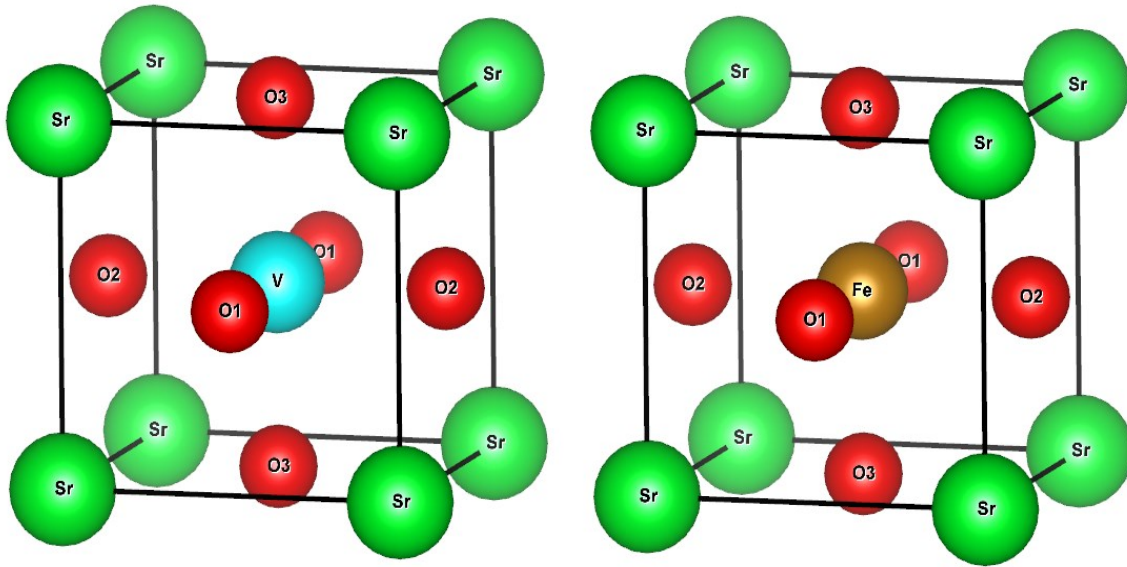
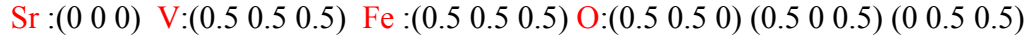
$Sr : [Kr] Fe : [Ar] 4s^2 3d^6 V : [Kr] 4s^2 3d^3 O : [He]2s^2 2p^4 5s^2$



الشكل (1.II): تغيرات الطاقة الكلية للمركبين  $SrFeO_3$  و  $SrVO_3$  بدلالة تغيرات معامل القطع  $R_{mt}K_{max}$  و  $K_{point}$

### 3. الخواص البنيوية :

قمنا بدراسة كل من المركبين  $SrVO_3$  و  $SrFeO_3$  الذين ينتميان لعائلة البروفيسكيت ،حيث يتبلور هذين المركبين في البنية المكعبة كما تظهر الشكل (2.II) التي تم رسمها باستعمال برنامج VESTA [12–15] و بحسب الصورة تتكون الخلية البلورية من خمس ذرات تشغل مواضع Wyckoff التالية :



الشكل (2.II): البنية البلورية للمركبين  $SrFeO_3$  و  $SrVO_3$  (منجزة باستخدام برنامج VESTA).

عند حساب الخواص البنيوية للمركبين  $SrVO_3$  و  $SrFeO_3$  قمنا بحساب تغيرات الطاقة الكلية للخلية الابتدائية عند حجوم مختلفة مستعملين في ذلك كلا التقريبين LDA و GGA وذلك في كلا الحالتين : المغناطيسية (Ferrmagnetic) FM واللامغناطيسية (Paramagnetic) PM قمنا برسم منحى تغيرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم بلاعتماد على معادلة " Murnaghan [16] المعبر عنها بالعلاقة التالية :

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

بحيث تمثل المعاملات

$V_0$ : حجم الخلية عند حالة التوازن.

$E_0$ : الطاقة الكلية للخلية الابتدائية في حالة التوازن.

$B$ : معامل الانضغاطية

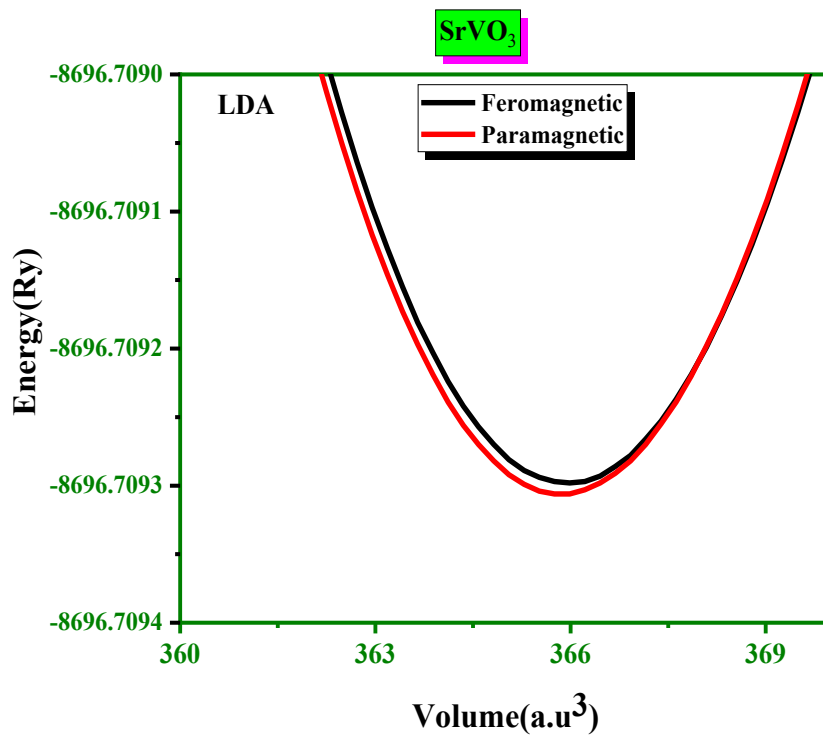
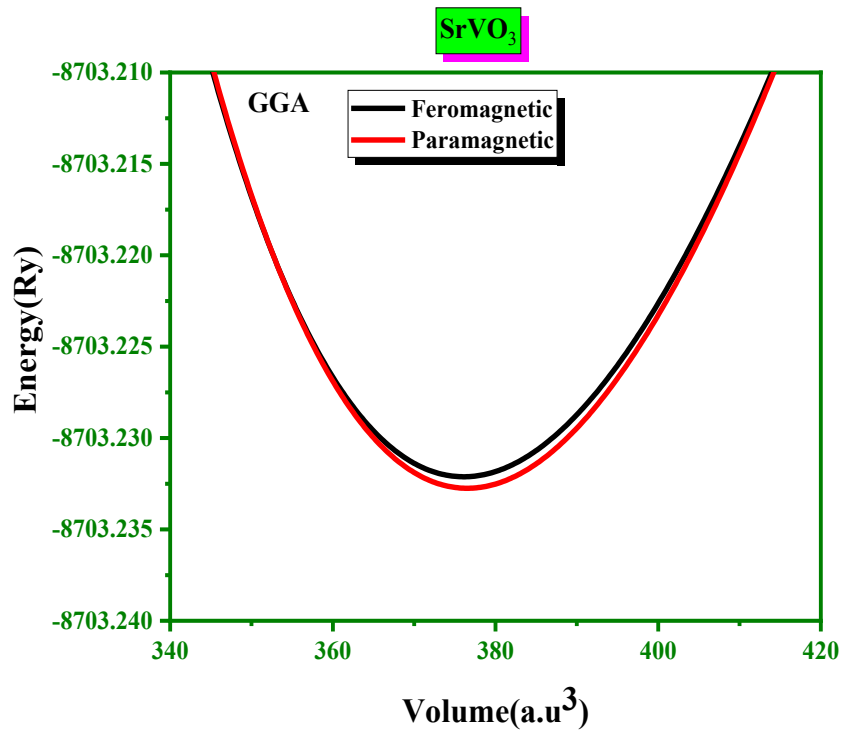
$B'$  المشتق الأول لمعامل الانضغاطية

قمنا برسم منحنبي تغيرات الطاقة الكلية للخلية البلورية بدلالة الحجم للحالتين المغناطيسية (FM) واللامغناطيسية (PM) من اجل تحديد الحالة المغناطيسية الاكثر استقرارا للمركبين  $SrVO_3$  و  $SrFeO_3$ . تبين من خلال الشكل (II. 3) ان المركب  $SrVO_3$  يكون أكثر استقرارا في الحالة اللامغناطيسية (PM) حيث يبدو من الشكل (II. 3) أن لهاته الحالة والممثلة بخط أحمر مستمر ادنى مستوى طاقي من الحالة الاخرى , اما بنسبة للمركب الثاني  $SrFeO_3$  فكما هو واضح في الشكل (II. 4) وجدنا ان ادنى مستوى للطاقة كان في الحالة المغناطيسية (FM) والممثل بخط أسود مستمر وكان الفرق واضحا في مستوى الطاقة، وعليه فإن المركب  $SrFeO_3$  مستقر في الحالة فارومغناطيسية (FM).

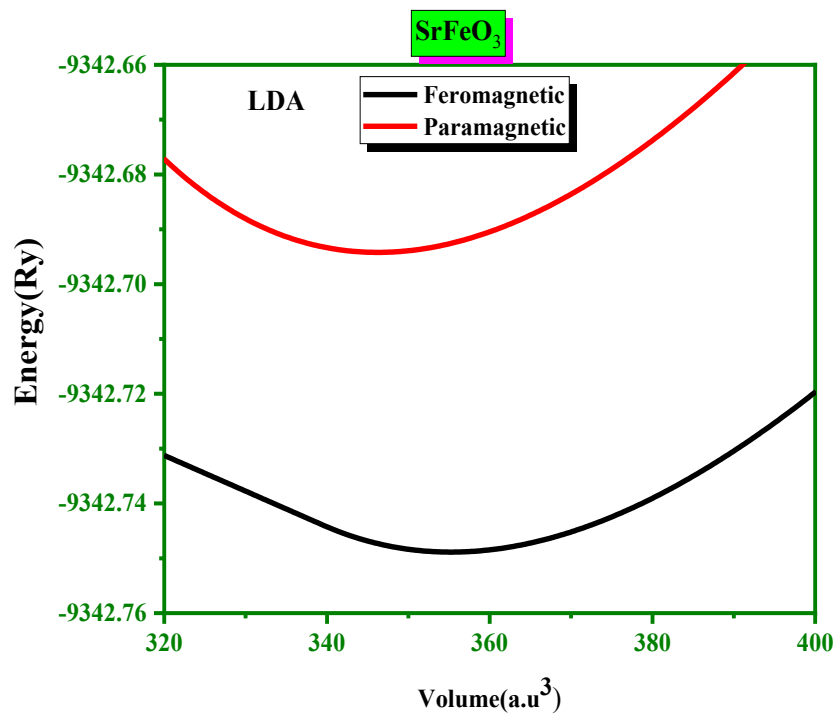
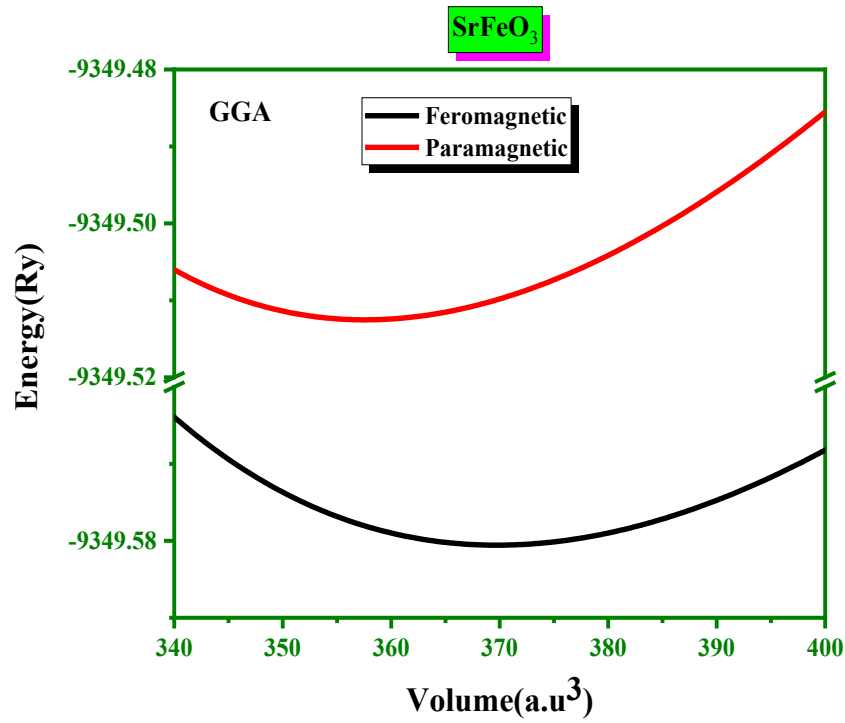
بعد تحديد الحالة الاكثر استقرارا لكلي المركبين  $SrVO_3$  و  $SrFeO_3$  قمنا بحساب بعض الخواص البنيوية كثابت الخلية ومعامل الانضغاطية والطاقة الدنيا وكذلك طول الضلع , كما هو موضح في الجداول (II. 1) و (II. 2). كتحليل للنتائج المتحصل عليها في الجدولين ، نلاحظ أن المركب  $SrVO_3$  له ثابت خلية بلورية  $a$  (Å) أكبر من المركب  $SrFeO_3$  عند حالة التوازن (الحالة الاكثر استقرارا) ، وتجدر الاشارة أن القيم التي تحصلنا عليها باستعمال تقريب GGA لكلا المركبين كانت جد قريبة من النتائج المتحصل عليها في أبحاث أخرى [17,18].

بالنسبة لمعامل الانضغاطية فمعرفة قيمته تعطي فكرة عن اكبر قيمة ضغط يمكن ان تتحملها المادة دون ان يحدث

لها تشوه. من خلال النتائج المتحصل عليها وجدنا ان المركب  $SrVO_3$  لهو قيمة معامل الانضغاط اكبر من المركب  $SrFeO_3$  وبالتالي فهو اكثر مقاومة للضغط.



الشكل (3. II): تغيرات الطاقة الكلية للمركب  $SrVO_3$  بدلالة تغيرات الحجم الخلوية البلورية.



الشكل (4. II): تغيرات الطاقة الكلية للمركب  $\text{SrFeO}_3$  بدلالة تغيرات الحجم الخلوية البلورية.

الجدول(01.II): قيم الخواص البنوية للمركب  $SrVO_3$  المحسوبة باستعمال التقريبين  $GGA$  و  $LDA$ 

نتائج الدراسات الاخرى	الحالة اللامغناطيسية (PM)		الحالة المغناطيسية (FM)		التقريب المستعمل	المركب المدروس
	GGA	LDA	GGA	LDA		
	376.5236	365.9474	376.1547	366.0338	$V_0$ (a.u) <sup>3</sup>	$SrVO_3$
	-8703.232	-8696.709	-8703.232	-8696.709	$E_{mini}$ (Ry)	
[17]3.890 [18] 3.898	3.8212	3.7851	3.8199	3.7854	a(Å)	
	217.123	235.854	211.804	236.376	B(GPa)	
	5.2835	5.4897	5.6087	5.4565	B'(GPa)	

الجدول(02.II): قيم الخواص البنوية للمركب  $SrFeO_3$  المحسوبة باستعمال التقريبين  $GGA$  و  $LDA$ 

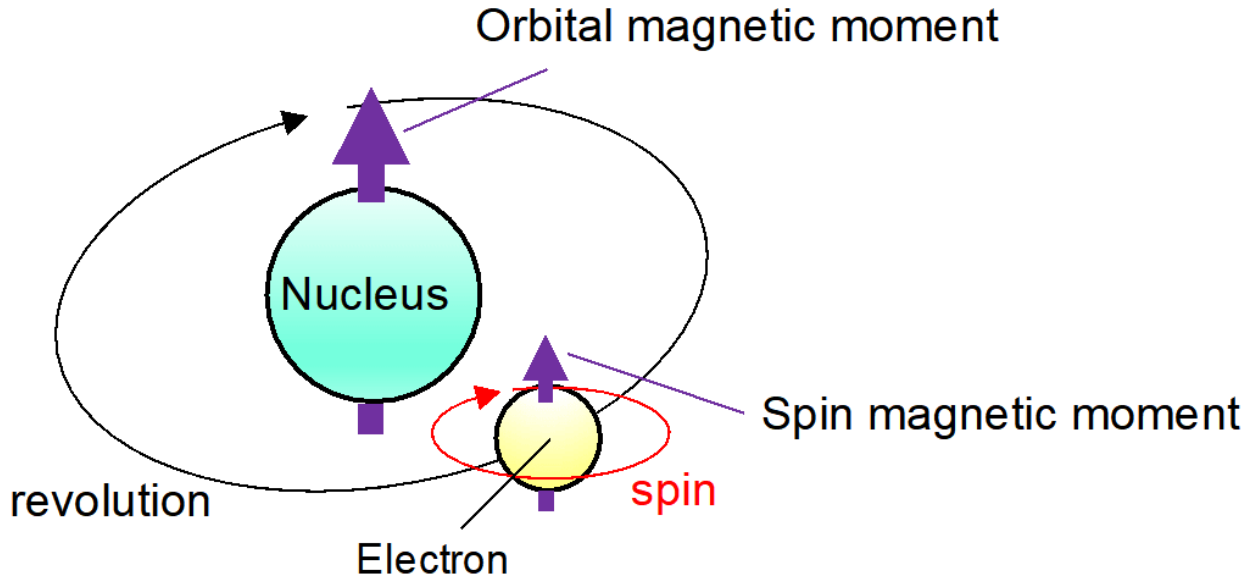
نتائج الدراسات الاخرى	الحالة اللامغناطيسية (PM)		الحالة المغناطيسية (FM)		التقريب المستعمل	المركب المدروس
	GGA	LDA	GGA	LDA		
	357.6505	346.1623	369.7847	355.2329	$V_0$ (a.u) <sup>3</sup>	$SrFeO_3$
	-9349.512	-9342.694	-9349.580	-9342.748	$E_{mini}$ (Ry)	
[17]3.850 [18]3.904	3.7562	3.7156	3.7983	3.7478	a(Å)	
	198.146	218.341	171.909	188.376	B(GPa)	
	4.9913	4.7680	4.9444	4.4270	B'(GPa)	

#### 4. الخواص المغناطيسية

الخواص المغناطيسية للمواد لها أهمية كبيرة في المجال الصناعي ، وقبل دراستها ينبغي علينا فهم أصل السلوك المغناطيسي داخل المركبات الصلبة [19–27] ومصدره ، لذا سنقوم بتقديم لمحة عن مصدر السلوك المغناطيسي في المواد وبالتحديد على ثلاث مستويات:

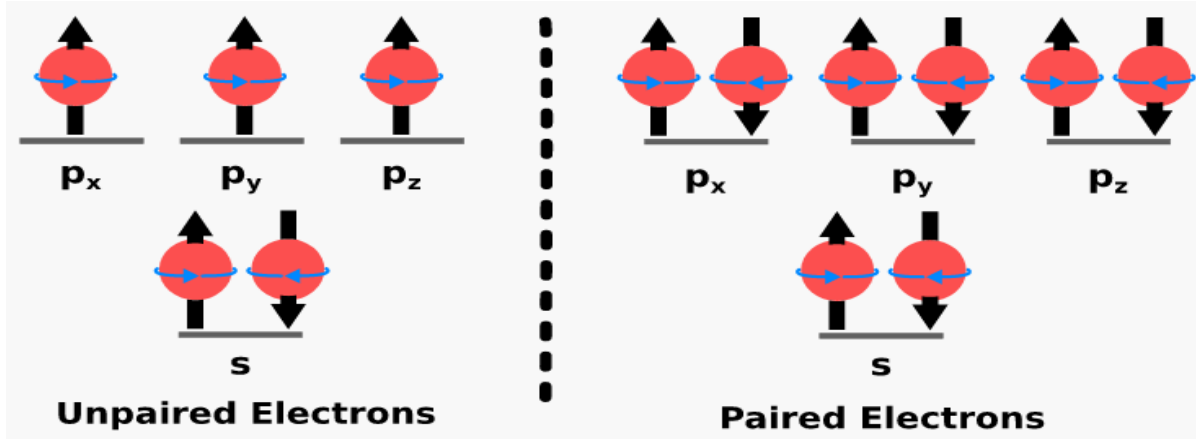
- **المستوى الأول (مستوى الإلكترون)** يمتلك الإلكترون عزما مغناطيسيا بسبب دورانه حول نفسه وحول النواة يتولد عن هذا الدوران نوعين من العزوم المغناطيسية، عزم مغناطيسي سبيني يعطى بالعبارة

$$\vec{\mu}_s = -g \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S} \quad \text{وعزم مغناطيسي مداري } \vec{\mu}_{SI} = \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{I} \quad \text{كما هو موضح في الشكل (5)}$$



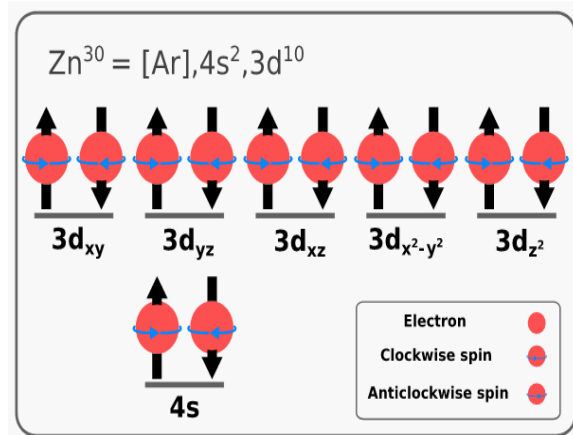
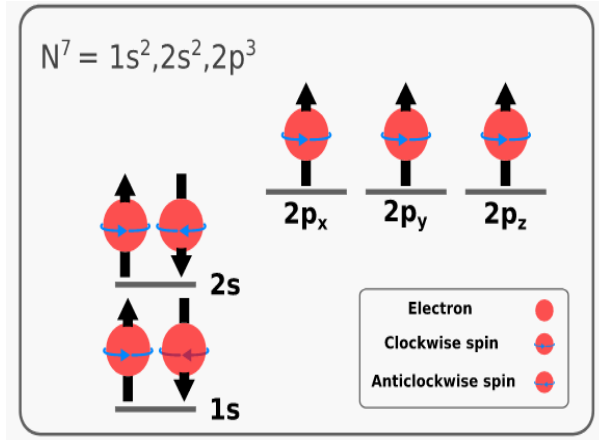
الشكل (5): العزم المغناطيسي السبيني والمداري للإلكترون.

- **المستوى الثاني (مستوى الذرات)** يتحكم في الحالة المغناطيسية للذرة طريقة تموضع إلكترونات مدارها الخارجي فإذا كانت كل هاته الإلكترونات متموضعة بشكل مقترن وباتجاهين متعاكسين، أحدهما له عزم مغناطيسي الى الأعلى والآخر الى الأسفل، فستكون الذرة لا مغناطيسية لكون مجموع العزوم المغناطيسية للإلكترونات معدوم (كمثال عن ذلك ذرة الزنك **Zn** في الشكل **II. 6-أ**) ، أما إذا كانت إلكترونات المدار الخارجي متموضعة بشكل فردي فستكون الذرة مغناطيسية وكمثال عن ذلك لاحظ ذرة الأزوت **N** في الشكل **II. 6-ب**).



ب - مثال ذرة الآزوت

أ - مثال ذرة الزنك



الشكل (II. 6): أصل السلوك المغناطيسي في الذرات المغناطيسية واللامغناطيسية

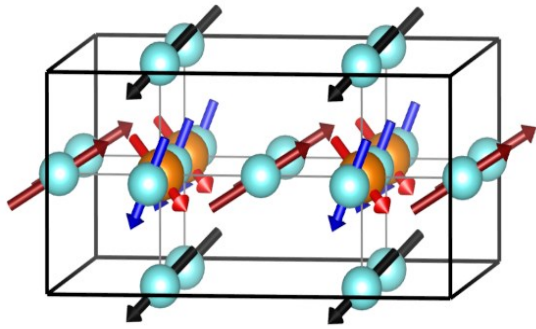
• **المستوى الثالث (مستوى المادة)** الحالة المغناطيسية للمادة تخضع لعدة عوامل فهي تعتمد بشكل رئيسي على طبيعة الذرات المكونة للمادة (مغناطيسية أو لا مغناطيسية)، والمسافات بين الذرات وتفاعلات التبادل بينها، وتأثير درجة الحرارة وما اذا كانت تخضع لحقل مغناطيسي أم لا. بالنسبة للتفاعلات المغناطيسية بين الذرات، فهي تفاعلات التبادل المتعلقة بالعزوم المغناطيسية للذرات، والمسافة بينها، والمجال المغناطيسي الخارجي الذي تتعرض له [20]. تم وصف هذه التفاعلات من قبل Heisenberg بالهاميلتوني المعطى بالعلاقة:

$$H_{mag} = \sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + \sum_i g_i \mu_B \vec{h} \cdot \vec{S}_i$$

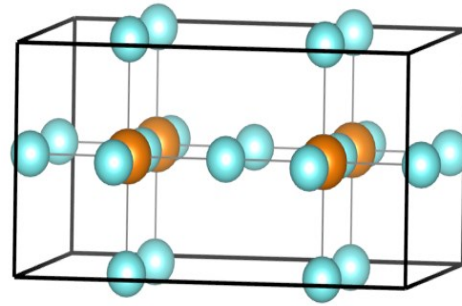
حيث  $\mu_B$  يمثل مغنطون بور،  $g_i$  هي ثابت المغناطيسية،  $\vec{S}_i$  شعاع العزم المغناطيسي السبيني،  $\vec{h}$  هو المجال المغناطيسي الخارجي، و  $J_{ij}$  هي ثابت اقتران لتفاعل التبادل وهو عبارة عن تكامل.

تصنف المواد من حيث ميزاتها المغناطيسية الى خمسة أقسام ممثلة في الشكل (II. 7) وهي كالآتي:

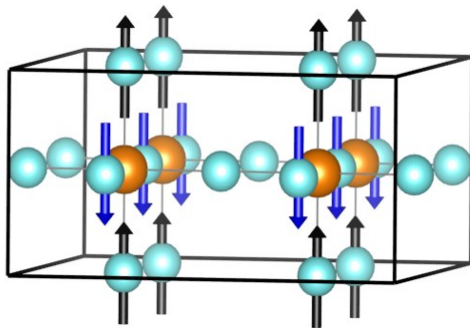
- أ. مواد دايمغناطيسية:** تتكون من ذرات لا مغناطيسية وهذا لكون جميع الكترونات المدار الخارجي للذرات المكونة لها في حالة اقتران مثنى-مثنى وبالتالي يكون مجموع عزوم الالكترونات معدوم [19-23,28].
- ب. مواد بارامغناطيسية:** تتكون من ذرات مغناطيسية تضم كل منها الكترونات في مدارها الخارجي غير مقترنة ونظرا لكون المسافات بين الذرات كبيرة فلا يحدث تفاعل تبادل بين العزوم المغناطيسية للالكترونات (الذرات) وبالتالي فستتجه العزوم المغناطيسية بشكل عشوائي ويكون المجموع الكلي للعزوم المغناطيسية للذرات معدوم [19-23,28].
- ت. مواد فارومغناطيسية:** تتكون من ذرات مغناطيسية تضم كل منها الكترونات في مدارها الخارجي غير ونظرا لكون المسافات بين الذرات صغير، يحدث معامل الاقتران بين العزوم المغناطيسية للإلكترونات  $J_{ij}$  سالب وبالتالي فستتجه العزوم المغناطيسية بشكل متوازي ويكون العزم الكلي للمركب عبارة عن مجموع للعزوم المغناطيسية للذرات الغير معدوم [19-23,28].
- ث. مواد ضد مغناطيسية:** تتكون من ذرات مغناطيسية تضم كل منها الكترونات في مدارها الخارجي غير ونظرا لكون المسافات بين الذرات صغيرة جدا، يكون معامل الاقتران بين العزوم المغناطيسية للإلكترونات  $J_{ij}$  موجب وبالتالي فستتجه العزوم المغناطيسية بشكل متضاد (احدهما الى الأعلى والاخر الى الأسفل) ولأن الذرات المكونة للمركب لها عزوم مغناطيسية متساوية في القيمة ومتعاكسة في الاتجاه فان المجموع الكلي للعزوم المغناطيسية للذرات معدوم [19-23,28].
- ج. مواد فاري مغناطيسية:** هي حالة وسطية بين الحالة ضد مغناطيسية والحالة الفارومغناطيسية حيث تتكون من ذرات مغناطيسية يكون معامل الاقتران بين العزوم المغناطيسية للإلكترونات  $J_{ij}$  سالب وبالتالي فستتجه العزوم المغناطيسية بشكل متضاد (احدهما الى الأعلى والاخر الى الأسفل) ولكون الذرات تمتلك عزوما مغناطيسية متعاكسة في الاتجاه الا ان قيمتها ير متساوية فسيكون المجموع الكلي للعزوم المغناطيسية للذرات غير معدوم [19-23,28].



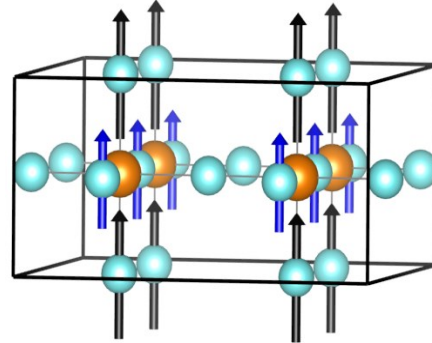
*PARAMAGNETIC*



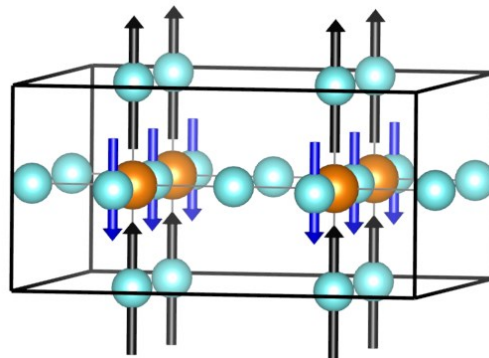
*DIAMAGNETIC*



*ANTIFEROMAGNETIC*

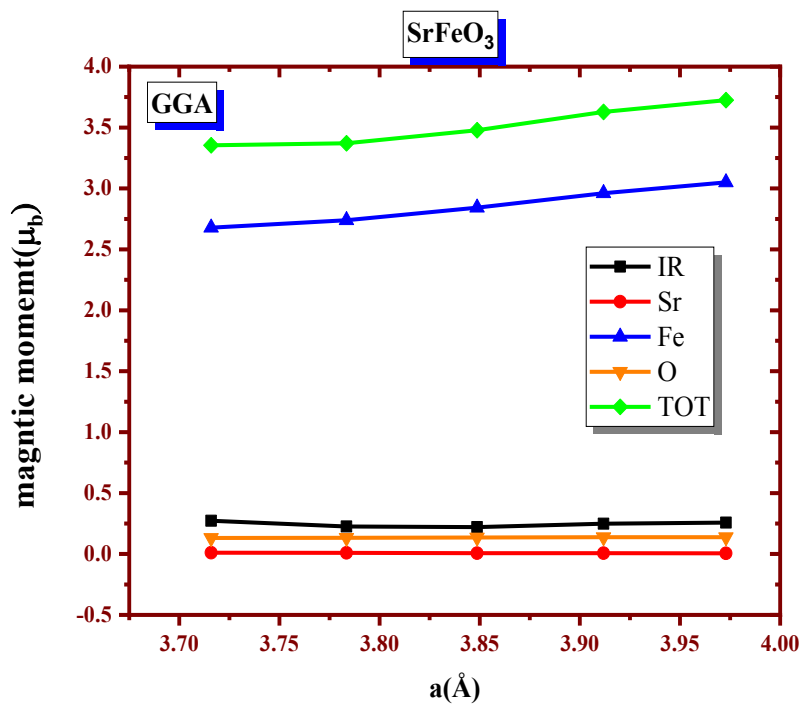
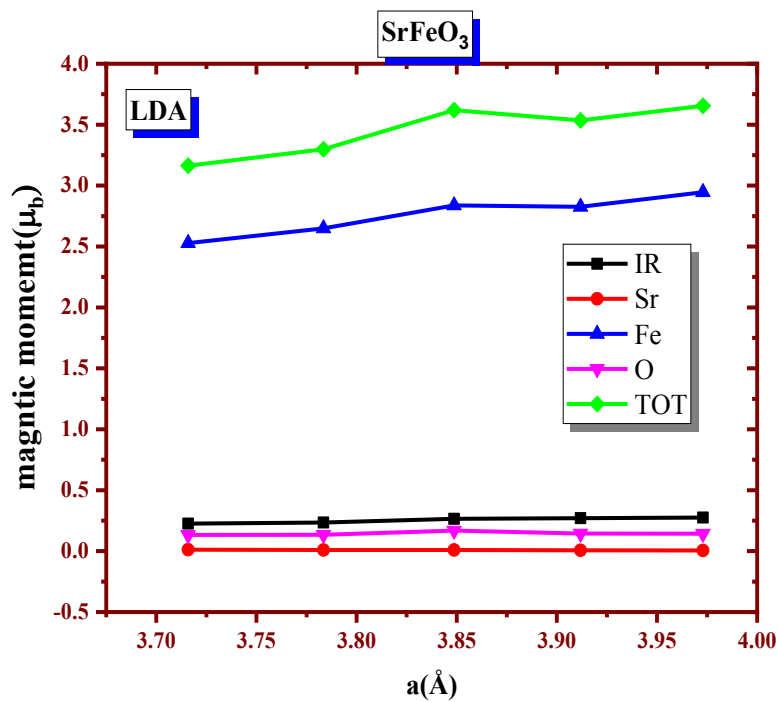


*FEROMAGNETIC*



*ANTIFERIMAGNETIC*

الشكل (II. 7): تصنيف المواد بحسب حالتها المغناطيسية



الشكل (8. II): تغيرات العزم المغناطيسي الكلي والجزئي للمركب  $\text{SrFeO}_3$  بدلالة تغيرات طول طلع الخلية البلورية باستعمال التقريبين LDA و GGA .

**الشكل (II. 8)** يبرز ان المركب  $SrFeO_3$  له عزم مغناطيسي كبيرنوعا ما تبلغ قيمته  $3.5(\mu_B)$  كما يمكن ادراك ان العزوم المغناطيسية الذرية للذرات  $O - Fe - Sr$  لهم قيم موجبة وبالتالي فالعزوم المغناطيسية للذرات الثلاثة متجهة مع بعض بشكل متوازي (بنفس الاتجاه) ومنه فالمركب ذو طبيعة فارو مغناطيسية (**FM**) وهو ما تم تأكيده سابقا عند دراسة الخواص البنيوية لهذا المركب، والملاحظ ايضا ان الذرتين  $Sr$  و  $O$  لهما عزم مغناطيسي شبه معدوم بينما ذرة الحديد  $Fe$  لها المساهمة الغالبة في هذا العزم الكلي .

اما بخصوص تأثير طول ضلع الخلية البلورية على العزم المغناطيسي للمركب فنلاحظ انه كلما زاد طول ضلع الخلية البلورية زاد العزم المغناطيسي الكلي بشكل شبه خطي حيث انه عندما ارتفع طول ضلع الخلية بمقدار  $0.25 \text{ \AA}$  ارتفع العزم المغناطيسي الكلي بقيمة قدرها  $0.37(\mu_B)$  .

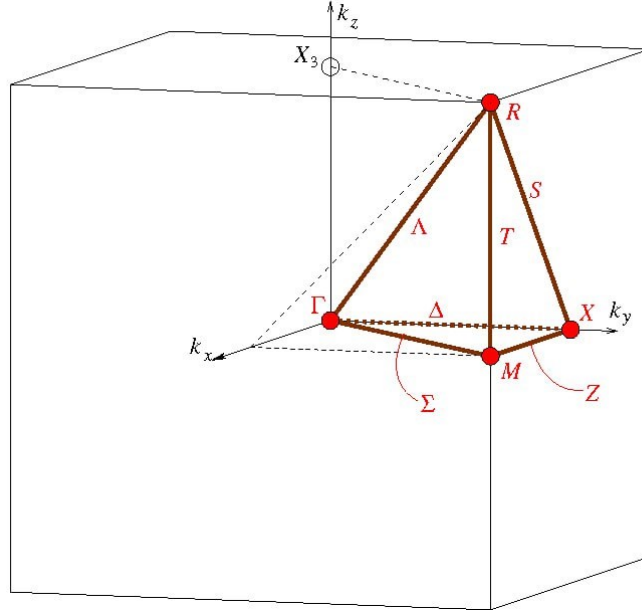
### 5. الخواص الالكترونية :

تعتبر دراسة الخصائص الإلكترونية ذات أهمية كبيرة، إذ من خلالها يمكننا معرفة واختيار المجال الكهربائي أو الإلكتروني الأنسب لاستخدام مادة ما ، ويتحقق هذا الغرض بعد التدقيق في الخصائص الإلكترونية للمركب ، لهذا قمنا بدراسة نطاقات الطاقة للمركبين من أجل تحديد السلوك الإلكتروني (أي الى اي صنف من أصناف المواد ينتمي المركب المدروس "عازل ، ناقل ، شبه موصل أو نصف ناقل") وكثافة الحالة لتحديد مدارات الذرات التي لها تأثير على كل نطاق وبالتالي فهم كيفية تشكل الروابط بين ذرية .

### 1.5 عصابات الطاقة :

في الأنظمة الصلبة ذات الهيكل الدوري، تحتل الإلكترونات مستويات طاقة منفصلة وكنتيجة للتأثيرات المتبادلة بين معظم الذرات ، يحدث تهجين لمستويات الطاقة وتنقسم إلى مستويات قريبة من بعضها البعض مشكلة عصابة طاقوية، وهو ما يسمى بطيف الطاقة (نطاق طاقي) [23]. يختلف كل نطاق طاقي عن غيره في المنطقة التي يحتلها (منطقة التوصيل أو التكافؤ) وكذا عرض النطاق وخصوصا الكثرونات المدارات الذرية المساهمة في نشأتها .

تمت دراسة عصابات الطاقة لكلا المركبين  $SrVO_3$  و  $SrFeO_3$  في الحالة الأكثر استقرارًا في منطقة Brillouin بريلوين الأولى المعرفة في فضاء الشبكة العكسية عند النقاط ذات التناظر العالي وهذا بإتباع المسار  $(R-\Gamma-X-M-\Gamma)$  حيث تعطى إحداثيات هاته النقاط لكلا المركبين  $SrVO_3$  و  $SrFeO_3$  في الشكل (9) التالي :



**الشكل (II. 9):** منطقة بريلوين الأولى و النقاط عالية التناظر المستعملة في حساب عصابات الطاقة للمركبين  $\text{SrVO}_3$  و  $\text{SrFeO}_3$

### 2.5 كثافة الحالات الكلية (TDOS) والجزئية (PDOS)

تحديد الالكترونات المساهمة في تشكيل كل عصابة طاقية وأيضا تفسير تشكل بعض الروابط الذرية يمكن ان يتم ببكل سهولة استنادا الى منحنيات توزيع كثافة الحالات الكلية والجزئية بدلالة الطاقة. كثافة الحالة (TDOS) لنظام بلوري يحدد عدد الحالات الإلكترونية الممكن تواجدها عند طاقة معينة. يمكننا أيضا استخدام كثافة الحالة كأداة تكميلية لتفسير تكوين عصابات الطاقة معينة، وكذا معرفة المدارات الذرية المسؤولة عن تكوين الروابط ونوع التهجين الحاصل.

يتم تعريف كثافة الحالة للطاقات المحصورة في المجال  $[\varepsilon, \varepsilon + \delta\varepsilon]$  بحيث يمثل  $g(\varepsilon)d\varepsilon$  عدد الحالات الطاقية المتواجدة في هذا المجال بالنسبة لكل وحدة حجم [23] إذ تكون كثافة الحالة الكلية عبارة عن مجموع كل الحالات الممكنة التي لها طاقات محصورة في المجال الطاقى  $[\varepsilon, \varepsilon + \delta\varepsilon]$ . تعطى عبارة كثافة الحالة بالعلاقة تربطها مع بنية العصابات وفقا للصيغة الرياضية التالية:

$$g(\varepsilon) = \sum_i 2 \int \frac{dk}{(2\pi)^3} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i,k})$$

يمكننا إعادة كتابة كثافة الحالة الكلية بالمعادلة:

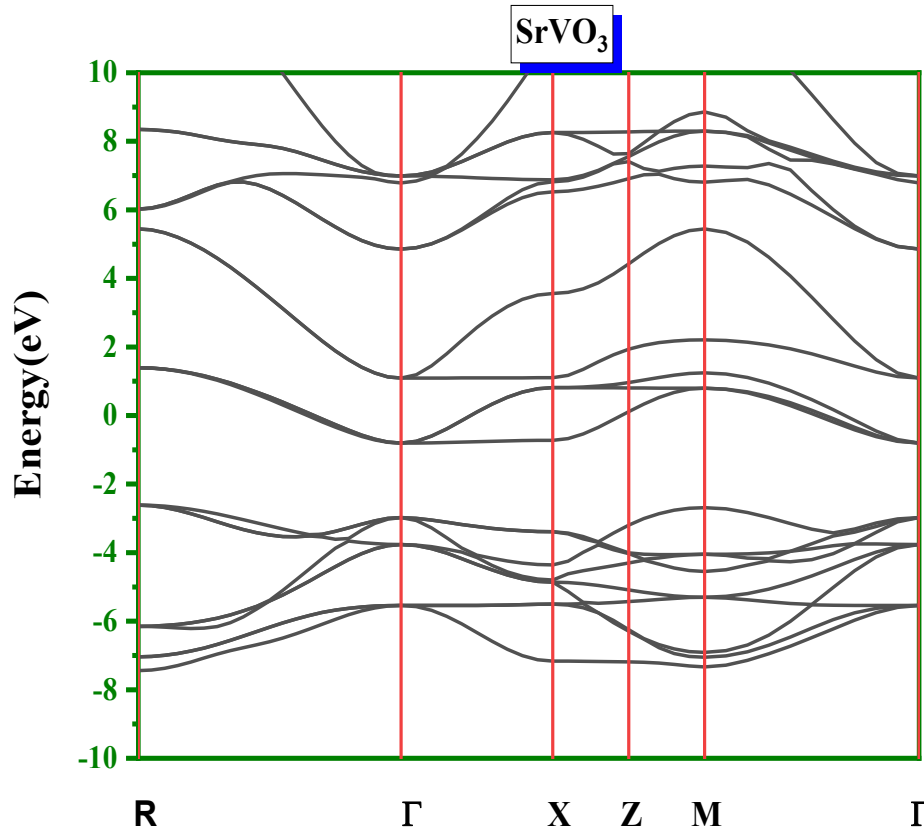
$$g(\varepsilon) = \frac{1}{\Omega} \sum_i 2 \sum_k \langle \varphi_{i,k} | \varphi_{i,k} \rangle \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i,k})$$

حيث  $\Omega$  يمثل حجم الجسم الصلب و  $|\varphi_{i,k}|$  هي الحالات الخاصة لحلولى معادلة كوهن – شام الموافقة للقيم الخاصة  $\varepsilon_{i,k}$ .  
 يمكننا حساب الكثافة الجزئية  $n_i(\varepsilon)$  للحالات (PDOS) بعد إسقاط كثافة الحالة الكلية (TDOS) على المدارات للحصول على المساهمة الجزئية لكل مدار ذري كما هو مشار إليه في المرجع [40]:

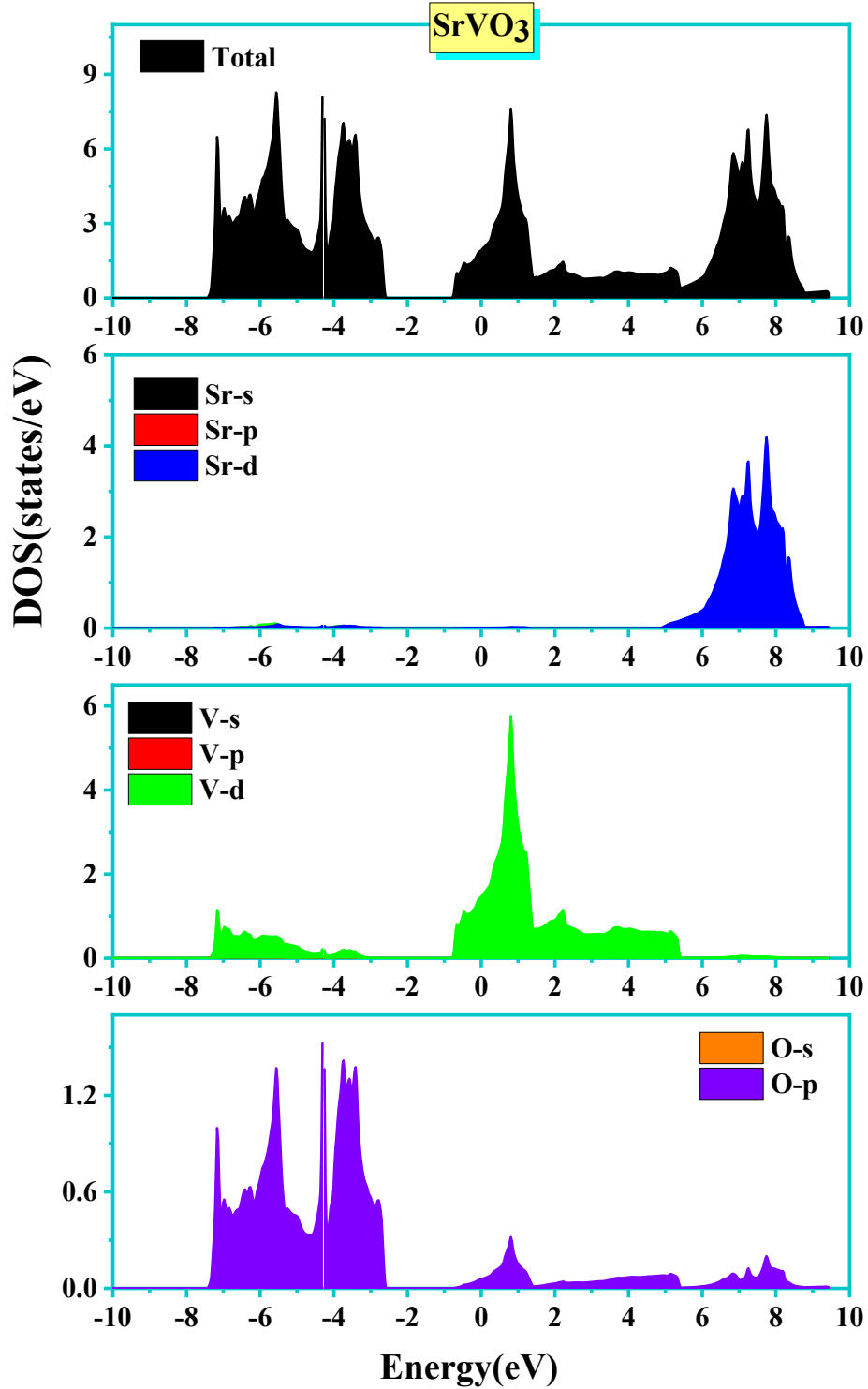
$$n_i(\varepsilon) = \sum_n \delta(\varepsilon - \varepsilon_n) |P_{ni}^a|^2$$

### 3.5 تحليل منحنيات بنية عصابات الطاقة وكثافة الحالات الكلية والجزئية للمركب $SrVO_3$ :

يمثل الشكل (10. II) منحني عصابات الطاقة للمركب  $SrVO_3$  من خلال الشكل يمكن لنا تحديد السلوك الالكتروني لهذا المركب , تم حساب عصابات الطاقة للمركب في حالته الاكثر استقرارا , نلاحظ من الشكل ان بعض عصابات الطاقة تقطع مستوي فيرمي وهو ما يدل على أن هذا المركب له سلوك ناقل .



الشكل (10. II):منحني بنية عصابات الطاقة للمركب  $SrVO_3$  المحسوبة باستعمال تقريب mBJ .



**الشكل (11.II):** توزيع كثافة الحالات الكلية والجزئية للمركب  $SrVO_3$  المحسوبة باستخدام التقريب mBJ .

يبين **الشكل (11.II)** توزيع كل من كثافة الحالة الكلية والجزئية للمركب  $SrVO_3$  المحسوبة باستخدام التقريب mBJ حيث من خلاله يمكننا تسجيل الملاحظات التالية .

نلاحظ وجود العديد من القمم المتفرقة للطاقة وعليه يمكن تميز ثلاث مناطق معتبرة وهي :

**المنطقة الاولى**  $[-7.5eV, -2.5 eV]$  : مساهمة الكترونات المدار  $\ll p \gg$  لذرة الأوكسجين  $\ll O \gg$  ومساهمة ضعيفة من الكترونات المدار  $\ll d \gg$  لذرة الفاليوم  $\ll V \gg$ .

**المنطقة الثانية**  $[-1eV, 4.5 eV]$  : مساهمة الكترونات المدار  $\ll d \gg$  لذرة الفاليوم  $\ll V \gg$ .

**المنطقة الثالثة**  $[6eV, 10 eV]$  : مساهمة الكترونات المدار  $\ll d \gg$  لذرة السترنشيوم  $\ll Sr \gg$ .

#### 4.5 تحليل منحنيات عصابات الطاقة وكثافة الحالات الكلية والجزئية للمركب $SrFeO_3$ :

بحسب الشكل (12 .II) قمنا بدراسة منحنى عصابات الطاقة في كلا حالتي السبين للمركب  $SrFeO_3$  كالآتي:

أ. **حالة سبين الى الاعلى** من خلال الشكل (12 .II) يظهر لنا ان عصابة التكافؤ تقطع مستوى فيرمي

وعليه المركب يسلك سلوك ناقل

ب. **حالة سبين الى الاسفل** من خلال الشكل (12 .II) نلاحظ ان هناك فجوة غير مباشرة (R-Γ) بين عصابة

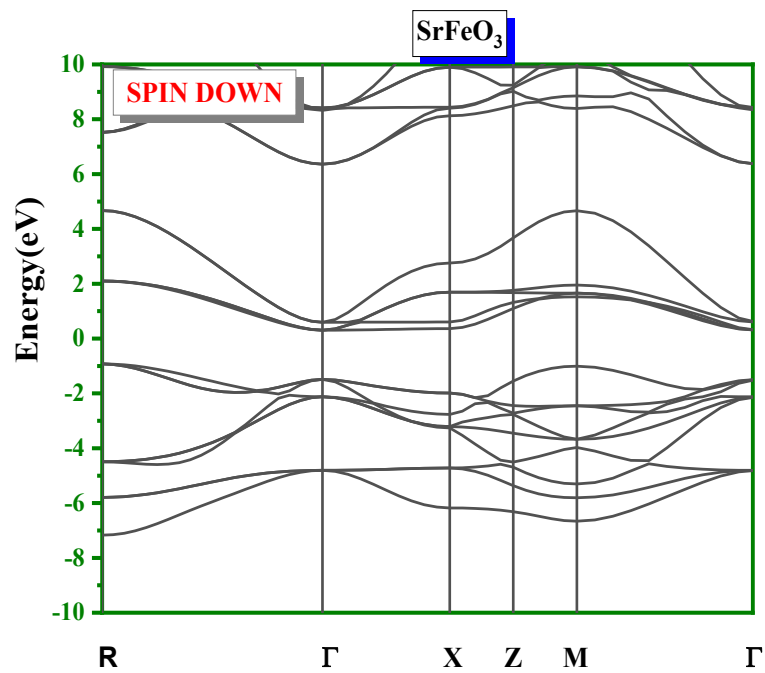
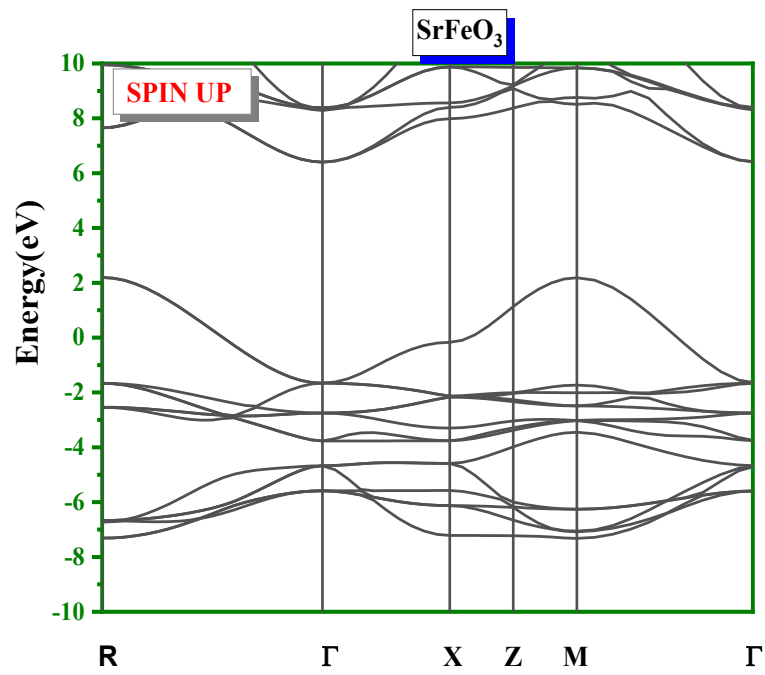
التكافؤ وعصابة التوصيل مع عدم وجود اي عصابة تقطع مستوى فيرمي ، تقدر قيمة هذه الفجوة

الطاقوية ب (1.24eV) وعليه فالمركب يسلك سلوك شبه موصل

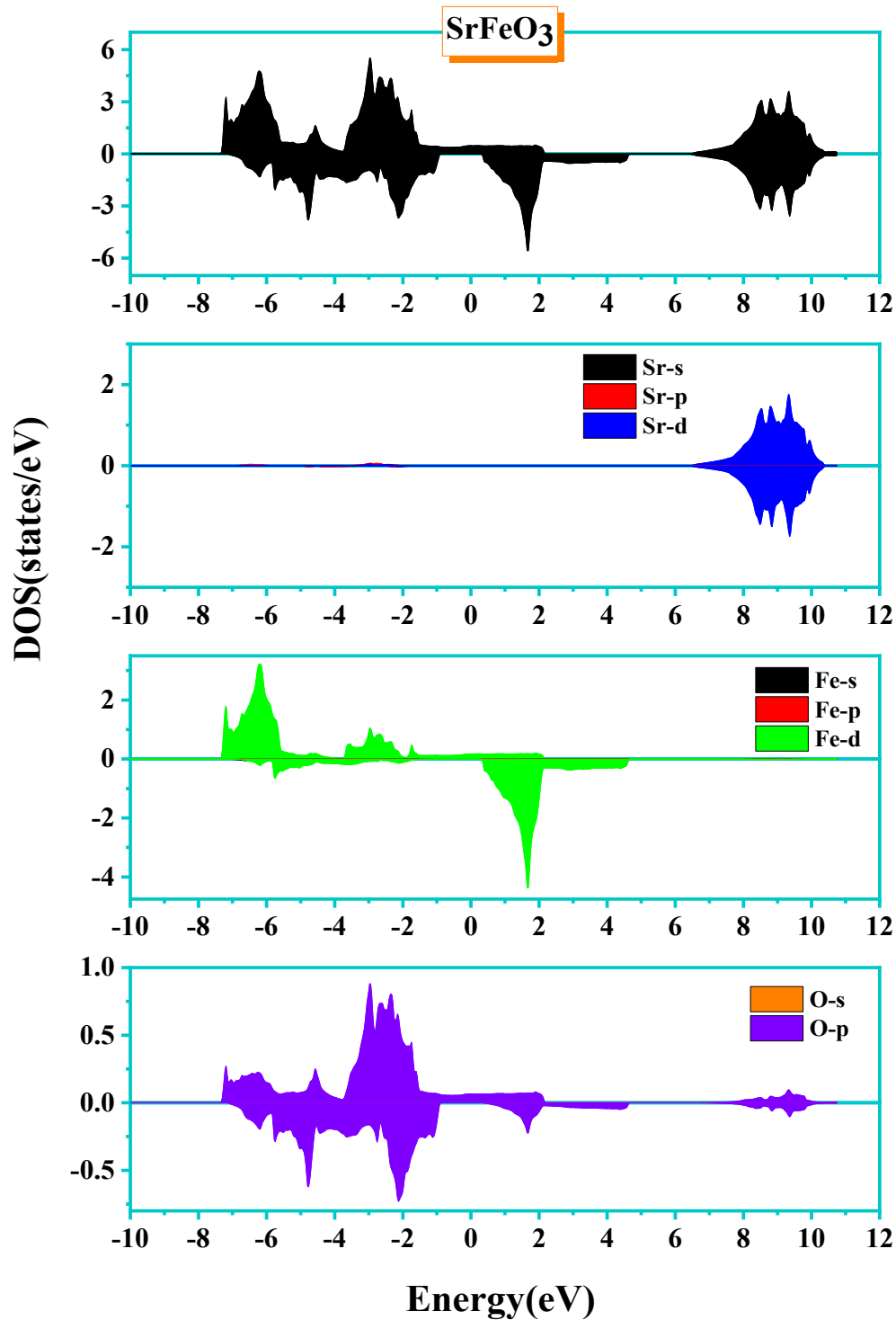
استنادا الى هذا التحليل ، يمكن القول أن المركب  $SrFeO_3$  له سلوك نصف ناقل half-metal وذلك مما حصلنا عليه من نتائج خلال الدراسة التي قمنا بها.

لتقديم شرح أوفر عن كيفية تشكل هاته العصابات نلجأ الى تحليل منحنيات توزيع كثافة الحالات الجزئية والكلية للمركب

$SrFeO_3$  في كلا حالتي السبين كما هو موضح في الشكل (13 .II)



الشكل (II. 12): منحني بنية عصابات الطاقة للمركب  $\text{SrFeO}_3$  في كلا حالتي السبين المحسوبة باستعمال تقريب mBJ .



الشكل (II. 13): توزيع كثافة الحالات الكلية والجزئية للمركب  $SrFeO_3$  المحسوبة باستعمال التقريب  $mBJ$  في حالة سبين

الى الاسفل (Spin Down) وسبين الى الاعلى (Spin Up)

يبين الشكل (II. 13) توزيع كل من كثافة الحالة الكلية والجزئية للمركب  $SrFeO_3$  المحسوبة باستعمال التقريب  $mBJ$  في حالة سبين الى الاسفل (Spin Down) وسبين الى الاعلى (Spin Up)، حيث من خلاله يمكننا تسجيل الملاحظات التالية :

أ. **حالة سبين الى الاعلى:** لاحظنا وجود كثافة للحالات عند مستوى فيرمي ما يؤكد أن هذا المركب له سلوك ناقل في حالة السبين الى الاعلى . لاحظنا ايضا وجود العديد من القمم المتفرقة للطاقة وعليه يمكن تميز ثلاث مناطق مهمة وهي :

**المنطقة الاولى**  $[-7.5eV, -4 eV]$  : مساهمة الكترونات المدار  $\ll d \gg$  لذرة الحديد  $\ll Fe \gg$  ومساهمة ضعيفة من الكترونات المدار  $\ll P \gg$  لذرة الاكسجين  $\ll O \gg$ .

**المنطقة الثانية**  $[-4eV, 2 eV]$  : مساهمة الكترونات المدار  $\ll P \gg$  لذرة الاكسجين  $\ll O \gg$  ومساهمة ضعيفة من الكترونات المدار  $\ll d \gg$  لذرة الحديد  $\ll Fe \gg$ .

**المنطقة الثالثة**  $[6.5 eV, 11 eV]$  : مساهمة الكترونات المدار  $\ll d \gg$  لذرة السترنشيوم  $\ll Sr \gg$ .

ب. **حالة سبين الى الأسفل :** كما هو مبين في الشكل المركب يسلك سلوك شبه موصل حيث لاحظنا عدم وجود كثافة للحالات عند مستوى فيرمي ما يؤكد أن هذا المركب له سلوك شبه موصل في حالة السبين الى الأسفل. لاحظنا أيضا أن طيف توزيع كثافة الحالات الكلية موزع على اربع مناطق مهمة وهي :

**المنطقة الاولى**  $[-7.5eV, -4 eV]$  : مساهمة الكترونات المدار  $\ll p \gg$  لذرة الأوكسجين  $\ll O \gg$  ومساهمة طفيفة للكترونات المدار  $\ll d \gg$  لذرة الحديد  $\ll Fe \gg$ .

**المنطقة الثانية**  $[-4eV, -2 eV]$  : مساهمة الكترونات المدار  $\ll p \gg$  لذرة الأوكسجين  $\ll O \gg$ .

**المنطقة الثالثة**  $[-2 eV, 2 eV]$  : مساهمة الكترونات المدار  $\ll d \gg$  لذرة السترنشيوم  $\ll Fe \gg$ .

**المنطقة الرابعة**  $[6.5 eV, 11 eV]$  : مساهمة الكترونات المدار  $\ll d \gg$  لذرة السترنشيوم  $\ll Sr \gg$ .

## 6. المراجع

- [1] J.C. Slater, Damped electron waves in crystals, *Phys. Rev.* 51 (1937) 840.
- [2] D.D. Koelling, G.O. Arbman, Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper, *J. Phys. F Met. Phys.* 5 (1975) 2041.
- [3] O.K. Andersen, Linear methods in band theory, *Phys. Rev. B.* 12 (1975) 3060.
- [4] D.R. Hamann, Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core pseudopotentials, *Phys. Rev. Lett.* 42 (1979) 662.
- [5] D. Singh, H. Krakauer, H-point phonon in molybdenum: Superlinearized augmented-plane-wave calculations, *Phys. Rev. B.* 43 (1991) 1441.
- [6] E. Sjöstedt, L. Nordström, D.J. Singh, An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method, *Solid State Commun.* 114 (2000) 15–20.
- [7] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *Wien2k*, (2001).
- [8] W. Kohn, L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133–A1138. <https://doi.org/10.1103/physrev.140.a1133>.
- [9] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.77.3865>.
- [10] A.D. Becke, E.R. Johnson, A simple effective potential for exchange, *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 221101.
- [11] O.K. Andersen, T. Saha-Dasgupta, Muffin-tin orbitals of arbitrary order, *Phys. Rev. B.* 62 (2000) R16219.
- [12] F. Izumi, K. Momma, Three-dimensional visualization in powder diffraction, in: *Solid State Phenom.*, Trans Tech Publ, 2007: pp. 15–20.
- [13] K. Momma, F. Izumi, VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *J. Appl. Crystallogr.* 44 (2011) 1272–1276.
- [14] K. Momma, F. Izumi, VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis, *J. Appl. Crystallogr.* 41 (2008) 653–658.
- [15] K. Momma, F. Izumi, An integrated three-dimensional visualization system VESTA using wxWidgets, *Comm. Crystallogr Comput IUCr Newslett.* 7 (2006) 106–119.
- [16] F.D. Murnaghan, The compressibility of media under extreme pressures, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 30 (1944) 244.

- [17] L.Q. Jiang, J.K. Guo, H.B. Liu, M. Zhu, X. Zhou, P. Wu, C.H. Li, Prediction of lattice constant in cubic perovskites, *J. Phys. Chem. Solids*. 67 (2006) 1531–1536.
- [18] A.S. Verma, V.K. Jindal, Lattice constant of cubic perovskites, *J. Alloys Compd.* 485 (2009) 514–518.
- [19] S.S. Essaoud, Z. Charifi, H. Baaziz, G. Uğur, Ş. Uğur, Electronic structure and magnetic properties of manganese-based  $\text{MnAs}_{1-x}\text{Px}$  ternary alloys, *J. Magn. Magn. Mater.* 469 (2019) 329–341.
- [20] S. Saad Essaoud, Les composés à base de manganèse: investigation théorique des propriétés structurales électroniques et magnétiques, DOCTORAT THESIS, 2020. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.30742.68169>.
- [21] S.S. Essaoud, A.S. Jbara, First-principles calculation of magnetic, structural, dynamic, electronic, elastic, thermodynamic and thermoelectric properties of  $\text{Co}_2\text{ZrZ}$  (Z= Al, Si) Heusler alloys, *J. Magn. Magn. Mater.* (2021) 167984.
- [22] O. Volnianska, P. Boguslawski, Magnetism of solids resulting from spin polarization of p orbitals, *J. Phys. Condens. Matter*. 22 (2010) 073202. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/7/073202>.
- [23] J.M.D. Coey, ed., Magnetism of localized electrons on the atom, in: *Magn. Magn. Mater.*, Cambridge University Press, Cambridge, 2010: pp. 97–127. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511845000.005>.
- [24] M.D. Johannes, I.I. Mazin, Microscopic origin of magnetism and magnetic interactions in ferropnictides, *Phys. Rev. B*. 79 (2009) 220510.
- [25] M. Valant, T. Kolodiazhnyi, I. Arčon, F. Aguesse, A.-K. Axelsson, N.M. Alford, The Origin of Magnetism in Mn-Doped  $\text{SrTiO}_3$ , *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012) 2114–2122.
- [26] J. Degauque, Magnétisme et matériaux magnétiques: introduction, *J. Phys. IV*. 2 (1992) C3-1.
- [27] P. Langevin, Sur la théorie du magnétisme, *J Phys Theor Appl*. 4 (1905) 678–693.
- [28] I. Jum'h, H. Baaziz, Z. Charifi, A. Telfah, Electronic and Magnetic Structure and Elastic and Thermal Properties of Mn 2-Based Full Heusler Alloys, *J. Supercond. Nov. Magn.* (n.d.) 1–12.

خلاصة عامة

## خلاصة عامة

تقصي السلوك الشبه موصول في في مركبي البيروفييسكيت  $SrVO_3$  و  $SrFeO_3$  تم في اطار نظرية دالية الكثافة المعتمدة على طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا مع الكمون الكامل في حل معادلة شرودينغر لنظام بلوري متعدد الذرات والإلكترونات . البحث عن حل لمعادلة شرودينغر تم تسهيله بإدراج عديد التبسيطات كتبسيط بورن أو بنهايمر وعديد التقريبات كتقريب هارتي، هارترتي فوك وهذا ما نتج عنهم معادلة جديدة لنظام الكتروني هي معادلة كوهن شام

تم تحقيق عديد النتائج المهمة وبرزها كان كالآتي :

- ✓ يتبلور كلا المركبين في بنية مكعبة بسيطة سهلة الدراسة باستعمال برامج المحاكاة تضم فقط خمس ذرات ولها عدد كبير من عمليات التناظر وهو الامر الذي جعل الحسابات تنجز بسرعة وبدقة عالية.
- ✓ الطرق المستعملة في تقدير كمون الارتباط - التبادل أعطت نتائج جد قريبة إلى النتائج التجريبية وهو مؤشر يدل على تساير الجانب التجريبي مع الجانب النظري.
- ✓ تم التحقق من الاستقرارية المغناطيسية لكلا المركبين حيث كشفت الدراسة على ان  $SrVO_3$  هو مركب لا مغناطيسي (Paramagnetic)، بينما  $SrFeO_3$  له خواص فارومغناطيسية (Ferromagnetic)
- ✓ كلا المركبين لهما معامل انضغاطية كبير نوعا ما (تفوق قيمته 200 GPa) ما يؤكد مقاومتها للتشوه الناتج عن ضغط خارجي بشكل جيد.
- ✓ قيم ثابت الخلية المتحصل عليها لكلا المركبين كانت جد قريبة من النتائج التجريبية التي تم حسابها في أبحاث أخرى.
- ✓ المركب  $SrFeO_3$  له عزم مغناطيسي مرتفع بفضل ذرات الحديد والتي تعتبر المساهم الأكبر في هذا العزم المغناطيسي.
- ✓ يتأثر العزم المغناطيسي بتغير حجم الخلية البلورية (طول ضلع الخلية البلورية) حيث يزداد العزم المغناطيسي الكلي بزيادة طول ضلع الخلية بشكل طفيف.

✓ استعمال تقريب **mBJ** أثبت ان المركب **SrVO<sub>3</sub>** في حالته الأكثر استقرارا له سلوك ناقل، في حين كان للمركب **SrFeO<sub>3</sub>** سلوك نصف ناقل (Half-Metal) أذ انه سلك سلوك ناقل في حالة سبين الى الأعلى سلوك شبه موصل في حالة السبين الى الأسفل بفجوة طاقوية غير مباشرة (R-Γ) قيمتها 1.24 إلكترون فولط.

✓ لعبت الكترونات المدارات "O-p" "Fe-d" "V-d" "Sr-d" دورا مهما في تشكيل العصابات وتشكيل الروابط بين الذرات .

بناء على ما توصلنا إليه يمكن ترشيح المركب **SrFeO<sub>3</sub>** للاستعمال في عديد التطبيقات الضوئية وكذا الالكترونية والكهروحرارية سواء في مولدات التحويل الحراري الكهربائي أو كمستشعرات حرارية وضوئية أو في أجهزة التبريد المغناطيسي. إضافة الى ذلك النتائج التي توصلنا اليه من شأنها ان تكون دافع مهم للبحث عن مزيد من الخصائص في المركبات التي تنتمي الى عائلة البيروفيسكيت

## ملخص

في عملنا هذا أجرينا دراسة نظريّة لحساب الخواص البنيوية ، الإلكترونيّة ، المغناطيسية لمركبي البيروفسكيت  $SrFeO_3$  و  $SrVO_3$  باستعمال طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً (FP-LAPW) المعتمدة على نظرية دالية الكثافة (DFT). لحساب الكمون تبادل-ارتباط استعملنا كلا من تقريب الكثافة المحلية LDA وتقريب التدرج المعمم GGA في دراسة خواص المركبين. في حساب الخواص البنيوية، تمكنا من تحديد الحالة المغناطيسية الأكثر استقرارا لكل مركب ، ثم قمنا بحساب ثابت الشبكة و معامل الانضغاطية. لفهم السلوك الإلكتروني لكلا المركبين قمنا بتحليل بنية عصابات الطاقة الإلكترونية وأطياف الكثافة الحالات الإلكترونية الكلية والجزئية . قمنا أيضا بحساب العزم المغناطيسي الكلي والجزئي لذرات المكونة للمركب ودراسة تأثير الضغط عليه.

## Abstract

In this work, we conducted a theoretical study to calculate the structural, electronic, and magnetic properties of  $SrFeO_3$  and  $SrVO_3$  perovskite compounds using the full potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method based on density functional theory (DFT). To calculate the exchange-correlation potential, we used both the local density approximation LDA and the generalized gradient approximation GGA in studying the properties of the two compounds. We were able to find the most stable magnetic state for each chemical by computing the structural parameters, and we then estimated the lattice constant and bulk modulus. We investigated the electronic band-structure as well as the density spectra of the total and partial electronic states to better understand the electronic behavior of both compounds. We also estimated the total and partial magnetic moments of the compound's constituent atoms and investigated how pressure affected them.