

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: 2023/.....

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالب : ملكي خالد

تحت عنوان

دراسة أولية للخصائص الفيزيائية أنصاف النواقل  
**ABF<sub>3</sub>**

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

رئيسا  
مشرف مقرر  
مناقشا

جامعة المسيلة  
جامعة المسيلة  
جامعة المسيلة

الأستاذ : إبرير الميلود  
الأستاذ: بري السعدي  
الأستاذة: مقاق نفيسة

السنة الجامعية 2023/2022

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ  
الْحَمْدُ لِلَّهِ الَّذِي  
خَلَقَ الْمَوَدَّعَةَ  
وَالْحَمْدُ لِلَّهِ الَّذِي  
خَلَقَ الْمَوَدَّعَةَ  
وَالْحَمْدُ لِلَّهِ الَّذِي  
خَلَقَ الْمَوَدَّعَةَ

# الإهداء

اهدي هذا العمل المتواضع:

إلى من بلغ الرسالة وأدى الأمانة.. ونصح الأمة إلى نبي الرحمة  
ونور العالمين

سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم.

إلى بسملة الحياة وسر الوجود إلى من كان دعاها لي دعما وسندا

"أمي الحبيبة"

إلى من علمني العطاء دون انتظار إلى من أجمل اسمه بكل افتخار  
أرجو من الله أن يمد في عمره

"والدي العزيز"

إلى من تقاسمت الحياة معهم، إخوتي وأخواتي الأعزاء

أنار الله دربهم

إلى جميع أساتذتي وأيضا وإلى كل الزملاء والأصدقاء

إلى كل الذين يسعهم قلبي ولم تسعهم أوراق مذكرتي جميعا أهدي  
ثمرة جهدي إليهم إلى من تذوقت معهم أجمل اللحظات إلى من  
سأفتقدهم وأتمنى أن يفقدوني إلى رفقاء درب في مشواري الجامعي

"أسامة، عزيز، سيد علي، حمزة، منالله، فؤاد"

ملكي خالد

## شكر و تقدير

وما توفيقى إلا بالله عليه وتوكلت وإليه أنسب  
الحمد لله الذي مكننا من إتمام هذا العمل  
فما كان لشيء أن يجري في ملكه إلا بمشيئته جل شأنه، فالحمد  
والشكر الأول والأخير لله المولى القدير والموفق والمنير  
والمعين والبصير.  
كما نتقدم بجزيل الشكر والامتنان والتقدير والوفاء إلى أستاذنا  
ومشرفنا الدكتور "بري السعدي" الذي أشرف على إعداد هذي  
المذكرة .  
منذ كانت فكرة تداولنا بعض عناصرها بطريقة عابرة حتى  
اكتملت على هيئتها الحالية .  
وإلى الأستاذ "مقاق نفيسة" لقبوله مناقشة مذكرتنا .  
وكذلك "الأستاذ إبرير الميلود" لقبوله ترأس اللجنة .

ملكي خالد

---

# الفهرس

---

# الفهرس

إهداء	.....
شكر وتقدير	.....
الفهرس	.....
قائمة الأشكال والجداول	.....
مقدمة العامة	..... 1
المراجع	..... 3

## الفصل I

### مركبات البيروفسكايت وتطبيقاته

1-1-I: لمحة تاريخية لمركب البيروفسكايت	..... 5
2-1-I: بنية البلورية لمركبات البيروفسكايت	..... 5
3-1-I: تصنيف مركبات البيروفسكايت	..... 7
4-1-I: التطبيقات التكنولوجية لمركبات البيروفسكايت	..... 8
5-1-I: الخاتمة	..... 8
المراجع	..... 9

## الفصل II

### النظرية دالية الكثافة DFT

1-II: مقدمة	..... 12
1-II: معادلة شرودينغر للبلورة	..... 12
1-2-II: التقريب الأديابتيكي بورن-أوبنهايمر	..... 14
2-2-II: تقريب هاتري-فوك	..... 14
3-II: نظرية دالية الكثافة DFT	..... 15

## الفهرس

15	.....نظرية هوهنبارغ -كوهن	1-3-II
16	.....معادلة كوهن-شام	2-3-II
17	.....حلول معادلة كوهن -شام	3-3-II
20	.....تقريب كثافة الموضع LDA	4-3-II
21	.....تقريب التدرج المعمم GGA	5-3-II
21	.....تقريب mBj	6-3-II
23	.....المراجع	

### الفصل III

	طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW	
25	.....المقدمة	1-III
25	.....طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا APW	2-III
	مبدأ طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW	3-III
27	.....	
28	.....البرنامج Wien2k	4-III
30	.....المراجع	

### الفصل VI

#### النتائج والمناقشة

32	.....المقدمة	1-VI
32	.....تفاصيل الحساب	2-VI
32	.....الخصائص البنيوية للمركبين	3-VI
35	.....ثابت شبكة a	1-3-VI

## الفهرس

35	2-3-VI : معامل الإنضغاطية B
35	3-3-VI : معامل السرعة الإنضغاطية B'
35	4-3-VI : طاقة الدنيا $E_0$
35	4-VI : المعاملات المرونة
36	1-4-VI : المعاملات المرونة
36	2-4-VI : معامل كوشييه Cp
36	3-4-VI : معامل شارمي G
36	4-4-VI : معامل الإنضغاطية B
36	5-4-VI : معامل يونغ Y
37	6-4-VI : معامل بواسون $\nu$
37	7-4-VI : نسبة التجانس A
37	8-4-VI : معامل الهشاشة B/G
37	5-VI : خصائص الإلكترونية
38	1-5-VI : بنية عصابات الطاقة
39	2-5-VI : كثافة الحالات الإلكترونية
41	6-VI : الخواص البصرية للمركبين $RbCdF_3$ و $CsCdF_3$
41	1-6-VI : دالة ثابت العزل
43	2-6-VI : قرينة الانكسار
46	المراجع
49	خلاصة العامة
50	الملخص

---

## قائمة الأشكال والجداول

---

## قائمة الأشكال

### الفصل الأول : مركبات البيروفسكايت وتطبيقاته

- الشكل (I - 1) : البنية المثالية للبيروفسكايت  $ABX_3$  و التي تشكل شبكة من ثماني وجوه..... 6
- الشكل (I - 2) : بنية البيروفسكايت بطريقة ذرات A تقع في الأصل (0,0,0)..... 6
- الشكل (I - 3) : بنية البيروفسكايت بطريقة ذرات B تقع في الأصل (0,0,0)..... 7

### الفصل الثاني : نظرية الدالية للكثافة DFT

- الشكل (II - 1) : مخطط معادلة كوهن شام ..... 19

### الفصل الثالث: طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا

### والكمون الكامل FP-LAPW

- الشكل (III - 1) : شكل كمون M.T ..... 26
- الشكل (III - 2) : بنية خوارزمية لبرنامج Wen2k ..... 29

### الفصل الرابع : النتائج والمناقشة

- الشكل (IV - 1) : تغير الطاقة الكلية بدلالة لحجم لمركبين  $RbCdF_3$  و  $CsCdF_3$  ..... 33
- الشكل (IV - 2) : بنية عصابة الطاقة للمركبين..... 38
- الشكل (IV - 3) : كثافة الحالات الكلية والجزئية لمركب  $CsCdF_3$  ..... 40
- الشكل (IV - 4) : ثابت العزل الكهربائي للمركبين  $RbCdF_3$  ,  $CsCdF_3$  ..... 42
- الشكل (IV - 4) : معامل الانكسار للمركبين  $RbCdF_3$  ,  $CsCdF_3$  ..... 44

## قائمة الجداول

### الفصل الرابع : النتائج والمناقشة

## قائمة الأشكال والجداول

---

- الجدول (IV - 1) : ثابت الشبكة  $a$  ومعامل الانضغاطية  $B$  ومعامل سرعة الانضغاطية  $B'$  للمركبين  
34 .....  $\text{CsCdF}_3$  ,  $\text{RbCdF}_3$
- الجدول (IV - 2) : معاملات المرونة ( $C_{12}$  ,  $C_{44}$   $C_{11}$  ) وكوشيه  $C_p$  وشارمي  $G$  ويونغ  $Y$   
والانضغاطية  $B$  وبوسون  $\nu$  ونسبة التجانس  $A$  و  $B/G$  للمركبين  $\text{CsCdF}_3$  ,  $\text{RbCdF}_3$  .....  
37
- الجدول (IV - 3) : قيمة المانع الطاقى للمركبين  $\text{CsCdF}_3$  ,  $\text{RbCdF}_3$  .....  
39

---

## المقدمة العامة

---

## المقدمة العامة

تعتبر فيزياء المواد دورا مهما وكبيرا في التطبيقات التكنولوجية الحالية بحيث تطورت في الجميع. المجالات، فهي تشكل مجال واسع ومتجدد ينشط فيه عدد كبير من الباحثين التجريبيين والنظريين، واختبار المادة مستعملة نتأكد أولا من خواصها الفيزيائية والكيميائية ( البنيوية والإلكترونية والضوئية والمرونية... الخ ) مع التطبيقات المرغوبة.

الباحثون فزيائيون أصبحوا في سنوات الأخيرة مهتمين بشكل متزايد بالمحاكاة الرقمية، والتي أصبحت قضية إستراتيجية من حيث البحث العلمي في ممارسة العلمية

وقد شهدت الدراسات الكوانتية والحسابية باستعمال المحاكاة العددية تقدما كبيرا في السنوات الأخيرة، حيث

اكتسبت مكانا بارزا في البحث العلمي وذلك لما تقدمو من معلومات قيمة ودقيقة عن مختلف المواد الكيميائية

مقارنة بمختلف النتائج التجريبية، فمختلف الحسابات تستند أساسا على ميكانيك الكم الذي يهتم بدراسة

خصائص بعض المواد وذلك بحل معادلة شرودينغر [1] فهي نجحت في كثير من الأنظمة المعقدة

باستعانة بأجهزة الكمبيوتر تستخدم بعض التقريبات التي تعتمد على نظريات محددة من أجل الحصول

على معلومات دقيقة لمركب المدروس

في هذا العمل سنقوم بدراسة الخصائص البنيوية، والإلكترونية وخصائص الضوئية والمرونية باستخدام طريقة

الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW المدمجة في برنامج Wien2K في إطار دالية

الكثافة DFT ولحساب كمون تبادل -ارتباط استخدمنا تقريب التدرج المعمم (GGA) والتقريب mbJ.

وتم تقسيم هذي المذكرة إلى أربع فصول. في الفصل الأول تطرقنا فيه الى تعريف مركبات البيروفسكايت وبنيتها وتصنيفتها وتطبيقاتها وتطرقنا في الفصل الثاني نظرية دالية الكثافة DFT معدلة شرودينغرو تقريباته التالي (أدياباتيكي بورن أوبنهايمر، هاتري فوك، كثافة الموضع LDA، تدرج المعمم GGA، mbJ) إضافة إلى الفصل ثالث طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW أما الفصل الأخير نعرض في نتائج متحصل إليها ومناقشتها وهي :

- ✓ الخصائص البنيوية: ثابت  $a$  ومعامل الانضغاطية  $B$  ومعامل سرعة  $B'$ ، طاقة الدنيا  $E_0$
- ✓ الخصائص الإلكترونية: بنية عصابات الطاقة كثافة الحالات الإلكترونية الكلية والجزئية
- ✓ الخصائص الضوئية: دالة ثابت العزل، قرينة الانكسار
- ✓ الخصائص المرونية: معامل يونغ ،  $Y$  معامل كوشيه  $C_b$ ، معامل شارمي  $C$ ، نسبة التجانس  $A$ ، معامل الهشاشة  $B/G$ .

مراجع المقدمة العامة:

[1] E. Schrödinger, Ann. Phys. 79.(1926). 361.

---

# الفصل I

## مركبات البيروفسكايت وتطبيقاته

---

## I. 1 - لمحة تاريخية لمركب البيروفسكايت:

اكتشفت مادة البيروفسكايت أول مرة عام 1839 من قبل الجيولوجي غوستاف روز في جبال أورال روسيا، ويعود الاصل أسم برفسكايت إلى العالم المعادن الروسي ليف ألكسيفيتش بروفسكي تكريماً له (1792-1856) [1] فالبيروفسكايت هي مادة تتمتع بلهيكالية بلورية خاصة ونستخدمه كمصطلح لوصف جميع البنيات البلورية المماثلة لمركب تيتانات الكالسيوم ( $\text{CaTiO}_3$ ) بحيث تم اكتشاف أول البيروفسكايت صناعي سنة 1926 من طرف (GOLDSCHIMDT) في جامعة أوصلو (النرويج) [2]

والصيغة الكيميائية البيروفسكايت ( $\text{ABX}_3$ ) هي كالتالي :

A : هي ذرة كاتيون ذات قطر ايني كبير ( $\text{Bi, Pb, Ba, Rb, Sr, Ca....}$ )

B : هي ذرة كاتيون ذات قطر ايني صغير ( $\text{Zr, Nb, Fe, Se....}$ )

$\text{X}_3$ : هي ذرة أكسجين في حالة الأكاسيد إما إن تكون هالوجين أو نيتروجين

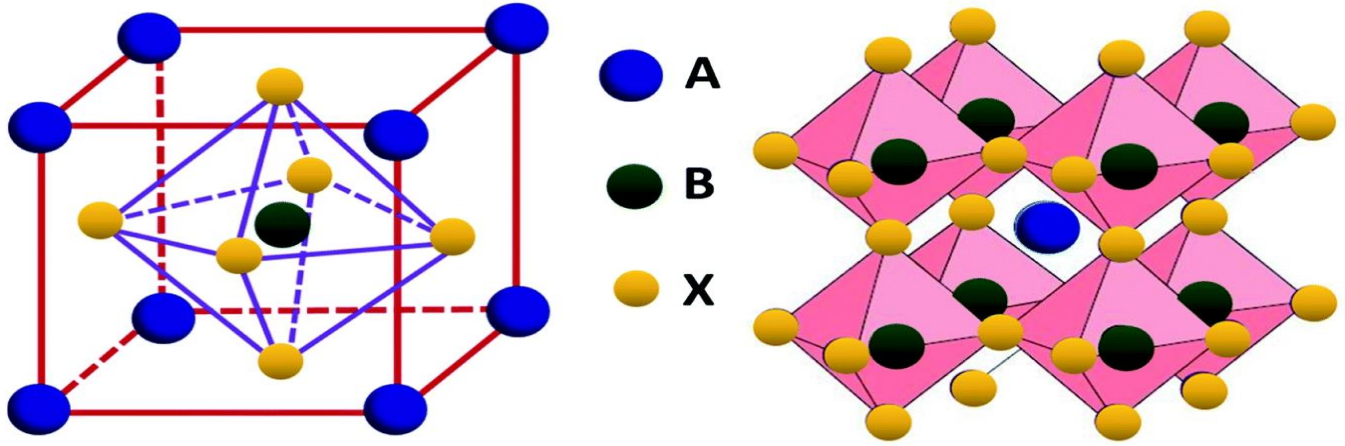
## I. 2 - البنية البلورية لمركبات البيروفسكايت:

وصفت التركيبية البنيوية لمركبات البيروفسكايتية ببنية بلورية مكعبة أو شبه مكعبة تنتمي إلى المجموعة

$\text{Pm}\bar{3}\text{m}$  [3] رقم (221)، يتم وصفها بواسطة شبكة

مكونة من كومة ثلاثية الأبعاد من ثماني الأسطح ( $\text{BX}_6$ ) مرتبطة ببعضها البعض عن طريق ربط ذرات

X كما هو موضح في الشكل (I-1) فالشكل البلوري للبيروفسكايت يحتوي على 5 ذرات [4]



الشكل (I-1): البنية المثالية للبيروفسكايت  $ABX_3$  و التي تشكل شبكة من ثماني

وجوه

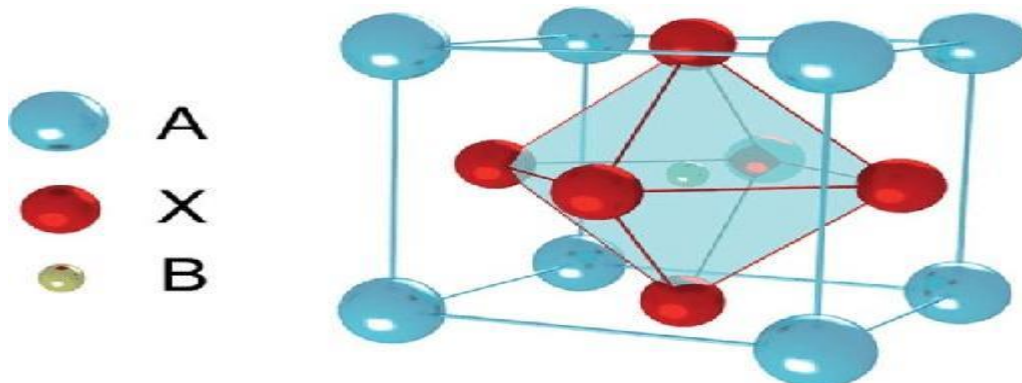
- ✓ الكاتيون A محاط ب 12 ذرة من الأنيون X
- ✓ الكاتيون B محاط ب 6 ذرات من الأنيون X
- ✓ الأنيون X محاط ب 4 ذرات من الكاتيون A و ذرتين من الكاتيون B

هناك طريقتان لوصف بنية البيروفسكايت اعتمادا على اختيار المنشأ

✓ طريقة الأولى: هي أن يكون كاتيون A في الأصل في موضع ( 0, 0, 0 ) ذرات B في الوسط

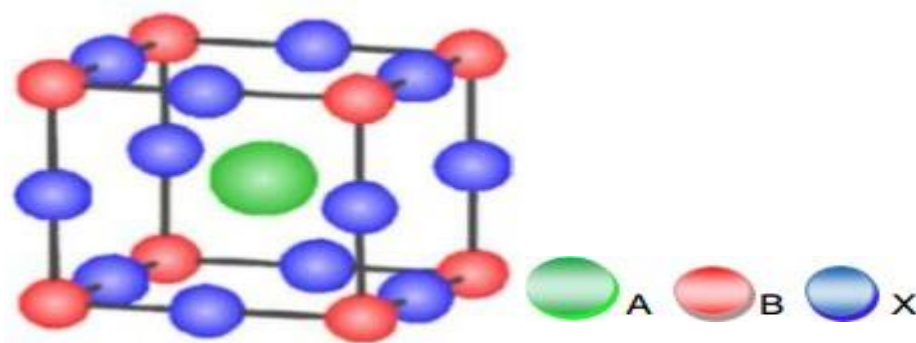
المكعب ( 1/2, 1/2, 1/2 ) وذرات X منتصف كل وجه ( 1/2, 0, 1/2 ) كما هو في شكل (I-2)

الشكل (I-2) بنية البيروفسكايت بطريقة ذرات A تقع في الأصل ( 0,0,0 )



الشكل (I-2): بنية البيروفسكايت بطريقة ذرات A تقع في الأصل ( 0,0,0 )

✓ طريقة الثانية : تعتمد على تحريك الأصل بشعاع  $(1/2,1/2,1/2)$  فيصبح A في الموضع  $(1/2,1/2,1/2)$  و B في موضع  $(0,0,0)$  أما X في هي في منتصف في كل ضلع  $(0,0,1/2)$  الشكل (I-3) [5]



الشكل (I-3) : بنية البيروفسكايت بطريقة ذرات B تقع في الأصل  $(0,0,0)$

### I. 3 – تصنيف مركبات بيروفسكايت:

تصنف مركبات البيروفسكايت إلى عائلتين الهالوجينات و الأكاسيد ويمكن تصنيف على أساس العنصر الذي يحتل موقع X في الصيغة الكيميائية  $ABX_3$ .

✓ عائلة الأكاسيد : المتمثلة في الصيغة الكيميائية  $ABO_3$  و تحتوي عائلة البيروفسكايت على

عدد كبير من الأكاسيد مختلطة حيث A و B عبارة عن كاتيونات ذات أحجام مختلفة كما ذكرنا سابقا و O أنيون الأكسجين [6]

✓ عائلة الهالوجينات: وتتمثل في المجموعة السابعة من الجدول الدوري الفلور (F) والكلور

(Cl) والبروم (Br) واليود (I) ذات التكافؤ (-1) وتتحد مع المعدن لتشكل هاليدات [7] واعتمادا على

العنصر الذي يحتل الموقع A للبيروفسكايت الهالوجين هناك نوعان:

- بيروفسكايت الهالوجين غير عضوية: بحيث الكاتيون A يمثل معدن
- بيروفسكايت المهجن عضوي: استبدال A الغير عضوي بجزء عضوي  $(R-NH_3)$  [8]

#### I. 4 – تطبيقات التكنولوجيا لمركبات بيروفسكايت :

البيروفسكايت تلعب دورا مهما في الإلكترونيات الحديثة و الصناعات التكنولوجية [9]. كما سماها البعض ( الحرباء الكيميائية) بإمكانها تغيير خصائصها في حدود واسعة جدا وما يجعلها تمتلك إمكانات عالميا إستخدام، فهي مفيدة للغاية في تطبيقات تكنولوجية ونذكر منها : التكنولوجيا الكهروضوئية كالخلايا الشمسية والثنائيات الباعة للضوء، والترانزيستور [10] الليزر [11]، والإحتواء البيئي والمتمثل في حاويات النفايات المشعة، الاتصالات (المواد رنينية العازلة) [12] تستخدم أيضا من أجل الإنتاج الفعال للهيدروجين من خلال تفاعلات تقسيم المياه الضوئية [13] وكذا تحويل الضغط الميكانيكي أو الحرارة إلى كهرباء وكذلك مقاييس الضغط والإلكترونيات عالية السرعة [2]

أما بالنسبة للبيروفسكايت من نوع الكالسيومين متعدد الكريستالات مثل (CaZrS3) فإنها مفيدا جدا لتحويل الطاقة الشمسية رغم الاهتمام القليل بهذا النوع وهذا نتيجة نشر عدد قليل من البيانات المحدودة حول خصائصها المادية. [14-15] واستخدمت كذلك في السيراميك الشفاف وخلايا الوقود والخلايا الكهروضوئية [2]

#### I. 5 – الخاتمة :

في هذا الفصل تم تقديم لمحة عامة لمركبات بيروفسكايت وأهم مفاهيم متعلقة بيه، انطلاقا من بنيته البلورية إلى تصنيفاته وانواعه وكذا أهم تطبيقاته ثم خصصت دراسة بصفة خاصة لمركب  $ABF_3$  والذي هو محل دراسة.

قائمة مراجع الفصل الأول :

- [1] D. Chenine, Etude Ab-initio des Propriétés structurales, optoélectroniques, thermodynamiques et magnétiques des pérovskites, thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibnbadis. Mostaganem, 2019
- [2] L. Djoudi, Synthèse et propriétés d'oxydes mixtes à base de Lanthane, Aluminium et Nickel, thèse de doctorat, Université Mohamed Khider. Biskra, 2016.
- [3] أحمد كلزية، منار حسن وعلا أمير الخوجه، اصطناع و دراسة الخواص الفيزيائية لبيروفسكايت  $(Sr_{2-x}/Gd_x)(Co_{1-y}/Cu_y)O_4$  المنتمي للسلسلة رادلسدين وبوير (RUDDLESDEN-POPPER) -مجلة جامعة تشرين العلوم الأساسية، (2020)، المجلد (42)، العدد(2)، ص 97
- [4]:A. Soukiassian, W. Tian, V. Vaithyanathan, J.H. Haeni, L.Q. Chen, X. X. Xi, D. G. Schlom, D.A. Tenne, H.P. Sun, X.Q. Pan, K.J. Choi, C.B. Eom, Y.L. Li, Q.X. Jia, C. Constantin, R.M. Feenstra, M. Bernhagen, P. Reiche, R. Uecker. J. Mater. Res. 23(2008).
- [5]:F. Boumala, Elaboration et étude de l'effet de température du dernier frittage sur la structure et la microstructure du composé ***Lao.7Sm0.05Ca0.05Ba0.2MnO3***, Mémoire de Master, Université M.S.B. Jijel, 2019
- [6] L. Djoudi, Synthèse et propriétés d'oxydes mixtes à base de Lanthane, Aluminium et Nickel, thèse de doctorat, Université Mohamed Khider. Biskra, 2016
- [7]: M. Houari, Etude des propriétés Structurales, Optoélectroniques et Thermodynamiques des matériaux Pérovskites et Doubles Pérovskites à base d'halogènes, thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibnbadis. Mostaganem, 2019.
- [8]: M.K.Jemli, Synthèse et auto-assemblage des molécules de

pérovskites pour la photonique et le marquage, thèse de doctorat,

Université Paris-Saclay.Paris, 2016

[9]: G. Demazeau, J. Développements Technologiques et Scientifiques, 12 (2009) 933.

[10] Naveen Kumar Elumalai, Md Arafat Mahmud, Dian Wang et all. Perovskite Solar Cells: Progress and Advancements. Energies, 9. 861. (2016). doi:10.3390/en9110861.

[11] Xiang Li, Yabo Dan, Rongzhi Dong, Zhuo Cao, et all . Computational Screening of New Perovskite Materials Using Transfer Learning and Deep Learning. Appl. Sci, 9, 5510. (2019). doi:10.3390/app9245510

[12] حيدر محمد جواد حيدر، تأثير طرائق التحضير على الخصائص التركيبية والكهربائية للمواد فائقة التوصيل عالية الحرارة، أطروحة دكتوراه، جامعة بغداد، (2019) ص 41

[13] Adnan .,et al., Titanate-based perovskites for photochemical and photoelectrochemical water splitting applications: a review. International Journal of Hydrogen Energy, 2018. 43(52): p. 23209-23220.

[14]: J. A. Brehm, J. W. Bennett, M. R. Schoenberg, I. Rappe, A. M.Gringer, J. Chem. Phys. 140 (2014) 224703.

[15]: A. Nijamudheen, A. V. Akimov, J. Phys. Chem. Lett. 9 (2018) 248–257.

---

## الفصل II

### نظرية الدالية للكثافة DFT

---

## II . 1 - المقدمة :

في هذا الفصل سنقوم بعرض من طرق المختلفة والتقريبات في حساب الخصائص البنيوية والإلكترونية والضوئية في المرونة الأجسام الصلبة [1]، وعند ظهور النظرية الدالية للكثافة (DFT) لاقت نجاحا كبيرا في الدراسة الخصائص فيزيائية للمواد لأنها تمتلك العديد من المميزات الخاصة من ناحية الوقت والقيمة الاقتصادية

## II . 2 - معادلة شرودينغر للبلورة :

تعتبر معادلة شرودينغر هي منطق كل الدراسات الكمية للنظام الكونتي للبلورة، ويوصف النظام الجسيمات (ايونات +الكترونات) المتفاعلة بالمعاملة التالية [2]

$$H\psi = E\psi \quad (\text{II .1})$$

$\psi$  : دالة للموجة النظام، هي دالة لإحداثيات لأنوية وإلكترونات تحتوي على جميع المعلومات عن النظام

E : طاقة النظام

H : يمثل الهاميلتونيان حيث

- الهاميلتونيان الكلي للجملة يكون مؤلف من طاقة الحركية لكل الجسيمات وطاقة التفاعل فيما بينهما، وفي غياب الحقل الخارجي يكتب الهاميلتونيان بالشكل التالي :

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN} \quad (\text{II .2})$$

حيث

$$T_e = \sum_i \frac{p_i^2}{2m} = \sum -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_i^2) \quad (\text{II .3})$$

الطاقة الحركية لإلكترونات

$$T_N = \sum_k \frac{p_k^2}{2M} = \sum -\frac{\hbar^2}{2M} (\nabla_k^2) \quad (\text{II .4})$$

الطاقة الحركية لأنوية

$$V_{e-e} = \sum_{i \neq k} \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 |\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad \text{طاقة تفاعل لإلكترون - نواة} \quad (\text{II. 5})$$

$$V_{N-N} = \sum_{k \neq L} \frac{Z_k Z_L e^2}{8\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{R}_L|} \quad \text{طاقة تفاعل نواة - نواة} \quad (\text{II. 6})$$

$$V_{e-N} = \sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{4\pi |\vec{R}_k - \vec{R}_i|} \quad \text{طاقة تفاعل لإلكترون - نواة} \quad (\text{II. 7})$$

حيث

e: شحنة الإلكترون ، m : كتلة الإلكترون

M: كتلة النواة ،  $Z_k e$  : شحنة النواة

$|\mathbf{R}_a - \mathbf{R}_B|$  المسافة بين النواتين a و B

$|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_B|$  المسافة بين النواة a والإلكترون i

$|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$  المسافة بين الإلكترون i و j

$$\nabla^2 = \frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \quad (\text{II. 8})$$

تكون معادلة شرودينغر مستقلة عن الزمن وتعطي بالعلاقة التالية:

$$H\Psi(r, R) = E\Psi(r, R) \quad (\text{II. 9})$$

تمثل القيم E الة الموجة وتتعلق بكل احداثيات الجسيمات (لالكترونات + لأنوية)  $\Psi$  تمثل هذي الذاتية الموافقة

ان معادلة شرودينغر ل N ذرة تحتوي على  $3(Z+1)N$  لما  $Z=14$  نجد في 1 سم 3 وجد  $2.10^{24}$  مجهول تقريبا ، ومنه فأن لهذي المعادلة عدد كبير من المجاهيل التي لايمكن حلها ولهذا اقترحت عدة تقريبات نذكر منها [3]

## II. 1.2 - تقريب أدياباتيكي بورن أوبنهايمر :

يعتمد هذا التقريب عن فصل حركة الإلكترونات عن لأنوية، والذي يأخذ بعين لاختبار وإختلاف الكبير بين الكتل لأنوية حيث أن كتلة الإلكترون أقل بكثير من كتلة النواة في حين أن السرعة لإلكترونات أكبر بكثير من سرعة النواة [4]، وبهذا يتم إهمال الطاقة الحركية للنواة واعتبرها ساكنة أمام الإلكترون ويأخذ التفاعل فيما بينهما أي :

$$T_n=0, V_{NN}= \text{cte} \quad (\text{II.10})$$

حيث يصبح هاميلتونيان كالتالي :

$$H=V_{NN}+H_e \quad (\text{II.11})$$

ويسمى  $H_e$  بالهاميلتونيان للإلكترونات

إذن المعادلة شرودينغر تصبح كالتالي :

$$H_e \Psi_e(r,R)=[T_e+V_{e-e}+V_{e-n}] \Psi_e(r,R) \quad (\text{II.12})$$

هذي معادلة لايمكن حلها بالطريقة الرياضية المعروفة و يستخدم تقريب آخر يسمى تقريب هاتري فوك

## II. 2.2- تقريب هاتري فوك:

في عام 1930 بين فوك أن الدالة الموجة لهرتري لاتحترك مبدأ السبين مبدأ أستبعاد باولي [5]. وقام بإدخال مبدأ ألسبين لنظام لإلكترونات [6]، وأي أنه يوجد  $N!$  إحتمال الوضع  $N$  موضع  $(r_1, r_2, \dots, r_N)$  ويتم إستبدال

الدالة الموجبة الكلية بمحدد سلايتر.

$$\Psi = \Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) \quad (\text{II.13})$$

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1)\psi_1(\vec{r}_2) \dots \dots \dots \psi_1(\vec{r}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1)\psi_2(\vec{r}_2) \dots \dots \dots \psi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1)\psi_N(\vec{r}_2) \dots \dots \dots \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (II.14)$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$  حيث يسمى بثابت التعامد

### II.3 - النظرية الدالية للكثافة :

نظرية الدالية للكثافة هي من بين أكثر الطرق المستخدمة على نطاق واسع في فيزياء المواد المكثفة وكيمياء الكم وهي طريقة حساب كمية ستسمح بدراسة الخصائص الفيزيائية [7]

بحيث أنه من أجل حساب بنية عصابات الطاقة يجب إختيار شكل الكمون ودالة الموجبة. وذلك لحساب الطاقة الكلية للنظام E وهدف هو التقليل من عدة المتغيرات التي تدخل في الحساب أي أنه يمكن التعبير عن الطاقة النظام الكلية E بواسطة الكثافة لالكترونية  $\rho(r)$ ، والتي تكون كدالة إحصائيات  $(x,y,z)$ .

أي تكون الطاقة الكلية للنظام E لإلكترونات بالشكل :

$$E=E(\rho) \quad (II.15)$$

تاريخية، ظهرت النظرية الدالية للكثافة في 1927 على يد العالمين (توماس) [8] وفيرمي [9]

### II.1.3 - نظرية هوهنبارغ - كوهن :

قام كل من هوهنبارغ وكوهن بإعادة الصياغة النظرية الدالية للكثافة المقترحة من قبل توماس، وذلك بوضع القاعدة أساسية للنظرية سنة 1964 [10] والقابلة للتطبيق على أي نظام من جسيمات، وقد أثبت المؤلفان نظريتين أساسيتين

-**لأولى:** الطاقة الكلية للحالة أساسية E هي دالة الوحيدة للكثافة الجسيمات بالنسبة للكمون الخارجي  $V_{ext}(r)$  معين

$$E=E(\rho) \quad (II.16)$$

وفي أبطار تقريب هارترى نكتب :

$$E(\rho) = \int \int \left( \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \right) drdr' + G(\rho) \quad (\text{II.17})$$

- حيث  $G(\rho)$  تمثل الطاقة الحركية لالكترونات زائدة الفرق بين الطاقة التفاعل الحقيقية وطاقة تفاعل

هرترى ، كما أثبت هوهنبارغ-كوهن أن كثافة الحالة لأساسية هي كثافة الحد لأدنى.

- الثانية: تنص هذي النظرية على أن الحد الأدنى للطاقة الكلية للنظام يتوافق مع الكثافة للحالة لأساسية.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (\text{II.18})$$

$\rho_0$ : كثافة الحالة لأساسية .

بحيث يعبر عن دالية الطاقة بـ

$$E(\rho) = \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (\text{II.19})$$

ودالية كثافة الحد لأدنى بـ

$$\text{FH.K}(\rho) = \langle \psi | T + V | \psi \rangle \quad (\text{II.20})$$

$T$ : الطاقة الحركية لالكترونات.

$V$ : كمون التفاعل لالكترونات .

### II. 2.3 - معادلة كوهن شام :

كثافة لالكترونات هي مجموعة كثافة الجسيمات والحصول على الطاقة للحالة لأساسية تستخدم مبدأ التغيرات

[11]. وتعطي الكثافة تواجد لالكترونات

$$p(r) = \sum \Psi_i^*(r) \Psi_i(r) \quad (\text{II.21})$$

دالية الطاقة لالكترونات  $E_e(\rho)$  و  $E_{\text{H.F}}(\rho)$  طاقة هارترى - فوك تعطي ب :

$$E_e = T + V \quad (\text{II.22})$$

$$E_{HF} = T_0 + (V_H + V_x) \quad (\text{II.23})$$

حيث T طاقة الحركية للجسيمات في حالة للتفاعل V كمون التفاعل الكترون- الكترون

$V_H$  : كمون هارثري

$T_0$  : الطاقة الحركية لالكترونات الحرة

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

$V_c = T + T_0$  : كمون ارتباط الالكترونات والذي يعرف

إذن الدالية للكثافة الحد لأدنى  $F_{HK}$  هي :

$$F_{HK} = T + V \quad (\text{II.24})$$

$$= T_0 + V_H + (V_x + V_c)$$

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

اي الدالية الطاقة الكلية للنظام هي:

$$E(\rho) = T_0(\rho) + V_H + V_{xc} + V_{ext}(\rho) \quad (\text{II.25})$$

معادلة شام هي :

$$(T + V_{ei}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r)) \phi_i(r) = \epsilon_i(r) \phi_i(r) \quad (\text{II.26})$$

### II.3.3 - حلول معادلة كوهن شام :

الدالية للكثافة DFT هي ركيزة أساسية لمختلف طرق الحساب البنية لعصابات الطاقة وترتب حسب

استخدامها للكثافة والكمون والمدارات كوهن -شام [12].

ومن بين هذي الطرق المعتمدة الموجهة المستوية المتزايدة والكمون عامل FP-LAPW والتي تعتمد بدورها

على مدارات كوهن - شام، ويتم وصف هذي المدارات بعبارة التالية :

$$\psi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (\text{II.27})$$

حيث  $C_{ia}$  هي معاملات نشر الدالة الموجة

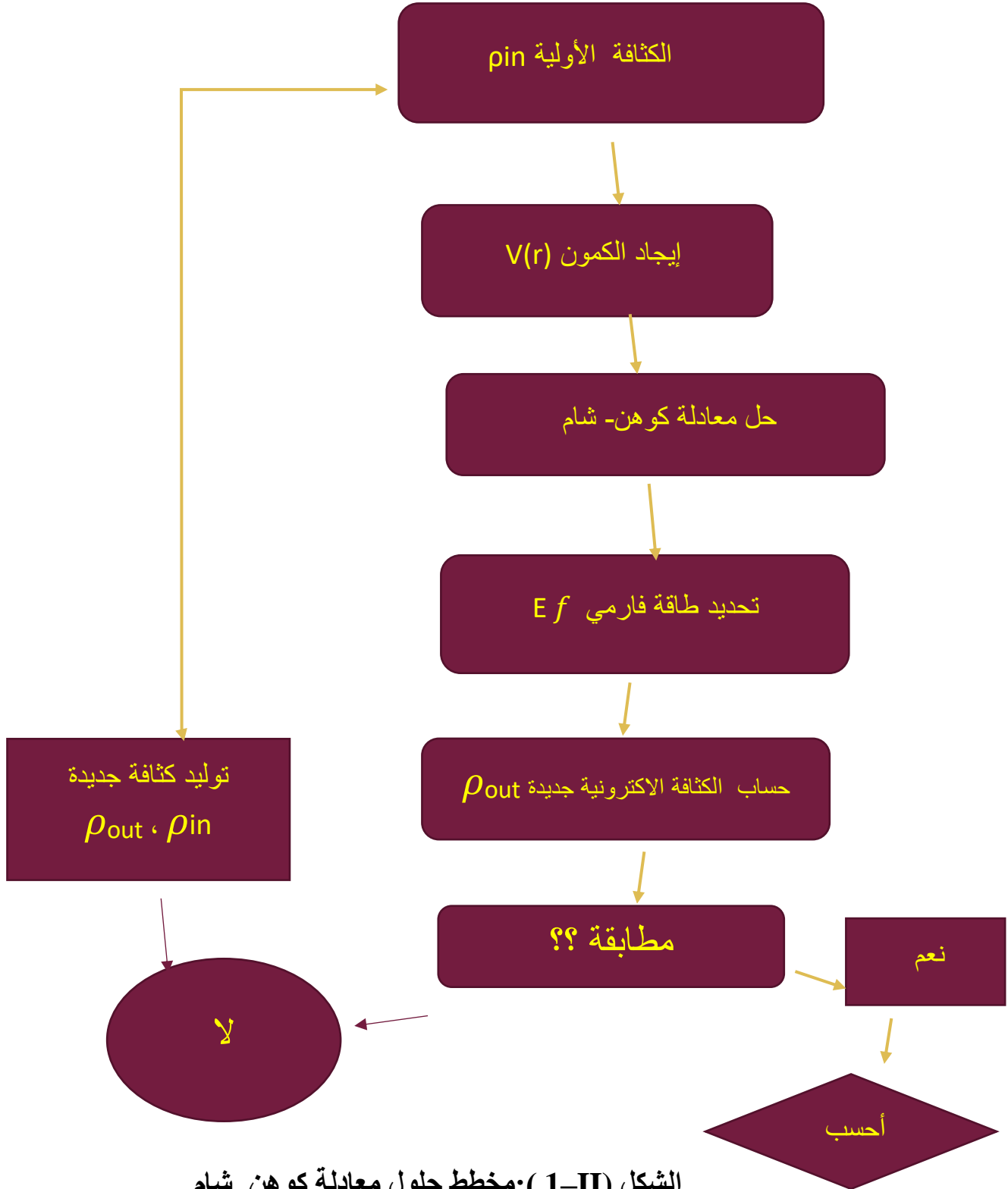
$\phi_\alpha$  : تمثل الدوال الأساسية

يتمثل حل معادلات كوهن – شام في تحديد معاملات  $C_{ia}$  وذلك بحل المعادلات الأساسية بطريقة الخوارزمية المتمثلة في شكل (II-1) مع لأحد القيمة لأصغرية لطاقة النظام.

- تتمثل حلول معادلة كوهن شام فيما يلي:

$$(H - \varepsilon_i O)C_i = 0 \quad (\text{II.28})$$

O هي مصفوفة النقطية، H هميلوتيان كوهن شام  $\varepsilon_i$  قديم الطاقة  $C_i$  معادلات النشر الدالة الموجة



الشكل (II-1): مخطط حلول معادلة كوهن\_شام

### II. 4.3 - تقريب كثافة الموضع LDA :

تقريب كثافة الموضعية هو تقريب لنظام لالكترونات اللامتجانسة باعتباره موضوعيا متجانسا [13]. وقد طرح هذا التقريب من طرف كوهن وشام سنة 1965 من أجل حل مشكلة التبادل-لارتباط. وذلك بإفتراض ان شرط التبادل- نعتد فقط على القيمة الموضعية  $\rho(r)$  ، الفكرة الرئيسية لهذا التقريب هي لإفتراض الصيغ  $E_{xc}$  كالتالي:

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \varepsilon_{xc}(\rho(r))\rho(r)d^3r \quad (II. 29)$$

باستخدام المبدأ السبين تكتب الطاقة تبادل – إرتباط ب:

$$E_{xc}^{LSDA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int \rho(r)\varepsilon_{xc}(\rho \uparrow (r), \rho \downarrow (r))dr^3 \quad (II. 30)$$

مع العلم أن طاقة تبادل – إرتباط تقسم إلى قسمين :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (II. 31)$$

طاقة تبادل هي  $\varepsilon_x = -\frac{0.4582}{r_s}$  وذلك باستخدام الوحدات الذرية و  $\rho = 4\pi \frac{r^3}{3}$  وطاقة لإرتباط هي

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

ولحساب كثافة لالكترونات يتم الجمع على كل مدارات المشغولة أي :

$$\rho(r) = \sum \Psi_i^*(r)\Psi_i(r) \quad (II. 32)$$

### II. 5.3 - تقريب تدرج المعمم GGA :

تقريب التدرج المعمم GGA هو تعديل تقريب الكثافة الموضعية LDA، حيث يتجاوز في دقة ويأخذ في اعتباره تغيرات الكثافة لالكترونية (r) عبر تدرج الكثافة لالكترونية  $\nabla\rho(r)$  [14-15]، وبالعودة إلى النتيجة المحصل عليها في تقريب الكثافة الموضع LSDA نعيد ترجمتها كسلسلة لمنشور تايلور بتقريب التدرج المعمم LSDA

إذن : طاقة تبادل – إرتباط في تقريب التدرج المعمم تأخذ الشكل التالي :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho \uparrow (r), \rho \downarrow (r)) = \int f(\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla\rho \uparrow, \nabla\rho \downarrow) dr^3 \quad (II.33)$$

حيث  $\nabla\rho(r)$ : التدرج في الكثافة لالكترونية.

$E_{xc}^{GGA}$ : طاقة تبادل – إرتباط في نظام غير منطوق.

F : دالة الكثافة المحلية ( عامل تحسين يعتمد أساسا على GGA المستعملة)

### II. 6.3 - تقريب mBj :

ولقد أثبت هذا التقريب فعاليته من خلال مقارنة بالتقريبات أكثر لاستخداما لحساب مثل LDA و GGA التي تكتب بالشكل التالي :

$$V_{x\sigma}^{mBj} = CV_{x\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (II.34)$$

حيث  $\rho_{\sigma}(r)$  تمثل كثافة لإلكترونات تعطي بالعلاقة.

$$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}|^2 \quad (II.35)$$

$t_{\sigma}(r)$  تمثل كثافة طاقة الحركية تعرف بالعلاقة التالية:

$$\sigma(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}^* \nabla \psi_{i,\sigma}|^2 \quad (II.36)$$

$V_{x,\sigma}^{mBj}$  الكمون ل Becke-Roussel.

إذا اخترنا  $c=1$  لدالية Becke و Johnson [1] هذا الثابت المختار خطيا مع الجذر التربيعي المتوسط ل

$$\frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho(r)}$$

الشكل المقترح ل  $c$  كالتالي :

$$c = a + B \left( \frac{1}{V_{cell}} \int \frac{|\nabla\rho(t)|}{\rho(r)} d^3r \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{II}.37)$$

$a, B$  ثوابت و  $V_{cell}$  حجم الخلية العنصرية للنظام

قائمة مراجع الفصل الثاني:

- [1] S. J. Clark, M. D. Segall, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, M. I. J. Probert, K. Refson, M. C. Payne, Z. Kristallogr. 220 (2005) 567
- [2] عطالله مراد، مساهمة في دراسة الخصائص الفيزيائية لبعض المواد المغناطيسية، أطروحة شهادة دكتوراه في العلوم، جامعة بسكرة (2018)
- [3] بري السعدي، مساهمة في دراسة الخصائص الفيزيائية لـ  $X_2GdLN$  ( $x = Au, Ag, Cu$ ) ، أطروحة شهادة دكتوراه في العلوم، جامعة سطيف (2003)
- [4] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys.87 (1927) 457
- [5] W.Pauli Jr., Z.Physik, 1925, 31,765.
- [6] V. Fock, Z. Physik, 61 (1930) 126.
- [7] دلمي سعاد، تحليل المبدأ الأول للخصائص الفيزيائية للمواد الفائقة التوصيل، أطروحة شهادة دكتوراه، جامعة المسيلة (2020)
- [8] L. H. Thomas. Proc. Cambridge Philos. Soc 23 (1928) 542
- [9] E. Fermi, Z. phys. 5 (1927) 1466.
- [10] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, Physical Review. 136. (1964). 864 - 871 , DOI: 10.1103/PhysRev.136.B864.
- [11] L.J.Sham, W.Kohn, Phys. Rev 145 (1966) 561.
- [12] J.P. Perdew, W. Wang, Phys. Rev. B 45 (13) (1992) 244; P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Tricky, Chem. Phys. Lett. (1990) 399
- [13] J.P. Perdew, W. Wang, Phys. Rev. B 45 (13) (1992) 244; P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Tricky, Chem. Phys. Lett. (1990) 399
- [14] Pedrew, J.P. Burke, K. and Ernzenhot, M. Phys. Rev. Lett. 77385. (1996)
- [15] Z. Wu, R.E. Cohen, Phys. Rev. B73 (2006)235116.
- [16] A. D. Becke and E. R. Johnson, J. Chem. Phys.124,221101 (2006).

---

### الفصل III

طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون

الكامل FP-LAPW

---

### III.1 - المقدمة :

هناك عدة طرق تستعمل في إيجاد خصائص الجسم الصلب وتعتمد على النظرية الدالية للكثافة. وتختلف هذي الطرق حسب شكل الجهود المستخدمة بالإضافة بالوظائف الموجة التي يتم أخذها كأساس، ومن بين العديد من الطرق نذكر منها:

- ✓ الطرق المشقة لأمواج المستوية OPW [1-2] وهي أنسب لعصابات النقل (S-P) المعادن البسيطة F والطرق التي تعتمد على التركيبية الخطية للمهارات الذرية [1-2] (LCAO) ومستعمل مثل العصابات D المعادن لإنتقالية LS
- ✓ الطرق الخلية من نوع لأمواج المستوية المتزايدة [3] APW الطريقة الدالية (Kohn ;rostoker(KKR ;korring تنطبق على أكبر مجموعة من المواد،
- ✓ الطرق الخطية التي وصفها أندرسن [4] الموجات المستوية المتزايدة الخطية (LAPW) والمدارات <Muffin-Tim> الخطية (LMTO) وتسمح لنا بتوفير كثير من الرتب لهذا المقدار أثناء الزمن الحساب .

### III.2 - طريقة لأمواج المستوية المتزايدة الخطية APW :

في سنة 1937 اقترح سليتر [5] طريقة الموجة المستوية المتزايدة (APW) من أجل حل معادلة لالكترون واحد. وذلك باعتبار ان الخلية الواحدة التي توصف النظام مقسمة إلى منطقتين متميزتين تتمثلان كالتالي :

- ✓ **منطقة لأولى :** داخل الكرة  $Mt$  تشمل كل من لأنوية ولإكترونات شديدة لإرتباط بها
- ✓ **منطقة الثانية :** المنطقة البينية التي تحيط بلكرات، وتشمل لالكترونات ضعيفة لإرتباط بالأنوية

حيث  $r_a$  يمثل نصف القطر الكرة MT

وتعطي دوال الموجة بالعلاقة التالية :

(1.III)

$$\varnothing(r) = \begin{cases} \frac{1}{2} \sum C_G e^{i(G+k)r} & r > r_a \\ \sum^{\Omega} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < r_a \end{cases}$$

أين:

$\Omega$ : يمثل حجم الخلية الموحدة

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

$C_G$ : معاملات النشر .

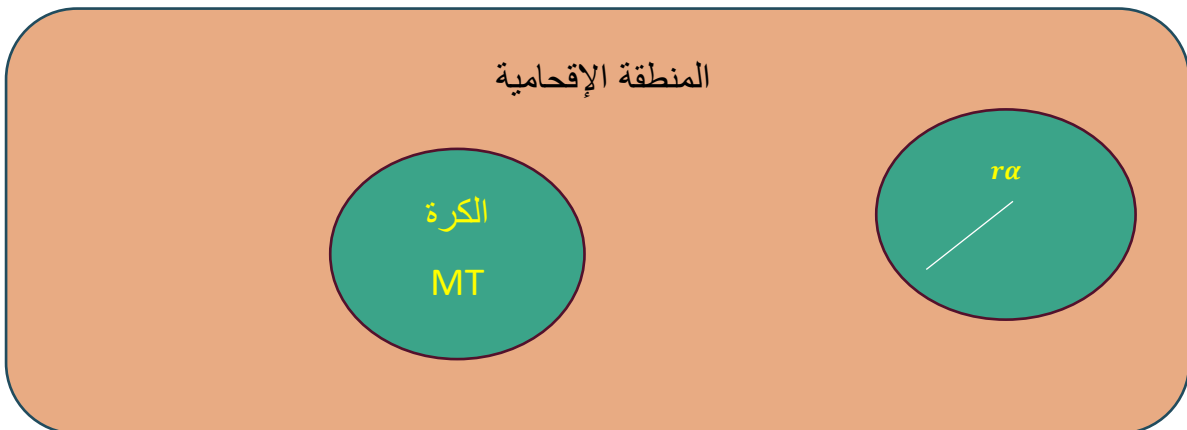
وحلول معادلة شرودينغر تكون

✓ أولاً: حلول شعاعية داخل الكرة M.T

✓ ثانية : الموجة المستوية في المنطقة لإقحامية.

في حين أن  $U_L(r)$  هي حلول المنظمة لمعادلة شرودينغر للجزء الشعاعي الذي يكتب :

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



الشكل (III - 1) : شكل كمون M.T

### III. 3 - مبدأ طريقة لأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW :

في طريقة لأمواج المستوية المتزايدة خطيا FP-LAPW الدالة لأساسية داخل كرة MT تكون على شكل ترتيبات خطية للدالة الشعاعية  $U_l(r) Y_{lm}(r)$  وتمتاز بإشفاق  $U_l(r) Y_{lm}(r)$  بالنسبة للطاقة الدالة  $U_l$  تعرف مثل الدالة الطريقة APW والدالة  $U_l(r) Y_{lm}(r)$  تخضع للشرط التالي :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l'(r) = r U_l(r) \quad (3.III)$$

في حالة اللانسيبية الدوال  $U_l$  و  $U_l'$  مضمونة الاستمرارية على سطح الكرة M.T أي استمرارية هذي الدوال مع الموجة المستوية في المنطقة البينية ( خارج كرة M.T )

إذن دالة موجة المستوية متزايدة (LAPW<sub>s</sub>) تصبح دالة أساسية لطريقة FP-LAPW

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{0.5}} \sum_{lm} C_G e^{i(G+k)r} & r < 0 \\ \sum_{lm} \{ A_{lm} U_l(r) B_{lm} U_l'(r) \} & r > 0 \end{cases} \quad (4.III)$$

حيث  $B_{lm}$  الموافقة للدالة  $U_l$  لها نفس طبيعة المعاملات  $A_{lm}$

الدوال LAPW<sub>s</sub> تكون الموجة المستوية الوحيدة في منطقة لإقحامية مثل حالة APW داخل كرة M.T الدوال LAPW<sub>s</sub> أفضل من الدوال APW<sub>s</sub> باختلاف  $E_l$  قليلا عن عصابة الطاقة E الترتيبات الخطية تنتج أحسن دالة شعاعية APW<sub>s</sub> والدالة  $U_l$  يمكن أن تنشر على الدالة المشقة والطاقة E بالشكل التالي :

(5.III)

$$U_l(E + r) = U_l(E, r) + (E - E_l) U_l(E, r) + 0((E - E_l)^2)$$

إذن  $0(E-E_l)^2$  يمثل الخطأ الرباعي الطاقوي.

طريقة لأمواج الستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW تضمن استمرارية دالة الموجة على سطح الكرة M.T

### III.4 - البرنامج Wien2k :

إستخدمنا في حساباتنا طريقة الموجة المستوية خطيا والمدمجة في برنامج Wien2K [6] البرنامج يشمل مجموعة من البرامج الفرعية المنفصلة الشكل (III -2).

**LSTART** : يقوم بتوليد الكثافة الذرية وحساب فرق الطاقة المدارات ويقوم عليه بحساب بنية العصابات .

**DSTART** : يولد الكثافة لبداية الخوارزمية لحساب الذاتي ScF والتي بدورها نتجت من كثافة الذرية

المولدة من **LSTART**

**NN** : يسمح هذا البرنامج بتحديد المسافة بين كل ذرة وجوارها لأقرب إلى جانب تقدير لأقطار الذرات .

**SYMMETRY** : يسمح بتوليد عمليات المناظر بالجملة وكذا المعامل لأساسي لهرمونية الشبكة وحساب كل من مجموعة نقطية لمواقع خاصة بالذرات والمصفوفة الدوران الموضعي.

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

**SGROUP** : يحدد الزمرة الفضائية للبنية المعدات.

- اما بالنسبة اخوارزمية لحساب ذاتي أو دورة ScF والتي تحسب الطاقة أوالكثافة لالكترونية للحالة أساسية، وذلك وفق المعيار التقارب ( الكثافة ، الشحنة ، القوة والطاقة)، فهي المحددة بالتناظر التالية :

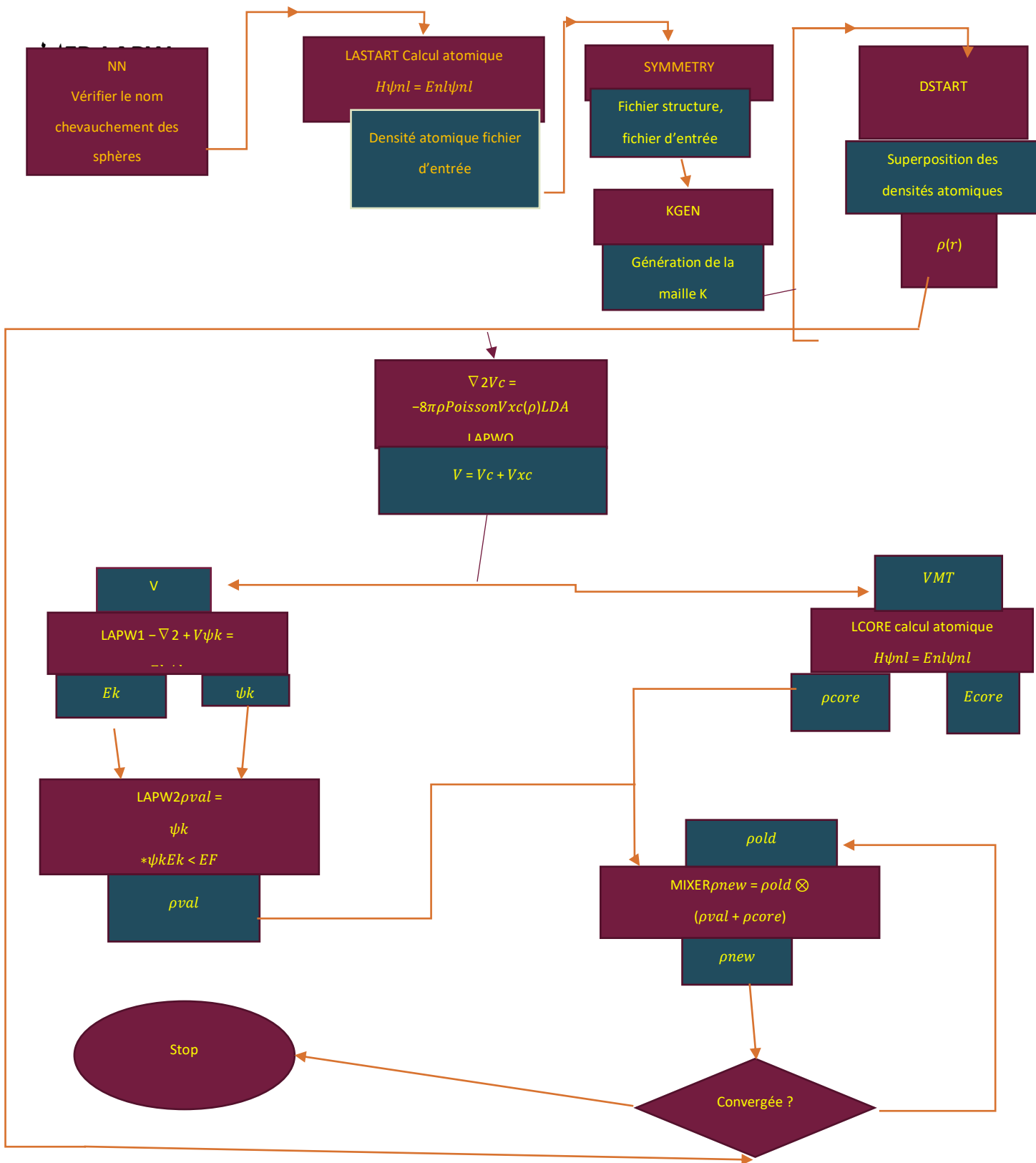
**LAPWO** : يعمل على إنتاج الكمون إطلاق من الكثافة لالكترونية.

**LAPW1** : يقوم بحساب عصابات التكافئ، القيم والأشعة ذاتيين.

**LAPW2** : حساب كثافة التكافل لإنطلاق من الطاقة فيرمي والأشعة الذاتية.

**LCORE** : الحساب الكا من الطاقة والحالات القلبية .

**MIXER** : يخط بين الكثافة الداخلية والخارجية .



الشكل (III - 2): يمثل خوارزمية برنامج Wien2K

## أائمة مراءع الفصل الثالث :

- [1] : j.c slater .<<Quantum theory of Molecules and Solids >>.V2ch8(1965)
- [2] : F.Bloch,Z.Phys .52,555(1928)
- [3] : C,Herring. Phys.Rev.57,1169( 1940)
- [4] : c.Slater, Phys.Rev .51.846(1937)
- [5] J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, (1964) 35.
- [6]: P. Blaha, K. Schwarz, P. I Sorantin, S. B. Trickey, Compt. Phy. Commun, (WIEN2K c'est le mis a jour du code WIEN).

---

## الفصل VI النتائج والمناقشة

---

## VI. 1 - المقدمة:

في عملنا هذا قمنا بدراسة الخصائص البنيوية (ثابت الشبكة)  $a(A^\circ)$  معامل لانضغاطية  $B$  المشتقة لأولى لهذا المعامل، الخصائص لإلكترونية (عصابات الطاقة، كثافة الحالات الكلية والجزئية للمركبين) بإضافة إلى خصائص الضوئية (دالة ثابت العزل)، وقرينة انكسار، وتم الحصول على النتائج في سياق النظرية الدالية للكثافة DFT وذلك استخدام طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل (FP-LAPW) [2-1] ومدمجة في برنامج Wien2K [3] حيث أنه لحساب كمون تبادل-لارتباط استخدمنا تقريب التدرج المعمم GGA [4] وتحسين الفجوة الطاقوية استخدمنا التقريب TB-mBj

## VI. 2 - تفاصيل الحساب :

اعتماد في الحساب على طريقة FP-LAPW ودالية الكثافة المدمجة في برنامج الحساب، حيث تم اختيار النقاط الخاصة كما يلي:

$$Kpoint=3000$$

$$Rmt*Kmax=8$$

$$Gmax=14$$

## VI. 3 - الخصائص البنيوية للمركبين :

لقد تم الحساب الحالة أساسية لدالة لحجم الخلية المركبين  $RbCdF_3$  و  $CsCdF_3$  تقريب التدرج المعمم GGA مبينة في الشكل (VI-1) ولحساب ثوابت الشبكة البلورية معامل الشبكة  $a(A^\circ)$ ،  $E_{tot}(Ry)$  معامل الإنضغاطية  $B$  والمشتقة لأولى لهذا المعامل  $B'$  واستخدمنا المعادلة المرئقها التالية [5]

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

حيث :

$E(V)$  : الطاقة الجمالية كالدالة للحجم  $V$

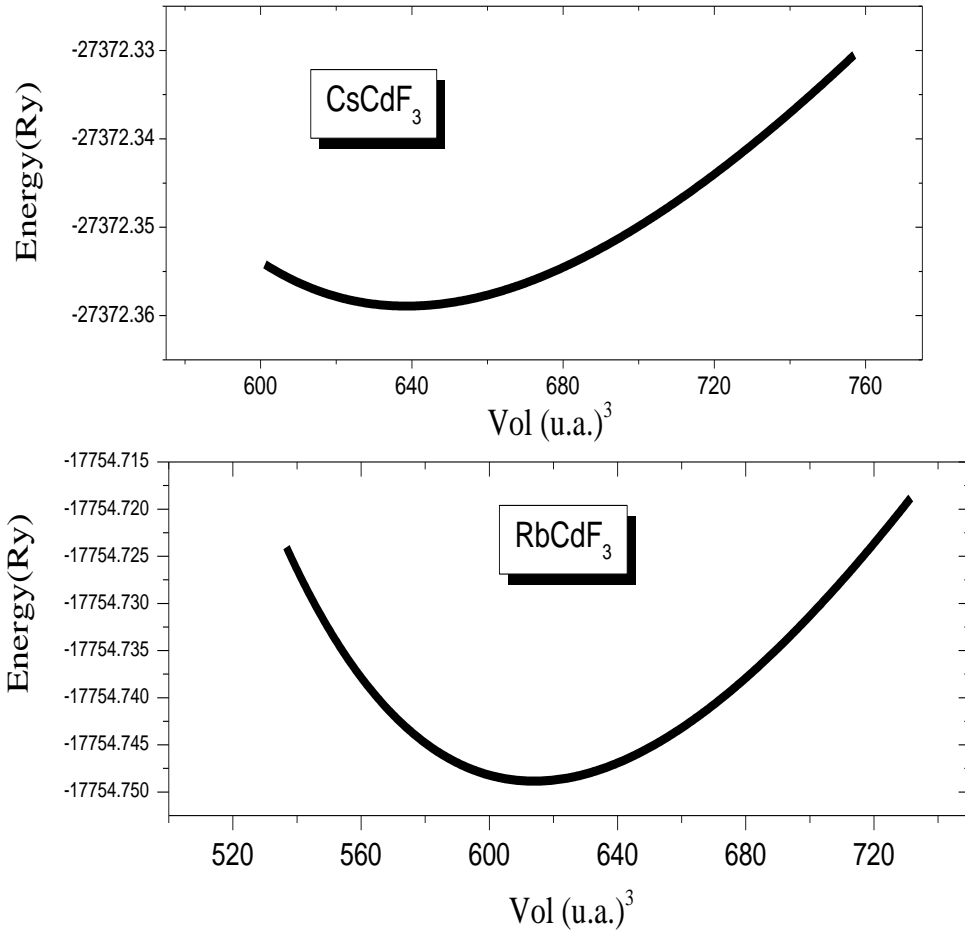
$E_0$  : الطاقة الكلية في حالة توازن (الضغط ودرجة الحرارة عند الصفر )

$V_0$  : حجم توازن الشبكة لأولية

B : معامل للانخفاض المعرف بالمعادلة  $B = V_0 \left( \frac{S^2 E}{SV^2} \right)$

B' : مشتق وحدة لانخفاض ويتم الحصول عليه من خلال  $B' = \frac{SB}{SP}$

يمثل الشكل (IV – 1) تغير الطاقة الكلية بدلالة لحجم لمركبين CsCdF<sub>3</sub> و RbCdF<sub>3</sub>



الشكل (IV – 1) تغير الطاقة الكلية بدلالة لحجم لمركبين csdf<sub>3</sub> و RbCDF<sub>3</sub>

في المنحنى الذي يمثل المركب RbCdF<sub>3</sub> والجدول (IV – 1) نلاحظ تناقص تدريجيا لتصل القيمة حدية مع توافق الحجم بحوالي  $V_0=622(u.a.)^3$  و  $E=-17754.73(Ry)$  ثم تعود القيمة الطاقة إلى تزايد كما أن

قيمة تتوافق مع القيمة كثافة الحالة الأساسية للجسيمات

أم المنحنى الذي يمثل لمركب CsCdF<sub>3</sub> و الجدول (IV – 1) نلاحظ أن قيمة الطاقة تناقص تدريجيا لتصل إلى قيمة حدية سفلية E=- 27372.557 (Ry) مع توافق الحجم V<sub>0</sub>=641 (u.a)<sup>3</sup> ثم تزداد الطاقة من جديد مع الكثافة الحالة الأساسية للجسيمات حيث ترتبط جميع الخصائص الفيزيائية بهذه الحالة E[ρ<sub>0</sub>(r)] = minE[ρ(r)]

		a(Å)	B(GPa)	B'	E <sub>tot</sub> (Ry)
<b>RbCdF<sub>3</sub></b>	<b>Present work</b>	<b>4.49</b>	<b>56.49</b>	<b>5.13</b>	<b>-17754.74</b>
	<b>Exp [32]</b>	<b>4.398</b>	-	-	-
	<b>[33] WC-GGA</b>	<b>4.459</b>	<b>62.37</b>	-	-
<b>CsCdF<sub>3</sub></b>	<b>Present work</b>	<b>4.56</b>	<b>54.62</b>	<b>5.29</b>	<b>-12996.03</b>
	<b>Exp[24]</b>	<b>4.4669</b>	<b>79</b>	<b>3.8</b>	-
	<b>[25]</b>	<b>4.465</b>		<b>5.8</b>	-
	<b>[26]</b>	<b>4.4662</b>		-	-
	<b>Other[24] (LMTO-GGA-PBE)</b>	<b>4.567</b>	<b>53.3</b>	<b>4.9</b>	-
	<b>[24] (LMTO-LDA)</b>	<b>4.397</b>	<b>75.6</b>	<b>4.9</b>	-
	<b>[31] (LAPW-GGA-PBE)</b>	<b>4.560</b>	<b>52.62</b>	<b>4.56</b>	-
	<b>[31] (LAPW - LDA)</b>	<b>4.380</b>	<b>76.27</b>	<b>4.92</b>	-
	<b>[34] GGA</b>	<b>4.567</b>	<b>53.30</b>	<b>4.90</b>	-

الجدول (1.IV): ثابت الشبكة a ومعامل الانضغاطية B ومعامل سرعة الانضغاطية B' للمركبين

CsCdF<sub>3</sub> , RbCdF<sub>3</sub>

### VI. 3 - 1- ثابت الشبكة a :

النتائج المحصل عليها لقيمة ثابت الشبكة  $a(A^\circ)$  لمركب الأول  $RbCdF_3$  هو 4.49 متقاربة وجيدة مع القيمة التقريبية [32] والقيمة النظرية WC-GGA [33] أما عن المركب الثاني  $CsCdF_3$  قيمة ثابت الشبكة هي 4.56 موافقة بمقارنتها بقيم التجريبية [26.25.24] ونتائج الأخرى LAPW-GGA-PBE [31] 4.500 والقيمة GGA [34] 4.567

### VI. 3 - 2- معامل الانضغاطية B :

نتائج متحصل عليها لمعامل الانضغاطية B للمركب الأول  $RbCdF_3$  هو 56.49 GPa نلاحظ تقارب مع قيمته WC-GGA [33] أما المركب ثاني  $CsCdF_3$  قيمته معامل الإنضغاطية B هي 54.62 GPa موافقة وجيدة مقارنتها لقيمة [34.31.24]

### VI. 3 - 3- معامل سرعة الانضغاطية B' :

نتائج متحصل عليها لقيمة سرعة الإنضغاطية B' إلى كل من مركبين  $RbCdF_3$  5.13 و  $CsCdF_3$  5.29 نلاحظ تقاربهما مع قيم أعمال [34.31.24]

### VI. 3 - 4 - الطاقة الدنيا $E_0$ :

عند مقارنة طاقتي للمركبين  $RbCdF_3$  و  $CsCdF_3$  نلاحظ أن طاقة  $E_{tot}$  للمركب  $RbCdF_3$  أكثر إستقرار مقرنتها مع المركب  $CsCdF_3$  على توالي  $E_{tot} = -17754.74$  و  $E_{tot} = -12996.03$

### VI. 4 - معاملات المرونية :

في الحالة المكعبة يتم وصف ثوابت المرونة بثلاث معاملات هي  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{44}$  شروط الاستقرار هي:

$$C_{11} > 0, C_{44} > 0, (C_{11} - C_{12}) > 0, (C_{11} + C_{12}) > 0, C_{12} < B < C_{11}$$

[54,55]

**VI 4-1 : معاملات المرونة**

معاملات المرونية للمركب  $CsCdF_3$  هي  $C_{11}=113.74$ ,  $C_{12}=36.37$ ,  $C_{44}=22.92$  هي جيدة مقارنتها بأعمال الأخرى [31] على ترتيب 41.72, 19.49, 144.68 أما على مركب  $RbCdF_3$  هي

$C_{11}=123.19$ ,  $C_{12}=32.33$ ,  $C_{44}=17.53$  نجدها ليست بعيدة عن الأعمال الأخرى [31] التالية على ترتيب 162.74, 36.69, 24.09

**VI 4-2 : معامل كوشييه  $C_p$**

بالنسبة للمركب  $RbCdF_3$  نجد معامل كوشييه يساوي 14.8 موافق ومتقارب عن الأعمال الأخرى [31]

أما مركب  $CsCdF_3$  يساوي 22.23 تكون مشابهة وجيدة عن الأعمال الأخرى [31] 22.22

**VI 4-3 : معامل شارمي  $C$**

بالنسبة للمركب  $RbCdF_3$  هي معامل يونغ يساوي 28.69 متقارب كثيرا من الأعمال الأخرى [31] 35.83 أما قيمته للمركب  $CsCdF_3$  تساوي 29.22 التي تكون مشابهة مع الأعمال الأخرى [31] 29.12

**VI 4-4 : معامل الإنضغاطية  $B$**

بالنسبة للمركب  $RbCdF_3$  يساوي 62.62 أما مركب  $CsCdF_3$  يساوي القيمة 62.16 ولكن لا يوجد مقارنة مع الأعمال الأخرى

**VI 4-5 : معامل يونغ  $Y$**

بالنسبة للمركب  $RbCdF_3$  يساوي 74.67 بعيد على نتائج أخرى [31] 93.33 وأما بنسبة  $CsCdF_3$  قيمته تساوي 75.79 نجدها متقاربة مع أعمال أخرى [31] 77.46

**VI-4-6: معامل بواسون  $\nu$  :**

بالنسبة للمركب  $\text{RbCdF}_3$  يساوي 0.30 مشابهة مع الأعمال الأخرى 0.302 وقيمه في المركب  $\text{CsCdF}_3$  هي 0.29 ليست بعيدا عن الأعمال الأخرى 0.330 [31]

**VI-4-7: نسبة التجانس A :**

بنسبة للمركب  $\text{RbCdF}_3$  تساوي 1.18 ليست بعيدا عن أعمال الأخرى لقيمه 0.383 [31] وفي مركب  $\text{CsCdF}_3$  تساوي 0.33 التي موافقة مع أعمال الأخرى 0.379 [31]

**VI-4-8: معامل الهشاشة B/G :**

بالنسبة للمركب  $\text{RbCdF}_3$  وجدتها تساوي 2.182 وهي مطابقة مع نتائج أخرى 2.196 [31] المادة قابلة للتفكك أنها أكبر من قيمته 1.75 وأما المركب  $\text{CsCdF}_3$  وجدناه يساوي 2.127 وهي مطابقة مع النتائج أخرى 2.611 [31] وهذا المادة قابلة لتفكك.

	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{44}$	$C_p=C_{12}-C_{44}$	G	B	Y	$\nu$	A	B/G
<b>RbCdF3</b>										
<b>Presentwork</b>	123.19	32.33	17.53	14.8	28.69	62.62	74.67	0.30	1.17	2.182
<b>Other[31]</b>	162.74	36.69	24.09	12.57	35.83		93.33	0.302	0.382	2.196
<b>CsCdF3</b>										
<b>Presentwork</b>	113.74	36.37	22.92	22.23	29.22	62.16	75.79	0.29	0.33	2.127
<b>Other[31]</b>	144.68	41.72	19.49	22.22	29.12	-	77.46	0.330	0.379	2.611

الجدول (IV. 2): معاملات المرونة ( $C_{11}, C_{44}, C_{12}$ ) وكوشيه  $C_p$  وشارمي G ويونغ Y والانضغاطية B وبوسون  $\nu$  ونسبة التجانس A و B/G للمركبين  $\text{RbCdF}_3$  ,  $\text{CsCdF}_3$  .

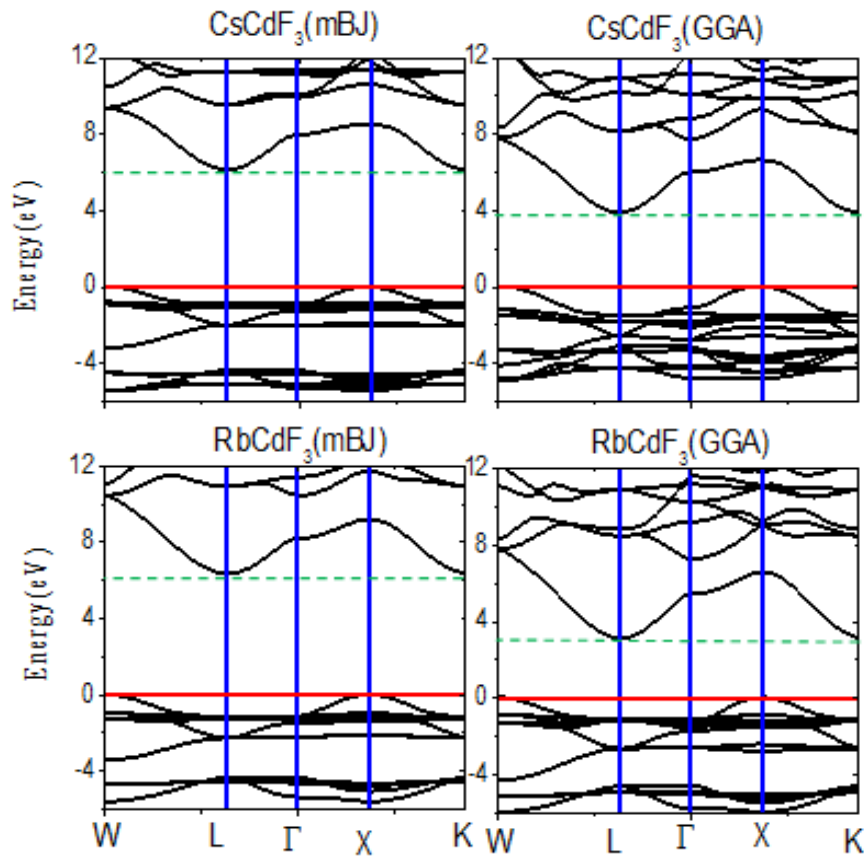
**VI-5: الخصائص الإلكترونية:**

في هذا الجزء سنقوم بدراسة الخصائص الإلكترونية (العصابة الطاقة - كثافة الحالات الكلية والجزئية للمركبين  $\text{RbCdF}_3$ ,  $\text{CsCdF}_3$  في مجال طاقي محصور بين 6 eV - و 12 eV وذلك تقريبات GGA و mbJ ، باستخدام طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW (حالة التقريب النسبي لدالة الموجة) تحصلنا على عصابات الطاقة في نقاط عاليا التناظر في منطقة برليون الأول وتعرف الحاجز الطاقي (فجوة الطاقة) بأنه طاقة اللازمة لإدارة (نقل) الإلكترونات كن قمة شريط التكافؤ أسفل شريط النقل [6]

1-5-VI: بنية عصابات الطاقة :

عند كلا من تقريبات GGA و mbj باستخدام الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW وجدنا أن المركبين  $RbCdF_3$  و  $CsCdF_3$  هما مركبان نصف ناقلان، حيث تقع أعلى نقطة في عصابة التكافؤ عند  $x$ ، في حين أدنى نقطة لعصابة نقل هي  $L$ ، أن كلا مركبات لهما إنتقال إلكتروني غير مباشر  $L \leftarrow x$

الشكل (IV – 2) يمثل بنية عصابات الطاقة بنسبة للمركبين  $RbCdF_3$  و  $CsCdF_3$  في تقريب GGA كانت قيمة الحاجز الطاقى  $7.9 \text{ eV}$  وفي تقريب mbj تساوي  $9 \text{ eV}$  كما هو معنا تقريب mbj يزيد عرض من المانع الطاقى



الشكل (IV-2): بنية عصابة الطاقة للمركبين

من خلال بنية عصابة الطاقة من الشكل (2-IV) والجدول (3.IV) بنسبة للمركب  $RbCdF_3$  فإن قيمة الطاقى الذى تحصلنا عليها هي  $3.17 \text{ eV}$  ونلاحظ تقاربه مع قيم أعمال أخرى متوفرة مثل القيمة  $3.223 \text{ eV}$  (LAPW-GGA-PBE) [37] وقيمة  $3.256 \text{ eV}$  (LAPW-LAD) [37] يغنى هذا المركب من أنصاف والنواقل، أما بنسبة للمركب  $CsCdF_3$  فإن قيمة المانع الطاقى التى تحصلنا عليها هي  $4.12 \text{ eV}$  فهى متقاربة مع قيم أعمال أخرى متوفرة مثل قيمة  $3.382 \text{ eV}$  (LAPW-GGA-PBE) [37] وقيمة  $3.670 \text{ eV}$  (LMTO-GGA-PBE) [30] وقيمة  $3.882 \text{ eV}$  (LAPW-LAD) [37] لذا هو أيضا من أنصاف والنواقل

Compounds		Band Gap(eV)	
		FP-LAPW	
		GGA-PBE	mBJ
$RbCdF_3$	Presentwork	3.17	6.39
	Others[37](LAPW-GGA-PBE)	3.223	
	[37] (LAPW -LDA)	3.256	
$CsCdF_3$	Presentwork	4.12	6.14
	Others[37](LAPW-GGA-PBE)	3.882	-
	[37] (LAPW -LDA)	3.384	-
	[30] (LMTO-GGA-PBE)	3.670	-

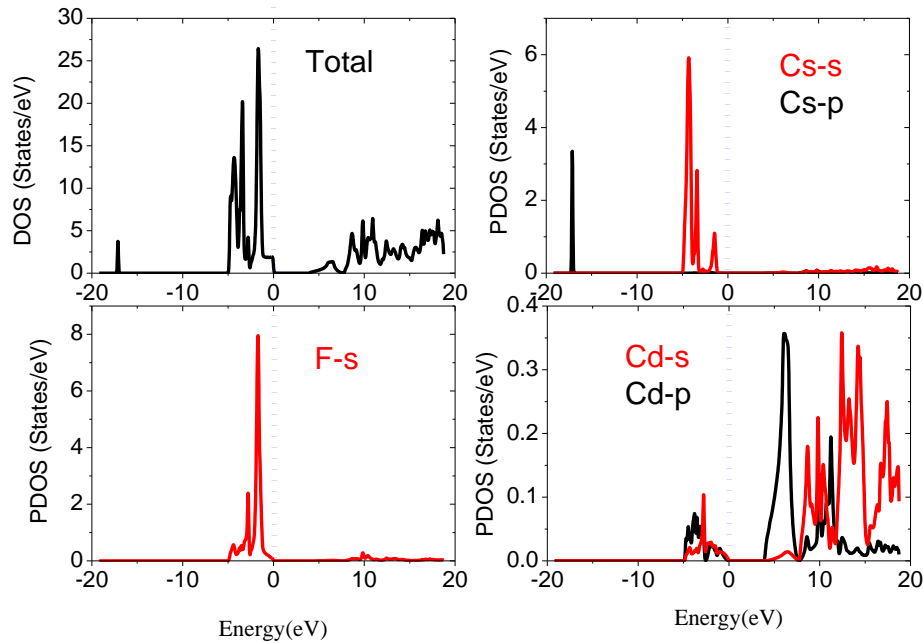
الجدول (3- IV): قيمة المانع الطاقى للمركبين  $RbCdF_3$  ,  $CsCdF_3$

## 2-5-VI: كثافة الحالات الإلكترونية :

لتحديد بنية عصابات الطاقة للمركبين  $CsCdF_3, RbCdF_3$  قمنا بحساب كثافة الحالات الكلية والجزئية بطريقة (Tetrahedron) . حيث 72 من النقاط الخاصة kmesh يمثل الشكل (3-IV) كثافة الحالات

الكلية والجزئية للمركب  $\text{CsCdF}_3$  ويوضح مساهمة المدارات الذرية في منطقة الحالات القلبية في المجال  $-20 \text{ eV}$  و  $20 \text{ eV}$  حيث يمكن ملاحظة النتائج التالية :

- ✓ أولاً عصابة التكافؤ تكون من مجموعات هي
- مجموعة الأولى من  $-20 \text{ eV}$  إلى  $-10 \text{ eV}$  عند قيمة  $3.5 \text{ states/eV}$  ناتجة عن ذرات Cs للمستوى P
- مجموعة الثانية من المجال طاقى  $-10 \text{ eV}$  إلى  $0 \text{ eV}$  عند قيمة تساوي  $8 \text{ states/eV}$  أكبر من الأولى ناضجة عن توزيع ذرات F للمستوى s و قيمة بحوالي  $6 \text{ states/eV}$  ناضجة عن توزيع ذرات Cs للمستوى s وعند قيمة قريبة  $0.1 \text{ states/eV}$  ناتجة عن توزيع ذرات Cd للمستوى s و P حيث ينعدم الانتقال الالكترونات
- ✓ ثانياً بالنسبة لعصابة النقل فنلاحظ وجود منطقة تقع في المجال طاقى من  $0 \text{ eV}$  إلى  $20 \text{ eV}$  ناضجة عن توزيع ذرات cd للمشتري P والمستوى s



✓

الشكل (3-IV) : كثافة الحالات الكلية والجزئية لمركب  $\text{CsCdF}_3$

### 6-VI: الخواص البصرية للمركبين $\text{CsCdF}_3$ و $\text{RbCdF}_3$ :

توفر دراسة الخصائص الضوئية المادة معلومات مفيدة حول تطبيقاتها في الأجهزة الإلكترونية ولبصرية في هذا العمل في حساب دالة ثابت العازل، معامل الامتصاص، لأنعكاس وفقدان الطاقة، معامل الإنكسار بالإضافة إلى معامل الإسقاط و الامتصاصية الضوئية باستخدام التقريبات  $mBj$  ,  $GGA$  في مجال

#### 1-6-VI: دالة ثابت العزل :

تتمتع خاصية العزل كهربائي في غالبية المقاييس والمعايير والخواص البصرية، وهذه الخاصية تترجم إستجابة الإلكترونات المادة الصلبة الإشعاع الكهرومغناطيسي، ويعبر عنها كدالة معقدة  $\epsilon(K, W)$  من الناحية المجهرية والتي ترتبط شعاع الكهربائي  $\vec{E}$  والتحريض الكهربائي  $\vec{D}$  في المادة الصلبة [8-7]

$$\vec{D}(K, W) = \vec{\epsilon}(K, W) \cdot \vec{E}(K, W) \quad (IV. 2)$$

$\epsilon(w)$  : هو دالة العزل المعقدة ، وتعطي بالعلاقة التالية :

$$\epsilon(w) = \epsilon_1(w) + i\epsilon_2(w) \quad (IV. 3)$$

$\epsilon_2(w)$  : يمثل الجزء تخيلي ويرتبط باستقطاب الوسط

$$\epsilon_2(w) = \frac{2e^2\pi}{\Omega\epsilon_0} \sum_{k,v,c} |\langle \Psi_k^c | \vec{u} \cdot \vec{r} | \Psi_k^v \rangle|^2 \delta(E_k^c - E_k^v - \hbar w) \quad (IV. 4)$$

$E$ : هو شحنة الإلكترون.

$w$  : تردد الفوتونات الساقطة.

$\Omega$ : حجم البلورة .

$\vec{r}$  : شعاع الموضع.

$\vec{u}$ : هو شعاع الوحدة الذي يحدد استقطاب الموجة الكهرومغناطيسية الساقطة .

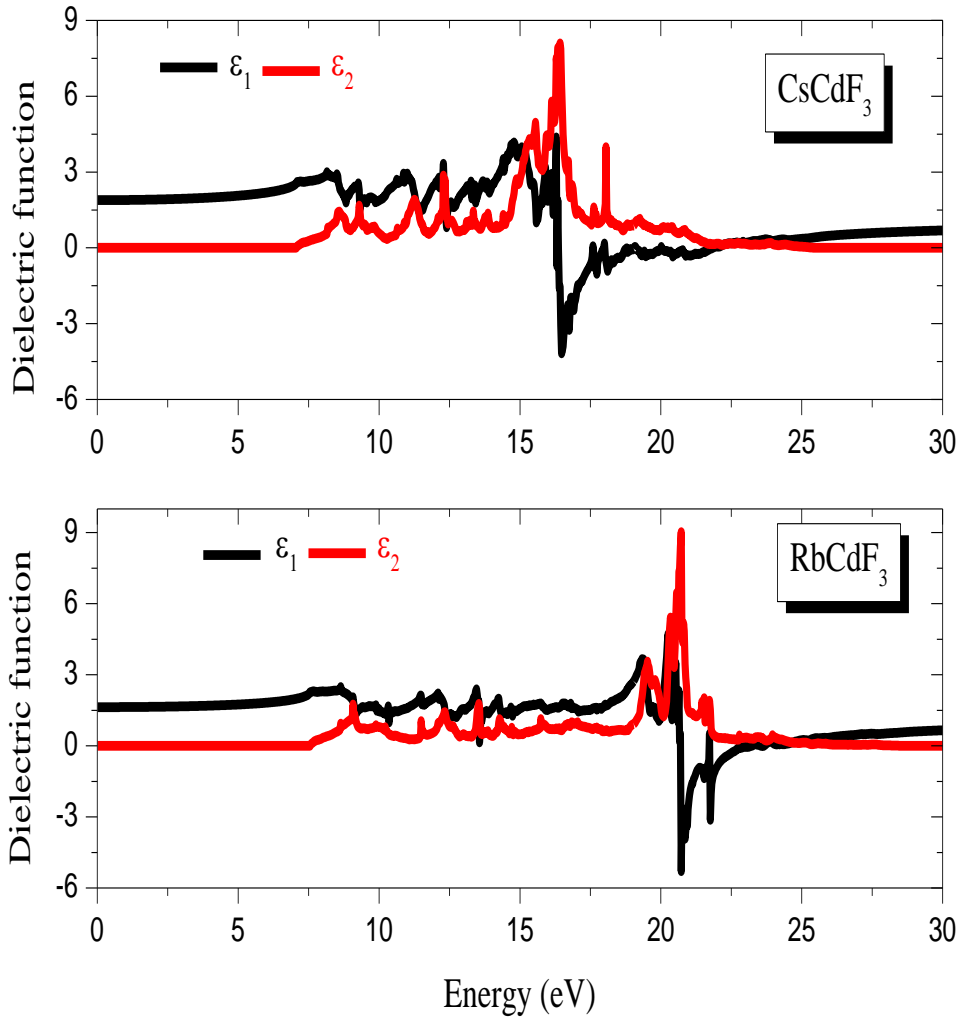
$\Psi_k^c$  و  $\Psi_k^v$ : وظائف الموجة لنطاق التوصيل (CB) ونطاق التكافؤ (VB) على التوالي.

$\epsilon_1(w)$  : يمثل الجزء الحقيقي والذي يترجم امتصاص المادة ويترجم حسابها من الجزء التخيلي باستعمال

تحول Kra mers-Kronig [10-9]

$$\epsilon_1 = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\alpha} \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (IV.5)$$

P : القيمة الأساسية للتكامل.



الشكل (4-IV): ثابت العزل الكهربائي للمركبين CsCdF<sub>3</sub> , RbCdF<sub>3</sub>

يمثل الشكل (4-IV) ثابت الزل الكهربائي للمركبين  $RbCdF_3$  و  $CsCdF_3$  ونلاحظ بالون الأحمر الأجزاء التخليبية وبالون الأسود الأجزاء الحقيقية ونقوم بنفس السلوك النوعي تقريبا مع نسبة قليلة من الاختلافات بالنسبة للمركب  $RbCdF_3$  : نلاحظ الترددات الجزء الحقيقي لثابت العزل تأخذ أعلى قيمة 5 وأدنى قيمة لها 5- عند طاقة تقريبا تساوي 21 eV يعني أنها قيمة حدية حرجة، وبعدها يصبح الطيف مساويا وثم يبدأ بتطور طفيف بجوار الصفر

بالنسبة للمركب  $CsCdF_3$  : نلاحظ الترددات الجزء الحقيقي لثابت العزل تأخذ أعلى قيمة 4.4 وأدنى قيمة لها 4.4- عند طاقة 16.5 eV يعني أنها قيمة حدية حرجة وبعدها يصبح الطيف مساويا وثم يبدأ بتطور طفيف بجوار الصفر

#### 2-6-VI: قرينة الانكسار :

يعرف معامل الانكسار بأنه النسبة بين سرعة الضوء في الفراغ (c) إلى سرعة في الوسط (v) ، (n= c/v) و تتميز بسرعة إنتشار إشعاع أحادي اللون في المادة ويرتبط مباشرة بقيمة عازل المادة وهو جزء حقيقي في معامل الانكسار المعقد  $n(\omega)$  [12-11]  
معامل الانكسار بشكلها المعقد كما يلي :

$$N(\omega) = n(\omega) + iK(\omega) \quad (6. IV)$$

حيث :

$N$  : معامل الإنكسار المعقد

$n$  : الجزء الحقيقي من معامل الإنكسار المعقد ويعطي بالعلاقة التالية:

$$n(\omega) = \frac{\left( \left[ \{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)\}^{1/2} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \right)}{\sqrt{2}} \quad (IV. 7)$$

:  $K(W)$  معامل الإنقراض للمادة ويكتب

$$K(\omega) = \frac{\left( \left[ \{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)\}^{1/2} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{1/2} \right)}{\sqrt{2}} \quad (IV. 8)$$

ويتم تحديد الارتباط الموجود بين الدالة العزل كهربائي ومؤثر الإنكسار المعقد من العلاقة  
 [13] (Kramer\_Kronig)

$$\epsilon(\omega) = N^2 + \dots \quad (IV.9)$$

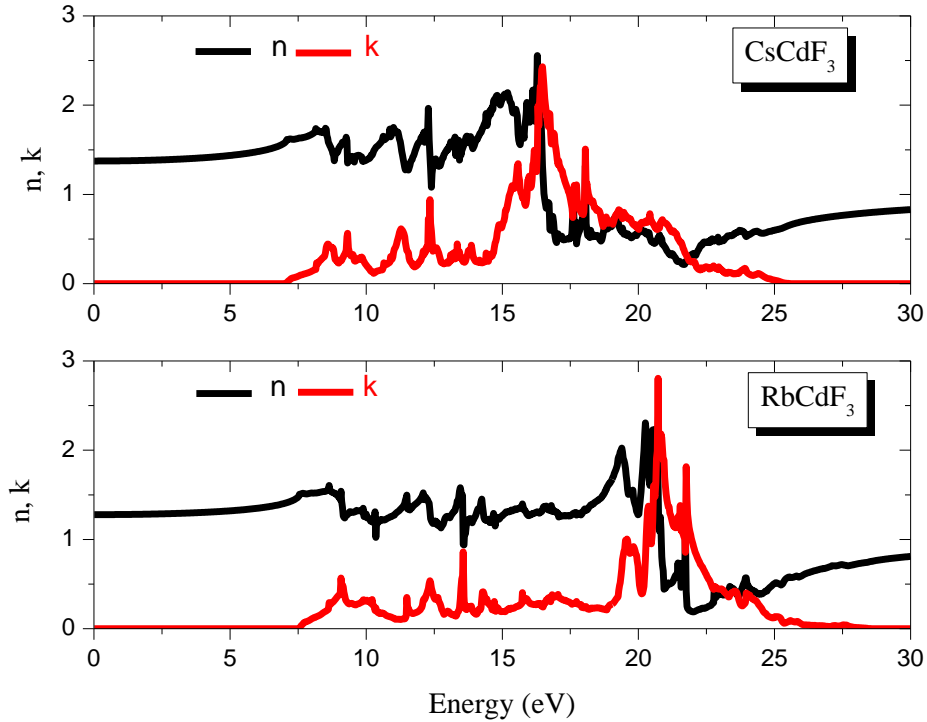
من أجل الترددات المنخفضة ( $\omega \approx 0$ ) تصبح العلاقة كالتالي :

$$n(0) = \sqrt{\epsilon_1(0)} \quad (IV.10)$$

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

نتائج معامل الإنكسار لمركبين ليروفسكايت للمركبين  $RbCdF_3$  و  $CsCdF_3$

التي تمتلك حصول عليها موضحة في شكل التالي:



الشكل (5-IV): معامل الانكسار للمركبين  $RbCdF_3$  ,  $CsCdF_3$

يمثل الشكل (5-IV) معامل الإنكسار للمركبين  $\text{RbCdF}_3$  و  $\text{CsCdF}_3$  بنسبة للمركب  $\text{CsCdF}_3$  أن معامل الإنكسار للمركب تساوي بتقريب 1.3 وتأخذه 16.6 قدرها 2.6 وأدنى قيمة لها تساوي تقريبا 0.2 عند قيمة 22.5 eV

بنسبة للمركب  $\text{RbCdF}_3$  أن معامل الإنكسار للمركب تساوي بتقريب 1.3 وتأخذ أكبر قيمة عند 21 eV قدرها 2.5 وأدنى قيمة لها تساوي 0.2 عند قيمة 22 eV

## قائمة المراجع الفصل الرابع :

- [1] G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, Efficient linearization of the augmented plane-wave method, Phys. Rev. B 64 (2001) 195134.
- [2] K. Schwarz, P Blaha, G.K.H. Madsen, Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material sciences, Comput. Phys.Commun. 147(2002) 71.
- [3] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, an Augmented Plane Wave +Local orbitals Program For Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Technische Universität, Wien, Austria, 2001 ISBN 3-9501031-1-2.
- [4] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [5] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 (1944) 244.
- [6] Bredas, J.-L., Mind the gap! Materials Horizons, 2014. 1(1): p. 17-19.
- [7] M. Houari, Etude des propriétés structurales, optoélectroniques et thermodynamiques des matériaux Pérovskites et Doubles Pérovskites à base d'halogènes, thèse de doctorat, Université de Mostaganem, 2019, Algérie
- [8] T. Laniri, Structures électroniques, optiques et magnétiques des composés de type Pérovskite  $AMnO_3$  (A=Ca, Sr et Ba) : Etude de premier principe, mémoire de Magister,

Université de Mostaganem, 2014, Algérie

[9] M. Sahnoun, M. Zbiri, C. Daul, R. Khenata, H. Baltache, M. Driz, Mater. Chem. Phys. 91

(2005) 185

[10] R. d. L. Kronig, Josa, 12 (1926) 547

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

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

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

[24] G. Vaitheeswaran, V. Kanchana, Ravhi S. Kumar, A. L. Cornelius, M. F. Nicol, A. Svane, N. E. Christensen, and O. Eriksson Phys. Rev. B 81(2010) 075105

[25] M. Rousseau, J. Y. Gesland, J. Julliard, J. Nouet, J. Zarembowitch, and A. Zarembowitch, Phys. Rev. B 12, (1975) 1579

[26] K. D. Reddy, P. Kistaiah, and L. Iyengar, J. Less-Common Met. 92 (1983) 81

[28] M. Bahaa. Ilyas and Badal. H. Elias, Physica B: Condensed Matter 510(2017) 60.

[29] R.L. Moreira, A. Dias, J. Phys. Chem. Solids 68 (2007) 1617.

[30] J. Chang, X.R. Chen, W. Zhang, J. Zhu, Chin. Phys. B 17 (2008) 1377.

[31] Jisha Annie Abraham, International Journal of Modern Physics B 33 (2019) 1950314

[32] L. Q. Jiang et al., J. Phys. Chem. Solids 67 (2006) 1531.

[33] G. Murtaza et al., Physica B 410 (2013) 131.

[34] Jiang L Q, Guo J K, Liu H B, Zhu M, Zhou X, Wu P and Li C H J. Phys.

- [37] J. Chang, X.R. Chen, W. Zhang, J. Zhu, Chin. Phys. B 17 (2008) 1377
- [30] B. Ghebouli, M. A. Ghebouli, M. Fatmi, A. Bouhemadou, Solid State Commun. 150 (2010) 1896
- [54] F. Mouhat, F.X. Coudert, Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys. 90 (2014) 4.
- [55] M. Born, Math. Proc. Cambridge Philos. Soc. 36 (1940) 160.

## الخلاصة العامة

في هذا العمل قمنا بدراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية والضوئية والمرئية للمركبين  $RbCdF_3$  و  $CsCdF_3$  ، معتمدين على طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطياً والكمون الكامل FP-LAPW . والمدمجة في برنامج Wien2K في إطار العام النظرية الكثافة الدالية DFT وذلك بإستخدام كل من تقريبات كثافة الموضع GGA وتقريب mBj . النتائج المتحصل عليها من هذا العمل هي كالتالي:

- ✓ ثوابت البنيوية : بالنسبة للمركبين و  $CsCdF_3$  و  $RbCdF_3$  فإن النتائج المتحصل عليها لثابت الشبكة  $a(A^\circ)$  ومعامل الانضغاطية B ومشتقة الأولى بالنسبة لسرعة الانضغاطية B' جيدة مقارنة مع القيم المتوفرة
- ✓ أما الخصائص الإلكترونية للمركبين  $CsCdF_3$  و  $RbCdF_3$  فوجدنا بأن طبيعة للمركبان نصف ناقلان ذو مانع طاقي غير مباشر  $x \leftarrow L$  مقدرة ب 8 و 10 eV بالنسبة كل تقريبات mBj و GGA على ترتيب
- ✓ أن الحالات الإلكترونية لعصابة النقل والتكافؤ يتم تحديدها على طريق تحليل كثافة الحالات الإلكترونية الكلية والجزئية
- ✓ القيم السلوكية الخاصة للمركب  $CsCdF_3$  لوظيفة العزل الحقيقي  $\epsilon_1(0)$  ومعامل الإنكسار  $n(0)$  هي على التوالي 2 و 1.46
- ✓ القيم السلوكية الخاصة للمركب  $RbCdF_3$  لوظيفة العزل الحقيقي  $\epsilon_1(0)$  ومعامل إنكسار  $n(0)$  هي على التوالي 2 و 1.3

ملخص

تم دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية والضوئية والمرونية للمركبين  $CsCdF_3$  و  $RbCdF_3$  باستخدام طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطياً والكمون الكامل  $FP-LAPW$  في تقريب التدرج المعمم  $GGA$  و تقريب  $mBj$  لنتائج ثابت الشبكة  $a$  وجنا توافق ندمع البيانات التجريبية متوفرة. كما أعطيت نتائج معامل الإنضغاطية  $B$  ومعامل سرعة الانضغاطية مشتق الأول  $B'$  وتم الحصول على بنية عصابات الطاقة الكثافة الحالة بإضافة إلى خصائص المرونية وجدنا نتائج معامل الهشاشة  $B/G$  ونسبة التجانس  $A$  وكذلك الخصائص الضوئية بحساب دالة العزل ومعامل الإنكسار

**الكلمات المفتاحية:**  $CsCdF_3$ ,  $mBj$ ,  $GGA$ ,  $FP-LAPW$ ,  $RbCdF_3$

Abstract

*The structural, electronic, optical and elastic properties of  $CsCdF_3$  and  $RbCdF_3$  were studied using the linearly increasing planar wave method and full latency  $FP-LAPW$  in the generalized gradient approximation ( $GGA$ ) and the  $mBj$  approximation for the results of the lattice constant  $a$  and we are in agreement with the available experimental data. We also gave the results of the compressibility coefficient  $B$  and the compressive velocity coefficient of the first derivative  $B'$ , and the structure of the state density energy bands was obtained. In addition to the elastic properties, we found the results of the fragility coefficient  $B / G$  and the homogeneity ratio  $A$ , as well as the optical properties by calculating the dielectric function and the refractive index*

**key words:**  $RbCdF_3$ ,  $CsCdF_3$ ,  $mBj$ ,  $GGA$ ,  $FP-LAPW$

---

**key words:**  $RbCdF_3$ ,  $CsCdF_3$ ,  $mBj$ ,  $GGA$ ,  $FP-LAPW$

### **Resume**

*Les propriétés structurales, électroniques, optiques et élastiques de  $CsCdF_3$  et  $RbCdF_3$  ont été étudiées en utilisant la méthode des ondes planes croissantes linéairement et la latence complète FP-LAPW dans l'approximation du gradient généralisé (GGA) et l'approximation  $mBj$  pour les résultats de la constante de réseau  $a$  et nous d'accord avec les données expérimentales disponibles. Nous avons également donné les résultats du coefficient de compressibilité  $B$  et du coefficient de vitesse de compression de la dérivée première  $B'$ , et la structure des bandes d'énergie de densité d'état a été obtenue. En plus des propriétés élastiques, nous avons trouvé les résultats du coefficient de fragilité  $B/G$  et le rapport d'homogénéité  $A$ , ainsi que les propriétés optiques en calculant la fonction diélectrique et l'indice de réfraction*

**mots clés :**  $RbCdF_3$ ,  $CsCdF_3$ ,  $mBj$ ,  $GGA$ ,  $FP-LAPW$