

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

جامعة فرحات عباس سطيف 1



كلية العلوم

قسم الفيزياء

أطروحة مقدمة لنيل شهادة الدكتوراه بكلية العلوم

التخصص : فيزياء المواد المكثفة

من طرف

مولود أم الرتم

العنوان

الدراسة النظرية للخواص البنيوية، الإلكترونية و الترموديناميكية للطورين المكعب
والمعيني القائم للمركبات $(Ba, Sr, Ca) ZrS_3$

نوقشت علنا بتاريخ 2020/01/18 أمام اللجنة المكونة من:

رئيسا	أستاذ بجامعة فرحات عباس سطيف 1	د. كمال كسالي
مشرفا و مقررا	أستاذ بجامعة فرحات عباس سطيف 1	د. جمال معوش
ممتحنا	أستاذ محاضر 'أ' بجامعة فرحات عباس سطيف 1	د. جلال شراد
ممتحنا	أستاذ بجامعة الإخوة منتوري قسنطينة 1	د. زين الدين ويلي
ممتحنا	أستاذ بجامعة محمد بوضياف المسيلة	د. حكيم بعزيز
ممتحنا	أستاذ محاضر 'أ' بجامعة محمد بوضياف المسيلة	د. عبد المجيد بوصندل

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

تَشْكُرَات

قبل كل شيء أشكر الله عز وجل الذي أعطاني الإرادة والصبر والصحة للقيام بهذا العمل .
أود أولاً أن أعرب عن خالص شكري للأستاذ الباحث معوش جمال المشرف على أطروحتي ، و نصائحه القيمة حول معالجة الموضوع ودعمه المعرفي والمعنوي .
كما أخص بالشكر الجزيل إلى الأستاذ الباحث كمال كسالي بجامعة فرحات عباس سطيف 1 ، على اهتمامه بالموضوع وكذا قبوله وفضله برئاسة لجنة المناقشة .
كما أقدم خالص امتناني وشكري لأعضاء لجنة المناقشة الأساتذة:
وإلى زين الدين جامعة الإخوة متوري قسنطينة 1
بوصندل عبد المجيد جامعة محمد بوضياف المسيلة
حكيم بعزیز جامعة محمد بوضياف المسيلة
جلال شراد جامعة فرحات عباس سطيف 1
لقبول الجمع فحص عملي ومشاركتهم الكريمة في لجنة التحكيم .
أخيراً، لا يفوتني أن أقدم جزيل الشكر إلى الصديق الدكتور برب السعدى وكل نصائحه المثمرة وخاصة مهاراته العلمية التي كانت ثمينة للغاية بالنسبة لي، وأشكره على استمرار دعمه خلال هذه السنوات وأقننى له وللعائلة أطيب التمنيات . كما أقننى النجاح لملاء الدفعة: الربيع، ياسين، بوزيد، الطيب، صالح، عبد الله

الإهداء

الحمد لله رب العالمين والصلوة والسلام على خير الخلق وخاتم الأنبياء والمرسلين محمد (صلى الله عليه وسلم) وبعد:

أهدي هذا العمل إلى والدي الكريمين

إلى زوجتي ورفيقتي "ولاء"

إلى أبنائي: معصم بالله، معاذ والمدرسة جوري

إلى كل من علمني حرفاً أصبح يضيئ الطريق أمامي

الفهرس

تشكرات

الإهداء

قائمة الأشكال

قائمة الجداول

1 مقدمة عامة

7 المراجع

الفصل الأول: نظرية دالية الكثافة

11 1.I مقدمة

12 2.I معادلة شرودينغر للبلورة

13 3.I تقريب بورن- أوبنهايمر

14 4.I تقريب هارترى- فوك

15 5.I نظرية دالية الكثافة

16 1.5.I نظرية توماس - فارمى

17 2.5.I نظريتي هوهنبارغ - كوهن

18 3.5.I معادلات كوهن - شام

22 4.5.I طاقة التبادل و الارتباط

22 5.5.I تقريب كثافة الموضع

23 6.5.I تقريب التدرج المعمم

24 7.5.I تقريب التدرج المعمم لأونقل - فوسكو

24 8.5.I تقريب التدرج المعمم لهيبارد

26 6.I المراجع

الفصل الثاني: طرق الحساب

" طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل *FP-LAPW* و طريقة الأمواج المستوية

والكمون الزائف *PP-PW* "

29	1.II مقدمة
29	2.II طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل
29	1.2.II مقدمة
29	2.2.II طريقة الموجة المستوية المتزايدة
31	3.2.II مبدأ طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل
33	4.2.II برنامج <i>WIEN2k</i>
34	1.4.2.II التهيئة
35	2.4.2.II حساب مجال الاتساق الذاتي <i>SCF</i> في برنامج <i>WIEN2k</i>
35	3.II طريقة الأمواج المستوية والكمون الزائف
35	1.3.II مقدمة
37	2.3.II طريقة الكمون الزائف
38	3.3.II نظرية الكمون الزائف
40	4.3.II بناء الكمونات الزائفة
42	5.3.II الكمونات الزائفة مع المعايير المحفوظة
43	6.3.II الكمون الزائف فائق النعومة
44	7.3.II برنامج <i>CASTEP</i>
45	1.7.3.II تقنية مجال الاتساق الذاتي <i>SCF</i> في برنامج <i>CASTEP</i>
46	4.II المقارنة بين طريقتي الحساب <i>FP-LAPW</i> و <i>PP-PW</i>
47	5.II المراجع

الفصل الثالث: النتائج و المناقشة

50	1.III مقدمة.....
50	2.III إعدادات الدخول.....
52	3.III النهج الحسابي.....
53	4.III الخواص البنيوية.....
54	1.4.III النتائج والمناقشة.....
57	5.III الخواص الإلكترونية.....
58	1.5.III النتائج والمناقشة.....
58	1.1.5.III بنية عصابات الطاقة الإلكترونية.....
63	2.1.5.III تأثير الضغط (الحجم V_0) على بنية عصابة الطاقة.....
64	3.1.5.III كثافة الحالات الكلية و الجزئية $PDOS / TDOS$
65	6.III الخواص الترموديناميكية.....
65	1.6.III النتائج والمناقشة.....
67	1.1.6.III تغيرات الحجم بدلالة درجة الحرارة.....
68	2.1.6.III تغيرات معامل الانضغاط B بدلالة درجة الحرارة.....
69	3.1.6.III تغيرات السعة الحرارية C_V بدلالة درجة الحرارة.....
69	4.1.6.III تغيرات درجة حرارة ديبياي (θ_D) بدلالة درجة الحرارة.....
70	5.1.6.III تغيرات معامل التمدد الحراري α بدلالة درجة الحرارة.....
72	7.III المراجع.....
75	خلاصة عامة.....

الملحق

الملخص

قائمة الأشكال

- الشكل (1): البنية البلورية للبيرفسكايت ABX_3 3
- الفصل الأول**
- الشكل (1.I): مخطط تمثيلي لنظرية دالية الكثافة حسب كوهن و شام. 21
- الفصل الثاني**
- الشكل (1.II): تمثيل الكمون "Muffin-Tin" MT 29
- الشكل (2.II): بنية البرنامج $WIEN2k$ 34
- الشكل (3.II): التمثيل التخطيطي لبناء دالة الموجة الزائفة و الكمون الزائف 38
- الشكل (4.II): تمثيل دالة الموجة الزائفة في مخطط فاندربيلت 44
- الفصل الثالث**
- الشكل (1.III): التركيب البلوري للطورين $Pnma$ و $Pm3m$ للبيرفسكايت $XZrS_3$ 53
- الشكل (2.III): تغيرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم لمركبات البيرفسكايت $XZrS_3$ 55
- الشكل (3.III): تمثيل النقاط عالية التناظر للبنية: (أ) $Pm3m$ و (ب) $Pnma$ في منطقة بريلوان الأولى
(g_1 ، g_2 و g_3 هي أشعة الشبكة العكسية) 58
- الشكل (4.III): بنية عصابة الطاقة لاتجاهات عالية التناظر في منطقة بريلوان للطور $Pnma$ لمركبات
البيرفسكايت $XZrS_3$ 60
- الشكل (5.III): بنية عصابة الطاقة والكثافة الكلية للبنية $Pm3m$ للبيرفسكايت $XZrS_3$ باستخدام تقريب
 $PBE-GGA$ 61
- الشكل (6.III): تأثير الحجم على بنية عصابة الطاقة المحسوبة في البنية $Pnma$ باستخدام تقريب
 $PBE-GGA$ لمركبات البيرفسكايت $XZrS_3$ 63

الشكل(7.III): كثافة الحالات الكلية والجزئية للبنية $Pnma$ باستخدام تقريب $PBE-GGA$

64 لمركبات البيرفسكايت $XZrS_3$

67 الشكل(8.III): تغيرات الحجم بدلالة درجة الحرارة عند ضغوط مختلفة لمركبات البيرفسكايت $XZrS_3$...

الشكل(9.III): تغيرات معامل الانضغاط B بدلالة درجة الحرارة عند ضغوط مختلفة لمركبات

68 البيرفسكايت $XZrS_3$

الشكل(13.III): تغيرات السعة الحرارية C_V بدلالة درجة الحرارة عند ضغوط مختلفة لمركبات

69 البيرفسكايت $XZrS_3$

الشكل(14.III): تغيرات درجة حرارة ديبياي (θ_D) بدلالة درجة الحرارة عند ضغوط مختلفة لمركبات

70 البيرفسكايت $XZrS_3$

الشكل(15.III): تغيرات معامل التمدد الحراري α بدلالة درجة الحرارة عند ضغوط مختلفة لمركبات

71 البيرفسكايت $XZrS_3$

قائمة الجداول

3 الجدول(1): تغير البنية البلورية حسب قيم عامل التسامح t

الفصل الثاني

الجدول(1.II): المميزات الرئيسية لطريقتي الحساب $FP-LAPW$ ($WIEN2k$) و $PP-PW$

46 ($CASTEP$)

الفصل الثالث

51 الجدول(1.III): تجميع معلومات الإدخال في حسابات $WIEN2k$ و $CASTEP$

الجدول(2.III): ثوابت الشبكة ($\text{\AA}$)، a ، b ، c ، معامل الانضغاط B (GPa) ومشتقته الأولى

57 B' للبيرفسكايت $XZrS_3$ للطورين $Pm3m$ و $Pnma$ مقارنة بالقيم التجريبية والنظرية المتاحة.

62 الجدول(3.III): مجال عصابة الطاقة المحسوبة للطورين $Pnma$ و $Pm3m$ للبيرفسكايت $XZrS_3$

مقدمة عامة

أصبحت الخصائص الفيزيائية للمواد ذات أهمية متزايدة لدى الباحثين للعثور على مواد جديدة تلبي الحاجة للتطوير التكنولوجي بغية الراحة والحضارة الإنسانية، خاصة المتخصصين الصناعيين في مجال المواد الرخيصة والحديثة للتقنيات المتقدمة، و قد برز ذلك في العديد من مجالات الإلكترونيات الدقيقة والنانوية. إن المعرفة الجيدة لخصائص المواد أمر بالغ الأهمية، من ناحية التحكم في التصنيع ومن ناحية أخرى لاكتشاف مواد جديدة ذات خصائص مثيرة للاهتمام.

إن الخواص الفيزيائية للمواد ترتبط ارتباطاً وثيقاً ببنيتها الإلكترونية، و تعتبر هدف رئيسي لفيزياء المواد الصلبة. إن معرفة البنية الإلكترونية للمواد ضروري لفهم و تفسير النتائج التجريبية المتحصل عليها، و التنبؤ بخواصها التي لم يتم تخصيصها تجريبياً بعد، لأنه قبل استعمال أي مادة في أي تطبيق تكنولوجي، يجب أولاً التأكد من ملائمة خواصها الفيزيائية و الكيميائية (الخواص البنيوية، الإلكترونية الميكانيكية و الضوئية... الخ) مع التطبيقات المرغوبة.

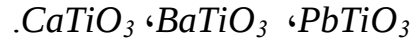
في السنوات الأخيرة أصبح الفيزيائيون مهتمين بشكل متزايد بالمحاكاة الرقمية، التي أصبحت قضية استراتيجية من حيث البحث العلمي و الممارسة العملية. تتطلب عمليات المحاكاة التعريف الدقيق للنظام والنموذج المادي الصحيح للحسابات أو لتفسير و/ أو التنبؤ بالنتائج التجريبية، وبالتالي أصبح من الشائع التحدث عن "التجارب العددية" التي تحدد مجال الفيزياء المرتبط بكل من المناهج التجريبية والنظرية. تستند تقنيات الحساب الجديدة عموماً إلى المحاكاة الكمومية للمبادئ الأولى *ab-initio* التي أصبحت اليوم أداة أساسية لحساب الخصائص البنيوية، الإلكترونية والبصرية للأنظمة الأكثر تعقيداً. من خلال تطبيق طرق تستند إلى القوانين الأساسية لميكانيكا الكم و الإلكترونات، التي تعتمد على نظرية دالية الكثافة (DFT)، و أساسها أن الطاقة الكلية لنظام ما تكون دالية للكثافة الإلكترونية، ويرجع معظم التقدم المحرز في هذا المجال إلى نجاح تقريبات GGA و LDA في طريقتي الحساب: الأمواج المستوية المتزايدة خطياً والكمون الكامل (FP-LAPW) و الأمواج المستوية والكمون الزائف (PP-PW).

البيرفسكايت "*Pérovskites*" هي مجموعة من المواد التي أثبتت في السنوات الأخيرة أهمية كبيرة في التقدم التكنولوجي وخاصة من خلال خصائصها الإلكترونية مثل الكهرباء الحرارية ، التأثيرات الكهربائية

الضوئية الخطية وغير الخطية، والنقل الفائق... هذه الخصائص تختلف من بيرفسكايت إلى آخر وفقاً للتركيب البلوري والتركيب الكيميائي لها.

تم اكتشاف معدن البيرفسكايت من قبل الجيولوجي غوستاف روز *Gustav Rose* في عام 1938 من العينات التي تم الحصول عليها من جبال الأورال. أخذ اسمه من عالم المعادن الروسي الكونت ليف ألكسيفيتش فون بيرفسكايت *comte Lev Aleksevich Von Pérovskite* [2،1] وقد تم حجز مصطلح البيرفسكايت أصلاً للمعدن المسمى أكسيد تيتانات الكالسيوم ذو الصيغة الكيميائية العامة $CaTiO_3$ ، وتم تمديد التسمية لجميع أكاسيد الصيغة ABO_3 ، وبشكل عام هناك نوعان من البيرفسكايت المصنفة وفقاً للاحتلال في الموقعين A و B .

1. البيرفسكايت البسيط، حيث يتم احتلال المواقع A و B التي يشغلها نوع واحد للكاتيون، مثل



2. البيرفسكايت المعقد، حيث يتم احتلال موقعي A و B في نفس الوقت من قبل اثنين على الأقل

من الكاتيونات المختلفة، كما هو الحال بالنسبة للتركيبات:

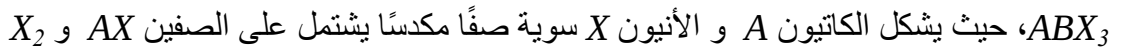


تتضمن هذه الفئة محاليلاً صلبة و عدة مركبات ذات بنية بسيطة أو معقدة. في هذا النوع قد يكون

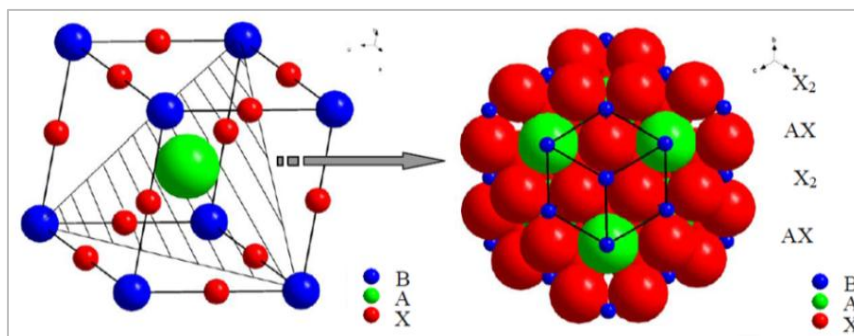
أو لا يكون هناك ترتيب في الأنيون داخل البنية.

يستخدم اسم بيرفسكايت حالياً لتسمية مجموعة محددة من المواد الثلاثية ذات الصيغة العامة ABX_3 حيث تشير A إلى كاتيون بحجم كبير نسبياً وشحنة منخفضة مثل التراب النادرة أو المعادن الأرضية القلوية أو المعادن القلوية. أما B هي كاتيون صغير، وعموماً عبارة عن معدن انتقالي، وغالباً ما يكون X عبارة عن أنيون بسيط مثل الأكسجين، الهالوجين والهيدروجين.

تتمتع عائلة البيرفسكايت بدرجة عالية من المرونة التركيبية، ويمكن وصفها بشكل تخطيطي ذو الصيغة



(أنظر الشكل.1)



الشكل (1): البنية البلورية للبيرفسكايت ABX_3

يعتمد استقرار البنية البيرفسكايتية بشكل أساسي على عاملين:

أ- عامل التسامح t : عرفه قولدشميت $Goldschmidt$ [3] بالعلاقة:

$$t = \frac{R_a + R_X}{\sqrt{2}(R_b + R_X)} \quad \text{أو} \quad t = \frac{d_{a-X}}{\sqrt{2}(d_{b-X})} \quad (1)$$

حيث: d_{a-X} و d_{b-X} المسافة بين كاتيون- أنيون، و R يمثل نصف القطر الأيوني للأنواع المكونة.

هذا العامل مهم للغاية بالنسبة لمعظم البيرفسكايت لأنه من المعروف أن حجم الكاتيونات A و B يلعب دوراً أساسياً في الشبكة حتى تكون مستقرة أو غير مستقرة وأيضاً لوجود التشوهات، عامل التسامح t يحدد القدرة الكلية للبيرفسكايت وحرية حركة الكاتيونات A ، B و X . من الناحية التجريبية فإن بنية البيرفسكايت مستقرة في المجال $1.06 > t > 0.75$ مما يسمح بمجموعة واسعة من البدائل في المواقع A و B ، وبالتالي وجود عدد كبير من المركبات من هذه البنية، اعتماداً على قيمة عامل التسامح يمكننا التمييز بين عدة بنى بلورية المجمعة في الجدول التالي:

$t < 0.75$ إلينييت	$0.75 < t < 1.06$ البيرفسكايت			$t > 1.06$ السداسي
	$0.75 < t < 0.95$ تشويه الثلاثي	$0.96 < t < 0.99$ تشويه المعيني القائم	$0.99 < t < 1.06$ تشويه المكعب	

الجدول (1): تغير البنية البلورية حسب قيم عامل التسامح t [4].

مع أن البيرفسكايت المثالي يكون في البنية المكعبة أين $t = 1$.

ب- أيونية الروابط أيون - كاتيون: تُحدد انطلاقاً من الاختلافات في الكهرو سلبية بين العناصر المكونة كما عرفها باولي بالعلاقة : $\Delta E = \frac{\chi_{A-X} + \chi_{B-X}}{2}$. حيث χ_{B-X} ، χ_{A-X} هي على التوالي الاختلافات في الكهرو سلبية بين كتيونات المواقع A و B المرتبطة بالهيدروجين، وتكون البنية البيرفسكيتية مثالية عند وضوح طابعها الأيوني. يُظهر العديد من البيرفسكايت سلوكاً عازلاً بسبب عدم وجود إلكترونات حرة في عصابة النقل، وتحتوي بعض هذه المواد أيضاً على مجموعة واسعة من الخصائص الفيزيائية كالناقلية المشبعة والمحفزة والمفيدة مثل : من عازل ذو فجوة كبيرة إلى عازل كهربائي شفاف يصل إلى ناقل فائق، كما أنها تعرض مجموعة واسعة من عدم الاستقرار؛ انتقال عازل ← معدن و معدن ← عازل وتغيير البنية تحت الضغط و درجة الحرارة، علاوة على الخصائص البصرية ، و تطبيقاتها المحتملة في العديد من المجالات الصناعية و التقنية [5، 6].

البيرفسكايت لديها إمكانيات عالمية للاستخدام، لأنه من الممكن أن تختلف خصائصها في حدود واسعة جداً لهذا السبب سماها البعض "**الحرباء الكيميائية**"، وهي مفيدة للغاية في التطبيقات التكنولوجية المختلفة مثل أكاسيد النقل المختلط لفصل الغازات [7]، المكثفات عالية الجهد، المواد الكهرو إجهادية في المحركات المعدنية والعزل [8]، أقطاب كهربائية عالية الحرارة [9]، كاثود [10] كهروضوئية والتحفيز الضوئي [11] ، كاشف ضوئي [12] ، الضوئية [13] الكهرباء الصلبة [14]، مستشعر الهيدروجين [15، 16] محول كهرو ضغطية [17] مشغل ترموستات [18] ، مرنان عازل [19] ذاكرة مغناطيسية وعازل مغناطيسي [20، 21]، مغير كهروضوئي [22، 23] ، ليزر [24، 25] ناقل فائق [26، 27] ، أنصاف نواقل [28] ، كهرباء حديدية [29، 30] . هذه الخصائص المختلفة والبارزة للبيرفسكايت وتطبيقاته التكنولوجية تجعل منه مجالاً للحياة وأبحاث خصبة تجذب جل الكيميائيين والفيزيائيين.

في الآونة الأخيرة، مركبات البيرفسكايت مثل $CeMnO_3$ و $F_3 (Mn, V, Co, Fe) Rb$ ، $BaNpO_3$ تكون مغناط حديدية نصف معدنية [31، 32]. تم إصدار نتائج مماثلة أيضاً في العديد من المركبات

الأخرى مثل $CuMn_2InSe_4$ [33]، و Li_6XCl_8 حيث: ($X = Cr, Mn, V, Fe$) هي مركبات من نوع سوزوكي [34]، SrO ، مطعم ب (Cr, Mn, V) [35، 36]، مزدوج البيرفسكايت Sr_2GdReO_6 [37] ومركب *Heusler* الرباعي $FeCrRuSi$ [38] على عكس أشقائها من الأكسيد والهاليد.

إن البيرفسكايت العائد للكالسيومين متعدد الكريستالات ($BaZrS_3, CaZrS_3$ و $SrZrS_3$) ليس مصنف بدقة من قبل عامل التسامح t ، ويلقى القليل من الاهتمام نتيجة لنشر عدد قليل فقط من البيانات المحدودة حول خصائصها المادية، خاصة تلك التي لديها $X = S$. بعض منها له مراحل تم الإبلاغ عنها بأنها غير معروفة على وجه اليقين، والمركبات $SrZrS_3$ و $CaZrS_3$ تم تجميعها بواسطة كلير *Clear* منذ 1963 [39]، وبعد عمل ميلر وروي *Muller and Roy* [40]، زاد عدد مركبات ABX_3 المركبة بشكل كبير، و أثبتت هذه المواد أنها مفيدة جدًا لتطبيقات تحويل الطاقة الشمسية [41، 42]. إن طابعها الأيوني العالي يمنحها طريقًا جديدًا لخصائص أنصاف النواقل الهندسية للتطبيقات مثل استرداد الطاقة، وإضاءة الحالة الصلبة والكشف عنها، و تجدر الإشارة إلى أن البنية الإلكترونية والثابت العازلة لمركبات $BaZrS_3$ و $CaZrS_3$ تمت دراستها بواسطة سان وآخرين *Sun and al* [43] في ثلاث مراحل مختلفة باستخدام حسابات المبدأ الأول، علاوة على ذلك مينق وآخرين *Meng and al* [44] قاموا بدراسة نظام السبائك $BaZr_{1-x}Ti_xS_3$ مما يوحي بضبط فجوة عصابة الطاقة. في الآونة الأخيرة، بنية العصب الإلكترونية للمركبات $BaZrS_3, SrZrS_3$ و $CaZrS_3$ في الطور المعيني القائم $Pbnm$ ($Pnma$) تمت دراستها بواسطة كيهار وآخرين *Kuhar and al* [45] باستخدام شكلي جهاز الساقط المتزايد الموجي PAW (*Projector Augmented Wave*) المدمج في برنامج *GPAW* [46]، ونتجت قيم فجوات عصب الطاقة التي بلغت 2.25 و 2.5 و 2.48 إلكترون فولت للمركبات $SrZrS_3, BaZrS_3$ و $CaZrS_3$ على التوالي.

من خلال ما سبق يتضح جليا أن هناك شح في المعلومات الخاصة بالبيرفسكايت ذات $X = S$ ، وعدم دراسة بعض الخصائص الفيزيائية بالتفصيل، رغم أهمية معرفتها من أجل التطبيقات التكنولوجية.

لهذا فإن الهدف الرئيسي من العمل البحثي الذي تم خلال هذه الأطروحة هو دراسة الخصائص البنيوية الإلكترونية والتنبؤ بالخصائص الديناميكية الحرارية للبيرفسكايت $BaZrS_3$ ، $SrZrS_3$ و $CaZrS_3$ من خلال استخدام الطريقتين - الأمواج المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل $FP-LAPW$ و الأمواج المستوية والكمون الزائف $PP-PW$ للمبدأ الأول لنظرية دالية الكثافة.

الأطروحة مبنية على ثلاثة فصول، مقدمة عامة، وخاتمة منظمة على النحو التالي:

الفصل الأول كرس لنظرية دالية الكثافة DFT ، وكذلك معادلات كوهن-شام، والتقريبات المختلفة للتدرج المعمم GGA المستخدمة لتحديد كمون التبادل و الارتباط.

يصف الفصل الثاني التفاصيل الرئيسية لطرق الحساب (طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل، وطريقة الأمواج المستوية والكمون الزائف).

الفصل الثالث يلخص النتائج ومناقشتها بالمقارنة مع الأعمال النظرية و التجريبية الأخرى المتاحة و يحتوي هذا الفصل على جزأين رئيسيين:

- في الجزء الأول نجمع نتائج الحسابات التي أجريت على الخواص البنيوية والإلكترونية

للمركبات $BaZrS_3$ ، $SrZrS_3$ و $CaZrS_3$ ، وقد حسبنا ثوابت الشبكة ، معامل الانضغاط B ومشتقته الأولى B' ، وكثافة الحالات الكلية و الجزئية باستخدام التقريبات المختلفة

للتدرج المعمم: $GGA-WC$ ، $GGA-PBE$ و $GGA+U$ ، $GGA-EV$ ، $GGA-PBE$.

$GGA-Sol$ بواسطة الطريقتين ($FP-LAPW$ و $PP-PW$) على التوالي. كما قمنا بدراسة

تأثيرات الضغط (الحجم V_0) على بنية عصب الطاقة لمركبات البيرفسكايت $XZrS_3$.

- الجزء الثاني استخدمنا برنامج جيبس لحساب الخصائص الديناميكية الحرارية لمركبات

البيرفسكايت $XZrS_3$ ، ودراسة المتغيرات التالية: الحجم V_0 ، معامل الانضغاط B ، السعة

الحرارية C_V عند حجم ثابت، درجة حرارة ديباي (θ_D)، ومعامل التمدد الحراري α بدلالة

درجة الحرارة، وتختتم هذه الأطروحة بملخص شامل للنتائج التي تم الحصول عليها

والتي قدمت في شكل خلاصة عامة.

- [1] R. M. Hazen, Sci. Am. 6 (1988) 52.
- [2] R. H. Mitchell, T. Bay, Ontario. Vol 58 (2002) 1075.
- [3] V. M. Goldschmidt, Die Naturwissenschaften. 14 (1926) 477.
- [4] J. B. Philipp, P. Majewski, L. Alff, A. Erb, R. Gross, Phys. Rev. B 68 (2003) 144431.
- [5] 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) 1417-1432.
- [6] N. S. Chong, N. T. Suen, T. L. Chou, H. Y. Tang, 8 (2008) 1779-1782.
- [7] H. M. Christen, L. A. Boatner, J. D. Budai, M. F. Chisholm, L. A. Gea, D. P. Norton, C. Gerber, M. Urbanik, Applied Physics Lett. 70 (1997) 2147-2149.
- [8] U. Balachandran, B. Ma, P. S. Maiya, R. L. Mievile, J. T. Dusek, J. J. Picciolo, J. Guana, Argonne National Laboratory. (1995) 60436.
- [9] T. Kawada, M. Sase, M. Kudo, K. Yashiro, K. Sato, J. Mizusaki, N. Sakai, T. Horita, K. Yamaji, H. Yokokawa, S. S. I. 177(2006) 3081-3086.
- [10] N. Q. Minh, Ceramic. J. Am. Ceramic Soc. 76 (1993) 563-588.
- [11] U. A. Joshi, J. S. Jang, P. H. Borse and J. S. Lee, Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 242106.

- [12] P. Ramasamy, D-H. Lim, B. Kim, S-H Lee, M-S Lee and J-S Lee, Chem. Commun. 52 (2016) 2067-2070.
- [13] A. H. Slavney, T. Hu, A. M. Lindenberg, and H. I. Karunadasa, J. Am. Chem. Soc. 138 (2016) 2138-2141.
- [14] M. Feng and J. B. Goodenough .31 (1994) 663-672.
- [15] H. Iwahara, T. Esaka, H. Uchida and N. Maeda, Vol 3-4 (1981) 359-363.
- [16] H. Iwahara, H. Uchida, K. Ono and K. Ogaki, Journal of The Electrochemical Society. 135 (1988) 529-533.
- [17] D. Dimos and C. Mueller, 28 (1998) 397-419.
- [18] T. Shaw, S. Trolrier-McKinstry and P. McIntyre, Annual Review of Materials Science. 30 (2000) 263-298.
- [19] H. Kishi, Y. Mizuno and H. Chazon, 42 (2003) 1-15.
- [20] G. H. Jonker, Physica. 22 (1956) 707-722.
- [21] Y. Moritomo, A. Asamitsu, H. Kuwahara and Y. Tokura, Giant.Nature, 380 (6570) (1996) 141-144.
- [22] M. Moret, M. Devillers, K. Worhoff and P. Larsen, Journal of Applied Physics. 92 (2002) 468-474.
- [23] F. Jona, G. Shirane and R. Pepinsky, Phys. Rev. 97 (1955) 1584-1590.
- [24] M. Weber, M. Bass and G. Demars, 42 (1971) 301.
- [25] K. Rao and K. Yoon. Journal of Materials Science, 38 (2003)391-400.

- [26] J. Ihringer, J. Maichle, W. Prandl, A. Hewat and T. Wroblewski, Z. Physic B-Condensed Matter. 82 (1991)171-176.
- [27] T. Sampathkumar, S. Srinivasan, T. Nagarajan and U. Balachandran, Applied Superconductivity. 2 (1994) 29-34.
- [28] H. P. R. Frederikse, W. R. Thurber, and W. R. Hosler, Phys. Rev. 134 (1964) 442.
- [29] C. B. Samantaray and H. Sim. Hwang, Physica B: Condensed Matter. 351 (2004) 158-162.
- [30] J. G. Bednorz and K. A. Müller, Phys. Rev. Lett. 52 (1984) 2289.
- [31] S. Berri, D. Maouche, M. Ibrir, B. Bakri, 26 (2014) 199-204.
- [32] S. A. Khandy and D. C. Gupta. Materials Chemistry and Physics. 198 (2017) 380-385.
- [33] S. Berri, 31 (2018) 1941-1947.
- [34] S. Berri, 29 (2018) 2381-2386.
- [35] S. Berri, A. Kouriche, D. Maouche, F. Zerarga and M. Attallah, 38 (2015) 101-106.
- [36] M. Berber, B. Doumi, A. Mokaddem, Y. Mogulkoc, A. Sayede and A. Tadjer, Journal of Computational Electronics. 13 (2017) 542-547.
- [37] S. Berri, 385 (2015) 124-128.
- [38] S. Berri, 29 (2016) 2381-2386.
- [39] A. Clear_eld, Acta Cryst. 16 (1963) 135.
- [40] O. Muller and R. Roy, Springer-Verlag, New York, NY, USA (1974).

- [41] J. A. Brehm, J. W. Bennett, M. R. Schoenberg, I. Rappe, A. M. Grinberg, J. Chem. Phys. 140 (2014) 224703.
- [42] A. Nijamudheen, A. V. Akimov, J. Phys. Chem. Lett. 9 (2018) 248-257
- [43] Y. Y. Sun, M. L. Agiorgousis, P. Zhang and S. Zhang. Nano Lett. 15 (2015) 581-585.
- [44] F. Hong, B. Saparov, W. Meng, Z. Xiao, D. B. Mitzi, and Y. Yan. J. Phys. Chem. C120 (12) (2016) 6435-6441.
- [45] K. Kuhar, M. Pandey, K. S. Thygesen and K. W. Jacobsen, ACS Energy Lett. 3 (2018) 436-446.
- [46] J. Enkovaara, C. Rostgaard, J. J. Mortensen, J. Chen, M. Dułak, L. Ferrighi, J. Gavnholt, C. Glinsvad, V. Haikola and H. A. Hansen, J. Phys. Condens Matter. 22 (2010) 253202.

الفصل الأول

نظرية دالية الكثافة

1.I مقدمة

في بداية القرن العشرين كانت الخطوة الأولى نحو وصف جيد للخواص الفيزيائية في الحالة الصلبة بواسطة حيود الأشعة السينية، مما سمح بعد ذلك بتحليل المواقع الذرية في البلورات، منذ ذلك الحين سهلت التقنيات التجريبية الأكثر تطوراً لمراقبة المراحل الصلبة للعناصر.

اليوم من الممكن تحليل الخصائص البنيوية للبلورات تجريبياً في ظل ظروف الضغط ودرجة الحرارة والتي تكون ثابتة (في تجارب الماس والسندان)، أو تحت الصدمة (في التجارب باستخدام مدفع الغاز). من ناحية أخرى، لا يزال مجال الضغط العالي مقيداً بالجهاز التجريبي، و بالتوازي مع هذه التطورات التجريبية، تم تطوير نظريات تتيح وصفاً جيداً للمراحل الصلبة وبنيتها الإلكترونية، مثل نماذج حساب *ab-initio* المشتقة مباشرة من معادلة شرودينغر والتي تسمح بالحصول على جميع الخصائص الفيزيائية للنظام.

لا تتضمن هذه النماذج سوى الدلائل المادية الأساسية، ولا تحتوي على أي معلومات تجريبية. تتمثل مزايا هذه الطرق في إمكانية التنبؤ بالخصائص، حيث من الممكن الوصول إلى المناطق الديناميكية الحرارية التي يتعذر الوصول إليها تجريبياً حيث يمكن للمرء معالجة أي عنصر مسبق.

في الواقع، أتاحَت هذه الطرق النظرية المختلفة دراسة وتصنيف البنى وتحولات الطور المستحث تحت ضغط المعادن البسيطة، لكن هذا ليس هو الحال بالنسبة للمركبات التي تحتوي على معادن أكثر تعقيداً مثل المعادن الانتقالية ذات المدارات d و f (اللانثانيدات أو الأتربة النادرة $(4f)$ و الأكتينيدات $(5f)$). من ناحية أخرى، دراسة الخواص الفيزيائية لهذا النوع من المواد.

أول استغلال لحسابات *ab-initio* في عام 1985 من قبل م. برينلو و ر. كار *M. and R. Car* [1]، و منذ ذلك الحين أصبح لدراسة الديناميك الجزيئية لأساليب *ab-initio* صدى كبير وأثمرت هذه الطريقة وانتشرت في العديد من اتجاهات البحث.

إن تقدم المحاكاة على جهاز الكمبيوتر طريقة نوعية لدراسة خصائص المادة التي سمحت بإعطاء الكمبيوتر ما يكفي من المعلومات، و المحاكى فرصة لتصميم نظام حقيقي واستكشاف سلوكه. بالإضافة

إلى ذلك، استفادت جميع أساليب *ab-initio* في السنوات الأخيرة من توفر أجهزة كمبيوتر أكثر قوة، وقد ساهم ذلك في النجاح الحالي لحسابات أنظمة المواد المثيرة للاهتمام، و بدقة كافية. لذلك يمكن أن تكون هناك مقارنة مفصلة كبيرة مع القياسات التجريبية. إلا أن الاعتماد على الزيادة في الضغط الهيدروستاتيكي لا يزال يشكل تحديا كبيرا أمام نظرية دالية الكثافة *DFT* [2].

التطوير المستمر للتقريب بأشكاله مثل التبادل و الارتباط للإلكترونات ، و عامل تحسين تقنيات الحساب البنوي لعصابات الطاقة، واختراع الكمونات الزائفة [3]. أدى ذلك إلى الحساب السريع للطاقات الإجمالية. العوامل الثلاثة السابقة تعطينا فرصة لتحديد الخواص الفيزيائية والكيميائية للمواد تحت ضغوط عالية [4].

لمعرفة مختلف الخصائص الفيزيائية للمواد الصلبة علينا دراسة نظام الإلكترونات في التفاعل مع بعضها البعض و تفاعلها مع الأيونات. حساب خصائص الحالة الأساسية يكون صعب جدا لنظام مكون من N إلكترون في بلورة، لأن هذه المواد تحتوي على أنوية وإلكترونات تتفاعل كهربائيا فيما بينها ، ولهذا تكون معادلة شرودينغر مستعصية الحل حسابيا، لذلك وضعت عدة تقريبات من بينها طريقة دالية الكثافة *DFT*.

2.I معادلة شرودينغر للبلورة

معادلة شرودينغر هي نقطة الانطلاق لدراسة الخصائص الإلكترونية في فيزياء الكم للنظام الكوانتي للبلورات، والتي توصف الجسيمات المتفاعلة بالمعادلة التالية:

$$H \psi = E \psi \quad (1-I)$$

حيث ψ هي دالة الموجة للبلورة ، E طاقة الحالة الأساسية للبلورة، و H الهاملتونيان الذي يمثل جميع التفاعلات بين الجسيمات المكونة للبلورة [5] ، وفي غياب الحقل الخارجي يعطى الهاملتونيان بالعلاقة :

$$H = \underbrace{\frac{-\hbar^2}{2m_i} \sum_i \nabla_i^2}_{T_e} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \sum_\alpha \nabla_\alpha^2}_{T_n} + \underbrace{\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i-r_j|}}_{V_{ee}} - \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 z_e}{|r_i-R_\alpha|}}_{V_{en}} + \underbrace{\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha,\beta} \frac{e^2 z_\alpha z_\beta}{|R_\alpha-R_\beta|}}_{V_{nn}} \quad (2-I)$$

و تبسط العلاقة (2-I) إلى:

$$H_{total} = T_e + T_n + V_{ee} + V_{en} + V_{nn} \quad (3-I)$$

حيث:

T_e الطاقة الحركية للإلكترونات، T_n الطاقة الحركية للنواة، V_{ee} طاقة تفاعل إلكترون - إلكترون.

V_{en} طاقة تفاعل نواة - إلكترون، V_{nn} طاقة تفاعل نواة- نواة.

m_i كتلة الإلكترون i ، M_α كتلة النواة α ، Z_α شحنة الأنوية.

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

$|r_i - R_\alpha|$ المسافة بين النواة α و الإلكترون i .

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

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad \text{مؤثر لابلاس ويعرف بالعلاقة:}$$

تتكون المواد الصلبة من عدد كبير من الإلكترونات والأيونات المتفاعلة ، وبالتالي فإن حل معادلة شرودينغر يصبح غير واضح ومستحيل، لأنها تحتوي على $3(Z+1)N$ متغيراً، حيث N يمثل عدد الذرات مثال: بأخذ 1 سم³ من البلورة التي تحتوي على حوالي 5×10^{22} ، و $Z = 14$ فإن عدد المتغيرات يصبح 2×10^{24} تقريباً، ومن المستحيل إيجاد حل عام تحليلياً أو رقمياً كان لهذه المعادلة، لذا يتطلب استخدام عدد من التقريبات على مستويات مختلفة لتبسيطها و حلها.

3.I تقريب بورن- أوبنهايمر

من أجل تقليل تعقيد حل معادلة شرودينغر، تم تقديم تقريب بورن -أوبنهايمر استناداً إلى حقيقة أن النوى أثقل بكثير من الإلكترونات. أي الاعتماد على فصل حركة الإلكترونات عن الأنوية ، بحيث أن كتلة الإلكترون أقل بكثير من كتلة النواة (كتلة النواة M تساوي تقريباً من 10^3 الى 10^4 كتلة الإلكترون m) في حين أن سرعة الإلكترونات أكبر بكثير من سرعة النواة [6].

في معادلة شرودينغر يتم إهمال الطاقة الحركية للنواة، بحيث تعتبر ساكنة أمام الإلكترونات $T_n = 0$

و حد تفاعل الأنوية فيما بينها ثابت V_{nn} . أي يصبح الهاملتونيان الكلي للجملة مؤلف من هاملتونيان إلكتروني و هاملتونيان نووي على الشكل:

$$H = H_e + V_{nn} \quad (4-I)$$

حيث: الهاملتونيان الإلكتروني H_e يعرف بـ:

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{en} \quad (5-I)$$

إذن تصبح معادلة شرودينغر للإلكترونات معرفة كالتالي:

$$H_e \Psi_e(r, R) = [H_e = T_e + V_{ee} + V_{en}] \Psi_e(r, R) \quad (6-I)$$

يوصف هذا التقريب بأنه ثابت الحرارة (كاضم) *adiabatic* لأنه يفصل المشكلة الإلكترونية عن مشكلة اهتزازات الشبكة. يمكننا دائماً تقديم T_n و V_{nn} لمعالجة مشكلة اهتزازات الشبكة (الفونونات) على افتراض أنه لا يوجد تبادل للطاقة بين النظام الإلكتروني من ناحية، وأنماط الاهتزاز من ناحية أخرى. بواسطة هذا التقريب تم اختصار متغيرات النظام من $3(Z+1)N$ جسم إلى ZN جسيماً، و في الغالب لا يمكننا حل المعادلة (6-I) تحليلياً ولا رقمياً، لذا أُوجدت وطورت طرق أخرى لحل معادلة شرودينغر كالتي تعتمد على دالة الموجة المسماة طريقة هارترى- فوك، والأخرى باستخدام كثافة الإلكترون ρ لنظرية دالية الكثافة.

4.I تقريب هارترى- فوك

يقلل تقريب هارترى نظام الجسيم ZN إلى نظام جسيم واحد من خلال اعتبار الإلكترون مستقل [7] الذي يتحرك على انفراد في الحقل المتولد عن الجسيمات الأخرى، حيث يتطابق الإلكترون مع المدار، ويعطى هاملتونيان النظام بـ:

$$H = \sum_{i=1} H_i \quad (7-I)$$

حيث:

$$H_i = \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r) \quad (8-I)$$

تستخدم هذه الطرق على نطاق واسع في كيمياء الكم لمعالجة الذرات والجزيئات. حيث يتطلب تحديد الخواص الإلكترونية لنظام الجسم N ، الذي بدوره يوفر $N!$ احتمال لوضع إلكترون على N موضع $(r_1, r_2, \dots, r_N)$ والمعروف بدالة الموجة الإلكترونية المتعددة $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ التي تمثل دالة موجة النظام الكلية والتي تكتب على الشكل:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \Psi_1(r_1)\Psi_2(r_2) \dots \Psi_N(r_N) \quad (9-I)$$

في عام 1930 أظهر فوك أن حلول هاميلتونيان (7.I) تتعارض و مبدأ استبعاد باولي لإنعدام التماثل فيما يتعلق بتبادل أي إلكترونين، و بالتالي فإن كل إلكترونين لهما نفس الكم، لا يستطيعان احتلال الحالة الكمية نفسها في وقت واحد، و كذلك عدم تمييز الإلكترونات.

لهذا قام هارترلي و فوك بتعميم هذا المفهوم من خلال إظهار أن مبدأ باولي المحترم، و تكتب دالة الموجة في شكل محدد سلتير Slater على الشكل:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \dots & \Psi_N(r_1) \\ \vdots & & \vdots \\ \Psi_1(r_N) & \dots & \Psi_N(r_N) \end{vmatrix}$$

حيث:

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

هذه المعادلات يصعب حلها عندما يحتوي النظام المدروس على عدد كبير من الإلكترونات، خاصة حساب بنية عصابات الطاقة في كيمياء الكم (تحديد الكمون داخل البلورة).

5.I نظرية دالية الكثافة

تعد نظرية دالية الكثافة (*DFT (Density Functional Theory)* حاليًا واحدة من أكثر الطرق المستخدمة على نطاق واسع في الحسابات الكمية للبنية الإلكترونية للمادة (الذرات، الجزيئات والمواد الصلبة) في فيزياء المواد المكثفة وكذلك في كيمياء الكم، وتعود أصولها إلى النموذج الذي طوره العالمان

توماس و فيرمي [8 ، 9] في أواخر العشرينات.

تم استخدام الكثافة الإلكترونية كمتغير أساسي لوصف خصائص البنية الإلكترونية لنظام المادة ، لكنه لم يبرهن إلا من خلال نظريتي هوهنبارغ و كوهن *Hohenberg and Kohn* ، والتي استعملت في كتابة كل المؤثرات - شكل الكمون ، دالة الموجة لتحديد الطاقة الكلية E ، وعنصر الكثافة الإلكترونية $\rho(r)$ التي تكون كدالة للإحداثيات (x, y, z) - تكتب الطاقة الكلية E لنظام الإلكترونات بالشكل:

$$E = \rho(r) \quad (10-I)$$

تعد الدراسة على المستوى الذري للخصائص البنيوية ، المرنة ، الإلكترونية والمغناطيسية لبلورة دورية واحدة من الموضوعات التقليدية لفيزياء الحالة الصلبة [10].

في نظرية دالية الكثافة، يتم التعبير عن خصائص الحالة الأساسية (دالة الموجة) لنظامًا بلوريًا دوريًا يتكون من N نوى ذرية في تفاعل متبادل مع الإلكترونات كدالة لكثافة الإلكترون، أي تقليل إحداثيات المتغيرات غير المعروفة، وإعادة صياغة مشكلة الكم N جسم إلى مشكلة أحادية الجسم أو ثنائية، وتم اقتراح العديد من النماذج النظرية لتفسير القياسات التجريبية أو التنبؤ بآثار أو تشكيل مواد جديدة.

1.5.I نظرية توماس - فارمي

باعتبار الطاقة الكلية لغاز الإلكترونات اللامتجانسة كدالة لكثافة الإلكترونات المعروفة لغاز متجانس تشكل هذه الفكرة أساسًا نظرية توماس فيرمي [11، 12] ، و ذلك باعتبار أن الكثافة الإلكترونية في كل منطقة من مناطق بريلووان العنصرية (التقسيم الأصغري) تعتبر ثابتة، وتعطى الطاقة الكلية للنظام E بـ:

$$E = \int \varepsilon_i [\rho(r)] dr \quad (11-I)$$

وتعطى الطاقة الحركية للغاز المتجانس وكثافته على الترتيب بـ:

$$T = \frac{3}{5} \rho E_f \quad (12-I)$$

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m_e}{h^2} \right)^{\frac{2}{3}} \sqrt[3]{E_f} \quad (13-I)$$

أين: E_f طاقة فيرمي.

إذن الطاقة الحركية لتوماس- فيرمي T_{TF} هي:

$$T_{TF} = \int T dr \Rightarrow T_{TF} = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3} dr \quad (14-I)$$

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

$$E_{TF} = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3} dr + \int V(r) \rho(r) dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (15-I)$$

كما أجريت بعض التحسينات لهذه النظرية من طرف ديراك $Durac$ (فعل التبادل)، و فيقنز $Vugenz$ (فعل الارتباط) على الترتيب:

$$E_{TFD} = E_{TF} - C_x \int \rho^{3/4} dr \quad (16-I)$$

$$E_C(\rho) = - \frac{0.056\rho^{4/3}}{0.079+\rho^{1/3}} \quad (17-I)$$

2.5.I نظريتي هوهنبارغ - كوهن

تتمثل الطريقة التي طورها هوهنبارغ وكوهن في إعادة صياغة نظرية دالية الكثافة التي اقترحها توماس وفيرمي من خلال نظرية دقيقة لنظام متعدد الأجسام. الصيغة قابلة للتطبيق على النظام $3N$ جسيم تفاعلي من الإلكترونات في وجود كمونات خارجية ناتجة عن الأنوية V_{ext} ، و تعتمد أساسا على نظريتين أساسيتين و المنشورة في مقالتيهما لعام 1964 [13].

أولا: الطاقة الكلية E لنظام متعدد الإلكترونات في الحالة الأساسية تحدد بواسطة الكثافة الإلكترونية للحالة الأساسية $\rho(r)$ ، و التي تعتمد على الإحداثيات الفضائية الثلاثة $3N$ أين تُخفض الى 3 باستعمال دالية الكثافة الإلكترونية، وبمعنى آخر الطاقة الكلية لنظام في حالته الأساسية و في وجود كمونات خارجية (كمون الأنوية) هو دالية وحيدة لكثافة الإلكترونات $\rho(r)$ وتكتب على الشكل:

$$E = E(\rho) \quad (18-I)$$

و يتم تمثيل الطاقة الكلية E للنظام على النحو التالي:

$$E = \langle \psi | H | \psi \rangle = \langle \psi | U + T | \psi \rangle \quad (19-I)$$

حيث: U و T هما على التوالي الطاقة الحركية والتفاعل بين الجسيمات التي لا تعتمد على الكمونات الخارجية، وباستخدام تقريب هارترى $Hartree$ نجد:

$$F(\rho) = \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + G(\rho) \quad (20-I)$$

أين: $G(\rho)$ يمثل الطاقة الحركية بالإضافة إلى الفرق بين طاقة التفاعل الحقيقية وطاقة تفاعل هارترى. دوال الكثافة الإلكترونية $F(\rho)$ و $G(\rho)$ صالحة مهما كان شكل الكمونات الخارجية وعدد الإلكترونات. **ثانياً:** أظهر هوهنبرغ وكوهن أن الكثافة الحقيقية للحالة الأساسية هي التي تعطي الحد الأدنى للطاقة الكلية E للجملة، و جميع الخصائص الأخرى تعمل وفق دالية هذه الكثافة [14] التي تعطى بـ:

$$E(\rho_0) = \text{Min } E(\rho) \quad (21-I)$$

حيث: ρ_0 كثافة الحالة الأساسية.

و يتم تحديد الطاقة الأساسية للنظام الإلكتروني في أي كمون خارجي من خلال طريقة التباين.

3.5.I معادلات كوهن - شام

جعلت معادلة كوهن وشام المنشورة في عام 1965 [15] من نظرية دالية الكثافة أداة عملية للحصول على طاقة الحالة الأساسية للنظام الإلكتروني، وتعتمد صيغتها على الفكرة التالية:

يمكن وصف الغاز الإلكتروني عن طريق جسيمات وهمية غير متفاعلة، ممثلة بدالة موجة أحادية الجسيم بحيث يكون لغاز الجسيم الوهمي في الحالة الأساسية نفس الكثافة الإلكترونية، وبالتالي نفس الطاقة $E \rho(r)$ من الغاز الإلكتروني الحقيقي أي:

$$E \rho(r) = T_0 \rho(r) + V_H \rho(r) + V_{xc} \rho(r) + V_{ext} \rho(r) \quad (22-I)$$

حيث:

$T_0 \rho(r)$ هي الطاقة الحركية للجزيئات الوهمية (غاز الإلكترون) دون تفاعل.

$V_H \rho(r)$ كمونات هارترى المحتملة أو تفاعل كولومب النموذجي بين جزيئات غاز الإلكترون من

خلال كثافة شحنتها وتعطى بـ:

$$V_H = e^2 \int \frac{\rho(r)}{|r-r'|} d^3r' \quad (23-I)$$

$V_{ext}\rho(r)$ طاقة التفاعل الكولومبي للإلكترونات مع النوى.

$V_{xc}\rho(r)$ كمونات التبادل والارتباط ، ونحصل عليها من مشتق طاقة التبادل والارتباط E_{xc} بالنسبة للكثافة أي :

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}(\rho)}{\delta \rho(r)} \quad (24-I)$$

يلعب كمون هار تري V_H و الطاقة الحركية T_0 دورًا هامًا في وصف حالات الإلكترونات الحرة (التفاعل الإلكتروني)، وهذا بأخذ الفرق بين الطاقة الحركية الحقيقية وتلك الخاصة بالإلكترونات الحرة T_0 غير المتفاعلة التي تمثل كمون الارتباط: $V_c = T - T_0$ ، و من جهة أخرى الفرق بين طاقة التفاعل الحقيقية وطاقة هار تري التي تمثل كمون التبادل: $V_x = V - V_H$ و هذا في طاقة التبادل والارتباط $E_{xc} \rho(r)$. حيث:

يعطى كمون التبادل و الارتباط بالعلاقة: $V_{xc} = V_x + V_c$.

معادلة كوهن وشام تكتب كالتالي:

$$H_{KS}\phi_i(r) = \varepsilon_i\phi_i(r) \quad (25-I)$$

حيث:

$$H_{KS} = T_0 + \underbrace{V_H + V_{xc} + V_{ext}}_{V_{eff}} \quad (26-I)$$

و: $V_{eff}(r)$ الكمونات الفعالة التي تخضع لها الجسيمات الوهمية.

إن معادلة شرودينغر الإلكترونية هي حل أحادي جزئي حسب مقاربة كوهن وشام وتكتب على الشكل :

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi_i(r) + V_{eff}(r)\psi_i(r) = E_i\psi_i(r) \quad (27-I)$$

$\Psi_i(r)$: تعطي حالة الجسيم الواحد لكثافة الإلكترون . مع العلم أن $\rho(r)$ هي مجموع المدارات المعطاة بالشكل:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\Psi_i(r)|^2 \quad (28-I)$$

يتم التعبير عن الدوال E_{xc} غالباً من حيث كثافة الطاقة ε_{xc} التي تعتمد على كثافة الإلكترونات بـ:

$$E_{xc}\rho(r) = \int \rho(r)\varepsilon_{xc}\rho(r)dr = E_x\rho(r) + E_c\rho(r) \quad (29-I)$$

لتصبح الطاقة الكلية E على الشكل:

$$E(\rho) = T(\rho) + V_H + V_{xc} + V_{ext}(\rho) \quad (30-I)$$

ونحصل أخيراً على معادلة كوهن- شام ماثلة لمعادلة شرودينغر بحيث نعوض الكمون الخارجي بالكمون الفعال:

$$(T + V_{eff}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r))\phi_i(r) = \varepsilon_i\phi_i(r) \quad (31-I)$$

إن حلول معادلة كوهن وشام تعتمد على نقطتين:

1. الاختيار على أساس دالة الموجة التي يمكن اعتبارها مزيجاً خطياً من المدارات تسمى مدارات كوهن و شام (KS) المكتوبة بالشكل:

$$\Psi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_{\alpha}(r) \quad (32-I)$$

حيث: $\Psi_i(r)$ هي الدوال الأساسية، $C_{i\alpha}$ هي معاملات النشر لدالة الموجة و ϕ_{α} مدارات كون وشام. معادلات هذا الأخير تعد بمثابة حلاً لتحديد معاملات $C_{i\alpha}$ للمدارات المشغولة التي تقلل من إجمالي الطاقة (قيمة دنيا). بتطبيق مبدأ التغير لـ رايليت وريتز *Rayleigh-Ritz* وهذا في نقاط التماثل العالي لمنطقة بريلوان الأولى الذي يُبسط الحسابات. مع التنبيه أن دوال الموجة، وطاقة الإلكترونات تكون جزئية لا كلية و الحالة الأساسية للنظام تمثلها الكثافة والطاقة الكليتين للإلكترون فقط.

2. استخدام الدورات التكرارية الممثلة بالشكل (I-1) التي تسمى مجال المتسق الذاتي *SCF*

(*Self Consistent Field*) و هذا انطلاقاً من كثافة الشحنة الأولية ρ_{in} ، و تعطى الحلول بـ:

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (33-I)$$

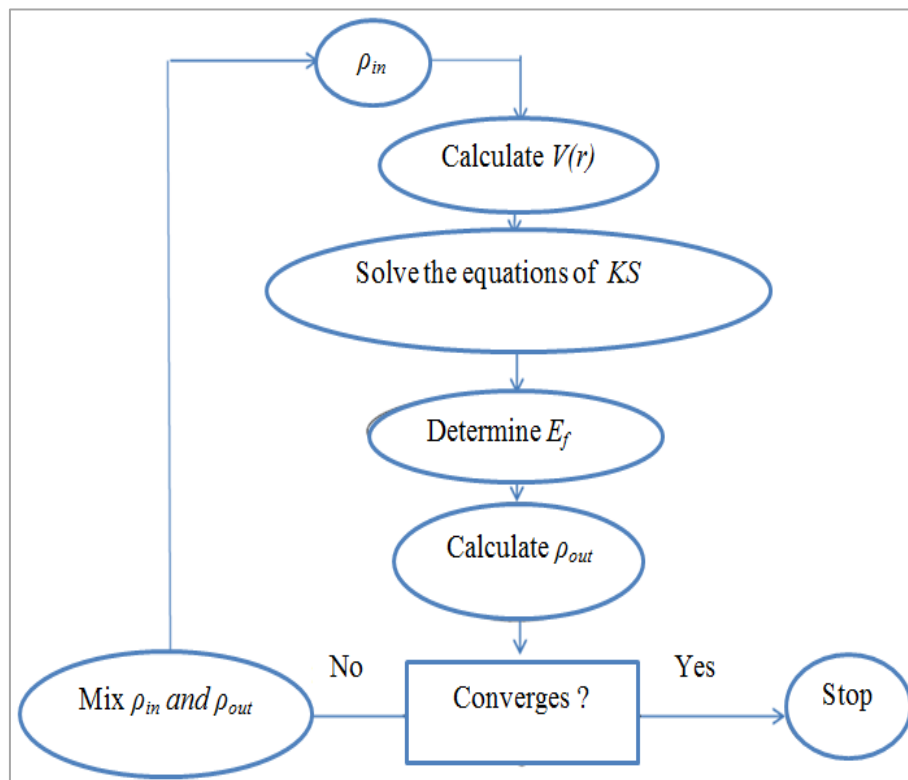
حيث H يمثل مصفوفة الهاملتونيان و S مصفوفة التراكب.

يتم بناء كثافة الشحنة الجديدة ρ_{out} ، مع الاتجاهات الذاتية لهذه المعادلة، وذلك بإجراء عملية الجمع على جميع المدارات المشغولة من المعادلة (27-I) والتي تمثل كثافة الشحنة الكلية. ومن أجل تحقيق تطابق الحسابات نستعمل خلط الكثافتين ρ_{in} و ρ_{out} باستخدام العلاقة:

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (34-I)$$

أين:

i يمثل التكرارات، و α هي إعدادات الخلط التي يجب أن تكون صغيرة بما يكفي للوصول إلى التقارب حيث $(0 < \alpha \leq 1)$ ، و يحدث ذلك لما $(\rho_{out} = \rho_{in})$ ، و يصبح التقارب أسرع عندما يزيد حجم الخلية الأولية خاصة بالنسبة للأنظمة المعدنية و / أو المغناطيسية، وبالتالي فإن الكثافة التي يتم الحصول عليها عند التقارب تتوافق مع طاقة الحالة الأساسية للنظام.



الشكل (1.I): مخطط تمثيلي لنظرية دالية الكثافة حسب كوهن وشام

4.5.I طاقة التبادل و الارتباط

يمثل إلكترون متفاعل في نظام معين بثقب كروي من التبادل والارتباط، حيث يتميز الثقب باستبعاد وجود إلكترونات لها نفس الدوران (سبين) في نفس المنطقة و الموضع [16].

يمكن تقسيم ثقب التبادل والارتباط إلى ثقب فيرمي *Fermi* للتبادل، و ثقب كولومب *Coulomb* من أجل الارتباط. حلول معادلة كوهن وشام تعطي بشكل تحليلي طاقة التبادل والارتباط E_{xc} الممثلة في المعادلة:

$$E_{xc}(\rho) = F_{HK}(\rho) - T_0(\rho) - V_H(\rho) \quad (35-I)$$

مع العلم أن التقريبات الأكثر استخداما هما: كثافة الموضع *LDA* و التدرج المعمم *GGA*.

و عموما لا توجد علاقة رياضية محددة لدالة التبادل و الارتباط، و الموضوع لا يزال قيد الدراسة.

5.5.I تقريب كثافة الموضع

أبسط تقريب لطاقة التبادل و الارتباط E_{xc} هو تقريب كثافة الموضع (*Local Density Approximation*) *LDA* [17]، والتي تعتمد على فكرة استبدال الكثافة الإلكترونية لنظام حقيقي بكثافة غاز الإلكترون المتجانس. بمعنى آخر أنه في منطقة صغيرة، يتم توزيع شحنة غاز غير متجانس على كثافة مماثلة لشحنة غاز متجانس. أي اعتبار النظام غير المتجانس أنه متجانس [18]. يتم التعبير عن طاقة التبادل و الارتباط في هذا التقريب بـ:

$$E_{xc}^{LDA} \rho(r) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc} \rho(r) d^3r \quad (36-I)$$

أين:

$\varepsilon_{xc} \rho(r)$ طاقة التبادل والارتباط لجسيمات غاز الإلكترون المنتظم (المتجانس)، و يتم تحديدها بواسطة إعدادات أولية و تقسم إلى قسمين: طاقة التبادل و طاقة الارتباط حيث:

$$\varepsilon_{xc} \rho(r) = \varepsilon_x \rho(r) + \varepsilon_c \rho(r) \quad (37.I)$$

أي عند نقطة واحدة r و ρ ثابت، فإن طاقة التبادل والارتباط لكل إلكترون من ذرة غاز متجانس المعبر عنه بـ $E_{xc}(r)$ تساوي طاقة التبادل والارتباط لإلكترون غاز غير متجانس.

و في الأنظمة المغناطيسية يجب تمديد LDA إلى تقريب كثافة الموضع للدوران (سبين) LSDA (Local Spin Density Approximation)، وتعطى علاقة طاقة التبادل والارتباط بـ:

$$E_{xc}^{LSDA}[S \uparrow, S \downarrow] = \int E_{xc}^{hom}(S \uparrow, S \downarrow) \rho(r) d^3r \quad (38-I)$$

مع: $S \uparrow$ سبين أعلى Spin up ، $S \downarrow$ سبين أسفل Spin Down .

و لحساب كثافة الإلكترونات يتم الجمع على كل المدارات المشغولة أي:

$$\rho(r) = \sum \Psi_i^*(r) \Psi_i(r) \quad (39-I)$$

ظهرت فعالية هذا التقريب في بداية السبعينيات مع أعمال [19، 20، 21، 22، 23، 24].

كما نذكر أن هذا التقريب لا يستعمل إلا في حالة غاز إلكتروني منتظم، و نعلم أنه في الأنظمة الحقيقية الكثافة الإلكترونية لا تكون منتظمة محلياً (في منطقة معينة) لهذا السبب يستعمل في الغالب تقريب التدرج المعمم GGA.

6.5.I تقريب التدرج المعمم

تقريب التدرج المعمم GGA (Generalized Gradient Approximation) [25] هو تحسين لتقريب كثافة الموضع في معالجة طاقة التبادل والارتباط، والتي يمكن جعلها تعتمد ليس فقط على الكثافة الإلكترونية، و لكن أيضاً على تدرجها $\nabla \rho(r)$ ، و بالتالي فإن الدالة $E_{xc} \rho(r)$ حسب الطبيعة غير المنتظمة لغاز الإلكترون [13] في هذه الحالة، يمكن جمع مساهمتها من الطاقة الكلية للنظام بشكل تراكمي من كل جزء لغاز غير منتظم كما لو كان محلياً، وتكتب على الشكل:

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int f \rho(r), \nabla \rho(r) d^3r \quad (40-I)$$

أين:

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

$E_{xc} \rho(r)$ يمثل طاقة التبادل والارتباط الإلكتروني في نظام تفاعلي غير منتظم.

f : دالة الكثافة المحلية و يُعرف معامل تدرجها في شكل تحليلي لتسهيل العمليات الحسابية.

بالعودة إلى النتيجة المحصل عليها في تقريب كثافة الموضع للدوران $LSDA$ (38.I) يعاد ترجمتها كسلسلة لمنشور تايلور في تقريب التدرج المعمم. لتصبح طاقة التبادل والارتباط في هذا التقريب على الشكل التالي:

$$E_{xc}^{GGA}(\rho(r) \uparrow, \rho(r) \downarrow) = \int f(\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla \rho \uparrow, \nabla \rho \downarrow) d^3r \quad (41-I)$$

هناك العديد من إصدارات GGA و على سبيل المثال:

$GGA-PBE$ [25] ، $GGA-SOL$ [26] ، $GGA-WC$ [27] ، وبيردو وآخرون $Perdew and al$ [28، 29]. هذه الطريقة تؤدي بالتأكيد إلى زيادة منهجية في إعدادات الشبكة لبعض المواد التي تحتوي على عناصر ثقيلة، و لكن بالمقارنة مع LDA تعمل GGA على تحسين الدقة على إجمالي الطاقات وخصائص الحالة الأساسية، وهذا هو سبب الاستخدام المكثف لـ DFT من قبل الفيزيائيين والكيميائيين.

7.5.I تقريب التدرج المعمم لأونقل - فوسكو

من المعروف أن LDA و GGA يقللان من فجوات الطاقة، ويرجع ذلك أساساً إلى أن لديهم أشكالاً بسيطة غير مرنة بما يكفي للحصول على الشكل الدقيق لكمون التبادل و الارتباط.

أعطى النهج المسمى أونقل وفوسكو $Engel and Vosko$ [30] شكلاً جديداً من مزايا الدالية GGA التي تم تصميمها لتوفير احتمال أفضل للتبادل والارتباط، الذي يوفر فجوة أفضل وبعض الخصائص الأخرى التي تعتمد بشكل أساسي على الدقة، ومن عيوب هذا التقريب، أن نتائجه لا تتوافق والتجربة في الكميات التي تعتمد على الوصف الدقيق للطاقة التبادلية E_{xc} ، مثل حجم التوازن ومعامل الانضغاطية B .

8.5.I تقريب التدرج المعمم لهيبارد

عموما هذا التقريب وجد من أجل الأنظمة ذات التفاعل الكولومبي القوي بين المدرات d أو f و ذلك باستخدام طريقة $DFT+U$ التي تجمع بين طريقة DFT ($LSDA$ أو GGA) و هاملتونيان هيبارد و بمعنى آخر معالجة الأنظمة التي تحتوي على المعادن الانتقالية أو العناصر الأرضية النادرة [31]. وهناك نسخة بسيطة اقترحها ديداروف وآخرون $Dudarev and al$ [32، 33] تعتمد على الهاملتونيان و المعطى بالعلاقة:

$$\hat{H}_{Hubbard} = \frac{U}{2} \sum_{m,m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',-\sigma} + \frac{(U-J)}{2} \sum_{m \neq m',\sigma} \hat{n}_{m,\sigma} \hat{n}_{m',\sigma} \quad (42-I)$$

حيث:

U و J هما مميزا التفاعل الكولومبي. U هي إعداد $Hubbard$ ذات المتوسط الكروي، والتي تصف

تكلفة الطاقة لوضع إلكترون إضافي في موضع معين، ويمثل J طاقة التبادل.

n : المشغل الذي يعطي عدد الإلكترونات بالمدارات المشغولة للسوي الطاقى d أو f .

m و m' تأخذ القيم -2، -1، 0، 1، 2 وتشير لمختلف المدارات.

$\sigma = +1$ ، $\sigma = -1$ تشير إلى حالات السبين.

وتأخذ الطاقة العلاقة التالية:

$$E_{DFT+U} = E_{DFT} + \frac{(U-J)}{2} \sum_{m,\sigma} (\hat{n}_{m,\sigma} - \hat{n}_{m,\sigma}^2) \quad (43-I)$$

المراجع

- [1] R. Car and M. Parrinello, Phys. Lett. 55 (1985) 2471-2474.
- [2] P. C. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) 864.
- [3] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Ariar and J. D. Joannopoulos, Rev. Mod. Phys. 64 (1992) 1045.
- [4] A. Jayaraman, Rev. Mod. Phys. 55 (1983) 65.
- [5] G. C. Fletcher, Monash University, Clayton. Australia. (1971) 260.
- [6] M. Born and J. R. Oppenheimer, Ann. Phys. Rev. Vol 84 (1927) 457.
- [7] D. R. Hartree, Proc. Cambridge philos. Vol 24 (1928) 89-110.
- [8] L. H. Thomas, Proc. Cambridge Philos. Vol 23 (1927) 542-548.
- [9] E. Fermi, Zeitschrift für Physik. Vol 48 (1928) 73-79.
- [10] F. Bassani and G. Pastori Parravicini, R. A. Ballinger, Oxford by Pergamon press. Vol 8 (1975).
- [11] W. Kohn, Phys. Rev. A 34 (1986) 737.
- [12] W. E. Pickett, Computer Physics Reports. Vol 9 (1989) 115-198.
- [13] P. C. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B (1964) 136-864.
- [14] E. Aktürk et S. Ciraci, Phys. Rev B 79 (2009) 184523.
- [15] W. Kohn, L. J. Sham. Phys. Rev. 140 (1965) A1133.
- [16] M. L. Doblet "Les méthodes corrélées de la chimie quantique Hartree-Fock et DFT " Galerne. (1989).
- [17] D. M. Ceperley and B. J. Adler, Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 566.
- [18] J. P. Perdew, W. Wang, Phys. Rev. B 45 (1992) 13244.

- [19] A. Zunger and A. J. Freeman, Phys. Rev. B 15 (1977) 5049.
- [20] V. L. Moruzzi, J. F. Janak and A. R. Williams, pergamon. New York (1978) 148.
- [21] S. Lundqvist, and N. H. March, Plenum Press (1983) 395.
- [22] J. Callaway and N. H. March, Solid State Physics. Vol 38 (1984) 135-221
- [23] R. M. Dreizler and J. Província, Plenum Press. (1985) 332.
- [24] R. G. Parr and W. Yang, New York, Oxford (1989) 333.
- [25] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [26] J . P. Perdew, A .Ruzsinszky, G. I .Csonka, O.A .Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou and K. Burke, Phys. Rev. Lett.100 (2008) 136406.
- [27] Z. Wu, R. E Cohen, Phys. Rev. B 73 (2006) 235116.
- [28] E .Bousquet, N. A. Spaldin, and Ph. Ghosez, Phys. Rev. Lett. 104 (2010) 037601.
- [29] J. B. Neaton and K. M. Rabe, Appl. Phys. Lett. 82 (2003) 1586.
- [30] E. Engel, S. H. Vosko, Phys. Rev. B 47 (1993) 13164.
- [31] C. Loschen, J. Carrasco, K. M. Neyman, F. Illas, Phys. Rev. B 75 (2007) 035115.
- [32] S. L. Dudarev, A. I. Liechtenstein, M. R. Castell, G. A. D. Briggs and A. P. Sutton, Phys. Rev. B 56 (1997) 4900.

[33] S. L. Dudarev, G. A. Botton, S. Y. Savrasov, C. J. Humphreys, A. P.

Sutton, Phys. Rev. B 57 (1998) 1505.

الفصل الثاني

طرق الحساب

"طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا و
الكمون الكامل $FP-LAPW$ و طريقة الأمواج
المستوية والكمون الزائف $PP-PW$ "

1.II مقدمة

هناك عدة طرق تقريبية لحساب خصائص الحالة الأساسية ابتداء من تحديد بنية العصابات، وهذه الأخيرة تختلف من حيث القاعدة وشكل الاحتمال والطرق الرياضية المستخدمة في حل معادلة الإلكترون نحن نستخدم أساسا برنامجين لدراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية لمركبات البيرفسكايت $XZrS_3$ ($X=Ba, Sr, Ca$) وهما: *CASTEP* يعتمد على نهج الكمون الزائف *PP*، والثاني *WIEN2k* يعتمد على نهج الأمواج المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل *FP-LAPW*.

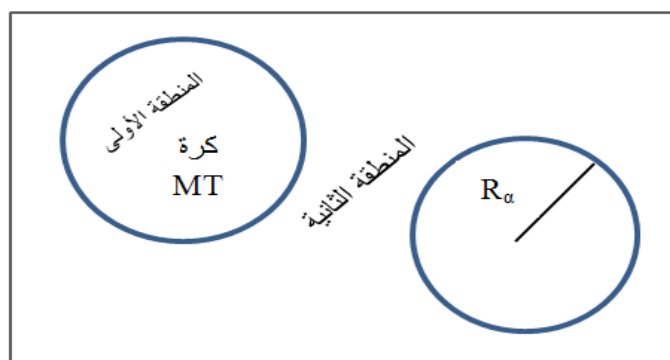
2.II طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل

1.2.II مقدمة

في إطار نظرية دالية الكثافة *DFT*. تعتبر طريقة الأمواج المستوية المتزايدة الأكثر دقة لحساب التركيب الإلكتروني للمواد الصلبة، والتي هي في الأساس تحسين لطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا التي طورها أندرسون *Andersen* [1].

2.2.II طريقة الموجة المستوية المتزايدة

تم تطوير طريقة الموجة المستوية المتزايدة *APW (Augmented Plane Wave)* بواسطة سلاتر *Slater* [2]. الذي اعتبر أنه في محيط النواة الذرية، تكون كمونات ودوال الموجة على شكل الكمون "Muffin-Tin" *MT* الذي يوجد به تناسق كروي داخل المجال *MT* من دائرة نصف قطرها R_α الذي يقسم الفضاء المحيط بالذرات إلى منطقتين الشكل (1.II):



الشكل (1.II): تمثيل الكمون "Muffin-Tin" *MT*

المنطقة الأولى : داخل الكرة MT حيث تحاط كل ذرة بكرة α تحيط بها كرة نصف قطرها (R_α) وتشمل كل من الأنوية و الإلكترونات الشديدة الارتباط بها.

المنطقة الثانية : المنطقة البينية التي تحيط بالكرات، أو الفضاء غير المشغول بالكرات، وتشمل الإلكترونات ضعيفة الارتباط بالأنوية.

في هذه الحالة تُكتب دالة الموجة $\phi(r)$ بالشكل:

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

أين:

R_α : نصف قطر الكرة MT .

Ω : حجم الخلية.

C_G و A_{lm} : هي معاملات التطور في التوافقيات الكروية Y_{lm} .

الدالة U_l هي حل منتظم لمعادلة شرودينغر للجزء الشعاعي المكتوب على الشكل:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (2-II)$$

حيث:

$V(r)$ يمثل الجزء الخاص بالكمون الكروي، و E_l تمثل الطاقة الخطية، في حين أن الدالة الشعاعية

المعرفة في العلاقة (2.II) تكون معتمدة لكل الحالات الذاتية القلبية. تنتهي شروط التعامد عند حدود كرة

MT . من أجل الدوال الشعاعية U_1 و U_2 الموافقة للقيم الذاتية E_1 و E_2 تصبح معادلة شرودينغر

كالتالي:

$$(E_1 - E_2) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{d^2 r} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{d^2 r} \quad (3-II)$$

ولضمان إستمرارية الدالة $\phi(r)$ على سطح الكرة MT تنتشر المعاملات A_{lm} بدلالة المعاملات C_G

الخاصة بالأمواج المستوية في المنطقة البينية (م. الثانية). المعاملات الطاقوية E_l تسمى معاملات التغير

في طريقة الموجة المستوية المتزايدة APW و بعد الحسابات الجبرية نحصل على:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_l(R_l)} \sum_G C_G J_l(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (4-II)$$

الدوال الذاتية المعرفة بـ: G تصبح متوافقة مع الدوال الشعاعية في كرة MT وبالتالي نتحصل على دالة أساسية APW ، والتي تعتبر حل لمعادلة شرودينغر داخل الكرة MT الموافقة للطاقة E_l ، والحصول على عصابة الطاقة الموافقة للمعامل G . طريقة الموجة المستوية المتزايدة تعترضها بعض الصعوبات المتعلقة بالدالة $U_l(R_\alpha)$ والتي تظهر في المعادلة (3-II)، وفقاً لقيمة المعامل E_l ، يمكن أن تصبح قيمة الدالة $U_\alpha(R_\alpha)$ صفراً على سطح الكرة MT ، مما يؤدي إلى فصل الدوال الشعاعية عن دوال الموجة المستوية في المنطقة البينية. لحل هذا المشكل أدخل كولينغ $Koelling$ [3] وأندرسون [1] مجموعة من التغييرات على طريقة الأمواج المستوية المتزايدة التي تركز أساساً على تمثيل الدالة الشعاعية $\emptyset(r)$ خارج الكرة MT بترتيبات خطية $U_l(r)$ ، ونظراً لامتلاكها مشتقات بالنسبة للطاقة $U_l(r)$ سميت بطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً ($Linearized Augmented Plane Wave$)

3.2.II مبدأ طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً و الكمون الكامل

في طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً، الدوال الأساسية في مجالات MT هي مجموعات خطية من الدوال الشعاعية $Y_{lm}(r)$ ، $U_{lm}(r)$ ومشتقاتهما. يتم تعريف الدالة U_{lm} كما هو الحال في طريقة APW (2-II) ويجب أن تحقق الدالتين $U_{lm}(r)$ و $Y_{lm}(r)$ الشرط التالي:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = r U_l(r) \quad (5-II)$$

في الحالة غير النسبية، وعلى سطح الكرة تضمن هاتان الوظيفتان الشعاعيتان U_1 و U_2 الاستمرارية للموجات المستوية خارج الكرة MT ، ثم تصبح دالة الموجة المستوية المتزايدة $LAPW$ دالة أساسية لطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً و الكمون الكامل $FP-LAPW$.

$$\emptyset(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \{A_{lm} U_l(r) + B_{lm} U_l(r)\} Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (6-II)$$

حيث المعاملات B_{lm} تتوافق مع الدالة U_l و لها نفس طبيعة معاملات A_{lm} .

الدوال $LAPW$ هي موجات مستوية فقط في المناطق الحرة (خارج MT) كما هو الحال في طريقة الأمواج المستوية المتزايدة. أما داخل الكرة فالدوال $LAPW$ هي الأنسب من الدوال APW . باختلاف U_l قليلاً عن عصابة الطاقة E . التراكم الخطي يعيد إنتاج الدوال الشعاعية بشكل أفضل من الدوال APW . لذلك يمكن نشر الدوال U_1 وفقاً لمشتقتها U_l والطاقة E_l حسب العلاقة:

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)U_l(E, r) + 0((E - E_l)^2) \quad (7-II)$$

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

تضمن طريقة $FP-LAPW$ استمرارية دالة الموجة على سطح الكرة MT ، لكنها تفقد دقة الحسابات مقارنة مع طريقة الموجة المستوية المتزايدة APW ، بينما تسبب هذه الطريقة خطأ في دوال الموجة بترتيب $(E - E_l)^2$ و آخر في عصب الطاقة بترتيب $(E - E_l)^4$. على الرغم من ذلك فإن الدوال $LAPW$ تشكل أساساً جيداً يسمح بالحصول على جميع عصب التكافؤ في منطقة عالية الطاقة، و في حالة التعذر يمكن تقسيم هذه الأخيرة (الطاقة) الى جزأين، وهو تبسيط كبير مقارنة بطريقة APW .

بشكل عام لا تنشأ مشكلة الاستمرارية على سطح كرة MT في طريقة $LAPW$ إذا كانت U_1 صفراً على سطح الكرة، و مشتقتها U_l تختلف عن الصفر. لذلك اقترح تاكيدا وكيبيلر *Takeda and Kubler* [4] تعميماً لطريقة $LAPW$ التي تستخدم فيها الدوال الشعاعية N ومشتقاتها $(N-1)$ ، وكل دالة شعاعية لها الإعدادات الخاصة بها E_{li} لتجنب الخطأ المتعلق بالخطية، حيث نجد أن طريقة $FP-LAPW$ قياسية من أجل $N = 2$ و E_{l1} و E_{l2} متقاربين، ويمكن تقليل الخطأ لما $N > 2$ ، والذي يتطلب استخدام المشتقات عالية المستوى لتحقيق التقارب، أين تستغرق وقت حساب أكبر بكثير من الطريقة القياسية، لذا قام سينغ *Singh* [5] بتعديل هذا النهج من خلال إضافة مدارات محلية في القاعدة، دون زيادة طاقة القطع $(cutoff)$. الدوال الأساسية لطريقة $FP-LAPW$ هي موجات مستوية في المنطقة البينية و الدوال الشعاعية الرقمية داخل الكرات MT ، بشرط استمرار الدوال الأساسية ومشتقاتها على سطح الكرة MT .

وبالتالي فإن بناء الدوال الأساسية لطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل

(*FP-LAPW (Full Potential- Linearized Augmented Plane Wave)* يحدد:

• الدوال الشعاعية $U_l(r)$ ومشتقاتها بالنسبة للطاقة $E_l(r)$.

• الشروط الحدودية و معاملات A_{lm} و B_{lm} .

إن توفير الشروط الحدودية تسمح بتحديد قطع العزم الزاوي max والممثل للكرات في حدود معاملات

الأمواج المستوية، القطع G_{max} هو أكبر طول موجة في الكرة MT ذات نصف القطر R_α .

اختيار القطع $cut-off$ $R_\alpha G_{max} = l_{max}$ ملائم في الحسابات نظراً لأن التقارب مضمون في طريقة

FP-LAPW إذا كان $R_\alpha G_{max}$ يتغير بين 7 و 9.

4.2.II برنامج WIEN2k

التطبيق الناجح لطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل *FP-LAPW* هو برنامج

Wien2k ، وهو رمز تم تطويره بواسطة بلاها و آخرون [6] *Blaha and al*. يسمح هذا البرنامج

بدراسة خواص البلورات، وقد كتب البرنامج الحسابي *Wien2k* بلغة الفور ترن (*FORTRAN90*).

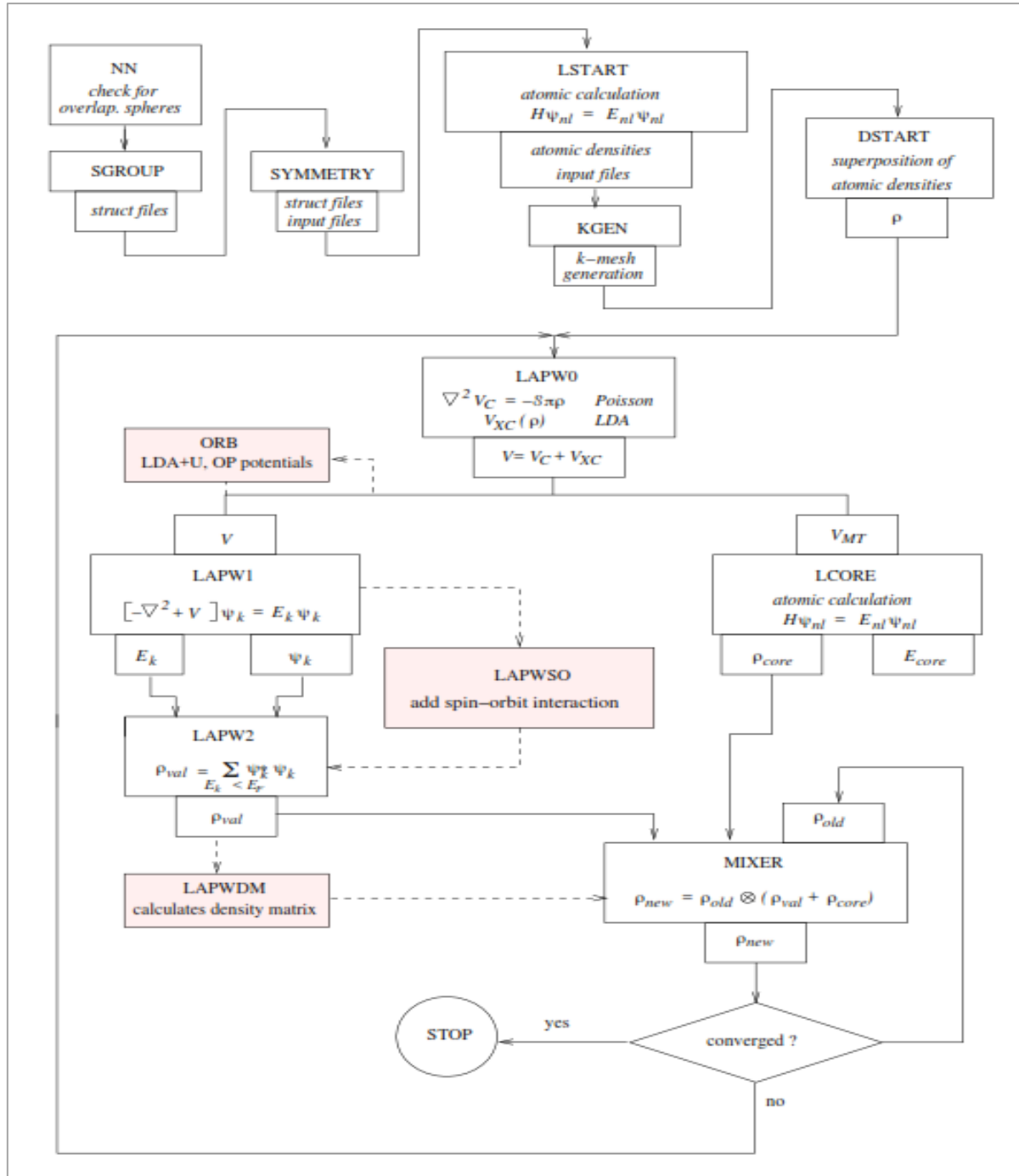
طبق بنجاح لتدرج المجال الكهربائي [7 ، 8] ، أنظمة النواقل الفائقة عالية الحرارة ، المعادن ، الأسطح

المعدنية الانتقالية [9] ، أكاسيد غير مغناطيسية [10] وحتى الجزيئات [11].

يتكون رمز *Wien2k* من العديد من البرامج المستقلة المرتبطة بواسطة البرامج النصية المقذوفة

C-SHELL SCRIPT. لإجراء عمليات حسابية للبنية الإلكترونية بواسطته نتبع تسلسل واستخدام

البرامج الفرعية المرتبطة ببعضها البعض لـ *Wien2k* في الرسم البياني التالي (الشكل 2.II):



الشكل (2.II): بنية البرنامج *WIEN2k*

1.4.2.II التهيئة

لتحديد خصائص مادة معينة، من الضروري إنشاء بيانات البدء، في الملف الرئيسي "case.struct" الذي يحتوي هذا الأخير على جميع المعلومات للمادة (ثوابت الشبكة، البنية البلورية، مواقع الذرات.. إلخ) و نصف قطر الكرة *MT* لكل ذرة (*R_{MT}*). يقوم برنامج الإعداد بتحضير كل المعطيات اللازمة لدورة

التناسق الذاتي *SCF*، و يتم ذلك بواسطة سلسلة من البرامج الفرعية التالية:

NN : يعطي المسافات بين الذرات انطلاقا من أقرب الجيران (مسافة الجوار الأقرب الأول) ويساعد على

تحديد نصف قطر الكرة *Muffin-tin*.

SGROUP : يحدد مجموعة الفضاء للبنية المعطاة في الملف *cas.struct*

SYMMETRY : يسمح بحساب عمليات التناظر لفضاء المجموعة (الانعكاس، الدوران،... الخ) باستعمال

معلومات البنية لتقليص مدة الحساب اعتمادا على عمليات التناظر.

LSTART : يولد الكثافة الذرية ويحدد كيفية معالجة المدارات المختلفة في حساب بنية العصب (أي حالة

القلب والتكافؤ مع أو بدون مدارات موضعية ...).

KGEN : يقوم بتوليد الشبكة *k* في منطقة بريلوان الأولى.

DSTART : يولد الكثافة الأولية لبداية دورات الحساب الذاتي *SCF* عن طريق تراكب الكثافة الذرية

المتولدة من *LSTART*.

2.4.2.II حساب مجال الاتساق الذاتي *SCF* في برنامج *WIEN2k*

تتكون دورة مجال المتسق الذاتي (*SCF* (Self Consistent Field) من الخطوات التالية:

LAPW0 : يولد الكمونات انطلاقا من الكثافة الإلكترونية.

LAPW1 : يقوم بحساب عصب التكافؤ، القيم الذاتية و الأشعة الذاتية.

LAPW2 : يحسب كثافة التكافؤ من الأشعة الذاتية.

LCORE : يحسب حالات القلب والكثافة.

MIXER : يمزج الكثافة الداخلية والخارجية.

3.II طريقة الأمواج المستوية والكمون الزائف

1.3.II مقدمة

تعتبر الكمونات الزائفة عنصرا أساسيا للعمليات الحسابية في الفيزياء الصلبة ، بسبب التبسيط الكبير الذي

أوجدته، وقابليتها للنقل، والنتائج الجيدة التي قدمتها. يمكن استخدامها في العديد من الأنظمة بتطبيق قاعدة

الموجة المستوية، وهي أساسية من أجل تسريع العمليات الحسابية، بالإضافة إلى ذلك توفرها على نموذجًا بسيطًا للتفاعلات بين الأيون المتكون من النواة والإلكترونات القلب الخاملة (الجامدة) كيميائيًا وإلكترونات التكافؤ التي تشارك بفعالية في التفاعلات الكيميائية.

تمثل الكمونات الزائفة جزءًا مهمًا من الطرق الحسابية لارتباطها بنظرية دالية الكثافة *DFT*، وهي نظرية تم تطويرها على مدار الخمسين عامًا الماضية وقدمت بعد ذلك نتائج ممتازة مقارنة بطرق مثل *Hartree-Fock*. كما أحدثت هذه التقنية ثورة حقيقية في نظرية بنية الشريط (الفجوة) وأثبتت فعاليتها في البحث عن الخواص الإلكترونية للمواد الصلبة وفهمها، والتنبؤ بخصائص الحالة الأساسية لها.

تلخص طرق دالية الكثافة لـ كوهن و شام في نهجين: الأول نعالج إلكترونات القلب والتكافؤ، وتسمى طريقة الإلكترون الكامل *AE (All Electrons)*، في حين أن الطريقة الثانية تسمى تقريب الكمون الزائف الذي يقضي على تأثير إلكترونات القلب، وهما مرتبطتان ارتباطًا وثيقًا.

إن حسابات جميع الإلكترونات *AE* باهظة الثمن باستثناء الأنظمة ذات العدد الذري الصغير، نظرًا لأن هناك عددًا كبيرًا من الدوال الأساسية اللازمة لالتقاط السلوك المتذبذب لموجة الإلكترون التي تعمل بالقرب من النوى. فعند زيادة عدد الإلكترونات التي يتم معالجتها، يصبح حل معادلة شرود ينغر صعبًا ويزداد بسرعة كبيرة زمن الحسابات. إضافة إلى أن الخواص الفيزيائية والكيميائية الأكثر دراسة في الأنظمة الجزيئية لا تشتمل إلا على إلكترونات التكافؤ وبالتالي فمن المعقول عدم معالجة إلكترونات القلب واستبدال آثارها بالإلكترونات التكافؤ وكمون فعال يسمى عادة الكمونات الزائفة [12].

الشرط الرئيسي لتقريب الكمونات الزائفة هو أنه يستنسخ كثافة شحنة التكافؤ المتعلقة بالروابط الكيميائية ويمثل اهتمامًا كبيرًا في الحساب النظري للبنى الإلكترونية للمادة، لأنه يسمح بمعالجة إلكترونات التكافؤ فقط، لتحقيق مكاسب كبيرة في موارد الحوسبة اللازمة لإجراء العمليات الحسابية [13]. يعتمد هذا النهج على حقيقة أن الغالبية العظمى من الخواص الفيزيائية والكيميائية للمواد تعتمد فقط على إلكترونات التكافؤ. في الذرة فقط الإلكترونات الطرفية (بأعداد صغيرة) تساهم في تكوين الروابط الكيميائية، في حين أن إلكترونات القلب (بأعداد كبيرة) مرتبطة بشدة مع النواة الذرية وبالتالي فهي غير حساسة بجوار

الذرة [14]. إن تقريب النواة المجمدة يأتي بحقيقة أن الإلكترونات القريبة من النواة تبقى خاملة نسبياً عند تغير البيئة الكيميائية للذرة ولا تغير من حالتها [15].

الميزة الخاصة لهذا التقريب، هو تقليل عدد الإلكترونات التي تظهر في الحسابات ، وبالتالي التقليل من عدد المعادلات التي يتعين حلها ، وهذا يعني أن إلكترونات التكافؤ هي التي تجعل من الأنسب استبدال الكمونات الأيونية الحقيقية للنواة بكمونات أيونية فعالة مرتبطة بدالة الموجة اللينة (أي بدون عقدة).

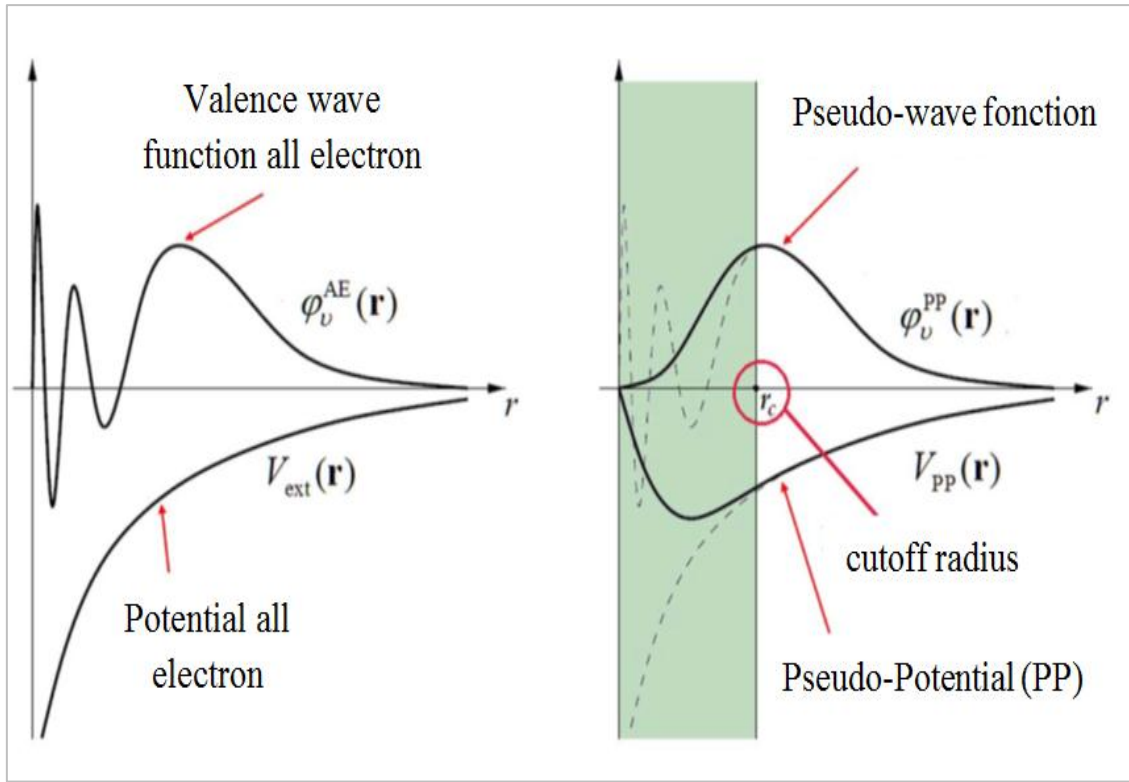
II.3.2 طريقة الكمون الزائف

طريقة الكمونات الزائفة وجدت لتبسيط العمليات الحسابية، وتتألف من اختزال النظام (النواة + جميع الإلكترونات) إلى نظام إلكترون التكافؤ. التي تتكون من كمونات النواة والإلكترونات القلبية حيث يتم تقليل الحساب إلى إلكترونات التكافؤ فقط التي سيتم اختيارها. هذا التقريب جيد لأن المدارات الأساسية لديها طاقة أقل وتقع بالقرب من النواة، فهي لا تشارك في الروابط الكيميائية. علاوة على ذلك صعوبة التمثيل لوجود تذبذبات قوية حول النواة، و من ناحية أخرى مدارات التكافؤ ليست محلية وتمتد بعيداً عن النواة لذا فهي تحدد بالدرجة الأولى الخواص الفيزيائية والكيميائية.

الفكرة الأساسية لطريقة الكمونات الزائفة هي الحصول على حالات التكافؤ لنظام (ذرة ، جزيء ، بلور) دون الحاجة إلى حساب حالات القلب غير الضرورية لوصف الخواص الفيزيائية. أي تقريب القلب المتجمد الذي يفترض أن الحالات الإلكترونية لإلكترونات القلب غير حساسة للتكوين أو الترتيب الإلكتروني المجاور.

من الناحية العملية يتم استبدال دوال الموجة $\varphi_v^{AE}(r)$ لجميع الإلكترونات $AE(All\ Electrons)$ التي تمثل إلكترونات التكافؤ بدالة الموجة الزائفة $\varphi_v^{PP}(r)$ (الشكل (II-3) ، وتكونا متطابقتين ويتم فرض المساواة: $V_{PP}(r) = V_{ext}(r)$ ، $\varphi_v^{AE}(r) = \varphi_v^{PP}(r)$ و $|r| > r_c$ حيث يفرض خارج نصف كرة نصف قطرها r_c حول الذرة، وداخل هذا المجال يتم اختيار شكل $\varphi_v^{PP}(r)$ لإزالة العقد، والتذبذبات الناتجة عن تعامد دوال الموجة، ويكون لدوال الموجة الزائفة ودوال موجة التكافؤ نفس الطاقات الخاصة.

يمكن تمثيل الكمونات الزائفة بشكل صحيح باستخدام عدد من النقاط k التي تكون أصغر بكثير من اللازمة في حالة موجة التكافؤ، وجميع الإلكترونات ذات نصف القطر الأكثر من r_c التي تحدد منطقة القلب. تقدم دوال الموجة الزائفة التي تم الحصول عليها بهذه الطريقة ميزة التمثيل في فضاء فورييه بعدد صغير جداً من الموجات المستوية، و هذا يقلل بشكل كبير من الحسابات العددية، و يكون التفاعل كولومبيا للإلكترونات التكافؤ مع الأيونات حيث تتنافر إلكترونات التكافؤ والقلب بسبب مبدأ باولي وظاهرة التبادل والارتباط.



الشكل (3.II): التمثيل التخطيطي لبناء دالة الموجة الزائفة و الكمون الزائف

3.3.II نظرية الكمون الزائف

تاريخياً، اقترح فيرمي *Fermi* النهج النظري الزائف في 1934 [16] وهيلمان *Hellman* في 1935 [17]. بالرغم من تبسيط حسابات البنى الإلكترونية من قبل الكمونات الزائفة، بقيت طي النسيان حتى نهاية الخمسينيات، و في عام 1959 مع فيليبس و كلاينمان *Philips and Kleinman* [18،19] تم إعادة إطلاق الكمونات الزائفة مرة أخرى مع [20]. المستوحاة من طريقة الموجة المستوية المتعامدة

OPW (Orthogonalized Plane Waves) [21]. حيث تم تطوير دوال موجة التكافؤ باستخدام

قاعدة ثابتة من الموجات المستوية المتعامدة مع حالات القلب (الحالة الأساسية) وتكتب على الشكل:

$$\varphi_{OPW}(K + G) = \varphi_{PW}(K + G) - \sum_{\alpha,c} \langle \varphi_c | \varphi_{PW}(K + G) \rangle \varphi_{\alpha,c} \quad (8-II)$$

حيث:

φ_{PW} موجة مستوية، و هي الموجة المقابلة لـ OPW (المجموع في كل حالات القلب و الذرات α).

أظهر كل من فيليبس و كلاينمان أنه يمكن بناء دالة موجة التكافؤ السلس (الناعم) φ_v^{PP} وهو غير معامد

لحالات القلب φ_c من خلال الجمع بين دالة موجة القلب ودالة موجة التكافؤ للإلكترونات φ_v^{AE} بالطريقة

التالية :

$$|\varphi_v^{PP}\rangle = |\varphi_v^{AE}\rangle + \sum_{\alpha,c} a_{vc} |\varphi_c\rangle \quad (9-II)$$

مع $a_{vc} = \langle \varphi_c | \varphi_v^{PP} \rangle \neq 0$ وعند تطبيق الهاملتونيان على الكمون الزائف نجد:

$$H|\varphi_v^{PP}\rangle = \varepsilon_v |\varphi_v^{AE}\rangle + \sum_{\alpha,c} a_{vc} \varepsilon_c |\varphi_{\alpha,c}\rangle = \varepsilon_v |\varphi_v^{PP}\rangle + \sum_{\alpha,c} a_{vc} (\varepsilon_c - \varepsilon_v) |\varphi_{\alpha,c}\rangle \quad (10-II)$$

أين: ε_v و $\varepsilon_{\alpha,c}$ هما القيم الذاتية للقلب و التكافؤ على الترتيب، وباستعمال تعريف a_{vc} نجد:

$$[H + \sum_{\alpha,c} (\varepsilon_v - \varepsilon_{\alpha,c}) |\varphi_{\alpha,c}\rangle \langle \varphi_{\alpha,c}|] \varphi_v^{PP} = \varepsilon_v^{PP} \varphi_v^{PP} \quad (11-II)$$

لذلك فإن الدوال الزائفة، تلبى معادلة شرودينغر بمساهمة إضافية للهاملتونيان كما هو مبين بالعلاقة

(11-II). هذه المساهمة مختلفة عن شكل الكمون الطبيعي لأنها طاقة تعتمد على ε_c . إضافة هذا المدلول

الجديد إلى الكمونات الأصلية الواردة في الهاملتونيان ينتج الكمونات الزائفة لفيليبس كلاينمان وتعرف بـ :

$$V^{PK} = v + \sum_{\alpha,c} (\varepsilon_v - \varepsilon_{\alpha,c}) |\varphi_{\alpha,c}\rangle \langle \varphi_{\alpha,c}| \quad (12-II)$$

حيث: v هي الكمونات الحقيقية، باعتبارها الكمونات الفعالة التي تتحرك بها إلكترونات التكافؤ، ومع ذلك

فإن الكمونات الزائفة غير محلية وتتعلق بالطاقة الذاتية للحالة الإلكترونية المراد إيجادها، وهناك مدلولين:

المدلول الأول خارج النواة الأيونية يصبح V^{PK} هو v لأنه السبب في تفكك المدارات الأساسية، و في

المنطقة القريبة من القلب تتعامد معها مدارات التكافؤ، أين تحصل إلكترونات التكافؤ على طاقة حركية

عالية، نتيجة لتجانس مداراتها بقوة مع المدارات المتذبذبة، وتكتسب هذه الأخيرة كمونات فعالة نتيجة لفرز الكمونات النووية بواسطة إلكترونات القلب.

المدلول الثاني من العلاقة (12-II) يمثل الكمون الطارد، مما يجعل الكمون الزائف أقل بكثير من الكمونات الحقيقية بالقرب من القلب. كل هذا يعني أن دوال الموجة الزائفة ستكون سلسلة ولن تتذبذب في منطقة القلب حسب الحاجة، وتم تعميم كمونات فيليبس و كلاينمان على الشكل:

$$V^{PP} = v + \sum_c |\varphi_c\rangle \langle \xi_c| \quad (13-II)$$

أين: ξ_c مجموعة دوال.

الشكل العام الأكثر شيوعاً للكمون الزائف يعرف بالعلاقة:

$$V^{PP}(r) = \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l v_l^{PP}(r) |lm\rangle \langle lm| = \sum_{l=0}^{\infty} v_l^{PP}(r) P_l \quad (14-II)$$

و: $\langle r|lm\rangle = Y_{lm}(\theta, \phi)$ التوافقيات الكروية.

$P_l = \sum_{m=-l}^l |rlm\rangle \langle rlm|$ هو عامل الإسقاط الزاوي.

$v_{loc}^{PP}(r)$ الكمون الزائف المتعلق بـ l .

إذا تم اعتبار أن جميع العناصر الزاوية للكمونات الزائفة هي نفسها، تسمى حينئذ بالمحلية [22].

عادة ما يتم كتابة الكمونات الزائفة الأيونية كجزء محلي يعتمد على r فقط، وجزء غير محلي يعتمد على l ويكتب النموذج شبه المحلي للكمونات الزائفة على النحو التالي:

$$V^{PP}(r) = v_{loc}^{PP}(r) + \sum_{l=0}^{l_{max}} \Delta v_l^{PP}(r) P_l \quad (15-II)$$

أين: $v_{loc}^{PP}(r)$ الكمون المحلي، و $\Delta v_l^{PP}(r)$ الكمونات غير المحلية للمكون l حيث:

$$\Delta v_l^{PP}(r) = v_l^{PP}(r) - v_{loc}^{PP}(r) \quad \text{و } l_{max} \text{ قيمته عادة 1 أو 2 [23].}$$

4.3.II بناء الكمونات الزائفة

يستخدم الفيزيائيون ما يسمى بالكمونات الزائفة لـ $ab-initio$ ، ويشير هذا المصطلح في الحساب المادي

إلى "من المبادئ الأولى"، وهذا يعني دون أن يتم أي تعديل للإعدادات وفقاً للتجربة، وهناك عدة طرق

للحصول على الكمونات الزائفة لكن باتباع قواعد تقي بالمتطلبات.

تعد "قابلية التحويل" الميزة الرئيسية لتقنية الكمونات الزائفة في إطار دالية الكثافة ، وتشكل عنصراً أساسياً يجب أخذه في الاعتبار أثناء توليدها، كما يجب أن تكون لها القدرة على حساب جميع الإلكترونات في البيئة التي تم إنشاؤها فيه. مع إعطاء أفضل تقريب ممكن للنظام المصمم، و من قواعد البناء:

- يجب أن تكون القيم الذاتية للكهربية الزائفة هي نفسها التي تم الحصول عليها في النظام الحقيقي.
- يجب أن تتزامن دوال الموجة الزائفة مع دوال موجة النظام مع وجود جميع الإلكترونات خارج "القلب" (هناك استمرارية بين دوال الموجة الأساسية ودوال الموجة الزائفة).
- يجب أن تكون الشحنة الأساسية الناتجة عن دوال الموجة الزائفة هي نفسها التي تنتجها دوال الموجة الذرية (في حالة الكمونات الزائفة التي تحتفظ بالقاعدة).
- يجب أن تتزامن المشتقات اللوغاريتمية ومشتقات الطاقة الأولى بنصف قطر القطع r_c .

هذه القواعد أساسية و شائعة في العديد من الطرق لتوليد كمونات زائفة، و كل طريقة بعد ذلك تعطي لنفسها قواعد خاصة بها للحصول على أفضل النتائج الممكنة.

يبدأ الإجراء العام لبناء الكمونات الزائفة عن طريق حل معادلة شرودينغر لشعاعي جميع الإلكترونات لتكوين ذري مختار مع توزيع معين من الإلكترونات في مستويات الطاقة من الذرات (مرجعية التكوين):

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{2r^2} + v_{KS}^{AE}(r) \right] r dR_{nl}^{AE}(r) = \varepsilon_{nl}^{AE} r R_{nl}^{AE}(r) \quad (16-II)$$

حيث يتم فرض التماثل الكروي لكمونات هارترلي وكمون الارتباط المتبادل ، فتأخذ كمونات كوهن - شام الشكل:

$$V_{KS}^{AE}[\rho](r) = -\frac{Z}{r} + V_H\rho(r) + V_{xc}\rho(r) \quad (17-II)$$

أين:

$\rho(r)$ هي مجموع كثافة الحالات المشغولة، و Z هي شحنة النواة.

يتم إنشاء الدالة الزائفة للموجة الشعاعية $R_l^{PP}(r)$ وفقاً لإحدى الطرق المتاحة ، و تحدد و تحول

الكمونات الزائفة بواسطة إلكترونات التكافؤ عن طريق عكس معادلة شرودينغر الشعاعية فتصبح :

$$V_{scr,l}^{PP}(r) = \varepsilon_l^{PP} - \frac{l(l-1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_l^{PP}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [rR_l^{PP}(r)] \quad (18-II)$$

أخيرًا نحصل على الكمونات الزائفة الأيونية $V_l^{PP}(r)$ باعتبار كمونات هارترى وكمون الارتباط المتبادل محسوبة فقط لإلكترونات التكافؤ (مع الدالة الزائفة لموجة التكافؤ) ونكتب:

$$V_l^{PP}(r) = V_{scr,l}^{PP}(r) - V_H^{PP}[\rho_v](r) - V_{xc}^{PP}[\rho_v](r) \quad (19-II)$$

حيث:

$$\rho_v = \sum_{l=0}^{l_{max}} \sum_{m=-l}^l |rR_l^{PP}(r)|^2 \quad (20-II)$$

و l_{max} هو أعلى عزم زاوي مقدم للذرة المعزولة في النموذج المرجعي. مع أن دالة زائفة واحدة فقط لكل عنصر من عناصر العزم الزاوي تدخل في الكثافة الزائفة للتكافؤ [23].

5.3.II الكمونات الزائفة مع المعايير المحفوظة

تطورت فعالية الكمونات الزائفة بشكل كبير وكان الدافع وراء هذا التطور هو تحقيق الأهداف التالية:

- يجب أن تكون الكمونات الزائفة لطيفة ، و قادرة على تمثيل دالة الموجة الزائفة باستخدام أصغر عدد ممكن من الموجات المستوية.
- يجب أن تكون قابلة للتحويل. أي أن الكمونات الزائفة الناتجة عن التكوين الذري يجب أن يعاد إنتاجها في التكوينات الأخرى، لضمان النتائج في مادة صلبة.
- يجب أن تولد كثافة الشحنة باستخدام الدالة الزائفة وإعادة توليد كثافة شحنة التكافؤ لإنشاء دالة الموجة الفعلية بدقة كبيرة.

في عام 1979 قاد كل من هامان، شليثير و شيانغ *Hamann, Schluter and Chiang (H-S-C)* [24] ثورة في هذا المجال عندما اقترحوا طريقة لاستخراج الكمونات الزائفة من المبادئ الأساسية لحساب الذرات. حيث يتطلب أن تكون النتائج التي توفرها طريقة الكمونات الزائفة متفقة مع نتائج الحساب الشامل لجميع الإلكترونات ، وليس فقط القيم الذاتية للتكافؤ ، و أيضًا دوال موجة التكافؤ خارج

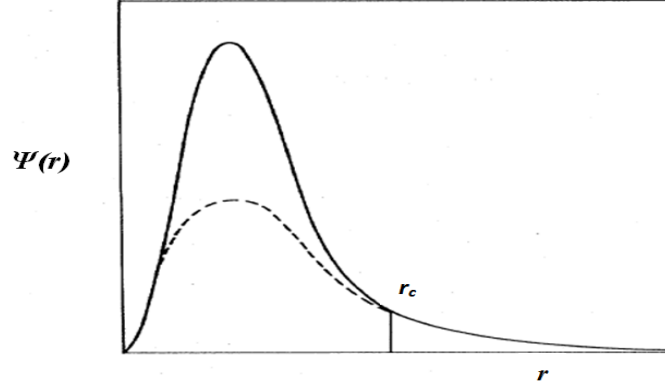
المنطقة الأساسية، كما يجب أن تتطابق الشحنة الموجودة في المنطقة الأساسية مع الشحنة الفعلية في نفس المنطقة. لهذا السبب يقال إن هذا النوع من الكمونات الزائفة هو المعيار المحفوظ. مع مفهوم الحفاظ على القاعدة، يتم إنشاء دالة الموجة الزائفة بحيث تكون مساوية لدالة الموجة، و يبنى بطريقة تساوي الكمونات خارج نصف القطر r_c (حول الذرة). أما داخل r_c الدالة الزائفة ودالة موجة التكافؤ مختلفة مع توفر شروط التطابق.

6.3.II الكمون الزائف فائق النعومة

في حالة المعادن التي تمر بمرحلة انتقالية في أنصاف النواقل الخاصة، يمكن أن يصبح عدد الموجات المستوية اللازمة لوصف الإلكترونات مرتفعاً للغاية ، إذا استخدمنا كمونات زائفة مع قاعدة محفوظة، لأنه في هذه الحالة يجب أن يبقى نصف قطر القطع صغير نسبياً.

بذلت عدة محاولات لتقليص طاقة القطع [25 ، 26] ، ولكن دون السماح بمحاكاة الأنظمة الممتدة ، وكل لهذه المشكلة قدم فاندربيلت *Vanderbilt* في عام 1990 فئة جديدة من الكمونات الزائفة التي تكون فيها دوال الموجة الزائفة سلسلة بشكل كافي (اعتباطي) في المنطقة الأساسية [27]، وهذا هو السبب في تسمية هذه الكمونات باسم الكمونات الزائفة فائقة النعومة (*US-PP (Ultra Soft PseudoPotential)* والغرض من هذا التغيير، هو تقليل طاقة القطع اللازمة لوصف المدارات الموضعية بشكل كبير عن طريق السماح باستخدام نصف قطر قطع أكبر من الكمونات الزائفة مع الحفاظ على القاعدة.

تتمثل فكرة كمونات فاندربيلت في معظم الحالات في الحصول على طاقة قطع عالية لقاعدة الموجة المستوية المحددة فقط عندما تكون هناك مدارات مرتبطة ارتباطاً وثيقاً، ولها جزء كبير داخل منطقة القلب. يعرض الشكل (4.II) مثلاً على دالة الموجة الزائفة ، مع وجود نقطة داخل القلب في مخطط فاندربيلت ، و تتمتع الكمونات *US-PP* بميزة أخرى هي أنها أكثر ليونة من الكمونات القياسية المحفوظة مما يؤدي إلى قابلية النقل ، ودقة أفضل بكثير من الكمونات الزائفة [28].



الشكل (4.II): تمثيل دالة الموجة الزائفة في مخطط فاندربيلت

7.3.II برنامج CASTEP

برنامج حزمة الطاقة التسلسلية كامبردج (*Cambridge Serial Total Ennery Package*) *CASTEP* وضع في عام 1988 من قبل باين وآخرون [Payne *ad al* 29، 30]، وهو رمز حسابات *ab-initio*، و جزء من مجموعة برامج المحاكاة العددية المسماة *MS (Material Studio)* التي يتم تسويقها بواسطة ©Accelrys. يسمح بإعطاء معلومات عن : الطاقات الكلية، القوى والإجهادات التي تمارس على النظام الذري، وكذلك حساب الهندسة الأمثل، بنى العصابات، الطيف الضوئي و ثوابت المرونة. يستخدم *CASTEP* نظرية دالية الكثافة *DFT* لحل معادلة شرودينغر باستخدام الظروف الدورية *supercelles*، والتكامل في منطقة بريلوان *ZB*، و قاعدة موجة مستوية وكمون زائف لحساب الطاقة الكلية لنظام معين. تم تطوير دوال الموجات الإلكترونية بواسطة قاعدة موجة مستوية محددة باستخدام الشروط الحدودية الدورية (*PBC (Period Border Conduction)*) ، ونظرية بلوش *Blouch*. توصف كمونات الإلكترون-أيون عن طريق الكمونات الزائفة مع الصيغتين : *PP* للقاعدة المحفوظة و *US* اللينة جدا . تُستخدم إجراءات تقليل الطاقة المباشرة للحصول على دوال الموجة الإلكترونية ، و كثافة الشحنة المقابلة إلكترونياً. تُحسب فقط مدارات كوهن و شام التي ينتمي شعاع موجتها *G* إلى الجزء غير القابل للاختزال من منطقة بريلوان نظراً لأنه لا يمكن بناء الكثافة الإلكترونية إلا من هذه الحالات، واستخدام مصفوفات المجموعة الفضائية بناءً على التماثل، وهو ضروري أيضاً للقوى والإجهادات، ويظهر ذلك جلياً في كثافة الإلكترون.

يتيح استخدام التناظر تقليل زمن الحساب بشكل كبير، خاصة بالنسبة للشبكات الصغيرة التي تحتوي على العديد من النقاط k لأن *CASTEP* متوازن و فعال كدالة لهذه النقاط كما ذكرنا سابقاً .

يستخدم *CASTEP* طريقة منخورةست- باك *Monkhorst-Pack* لأخذ عينات من منطقة بريلوان [31]. هذه الطريقة تسمح بتوليد شبكة موحدة على طول ثلاثة محاور من الفضاء المتبادل، و يستخدم تماثل النظام لتقليل عدد النقاط k للخلية الأولية. إن القوى المؤثرة على الذرات و موثر الإجهادات تتناظر دائماً مع الانتقال الذري والتغيرات في إعدادات الشبكة البلورية.

1.7.3.II تقنية مجال الاتساق الذاتي *SCF* في برنامج *CASTEP*

من أجل تحديد الحالة الأساسية الإلكترونية للأنظمة المدروسة، يتم تنفيذ خوارزميتين للمتسق الذاتي *SCF (Self Consistent Field)* في برنامج *CASTEP*.

الأولى: كثافة الخلط *DM (Density Mixing)* [32]، وهي أسرع بشكل عام إلا أنها ليست متغيرة وبالتالي فإنها قد تكون عرضة لعدم استقرار التقارب.

الثانية: نظرية دالية الكثافة المجمع *EDFT (Ensemble Density Functional Theory)* [33] هي متغيرة ، عادة ما تكون أبطأ ، وخاصة في وجود عصابات فارغة.

يخضع أي اختيار من الخوارزميتين لصعوبات تقارب النظام في *CASTEP* . في خوارزمية *DM* ، يتم تقليل مجموع القيم الذاتية الإلكترونية في الكمونات الثابتة بدلاً من تقليل المتسق الذاتي لإجمالي الطاقة. أين يتم خلط كثافة الإلكترون الجديدة التي تم الحصول عليها في نهاية التصغير (ρ_{out}) مع الكثافة الأولية (ρ_{in}) حيث تكرر العملية حتى يتم الوصول إلى التقارب. من أجل المتانة يدعم *CASTEP* أربع طرق للخلط:

خليط خطي، خليط كركر *Kerker* ، خليط برويدن *Broyden* ومزيج بيلاي *Pulay* .

كما يُدعم أيضاً مخططاً تقليدياً للاسترخاء الإلكتروني (جميع العصابات) الذي يتضمن تقليل الطاقة الكلية وهذا باستخدام طريقة "جميع العصب" التي تسمح بالتحديث المتزامن لجميع دوال الموجة

وتقنية متدرجة مسبقة الشرط [30].

الميزة الرئيسية لطريقة خط الكثافة هي متانتها للأنظمة المعدنية، خاصة بالنسبة للأسطح المعدنية، تقنية تقليص الطاقة الإجمالية يمكن أن تصبح غير مستقرة في نظام معدني مع خلية ممدودة ذات بعد واحد وهو التكوين النموذجي للحسابات الفائقة على الأسطح. تتقارب تقنية خط الكثافة للحالات العازلة والحالات المعدنية، وتوفر على الأقل ثلاثة عوامل لزيادة سرعة العوازل متوسطة الحجم.

4.II المقارنة بين طريقتي الحساب *FP-LAPW* و *PP-PW*

الجدول أدناه يشير إلى المميزات الرئيسية لطريقتي الحساب *FP-LAPW* و *PP-PW*.

طريقة	<i>FP-LAPW</i>	<i>PP-PW</i>
قاعدة الاستعمال	<i>LAPW</i> <i>APW+IO</i>	<i>PP:PW</i>
التشكيلة	معقدة	بسيطة
الكمون	كامل دون تقريبات	- كمون زائف - تأثير محاكات الإلكترونات
الناقلية	كاملة	محدودة
زمن الحساب	أطول	أقصر
الدقة	- مهمة جدا - طريقة تكيفها بشكل جيد مع التحليل	- مهمة جدا - طريقة تكيفها بشكل أقل مع التحليل
البرنامج	<i>WIEN2k</i>	<i>CASTEP</i>

الجدول (1.II): المميزات الرئيسية لطريقتي الحساب *FP-LAPW* (*WIEN2k*) و

PP-PW (*CASTEP*)

المراجع

- [1] O. K. Anderson, Phys. Rev. B 12 (1975) 3600.
- [2] J. C. Slater, Vol 1 (1964) 35.
- [3] D. D. Koelling and G. O. Arbman, J. Phys. F 5 (1975) 2041.
- [4] T. Takeda and J. Kubler, Journal of Physics. Vol 9 (1979) 661-672.
- [5] D. Singh, Phys. Rev. B 43 (1991) 6388.
- [6] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna (1997) 415.
- [7] P. Blaha and K. Schwarz, Hyperf. Interact. 52 (1989) 153.
- [8] P. Dufek, P. Blaha and K. Schwarz, Phys. Lett. 75 (1995) 3545-3548.
- [9] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, and P. Blaha, Phys. B 42 (1990) 2051-2061.
- [10] B. Winkler, P. Blaha and K. Schwarz, American. Mineralogist. Vol 81 (1996) 545-549.
- [11] B. kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, and M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 74 (1995) 1387.
- [12] M. D. Segall, R. Shah, C. J. Pickard and M. C. Payne, Phys. B 54 (1996) 16317-16320.
- [13] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias and J. D. Joannopoulos Rev. Mod. Phys. Vol 64 (1992) 1045-1097
- [14] N. Troullier, J. L. Martins. Phys. B 43 (1991) 1993-2006.

- [15] M. C. Warren, G. J. Ackland, B. B. Karki, S. J. Clark, Mineral. Mag 62 (1998) 585-598.
- [16] E. Fermi, Il Nuovo Cimento. Vol 11 (1934) 157-166.
- [17] H. Hellmann, J. Chem. Phys. 3 (1935) 61.
- [18] J. C. Phillips and L. Kleinman, Phys. Rev. 116 (1959) 287.
- [19] E. Antončík, J. Phys. Chem. Solids. Vol 10 (1959) 245-348.
- [20] C. Fiolhais, F. Nogueira and M. Marques, "A Primer in Density Functional Theory". (2003).
- [21] C. Herring, Phys. Rev. 57 (1940) 1169.
- [22] J. Kohanoff "Electronic Structure Calculations for Solids and Molecules: Theory and Computational Methods". Cambridge University Press. (2006) 0521815916.
- [23] D. J. Singh and L. 142 (2006) 37831- 6032.
- [24] D. R. Hamann, M. Schlüter, and C. Chiang, Phys. Rev. Lett. 43 (1979) 1494.
- [25] G. P. Kerker. J. Phys. C 13 (1980) 189.
- [26] A. M. Rappe, K. M. Rabe, E. Kaxiras, J. D. Joannopoulos, Phys. B 41 (1990) 1227.
- [27] D. Vanderbilt, Phys. B 41 (1990) 7892.
- [28] D. Vanderbilt, Phys. 32 (1985) 8412.
- [29] S. J. Clark, M. D. Segall, Chris J. Pickard , P. J. Hasnipm, Matt I. J. Probert, K. Refson and M. C. Payne, Z. Kristallogr. 220 (2005) 567.

- [30] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias and J. D. Joannopoulos,
Phys. Rev. 64 (1992) 1045.
- [31] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.
- [32] G. Kresse, J. Furthmuller, Phys. Rev. B 54 (1996) 11169.
- [33] N. Marzari, D. Vanderbilt, M. C. Payne, Phys. Rev. Lett. 79 (1997) 1337.

الفصل الثالث

النتائج و المناقشة

1.III مقدمة

هذا الفصل مخصص لنتائج ومناقشات حساباتنا التي تشمل دراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية والديناميكية الحرارية لمركبات البيرفسكايت $XZrS_3$ و ($X = Ba, Sr, Ca$) للطورين المكعب والمعيني القائم باستخدام برنامجين مختلفين ؛ *CASTEP* و *WIEN2K* المعتمدان على نظرية دالية الكثافة *DFT*.

2.III إعدادات الدخول

بيانات الإدخال ضرورية لأي برنامج مثل:

➤ نظام الشبكة البلورية (مجموعة الفضاء).

➤ ثوابت الشبكة ($a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$).

➤ مواقع الذرات.

➤ حالة التكافؤ...

يتم تجميع معلومات الإدخال في الجدول (1.III) كالآتي:

المركب	الطور	ثوابت الشبكة (Å)	الزوايا	مواقع الذرات	مجموعة الفضاء	حالة التكافؤ
BaZrS₃	المكعب	a=b= c=4.1920	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Ba (0.5 0.5 0.5) Zr (0 0 0) S (0.5 0 0)	Pm3m	Ba : [Xe] 6s ² Zr : [Kr] 4d ² 5s ² S : [Ne] 3s ² 3p ³
	المعيني القائم	a = 7.0598 b = 9.9813 c = 7.0250	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Ba (0.0376 0.25 0.0069) Zr (0 0 0.5) S (-0.0045 0.25 0.5614) S (0.2155 -0.0293 0.7869)	Pnma	
SrZrS₃	المكعب	a=b= c=5.0163	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Sr (0.5 0.5 0.5) Zr (0 0 0) S (0.5 0 0)	Pm3m	Sr : [Kr] 4s ² Zr : [Kr] 4d ² 5s ² S : [Ne] 3s ² 3p ³
	المعيني القائم	a = 7.1085 b = 9.7661 c = 7.7350	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Sr (0.0769 0.25 0.0228) Zr (0 0 0.5) S (-0.0177 0.25 0.5987) S (0.1962 -0.0477 0.8086)	Pnma	
CaZrS₃	المكعب	a=b= c=4.9859	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Ca (0.5 0.5 0.5) Zr (0 0 0) S (0.5 0 0)	Pm3m	Ca : [Ar] 4s ² Zr : [Kr] 4d ² 5s ² S : [Ne] 3s ² 3p ³
	المعيني القائم	a = 7.0300 b = 9.5896 c = 7.5366	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	Ca (0.0903 0.25 0.0333) Zr (0 0 0.5) S (-0.0345 0.25 0.5262) S (0.1897 -0.0626 0.8185)	Pnma	

الجدول (1.III): تجميع معلومات الإدخال في حسابات (WIEN2k و CASTEP)

3.III النهج الحسابي

يتم إجراء الحسابات بواسطة طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً والكمون الكامل *FP-LAPW* باستخدام *DFT* كما هو مطبق في برنامج *WIEN2K* [1].

في دراسة الخصائص البنيوية، يتم معالجة طاقة الارتباط التبادلي باستعمال التدرج المعمم *GGA* وفقاً للتقريب *PBE-GGA* [2]. في الواقع إن استخدام أسلوب *أونقل - فوسكو* *EV* [3]، و *هيبارد* (*GGA - U*) [4] مناسبين في معالجة كمون ارتباط تبادلي فعال في دراسة الإلكترونات المرتبطة ارتباطاً وثيقاً، حيث يمكن تقييم فجوة عصب الطاقة للمواد الحالية بشكل أكثر دقة، وتعتبر هذه الطريقة الكاملة المحتملة والأنسب لنظامنا، في هذه الحالات باعتبار الإلكترونات المركزية نسبية، وإلكترونات التكافؤ شبه نسبية. يتم تعيين عتبة الطاقة بين التكافؤ والحالات الأساسية في المجال من -6، *Ry* 0. هنا يتم حل معادلات كوهن و شام من خلال ازدياد دالة الموجة في شكل التوافقيات الكروية داخل مجالات الذرة. يتم استخدام التوسع في الموجات المستوية في المناطق البينية (خارج الكرة *MT*) للذرات داخل خلية واحدة، واستعملنا في الحسابات الشروط الحدودية:

$l_{max} = 10$ لتوسعة العزم الحركي، وتثبيت $R_{MT}K_{max}$ عند 8 (قطع الموجة المستوية)، وهو المعامل الذي يحدد عدد الأمواج المستوية المأخوذة لنشر الدوال الموجية. ثم نحدد عدد النقاط *k* المختارة في منطقة بريلوان الأولى (*k-points*) بين 500 و 3000 نقطة لكل من الطورين المعينين القائم والمكعب على الترتيب، R_{MT} هو نصف قطر الكرات (*Muffin-Tin*) *MT* و K_{max} هو قطع دالة الموجة. يتم اختيار الأشعة R_{MT} من الكرة *MT* حتى تكون متناسبة تقريباً مع الأشعة الأيونية المقابلة، وتخضع القوى إلى 1 mRy Bohr^{-1} ، و تتقارب الطاقة بين التكرارات المتعاقبة إلى 10^{-4} Ry .

استخدمنا أيضاً كمونات زائفة لفاندريلت *Vanderbilt* فائقة النعومة [5]، والتقريبات المختلفة للتدرج المعمم *GGA* :

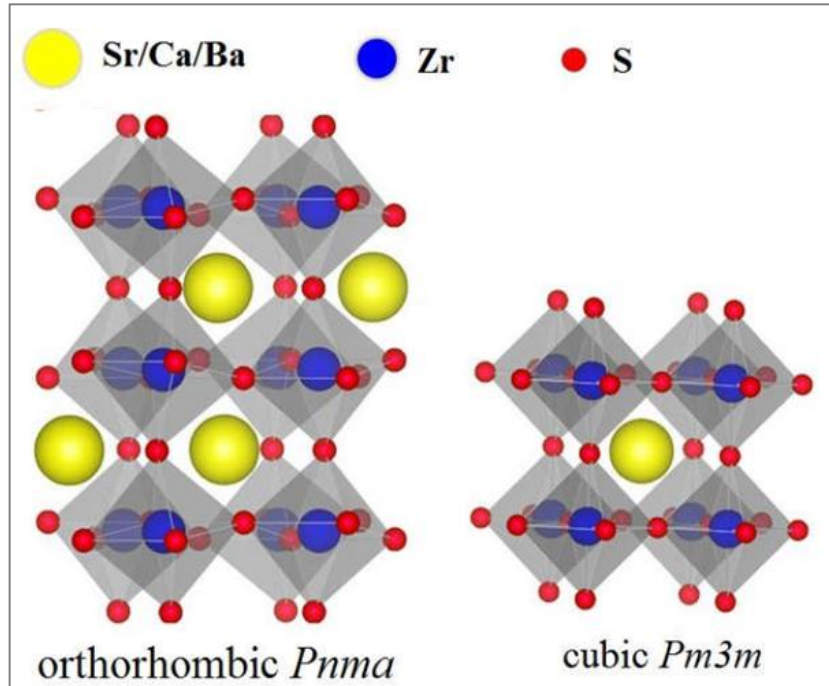
GGA-PBE [2]، *GGA-Sol* [6] و *GGA-WC* [7]، و قمنا بتسليط حزمة كامبريدج التسلسلية

للطاقة الكلية (*CASTEP*) [8] لحساب الخواص الإلكترونية والبنيوية لمركبات البيروفسكايت XZrS_3 .

مع أخذ طاقة القطع الحركية لتوسيع الموجة المستوية عند 500 فولت لجميع الحالات التي تمت دراستها. العينات الخاصة للنقاط k -point التي تدمج ضمن منطقة بريلوان ZB الأولى واستخدام طريقة منخورةست-باك $Monkhorst-Pack$ ، وأخذ النقاط k بـ $10 \times 10 \times 10$ و $7 \times 7 \times 7$ للطور المكعب والمعيني القائم على التوالي. استنادًا إلى تقنية (Bryden Fletcher Goldfarb Shanno) $BFGS$ [9]. يصل النظام إلى الحالة الأساسية من خلال حساب متسق ذاتي عندما تكون الطاقة الكلية مستقرة في حدود 5×10^{-6} فولت / ذرة، وتكون أقل من 10^{-2} فولت / Å.

4.III الخواص البنيوية

دراسة الخصائص البنيوية هي نقطة الانطلاق بسبب أهميتها في فهم الخصائص الأخرى. في هذا العمل تم أخذ التركيب البلوري التجريبي الذي وصفه لليفلد و إيجدو $Lelieveld$ and $Ijdo$ [10] باعتباره أن المركبات $XZrS_3$ تتبلور في البنية المعينية القائمة ذات مجموعة الفضاء $(Pnma)$ المشابهة للبنية السوداء لـ $CsSnI_3$ والبنية المكعبة ذات مجموعة الفضاء $(Pm3m)$. البنى البلورية لمركبات البيرفسكايت $XZrS_3$ موضحة في (الشكل 1.III).



الشكل (1.III): التركيب البلوري للطورين $Pnma$ و $Pm3m$ للبيرفسكايت $XZrS_3$

لتحديد الخواص البنيوية بالقرب من التوازن لنظام معين يتميز بقيم مختلفة لثوابت الشبكة، نطبق معادلة الحالة لـ ميرنغان *Murnaghan* [11] والتي تقدم كالتالي:

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

حيث تكون E_0 ، V_0 ، B و B' على التوالي: الطاقة الكلية، حجم التوازن ، معامل الانضغاط، والمشتقة الأولى لمعامل الانضغاط، ويعطى معامل الانضغاط بـ:

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

والمشتقة الأولى لمعامل الانضغاط بالعلاقة:

$$B' = \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right)_T \quad (3.III)$$

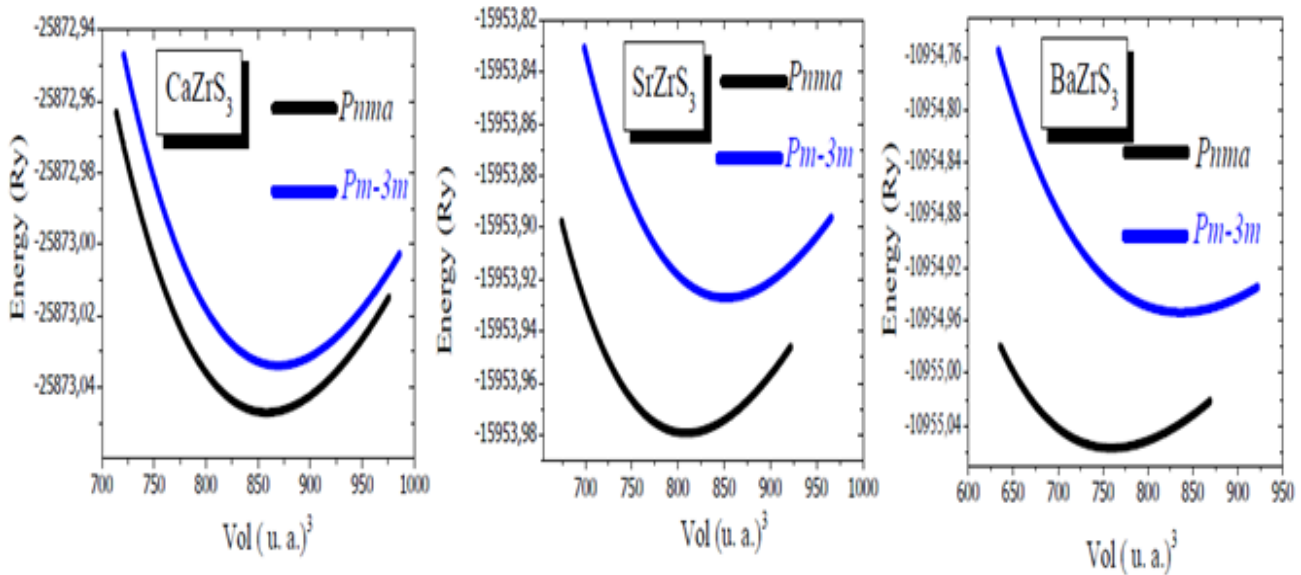
1.4.III النتائج والمناقشة

تم حساب طاقات الحالة الأساسية كدالة لحجم الخلية V_0 لكل من الطور المعيني القائم ($Pnma$) والمكعب ($Pm3m$) للمركبات المدروسة، وتعرض نتائجنا في الشكل (2.III) وهذا بواسطة معادلات *Murnaghan* ، والتي سمحت بتحديد معاملات البنية البلورية في حالة التوازن الستاتيكي والتي تشمل ثوابت الشبكة (a (Å) ، b (Å) ، c (Å) ومعامل الانضغاطية B (GPa) ومشتقته الأولى بالنسبة للضغط B' . الجدول (2.III) يلخص النتائج المحصل عليها.

بمقارنة النتائج النظرية والتجريبية المتوفرة في المنشورات العلمية و نتائجنا لوحظ تطابق كبير وهذا في طريقتي الحساب ($FP-LAPW$ و $PP-PW$) خاصة التجريبية منها [15 ، 14 ، 13 ، 12 ، 10] والمعطيات النظرية [18 ، 17 ، 16]. بالنسبة لثوابت الشبكة (a (Å) ، b (Å) و c (Å) ، تشير نتائجنا إلى أن الطور $Pnma$ للمركبات $XZrS_3$ في حالته الأساسية (الأكثر استقراراً)، ويمكن أيضاً ملاحظة أن الحجم V_0 للطورين المعيني القائم ($Pnma$) والمكعب ($Pm-3m$) متزايد على طول التسلسل الذري $Ba \rightarrow Sr \rightarrow Ca$ ، وبهذا الترتيب المتتالي حيث:

($X = Ca, Sr, Ba$) يتوافق هذا الأخير مع التزايد في نصف القطر الذري للذرات X على التوالي أي:
 $r(Ca = 1.64\text{\AA}) < r(Sr = 1.72\text{\AA}) < r(Ba = 1.88\text{\AA})$ [19]، و بالتالي سلوك البيرفسكايت
 مشابه لسلوك المركبات $RbMF_3$ ($M = Sr, Ca, Ba, Mg, Be$) [20]. كما يتضح من الجدول
 (2.III) أن نتائج معامل الانضغاط B للمركب $BaZrS_3$ في الطور المكعب ($Pm3m$) أعطت القيمة
 72.55 (GPa) باستخدام طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل $FP-LAPW$
 و القيمة 69.34 (GPa) باستخدام طريقة الأمواج المستوية والكمون الزائف $PP-PW$ ، وبالمقارنة مع
 قيمة بيلتشي وقال *Bilić and Gale* ($B = 150 \text{ GPa}$) [21] نجد أن نتائجنا أقل بكثير من نتائج
 المرجع [21]، ويرجع ذلك إلى إهمال إلكترونات التكافؤ المشكلة للباريوم Ba في المدارات $5S^2$
 و $5p^6$. بما أن B هو معيار لصلابة المادة، وكلما زادت قيمة B تصبح المادة أكثر صلابة. في حالتنا B
 للمركبات المدروسة $XZrS_3$ مشابهة لترتيب المركبات التالية :

$B(KAlO_3) > B(RbAlO_3) > B(CsAlO_3)$ أي أن الاتجاه التصاعدي للصلابة يزداد للبيرفسكايت
 المدروسة بنفس الترتيب.



الشكل (2.III) تغيرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم لمركبات البيرفسكايت $XZrS_3$

المركبات	الطريقة	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V ₀	B	B'
BaZrS ₃							
Pnma	FP-LAPW	7.0598	9.9813	7.0250	495.0235	73.2240	4.1562
	PP-PW	7.1753	10.0570	7.0534	508.9873	123.4053	-
	Exp [10]	7.0599	9.9813	7.0251	495.0400	-	-
	[12]	7.0400	9.9800	7.0500	-	-	-
	Other [23]	7.0540	7.1550	10.0680	-	-	-
	[23]	7.1120	7.2990	10.1810	-	-	-
	[17]	7.0600	7.1600	10.0400	-	-	-
	[17]	7.0300	7.1200	10.0000	-	-	-
Pm-3m	FP-LAPW	5.0504	-	-	126,5060	72.5519	4.1477
	PP-PW	5.0211	-	-	128.3901	69.3380	
	Exp [12]	4.1920	-	-	-	-	-
	Other [17]	4.1950	-	-	-	-	-
	[22]	4.2420	-	-	-	-	-
	[24]	4.1980	-	-	-	-	-
	[23]	4.2340	-	-	-	-	-
	[23]	4.2070	-	-	-	150[21]	-
CaZrS ₃							
Pnma	FP-LAPW	7.0856	9.6647	6.5588	449.1479	82.4513	4.1716
	PP-PW	7.0719	9.6611	6.5817	449.6771	105.7320	-
	Exp [10]	7.0300	9.5896	6.5366	440.66		
Pm-3m	FP-LAPW	4.9859	-	-	123.9455	75.3506	3.7145
	PP-PW	4.9801	-	-	123,5059	74.4015	
	Exp [14]	4.0200	-	-	-	-	-
	Exp [18]	4.1380		-	-	-	-

	Other [19]	4.0640	177.7000	-	-	-	-
SrZrS ₃							
Pnma	FP-LAPW	7.1474	9.8425	6.8046	478.6919	77.3524	4.1462
	PP-PW	7.1692	9.8362	6.7839	478.3849	101.9356	-
	Exp [10]	7.1085	9.7661	6.7350	467.5600	-	-
	Other [17]	6.7900	7.1600	9.8400	-	-	-
	[17]	6.7500	7.1300	9.7900	-	-	-
Pm-3m	FP-LAPW	5.0163	-	-	126,2265	73.4956	3.9978
	PP-PW	5.0085	-	-	125.6385	71.1959	

الجدول(2.III): ثوابت الشبكة a (Å)، b (Å)، c (Å)، معامل الانضغاط B (GPa) ومشتقته الأولى

B' للبير فسكايت $XZrS_3$ للطورين $Pnma$ و $Pm3m$ مقارنة بالقيم التجريبية والنظرية المتاحة

5.III الخواص الإلكترونية

في فيزياء الحالة الصلبة، عصابات الطاقة تعطي الطاقات الممكنة للإلكترون بالتزامن مع شعاع الموجة k و بشكل عام لا تملك هذه الإلكترونات سوى إمكانية أخذ قيم الطاقة المدرجة في فواصل زمنية معينة والتي يتم فصلها بواسطة "عصابات" الطاقة الممنوعة (الفجوات)، وبالتالي يتم تمثيل هذه العصابات في الفضاء المتبادل وهذا وصف مبسط نظرا للاختلافات في الطاقة E و دالة الموجة k ، والتي تنحصر في منطقة بريلوان ZB الأولى فقط ، وفقاً لاتجاهات التناظر العالي لهذا الفضاء .

بالنسبة للخواص الإلكترونية يتم إجراء الحسابات بطريقتين:

1. الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل $FP-LAPW$ في تقريبات التدرج المعمم :

$$GGA-PBE ، GGA-EV و GGA+U$$

2. الأمواج المستوية والكمون الزائف $PP-PW$ في التقريبات : $GGA-PBE$ ، $GGA-WC$

$GGA-Sol$ لكمونات التبادل و الارتباط.

III. 1.5 النتائج والمناقشة

III. 1.1.5 بنية عصابات الطاقة الإلكترونية

هنا سنقدم ونناقش عصابات الطاقة والكثافة الإجمالية للمركبات $XZrS_3$ مع تحديد الطبيعة الإلكترونية لها، و مساهمة كل إلكترونات المدارات الذرية في المجال الطاقي من -12 إلى 6 إلكترون فولت.

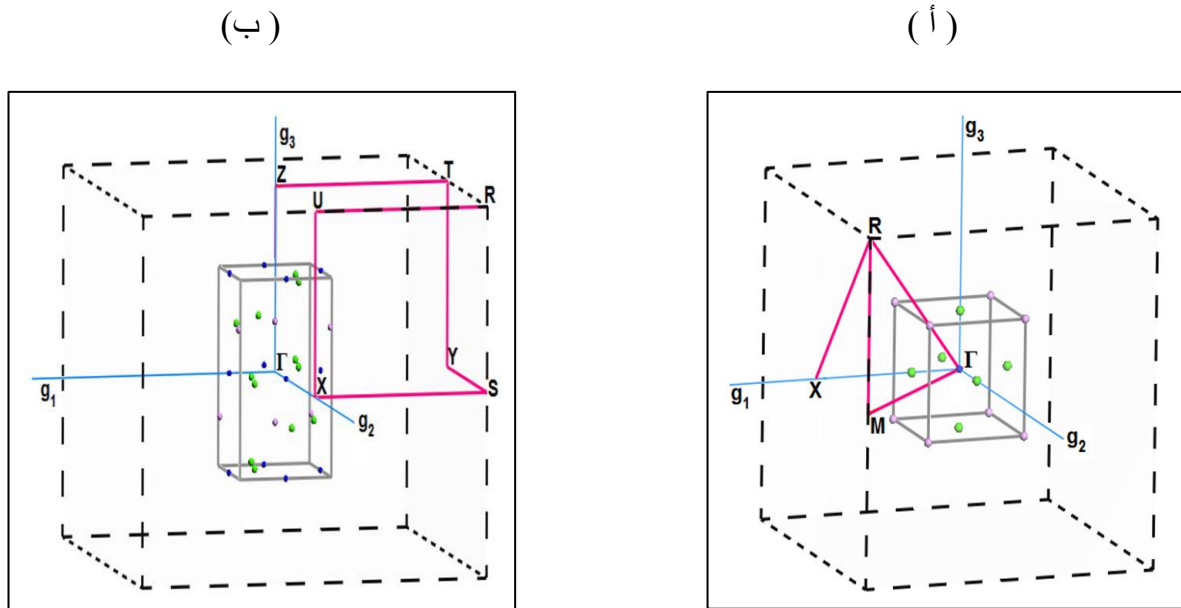
الشكل (3.III) يمثل نقاط التناظر العالي في منطقة بريلوان الأولى للبنيتين وتعطى إحداثياتهما بـ :

(أ)المكعبة : $\Gamma (0\ 0\ 0)$ ، $X (0.5\ 0\ 0)$ ، $M (0.5\ 0.5\ 0)$ ، $R (0.5\ 0.5\ 0.5)$.

(ب)المعينية القائمة: $\Gamma (0\ 0\ 0.5)$ ، $Z (0\ 0\ 0.5)$ ، $T (-0.5\ 0\ 0.5)$ ، $S (-0.5\ 0.5\ 0)$

$Y (-0.5\ 0\ 0)$ ، $R (0\ 0.5\ 0.5)$ ، $X (0\ 0.5\ 0)$ على الترتيب، والمعبّر عنها بالوحدات π / a في

فضاء الشبكة المعكوسة.



الشكل (3.III) تمثيل النقاط عالية التناظر للبنيتين $Pm3m$ (أ) و $Pnma$ (ب) في منطقة بريلوان

الأولى (g_1 ، g_2 و g_3 هي أشعة الشبكة العكسية)

يوضح الشكلان (4.III، 5.III) على التوالي عصابة الطاقة لاتجاهات عالية التناظر في منطقة بريلوان

الأولى المتسقة ذاتيا وكثافة حالات مركبات البيرفسكايت $XZrS_3$ في كل من الطورين المكعب والمعيني

القائم. النتائج المحصل عليها والخاصة ببنية العصب وكثافة الحالات تمت باستخدام طريقة الأمواج

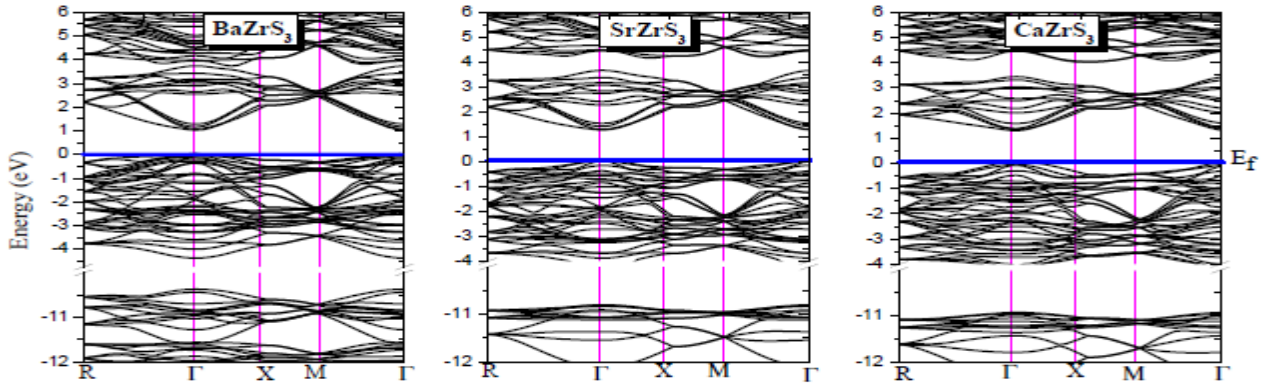
المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل $FP-LAPW$ ، و التي تشبه إلى حد كبير تلك المحسوبة بطريقة الأمواج المستوية والكمون الزائف $PP-PW$ مع اختلاف ضئيل يمكن إهماله اعتمادا على تناظر الشبكة. يتم تنفيذ مسارات التكامل $R-\Gamma-X-M-\Gamma$ وذلك لمعالجة بنية العصابة لكل من الطورين المعنيين، أي المعيني القائم والمكعب.

بالنسبة للطور المعيني القائم ؛ يحدث كلاً من الحد الأقصى لعصابة التكافؤ VBM والحد الأدنى لعصابة النقل CBM عند نقطة التناظر العالي Γ في منطقة بريلوان، وبالتالي المواد المدروسة هي أنصاف نواقل ذات فجوة عصبية مباشرة، وفي ما يتعلق بالطور المكعب يحدث VBM عند النقطة R ويوجد CBM عند النقطة Γ . لذلك فإن المواد المذكورة هي أنصاف نواقل ذات فجوة عصبية غير مباشرة.

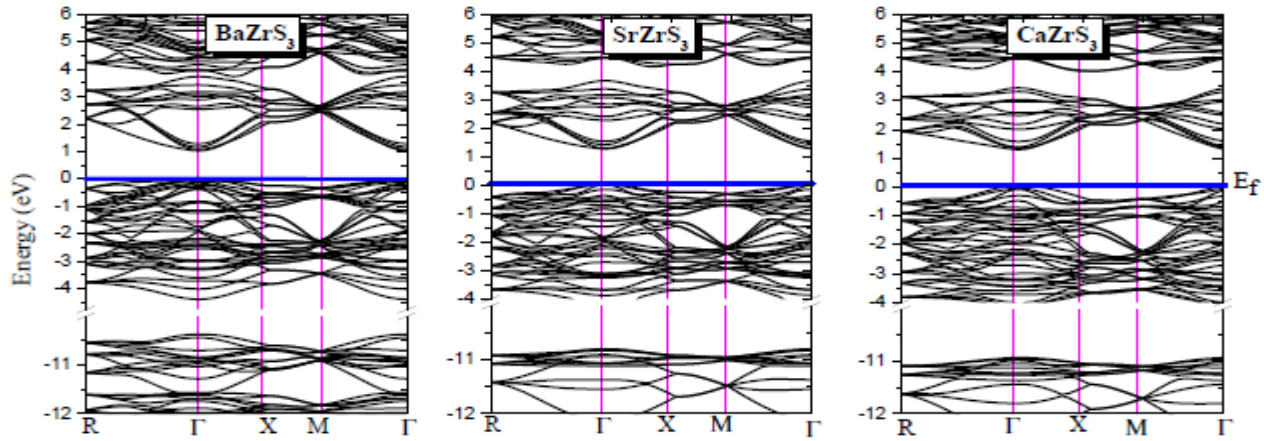
يبدو أن فجوة عصابات الطاقة المحسوبة الواردة في الجدول (3.III) للطور المعيني القائم قد تم تقديرها ومقارنتها بتلك التجريبية البالغة 1.8 [15،21] ، 2.13 [21] و 1.9 eV [21] المُبلغ عنها في المركبات $BaZrS_3$ ، $SrZrS_3$ و $CaZrS_3$ على التوالي.

تجدر الإشارة إلى أنه تم حساب فجوات عصب الطاقة لجميع المركبات المدروسة بشكل أفضل (مقارنة بالتجربة) عند استخدام تقريب $GGA-EV$ ، و التي أعطت قيماً أكبر بكثير من تلك الموجودة في العمل الحالي لمعظم الحالات. مع العلم أن استخدام تقريب $GGA-EV$ يسمح بحساب أفضل لعصابات الطاقة الممنوعة، و يرجع الاختلاف في نتائجنا فيما يتعلق بالتجربة إلى استخدام تقريب التدرج المعمم GGA والذي يُعرف بأنه يقلل من الفجوات في عصب الطاقة فيما يتعلق بالتجربة.

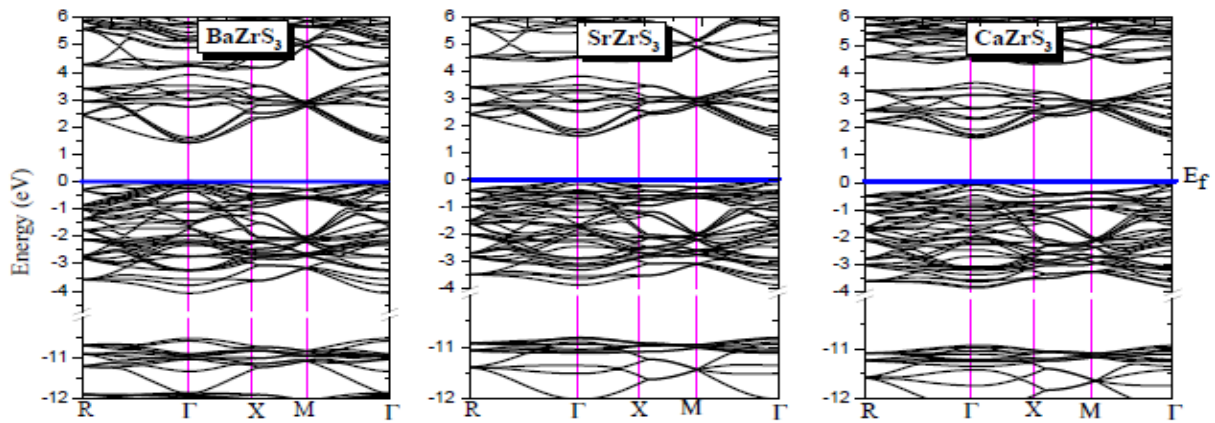
GGA



GGA+U

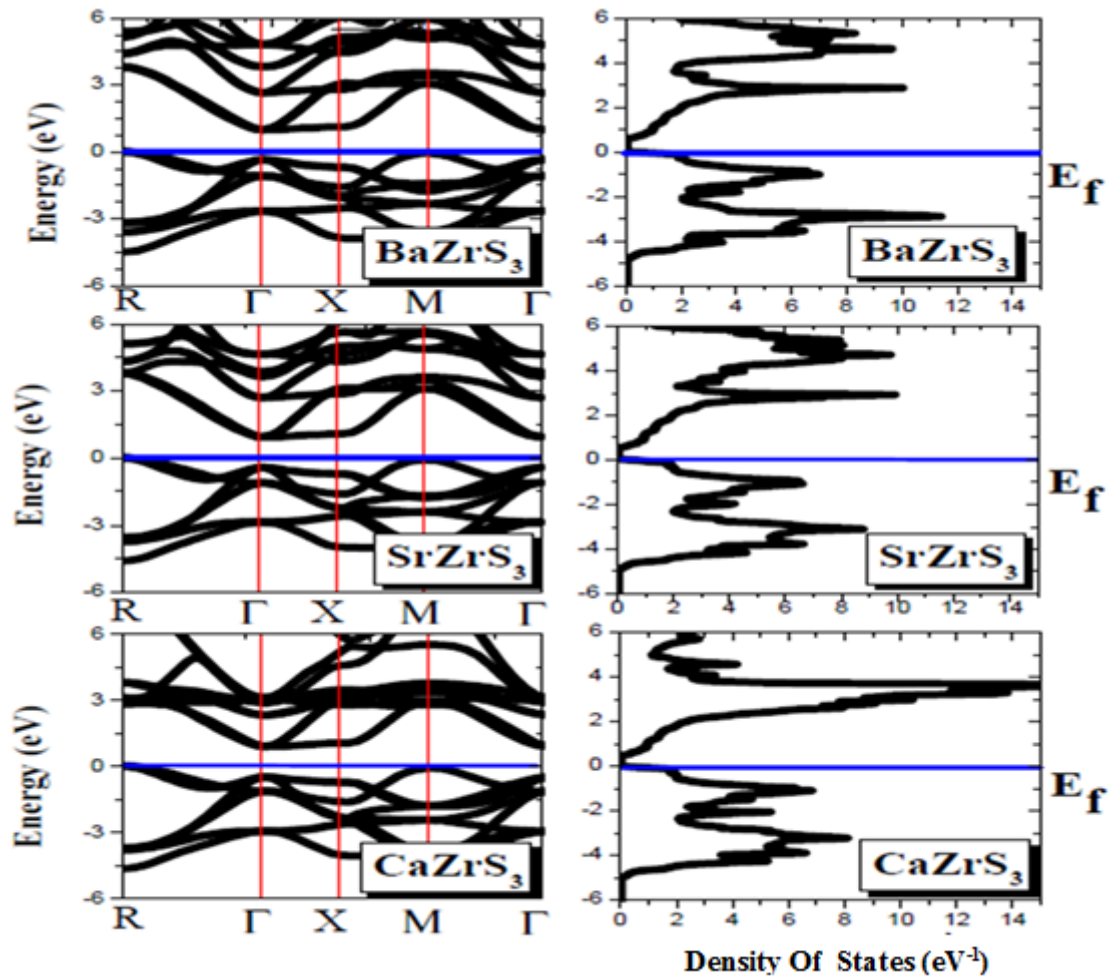


EV-GGA



الشكل (4.III) بنية عصابة الطاقة لاتجاهات عالية التناظر في منطقة بريلوان للطور $Pnma$ لمركبات

البيرفسكايت $XZrS_3$



الشكل (5.III) بنية عصابة الطاقة والكثافة الكلية للبنية $Pm3m$ للبيرفسكايت $XZrS_3$ باستخدام

تقريب $PBE-GGA$

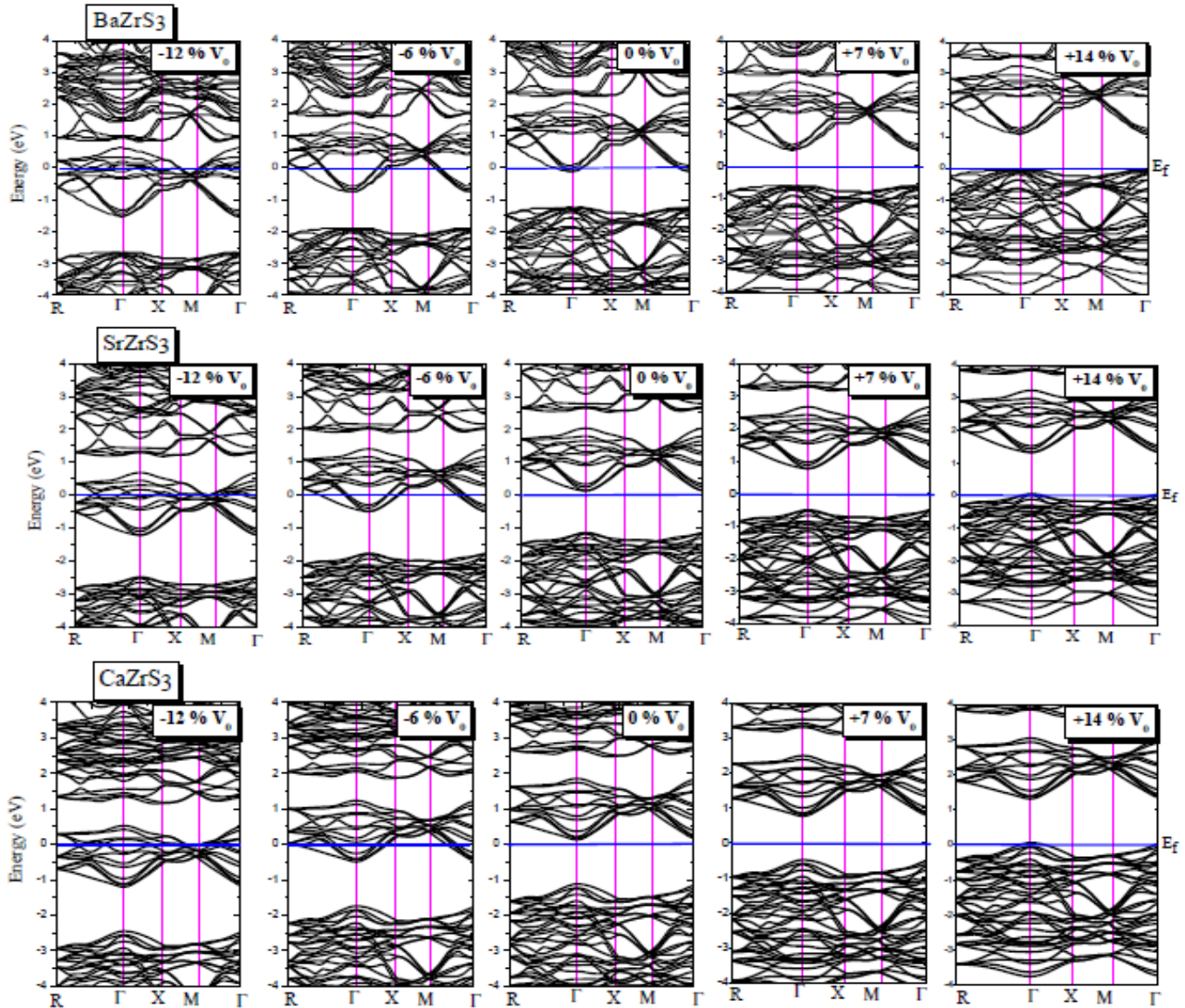
المركبات	هذا العمل بـ (FP-LAPW)			هذا العمل بـ (PP-PW)			Exp	Other
	GGA-PBE	GGA-EV	GGA+ U	GGA-PBE	GGA-Sol	GGA-WC		
BaZrS ₃								
(Pnma)	1.0510	1.4240	1.0630	1.2020	1.1090	1.1170	1.8 [12]	1.02[17]
							1.8 [21]	1.82[14]
								1.7[15]
								2.34[18]
								2.25[19]
(Pm-3m)	0.5530	0.9960	0.5480	0.5540	0.4250	0.5450	-	-
CaZrS ₃								
(Pnma)	1.3110	1.6370	1.3620	1.3030	1.1770	1.1850	1.90[12]	2.48[17]
								2.48[19]
(Pm-3m)	0.4460	0.8990	0.4690	0.4240	0.2880	0.3250	-	-
SrZrS ₃								
(Pnma)	1.2680	1.6170	1.2880	1.2800	1.1510	1.1600	2.13[12]	2.04[21]
								2.50[14]
								2.50[19]
(Pm-3m)	0.4920	0.9750	0.4920	0.4920	0.3830	0.4000	-	-

الجدول (3.III): مجال عصابة الطاقة المحسوبة للطورين *Pnma* و *Pm3m* للبيروفسكايت *XZrS₃*

2.1.5.III تأثير الضغط (الحجم V_0) على بنية عصابة الطاقة

بعد حساب فجوات عصب الطاقة لجميع المركبات المدروسة ، وفي الوقت نفسه تم حساب البنية الإلكترونية مقابل الضغط والمرسومة في الشكل (6.III). يلاحظ التغير الواضح لموضع مستوى فيرمي من جهة ، و من جهة أخرى انحفاظ طبيعة أنصاف النواقل لكل بنية في مجال تغير الضغط من

0 % إلى + 14 %.

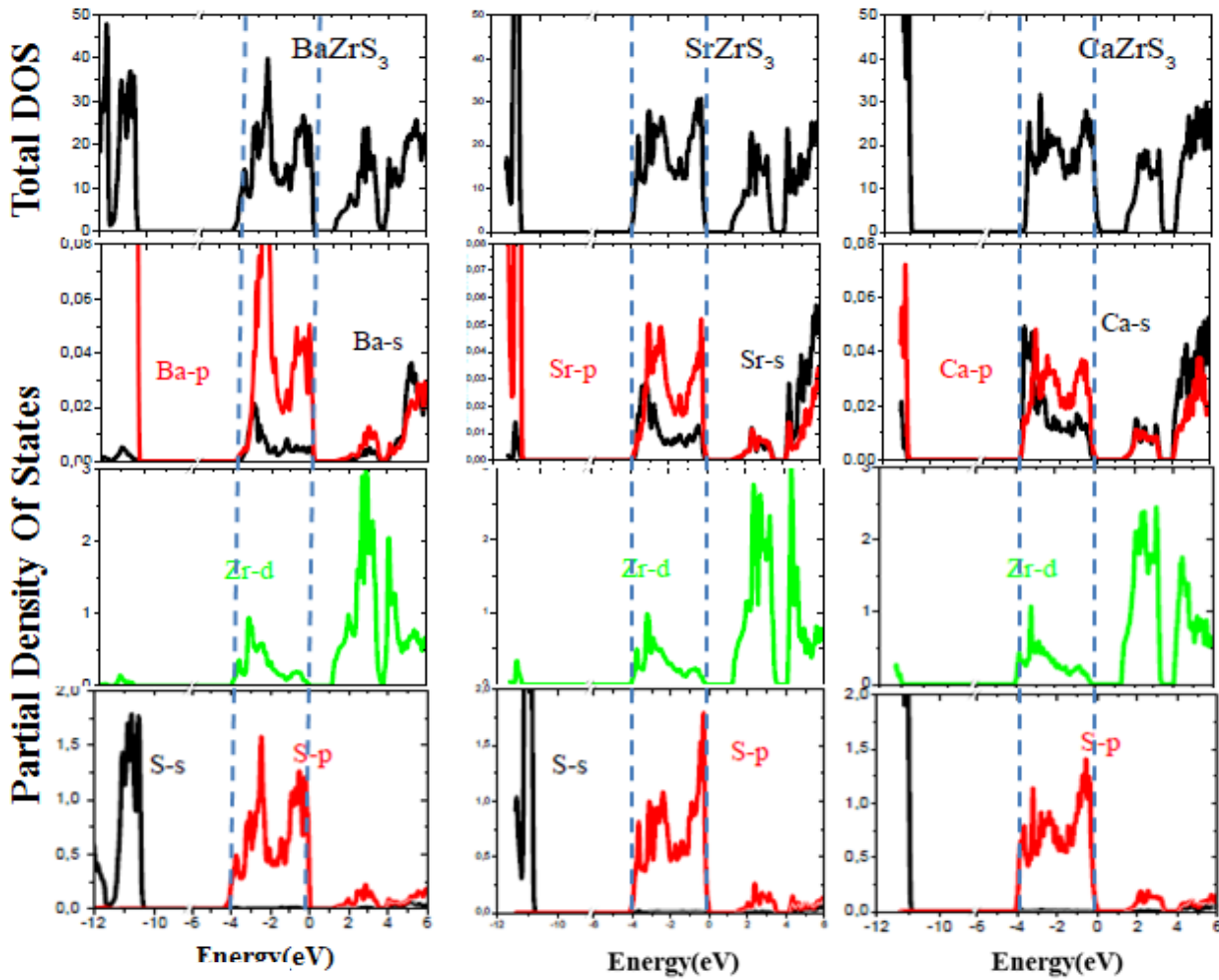


الشكل (6.III) تأثير الضغط على بنية عصابة الطاقة المحسوبة في البنية $Pnma$ باستخدام تقريب

$PBE-GGA$ لمركبات البيرفسكايت $XZrS_3$

3.1.5.III كثافة الحالات الكلية و الجزئية PDOS / TDOS

تم توضيح طبيعة بنية عصابة الطاقة الإلكترونية من خلال حساب الكثافة الكلية والجزئية للحالة DOS الخاصة بالمركبات $BaZrS_3$ ، $SrZrS_3$ و $CaZrS_3$ لمجال تغير الطاقة بين -12 و 6 eV. الشكل (7.III). يلاحظ من الشكل (7.III) أن الخصائص العامة لـ DOS لجميع المركبات متشابهة من حيث الطاقات المنخفضة. ففي الحالات القلبية تعود المساهمة الرئيسية إلى التهجين على المدارات الإلكترونية المختلطة $X-p$ و $S-s$. أما عصابات التكافؤ فتتواجد في المجال (من -4 إلى 0 eV) لعصب الطاقة حيث تكون الحالات المختلطة $S-p$ و $X-p$ هي السائدة، ويلاحظ أن عصابة النقل أكبر من مستوى فيرمي (0 إلى 6 eV) الذي يتكون بشكل أساسي من الحالات $X-s$ و $Zr-d$.



الشكل (7.III) كثافة الحالات الكلية والجزئية للبنية $Pnma$ باستخدام تقريب $PBE-GGA$

لمركبات البيرفسكايت $XZrS_3$

6.III الخواص الترموديناميكية

يسمح تحديد الخواص الديناميكية الحرارية من ناحية التقدم على فهم وتوقع سلوكيات المواد الحالية أو الجديدة (الثبات الكيميائي، الحراري، والسلوك الميكانيكي، المراحل والبنى المجهرية ...) ومن ناحية أخرى توفير البيانات الأساسية لتحسين عمليات حفظ المواد، وتحليل سلوكها المستقبلي في بيئتها.

تم فحص الخواص الديناميكية الحرارية لمركبات البيرفسكايت $XZrS_3$ تحت ضغط عالٍ وفي درجات حرارة عالية. لذلك طبقنا التقريب شبه التوافقي لديباي $Debye$. بدأنا بحساب الطاقة الكلية كدالة لحجم الخلية الأولية ($E-V$) عند السكون، وبعد ذلك يتم ضبط البيانات التي تم الحصول عليها باستخدام معادلة الحالة EOS ، وهذا من أجل الحصول على الثوابت البنيوية عند الضغط ودرجة الحرارة الصفريتين واستنتاج الخصائص العيانية كدالة للضغط ودرجة الحرارة باستخدام العلاقات الديناميكية الحرارية القياسية.

1.6.III النتائج والمناقشة

لدراسة الخصائص الديناميكية الحرارية لمركبات البيرفسكايت $XZrS_3$ ، تم تطبيق نموذج ديبيي شبه التوافقي [25]. في هذا النموذج، يتم التعبير عن دالة جيبس غير المتوازنة $G^*(V, P, T)$ على النحو التالي:

$$G^*(V, P, T) = E(V) + P_V + A_{vib}[\theta(V), T] \quad (4.III)$$

حيث $E(V)$ هي إجمالي الطاقة لكل خلية أولية، P_V هي حالة الضغط الهيدروستاتيكي الثابت، $\theta(V)$ درجة حرارة ديبيي، و A_{vib} هو مصطلح اهتزازي يمكن كتابته باستخدام نموذج ديبيي الخاص بكثافة حالات الفونون $phonon$ كـ [26] بـ :

$$A_{vib}(\theta, T) = nkT \left[\frac{9\theta}{8T} + 3\ln(1 - e^{-\theta/T}) - D(\theta/T) \right] \quad (5.III)$$

حيث n هو عدد ذرات الخلية الأولية، $D(\theta/T)$ هو تكامل ديبيي للحصول على مادة صلبة الخواص

وتعطى ك [27].

$$\theta_D = \hbar [6\pi^2 V^{1/2} n]^{1/3} f(\rho) \sqrt{\frac{B_S}{M k_B^2}} \quad (6.III)$$

حيث M هي الكتلة المولية لكل خلية أولية، و B_S معامل الكتلة الأديباتيكي. يتم تقريب هذا الأخير من الانضغاطية الساكنة ك [26]:

$$B_S \cong B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad (7.III)$$

$f(\rho)$ في العلاقة (6.III) ورد في المراجع [27 ، 28]. معامل بواسون ν يأخذ القيمة 0.25 [29]. كذلك دالة جيبس خارج التوازن $G^*(V, P, T)$ بدلالة (V, P, T) تم تصغيرها بدلالة الحجم V كما يلي:

$$\left[\frac{\partial G^*(V, P, T)}{\partial V} \right]_{P, T} = 0 \quad (8.III)$$

عند حل المعادلة (8.III) يمكن الحصول على معادلة الحالة الحرارية للدوال $V(P, T), (EOS)$. تعطى السعة الحرارية C_V ، ومعامل التمدد الحراري α بواسطة [30 ، 31] كالاتي:

$$C_V = 3nk \left[4D \left(\frac{\theta}{T} \right) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right] \quad (9.III)$$

$$S = nk \left[4D \left(\frac{\theta}{T} \right) - 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) \right] \quad (10.III)$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_V}{B_T V} \quad (11.III)$$

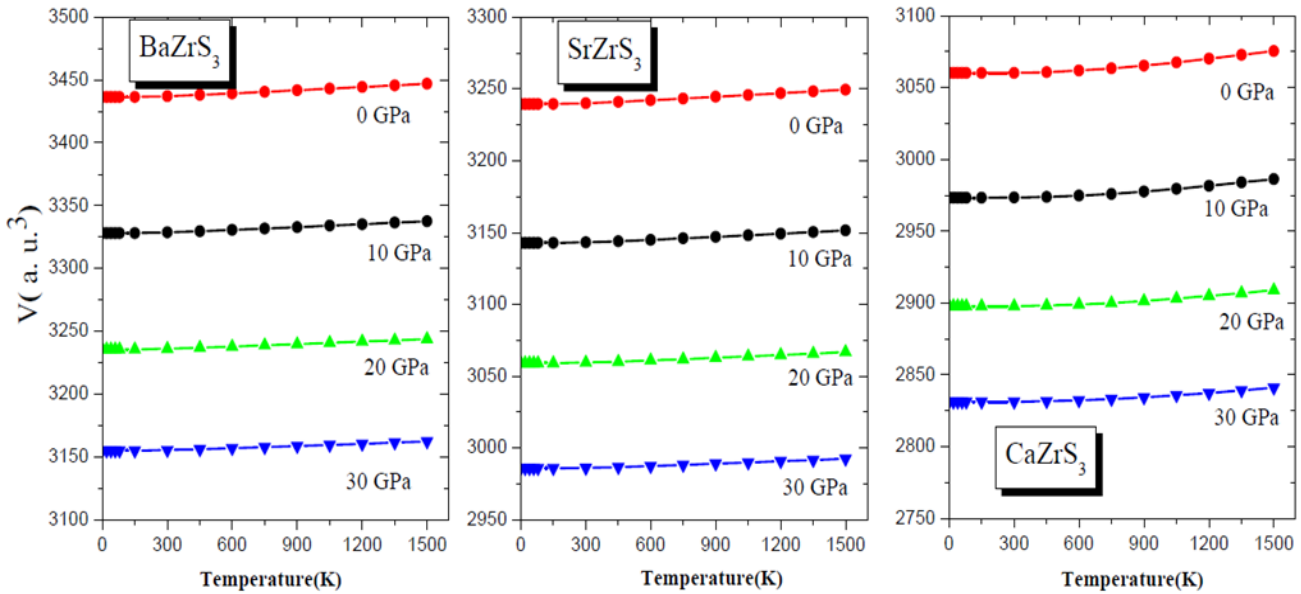
حيث γ هو ثابت قرينزن *Grüneisen* المعروف على النحو التالي:

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V} \quad (12.III)$$

يتيح النموذج شبه التوافقي لديباي حساب الكميات الديناميكية الحرارية في جميع درجات الحرارة والضغوط للمركبات $XZrS_3$. من البيانات $E-V$ التي تم الحصول عليها لما $T = 0$ و $P = 0$ يتم حساب التباين الثابت في الشبكة، معامل الانضغاطية B ، السعة الحرارية C_V ، درجة حرارة $Debye$ θ_D ومعامل التمدد الحراري α كدالة للضغط في المجال من 0 إلى 30 GPa، ودرجات الحرارة من 0 إلى 1500 K. تظهر نتائجنا أن التأثيرات الخارجية مثل درجة الحرارة والضغط فعالة جدًا، ويمكن التحكم في بعض الخواص الحركية للمركبات $SrZrS_3$ ، $CaZrS_3$ ، $BaZrS_3$ [32].

1.1.6.III تغيرات الحجم بدلالة درجة الحرارة

يوضح الشكل (8.III) الرسوم البيانية لحجم وحدة الخلية (V) عند ضغوط مختلفة بدلالة درجات حرارة مختلفة (0، 300، 600، 900، 1200، 1500 K) عند ضغط ثابت لمركبات البيرفسكايت $BaZrS_3$ ، $CaZrS_3$ و $SrZrS_3$. يلاحظ من ناحية أنه عند ضغط معين. يزداد ثابت الشبكة خطياً و ببطيء بزيادة درجة الحرارة، ومن ناحية أخرى عند درجة حرارة معينة يتناقص ثابت الشبكة مع زيادة الضغط. في هذا العمل نجد أن الحجم المحسوبة للمركبات $BaZrS_3$ ، $SrZrS_3$ و $CaZrS_3$ عند الضغط صفر ودرجة حرارة الغرفة ($T = 300K$) هي على التوالي 509.31، 480.18 و 453.47 $\text{\AA}^3$.

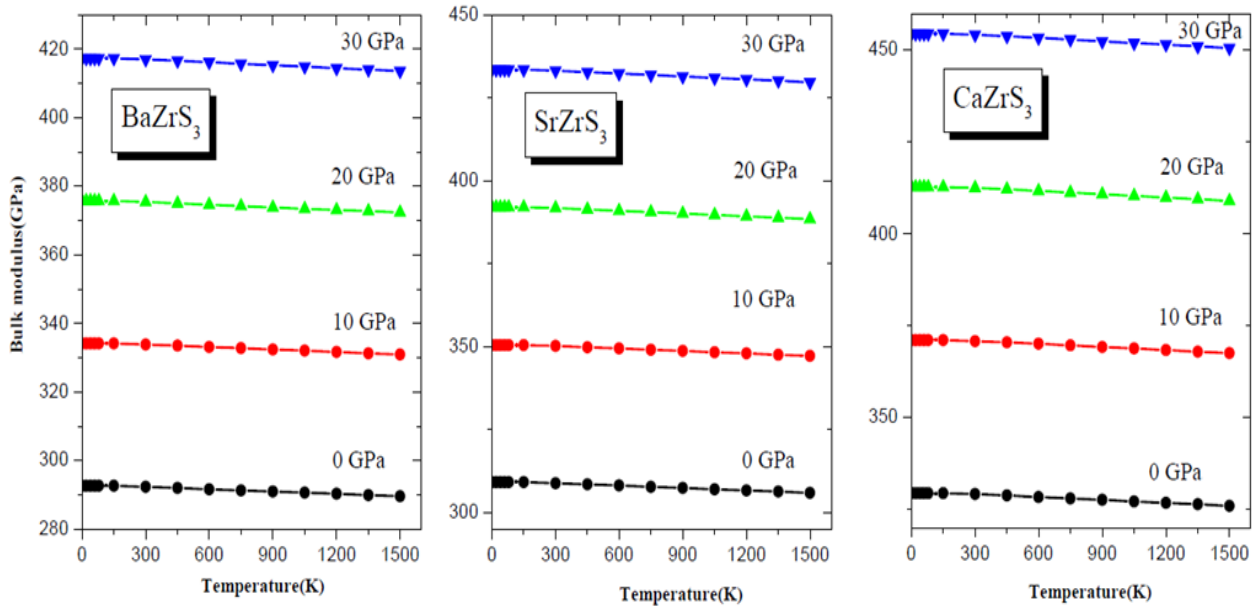


الشكل (8.III) تغيرات الحجم بدلالة درجة الحرارة عند ضغوط مختلفة لمركبات البيرفسكايت $XZrS_3$

2.1.6.III تغيرات معامل الانضغاط B بدلالة درجة الحرارة

يوضح الشكل (9.III) تطور معامل الانضغاط (الكثلة) $Bulk modulus$ كدالة لدرجة الحرارة عند ضغوط مختلفة، محصورة بين 0 و 30 GPa. نلاحظ أن معامل الانضغاط B يتغير تقريباً بشكل خطي مع درجة الحرارة لجميع الضغوط المأخوذة، حيث تنخفض الرتبة ببطيء شديد عند زيادة درجة الحرارة ($T > 100 K$)، و في درجة الحرارة المنخفضة ($T \leq 100 K$) و عند ضغط معين يبقى B ثابت.

أعطت حساباتنا لمعامل الانضغاط B عند الشروط ($P=0, T=300K$) قيمًا 292.33 ، 308.86 و 329.16 GPa للمركبات $BaZrS_3$ و $SrZrS_3$ و $CaZrS_3$ على التوالي.



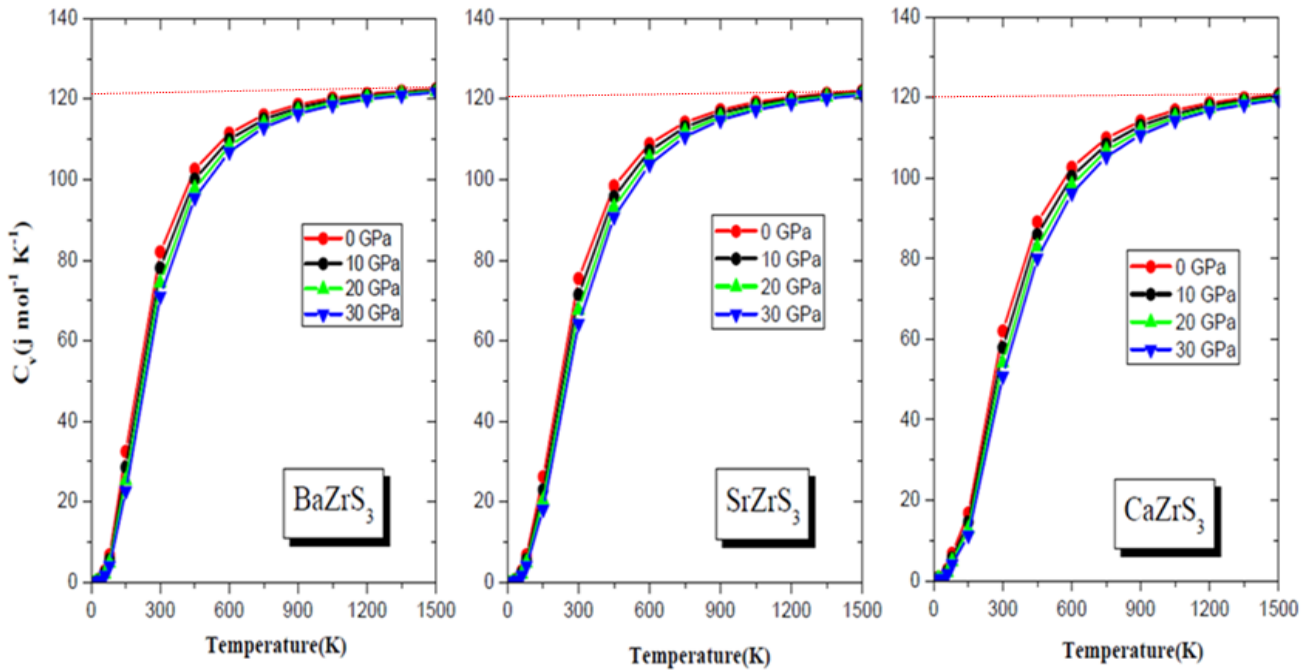
الشكل (9.III) تغيرات معامل الانضغاط B بدلالة درجة الحرارة عند ضغوط مختلفة لمركبات

البيرفسكايت $XZrS_3$

3.1.6.III تغيرات السعة الحرارية C_V بدلالة درجة الحرارة

يوضح الشكل (10.III) تطور السعة الحرارية C_V عند حجم ثابت كدالة لدرجة الحرارة عند ضغوط مختلفة محصورة بين 0 و 30 GPa لمركبات البيرفسكايت $BaZrS_3$ ، $SrZrS_3$ و $CaZrS_3$. يظهر جلياً أن السلوك سريع في درجات الحرارة المنخفضة، ولكنه يصبح بطيئاً في درجات الحرارة المرتفعة. حيث في درجات الحرارة الأقل من 900 K تزداد السعة الحرارية C_V بسرعة كبيرة مع تزايد

درجة الحرارة ، أي تخضع للقانون $C_V \sim T^3$ ، المبرهن تجريبيا عند درجات الحرارة المنخفضة ثم تتباطأ سرعتها تدريجيا في درجات الحرارة العالية، وتقترب السعة الحرارية من القيم 120.92، 121.94 و 120.17 $J.mol^{-1} K^{-1}$ للمركبات $BaZrS_3$ ، $SrZrS_3$ و $CaZrS_3$ على الترتيب، وهذا السلوك معروف في جميع المواد الصلبة. كما يتضح أن هذا المتغير يعتمد على الضغط أي تزداد السعة الحرارية بتناقص الضغط، و عند الضغط المعلوم و درجة الحرارة 300 K تأخذ السعة الحرارية القيم 81.98، 75.38 و 61.98 $J.mol^{-1} K^{-1}$ للمركبات $BaZrS_3$ ، $SrZrS_3$ و $CaZrS_3$ على التوالي.



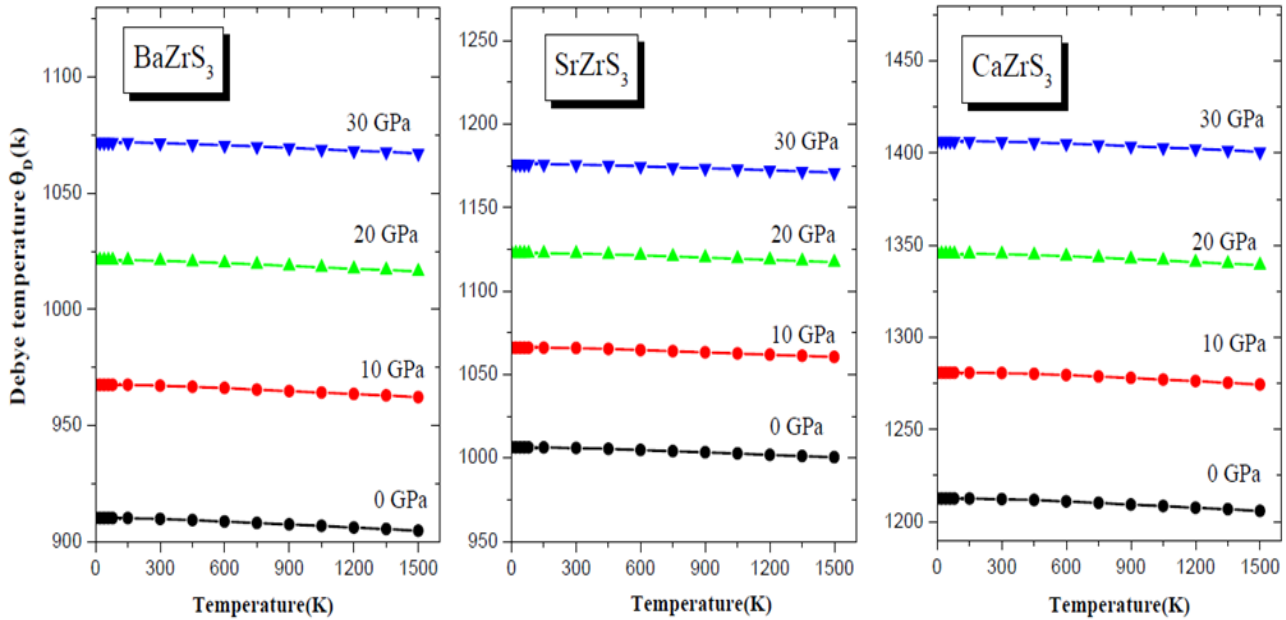
الشكل (10.III) تغيرات السعة الحرارية C_V بدلالة درجة الحرارة عند ضغوط مختلفة لمركبات

البيرفسكايت $XZrS_3$

4.1.6.III تغيرات درجة حرارة ديبياي (θ_D) بدلالة درجة الحرارة

من أجل عكس درجة الحرارة المعتمدة على الحجم، يتم حساب درجة حرارة ديبياي باستخدام تقريبيه الشبه توافقي. يوضح الشكل (11.III) تغيرات درجة حرارة ديبياي (θ_D) بدلالة درجة الحرارة عند ضغوط

مختلفة محصورة بين 0 و 30 GPa للمركبات $BaZrS_3$ ، $SrZrS_3$ و $CaZrS_3$ على الترتيب. يُلاحظ أن درجة حرارة ديباي لجميع المركبات المدروسة تعلقها ضعيفاً بدرجات الحرارة الأقل من 100 K (ثابتة)، ثم تتناقص تدريجياً وببطيء عند درجات الحرارة العالية، وعند درجة حرارة ثابتة تزيد (θ_D) بزيادة الضغط المطبق، و تعطى قيم درجة حرارة ديباي (θ_D) للمركبات المعنية عند درجة الحرارة 300K و الضغط المعلوم (0 GPa) مساوية إلى 905، 1007.14 و 1212.5 K على الترتيب، ومن جهة أخرى تنخفض درجة حرارة ديباي مع زيادة العدد الذري لـ X حيث ($X = Ba, Sr, Ca$) بهذا الترتيب.



الشكل (11.III) تغيرات درجة حرارة ديباي (θ_D) بدلالة درجة الحرارة عند ضغوط مختلفة لمركبات

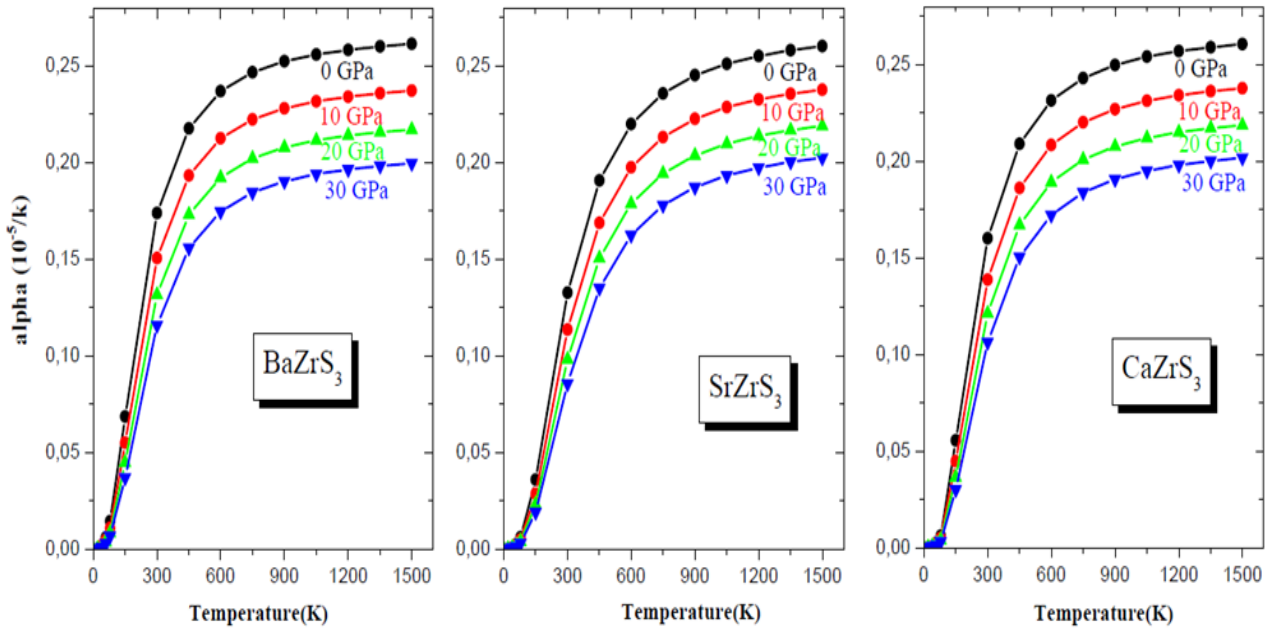
البيرفسكايت $XZrS_3$

5.1.6.III تغيرات معامل التمدد الحراري α بدلالة درجة الحرارة

الشكل (12.III) يوضح تغيرات معامل التمدد الحراري α بدلالة درجة الحرارة لمركبات البيرفسكايت $XZrS_3$ عند ضغوط مختلفة تتراوح بين 0 و 30 GPa. من الواضح أن معامل التمدد الحراري α يزداد بسرعة كبيرة إلى غاية درجة حرارة أقل من 600 K، ثم تتباطأ سرعته عند درجات الحرارة العالية

ويزداد بانخفاض الضغط عند درجة الحرارة الثابتة، بينما تظل القيمة α تقريبا ثابتة عند درجات الحرارة العالية ($T > 1500 \text{ K}$) أي أن تعلق α ضعيفا، وعند الشروط :

($T = 300 \text{ K}$ و $P = 0 \text{ GPa}$) تكون قيم معامل التمدد الحراري α للمركبات BaZrS_3 و SrZrS_3 و CaZrS_3 مساوية إلى 0.16×10^{-5} ، 0.13×10^{-5} و $0.17 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$ على التوالي.



الشكل (12.III) تغيرات معامل التمدد الحراري α بدلالة درجة الحرارة عند ضغوط مختلفة لمركبات

البيرفسكايت XZrS_3

المراجع

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz " An Augmented Plane Wave +Local orbitals program for calculating crystal properties " .ISBN 3-9501031-1-2 (2001).
- [2] J. P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof. Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [3] E. Engel, S. H. Vosko, Phys. B 47 (1993) 1316.
- [4] C. Loschen, J. Carrasco, K. M. Neyman and F. Illas, Phys. B 75 (2007) 035115.
- [5] D. Vanderbilt, Phys. B 41 (1990) 7892.
- [6] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke, Phys. 100 (2008) 136406.
- [7] Z. Wu, R. E. Cohen, Phys. Rev. B 73 (2006) 235116.
- [8] M. D. Segall, P. J. D. Lindan, M. J. Probert, C. J. Pickard, P. J. Hasnip, S. J. Clark, M. C. Payne, J. Phys: Condens. Matter 14 (2002) 2717.
- [9] T. H. Fischer, J. Almlof, J. Phys. Chem. 96 (1992) 9768.
- [10] R. Lelieveld and D. J. W. Ijdo, ActaCryst. B 36 (1980) 2223-2226.
- [11] F. D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 (1944) 382-4.
- [12] S. Perera, H. Hui, C. Zhao, H. Xue, F. Sun, C. D. N. Gross, C. Milleville, X. Xu, D. F. Watson, B. Weinstein, Y. Y. Sun, S. Zhang, H. Zeng, Nano Energy. Vol 22 (2016) 129-135.
- [13] W. Pies and A. Weiss, Acta Crystallographica, Section A Foundations of Crystallography. Vol 7 (1975) 271-272.

- [14] R. Wyckoff, R. E .Krieger, Vol 1 (1982) 467.
- [15] A. Lopez , R. Alonso, M. Falabella, G. Echeverría , Vol 396 (2010) 37-48.
- [16] A. Swarnkar, W. J. Mir, R. Chakraborty, M. Jagadeeswararao, T. Sheikh, and A. Nag, Chem. M 31 (2019) 565-575.
- [17] J. M. Polfus,T. Norby and R. Bredeesen, J. Phys. Chem. C 119 (2015) 23875-23882
- [18] M. Brik, C-G. Ma and V. Krasnenko, j. Surf. Sci. Vol 608 (2013) 146-153.
- [19] R. L. Moreira, A. Dias, J. Phys. Chem. Solids 68 (2007) 1617.
- [20] Sandeep, D. P. Rai, A. Shankar, M. P. Ghimire, R. Khenata, S. Bin Omran, S.V. Syrotyuk, R. K. Thapa, Vol 192 (2017) 282-290.
- [21] A. Bilić and J. D. Gale, Phys. Rev. B 79 (2009) 174107.
- [22] R. A. Evarestov, Phys. Rev. B 83 (2011) 014105.
- [23] W.wei Meng, B. Saparov, F. Hong, J. Wang, D. B. Mitzi and Y. Y. Chem, M. 28 (2016) 821-829.
- [24] T. S. Bjørheim, M. Arrigoni, D. Gryaznov, E. Kotomin and J. chem, Phys. Chem. Phys 17 (2015) 20765-74.
- [25] M. A. Blanco, E. Francisco,V. Luaña, C. Phys. Commun.158 (2004) 7.
- [26] M. A. Blanco, A. M. Pendás, E. Francisco, J. M. Recio and R. Franco, Journal of Molecular Structure : (THEOCHEM) 368 (1996) 245.
- [27] M. Flãrez, J. M. Recio, E. Francisco, M. A. Blanco, A. M. Pendás, Phys. Rev. B 66 (2002) 144112.

- [28] E. Francisco, J. M. Recio, M. A. Blanco, A. M. Pendás, and A. Costales, J. Phys. Chem. A 102 (1998) 1595-1601.
- [29] E. Francisco, M. A. Blanco, G. Sanjurjo, Phys. Rev. B 63 (2001) 94107.
- [30] J. P. Poirier, Cambridge University Press, Oxford (2000) 39.
- [31] R. Hill, Proc. Phys. Soc. Vol 65 (1952) 349-354.
- [32] M. Oumertem, D. Maouche, S. Berri, N. Bouarissa, D. P. Rai, R. Khenata, M. Ibrir. J. of Computations. E.Vol 13 (2019) 1569-8025.

خلاصة عامة

في هذا العمل تمت دراسة الخواص البنيوية والإلكترونية للبيرفسكايت ZrS_3 (Ba ، Ca ، Sr) في الطورين المعيني القائم والمكعب، باستخدام طريقتي الأمواج المستوية والكمون الزائف $PP-PW$ المدمجة في برنامج $CASTEP$ و الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل $FP-LAPW$ المدمجة في برنامج $WIEN2k$ ، في الإطار العام لنظرية دالية الكثافة DFT وهذا في التقريبات المختلفة للتردد المعمم ، لمعالجة كمون التبادل والارتباط من أجل حساب الخواص البنيوية والإلكترونية. تم أيضا دراسة و مناقشة الخصائص الترموديناميكية للمركبات المدروسة باستخدام النموذج شبه الهرموني لديباي ($Quasi - harmonic Debye model$) المدمج في برنامج جيبس $Gibbs$ ، وتم تلخيص نتائج عملنا في النقاط التالية:

1. الخواص البنيوية

- بينت الدراسة أن القيم المحسوبة لثوابت الشبكة a (Å) ، b (Å) ، c (Å) متوافقة مع النتائج النظرية و التجريبية المتاحة خاصة منها التجريبية.
- أظهرت النتائج أن الطور المعيني القائم $Pnma$ للمركب $BaZrS_3$ هو الأكثر استقرارا.
- بعد تحديد معامل الانضغاط B للمركب $BaZrS_3$ بالطريقتين السابقتين نجد أن نتائجنا أقل بكثير من القيمة التجريبية و يرجع ذلك إلى إهمال إلكترونات التكافؤ المشكلة للباريوم Ba على مستوى المدارات $5S^2$ و $5P^6$.

2. الخواص الإلكترونية

- النتائج المحصل عليها والخاصة ببنية العصب وكثافة الحالات تمت باستخدام طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل $FP-LAPW$ و التي تشبه إلى حد كبير تلك المحسوبة بطريقة الأمواج المستوية والكمون الزائف $PP-PW$ مع اختلاف ضئيل يمكن إهماله اعتمادا على تناظر الشبكة.
- تمت العمليات الحسابية باستخدام دوال الكثافة المختلفة ضمن تقريب التدرج المعمم، و أظهرت

أن بنية العصب الإلكتروني للمواد المدروسة هي أنصاف نواقل ذات فجوات عصبية غير مباشرة ($\Gamma-R$) في الطور المكعب ، في حين أنها تشكل فجوات عصبية مباشرة ($\Gamma-F$) في الطور المعيني القائم.

- بينت نتائج الحسابات أن طبيعة المركبات $BaZrS_3$ و $SrZrS_3$ هي أنصاف نواقل مستقرة عند تغير الحجم V_0 من 0 إلى + 14 %.

- كثافة الحالات الكلية للمركبات السابقة تمتاز بوجود عصابات تكافؤ (VB valence band) للطور المعيني القائم في التقريب $PBE-GGA$ و المجال الطاقى -4، 0 eV إلى مستوي فارمى E_f و تكون المساهمة الرئيسية في التهجين على المدارات الإلكترونية $X-p$ و $S-s$ و أن هذه العصابات سائدة في المدارات المختلطة $S-p$ و $X-p$ ، أما عصابة النقل (CB conduction band) أكبر من مستوى فيرمى تكون المساهمة كبيرة على المدارات الإلكترونية $s-X$ و $Zr-d$.

3. الخواص الترموديناميكية

باستخدام النموذج شبه التوافقي لديباي تمت دراسة الخصائص الترموديناميكية و أعطت النتائج الآتية :

- يزداد ثابت الشبكة بزيادة درجة الحرارة عند ضغط معين، وعند درجة حرارة معينة يتناقص ثابت الشبكة مع زيادة الضغط.

- يتغير معامل الانضغاط B تقريباً بشكل خطي مع درجة الحرارة لجميع الضغوط المأخوذة حيث تنخفض الرتبة ببطيء عند زيادة درجة الحرارة من أجل $T > 100 K$ ، ويزداد بزيادة الضغط.

- تزداد السعة الحرارية C_v مع زيادة درجة الحرارة و سلوكها يكون سريعاً في درجة الحرارة المنخفضة و يصبح بطيئاً في درجة الحرارة العالية، وبتغير الضغط يتميز سلوك السعة الحرارية لجميع المركبات المدروسة بخصائص مماثلة على مدى واسع من درجات الحرارة؛ أي تزداد السعة الحرارية بانخفاض الضغط.

- تنقص درجة حرارة ديبياي θ_D ببطيء في درجات الحرارة العالية، وفي درجة حرارة ثابتة تزيد بزيادة الضغط المطبق، وتنخفض درجة حرارة ديبياي مع زيادة العدد الذري X وتكون مستقلة عن درجة الحرارة لما $T < 100 K$.
- معامل التمدد الحراري α يزداد بسرعة كبيرة إلى غاية درجة حرارة أقل من $600 K$ ، ثم تتباطأ سرعته تدريجياً في درجات الحرارة العالية، بينما تظل القيمة α ثابتة تقريباً عند درجات الحرارة المرتفعة ($T > 1500 K$)، و يزداد α بانخفاض الضغط عند درجة الحرارة الثابتة.

الملحق

الاختصارات المستخدمة:

الفرنسية	الانجليزية	العربية	الرمز
Onde plane augmentée linéarisée à plein potentiel	<i>Full Potential- Linearized Augmented plane Wave</i>	الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل	FP-LAPW
Onde plane PseudoPotential	<i>PseudoPotential- plane Wave</i>	الأمواج المستوية والكمون الزائف	PP-PW
Théorie de la fonctionnelle de la densité	<i>Density Functional Theory</i>	نظرية دالية الكثافة	DFT
théorie fonctionnelle de la densité d'ensemble	<i>Ensemble Density Functional Theory</i>	نظرية دالية الكثافة المجمعة	EDFT
Approximation de la densité locale	<i>Local Density Approximation</i>	تقريب كثافة الموضع	LDA
Approximation de la densité de spin locale	<i>Local Spin Density Approximation</i>	تقريب كثافة الدوران (السبين) الموضعية	LSDA
Approximation du gradient généralisé	<i>Generalized Gradient Approximation</i>	تقريب التدرج المعمم	GGA
Onde plane	<i>Plane Wave</i>	الأمواج المستوية	PW
Onde plane augmentée	<i>Augmented Plane Wave</i>	الأمواج المستوية المتزايدة	APW
Onde plane augmentée linéarisée	<i>Linearized Augmented plane Wave</i>	الأمواج المستوية المتزايدة خطيا	LAPW
Pseudopotentiel	<i>Pseudo-Potential</i>	الكمون الزائف (الكاذب)	PP
Pseudopotentiels ultrasoft	<i>UltraSoft PseudoPotential</i>	الكمون الزائف اللين جدا	US-PP
Conditions limites périodiques	<i>Period Border Condition</i>	الشروط الحدية الدورية	PBC
Zone de Brillouin	<i>Brillouin Zone</i>	منطقة بريلوان	ZB
Densité d'états	<i>Density Of States</i>	كثافة الحالات	DOS
Densité d'états totale/partielle	<i>Total/Partial Density Of States</i>	كثافة الحالات الكلية/الجزئية	TDOS/ PDOS
Energie d'échange-corrélation	<i>Exchange-Correlation energy</i>	طاقة التبادل و الارتباط	E_{xc}
Equation d'état	<i>Equation Of State</i>	معادلة الحالة	EOS
Champ auto-cohérent	<i>Self Consistent Field</i>	مجال المتسق الذاتي	SCF
ondes planes Orthogonalisées	<i>Orthogonalized Plane Waves</i>	الأمواج المستوية المتعامدة	OPW
Mélange de densité	<i>Density Mixing</i>	خلط الكثافة	DM
toutes électrons	<i>All Electrons</i>	جميع الإلكترونات	EA
bande de valence maximum	<i>Valence Band Maximum</i>	الحد الأقصى لعصب التكافؤ	VBM
bande de conduction minimum	<i>Conduction Band Minimum</i>	الحد الأدنى لعصب النقل	CBM

الملخص

قمنا في هذا العمل بدراسة نظرية للمركبات المعرفة باسم البيروفسكايت " *perovskites* " $BaZrS_3$ ، $SrZrS_3$ و $CaZrS_3$ للطورين المكعب و المعيني القائم باستعمال طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا (*FP-LAPW*) المدمجة في برنامج *WIEN2k* ، وطريقة الأمواج المستوية والكمون الزائف (*PP-PW*) المدمجة في برنامج *CASTEP* و ذلك في إطار نظرية دالية الكثافة (*DFT*) ، باستعمال التقريبات المختلفة للتدرج المعمم *GGA* بهدف التحقق من الوسائط الفيزيائية كثابت التوازن، معامل الانضغاط ، كثافة الحالات، بنية العصابات ...
تم حساب الخصائص الترموديناميكية باستخدام النموذج شبه التوافقي لديباي المدمج في برنامج جيبس، وتحديد حجم الخلية الأولية، معامل الانضغاط B ، درجة حرارة ديبيي، السعة الحرارية بثبوت الحجم ، ومعامل التمدد الحراري عند ضغوط مختلفة ودرجات حرارة محصورة بين 0 و 1500 K .

Abstract

The structural, electronic and thermodynamic properties of the $BaZrS_3$, $SrZrS_3$ and $CaZrS_3$ "pérovskites" compounds have been studied for cubic and orthorhombic phases using Full Potential Linearized Augmented Plane Wave Method (*FP-LAPW*) and Pseudo-Potential Plane Wave method (*PP-PW*) within Density Functional Theory *DFT*. Using the different generalized gradient approximations (*GGA*) by using the *CASTEP* and *WIEN2k* package to verify the physical media: the constant network, the bulk modulus (B) and its pressure derivative (B'), the density of states, and the band structure...

The thermodynamic properties have been investigated by using the GIBBS program which is based on the quasi-harmonic model of Debye, determining the initial cell size, the compression coefficient, the Debye temperature, Thermal capacity with constant volume, expansion coefficient thermal at different pressures (between 0-30 GPa) and temperatures below 1500K.

Résumé

Dans ce travail nous avons fait une étude théorique Pour les composés Pérovskites (*Ba*, *Sr*, *Ca*) ZrS_3 pour les deux phases ; cubique et orthorhombique Utiliser la méthode de la Pseudo-potentiels à Ondes Planes (*PP-PW*) intégré dans le programme *CASTEP* et des ondes planes augmentées linéarisées (*FP-LAPW*) intégré dans le programme *WIEN2k*, dans le cadre de la théorie *DFT*. Utiliser différentes approximations de *GGA*, Dans le but de vérifier les supports physiques tels que l'équilibre constant, le coefficient de compressibilité, la densité d' état, la structure de bande électronique ...

Les propriétés thermodynamiques ont été calculées à l'aide du modèle quasi-harmonique Debye intégré au programme Gibbs, déterminant la taille de cellule initiale, du coefficient de compression, la température de Debye, Capacité thermique à pression et volume constants, coefficient de dilatation thermique à différentes pressions (entre 0-30 GPa) et températures inférieures à 1500 K.

المنشورات

1. Theoretical investigation of the structural, electronic and thermodynamic properties of cubic and orthorhombic $XZrS_3$ ($X = Ba, Sr, Ca$) compounds.
Mouloud Oumertem¹, D. Maouche², Saadi Berri^{2,3}, N. Bouarissa³, D. P. Rai⁴, R. Khenata⁵, M. Ibrir³.
2. First-principles investigation of structural, electronic, optical and thermodynamic properties of KAg_2SbS_4 .
Saadi Berri^{a,b,*}, Nadir Bouarissa^{b,c}, **Mouloud Oumertem**^a, Sabah Chami^b
3. Density functional studies of magneto-optic properties of Sr_2GdReO_6 .
Saadi Berri¹, Sabah Chami², Mourad Attallah³, **Mouloud Oumertem**⁴, Djamel Maouche¹.