

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: 2021/.....

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالب(ة): صغيور المسعود

تحت عنوان

**Propriétés Optiques des oxo-borate des  
terres rares**

تمت المناقشة يوم 2021/06/27 أمام اللجنة المكونة من:

رئيسا	جامعة محمد بوضياف - المسيلة	اسم ولقب الأستاذ: علالي جمال
مشرفا ومقررا	جامعة محمد بوضياف - المسيلة	اسم ولقب الأستاذ: بن حميدة محمد
مناقشا	جامعة محمد بوضياف - المسيلة	اسم ولقب الأستاذ: عماري الربيع

السنة الجامعية: 2021/2020

## شكر وعرّفان

الشكر الأول لله تعالى خالق الإنسان وواهب العقل والبيان الذي هداانا إلى الحق والطريق  
المستقيم ويسر لنا سبل النجاح وأخرجنا من ظلمات الجهل إلى نور العلم فله الحمد حتى يرضى وله  
الحمد بعد الرضا.

لقد تم بعون الله إنجاز هذا العمل، تحت إشراف الأستاذ الفاضل بن حميدة محمد الذي أشكره  
جزيل الشكر على مساعداته العلمية الجبارة لإتمام هذه المذكرة، كما أتقدم بجزيل الشكر والامتنان  
إلى الأستاذ "بعجي نجيب" على مرافقته لنا من اجل إتمام هذا العمل وما قدمه لي من نصائح  
ومعلومات قيمة

كما أتقدم بالشكر الجزيل للأستاذ علالي جمال على قبوله تقييم هذا العمل والأستاذ عمّاري الربيع  
على قبوله رئاسة لجنة المناقشة.

## الإهداء

إلى كل من علمني حرفا في هذه الدنيا الفانية

إلى الوالد والوالدة الكريمين

إلى إخوتي وأخواتي

إلى زوجتي وبنائي الاعزاء

إلى جميع افراد الاسرة التربوية في الجزائر الحرة الابية

أقدم هذا العمل

1 .....مقدمة عامة

## الفصل الاول

3 ..... 1.1 المقدمة  
3 ..... 2.1 عنصر البورون  
5 ..... 3.1 استخدامات البورون  
6 ..... 4.1 تطعيم البورون بمعادن الأرض النادرة  
8 ..... 5.1 البنية البلورية  
10 ..... قائمة المراجع

## الفصل الثاني

12 ..... 2. نظرية دالية الكثافة  
12 ..... 1.2 مقدمة  
12 ..... 2.2 معادلة شرودنغر  
14 ..... 3.2 تقريب بورن اوينهايمر (Born et Oppenheimer)  
15 ..... 4.2 تقريب هارتري- فوك  
16 ..... 5.2 نظرية دالية الكثافة *DFT*  
17 ..... 1.5.2 نظرية توماس- فارمي  
18 ..... 2.5.2 نظرية هوهنبارغ-كوهن  
19 ..... 3.5.2 معادلة كوهن-شام  
20 ..... 4.5.2 حلول معادلة كوهن- شام  
21 ..... 5.5.2 تقريب كثافة الموضع *LDA*  
22 ..... 6.5.2 تقريب التدرج المعمم *GGA*  
24 ..... 6.2 حزمة المحاكات الأولية فيينا (VASP)  
24 ..... 1.6.2 حل معادلة كوهن شام (Kohn-Sham)  
26 ..... 2.6.2 الموجة المستوية المعززة Ondes Planes Augmentées  
26 ..... 3.6.2 الكمونات الزائفة (Les Pseudopotentials)  
26 ..... قائمة المراجع

## الفصل الثالث

29 ..... 1.3 مقدمة  
31 ..... 2.3 مركب بورات الجادولينيوم ( $GdBO_3$ )  
33 ..... 3.3 مركب بورات الجادولينيومالمطعم بعنصر السيريوم ( $GdCeBO_3$ )  
35 ..... قائمة المراجع  
36 ..... خاتمة عامة

## فهرس الاشكال:

- 8 ..... الشكل 1.1: البيانات البلورية  $GdBO_3$  وصقل الهيكل البلوري [17].
- 9 ..... الشكل 2.1: التركيب البلوري لـ  $GdBO_3$  [18].
- 21 ..... الشكل 1.1: مخطط لنظرية دالية الكثافة  $DFT$ .
- 25 ..... الشكل 2.1: مخطط لحل معادلة شرودنجر.
- 26 ..... الشكل 3.1: رسم توضيحي للمنطقة البينية ومنطقة الانوية.
- 27 ..... الشكل 4.1: رسم يوضح خيارات التنفيذ الرئيسية في  $DFT$ .
- 31 ..... الشكل رقم 1.3: التركيب البلوري لبورات الجادولينيوم ( $GdBO_3$ ) في درجات الحرارة المرتفعة.
- 32 ..... الشكل رقم 2.3: كثافة الحالة (DOS) بدلالة الطاقة لمركب البورات.
- 33 ..... الشكل رقم 1.3: التركيب البلوري لبورات الجادولينيوم ( $GdCeBO_3$ ) في درجات الحرارة المرتفعة.
- 34 ..... الشكل رقم 2.3: كثافة الحالة (DOS) بدلالة الطاقة لمركب  $GdCeBO_3$ .

## فهرس الجداول:

- 4 ..... الجدول 1.1: جدول يوضح توزيع احتياطي البورات في العالم.
- 4 ..... الجدول 2.1: الصيغ الكيميائية لهذه المعادن ونسبة تواجد أكسيد البورون في تركيبها.

### 1. مقدمة عامة

حظيت معادن بورات المطعمة بعناصر الأرض النادرة ( $\text{ReBO}_3$ ) مؤخرًا اهتمامًا كبيرًا نظرًا لخصائصها الطيفية المثيرة للاهتمام، مثل الانبعاث الفعال للضوء المرئي تحت تأثير الأشعة فوق البنفسجية (VUV) أو الأشعة فوق البنفسجية (UV) أو الأشعة تحت الحمراء (IR)، وعتبة التلف البصري الاستثنائي، والسمية المنخفضة. كما انها معروفة أيضًا ببناتها الحرارية والكيميائي العالي.

حيث ان خصائصها الاستثنائية تجعل منها مطلوبة في عدة استخدامات صناعية، مثل لوحات عرض البلازما الملونة أو مصابيح الفلورسنت الخالية من الزئبق، وصناعة الخلايا الشمسية القائمة على السيليكون، وهذا مما يثير حفيظة الباحثين تحسين الخصائص هذه المعادن او اكتشاف خصائص أخرى وإيجاد تطبيقات لها وهذا ما جعلنا نهتم في هذه الدراسة بمركب بورات الغديوليوم  $\text{GdBO}_3$ .

سوف نتطرق في هذا العمل الى الدراسة النظرية للخصائص الضوئية للمركب  $\text{GdBO}_3$  وذلك بتطبيق نظرية دالية الكثافة (DFT) باستخدام كلا التقريبيين في الكمون (GGA) و(GGA +U) لحساب كمون تبادل الارتباط. ولتطبيق نظرية دالية الكثافة نستخدم حزمة المحاكات الأولية فيينا (VASP) الذي يستخدم وصف التفاعل بين الأيونات والإلكترونات بواسطة الجهد الزائف فائق النعومة (US-PP) أو بواسطة طريقة العرض الموجي المعزز (PAW). تسمح الطريقتين بتخفيض كبير في العدد من الموجات المستوية لكل ذرة من ذرات المعادن الانتقالية وعناصر الصف الأول من الجدول الدوري، تم تقسيم العمل في هذه المذكرة الى ثلاث فصول:

**في الفصل الاول** نتطرق أولاً الى أهمية البورون والتعريف بخصائصه واستخداماته في الصناعة ثم نعرض ثانياً الى التعريف بالبورون المطعم بالعناصر الأرض النادرة وكذا خصائصها واستخداماتها.

**في الفصل الثاني** نقدم عرضاً حول الأسس النظرية لحل معادلة شرودنغر لنظام مكون من عدة ذرات بداية من نظرية هارترى-فوك والطرق المستنبطة منها على الدالة الموجية ذات 3N متغير وبما انحل هذه المعادلات جد معقد ولا يمكن حلها، ولتجاوز هذا الاشكال نقدم نظرية الدالة الوظيفية للكثافة لاستبدال الدالة الموجية بالدالة الوظيفية للكثافة، حيث ان مبدئها هو إعادة صياغة للمسألة الكمومية وتحويلها من مسألة لنظام متعدد الجسيمات إلى مسألة أحادية الجسيمة، ونختتم هذا الفصل حزمة المحاكات الأولية فيينا (VASP) الذي يعتبر تطبيقاً لنظرية الدالة الوظيفية للكثافة.

وأخيرًا نخصص **الفصل الثالث** لعرض مختلف النتائج المتحصل عليها من خلال النتائج المتحلل عليها من حسابات حزمة المحاكات الأولية فيينا (VASP) ومقارنتها مع النتائج التجريبية، كما نحاول ان نقدم قراءة للخصائص المحصل عليها بواسطة حزمة البرنامج المدمج المستخدم في هاته الدراسة.

## الفصل الاول

البورات المطعم

بعناصر الأرض النادرة

## 1.1 المقدمة

إنّ اصل تسمية معدن البورون و الذي يسمى سابقا في العربية البورق والتي يرجع اصلها الى التسمية الفارسية بوره، لتتحول الى الإغريقيّة  $\beta\omicron\rho\rho\alpha\chi\omicron\upsilon$  والتي أصبح يسمى فيما بعد ذلكالبوراكس (borax)، وجاءت التسمية البورون على وزن كربون، وذلك لتشابه خواصهما [1]. وقد استخدمه المصريون القدامى في تحنيط المومياءات مضاف اليه بعض المركبات الأخرى. تم عزل البورون كعنصر لأول مرة سنة 1808 من قبل لوي جوزيف غي لوساك (-Louis Joseph Gay-Lussac) ولوي جاك تينار (Louis Jacques Thénard) وذلك بإجراء عمليّة اختزال لمركب ثلاثي أكسيد البورون ( $B_2O_3$ ) باستخدام البوتاسيوم. [2] استخدم غي - لوساكوتينار فلزّ الحديد لاختزال حمض البوريك عند درجات حرارة مرتفعة، وبيّن من خلال أكسدة البورون بالهواء أنّ حمض البوريك هو ناتج لعمليّة الأكسدة هذه. [2][3]

## 2.1 عنصر البورون.

في سنة 1809 تمكن الكيميائي الانجليزي همفريديفي (Humphry Davy) من عزل عنصر البورون بواسطة تحليل كهربائي لحمض البوريك ليتمكن بعد ذلك بواسطة اختزال حمض البوريك بالبوتاسيوم من عزل كمّيّات كافية من البورون وسمي المعدن الجديد باسم بوتاسيوم. [4] و بعد 15 عام و في سنة 1824 تمكن العالم السويدي يونس ياكوب بيرسيليوس (Jöns Jacob Berzelius) من تحديد هذا العنصر عن طريق اختزال ملح بوروفلوريد البوتاسيوم (رباعي فلوروبورات البوتاسيوم) باستخدام فلزّ البوتاسيوم. [4] وتم الحصول البورون بشكلهالنقي في سنة 1909.

يقع البورون في المجموعة الثالثة من الجدول الدوري بعدد ذري 5 وهو العنصر الوحيد اللافلزي في هذه المجموعة ويتصرف على أنه مادة غير فلزية في مركباته، في حين أنه في حالته الأساسية كعنصر يتصرف مثل الكربون، ناقضعيف في درجة حرارة الغرفة وتزدادناقليته مع زيادة درجة الحرارة. يتواجد معدن البورون في الطبيعة على شكل صخرة بيضاء شديدة الصلابة ومقاومة للحرارة. [5]، ويطلق على البورون الذي يحتوي على المعادن مجتمعة اسم بورات. تتزايد الاستخدامات الصناعية لمعادن ومركبات البورون في جميع أنحاء العالم ولها استخدامات مختلفة مثل المنظفات ومعجون الأسنان والمبيدات الحشرية ووقود الصواريخ. كما ان تنريت البورون يعمل كعازل للكهرباء وموصل للحرارة مثل المعدن. ويتصلب مع أي مادة يتم خلطها مع [6،7]، ويوجد البورون في الطبيعة مع 230 معدن نذكر منهابوروسيليكات أو بورات [8]. وتعتبر كل من روسيا وتركيا رائدتين في احتياطات وإنتاج البورون

في العالم. ويقدر إجمالي احتياطي البورون في العالم بـ 1.312.300 ألف طن اعتباراً من عام 2014 كما يوضح الجدول رقم 1. [4, 9, 10, 11]

**الجدول 1.1: جدول يوضح توزيع احتياطي البورات في العالم.**

الدولة	الاحتياطي من معدن البوراتبالألف طن	النسبة من الاحتياطي العالمي
تركيا	955300	%72.8
الولايات المتحدة الامريكية	80000	%6.1
روسيا	100000	%7.6
الصين	47000	%3.6
الارجنتين	9000	%0.7
بوليفيا	19000	%1.4
الشيلي	41000	%3.2
البيرو	22000	%1.7
كازاخستان	19000	%1.4
صربيا	41000	%3.2
المجموع	1312300	%100

تتواجد معادن البورون في الطبيعة على 230 تركيبة تحتوي كل منها على كميات مختلفة من أكسيد البورون ( $B_2O_3$ ) في تركيبها، ويعتبر كل من المعادن التالية: تينكال (Tincal)، كولمانيت (Colemanite)، كيرنيت (Kernite)، أوليكسيت (Ulexite)، بانديرمايت (Pandermitite)، بوراسيت (boracite)، سايبلايت (szaybelite) وهيدروبوراسيت (Hydroboracite) ذو أهمية اقتصادية كما يوضح الجدول 2.1 الصيغ الكيميائية لهذه المعادن ونسبة تواجد أكسيد البورون ( $B_2O_3$ ) في تركيبها. [5]

**الجدول 2.1: الصيغ الكيميائية لهذه المعادن ونسبة تواجد أكسيد البورون في تركيبها.**

المعدن	التركيبية الكيميائية	نسبة تواجد أكسيد البورون ( $B_2O_3$ ) في المعدن
كولمانيت	$Ca_2B_6O_{11} \cdot 5H_2O$	%50.8
أوليكسيت	$NaCaB_5O_9 \cdot 8H_2O$	%43.0
تينكال	$Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	%35.5
كيرنيت	$Na_2B_{14}O_{17} \cdot 4H_2O$	%51.0
بانديرمايت	$Ca_4B_{10}O_{19} \cdot 7H_2O$	%49.8
هيدروبوراسيت	$CaMgB_6O_{11} \cdot 6H_2O$	%50.5

### 3.1 استخداماتالبورون.

يستعملالبورونومركباتهفي تطبيقات متعددة بشكلغير عاديكتلويين الزجاجويدخل في صناعة الموادالكاشطةوموادالتنظيفوالتبييضومركبات الأليافالتي تعمل على تثبيت اللهبو الوقودوفي مركبات الدهن،إلخ. كما تجد هذه المعادنمكان هام في المجالالزراعيوالتطبيقاتالنووية. [2]. بشكلعام، يقلالبورونبشكلكبير منالتمددالزجاجعند تعرضه للحرارة، كما يجعلهقاومجيدلالهتزازودرجاتالحرارة المرتفعةوكذا الصدماتالحرارية، ويحسنصلابتهاويزيد من مقاومتهاالكيميائية. كما أنهيقالبشكلكبير منلزوجةالزجاجالمنصهر أثناء تصنيعه. هذاالميزات، تسمحبتشكيلزجاجفانقاالجودة للعديدمنالتطبيقاتالصناعية.

إننيتريدالبورون (BN) وكربيدالبورون (C<sub>4</sub>B) منأهمالمركباتمركباتالبورايد (Boride) شديدةالصلابةالتي تستخدمكموادكاشطةوعمليات الصهر. كما يعتر البورونضروريلنموالنبات، كونهاأحدالمغذياتالنباتيةالأساسية. وله وظيفةأخرىمهمةوهينموالخلاياو بنيتها. يؤديانقصه في التربةإللتغيير جدرانالخلايا ويجعلها رقيقة.

إن القلويةالمعتدلةللبوراكس (borax) تسمحلمواد التنظيف المصنعة منه بنزعالزيوتوالشحومممايساعدفيتنظيف الملابس. ولهذه الموادمفعولتنظيفقويويجعله امن على الاستخدام البشري.

تمنحمركباتأليافالبورون (boron) والبوريد (boride) للمواد التي تدخل في صناعتها مثل البلاستيكأو السيراميكأو المعادن، قوةكبيرةومعامل مرونةمرتفع. وقد استملت في بداية الامر في المركباتالمتقدمةكانتلها استخدامات في الطائرات العسكريةوالمركباتالفضائية. كما تدخل في صناعة المعداتالرياضيةمثلاًعمدةمضربالجولفومضاربالتنسإلخ...

تماستخدامحمضالبوريكوالبوراكسوخماسيالهيديريديلصنعموادغير مكلفة وعازلةمنالسليولوز. إذاانمعالجةالسليولوز بمحلولبور اتتجعلهقاوماً للحر يقيشكلمعقولوساماً للبكتيرياوغير مستساغللجرذانو الفئرانوال حشرات مما يجعله يستخدم كعازل جيد بين الجدران والفواصل. يتمتعكل البورونوهيدراتالبورونبدرجة احتراق عاليةممايجعلهيعتبروقوداً للطائراتومركبات الفضاء.

أحدأقدماستخداماتالبورات، والذيلاز المهمأعدالار غممنأنهلايستهلكتالكثير منالبورات، هوإنتاجالزجاجوالخزفلا ضفاء اللونوالملمس، بالإضافةإلعزله الحراري الكبير ومقاومته مقاومةالتآكلمن الموادالكيميائيةأولالأجهزة، كمايساعدالبوراكسفيإنتاجأسطحخزفيةناعمةوصلبةومقاومةوخاليةمنالشوائبوخاليةمنالتجاعيد.

تؤدي إضافة 0.001% إلى 0.003% من البورون والبالفو لاذلتقليل كمية النيكل أو الكروم وأو الموليبيدينو المطلوب في العديد من السبائك. يقوي البورون والبالفو لاذعالي الأداء من خفض السبائك عنطر يقتر سبيكر بيد اتمعينة، ومنخلالتأثير هعلنا لتركيب البورون. تشتتمل العديد من تركيبات حمالات الكهر بائي علمو اوكيميائية من البورون وكمواد عازلة، ومنظفة، يعمل علنا لخدمتنا ليالرو اسبو مساميتها.

ينتج عن انشطار المواد المشعة في المفاعلات النووية حرارة كبيرة ومجموعة متنوعة من جسيمات ألفا ( $\alpha$ ) وبيتا ( $\beta$ ) وأشعة جاما ( $\gamma$ ) وكذا جسيمات النيوترونية. يعتبر البورون من اهم المواد الأكثر فاعلية لحماية النيوترونات. تنتج معظم مواد التدر يعأشعة غاماثا نووية، والتي تتطلب بعد ذلك الحرارة والمزيد من التدر يع لذلك يستخدم البورون لتمييز هبقرة عالية علنا لمتصا لالجسيمات النيوترونية الحرارةية وإنتاج أشعة جاما ناعمة وجزئيات ألفا سهلة الامتصاص. [12]

#### 4.1 تطعيم البورون بمعادن الأرض النادرة:

العناصر الأرضية النادرة لها آثار يخطو لفي التطبيق التبا لبرية والمغناطيسية. مبنين هالتطبيقات، أجهزة الإنارة التي تستخدم لمبور اتو مساحيقوز جاذاتأهمية خاصة. لمعادن الارض النادرة خصائص مهمة تميزها عنغير هامنا لأيوناتالنشطة بصرياً: فهيتبعثو تمتصبر نطاقاتأطو الموجية ضيقة، والأطوال الموجية لانتقالاتالانبعاثو الامتصاص غير حساسة نسبياً للمواد المضيفة، كما أنشدة هذ هالتحو لاتضعيفة، عمر الحالات المستقرة طويلة، وتميل لكفاءاتالكمية إلى الارتفاع، إلا فيالمحالي المائية.

كل هذ هالخصائص ناتجة عن طبيعة الحالات المشاركة في هذ هالعمليات تؤدي إلى أداء ممتاز للعناصر الأرضية النادرة في العديد من التطبيقات الضوئية مثل الليزر ومكبرات الصوت التي تقتصر علنا لستخدام مستقبلات كريستالية أو زجاجية. في حين أن المواد البلورية مفضلة في العديد من التطبيقات لأسباب تشمل المقاطع العرضية ذات الذرة العالية أو الموصلات الحرة الأفضل، فإن تعدد استخدامات الزجاجو أطيفالانبعاثو الامتصاص أو سعالتيتوفر هادتبألنا لستخدامالزجاجالمطعم بعناصر الأرض النادرة في العديد من التطبيقات. [13]

يعتبر الزجاج المغطبعناصر الأرضية النادرة ذات أهمية قصوى لتطوير الياف الليزر، والمضخمات الضوئية، والليزر، وأجهزة الاستشعار، ومحوالات الطاقة، وما إلى ذلك. مومن أجل ذلك تم إجراء قدر كبير من الأبحاث لتحسين المركبات الزجاجية الجديدة التي تحتو يعلعناصر أرضية نادرة.

عدة دراسات تمت على مركبات البورات المطعمة بعناصر الأرض النادرة، منها ما قام به سانكاروسوبارو [14] من اجل دراسة الخواص الضوئية للبوراتالمطعم. المركباتتم تصنيعها عنطريق تفاعلات الحالة الصلبة وتخضع لدراسات الخواص الضوئية بعد دراسة خواصها بواسطة مسحوق XRD، الكثافة، TG / DTA، الأشعة تحت الحمراء والتحليل الطيفي لانعكاس المنتشر. اين تمت مناقشة ميزات المعالعدة أيونات منها: Eu و Sm و Gd و Dy و Bi و Pb. في عام 2000، نشرت دراسة حول الخواص الضوئية لأيونات  $Eu_3 + Dy_3 +$  فيزجاج بورات الليثيوم. تمفي البداية مزج المواد  $Li_2CO_3$  و  $H_3BO_3$  و  $Eu_2O_3$  أو  $Dy_2O_3$  فيتركيبات مختلفة تماماً أو صهرت في فرن كهربائي في درجة حرارة ما بين 900 و 950 درجة مئوية لحوالي 30 دقيقة في بوتقة خزفية. بعد الذوبان ولمجانسة المزيج استمر التسخين لمدة 15 دقيقة. ثم يتم اخمد المصهور بالهواء عن طريق سكبه على صفيحة نحاسية سميكة و ضغطها بصفيحة نحاسية أخرى. من أجل إزالة الإجهاد، تمتلدين العينات الزجاجية لمدة 5 ساعات في فرن عند 350 درجة مئوية (فوقها قد تفقد العينة طبيعتها الزجاجية). أخيراً، تم قطع هذه العينات الزجاجية للأبعاد المرغوبة ووصفها. [14،15]

اما جوبير أو آخرون [16] فقد قاموا بفحص خصائص الإضاءة لبورات أو أكسبورات الليثيوم للأرضية النادرة المنشط  $Eu_3 +$  تمتصنيع العينات عن طريق تفاعلات الحالة الصلبة. كانت مواد البدء هي  $Ln_2O_3$  (Ln = Lanthanides و Y) و  $LiBO_2$  و  $H_3BO_3$  و LiOH و  $H_2O$  تما ذاببة كميات متكافئة من المواد المتفاعلة في حمض النيتريك المركز من أجل الحصول على تنوع في مكونات المكونات، ثم تبخر المحاليل حتى تجف. تتكون إجراء التسخين مثل الخطوات. أولاً، تمتسخين العينات عند 400 درجة مئوية لمدة ساعتين، ثم إلى 700 درجة مئوية حتى يتم تفرغ جميعاً بخر النيتريك. أخيراً، تم إطلاق المنتجات لمدة 15 ساعة عند 800 درجة مئوية، في حالة المركبات  $(BO_3)_3$   $Li_6Ln$ ، عند 900 درجة مئوية في تلك الموجودة في الأوكسبورات عند 1200 درجة مئوية في تلك الموجودة في البورات  $Li_3Ln_2$  و  $(BO_3)_3$ .

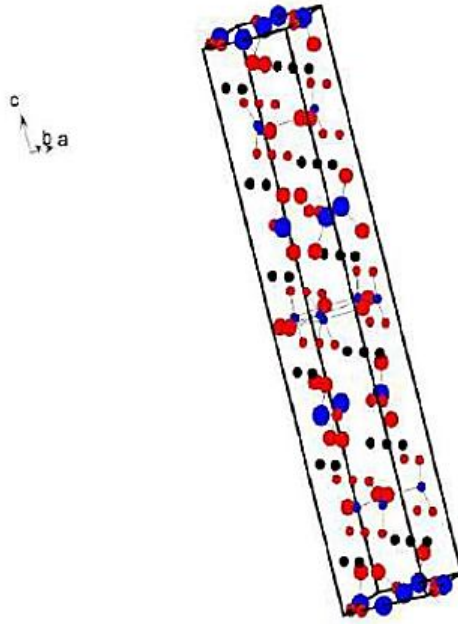
ونظرا لأهمية القصوى التي اخذتها مؤخرًا مركبات البورات المطعم بعناصر الأرض النادرة (ReBO<sub>3</sub>) نظرًا لخصائصها الطيفية المثيرة للاهتمام، مثل الانبعاث الفعال للضوء المرئي تحت تأثير الأشعة فوق البنفسجية (VUV) أو الأشعة فوق البنفسجية (UV) أو الأشعة تحت الحمراء (IR)، وعتبة التلف البصري الاستثنائي، والسمية المنخفضة. وثباتها الحراري والكيميائي العالي. حيث يسمح باستخدام مثل هذا المركبات في مجموعة متنوعة من التطبيقات، مثل لوحات عرض البلازما الملونة أو مصابيح الفلورسنت الخالية من الزئبق، وصناعة الخلايا الشمسية القائمة على السيليكون. سوف نتطرق في دراستنا هاتهابالمركب **GdBO<sub>3</sub>**.

## 5.1 البنية البلورية:

يوضح الشكل 1.1 البنية البلورية لـ GdBO<sub>3</sub> والهيكل موضح في الشكل 2.1 [17، 18].

Empirical Formula	GdBO <sub>3</sub>
Molar mass	216.1 g/mol
Crystal System	Rhombohedral
Space Group	R3 <sub>2</sub>
Powder diffractometer	Panalytical X'Pert Pro
Radiation	CuKα(λ=1.54051Å)
Unit-cell dimensions	a=6.63899(8) Å c=26.7219(5) Å
Volume	1020.00 (2) Å <sup>3</sup>
Step (°)	0.013
2 Theta Range	10-150 °
R <sub>wp</sub>	0.0454
R <sub>p</sub>	0.0320
χ <sup>2</sup>	2.590

الشكل 1.1: البيانات البلورية لـ GdBO<sub>3</sub> وصقل الهيكل البلوري [17].



الشكل 2.1: التركيب البلوري لـ  $GdBO_3$  [18].

قائمة المراجع:

- [1] Oxford Dictionary 13 mars 2020 Wayback Machine.
- [2] Gay Lussac, J.L. and Thenard, L.J. (1808) "Sur la décomposition et la recomposition de l'acide boracique," *Annales de chimie* [later: *Annales de chimie et de physique*], vol. 68, pp. 169–174.
- [3] Weeks, Mary Elvira (1933). "XII. Other Elements Isolated with the Aid of Potassium and Sodium: Beryllium, Boron, Silicon and Aluminum". *The Discovery of the Elements*. Easton, PA: Journal of Chemical Education.
- [4] Berzelius, J., *Proceedings of the Royal Science Academy* (1824), vol. 12, pp. 46–98
- [5] EtiMaden, "Borsektörraporu," 2013.
- [6] B. P. a Lyday, "By Phyllis A. Lyday," no. 37, pp. 1–10, 2008.
- [7] D. Trimnell, B. S. Shasha, R. E. Wing, and F. H. Otey, "Pesticide encapsulation using a starch–borate complex as wall material," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 27, no. 10, pp. 3919–3928, 1982.
- [8] C. Helvacı and R. B. Kistler, *Industrial Minerals and Rocks*, 6th ed. Littleton, Colorado: Society for Mining and Metallurgy and Exploration Inc., 1994.
- [9] I. Ore, P. Rock, Q. Crystal, R. Earths, S. Ash, and S. Sulfate, "Zirconium Mineral Commodity Summaries 2009," 2009.
- [10] U. S. G. Survey, "Mineral commodity summaries 2013," *U.S. Geol. Surv.*, p. 198p, 2013.
- [11] Asian Glass, "Marching Ahead Borates Look to High Priced Future." pp. 56–57, 2012.
- [12] D. E. Garrett, *Borates, Handbook of Deposits, Processing, and Use*, Academic Press, London, 1998.
- [13] M. J. F. Digonnet, *Rare Earth Doped Fiber Lasers and Amplifiers*, Marcel Dekker Incorporated, New York, 2001.

- [14] R. Sankar, G. V. Subba Rao, Journal of Alloys and Compounds 1998, 281, 126.
- [15] P. Babu, C. K. Jayasankar, Optical Materials 2000, 15, 65.
- [16] V. Jubera, J. P. Chaminade, A. Garcia, F. Guillen, C. Fouassier, Journal of Luminescence 2003, 101, 1.
- [17] S. Seyyidođlu, "Synthesis and Characterization of Novel Rare Earth Phosphates and Rietveld Structural Analysis of Rare Earth Orthoborates," METU, 2009.
- [18] M. Helge, T. Nikelski, M. B. O.M. Bo, M. B. O. Der Lanthanide, W. Ca, and O. Si, "Einkristalle des Neodym(III) -meta-BoratsNd (BO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>und -ortho-Borats Nd [ BO<sub>3</sub>]," no. Iii, pp. 375–380, 2003.

## الفصل الثاني

### نظرية دالية الكثافة

*DFT*

## 2. نظرية دالية الكثافة

### 1.2 مقدمة:

من اجل دراسة وفهم الخصائص الفيزيائية والكيميائية المختلفة للمواد يتوجب علينا حل معادلة شرودنغر ونظراً لكون حل هذه الأخير معقدًا للغاية، فإن تبسيط حلها في نظام المعادلة احادية الإلكترون يسهل حله عددياً بفضل استخدام بعض التقريبات، في هذا الفصل سنتطرق بصفة وجيزة ببعض الطرق الرئيسية التي تمكننا من حل هذه المعادلات. ومن بين الطرق شائعة الاستخدام نذكر نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) وتعتبر هذه الطريقة الأكثر فعالية في حساب البنيات، وسوف تكون محل استخدام في دراستنا.

### 2.2 معادلة شرودنغر:

يُعرّف النظام الجزيئي بأنه مجموعة من الذرات التي تتفاعل فيما بينها التي يمكن وصفها بناءً على مواضع النوى الذرية والإلكترونات وتفاعلاتها عبر قوى كولوم الكهروستاتيكية. من المفترض انه يمكننا تحديد جميع الخصائص التي يمكن ملاحظتها لهذا النظام من خلال دالة الموجة الخاصة به  $\Psi$  والتي يمكن الحصول عليها من خلال حل معادلة شرودنغر المستقلة زمنياً وتكتب كما يلي:

$$H : \text{يمثل المؤثر الهاملتوني}$$

المؤثر الهاملتوني الكلي للجملة يكون مؤلف من الطاقة الحركية لكل الجسيمات وطاقة التفاعل فيما بينها وعند الاقتضاء طاقة التفاعل مع الوسط الخارجي، ويكتب المؤثر الهاملتوني لجملة معزولة كما يلي:

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN} (2.2)$$

حيث:

$$T_e = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} = \sum - \frac{\hbar^2}{2m} (\nabla^2_i) \text{ الطاقة الحركية للإلكترونات.}$$

$$T_N = \sum_\alpha \frac{p_\alpha^2}{2M_\alpha} = \sum - \frac{\hbar^2}{2M} (\nabla^2_\alpha) \text{ الطاقة الحركية للأنوية.}$$

$$V_{ee} = \sum_{i,j \neq i} \frac{1}{8\pi\epsilon} \left( \frac{e^2}{|\vec{r}_\alpha - \vec{r}_j|} \right) \text{ طاقة تفاعل إلكترون-إلكترون.}$$

$$V_{eN} = \frac{1}{4\pi\epsilon} \sum_{i,a} - \frac{e^2 Z e}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \text{ طاقة تفاعل إلكترون-نواة.}$$

$$V_{NN} = \frac{1}{8\pi\epsilon} \sum_{\alpha,\beta} - \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \text{ طاقة تفاعل نواة-نواة.}$$

المعاملات  $i$  وز خاصة بالالكترونات.

المعاملات  $\alpha$  و  $\beta$  خاصة بالأنوية.

$M, m$  كتل الإلكترونات والأنوية على الترتيب.

$Z_\alpha Z e$  شحنة الالكترونات والأنوية على التوالي.

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

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

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

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \text{ مؤثر لا بلاس.}$$

في حالة السكون معادلة شرودينغر تكون مستقلة عن الزمن.

$$H\psi(r, R) = E\psi(r, R) \quad (3.2)$$

بحيث تمثل  $\psi$  دالة موجة وتتعلق بكل إحداثيات الجسيمات (إلكترونات+أنوية)،  $E$  تمثل القيم الذاتية الموافقة لها. معادلة شرودينغر لـ  $N$  ذرة تحوي  $(Z + 1)$  متغير، مثلا عندما يكون لدينا نظام جزيئي عدده الذري  $Z = 14$  في اسم<sup>3</sup> يصبح لدينا جملة معادلات بها  $210^{24}$  مجهول تقريبا، أي أن معادلة شرودينغر بهذه الكيفية مستحيلة الحل، لذلك تم وضع عدة تقريبات لتبسيط حل هذه المعادلة نذكر منها.

### 3.2 تقريب بورن اوبنهايمر (Born et Oppenheimer)

تقريب بورن وأوبنهايمر [1] يسمح لنا بتبسيط معادلة شرودنجر، حيث افترض كل من بورن واوبنهايمر اللذان سمي التقريب باسميهما بان يمكن اعتبار ان الالكترونات تتحرك حرة ومنفصلة عن بعضها البعض وعن حركة النوى. كما يعتبر هذا التقريب كتلة النواة ثقيلة جداً مقارنة بكتلة الالكترون وسرعتها ابطا بكثير من سرعته وهذا ما يمكننا من إهمال حركة الانوية مقارنة مع حركة الإلكترونات ولا يتم النظر إلا في حركة الإلكترونات في الشبكة الدورية الصلبة لكمونالانوية. وبالتالي فإننا نهمل الطاقة الحركية  $T$  للنواة وتصبح الطاقة الكامنة للنواة  $V_{nn}$  ثابتة. وبطريقة تقريبية، يمكننا بالتالي وصف الإلكترونات بأنها تتحرك في مجال النوى الثابتة كما هو موضح:

$$T_{NN} = 0, V_{NN} = cte$$

أي يصبح المؤثر الهاملتوني الكلي للجملة مؤلف من هاملتونيان الكتروني وهاملتونيان نووي على الشكل:

$$H = V_{NN} + H_e \quad (4.2)$$

بحيث

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{eN} \quad (5.2)$$

ويسمى  $H_e$  بهاملتونيان الالكترونات.

إذن معادلة شرودينغر للإلكترونات هي:

$$H_e \psi_e(r, R) = [T_e + V_{ee} + V_{eN}] \psi_e(r, R) \quad (6.2)$$

هذه المسألة الأخيرة لا يمكن حلها بالطرق الرياضية المعروفة لذلك نستخدم تقريب آخر يسمى تقريب هار تري- فوك.

## 4.2 تقريب هارترى- فوك:

يعتمد تقريب هارترى [2] على نموذج الإلكترون المستقل أي أن كل إلكترون يتحرك منفرد في الحقل المتوسط المتولد وباقي الإلكترونات الأخرى، أي يتغير المشكل لدينا من عدد كبير من الإلكترونات إلى إلكترون وحيد، وبالتالي يكتب المؤثر الهاملتوني للجملة ب:

$$H = \sum_i H_i (7.2)$$

مع أن:

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (8.2)$$

$$U_i(r_i) = \sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi |r_i - R_k^0|}$$

يمثل موضع الأنوية.

$$V_i(r_i) = -\frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 |r_i - r_j|}$$

وتكتب العادلة (8.1) بـ:

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + v(r) \quad (9.2)$$

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

$$\psi(r_1 r_2 \dots) = \prod_{i=1}^N \psi_i(r_i) \quad (10.2)$$

وتكتب الطاقة الكلية للجملة كمجموع الطاقات الموافقة لكل حالة الكترونية:

$$E = \sum E_i (11.2)$$

إن معادلة شرودينغر للإلكترونات تصبح:

$$\left[ \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + v_i(r_i) \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (12.2)$$

حسب فوك [3]، تقريب هار تري وذلك بإدخال مبدأ السبين لنظام الإلكترونات بحيث توجد  $N!$  احتمال

$$\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \dots \dots \vec{r}_N \text{ موضع } N \text{ إلكترون على}$$

مثلا أول إمكانية هي:

$$\psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\psi_3(r_3) \dots \dots \dots \psi_N(r_N) \quad (13.2)$$

وثاني إمكانية هي:

$$\psi_1(r_1)\psi_3(r_2)\psi_2(r_3) \dots \dots \dots \psi_N(r_N) \quad (14.2)$$

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

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

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \dots & \psi_N(r_1) \\ \psi_1(r_2) & \dots & \psi_N(r_2) \\ \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(r_N) & \dots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (15.2)$$

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

## 5.2 نظرية دالية الكثافة DFT:

في مختلف طرق حساب بنية عصابات الطاقة يتم التركيز على اختيار شكل كمون دالة الموجة، وذلك لحساب الطاقة الكلية للنظام  $E$ ، فيما يلي نستخدم في كتابة كل المؤثرات شكل الكمون ودالة موجة لتحديد الطاقة  $E$  عنصر الكثافة الإلكترونية  $P(r)$ ، والتي تكون للإحداثيات  $(x, y, z)$ .

أي تكتب الطاقة الكلية  $E$  لنظام الإلكترونات بالشكل:

$$E = E(P) \quad (16.2)$$

## 1.5.2 نظرية توماس- فارمي:

في سنة 1927 صاغ توماس- فارمي الطاقة الكلية لغاز الإلكترونات اللامتجانسة كدالة لكثافة الإلكترونات المعروفة لغاز متجانس [4,5]، وذلك بإجراء عدة تقسيمات عنصرية على منطقة بريلوين، حيث أنه تقسيم تعتبر الكثافة الإلكترونية ثابتة في كل منطقة من المناطق بريلوين المقسمة.

إذن تكتب الطاقة الكلية للنظام  $E$  على الشكل:

$$E = \int \varepsilon, [\rho(r)] dr \quad (17.2)$$

تعطي كثافة غاز متجانس ب:

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2m_e}{h^2} \right)^{3/2} E_f^{3/2} \quad (18.2)$$

$E_f$  طاقة فارمي.

الطاقة الحركية لغاز متجانس هي:

$$T = \frac{3}{5} \rho E_f \quad (19.2)$$

من المعادلتين (18.1) و (19.1) نجد:

$$T = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} \rho^{5/3} \quad \text{و} \quad E_f = \frac{\rho^{2/3}}{\frac{2m_e}{h^2}} \left( 3\pi^2 \right)^{2/3} \quad (20.2)$$

$$T_{TF} = \int T dr \Rightarrow T_{TF} = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2) \int \rho^{5/3} dr \quad (21.2)$$

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

$$E_{TF} = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3} dr + \int v(r) \rho(r) dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\hat{r})\rho(r)}{|\hat{r}-r|} d\hat{r} dr \quad (22.2)$$

كما أجريت بعض التحسينات لهذه النظرية:

أولاً\_ فعل التبادل المقترح من طرف ديراك:

$$E_{TFD} = E_{TF} - C_x \int \rho^{4/3} dr \quad (23.2)$$

ثانياً\_ فعل الارتباط المقترح من طرف فيغنز:

$$E_c[\rho] = - \frac{0.056\rho^{4/3}}{0.079+\rho^{1/3}} \quad (24.2)$$

نعود لنذكر أن تقريب توماس\_ فارمي هو تقريب موضعي لكثافة الإلكترونات.

## 2.5.2 نظرية هوهنبارغ-كوهن:

أخذ هوهنبارغ-كوهن [6]، الطاقة الكلية لنظام الإلكترونات المتفاعلة في كمون خارجي (كمون الأنوية) هو دالية وحيدة لكثافة الإلكترونات  $\rho(r)$  أي:

$$E = E(\rho) \quad (25.2)$$

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

$$E(P_0) = \text{Min}E(\rho) \quad (26.2)$$

بحيث يعبر عن دالية الطاقة ب:

$$E(\rho) = \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (27.2)$$

بحيث:

$$F_{H\cdot K}(\rho) = \langle \psi | T + U | \psi \rangle \quad (28.2)$$

أين  $T, U$  كمون تفاعل والطاقة الحركية للإلكترونات على الترتيب.

باستخدام تقريب هرتري نجد:

$$F_{H\cdot K}(\rho) = \frac{1}{2} \iint 2 \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + G(\rho) \quad (29.1)$$

حيث  $G(\rho)$  تمثل الطاقة الحركية للإلكترونات زائد الفرق بين طاقة التفاعل الحقيقية وطاقة تفاعل هرتري، كما أثبت هوهنبارغ-كوهن أن كثافة الحالة الأساسية هي كثافة الحد الأدنى  $F_{H\cdot K}$ .

### 3.5.2 معادلة كوهن-شام:

في 1965 كتب كوهن-شام [7] كثافة الجسيمات مع استخدام مبدأ التغيرات للحصول على طاقة الحالة الأساسية، بحيث تعطى كثافة احتمال تواجد الشحنة ب:

$$\rho(r) = \sum \psi_i^*(r)\psi_i(r) \quad (30.2)$$

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

$$E_e = T + V \quad (31.2)$$

$$E_{H\cdot F} = T_0 + (V_H + V_X) \quad (32.2)$$

حيث  $T$  الطاقة الحركية للجسيمات في حالة التفاعل.

$V$  كون التفاعل إلكترون- إلكترون.

$V_H$  كمون هرتري.

$T_0$  الطاقة الحركية للإلكترونات الحرة.

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

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

إذن الدالية  $H\cdot K$  هي:

$$F_{H\cdot K} = T + V + T_0 - T_0 \quad (33.1)$$

$$= T_0 + V_H +$$

$V_{xe} = v_x + v_e$  هو كمون تبادل- ارتباط.

أي دالية الطاقة الكلية هي:

$$E(\rho) = T_0(\rho) + V_H + V_{xe} + v_{ext}(\rho) \quad (34.2)$$

معادلة كهون\_شام هي:

$$(T + V_{ei}(r) + V_H(r) + V_{xe}(r))\phi_i(r) = \varepsilon_i\phi_i(r) \quad (35.2)$$

#### 4.5.2 حلول معادلة كوهن-شام:

تركز مختلف طرق حساب بنية عصابات الطاقة مبدئياً على DFT وترتب حسب استخدامها للكثافة، الكمون ومدارات كهون\_شام [8]، الطريقة الموجة المستوية المتزايدة خطياً *FP\_LAPW* تعتمد على مدارات كهون-شام، وبالتالي دالة الموجة الأساسية هي:

$$\psi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (36.2)$$

بحيث أن  $i\alpha$  هي معاملات النشر لدالة الموجة.

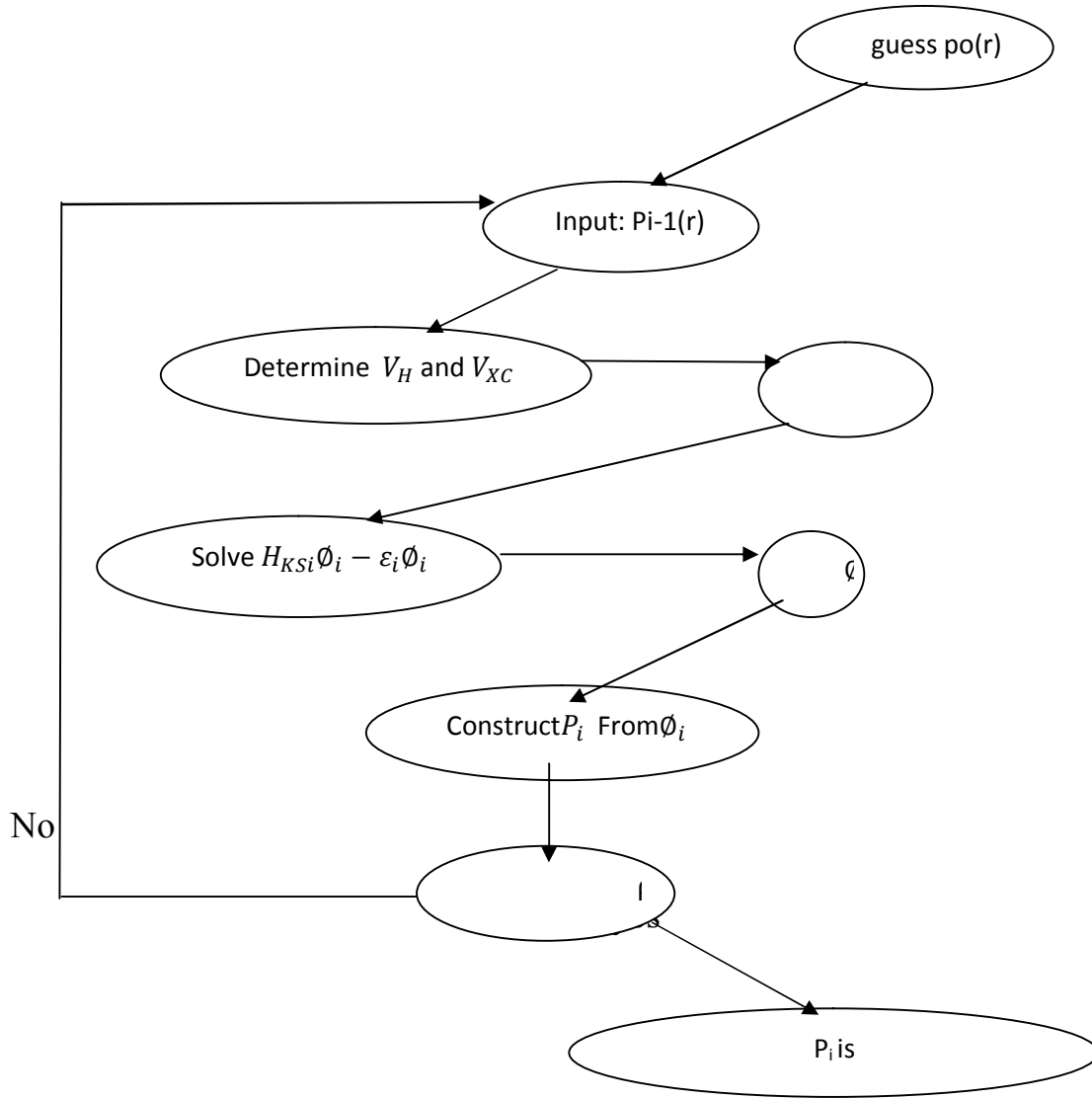
عملياً لحساب المعاملات  $i\alpha$  يجب حل المعادلات الأساسية بطريقة الدورات التكرارية الممثلة في (1.1) بحيث تؤخذ طاقة النظام أصغريه:

حلول معادلة كهون\_شام هي:

$$(H - \varepsilon_i O)C_i = 0 \quad (37.2)$$

$H$  هميلتونيان كهون\_شام.

$O$  مصفوفة التغطية.



الشكل 1.1: مخطط لنظرية دالية الكثافة DFT.

### 5.5.2 تقريب كثافة الموضع LDA:

تقريب كثافة الموضع هو تقريب لنظام الإلكترونات اللامتجانس باعتباره موضعياً متجانس [9]، بحيث تعطى طاقة تبادل\_ارتباط:

$$E_{xe}^{IDA}(\rho) = \int \rho(r) \epsilon_{xe}(\rho(r)) dr^3 \quad (38.2)$$

وباستخدام مبدأ سبين تكتب طاقة تبادل\_ارتباط بـ:

$$E_{xe}^{IDA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int \rho(r) \epsilon_{xe}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)) dr^3 \quad (39.2)$$

مع العلم أن طاقة تبادل\_ارتباط تقسم إلى قسمين.

$$\varepsilon_{xe}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_e(\rho) \quad (40.2)$$

طاقة تبادل هي:  $\varepsilon_x = -0.4582/r_s$  وذلك باستخدام الوحدات الذرية

$$\rho = \left(4\pi r_s^3/3\right)^{-1} \text{ و}$$

$$\varepsilon_e = \frac{-0.44}{r_s^{+7.8}} \text{ طاقة ارتباط هي:}$$

ولحساب كثافة الإلكترونات يتم الجمع على كل المدارات المشغولة أي:

$$\rho(r) = \sum \psi_i^*(r)\psi_i(r) \quad (41.2)$$

### 6.5.2 تقريب التدرج المعمم GGA:

تصححات LDA المستخدم حاليا أخذت بعين الاعتبار تغير كثافة الإلكترونات  $\rho(r)$  عبر تدرج  $\nabla\rho(r)$ ، أي أن النتيجة المحصل عليها في تقريب كثافة الموضع  $L(S)DA$  نعيد ترجمتها كسلسلة لمنشور تايلور في تقريب التدرج المعمم  $L(S)DA$ .

إذن: طاقة تبادل\_ ارتباط في تقريب التدرج المعمم تأخذ الشكل التالي:

$$E_{xe}^{GGA}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)) = \int f(\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla\rho \uparrow, \nabla\rho \downarrow) dr^3 \quad (42.2)$$

$\nabla\rho(r)$  يعبر عن تدرج الكثافة الإلكترونية.

### أ. تقريب LSDA + U:

في كثير من الأنظمة التي تحوي المعادن الانتقالية أو العناصر الأرضية النادرة المعدنية أثبت عدم نجاح تقريب LSDA في وصف الخصائص الإلكترونية، تقريب LSDA + U نجح في وصف ومعالجة الأنظمة الإلكترونية في حالة الترتيبات الخطية الطويلة.

كما تم وبناجح معالجة وتحديد بعض الخصائص مثل المانع الطاقي، العزم المغناطيسي ومعامل التبادل بين الذرات [12].

هذه التقريب يركز بالعمل على نظامين منفصلين:

النظام الأولى يركز على مساهمة السويان الطاقيان  $F, d$  والتفاعل الكولومبي بين المدارات  $d - d$  الموصوفة في نموذج هيرباد [13]، والمعروفة بالحد:  $\frac{1}{2}U \sum_{i \neq j} n_i n_j$  النظام الثاني يركز على مساهمة الإلكترونات المستقلة للسويان الطاقيان  $p, s$  والموصوفة في نموذج المدارات المستقلة كمون الإلكترون المنفرد.

وتعطى دالية الطاقة الكلية بـ:

$$E^{LSDA+U} = E^{LDA} - UN \frac{(N-1)}{2} + \frac{1}{2}U \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad (43.2)$$

الحد الأول يصف الكنترونات السويان  $p, s$  والمحصلة عنهما في  $LDS$  الحد الثاني يصف التصحيحات في التفاعل الكولومبي للمدارات  $d - d$  والمعلنة في نموذج هيرباد، هو التفاعل بين النظامين  $n_i$  الكنترونات السوي الطاق  $d$

$U$  يمثل طاقة الفصل بين المدارات السفلية والعلوية لـ هيرباد

### ب. تقريب $GGA + U$

تقريبات  $DFT + U$  موضوعة أساسا لمعالجة الانظمة التي تحتوي المعادن الانتقالية أو عناصر الارضية النادرة [14] ، أي الانظمة المحتواة التفاعل الكولومبي بين المدارات  $F, d$  وذلك بإضافة حد هيرباد وتعطى الطاقة بـ :

$$E^{GGA+U} = E^{GGA} + \left(\frac{\bar{U}}{2} - \frac{\bar{J}}{2}\right) \sum_{\sigma} [(\sum_m n_{m,m}^{\sigma}) - (\sum_{m,m} n_{m,m}^{\sigma}, n_{m,m}^{\sigma})].2 \quad (44)$$

$\bar{U}$  و  $\bar{J}$  هما مقلوب العناصر المصفوفية لتفاعل الكولومبي

$n$  المصفوفة الخاصة بالمدارات المشغولة لسوي الطاق

$m$  أو  $m'$  تأخذ القيم  $-2, -1, 0, 1, 2$  تشير لمختلف المدارات  $d$

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

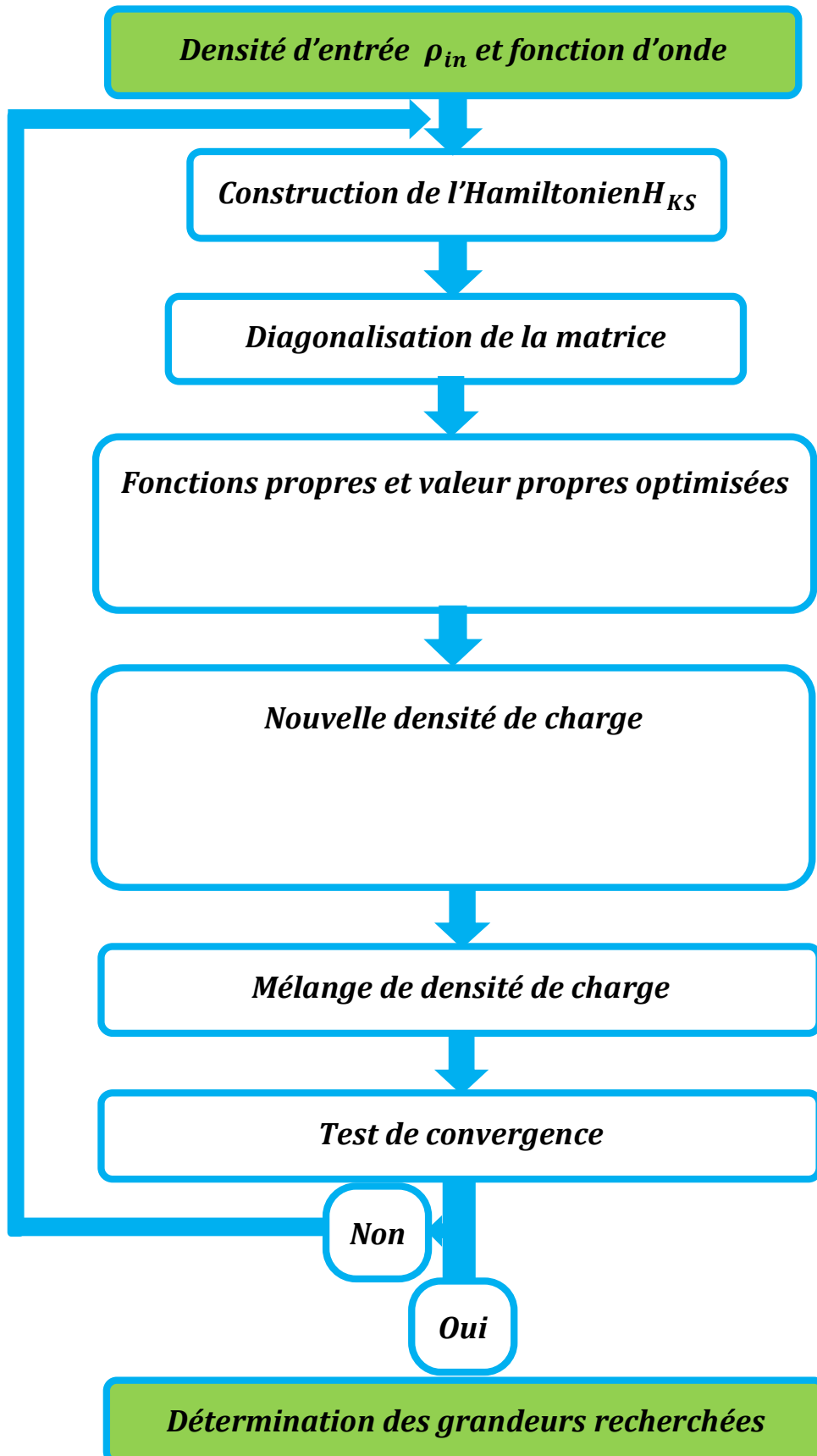
## 6.2 حزمة المحاكات الأولية فيينا (VASP)

من أجل دراسة الخواص الضوئية لمركب ثلاثي أكسيد بورات الغادليوم ( $GdBO_3$ ) قمنا باستخدام برنامج المحاكات حزمة VASP .

إن برنامج الحساب الخاص بحزمة المحاكاة (VASP) هو برنامج يسمح لنا بإجراء حسابات DFT باستخدام دالة الموجة التي تم تطويرها على أساس الموجة المستوية المناسبة للحسابات الدورية. حيث يتصف بالدقة والكفاءة للمحاكاة الرقمية الأولية. يتم تحديد دالة الموجة التي يتم انشاءها في الفضاء المقلوب (réciproque) لعدد لا حصر له من النقاط  $k$  في منطقة بريليون (Brillouin)، كل نقطة تساهم في الكمون الإلكتروني. للتقييم العددي للتكمالات المتعلقة بالحالات المشغولة لكل نقطة من النقاط، يتم إجراء الحساب بشبكة من النقاط ذات الحجم المحدود. حيث يقوم برنامج VASP بإنشاء هاته شبكة تلقائيًا باستخدام طريقة Monkhorst وPack، كما يقوم البرنامج بتحديد الحالة الأساسية للجمل الإلكترونية بشكل متكرر عن طريق فصل خطوة جعل المؤثر الهاملتوني لـ (Kohn-Sham) مصفوفة قطرية عن كثافة الشحنة التي تقلل من طاقة (Kohn-Sham). يتم وصف التفاعل بين الأيونات والإلكترونات بواسطة الجهد الزائف فائق النعومة (Ultra-Soft Pseudo-Potentials) ويعرف اختصاراً بـ (US-PP) أو بواسطة طريقة العرض الموجي المعزز (Projector Augmented Wave) وتعرف اختصاراً بـ (PAW). تسمح بالطريقتين بتخفيض كبير في العدد من الموجات المستوية لكل ذرة من ذرات المعادن الانتقالية وعناصر الصف الأول من الجدول الدوري. يمكن حساب القوى وموثر الإجهاد الكامل باستخدام VASP وتستخدم لإرخاء الذرات في حالتها الأساسية الآنية.

### 1.6.2 حل معادلة كوهن شام (Kohn-Sham):

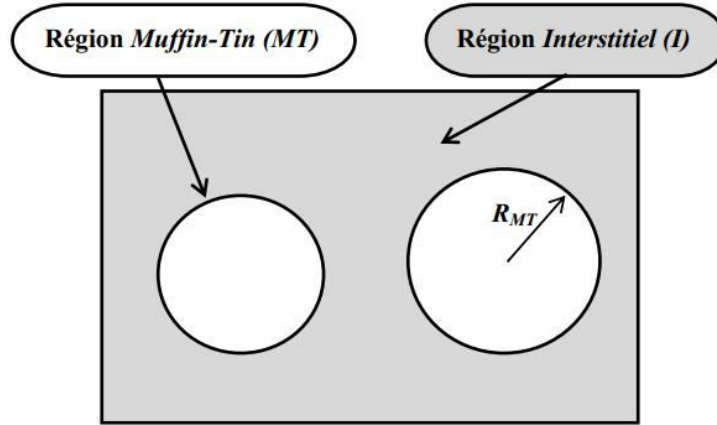
تستخدم تقنية الاتساق الذاتي لحل معادلة كوهن شام، والتي تهدف إلى قطرية مصفوفة المؤثر الهاملتوني. في البداية الحل يتم اختيار كثافة شحنة إلكترونية أولية، وكمون  $V(t)$  ومدارات كوهن-شام  $\varphi(t)$  التي سيتم استخدامها لبناء المؤثر الهاملتوني لكوهن-شام  $H_{KS}$ . بعدها يتم حساب معاملات جديدة (القيم والمتجهات الذاتية)، حيث يتم استخدامها لبناء كثافة إلكترونية جديدة تجعل من الممكن العودة إلى كمون الارتباط التبادلي (potential d'échange-corrélation)؛ تستمر هذه العملية بشكل متكرر حتى يتحقق تقارب الطاقة أو الشحنة. بمجرد الوصول إلى التقارب، نكون وصلنا إلى طاقة الحالة الأساسية للنظام، ويتم تمثيل هذا الإجراء بالكامل في الشكل 2.1.



الشكل 2.1: مخطط لحل معادلة شرودنجر.

## 2.6.2 الموجة المستوية المعززة Ondes Planes Augmentées

تعتمد طريقة الموجة المستوية المعززة (Ondes Planes Augmentées) والتي تعرف اختصاراً بـ (PAW) على تحويل الدالة الموجية للإلكترونات التكافؤ إلى سلسلة من الدوال؛ بالاعتماد على نوعين من الدوال الأساسية: أحدهما يستخدم دوال الموجة الذرية الجزئية داخل النوى (Région MT) والآخر، مجموعة من دوال الموجة المستوية في المنطقة البينية. مما يجعل الفضاء منقسم إلى منطقتين كما يوضح الشكل رقم 2. وذلك راجع إلى سلوك الكمون الفعال الذي تراه إلكترونات التكافؤ: فالكثافة الإجمالية للإلكترون تكون منخفضة في المنطقة البينية (Région interstitielle)، فعدد قليل من الموجات المستوية يكفي لوصف حالات التكافؤ بشكل مقبول.

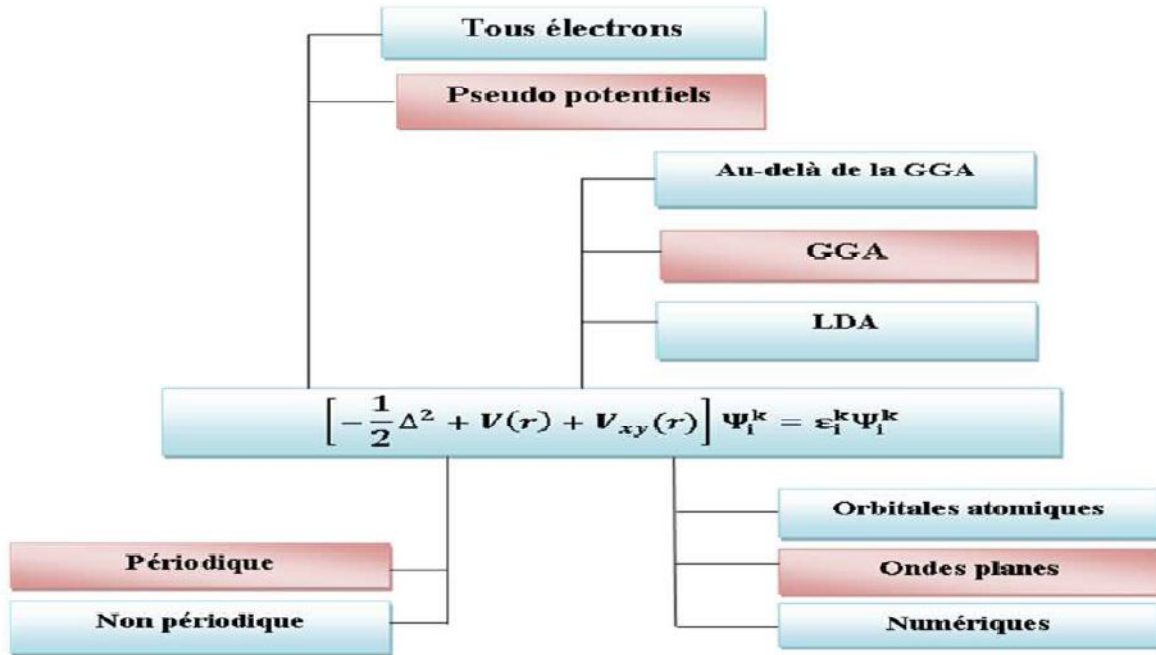


الشكل 3.1: رسم توضيحي للمنطقة البينية ومنطقة الانوية.

## 3.6.2 الكمونات الزائفة (Les Pseudopotentials)

إن حل معادلات كوهن شام لذرة تحتوي على  $N$  الإلكترون غير ممكن عددياً. إن تغيير الدوال الموجية بالقرب من الانوية يكون سريعاً جداً بحيث لا يمكن تمثيلها بقاعدة معقولة من الامواج مستوية. ولتجاوز هذا الاشكال نستخدم مفهوم الكمونات الزائفة، والذي يعتمد على أن جزءاً كبيراً من الخواص الفيزيائية والكيميائية للمواد يعتمد على سلوك إلكترونات التكافؤ فقط. تتفصل الإلكترونات الموجودة في الذرة إلى إلكترونات القلب (les électrons de cœur) وإلكترونات التكافؤ (les électrons de valence). تشارك إلكترونات التكافؤ في الرابطة الكيميائية، والإلكترونات القلب المرتبطة بالنواة تكون موضعية، وبالتالي فهي لا تساهم في البيئة الكيميائية؛ هم يعتبرون كإلكترونات قلب مجمدة (cœurs gelés). ويتشكل لدينا بعد ذلك أيون جامد يتكون من النواة والإلكترونات القلب (Noyau + Electrons de cœur) يتفاعل مع إلكترونات

التكافؤ. ويتم استبدال دوال الموجة الحقيقية الأخيرة بدوال الموجة الزائفة بدوال زائفة. الشكل (4.1) يوضح خيارات التنفيذ الرئيسية في DFT.



الشكل 4.1: رسم يوضح خيارات التنفيذ الرئيسية في DFT.

## قائمة المراجع:

- [1] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87 (1927) 457.
- [2] D.R. Hartree, Proc. Cambridge philos. Soc. 24 (1928) 89.
- [3] V. Fock, Z.Phys. 61, 126 (1930) 795.
- [4] L. H. Thomas. Proc. Cambridge Philos. Soc 23 (1928) 542.
- [5] E. Fermi. Z. Phys 48 (1928) 73.
- [6] P.Kohenberg and W. Kohn , Phys. Rev.136 (1964) B864.
- [7] L.J.Sham, W.Kohn, Phys.Rev 145 (1966) 561.
- [9] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a stepbystep , introduction Belguim August 6, 2004.
- [10] 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.
- [11] V.I. Anisimov, J. Zaanen, O.K. Andersen, Phys. Rev. B 44 (1991) 943; V.I. Anisimov, I.V. Solovyev, M.A. Korotin, M.T. Czyzyk, G.A. Sawatzky, Phys. Rev. B 48 (1993) 16929.
- [12] J. Hubbard, Prec. Roy. Soc. (London), A276 (1963) 238.
- [13] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev.Let.77 (1996) 3865.
- [14] Z. Wu, R.E. Cohen, Phys. Rev. B 73 (2006) 235116.
- [15] C. Loschen, J. Carrasco, K.M. Neyman, F. Illas, Phys. Rev. B 75 (2007) 035115

# الفصل الثالث

## الدراسة النظرية

### 1.3. مقدمة:

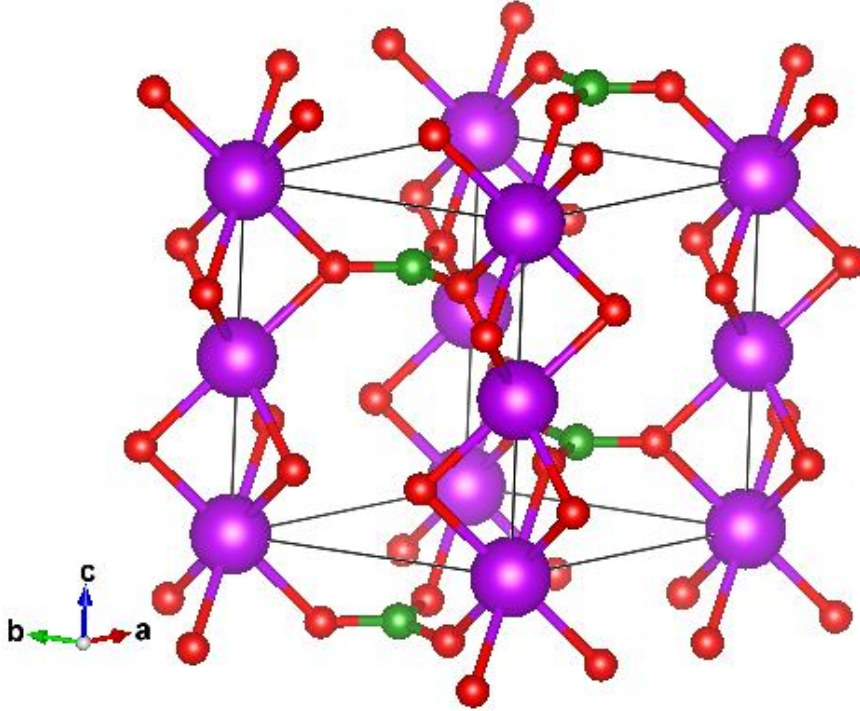
إن ثلاثي أكسيد البورون (orthoborates) أو كما يسمى بالبورات عندما يطعم باللانثينيدات (Lanthanide)، و تتكون سلسلة اللانثينيدات من 15 عنصر أرضي نادر تبدأ من سيريوم إلى لوتيتيوم في الجدول الدوري، بالأرقام الذرية من 58 إلى 71، يعطينا مجموعة من المركبات تسمى بـ Lanthanide orthoborates وتختصر بـ  $\text{LnBO}_3$  وهي مركبات غير عضوية مثيرة للاهتمام. تُظهر شفافية عالية في فراغ الأشعة فوق البنفسجية (VUV) وعتبات الحيود البصرية الاستثنائية، علاوة على ذلك، فإن  $\text{Eu}^{+3}$  و  $\text{Tb}^{+3}$  المطعم بـ  $\text{LnBO}_3$  يعرض كفاءة إضاءة عالية بشكل غير عادي في ظل إثارة VUV، وبالتالي يعتبر مرشحاً جذاباً مثل مواد الإضاءة VUV تستخدم في لوحات تصريف الغاز. في العامين الماضيين، تم تكريس جهد كبير لتحسين أداء هذه المواد [1].

تعتبر تركيبة  $\text{LnBO}_3$  أبسط في أنظمة  $\text{Ln}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ . ومع ذلك فإن تحديد البنية البلورية أكثر تعقيداً بكثير. رغم العدد الهائل من الدراسات والتجارب من أجل تحديد هيكل هذه المركبات، إلا أن هناك خلافات كبيرة بخصوص هذا الشأن. في دراسة أعدها الباحث Levin وزملاؤه [2] لتحديد الاتجاه العام للبنية البلورية إنثينيدات البورات  $\text{LnBO}_3$  واقترحوا أن بنيتها مرتبطة بالأشكال البلورية الثلاثة من  $\text{CaCO}_3$ ، والأراجونيت (Aragonite)، والفاتريت (Vaterite)، والكالسيت (Calcite). مركبات البورات مع عناصر الأرض النادرة الخفيفة (لانثانوم (La)، سيريوم (Ce)، براسيوديميوم (Pr) و نيوديوم (Nd)) تتبلور في بنية من نوع الأراجونيت (Aragonite)، واما بالنسبة مع عناصر الأرض النادرة الثقيلة (ساماريوم (Sm)، يوروبيوم (Eu)، جادولينيوم (Gd)، تريبيوم (Tb)، ديسبروسيوم (Dy)، هولميوم (Ho)، إيريوم (Er)، ثوليوم (Tm) و ايتربيوم (Yb)) تمتلك بنية من نوع vaterite. وقد اقترح Newnham وزملاؤه [3] نموذجين ممكنين للبنية، هيكل سداسي غير منتظم ( $P6_3/mmc$ ) وبنية سداسية مرتبة ( $P6_3/mcm$ ). وصف Bradley وزملاؤه [4] الهيكل باستخدام المجموعة الفضائية  $P6_3/mc2$ . السمة المشتركة لهذه النماذج هي أنه كان من المفترض أن تكون مجموعة البورات في الهندسة المثلثية ( $\text{BO}_3^{3-}$ ). في وقت لاحق، كشفت دراسات الأشعة تحت الحمراء والرنين المغناطيسي النووي ورامان، 6 ومع ذلك، أن هذه المركبات تحتوي فقط على مجموعة رباعية السطوح متعددة البورات من  $\text{B}_3\text{O}_9^{9-}$ .

اما بخصوص بورات الجادولينيوم ( $GdBO_3$ ) والذي هو محور دراستنا النظرية يتبلور  $GdBO_3$  في بنية فاتر (LT)، في شكل متجانسة السطوح (Rhombohedral) في المجموعة الفضائية R32 مع الثوابت الشبكية  $a=6.6357\text{\AA}$  و  $c=26.706\text{\AA}$ . تم اشتقاق هيكل طور LT من البنية السداسية  $YBO_3$  و صقلها باستخدام بيانات حيود مسحوق الأشعة السينية. يتكون الهيكل من رباعي السطوح (Tetrahedral) متعددة البورات من مجموعة  $B_3O_9^{9-}$  وذرات الجادولينيوم. تخضع المادة لانتقال طور من الدرجة الأولى مع تباطؤ حراري كبير. يتبلور طور درجة الحرارة المرتفعة (HT) في هيكل كلسي مع ثوابت الشبكة  $a=4.1154\text{\AA}$  و  $c=8.592\text{\AA}$ ، والتي تتكون من مجموعة بورات مثلثة مسطحة  $BO_3^{3-}$ . يحدث التباطؤ الحراري الكبير الملحوظ للانتقال الطوري بشكل أساسي بسبب التغيير الهيكلي لمجموعة البورات، من  $B_3O_9^{9-}$  في المرحلة LT إلى  $BO_3^{3-}$  في مرحلة HT. وسوف نقوم في هذا الفصل بدراسة خواص المركب بورات الجادولينيوم ( $GdBO_3$ ) في درجة حرارة مرتفعة، أي سوف يتم دراسته في الطور  $B_3O_9^{9-}$

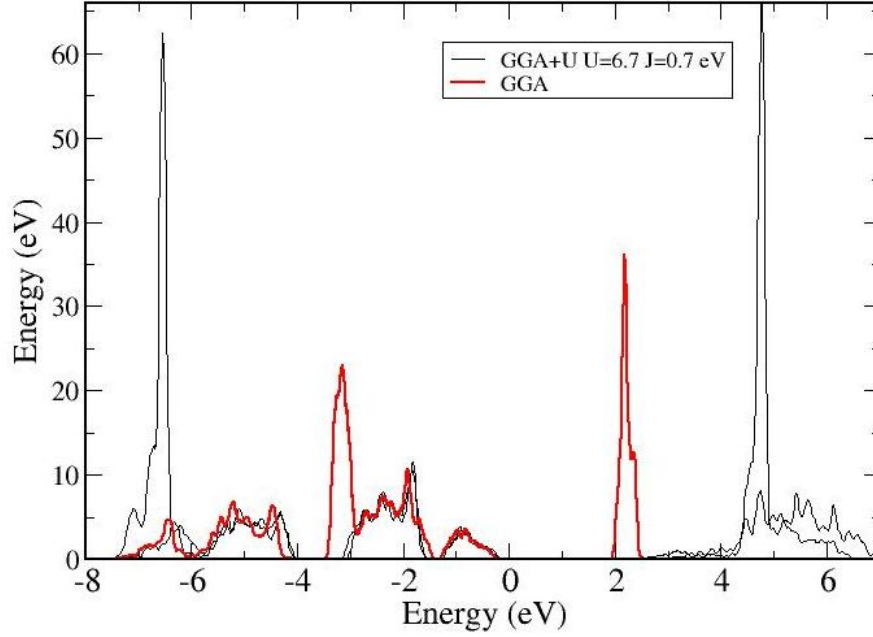
### 2.3. مركب بورات الجادولينيوم (GdBO3):

قبل البداية في دراسة البنية البلورية لمركب بورات الجادولينيوم (GdBO<sub>3</sub>) قمنا بدراسة البنية البلورية، بإدخال ثوابت الشبكة  $a=5.28\text{\AA}$  و  $c=6.52\text{\AA}$  في الطور  $B_3O_9^{9-}$  كما هو موضح في الشكل 1.3. وكانت الحسابات باستعمال حزمة المحاكات الأولية فيينا (VASP) مع القيم  $12 \times 12 \times 8$  كالنقاط في فضاء متجه الموجة "K-space" في منطقة بريلوان الأولى او ما يعادل 215 نقطة في منطقة بريلوان غير القابلة للاختزال، باستعمال تقريب (PBE) و (GGA+U) المرجعين [6] و [5] على التوالي. و كانت U المستعملة فيه تقدر بـ 6.7 eV و  $J=0.7\text{ eV}$  و كانت قسمة طاقة القطع  $E_{\text{cut}}=980$ .



الشكل رقم 1.3: التركيب البلوري لبورات الجادولينيوم (GdBO3) في درجات الحرارة المرتفعة.

تم حساب كثافة حالة الالكترونات و هي مبينة في الشكل رقم 2.3، و الملاحظ انه يوجد تغير كبير في فجوة الطاقة بين التقريبين (PBE) و (GGA+U) و هو ما نلاحظه جليا في الرسم، حيث نجد قيمة الفجوة 1.9 إلكترون فولط بالنسبة للتقريب الأول و 2.2 إلكترون فولط بالنسبة للتقريب الثاني و هي اقل من القيم التجريبية و المقدرة بـ 3.6 إلكترون فولط وهو امر عادي من الناحية الحسابية.

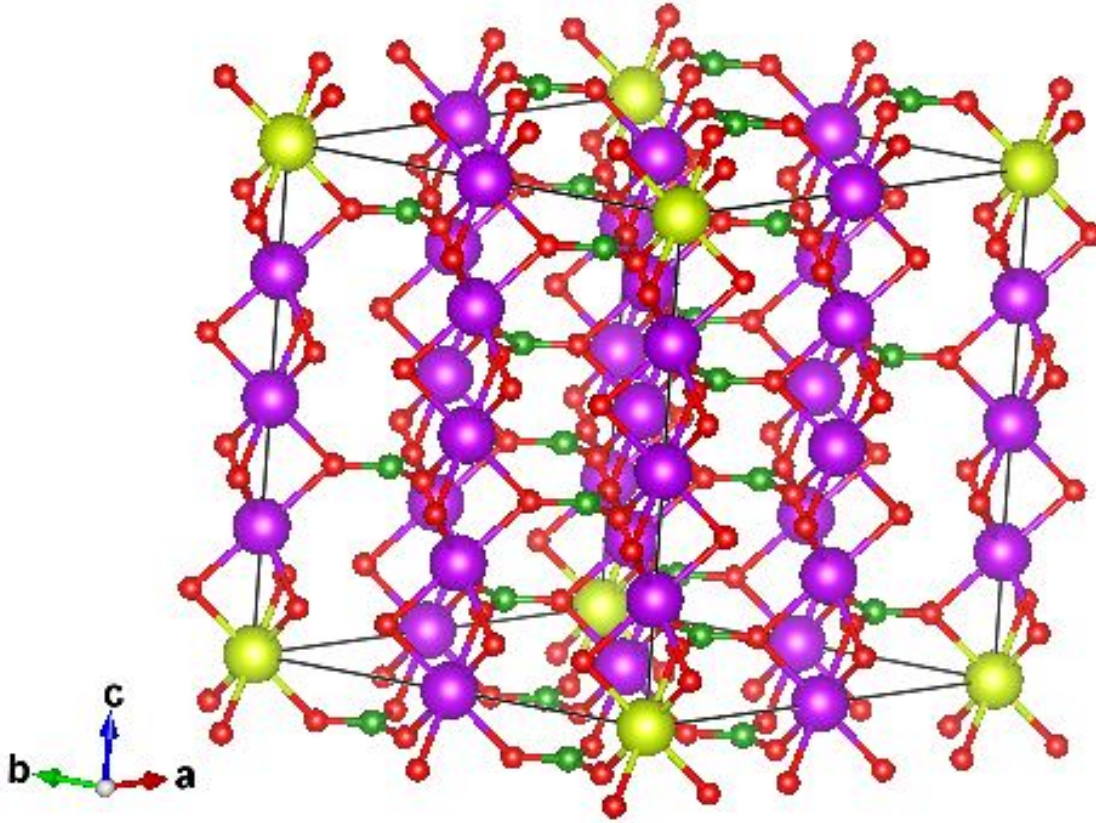


الشكل رقم 2.3: كثافة الحالة (DOS) بدلالة الطاقة لمركبالبورات.

ومن اجل تحسين خواص بورات الجادولينيوم ( $GdBO_3$ ) قمنا بتطعيمه بالعنصر سيريوم (Ce) وهو أحد عناصر الأرض الخفيفة، حيث يتم حذف في 16 ذره من الجادولينيوم واستبدالها بذره من سيريوم (Ce)، لنتحصل على مركب  $Gd_{(15/16)}Ce_{(1/16)}BO_3$ .

### 3.3. مركب بورات الجادولينيوم المطعم بعنصر السيريوم ( $GdCeBO_3$ ):

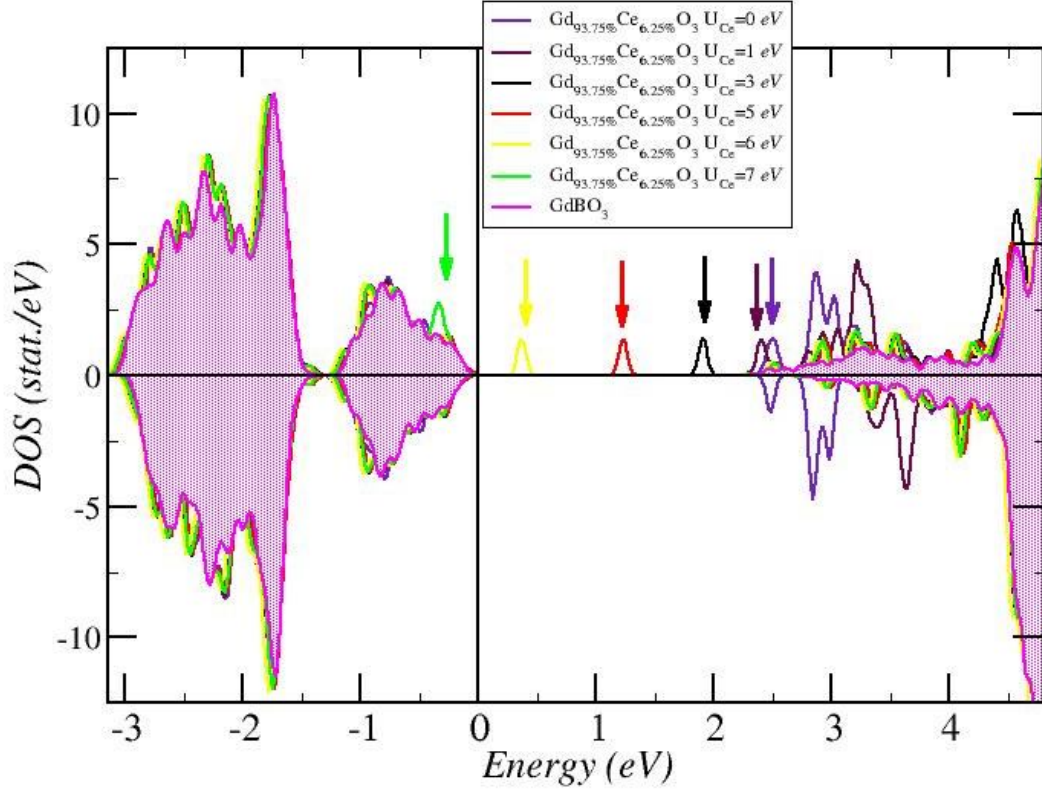
لدراسة البنية البلورية للمركب الجديد  $GdCeBO_3$  قمنا باعتماد خلية مضاعفة في الطور  $B_3O_9^{9-}$  كما هو موضح في الشكل 3.3. وكانت الحسابات باستعمال حزمة المحاكات الأولية فيينا (VASP) مع القيم  $12 \times 12 \times 8$  كالنقاط في فضاء متجه الموجة "K-space" في منطقة بريلوان الأولى أو ما يعادل 215 نقطة في منطقة بريلوان غير القابلة للاختزال، باستعمال تقريب (PBE) و (GGA+U) المستعملين في الحساب الأول.



الشكل رقم 1.3: التركيب البلوري لبورات الجادولينيوم ( $GdCeBO_3$ ) في درجات الحرارة المرتفعة.

في الشكل 4.3 نبين البنية الإلكترونية لمركب بورات الجادولينيوم المطعم بعنصر السيريوم ( $GdCeBO_3$ ) من اجل قيم مختلفة لـ  $U$  لمضاعفة حساب الطاقة (double counting energy) والتي تعطى بالعلاقة التالية:

$$E_{dc}(\hat{n}) = \frac{U}{2} \hat{n}_{tot} (\hat{n}_{tot} - 1) - \frac{J}{2} \sum_{\sigma} \hat{n}_{tot}^{\sigma} (\hat{n}_{tot}^{\sigma} - 1).$$



الشكل رقم 2.3: كثافة الحالة (DOS) بدلالة الطاقة لمركب  $GdCeBO_3$ .

يبين الشكل ان مستويات الطاقة تظهر داخل عصابة الطاقة لمركب  $GdBO_3$  وهذا الموضع هو الذي يحدد لون الوميض الناتج عن هذا التطعيم.

بينت الدراسة أن  $GdBO_3$  عبارة عن نصف ناقل وان موضع المدارات  $f$  يتعلق بمقدار  $U$  المستعمل وان القيمة الأقرب للواقع هي 6.7 إلكترون فولط، ومن خلال التطعيم  $GdBO_3$  بذرات السيريوم داخل فجوة الطاقة، موضعها النسبي بالنسبة لعصابة النقل تحدد قيمة  $U$  المستعملة وهذا تحدد بدوره لون الوميض الناتج عن ذلك.

قائمة المراجع:

- [1] Veenis, A. W.;Bril, A.Philips J. Res.1978,33, 1
- [2] Levin, E. M.; Roth, R. S.; Martin, J. B.Am. Mineral1961,46,1030.
- [3] Newnham, R. E.; Redman, M. J.; Santoro, R. P.J. Am. Ceram.Soc.1963,46, 253.
- [4] Bradley, W. F.; Graf, D. L.; Roth, R. S.Acta Crystallogr.1966,20, 283.
- [5] John P. Perdew, K. Burke, & M.Ernzerhof, Phys. Rev. Lett., American Physical Society, vol. 77, no 18, 1996, p. 3865-3868
- [6] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys and A. P. Sutton, Phys. Rev. B 57, 1505 (1998).

### خاتمة عامة

في هذا العمل قمنا بدراسة نظرية للخصائص الالكترونية والضوئية لمركبات الجادولينيوم ( $GdBO_3$ ) والذي ينضوي تحت سلسلة من المركبات من اللانثينيدات البورات (Lanthanide orthoborates) وتختصر  $LnBO_3$  وهي مركبات غير عضوية مثيرة للاهتمام، تُظهر شفافية عالية في فراغ الأشعة فوق البنفسجية ( $VUV$ ) وعتبات الحيود البصرية الاستثنائية. قمنا باستخدام حزمة المحاكات الأولية فيينا ( $VASP$ ) وتم اجراء هذه الحسابات في إطار نظرية دالية الكثافة الالكترونية  $DFT$  حيث أنه تم حساب كمون تبادل- ارتباط استخدمنا تقريبات التدرج المعمم  $GGA-PBE$  و  $GGA+U$ .

تم حساب كثافة حالة الالكترونيات اطلاقاً من البنية البلورية في الطور  $B_3O_9^{9-}$  وقد لوحظ وجود تغير كبير في فجوة الطاقة بين التقريبين  $GGA-PBE$  و  $GGA+U$ ، حيث تم حساب قيمة الفجوة 1.9 إلكترون فولت بالنسبة للتقريب الأول و 2.2 إلكترون فولت بالنسبة للتقريب الثاني وهي اقل من القيم التجريبية و المقدره بـ 3.6 إلكترون فولت وهو امر عادي من الناحية الحساب. و من اجل تحسين خواص بورات الجادولينيوم ( $GdBO_3$ ) قمنا بتطعيمه بالعنصر سيريوم ( $Ce$ ) وهو أحد عناصر الأرض الخفيفة، تم حذف في 16 ذره من الجادولينيوم واستبدالها بذره من سيريوم، لتكوين المركب  $Gd_{(15/16)}Ce_{(1/16)}BO_3$ .

وقد بينت الدراسة أن  $GdBO_3$  عبارة عن نصف ناقل وان موضع المدارات  $f$  يتعلق بمقدار  $U$  المستعمل وان القيمة الأقرب للواقع هي 6.7 إلكترون فولت، ومن خلال التطعيم  $GdBO_3$  بذرات السيريوم  $Ce$  داخل فجوة الطاقة، موضعها النسبي بالنسبة لعصابة النقل تحددته قيمة  $U$  المستعملة وهذا تحدد بدوره لون الوميض الناتج عن ذلك.

## ملخص:

في هذه المذكرة قمنا بدراسة نظرية للخصائص الضوئية للمركب البورات المطعم بعنصر الأرض النادرة الغاديليوم ( $GdBO_3$ ) وذلك باستخدام حساب المبادئ الأولية بتطبيق نظرية دالية الكثافة (DFT) باستخدام حزمة المحاكات الأولية فيينا (VASP) ولقد استخدمنا تقريب التدرج المعمم (GGA+U) و (GGA)، النتائج المتحصل عليها تمت مقارنتها مع النتائج التجريبية المتوفرة والتي بدتمتوافقة مع بعضها البعض.