



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة العربي التبسي - تبسة -

كلية العلوم الدقيقة والعلوم الطبيعية والحياة

قسم: علوم المادة



رقم الطلب:

السلسلة:

مذكرة لنيل شهادة الماستر

تخصص: فيزياء المواد

تحت عنوان:

دراسة الخصائص المرونية والترموديناميكية عن طريق
المبدأ الأول للمركب $BiAlO_3$

من اعداد الطالبتين:

سارة جدي

دليلة بن سالم

أعضاء اللجنة:

رئيسا

جامعة الشيخ العربي تبسي

أستاذ تعليم عالي

فيصل شمام

مشرفا

جامعة الشيخ العربي تبسي

أستاذ محاضر "أ"

ياسين شاوش

ممتحنة

جامعة الشيخ العربي تبسي

أستاذة محاضرة "أ"

أميرة الحساسنة

السنة الدراسية

2022/2021



Université Larbi Tébessi- Tébessa

Faculté des sciences exactes et des sciences de la nature et de la vie

Département Sciences de la Matière

Filière : Physique

Spécialité : Physique des matériaux

Année universitaire : 2021/2022



Formulaire de levée de réserves après soutenance d'un Mémoire de Master

Données d'identification du candidats (es) :

Nom et prénom du candidat : Ben Salem Dalila, Djeddi-Sama
Intitulé du Sujet : Etude de la structure cristalline et des propriétés optiques de BiAlO_3

Données d'identification du membre de jury :

Nom et prénom :
Grade : Prof
Lieu d'exercice : Université Larbi Tébessi – Tébessa-

Vu le procès-verbal de soutenance de la thèse sus citée comportant les réserves suivantes :

.....
.....
RAS
.....

Et après constatation des modifications et corrections suivantes :

.....
.....
RAS
.....

Je déclare en ma qualité de président de jury de soutenance que le mémoire cité remplit toutes les conditions exigées et permet au candidat de déposer son mémoire en vue de l'obtention de l'attestation de succès.

28/06/2022 Le :
Président de jury de soutenance : (Nom/Prénom et signature)

Pr. CHEMAMY Fekri Sel



Université Larbi Tébessi- Tébessa

Faculté des sciences exactes et des sciences de la nature et de la vie

Département de *Science...de...la matière*

Filière : *physique.....*

Année universitaire 2021/2022



Déclaration sur l'honneur de non-plagiat (A joindre obligatoirement avec le mémoire)

Je, soussigné(e)

Nom et prénom : *Bensalem Dalila*

Régulièrement inscrit (e) : *Master 2*

N de carte d'étudiant : *171734024757*

Année universitaire : *2021/2022*

Domaine : *Science de la matière*

Filière : *Physique*

Spécialité : *Physique des matériaux*

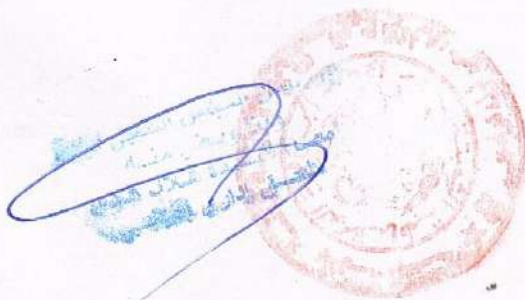
Intitulé : *دراسة الخصائص المرونية الترموديناميكية عن طريق المبدأ الأول للمركب $BiAlO_3$*

Atteste que mon mémoire est un travail original et que toutes les sources utilisées ont été indiquées dans leur totalité, je certifie également que je n'ai ni copié ni utilisé des idées ou des formulations tirées d'un ouvrage, article ou mémoire, en version imprimée ou électronique, sans mentionner précisément leur origine et que les citations intégrales sont signalées entre guillemets.

Sanctions en cas de plagiat prouvé :

L'étudiant sera convoqué devant le conseil de discipline, les sanctions prévues selon la gravité de plagiat sont :

- L'annulation du mémoire avec possibilité de refaire sur un sujet différent.
- L'exclusion d'une année de Master.
- L'exclusion définitive.



2022 جوان 20

Fait à Tébessa, le : *28/06/2022*

Signature de l'étudiant (e)





Université Larbi Tébessi- Tébessa

Faculté des sciences exactes et des sciences de la nature et de la vie

Département de Science de la matière

Filière : Physique

Année universitaire 2021/2022



Déclaration sur l'honneur de non-plagiat (A joindre obligatoirement avec le mémoire)

Je, soussigné(e)

Nom et prénom : Djeddi Sara

Régulièrement inscrit (e) : Master

N de carte d'étudiant : 161634025129

Année universitaire : 2021/2022

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Physique

Spécialité : Physique des matériaux

Intitulé : دراسة الخصائص الفيزيائية والتركيبية للمركب B_2APO_3 الأول للمركب

Atteste que mon mémoire est un travail original et que toutes les sources utilisées ont été indiquées dans leur totalité, je certifie également que je n'ai ni copié ni utilisé des idées ou des formulations tirées d'un ouvrage, article ou mémoire, en version imprimée ou électronique, sans mentionner précisément leur origine et que les citations intégrales sont signalées entre guillemets.

Sanctions en cas de plagiat prouvé :

L'étudiant sera convoqué devant le conseil de discipline, les sanctions prévues selon la gravité de plagiat sont :

- L'annulation du mémoire avec possibilité de refaire sur un sujet différent.
- L'exclusion d'une année de Master.
- L'exclusion définitive.

Fait à Tébessa, le : 28/06/2022

Signature de l'étudiant (e)

بسم المجلس الأعلى للتعليم
جامعة العربي التبسي - تبسة
المدرسة العليا للعلوم
الطبيعية والبيئية



2022 جوان 20



شكر وتقدير

الحمد لله الذي أنار لنا طريق العلم ووفقنا لإتمام هذا العمل المتواضع.

نشكر كل من ساعدنا في انجاز هذه المذكرة من قريب أو بعيد ولو بكلمة طيبة أو ابتسامة صادقة.

نتوجه بجزيل الشكر إلى الأستاذ المشرف *ياسين شاوش* على قبوله الإشراف على هذه المذكرة ولجهوده المخلصة ونصائحه القيمة وتوجيهاته السديدة التي تمت بهذه المذكرة.

كما أتوجه بالشكر إلى الأساتذة أعضاء لجنة الممتحنين البروفيسور فيصل شمام والدكتورة أميرة لحساسنة على قبولهم مناقشة هذه المذكرة.

كما نتقدم بخالص الشكر والتقدير والاحترام لأساتذة قسم علوم المادة الذين قد أخذنا منهم حذاً وفيراً من العلم والمعرفة ولا نزال نتعلم منهم.

والشكر الموفور لكل من ساعدنا على انجاز هذا العمل فجزاكم الله جميعاً خيراً الجزاء.

اللهم علما ما ينفعنا وانفعنا بما علمتنا وزدنا علما

الإهداء

الحمد لله وكفى والصلاة والسلام على الحبيب المصطفى وأهله ومن وفى أما
بعد:

الحمد لله الذي وفقنا في مسيرتنا الدراسية لانجاز هذه المذكرة مهداة إلى من قال
الله تعالى بحقهما «...» **وقل رب ارحمهما كما ربياني صغيرا** « الإسراء 24.

إلى والديا العزيزين حفظهما الله وأطال في عمرهما.

إلى ينابيع الإخلاص والوفاء إخوتي أخواتي.

إلى جدتي أطال الله في عمرها.

إلى كافة الأهل ورفيقات المشوار رعاهم الله ووفقهم.

إلى كل من قسم علوم المادة وكل طلبة العلم.

اهدي ثمرة جهدي

ملخص

لقد تم في هذا العمل دراسة الخصائص الفيزيائية للمركب BiAlO_3 باستعمال طريقة شبه الكمون **The Pseudo Potential**، المدمجة في برنامج **Abini** المعتمد على نظرية دالية الكثافة **DFT**، وذلك باستخدام تقريب التدرج المعمم **GGA**. لمعالجة كمون تبادل-ارتباط، والتمثلة في الخصائص البنوية لإيجاد معاملات البنية البلورية (ثابت الشبكة ومعامل الانضغاطية..). عند الحالة الأساسية، والخصائص المرونية، والخصائص الترموديناميكية، كالسعة الحرارية، والطاقة الداخلية، ودرجة حرارة ديبياي، و الانتروبي، ومعامل التمدد الحراري بالاستعانة بنموذج شبه الهرموني لديبياي. والتي أعطت نتائج متوافقة مع النتائج السابقة.

Résumé

Dans ce travail les propriétés physiques du composé **BiAlO₃** ont été étudiées à l'aide de la méthode des pseudo potentiels, intégrée dans le code **Abinit** qui est basé sur la théorie de la fonction de la densité **DFT** utilisant l'approximation du gradient généralisée **GGA** pour traiter le potentiel d'échange et la corrélation. On a déterminé les propriétés structurales telles que les coefficients de la structure cristalline (constante de réseau et coefficient de compressibilité). Aussi les propriétés élastiques sont calculées. Les propriétés thermodynamiques telles que la capacité calorifique, l'énergie interne, la température de Debye, l'entropie et le coefficient de dilatation thermique à l'aide de l'approximation quasi harmonique de Debye sont calculées, les résultats obtenus sont comparés avec les résultats précédents.

Abstract

In this work the physical properties of **BiAlO₃** compound have been studied using the pseudo potential method integrated in the **Abinit code** based on the density functional theory **DFT** by using the generalized gradient approximation **GGA** to treat the exchange and correlation potential. We determined the structural properties such as crystal structure; coefficients of lattice constant and bulk modulus. Also the elastic properties are calculated. The thermodynamic properties; heat capacity, internal energy, Debye temperature, entropy and thermal expansion coefficient are computed using Debye's quasi harmonic model. The results consistent very well with previous experimental and theoretical results.

مصطلحات

DFT: نظرية دالية الكثافة الوظيفية (*Density Functional Theory*)

LDA: تقريب كثافة الموضع (*Local Density Approximation*)

GGA: تقريب التدرج المعمم (*Generalized Gradient Approximation*)

APW: الأمواج المستوية المتزايدة (*Augmented Plane Wave*)

LAPW: الأمواج المستوية المتزايدة خطيا (*Linearised Augmented Plane Wave*)

FP-LAPW: الأمواج المستوية المتزايدة خطيا مع الكمون الكامل

(*Full Potential Linearized Augmented Plane Wave*)

PBE: Perdew- Burke-Ernzerhof

SCF: Self Consistent Field

E_{xc} : طاقة تبادل الارتباط (*Exchange- Correlation energy*)

B_1, B_2 : منطقة بريلوان الأولى والثانية (*Brillouin Zone*)

EOS: معادلة الحالة الأساسية (*Equation of State*)

B : معامل الانضغاط (*Bulk modulus*)

B' : المشتقة الأولى لمعامل الانضغاط (*Pressure Derivative*)

G : معامل القص (*Shear modulus*)

E : معامل يونغ (*Young Modulus*)

σ : معامل بواسون (*Poisson Coefficient*)

C_{ij} : ممتد ثوابت المرونة (*Tensor of Elastic constants*)

الفهرس

	تشكرات
	الإهداء
III.....	الملخص.....
IV.....	<i>Résumé</i>
V.....	<i>Abstract</i>
VI.....	المصطلحات.....
X.....	قائمة الأشكال.....
XII.....	قائمة الجداول.....
	مقدمة عامة

الفصل I: نظرية دالية الكثافة Density Functional Theory

04.....	1.I مقدمة.....
04.....	2.I معادلة شرودينغر (<i>Schrodinger</i>).....
05.....	3.I تقريب بورن- اوبنهايمر (<i>Born-Oppenheimer approximation</i>).....
06.....	4.I تقريب هارتري-فوك (<i>Hartree Fock approximation</i>).....
07.....	5.I نظرية دالية الكثافة (<i>Density Functional Theory</i>).....
07.....	1.5.I نظرية هوهنبارغ- كوهن (<i>theorems Kohn Hohenberg</i>).....
08.....	2.5.I نظرية توماس-فارمي (<i>Thomas Fermi Theorems</i>).....
09.....	6.I دالية تبادل الارتباط (<i>Exchange Correlation Functional</i>).....

09.....	1.6.I	تقريب كثافة الموضع (<i>Local Density Approximation</i>)
10.....	2.6.I	تقريب التدرج المعمم (<i>Generalized Gradient Approximation</i>)
10.....	7.I	معادلات كوهن- شام (<i>Kohn Eham Equations</i>)
12.....		المراجع

الفصل II : طرق الحساب Calculation Methods

15.....	1.II	مقدمة
15.....	2.II	أهم النظريات المستند إليها في طرق الحسابات
15.....	1.2.II	طريقة الأمواج المستوية (<i>Augmented Plane Wave</i>)
15.....	2.2.II	طريقة الكمون الكامل (<i>Full Potential</i>)
17.....	3.2.II	طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا (<i>LAPW</i>)
17.....	4.2.II	طريقة الأمواج المتزايدة خطيا والكمون الكامل (<i>FP-LAPW</i>)
18.....	5.2.II	تقريب الحالة القلبية (<i>Frozen-core Approximation</i>)
18.....	6.2.II	طريقة شبه الكمون (<i>The Pseudo Potential</i>)
20.....	1.6.2.II	برنامج (<i>Siesta</i>)
20.....	1.1.6.2.II	تعريف برنامج (<i>Siesta</i>)
21.....	2.6.2.II	برنامج (<i>Abinit</i>)
21.....	1.2.6.2.II	تعريف برنامج (<i>Abinit</i>)
21.....	7.II	نظرية بلوخ لحزم الطاقة (<i>Bloch Theorem For Energy</i>)
24.....	8.II	البيروفسكيت (<i>Perovskite</i>)
24.....	9.II	بنية البيروفسكيت (<i>Structure of Perovskite</i>)

	10.II	شروط استقرار بنية البيروفسكيت
26.....		(<i>Conditions for the Stability of the Perovskite Structure</i>)
	11.II	التركيب البلوري والبنية البلورية لمركب $BiAlO_3$
28.....		(<i>Crystal Structure and Crystal Structure of Compound $BiAlO_3$</i>)
	12.II	التوزيع الإلكتروني لبنية البيروفسكيت ($BiAlO_3$)
29.....		(<i>The Electronic Distribution of the Perovskite Structure</i>)
30.....		المراجع

الفصل III: تحليل النتائج Analysis of the Results

33.....	1.III	تفاصيل الحساب (<i>Account Details</i>)
33.....	2.III	دراسة الخصائص البنيوية (<i>Structural Properties</i>)
35.....	3.III	دراسة الخصائص المرنة (<i>Elastic Properties</i>)
38.....	4.III	دراسة الخصائص الترموديناميكية (<i>Thermodynamic Properties</i>)
46.....		المراجع
48.....		خلاصة عامة

قائمة الأشكال

- الشكل (1.I): مخطط لنظرية دالية الكثافة..... 11.....
- الشكل (1.II): شكل كمون MT..... 16.....
- الشكل (2.II): شبه دالة الموجة لالكترونات التكافؤ والمحملة..... 20.....
- الشكل (3.II): مخطط لجهد البلورة كما ترى بواسطة الإلكترون..... 22.....
- الشكل (4.II): دالة بلوخ ويمثل المتقطع الموجة e^{ikr} التي تم تعديلها بواسطة $u_k(r)$ كدالة ذرية..... 23.....
- الشكل (5.II): حزم وفجوات الطاقة..... 24.....
- الشكل (6.II): ترتيب ثماني الأوجه في خلية البيروفسكيت المثالية (ABO_3) ($c-b$) الخلية الأولية لمكعب البيروفسكيت البسيط ABO_3 25.....
- الشكل (7.II): الحصول على التعبير عن معامل التحمل لبنية البيروفسكيت..... 27.....
- الشكل (8.II): البنية البلورية للمركب البيروفسكيتي $BiAlO_3$ 28.....
- الشكل (1.III): منحني تغيرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركب $BiAlO_3$ بطريقة GGA..... 34.....
- الشكل (2.III): منحني تغيرات معامل التمدد الحراري لحجمي α بدلالة درجة الحرارة $T(K)$ للمركب $BiAlO_3$ 39.....
- الشكل (3.III): منحني تغيرات السعة الحرارية C_V بدلالة درجة الحرارة $T(K)$ عند حجم ثابت للمركب $BiAlO_3$ 40.....
- الشكل (4.III): منحني تغيرات الانتروبي S بدلالة درجة الحرارة $T(K)$ للمركب $BiAlO_3$ 41.....
- الشكل (5.III): منحني تغيرات الطاقة الداخلية U بدلالة درجة الحرارة $T(K)$ للمركب $BiAlO_3$ 42.....
- الشكل (6.III): منحني تغيرات الحجم V بدلالة درجة الحرارة $T(K)$ للمركب $BiAlO_3$ 43.....
- الشكل (7.III): منحني تغيرات معامل الانضغاطية $B(GPa)$ بدلالة درجة الحرارة $T(K)$ 44.....
- الشكل (8.III): تغيرات درجة حرارة ديبياي $\theta(K)$ بدلالة درجة الحرارة $T(K)$ 45.....

قائمة الجداول

- الجدول (1.II): التوزيع الالكتروني لعناصر المركب BiAlO_3 29
- الجدول (1.III): القيم المتحصل عليها للمعاملات البنوية للمركب BiAlO_3 (ثابت a الشبكة ومعامل الانضغاطية B ومشتقه B')..... 34
- الجدول (2.III): نتائج حساباتنا ونتائج سابقة لمعاملات المرونة C_{44}, C_{12}, C_{11} للمركب BiAlO_3 37
- الجدول (3.III): نتائج حساباتنا ونتائج حسابات سابقة لكل من معامل الانضغاطية ومعامل روس ومعامل القص ومعامل يونغ ومعامل بواسون للمركب BiAlO_3 38
- الجدول (4.III): الشحنة الفعالة لبورن لعناصر المركب BiAlO_3 38

مقدمة عامة

لفيزياء المادة المكثفة وعلم المواد، دورا أساسيا في التطوير التكنولوجي، وذلك بمعرفة الخصائص الكيميائية والفيزيائية للمواد، المرتبطة ارتباط وثيقا ببنيتها الإلكترونية، التي تمكننا من تفسير النتائج المتحصل عليها، لدراسة الأنظمة التي تحتوي على عدد كبير من الإلكترونات. تم تطوير عدة طرق ونماذج مستمدة من نظرية دالية الكثافة [1] DFT، لحل معادلة شرودينغر حسب نظرية ميكانيكا الكم، والتي تمتاز بأنها أكثر دقة وفعالية، وتمكننا من إيجاد الخواص البنوية والإلكترونية والميكانيكية و المرونية والترموديناميكية للمواد.

وتعتبر نظرية دالية الكثافة DFT التي تعتمد على نظرية هوهنبارغ وكوهن [2]، من أهم النظريات الكمية الأكثر استعمالا في فيزياء المواد، لدراسة نظام يحتوي على عدد كبير من الإلكترونات، وذلك بتعويض دالة الموجة المتعددة الإلكترونات بدالة موجة معرفة بكثافة الكترونية.

وهناك عدة برامج محاكاة [3] تعتمد على نظرية دالية الكثافة DFT، ومن بين هذه البرامج Abinit، الذي يعتبر أهم برنامج في فيزياء المادة الصلبة لإعطائه نتائج جيدة في إيجاد الخصائص الفيزيائية للمواد الصلبة.

الهدف من عملنا هذا دراسة الخصائص البنوية و المرونية و الترموديناميكية للمركب BiAlO_3 اعتمادا على نظرية دالية الكثافة DFT باستعمال برنامج المحاكاة Abinit. معتمدا على طريقة شبه الكمون The Pseudo Potential، وتقريب التدرج المعمم GGA [4].

ومن بين الباحثين الذين قاموا بدراسة الخصائص الفيزيائية للمركب BiAlO_3 هبور نجاة سنة 2010م، و الباحثان زياد عبود احمد راشد المغباش وعمار عربوش في سنة 2021 م.

هذه المذكرة تتضمن مقدمة عامة لتقديم العمل والخطة الموضوعية لدراسة الموضوع المطروح، وثلاثة فصول، حيث تطرقنا في الفصل الأول إلى عرض سياق نظري لنظرية دالية الكثافة، والذي قدمنا من خلاله المبادئ الأساسية لهذه النظرية مع التقريبات المختلفة. أما في الفصل الثاني تعرفنا على عدة طرق للحساب المستمدة من نظرية دالية الكثافة DFT، ومن بينها طريقة شبه الكمون The Pseudo Potential وتعرفنا أيضا على برنامج المحاكاة Abinit لإنجاز الحسابات. وفي الفصل الثالث مناقشة وتحليل نتائج دراسة الخصائص البنوية والمرونية و الترموديناميكية للمركب BiAlO_3 ، بواسطة برنامج Abinit، وبطريقة شبه الكمون The Pseudo Potential معتمدا على تقريب GGA.

لنتتهي هذه المذكرة بخلاصة عامة تحتوي على النتائج الرئيسية التي تم الحصول عليها.

الفصل |

نظرية دالية الكثافة

Density Functional Theory

1.I مقدمة :

تحتوي المواد الصلبة على عدد كبير من الجسيمات المتفاعلة فيما بينها، والمتمثلة في الإلكترونات و الانوية الذرية، وتكون عادة مرتبة في نظام بلوري شبكي، ولتحديد الخصائص الفيزيائية لهذه المواد المرتبطة ارتباطا وثيقا بديناميكية هذه الجسيمات، فإنه يتطلب استخدام قوانين الميكانيكا الكمي، وذلك استعانة بنظرية دالية الكثافة لنظام الذي يحتوي على عدد كبير من الإلكترونات، وذلك بتعويض دالة الموجة المتعددة الإلكترونات بدالة موجة معرفة بكثافة الكترونية، على أساس مكم من أجل إيجاد حل لمعادلة شرودينغر، وتحديد الطاقة الكامنة لتبادل-ارتباط.

2.I معادلة شرودينغر (Schrödinger) :

في الدراسات الكمية للنظام الكوانتي للبلورات تعتبر معادلة شرودينغر [7,6] هي الأساسية، حيث يصف النظام والجسيمات المتفاعلة من الإلكترونات والأيونات بالمعادلة التالية:

$$\hat{H} \Psi = E \Psi \quad (1. I)$$

\hat{H} يمثل الهاملتونيان.

Ψ دالة الموجة.

E طاقة النظام.

حيث جميع معلومات النظام متعلقة بإحداثيات الإلكترونات و الأنوية.

$$\Psi = \Psi(r_1, r_2 \dots, R_1, R_2 \dots) \quad (2. I)$$

عند غياب الحقل الخارجي يكتب الهاملتونيان [8] بالشكل التالي :

$$\hat{H} = \hat{T}_n + \hat{T}_e + \hat{V}_{n-n} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-e}$$

طاقة الحركية للأنوية.

$$\hat{T}_n = \sum_{\alpha} T_{\alpha} = \sum_{\alpha=1}^{N_{\alpha}} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_{\alpha}}{2M} \right)$$

الطاقة الحركية للإلكترونات.

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^{N_e} T_i = \sum_{i=1}^{N_e} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right)$$

طاقة التفاعل نواة-نواة.

$$\hat{V}_{n-n} = \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{|R_{\alpha} - R_{\beta}|} \frac{1}{2} = \sum_{\alpha \neq \beta} \hat{V}_{\alpha\beta} \frac{1}{2}$$

طاقة التفاعل إلكترون-إلكترون.

$$\hat{V}_{e-e} = \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \frac{1}{2} = \sum_{i \neq j} \hat{V}_{ij} \frac{1}{2}$$

طاقة إلكترون-نواة.

$$\hat{V}_{e-n} = - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \hat{V}_{i\alpha} \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|}$$

المعاملات i, j خاصة بالإلكترونات.
المعاملات α, β خاصة بالنوية.
 m هي كتلة الإلكترون.
 $Z_\alpha e$ شحنة النوية.
 $|R_\alpha - R_\beta|$ المسافة بين نواتين α و β .
 $|r_i - R_\alpha|$ المسافة بين نواة α والإلكترون i .
مؤثر لابلاس :

$$\Delta_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

إذن تكتب معادلة شرودينغر كما يلي:

$$(\hat{T}_e + \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-e}) \Psi = E \Psi(r_1, r_2 \dots R_1, R_2) \quad (3.1)$$

تحصلنا على معادلة شرودينغر N ذرة تحتوي على عدد كبير من درجات الحرية $3(Z+1)$ لا يمكن حلها لذلك، وضعت عدة تقريبات لتبسيطها نذكر منها :

3.1 تقريب بورن-ابنهايمر

: (Born-Oppenheimer Approximation)

يستخدم تقريب بورن ابنهايمر [9] في فيزياء المواد في مجموعة من الحسابات [10]، حيث يعتمد على فصل حركة الإلكترونات عن الأنوية، واعتبر أن كتلة الإلكترونات أقل بكثير من كتلة الأنوية أي أن سرعة الإلكترونات أكبر من كتلة الأنوية، إذن يمكن إهمال الطاقة الحركية لنواة و يؤخذ حد تفاعل الأنوية فيما بينها ثابت ليصبح الهاملتونيان بهذا الشكل:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-e} \quad (4.1)$$

إذن تكتب معادلة شرودينغر كالتالي :

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (5.1)$$

$$\left[\sum_{i=1}^{N_e} \left(\frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} \right) \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i=j}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha^0|} \right] \Psi_e(r, R_\alpha^0) = (R_\alpha^0) \Psi_e(r, R_\alpha^0) \quad (6.1)$$

حيث E_e تمثل طاقة الإلكترونات التي تتأثر بحقل ناتج عن انويه ثابتة.

في هذا التقريب تحصلنا أيضا على معادلة يصعب حلها بالطرق الرياضية لذلك نستعين بتقريب آخر.

4.I تقريب هارترى-فوك (Hartree - Fock Approximation):

في سنة 1928م وضع هذا التقريب من طرف العالمين هارترى وفوك [11]. حيث قام هارترى بوضع أول نموذج كمي لوصف الذرة متعددة الإلكترونات، وفي سنة 1930م قام فوك بتطوير نموذج الإلكترون المستقل أي أن كل إلكترون يتحرك منفرد في الحقل المتوسط المتولد عن الأنوية وباقي الإلكترونات الأخرى.

و نكتب هاملتونيان الجملة كما يلي :

$$H = \sum_i H_i \quad (7.I)$$

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (8.I)$$

$$U_i(r_i) = - \sum_K \frac{z_K e^2}{4\pi |r_i - R_K^0|} \quad \text{تمثل الطاقة الكامنة للإلكترون } i \text{ في حقل الأنوية } K.$$

$$V_i(r_i) = - \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 |r_i - r_j|} \quad \text{يمثل موضع الأنوية.}$$

$$H_i = - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r) \quad (9.I)$$

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

$$\Psi_{(r_1 r_2 \dots)} = \prod_{i=1}^{N_e} \Psi_i(r_i) \quad (10.I)$$

الطاقة الكلية للجملة كجموع الطاقات الموافقة لكل حالة الكترونية:

$$E = \sum E_i \quad (11.I)$$

فتصبح معادلة شرودينغر للإلكترونات كما يلي :

$$\left[\frac{-1}{2} \frac{\hbar^2}{m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \right] \Psi_i(r) = \epsilon_i \Psi_i(r) \quad (12.I)$$

ثم قام فوك [12] بإدخال مبدأ السببين لنظام الإلكترونات لتحسين تقريب هارترى، حيث توجد $N!$ احتمال لوضع N إلكترون على N موضع $\rightarrow \dots \rightarrow r_1 r_2 \dots r_N$ مثلا أول احتمال:

$$\Psi_{1(r_1)} \Psi_{2(r_2)} \Psi_{3(r_3)} \dots \Psi_{N(r_N)} \quad (13.I)$$

ثاني احتمال:

$$\Psi_{1(r_1)} \Psi_{3(r_3)} \Psi_{2(r_2)} \dots \dots \Psi_{N(r_N)} \quad (14. I)$$

نحصل على $N!$ حد لنفس النوع في كل التبديلات.
ونكتب محدد سلاتر [13] بهذا الشكل مع اخذ الإشارات $(-)$ $(+)$ لمجموع حدود الدوال الموجية:

$$\Psi_{(r_1 r_2 \dots r_N)} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_{1(r_1)} & \dots & \Psi_{N(r_1)} \\ \Psi_{1(r_2)} & \dots & \Psi_{N(r_2)} \\ \dots & \dots & \dots \\ \Psi_{1(r_N)} & \dots & \Psi_{N(r_N)} \end{vmatrix} \quad (15. I)$$

المعامل $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ هو ثابت التعامد.
ولحساب بنية عصابات الطاقة نجد صعوبة في كيفية تحديد الكمون الداخلي للبلورة، ولهذا نستعين بنظرية دالية الكثافة (DFT).

5.I نظرية دالية الكثافة (Density Functional Theory) :

توجد عدة طرق لحساب بنية عصابات الطاقة، ومن أهمها التركيز على شكل كمون دالة الموجة، وذلك لحساب الطاقة الكلية للنظام E فنستخدم الكمون ودالة الموجة المكتوبين بدلالة الكثافة وعلى شكل دالة الإحداثيات (x, y, z) .

وفي سنة 1927م، قام العالم توماس وفارمي [14 - 17] بوضع فكرة أساسية لنظرية دالية الكثافة. حيث اثبتوا فيها أن طاقة الغاز المتجانس للالكترونات هو دالية للكثافة الالكترونية. وفي عام 1964م، قام العالمين هوهنبارغ-وكوهن [18, 1] بتطوير DFT، وذلك بإثبات إمكانية استغلال الكثافة في حساب خصائص النظام.

5.I-1 نظرية هوهنبارغ-كوهن

:(Hohenberg-Kohn Theorems)

اعتبر هوهنبارغ وكوهن [18, 1]، أن الطاقة الكلية لنظام الالكترونات المتفاعلة في كمون خارجي (كمون الانوية)، هو دالة وحيدة لكثافة الالكترونات $\rho(r)$.
حيث تكتب دالية الطاقة كما يلي :

$$E = \langle \Psi[\rho] | \hat{H} | \Psi[\rho] \rangle \quad (16. I)$$

عندما يكون النظام يحتوي على الكترونات متفاعلة فنكتب هاملتونيان الجملة كما يلي :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{ext}$$

إذن تصبح دالية الطاقة بالشكل التالي :

$$E = E[\rho] = \langle \Psi[\rho] | \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} | \Psi[\rho] \rangle + \langle \Psi[\rho] | \hat{V}_{ext} | \Psi[\rho] \rangle \quad (17. I)$$

ومنه تكتب العبارة كما يلي :

$$E[\rho] = F[\rho] + \int \hat{V}_{ext}(r)\rho(r)dr \quad (18. I)$$

$$F = T_e[\rho] + V_{e-e}[\rho] \quad (19. I)$$

ثم قام العالمين ببرهنة أن الكثافة التي تعطى الحد الأدنى، هي كثافة الحالة الأساسية للجسيمات ودالية الكثافة الإلكترونية، هي كل الخصائص المرتبطة بهذه الحالة [1].
تكتب دالية الكثافة للإلكترونات كما يلي :

$$E[\rho_0(r)] = \min E[\rho(r)] \quad (20. I)$$

2.5.I نظرية توماس- فارمي (Thomas et Fermi Theorems):

قام توماس فارمي [14, 15]، بأخذ الطاقة الكلية لغاز الإلكترونات اللامتجانسة كدالة لكثافة الإلكترونات لغاز متجانس، وهذا بوضع عدة تقسيمات عنصرية على منطقة بريلوان حيث اعتبر أن الكثافة الإلكترونية في آخر تقسيم تكون ثابتة.
إذن تكتب الطاقة الكلية لنظام بالشكل :

$$E = \int \varepsilon[\rho(r)] dr \quad (21. I)$$

عبارة كثافة غاز متجانس:

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{\frac{2}{3}} E_f^{\frac{3}{2}} \quad (22. I)$$

E_f طاقة فيرمي.
الطاقة الحركية لغاز متجانس هي :

$$T = \frac{3}{5} \rho E_f \quad (23. I)$$

$$T = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} E_f = \frac{\rho^{\frac{2}{3}}}{\frac{2m_e}{\hbar^2}} \left(3\pi^{\frac{2}{3}} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (24. I)$$

الطاقة الحركية لتوماس فارمي هي :

$$E_{TF} = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3} dr + \int V(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r)}{|r-r|} drdr \quad (25. I)$$

تم تحسين هذه النظرية بطريقتين :

1* طريقة التبادل المقترح بواسطة ديراك :

$$E_{TFD} = E_{TF} - C_x \int \rho^{4/3} dr \quad (26. I)$$

2* فعل الارتباط المقترح بواسطة فينغز :

$$E_c[\rho] = - \frac{0.05\rho^{4/3}}{+0.079^{1/3}} \quad (27. I)$$

6.I دالية تبادل الارتباط (Exchange Correlation Functional) :

إن دالية تبادل الارتباط $E_{xc}(\rho(\vec{r}))$ غير معلومة أي لا يمكن التعبير عنها بصيغة رياضية ولكي يتم معالجة ذلك نستعين بتقريبين لتحديدها.

1.6.I تقريب كثافة الموضع

:(The Local Density Approximation)

هو تقريب أسس وفق نموذج الغاز المتجانس للإلكترون لتوماس- فارمي [20. 19] . وفي سنة 1965م وضع العالم كوهن شام [21] هذا التقريب، والذي اعتبر فيه أن نظام الإلكترونات اللامتجانسة موضعيا متجانسا، أي استبدال كثافة الإلكترون لنظام حقيقي بكثافة غاز الإلكترون المتجانس. لنتحصل على طاقة دالية تبادل-ارتباط بهذا الشكل:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})] d^3r \quad (32. I)$$

حيث $\varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(\vec{r})]$ تمثل طاقة تبادل ارتباط لغاز الإلكترون المتجانس.

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\partial E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} = \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (33. I)$$

حالة خاصة (Special case):

عندما تكون مواد مغناطيسية نستخدم السببين الإلكتروني. ونسمى هذا التقريب بتقريب كثافة السببين الموضعي (Local Spin Density Approximation). وتقسم طاقة تبادل الارتباط E_{xc} الى كثافة سبين تحت وسبين فوق وتكتب كما يلي :

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \downarrow, \rho \uparrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho \uparrow, \rho \downarrow(r)] d^3r \quad (34. I)$$

2.6.I تقريب التدرج المعمم (Generalized Gradient Approximation)

رغم سهولة هذا التقريب LDA، إلا أنه لا يعطينا نتائج متوافقة مع النتائج التجريبية، ولكي نتحصل على نتائج مقاربة نقوم بإدخال تقريب التدرج المعمم (Generalized Gradient Approximation (GGA)) في كثافة الإلكترونات حيث طاقة تبادل الارتباط E_{xc} في هذا التقريب لا تتعلق فقط بالكثافة الإلكترونية الموضعية، بل تتعلق أيضا بتدرج الكثافة الإلكترونية والتي يمكن التعبير عنها بشكل نشر لسلسلة تايلور كما يلي:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{hom}[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad (35.I)$$

$\nabla\rho(r)$ تمثل تدرج الكثافة الإلكترونية.

توجد عدة عبارات مقترحة لتقريب GGA. ومن بينها والأكثر استخداما التي تم اقتراحها من طرف كل من (Perdew and Wang) ونرمز له بالرمز GGA-PW [22]، أو GGA91 (We and Perdew, Burke and) ونرمز له بالرمز GGA-WC [23]، أو GGA06 (Cohen Ernzerhof) ونرمز له بالرمز GGA-PBE أو GGA96 [24] و هذا الأخير أحسن عددا من الخواص الفيزيائية كطاقة الارتباط والطاقة الكلية، مع إعطاء نتائج جيدة مقارنة بتقريب LDA.

7.I معادلات كوهن-شام (Kohn-Sham):

ظهرت معادلات كوهن شام [25] في عام 1965م التي يتم من خلالها حساب الكثافة الإلكترونية (كثافة الحالة الأساسية) والطاقة الكلية لجملة من الإلكترونات المتفاعلة فيما بينها، وذلك بوجد كمون خارجي. حيث تقوم بتغيير في جملة الإلكترونات المتفاعلة فيما بينها بوجود كمون خارجي ثابت، إلى جملة الكترونات غير متفاعلة فيما بينها بوجود كمون فعال. حيث استعمل هذه العلاقات في الحساب.

$$\hat{H}_{KS}\phi_i = (\hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext})\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \quad (28.I)$$

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext}$$

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \quad (29.I)$$

$T_0(\rho)$ الطاقة الحركية للإلكترونات غير المتفاعلة.

V_{xc} دالية كمون تبادل الارتباط.

V_H كمون هارثري.

ε_i قيمة ذاتية لدالة الذاتية $\phi_i(\vec{r})$.

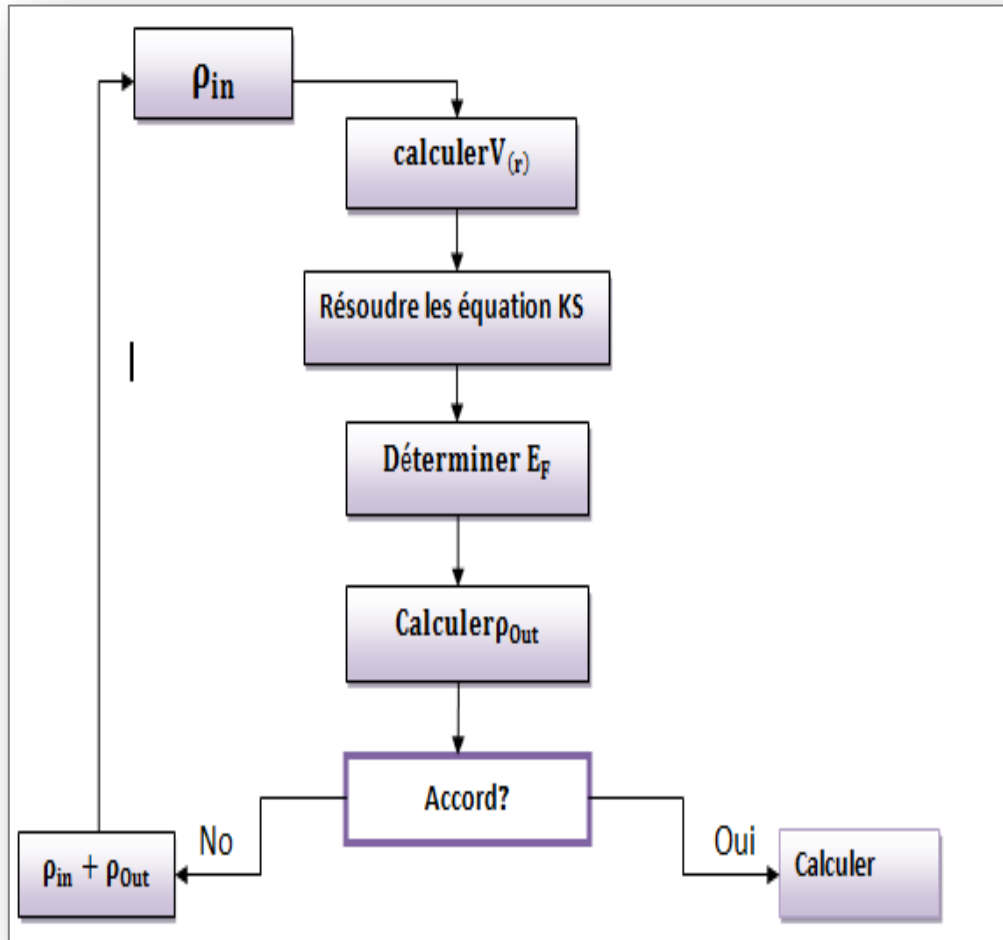
ونكتب معادلة كوهن شام بالشكل التالي :

$$\hat{H}_{KS}\phi_i(r) = \varepsilon_i\phi_i(r) \quad (30.I)$$

ولحل هذه المعادلة نعبر عن دالة الموجة بالشكل التالي :

$$\phi_m = \sum_{p=1}^p c_p^m \phi_p^b \quad (31.1)$$

وعند إيجاد المعاملات c_p^m ، بحيث تأخذ طاقة النظام ادني قيمة فانه يتم حلول معادلات كوهن شام بطريقة الدورات التكرارية، الممثلة في مخطط الشكل (1.1) [26] لتسمح لنا بإيجاد الكثافة الالكترونية بدقة، ومعرفة الطاقة الالكترونية الإجمالية للنظام.



الشكل (1.1) مخطط لنظرية دالية الكثافة.

(References) المراجع

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, *PhyRev. B* 136,864 (1964).
- [2] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. A* 140.
- [3] J.C. Slater, *Phys. Rev.* 51,846 (1937) .
- [4] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, Local orbitals program for calculating crystal properties, Karlheinz Schwarz, Technische Universit" at, Wien, Austria, ISBN 3-9501031-1-2, (2001).
- [5] Z. Wu, R.E. Cohen, *Phys. Rev. B* 73,235116 (2006).
- [6] E.Schrodinger, Quantisierungale Eigenwert Problem Dritte Mitteilung, *An. Phys. (Leipzig)* n385,437-490, *Ann.phys.(Leipzig)* 386,109 – 139(1926).
- [7] بري السعدي مساهمة في دراسة الخصائص الفيزيائية أطروحة دكتوراه جامعة سطيف (2013).
- [8] H. Mathieu, *physique des semi-conducteurs et des composants électroniques*, 5^e edition, Dunod, Paris, 2004.
- [9] M.Born ,J.R Oppenheimer, *Ann Phy.* 87; 457_484((1927)).
- [10] M .Levy, *Proc. Natl. Acad. Sci* 76;6062 (1979).
- [11] D.R. Hartree, The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods, *Proc Cambridge. Philos. Soc.* 24, 89-110 (1928).
- [12] V .Fock ,*Naherungs methode zur Losung des Quant en mechanischen Mehrkorper problems.* *Z .Phys.* 61, 126; 795(1930).
- [13] J.C.Slater, A Simplification of the Hartree-Fock Method, *phys, Rev.* 81.385-390(1951).
- [14] L. H. Thomas. *Proc. Cambridge Philos. Soc* 23 ;542 (1928).
- [15] E. Fermi. *Z. Phys* 48;73 (1928).
- [16] L. H. Thomas, The calculation of atomic fields. *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 23 (5) pages 542-548 (1927).
- [17] E. Fermi, Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. *Z. Phys.* 48 (1-2) pages 73-79(1928).
- [18] P. Hohenberg and W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev. B* 136(3B) pages 864-871 (1964).
- [19] L. H. Thomas, The Calculation of Atomic Fields, *Proc. Camp. Philos. Soc.* 23, 542-548 (1927).
- [20] E. Fermi, Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente, *Z. Phys.* 48, 73-79 (1928).
- [21] L.J. Sham, W. Kohn, *Phys. Rev* 145;561_567 (1966).
- [22] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45;13244 (1992).
- [23] Z. Wu, R.E. Cohen, *Phys. Rev. B* 73;235116 (2006).
- [24] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77;3865 (1996).
- [25] W. Kohn and L. J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.* 140, A 1133-A1338 (1965).

[26] F. GIMBERT, Structure électronique et propriétés magnétiques Université de Toulouse, (2012).

الفصل ١١

طرق الحساب

Calculation Methods

1.II مقدمة :

لقد أدى البحث لإيجاد طريقة فعالة لحل معادلة كوهن شام للمواد الصلبة، إلي تطوير العديد من الطرق الأكثر دقة وفعالية، مستمدة من نظرية دالية الكثافة الالكترونية، لإيجاد الخصائص الفيزيائية، وفي هذا الفصل سنتعرف على مبدأ هذه الطرق الحسابية الحديثة.

2.II أهم النظريات المستند إليها في طرق الحساب**1.2.II طريقة الأمواج المستوية (Augmented Plane Wave) :**

اقترح سلاتر [2, 1] هذه الطريقة من اجل حل معادلة شرودينغر لإلكترون وحيد، حيث اعتمد في هذا المبدأ على أن الالكترونات المقاربة لنواة تنصرف مثل النواة، أما الالكترونات البعيدة نسبياً تنصرف مثل الالكترونات الحرة.

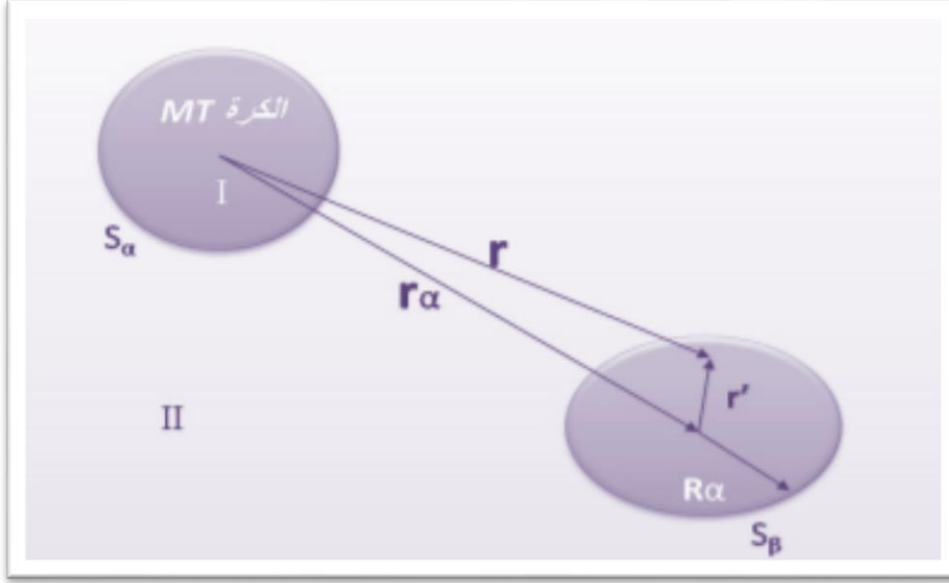
2.2.II طريقة الكمون الكامل (Full Potential) :

في هذه الطريقة نأخذ بعين الاعتبار كل الإلكترونات، لأننا بحاجة إلى المعلومات المحتواة حول منطقة النواة ، كالمعلومات عن الحقول فائقة الدقة *hyperfins*، وإثارة مستويات القلب. وهناك عدة طرق في هذا الكمون ونذكر منها :

1* الجمع الخطي للمدارات الذرية *LCAO* وتطبق في برنامج الحساب (*CRYSTAL*).

2* الأمواج المستوية المتزايدة وتطبق في برنامج (*WIEN2K*).

ومن هذا المبدأ تم تقسيم خلية الوحدة إلى منطقتين والشكل التالي يوضح ذلك (1.II) [4, 3] :



الشكل (1.II) شكل كمون MT

r_α يمثل نصف قطر كرة MT.

المنطقة الأولى I تشمل كل من الانوية والالكترونات شديدة الارتباط داخل كرة MT .
المنطقة الثانية II تمثل المنطقة البينية المحيطة بالكرات ، وتشمل الالكترونات ضعيفة الارتباط بالانوية.
ويمكن التعبير عن دالة وحيدة الموجة كما يلي :

$$\phi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}}^{n,\vec{k}} \phi_{\vec{G}}^{\vec{K}}(\vec{r}) \quad (1. II)$$

$$\phi_{\vec{G}}^{\vec{K}}(\vec{r}) = f(x) = \begin{cases} \Omega^{-1/2} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}}, & \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} A_{lm}^{\vec{K}+\vec{G}} u_l(r) Y_m^l(\hat{r}), & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (2. II)$$

Ω يمثل حجم خلية الوحدة.

Y_{lm} تمثل الدالة التوافقية الكروية.

C_G تمثل معاملات النشر.

إذن يمكن كتابة حلول معادلة شرودينغر كما يلي :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2} + V(r) - E_l \right] r u_l(r) = 0 \quad (3. II)$$

$V(r)$ تمثل الجزء الخاص بالكمون الكروي.

E_l تمثل الطاقة الخطية.

3.2.II طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا :(Linearised Augmented Plane Wave)

استناد على طريقة APW [5]، تم تطوير $LAPW$ من طرف العالم أندرسون ($Anderson$)، والتي اعتبر فيها أن دالة الكرة MT ، تكون على شكل ترتيبات خطية للدالة الشعاعية $u_l(r)Y_m^l(\hat{r})$ ومشتقاتها $u_l(r)Y_m^l(\hat{r})$ بالنسبة E_i ، $u_l(r)$ مماثلة وشبيهة لدالة الطريقة APW وتخضع لشروط التالية:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2 l(l+1)}{2m_e r^2} + V(r) - E_l \right] r u_l(r) = r u_l(r) \quad (4. II)$$

وتكتب عبارات الدوال الأساسية كما يلي :

$$\phi_{\vec{G}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = f(x) = \begin{cases} \Omega^{-1/2} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}}, & \vec{r} \in I \\ \left[A_{lm}^{\vec{K}+\vec{G}} u_l(r) + B_{lm}^{\vec{K}+\vec{G}} \dot{u}_l(r) \right] Y_m^l(\hat{r}), & \vec{r} \in S_a \end{cases} \quad (5. II)$$

حيث المعاملات $B_{lm}^{\vec{K}+\vec{G}}$ موافقة لدالة $\dot{u}_l(r)$ ولها نفس طبيعة المعاملات $A_{lm}^{\vec{K}+\vec{G}}$. إذا تم حساب الدالة القطرية $u_l(r)$ من أجل الطاقة E_l التي تختلف قليلا عن طاقة العصابة ϵ ، فإنه يمكننا استخدام نشر تايلور لإيجاد الطاقة المجاورة، وتكتب عبارتها كما يلي :

$$u_l(r, \epsilon) = u_l(r, E_l) + (\epsilon - E_l) \dot{u}_l(r, \epsilon) + 0(\epsilon - E_l)^2 \quad (6. II)$$

$$\dot{u}_l(r, \epsilon) = \frac{\partial u_l(r, \epsilon = E_l)^2}{\partial \epsilon} \quad \text{حيث}$$

$0(\epsilon - E_l)^2$ يمثل الخطأ الرباعي الطاقوي.

4.2.II طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل :(FP-LAPW)

طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل [7, 6] $FP-LAPW$ ، هي طريقة يتم فيها دمج $LAPW$ والكمون FP وكثافة الشحنة الإلكترونية بدون وجود تقريبات في المجال البيئي أو داخل الكرة MT ، والعلاقة العامة في هذه الطريقة ترتبط بكمون المنطقة البيئية V_l والعلاقة الخاصة ترتبط بالكرة $V_{MT}(MT)$.

وتكتب المعادلة بدالة توافقية داخل الكرة MT وباستخدام سلاسل فورييه في المنطقة البيئية:

$$V(\vec{r}) = \left\{ \begin{array}{ll} \sum_{\vec{G}} V_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\vec{r}}, & \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} V_{MT}^{lm}(\vec{r}) Y_m^l(\hat{r}), & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{array} \right\} \quad (7. II)$$

ويمكن التعبير عنها بدلالة ρ ، وذلك باستبدال V ب ρ في المعادلة (7.II).

$$\rho(\vec{r}) = \left\{ \begin{array}{ll} \sum_{\vec{G}} \rho_{\vec{G}} e^{i\vec{G}\vec{r}}, & \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} \rho_{MT}^{lm}(\vec{r}) Y_m^l(\hat{r}), & \vec{r} \in S_{\alpha} \end{array} \right\} \quad (8. II)$$

وتنفذ هذه الطريقة غالبا في برنامج الحساب *WIEN2K*، الذي تم تطويره من طرف *(B. K Schwarz, S Trickey, Blaha P)* [8] في جامعة التقنية في فيينا بمعهد كيمياء المواد، وتم نشره في الحواسيب في سنة 1990م وأجريت عليه عدة تحديثات وسميت كل نسخة بسنة تحديثها، ومن بين هذه الإصدارات نذكر منها *WIEN97/WIEN95/WIEN93* إلى أن توصلنا إلى *WIEN2K* في سنة 2000م. وهو برنامج غير مجاني، يعمل تحت نظام تشغيل *UNIX* أو *LINUX* [9]، ويعتمد على نظرية دالية الكثافة *DFT*. حيث يتم فيه دمج طريقة الأمواج المستوية المزدادة خطيا والكمون الكامل *FP-LAPW*، ويصنف من أحسن البرنامج لمعرفة الخصائص البلورية.

5.2.II تقريب الحالة القلبية

: (Frozen-Core Approximation)

وضع هذا التقريب [10] في سنة 1940م من طرف العالم هيرينغ (*Herring*) [11] حيث اعتبر أن النواة لا تؤثر على الكترونات التكافؤ، وأن الطاقة الكلية للكترونات المقربة من النواة معدومة، والالكترونات القريبة من النواة لا تؤثر على الروابط الكيميائية، و التوزيع الالكتروني للالكترونات القريبة من النواة في جسم صلب تكون معزولة.

6.2.II طريقة شبه الكمون (The Pseudopotential)

وضعت هذه الطريقة من طرف العام فارمي سنة 1934م في دراسة الحالة الذرية للطبقات الرقيقة، ثم استعان بها هيلمان في سنة 1950م لدراسة مستويات الطاقة للألكانات [12_14]، وهذا لإيجاد خواص أنصاف النواقل وسميت بشبه الكمون. وهي عبارة عن تقريب يعوض الكمون الكهربائي لنواة، والالكترونات الداخلية، وطاقة الربط، بكمون يتفاعل مع الكترونات المدار الخارجي فقط بناءا على تقريب الحالة القلبية، التي اعتمدنا فيها على أن الحالات الالكترونية الخاصة بالالكترونات المقربة من النواة غير معنية بالتوزيع الالكتروني.

ولشبه الكمون عدة خصائص نذكر منها :

* /يكون تجميعي، أي مجموع شبه الكمونات الفردية هي شبه الكمون الكلي للذرات.

* / يكون تحويلي، أي يمكن استعمال نفس شبه الكمون في الأوساط الكيميائية المختلفة. تعطي الدالة Ψ_k كمجموع دوال الموجة للحالات الذرية المشغولة قلبيا ϕ_k^c .

$$\Psi_k = \Phi_k^v + \sum_c b_c \Phi_k^c \quad (9. II)$$

دالة الموجة Ψ_k يمكنها إن تكون متعامدة مع كل الحالات القلبية Φ_k^c .

$$\langle \Phi_k^v | \Phi_k \rangle = 0 \quad (10. II)$$

$$\Phi_k = \Phi_k^v - \sum_c \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c \quad (11. II)$$

Ψ_k تحقق معادلة شرودينغر.

$$H \Psi_k = E_k \Psi_k \quad (12. II)$$

$$H \Phi_k^v - H \sum_c \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c = E_k \Psi_k \quad (13. II)$$

$$\begin{aligned} H \Psi_k - E_k^c \sum_c \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c &= E_k \Psi_k \\ &= E_k \left[\Phi_k^v + \sum_c -\langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c \right] \end{aligned} \quad (14. II)$$

$$H \Psi_k + \sum_c (E_k - E_k^c) \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c = E_k \Phi_k^v \quad (15. II)$$

$$V_k \Phi_k^v = \sum_c (E_k - E_k^c) \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c \quad (16. II)$$

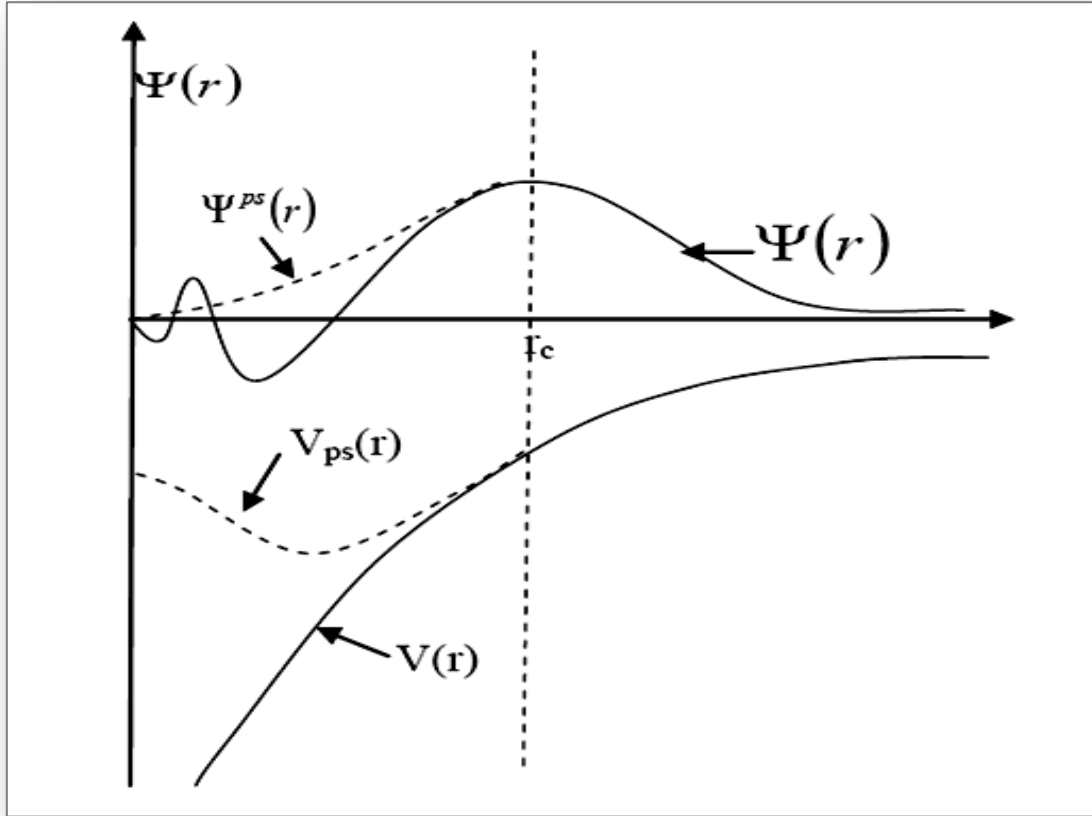
تكتب المعادلة (14. II) على الشكل التالي:

$$(H + V_R) \Phi_k^c = E_k \Phi_k^v \quad (17. II)$$

$$\left(\frac{P^2}{2m} + V_e + V_R \right) \Phi_k^v = E_k \Phi_k^v \quad (18. II)$$

حيث V_R كمون التنافر الموجب.

حيث اثبت استخدام طريقة شبه الكمون في DFT عدة فعاليات في المادة الصلبة، كالحصول على حالات التكافؤ لنظام (ذرة، جزيء، بلورة) دون حساب الحالات الأساسية الغير ضرورية لوصف الخصائص الفيزيائية.



الشكل (2.II) شبه دالة الموجة لإلكترونات التكافؤ و المحتملة.

حيث يفترض شبه الكمون الحالات الإلكترونية للإلكترونات الأساسية غير حساسة للتكوين الإلكتروني المجاور، لذا يتم استبدال دوال الموجة $\Psi(r)$ التي تمثل إلكترونات التكافؤ بدوال شبه موجية $\Psi^{ps}(r)$ ، والتي يمكن تمثيلها في فضاء فورييه من خلال عدد منخفض للغاية من الموجات المستوية وذلك لتقليل من الحسابات العددية، بحيث يكون للدوال شبه الموجية والإلكترونات التكافؤ نفس الطاقة [15] لكي يحدث تفاعل كولوم بين إلكترونات التكافؤ والأيونات، وتتأثر تكافؤ النواة بسبب مبدأ باولي وظاهرة الارتباط التبادلي، والمساواة $\Psi^{ps}(r) = \Psi(r)$ مفروضة حول الذرة فقط أي خارج نصف القطر [16].

1.6.2.II برنامج (Siesta):

1.1.6.2.II تعريف برنامج (Siesta):

هو برنامج للحساب يستخدم في نظرية دالية الكثافة، للتنبؤ بالخصائص الفيزيائية لمجموعات من المعادن، بالاعتماد على البنى الإلكترونية وتمت كتابة هذا البرنامج بلغة فورتران 90 [18. 17]، ويعتبر مصطلح *Siesta* مختصر *(Spanish Initiative for Electronic Simulation With Thousands of Atoms)*، ويعتمد هذا البرنامج على عدة معطيات متعلقة بالنظام المدروس، فهو يحتاج إلى التعريف بالخلية الأساسية المكونة للنظام، وهذا بواسطة الزوايا وأشعة الوحدة ويحتاج أيضا

إلى المواقع الذرية الابتدائية لذرات الخلية الأولية و طاقة الشبكة (E_{mesh}) والتقسيمات الموجودة ضمن منطقة بريلمان الأولى، وهي التي لها تأثير على نتيجة حل معادلة كوهن- شام. كما يسمح لنا هذا البرنامج (*Siesta*) باختيار نوع (تبادل-ارتباط) الموجود في النظام (*GGA*) أو (*LDA*) لاستخدامه في الحساب [19] لكي يتم اختيار شبه الكمون المستعمل، وذلك لحساب الكثافة الإلكترونية عند نفس التقريب.

2.6.2.II برنامج (*Abinit*):

1.2.6.2.II تعريف برنامج (*Abinit*):

هو عبارة عن حزمة يسمح برنامجها الرئيسي للشخص بالعثور على الطاقة الكلية وكثافة الشحنة للأنظمة المكونة من الإلكترونات والنوى، ضمن نظرية دالية الكثافة (*DFT*) باستخدام شبه القوى الكامنة والموجة المستوية، يتضمن كذلك خيارات لتحسين الهندسة وفقاً لقوى *DFT* و الضغوط أو لإجراء محاكاة الديناميكيات الجزئية، بالاعتماد على هذه القوى أو إنشاء مصفوفات ديناميكية وشحنات فعالة حيث يمكن حساب الحالات ضمن نظرية دالية الكثافة المعتمدة على الوقت (للجزيئات) أو ضمن نظرية اضطراب الجسم المتعدد (تقريب *GW*) [20 – 22].

7.II نظرية بلوخ لحزم الطاقة

:(*Bloch Theorem For Energy Bands*)

ناتج عن تفاعل الإلكترون مع كل الذرات الموجودة في الجسم الصلب، وتفاعل الإلكترون مع باقي الإلكترونات افتراض بلوخ [23] ان الإلكترونات تتحرك في المواد البلورية تحت تأثير جهد دوري، لذلك يمكن تعيين سلوك الإلكترون في البلورة من دراسة معادلة شرودينغر على الصورة التالية:

$$\left[\frac{\hbar}{2m} \nabla^2 + V(r) \right] \Psi(r) = E \Psi(r) \quad (19. II)$$

حيث $V(r)$ هو جهد البلورة الذي يرى بواسطة الإلكترون.

$\Psi(r)$ هي دالة الحالة.

E طاقة الإلكترون.

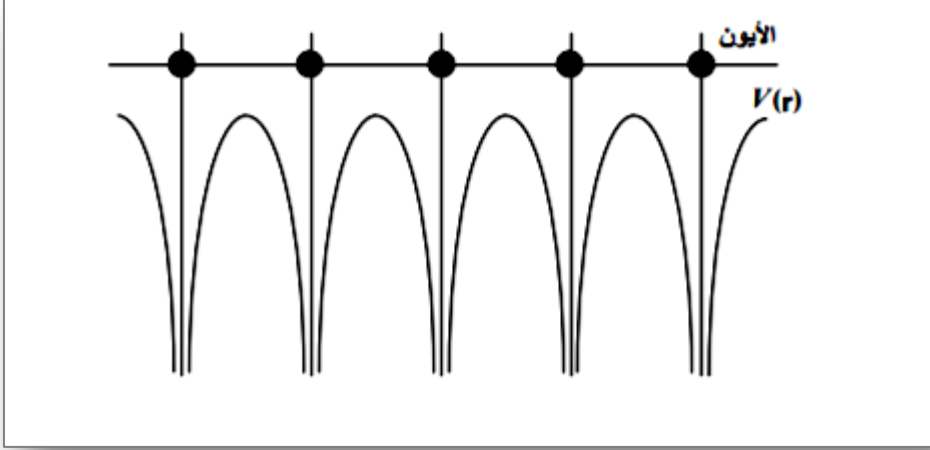
$V(r)$ هو جهد دوري يتضمن تفاعل الإلكترون مع كل الذرات الموجودة في الجسم الصلب وتفاعله مع الإلكترونات الأخرى.

للجهد $V(r)$ نفس التمثيل الانتقالي للبلورة أي أن:

$$V(r + R) = V(r) \quad (20. II)$$

حيث R هو متجه الشبكة.

والشكل (3.II) مخطط يوضح شكل الجهد.



الشكل (3.II) مخطط لجهد البلورة كما ترى بواسطة الإلكترون [23].

يكون حل المعادلة (19.II) طبقاً لنظرية بلوخ للجهد الدوري $V(r)$ على الشكل التالي :

$$\Psi(r) = e^{ik \cdot r} u_k(r) \quad (21.II)$$

حيث يكون للدالة $u_k(r)$ نفس التماثل الانتقالي لشبكية وبالتالي فان :

$$u_k(r + R) = u_k(r) \quad (22.II)$$

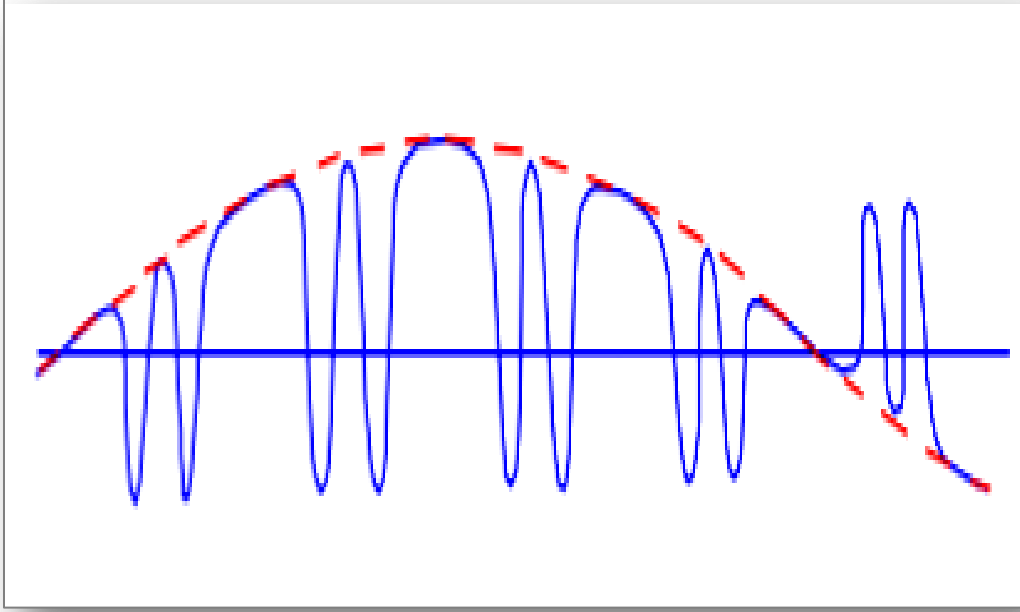
المتجه k يرتبط بكمية حركة الجسيم. يمكن كتابة حل المعادلة (19.II) بالشكل التالي :

$$\Psi(r) = f(r)u(r)$$

حيث $u(r)$ هي دالة دورية كما هي مبينة في الشكل (4.II) ، والذي يبين كيفية تعيين الدالة $f(r)$. حيث الجهد $V(r)$ هو جهد دوري، فيشترط أن تكون جميع الكميات الملحوظة المصاحبة للإلكترون دورية أيضاً والكمية $|\Psi(r)|^2$ تكون كذلك دورية لكي تكون الدالة $f(r)$ كما يلي :

$$|f(r)|^2 = |f(r + R)|^2$$

تكون الدالة التي تحقق (20.II) لكل قيم R على شكل دالة أسية $e^{ik \cdot r}$ وهذا لكي يكون حل معادلة شرودينغر على شكل دالة بلوخ (21.II) حيث لهذه الدالة شكل موجة مستوية متحركة، وهذا ما يفسر أن الإلكترون ينتشر في البلورة مثل الجسيم الحر، ويمكن أن نؤثر على هذه الموجة بالدالة $u_k(r)$ لكي تتذبذب السعة بشكل دوري من خلية إلى أخرى، والسلوك الأساسي لدالة الحالة لا يتأثر كما في الموجة المتحركة الشكل (4.II)



الشكل (4.II) دالة بلوخ ويمثل الخط المتقطع الموجة $e^{ik.r}$ التي تم تعديلها بواسطة $u_k(r)$ كدالة ذرية [23].

عندما يكون الإلكترون حراً، فإن دالة الحالة Ψ_k سوف تعطى بالمقدار $(1/V^{1/2})e^{ik.r}$ وهذا دلالة على أن الدالة $u_k(r)$ ثابتة، غير أن الإلكترون لم يكون في الحقيقة حراً نظراً لتفاعله مع الشبكة الذي يحدد الطابع الخاص لدالة دورية u_k ، وبما أن الإلكترون يتصرف كموجة لها متجه K فإن له طول موجة دي برولي $\lambda = 2\pi/k$ بالتالي فهو زخم ويعطى بالشكل:

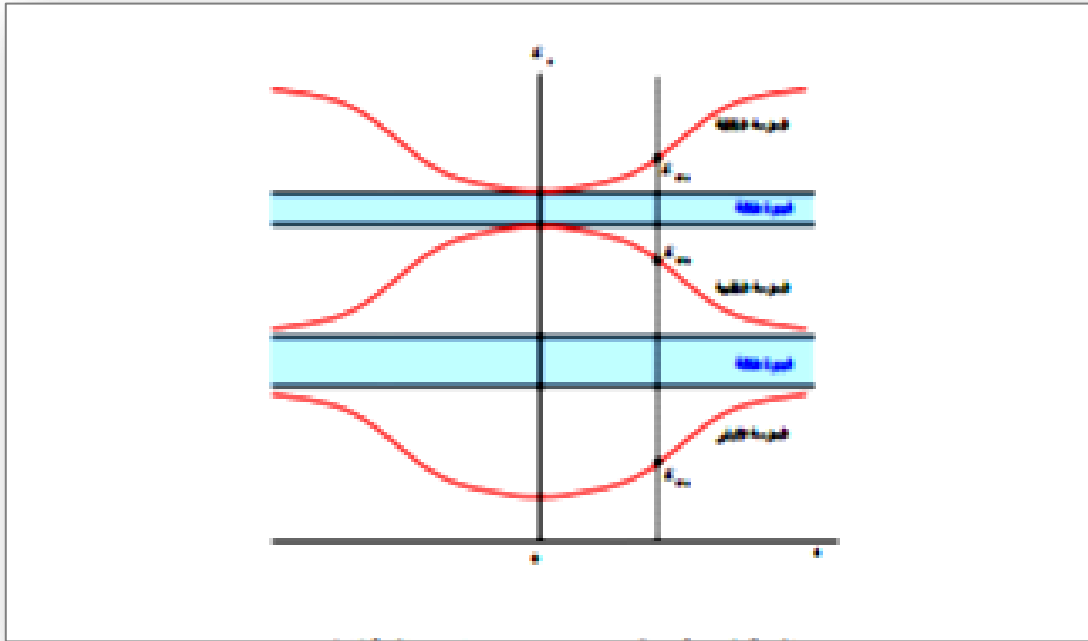
$$p = \hbar \quad (23. II)$$

تمثل دالة بلوخ Ψ_k مدار بلوري وتكون دالة غير متمركزة (*Delocalized*) في الجسم الصلب وغير متمركزة حول أي ذرة معينة، وهنا يكون الإلكترون مشارك في البلورة ككل ويسلك مسلك الموجة المتحركة. حيث تكتب معادلة شرودينغر (19.II) بدلالة الطاقة كما يلي:

$$\left[-\frac{\hbar}{2m} (\nabla + ik)^2 + V(r) \right] u_k(r) = E_k u_k(r) \quad (24. II)$$

هذه المعادلة تمثل معادلة الموجة الدورية $u_k(r)$ ، وعند حلها نحصل على القيم الذاتية للطاقة، حيث نلاحظ في هذه المعادلة أن المؤثر يكون دالة صريحة في k إذن فالدوال الذاتية والقيم الذاتية التي نرسم لها كما يلي $E_n(k)$ ، حيث n رقم الحزمة تتعلق بـ k حيث تعطي هذه المعادلة مجموع من الحلول المتعلقة بـ k لتعطي مجموعة من الطاقات المنفردة $E_{1k} \dots E_{2k}$ تتعلق أيضاً بـ k كما في الشكل (5.II)، ونلاحظ أيضاً أن حزم الطاقة يكون عدد كبير ولكن نجد أن الحزم السفلية تكون مشغولة بالالكترونات، وكل حزمة تعطى مدى معين من الطاقة يمتد من أقل قيمة إلى أعلى قيمة تأخذ عند رسمها في فضاء K - تكون الفترات المحصورة بين حزم الطاقة فجوات طاقة وتمثل مناطق ممنوعة شغلها بالالكترونات.

إن الجهد البلوري $V(r)$ له تأثير على الإلكترون، ويتكون من جزئين الأول تفاعل الإلكترون مع الأيونات القلبية لشبكة والثاني تفاعله مع الإلكترونات الأخرى في الشبكة.



الشكل (5.II) حزم وفجوات الطاقة [23].

8.II البيروفسكيت (Perovskite) :

البيروفسكيت *Perovskite* اكتشف لأول مرة من طرف العالم *Gustav Rosa* في سنة 1939م في جبال الأورال الروسية، وهو مصطلح لوصف فئة من المركبات التي لها نفس الصيغة العامة لمركب تيتانات الكالسيوم [24]، وتمت تسميته على اسم العالم الروسي *Lev Aleksevich Von Perovskite* [25]، وتم الابتكار الهيكلي للبيروفسكيت من طرف العالم *Goldschmidt* في سنة 1920م، حيث تم أول تحضير له في جامعة أوسكو (النرويج) سنة 1926م وتم تحديد البنية البلورية له في سنة 1945م بواسطة دراسة بلورة من طرف العالم الأيرلندي *Megaw* وذلك اعتمادا على الأشعة السينية [26].

9.II بنية البيروفسكيت (Perovskite Structure) :

تم وصف التركيبة البنوية للمركبات البيروفسكيتية ببنية بلورية مكعبة أو شبه مكعبة التي تنتمي إلى المجموعة الفضائية، والتي لها صيغة كيميائية عامة ABO_3 كما يلي [24]

حيث:

A هي ايونات معدنية موجبة (*Cations*)، وهي عناصر قلووية أو ترابية لها درجات أكسدة مختلفة (أحادية أو ثنائية أو ثلاثية).

B هي ايونات معدنية موجبة (*Cations*)، وهي عناصر انتقالية لها درجات أكسدة مختلفة (ثلاثية أو رباعية أو خماسية).

O هي ايونات غير معدنية وسالبة (*Anions*)، وهي عبارة عن بنية ثلاثية الأبعاد كما هو مبين في الصورة (a.1. I) من الشكل (6.II)، حيث الكاتيون الأصغر B الذي له 6 جوار اقرب وموجود في بنية ثماني الوجوه وترتبط هذه الوجوه مع بعضها البعض بواسطة القمم، و الكاتيون الأكبر A له 12 من الجوار الأقرب موجودة في مركز متعدد الوجوه المكون من 12 ذرة من الأوكسجين O الذي يتميز ب6 جوار اقرب.

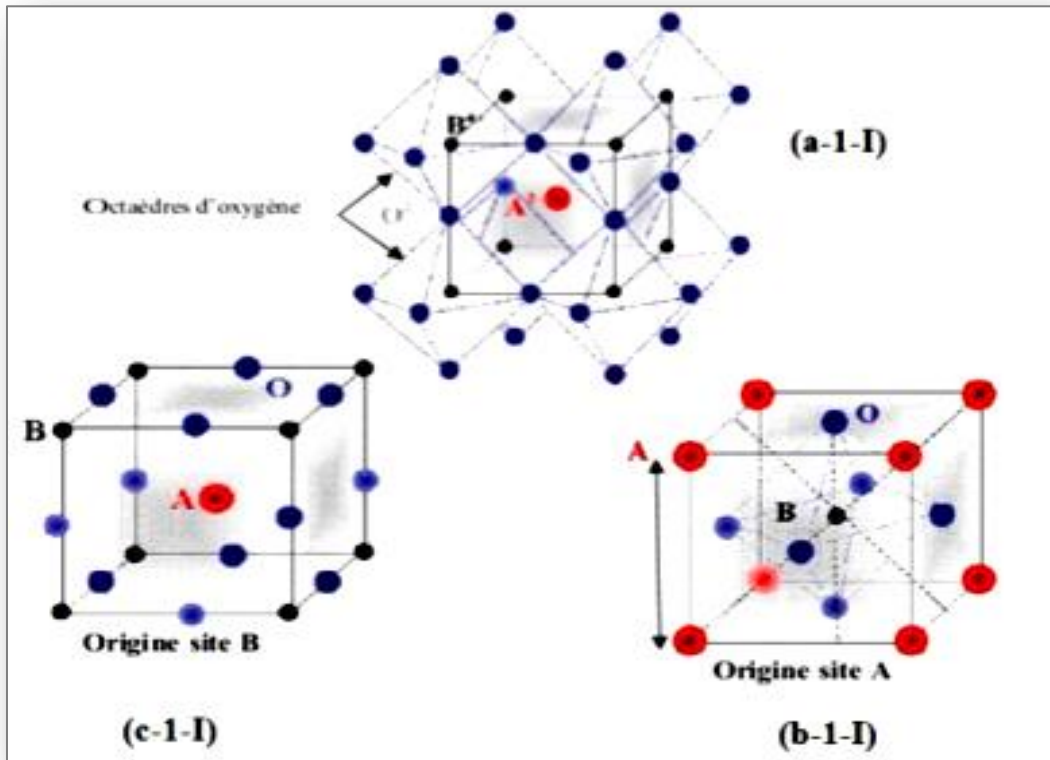
ولوصف بنية البيروفسكيت توجد طريقتين، حيث تعتمد كل طريقة على اختيارنا للمبدأ [27].
الطريقة الأولى: تكون الكاتيونات A في المبدأ (0.0.0) و الكاتيونات B في وسط المكعب في الموضع $(1/2, 1/2, 1/2)$ ، والايونات O في منتصف كل وجه $(1/2, 1/2, 0)$ كما هو موضح في

الصورة (b.1. I) من الشكل (6.II).

الطريقة الثانية: انزياح المبدأ بالشعاع $(1/2, 1/2, 1/2)$ لكي تصبح الكاتيونات A في الموضع

$(1/2, 1/2, 1/2)$ ، والكاتيونات B في الموضع (0.0.0)، والايونات O في منتصف كل ضلع

$(1/2, 0, 0)$ كما هو موضح في الصورة (c.1. I) من الشكل (6.II).



الشكل (6.II) يمثل ترتيب ثماني الأوجه في خلية البيروفسكيت المثالية ABO_3 الخلية الأولية لمكعب البيروفسكيت البسيط ABO_3 (c-b)

لتشكيل بنية البيروفسكيت يجب أن يكون مجموع حالات تكافؤ الكاتيونات A.B التي تختلف من بيروفسكيت إلى آخر يساوي إلى (+6)، ذلك من أجل أن تكون الشحنة معدومة وهذا من أجل الحصول على الشكل (6.II)، إضافة إلى ذلك يمكن تقسيم بنية البيروفسكيت وهذا بواسطة الذرات التي تحتل المواضع A.B إلى فئتين [29, 28].

- 1 بنيات بيروفسكيتية بسيطة، يكون فيها الموضعين A.B مشغلان بنوع واحد من الذرات.
- 2 بنيات بيروفسكيتية معقدة، في هذه البنية يشغل نوعان من الذرات احد الموضعين A أو B ويكون توزيع الكاتيونات عشوائيا أو مرتبا مثل المركبات التي تستخدم في تصنيع المكثفات [30].

10.II شروط استقرار بنية البيروفسكيت

:(Conditions for the Stability of the Perovskite Structure)

من أجل استقرار بنية البيروفسكيت يجب أن يكون:

1/ معامل التحمل (Tolerance factor):

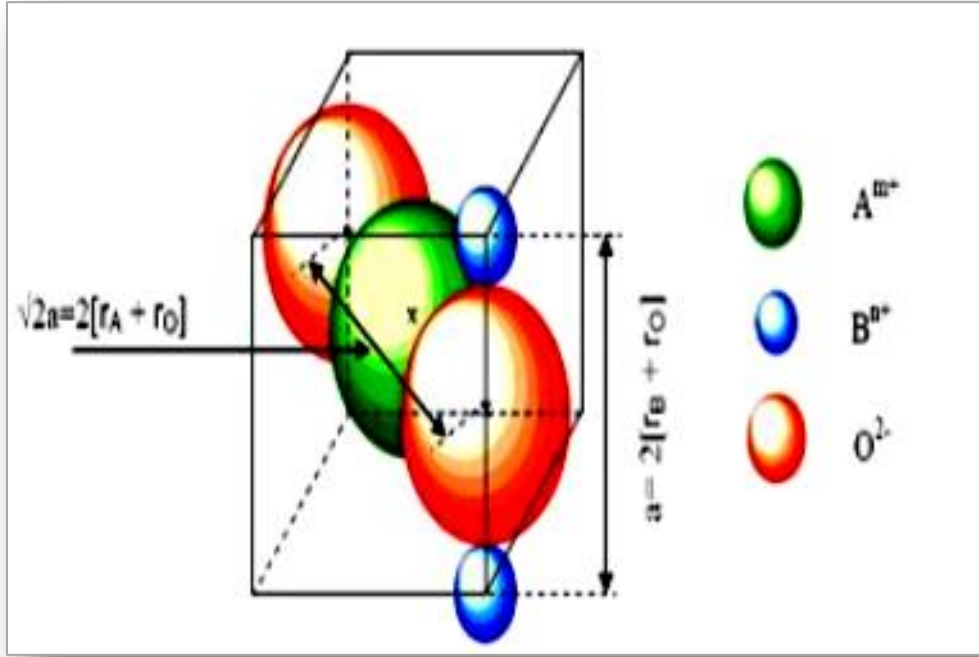
حيث قام العالم *Goldschmidt* بدراسة استقرار بنيات البيروفسكيت في سنة 1928م بواسطة معايير هندسية، حيث افترض أن للبنى البيروفسكيتية مرونة عالية ينتج عنها مقدار بعدي يتعلق بأبعاد الخلية يسمى معامل التحمل t ، وهو معامل يسمح بمعرفة نوع الخلية وبتقدير درجة التشوه للبنى البلورية باعتماده على أنصاف الأقطار الايونات، حيث المسافة بين الذرات التي تكون من نفس النوع AA و BB التي يعبر عنها بـ a تخضع لشروط محددة من أجل الاستقرار، ويعود ذلك لحجم الكاتيونين A.B في الخلية، في حالة البنية المكعبة المثالية طول الرابطة $(B - O)$ هو $\frac{a}{2}$ وطول الرابطة $(A - O)$ هو $\frac{a}{\sqrt{2}}$ مما نتحصل على المساواة التالية :

$$r_A + r_O = \sqrt{2}(r_B + r_O) \quad (25. II)$$

أو

$$r_A + r_O / \sqrt{2} (r_B + r_O) = 1 \quad (26. II)$$

حيث r_O, r_B, r_A هي أنصاف أقطار الذرات على الترتيب O,B,A والشكل (7.II) يوضح ذلك :



الشكل (7.II) الحصول على التعبير عن معامل التحمل لبنية البيروفسكيت

حيث النسبة :

تتعلق بأبعاد الخلية فهي تختلف من بنية إلى أخرى ونعبر عنها كما يلي :
 $r_A + r_O / \sqrt{2} (r_B + r_O) = 1$ تتحقق في حالة البنية المكعبة المثالية للبيروفسكيت وبما أنها

$$\frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} = t \quad (27.II)$$

ويمكن التعبير عنها كما يلي أيضا :

$$\frac{d_A - O}{\sqrt{2}d_B - O} = t \quad (28.II)$$

d_{A-O} هو البعد بين الكاتيون A والانيون O

d_{B-O} هو البعد بين الكاتيون B والانيون O

ملاحظة:

تستقر البنية البيروفسكيتية من اجل $0.75 < t < 1.06$ [33, 32] لما يكون $t < 1$ نوع البنية معينة مستقيمة (*Orthorhombique*)، يكون فيها الكاتيون A اصغر من القيمة المثالية، مما يجعل ميول ثماني الأسطح لملء الفضاء لينخفض تناظر التركيب البلوري. لما يكون $t > 1$ نوع البنية سداسية (*Hexagonal*)، في هذه الحالة قد يكون الكاتيون A كبر أو الكاتيون B صغر، مما يجعل إلى تشارك ثماني الأسطح أوجهها.

2/أيونية الروابط أنيون-كاتيون (*Ionic Anion-Cation Bonds*)

من أهم أسباب استقرار بنية البيروفسكيت ، هو الاختلاف في الكهروسالبية بين الكاتيونات A ,B و الانيونات O لأنه كلما كان الطابع الأيوني للروابط قويا كانت البنية أكثر استقرار، ويتم قياس هذا الطابع الأيوني بواسطة مقياس (Pauling) المعتمد على الاختلاف في الكهروسالبية [34]، ويعطى بالعلاقة :

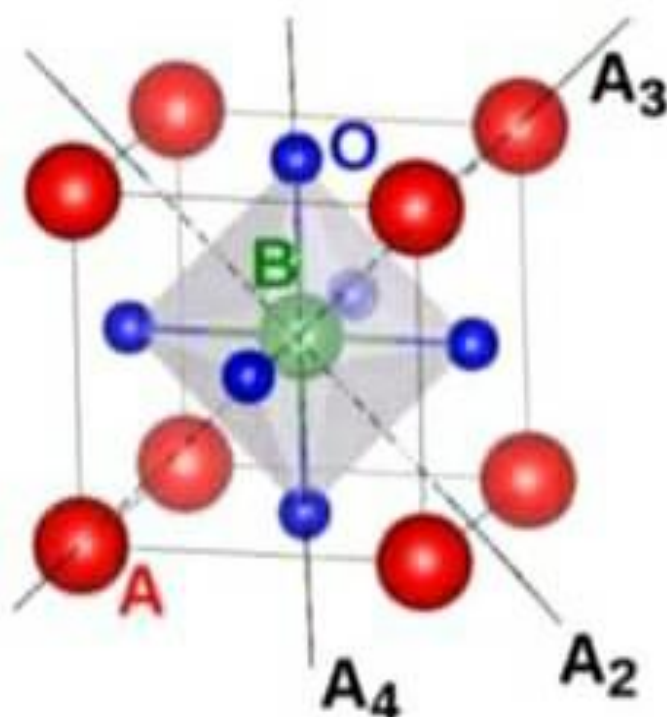
$$\Delta E = \frac{X_{A-O} + X_{B-O}}{2} \quad (29. II)$$

حيث :

X_{A-O} هي الاختلاف في الكهروسالبية بين الكاتيون A و الانيون O
 X_{B-O} هي الاختلاف في الكهروسالبية بين الكاتيون B و الانيون O

11.II التركيب البلوري والبنية البلورية لمركب $BiAlO_3$ Crystal Structure and Crystal Structure of) :(Compound $BiAlO_3$

أظهرت الدراسات أن بنية المركب البيروفسكيتي $BiAlO_3$ يتبلور على شكل بنية مكعبة ممركرة الوجوه CFC حيث ثابت الشبكة $a = b = c$ و $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$



الشكل (8.II) يمثل البنية البلورية للمركب البيروفسكيتي ($BiAlO_3$).

12.II التوزيع الإلكتروني لبنية البيروفيست (BiAlO₃) The Electronic Distribution of the Perovskite) :(Structure

الجدول (1.II): توزيع الإلكترونات لعناصر المركب (BiAlO₃).

اسم المركب	العدد الذري Z	التوزيع الإلكتروني
عنصر البزموت (Bismuth)	83	$1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6 4S^2 3d^{10} 4P^6 5S^2$ $4d^{10} 5P^6 6S^2 4f^{14} 5d^{10} 6P^3$
عنصر الألمنيوم (Aluminium)	13	$1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^1$
عنصر الأوكسجين (Oxygène)	8	$1S^2 2S^2 2P^4$

(References) المراجع

- [1] J.C .Slater, Wave Functions in a Periodic Potential, Phys, Rev. 51,846-851(1937).
- [2] J. C.Slater, Energy Band Calculation by the Augmented Plane Wave Method, Advances in Quantum Chemistry 1,35-58(1964).
- [3] D.J .Singh, L. Nordstrom, Planewaves, Pseudo δ potentials, and the LAPW Method, 2nd (Ed, Springer Science+Business Media, Ins, USA? 2006).
- [4] S. Cottenier, Density Functional theory and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction, Ghent University, Belgium, (2003).
- [5] O.K. Andersen, Linear methods in band theory, Phys. Rev. B 12,3060-3083 (1975).
- [6] D. R Haman, Semiconductor Charge Densities with Hard-core and Soft-Core Pseudo potentials, Phys.Rev. Lett. 42,665 (1979).
- [7] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman, Full-potential self consistent Linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces: O₂ molecule, Phys. Rev. B 24, 864-875 (1981).
- [8] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J.Luitz, WIEN2K, an Augmented Plane Wave +Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz, Schwarz, Techn. Universityat Wien, Austria, ISBN 39501031.1.2.(2001).
- [9] Z.AYAT, Calcul des propriétés électroniques de quelques di hydrures de terres déterminées par le code de simulation WIEN2K, Universitéde Ouargla, (2006).
- [10] U. von Barth, C.D. Gelatt. Validity of the frozen-core approximation and pseudo-potential theory for cohesive energy calculation ,Phys, Rev. B21,2222-2228(1980).
- [11] W. C. Herring and A.G.Hill ,The theorecal constitution of metallic beryllium,Phys,Rev.Rep.9,115-198(1989).
- [12] H.Hellmann andW.Kassatotschkin, Die metallischeBindungnachdamKombiniertenNaherungsverfahren, Acta Physicochim.5,23-44(1936).
- [13] C. Herring ,A New Method for Calculating Wave Functions in Crystals. Phys. Rev. 57(12)page 1169 (1940).
- [14] J. R. Chelikowsky and M.L.Cohn, Nonlocal pseudopotential calculations for the electronic structure of eleven diamond and zinc-blende semiconductors. Phys. Rev. B14(2)page 556(1976).
- [15] Warren E. Pikett, Computer physics Repport 9, 115 (1989).
- [16] M .C.Payne ,M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos. Rev.Mod. Phys.64,1045(1992).
- [17] P. Ordejon, E.Artacho, and J.M.Soler, Self-consistent order- N density- functional calculations for very large systems. Phys. Rev. B53(16) page 10441-10443(1996).
- [18] J. M.Soler,E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera and P. Ordejon, D. Sánchez-Portal, the siesta method for ab ignition order-N materiales simulation. J. Phys. Condens. Matter. 14(11)page2745-2779(2002).
- [19] J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple. Phys. Rev .Lett. 77() page 3865-3868 (1996)
- [20] <http://stringfixer.com/ar/Abinit>
- [21] <http://www.onwotks.net/ar/osdistribution/programs/abinit-online>
- [22] <http://emirate.wiki/wiki/ABINIT>

[23] يسرى مصطفى, فيزياء الحالة الصلبة الجزء الثاني منشورات الدار الأكاديمية للطباعة والتأليف والترجمة والنشر طرابلس ص11-16 العدد 16 (2007)

ردمك : (رقم المجموعة) 9959-43-106-6

(رقم الجزء) 9959-43-105-9

[24] احمد كلزية منار حسن وعلا امير الخوجة اصطناع ودراسة الخواص الفيزيائية للبيروفيسكيت $(Sr_{2-x}/Gd_x)(Co_{1-y}/Cu_y)O_4$ المنتمية لسلسلة رادلسدين وبوبير – (RUDDLESDEN) (POPPEر مجلة جامعة تشرين العلوم الأساسية المجلد (42) العدد (2) ص97 (2020)

[25] E. C. C. d. Souza and R. Muccillo, "Properties and applicns of perovskite proton conductors," Materials Research. Vol. 13. 385-394 (2010).

[26] H. D. Megaw, Proc. Roy. Soc. Vol189. 261 (1947) .

[27] S. C. Miller and W. F. Love, Tables of Irreducible Representations of Space Groups, (1967).

[28] J. C. Mage, Les résonateurs diélectriques, Revue technique Thomson-CSF, Vol.14, N°1. (1982) .

[29] F. S. Galasso, Structure properties and preparation of perovskite-type compounds, physical review, B.59. (1969).

[30] M. A. Hentati, "Effets des inhomogénéités locales et des contraintes extérieures sur les propriétés diélectriques et structurales des monocristaux PZN-x% PT", Ecole Centrale Paris, (2013).

[31] V. M. Goldschmidt, Skrifter Norske Videnskaps -Akad.Oslo I. mathemat.Naturwiss. Klasse N°8. (1926).

[32] J.M. Haussonne, Céramiques pour l'Electronique et l'Electrotechnique, 272, 114 (2002).

[33] J. B. Philipp, P. Majewski, L. Alff, et all, Structural and doping effects in the half metallic double perovskite A_2CrWO_6 (A = Sr, Ba, and Ca), Physical Review . B 68, 13 (2003).

[34] L. Pauling, The nature of chemical bonds. New York: Cornell University Press, 267 (1967).

الفصل الثالث

تحليل النتائج

Analysis of the Results

1.III تفاصيل الحساب (Account Details):

استخدمنا في هذا العمل برنامج Abinit الذي يعتمد على نظرية دالية الكثافة (DFT)، وذلك باستخدام تقريب التدرج المعمم GGA لامكانيات التبادل والارتباط والتفاعل بين الكترونات التكافؤ والكترونات النواة، اعتمادا على طريقة شبه الكمون Pseudo Potential وهذا لإيجاد الخصائص الفيزيائية للمركب البيروفسكيبي $BiAlO_3$ ذو البنية المكعبة ممركرة الوجوه (FCC- Face-Centered Cubic) وثابت الشبكة $a=b=c=6.9623 Bohr$ ، حيث تم استخدام شبكات مختلفة Kbt وهي $4 \times 4 \times 4$ في حساباتنا لوصف منطقة بريلوان (Brillouin) للمرحلتين $B1, +B2$ مع ملاحظة أن الطاقة التي تم حسابها هي بوحدة (Hartree).

$$\text{حيث } (1Ha = 2Ry = 27.211396 \text{ ev})$$

2.III دراسة الخصائص البنوية (Structural Properties):

إن حساب الخصائص البنوية للمادة مهم جدا، لأنه يمكننا من إيجاد الخصائص الفيزيائية للمواد والمتمثلة في تحديد حجم الخلية الأساسية V_0 عند التوازن الستاتيكي الموافق للحد الأدنى من الطاقة الكلية للخلية الأساسية عند التوازن E_0 ، وكذا حساب معامل الانضغاطية $B(GPa)$ ، ومشتقه B' وثابت الشبكة البلورية $a(A)$ حيث تعطى علاقة مارنغان كما يلي:

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B'(B'-1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (1. III)$$

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B'P}{B} \right)^{\frac{1}{B'}} \quad (2. III)$$

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (3. III)$$

$$B' = \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right) \quad (4. III)$$

$$a=b=c=\sqrt[3]{V}$$

$E(V)$ الطاقة الكلية للنظام بدلالة الحجم V

E_0 الطاقة الكلية في حالة التوازن.

B معامل الانضغاطية (Bulk modulus).

B' المشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية B

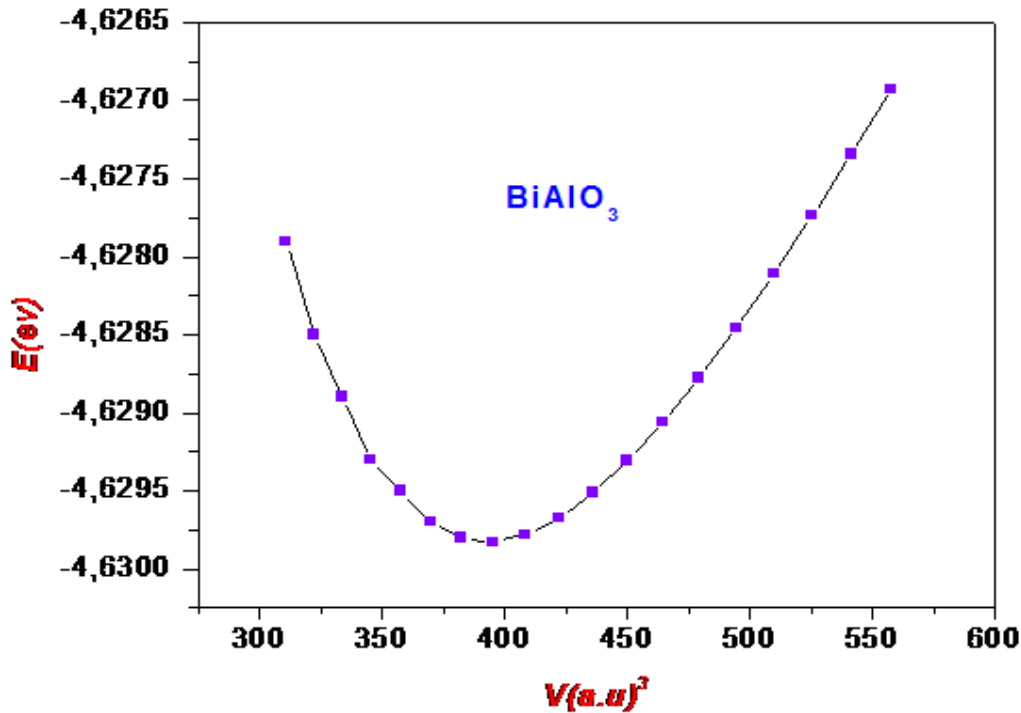
V_0 حجم الخلية عند التوازن والموافق للحد الأدنى من الطاقة E_{\min}

V حجم الخلية.

الجدول (1.III): يمثل القيم المتحصل عليها للمعاملات البنيوية (ثابت الشبكة $a(\text{Å})$ ، ومعامل الانضغاطية $B(\text{GPa})$ ، والمشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية B') للمركب (BiAlO_3) .

BiAlO_3	$V(\text{Å}^3)$	$a(\text{Å})$	$B(\text{GPa})$	B'
نتائج حساباتنا	62.0991	3.960	221	4.15
نتائج حسابات اخرى		3.802 ^[1] 3.659 ^[2] 3.68 ^[3]	218 ^[1] 219 ^[2]	4.27 ^[1] 4.14 ^[2]

ومن هذا العمل تمكنا من حساب قيم $E(\text{Ha})$ وقيم $V(\text{Bohr})$ للمركب BiAlO_3 وإيجاد ثابت الشبكة $a(\text{Å})$ ومعامل الانضغاطية B ومشتقه B' ، وبالمقارنة مع النتائج الحسابات الأخرى فإنه يوجد توافق كبير مع نتائج حساباتنا.



الشكل (1.III): تغيرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركب BiAlO_3 بطريقة (GGA).

تحليل النتائج:

نلاحظ من المنحنى أن تغيرات الطاقة تتناقص إلى قيمة حدية E_{min} توافق حجم معين يتوافق مع قيمة كثافة الحالة الأساسية للجسيمات، حيث ترتبط جميع الخصائص الفيزيائية بهذه الحالة $E[\rho_0(r)] = \min E[\rho(r)]$ فنجد قيمة ثابت الشبكة $a=6.962(Bohr) = 3.960(\text{Å})$ ، والذي نجده متوافق مع النتائج السابقة، وأيضا توافق نسبي بين قيمنا والقيم المتوفرة لكل من معامل الانضغاطية B ومشتقه B'.

3.III دراسة الخصائص المرورية (Elastic Properties):

تعتبر الخصائص المرورية من أهم خصائص الحالة الأساسية للمواد الصلبة، لأنها تمكننا من معرفة طبيعة الروابط بين المستويات الذرية المتجاورة و قساوة وليونة المواد ، ومن إيجاد معلومات معادلة الحالة الأساسية (EOS) (السعة الحرارية ، والضغط الخارجي، و الاجهادات ، ودرجة الحرارة ديباي...)، حيث تعرف معاملات المرورية C_{ij} بانها الاجهاد المطبق على التشوه الناتج ويعطى قانون هوك الذي يصف علاقة التشوه بالاجهاد بالعلاقة التالية:

$$\sigma_i = C_{ij}\epsilon_j \quad (5. III)$$

حيث يعرف الإجهاد بأنه القوة المؤثرة على دقائق الجسم الصلب، وهذه القوة تكون مع علاقة بمساحة سطح الجسم الذي تؤثر عليه وتقاس بوحد المساحات.

بحيث توصف مصفوفتي الإجهاد والتشوه بالشكل التالي:

$$[\sigma] = \begin{bmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_6 \\ \sigma_5 & \sigma_6 & \sigma_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} \quad (6. III)$$

$$[\epsilon] = \begin{bmatrix} \epsilon_1 & \epsilon_6 & \epsilon_5 \\ \epsilon_6 & \epsilon_2 & \epsilon_6 \\ \epsilon_5 & \epsilon_6 & \epsilon_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \epsilon_4 \\ \epsilon_5 \\ \epsilon_6 \end{bmatrix} \quad (7. III)$$

ولوصف معاملات المرورية C_{ij} نستخدم خصائص جداء المصفوفة:

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{134} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \epsilon_1 \\ \epsilon_2 \\ \epsilon_3 \\ \epsilon_4 \\ \epsilon_5 \\ \epsilon_6 \end{bmatrix} \quad (8. III)$$

لتحديد معاملات المرونة في البنية المكعبة، يكفي إيجاد ثلاثة معاملات مستقلة فقط C_{11} و C_{12} و C_{44} نظرا لتناظر البلورة في الفئة المكعبة [5, 4]. وتعطى معاملات المرونة C_{ij} للبنية المكعبة بالمصفوفة التالية:

$$[C_{ij}] = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad (9. III)$$

حيث:

يميز الثابت C_{11} مقاومة البلورة لكل ضغط أحادي الاتجاه وفق الاتجاهات البلورية الأساسية، ويعطى كما يلي:

$$C_{11} = \frac{S_{11} + S_{12}}{(S_{11} - S_{12})(S_{11} + S_{12})} \quad (10. III)$$

$$C_{12} = \frac{-S_{12}}{(S_{11} - S_{12})(S_{11} + 2S_{12})} \quad (11. III)$$

ويعبر الثابت C_{44} المقاومة لتشوه القص.

$$C_{44} = \frac{1}{S_{44}} \quad (12. III)$$

و توجد عدة ثوابت مرنة للبلورة المكعبة ومن بينها:
-معامل الانضغاطية B الذي يقيس مقاومة المادة الصلبة لتغيير الحجم ويعطى بالشكل التالي [6]:

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (13. III)$$

-معامل القص G وهو الذي يقيس مقاومة المادة الصلبة للحركة على الوجه الداخلي، و المرفق بتشوه في الشكل دون تغيير في الحجم وتعطى علاقته انطلاقا من التقريبيين [7_9]:

تقريب فويت

$$G_V = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44})/5 \quad (14. III)$$

وتقريب روس

$$G_R = 5(C_{11} - C_{12})C_{44}/4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12}) \quad (15. III)$$

ويمكن التعبير عن معامل القص G باستخدام التقريبيين G_V و G_R

$$G = (G_R + G_V)/2 \quad (16. III)$$

-معامل يونغ E و هو الذي يصف خواص مرونة الوسط في اتجاه معين ، ويحدد نسبة الإجهاد بذلك الاتجاه على قيمة التشوه في نفس الاتجاه ويعطى بالشكل التالي:

$$E=9GB/(3B + G) \quad (17. III)$$

-معامل بواسون و هو الذي يحدد نسبة التشوه الانكماشى العرضي على التشوه الطولي، الناتجان من إجهاد خارجي ويعطى بالشكل التالي:

$$\sigma = \frac{1}{2} \left[\frac{3B - 2G}{3B + G} \right] \quad (18. III)$$

وقد تم حساب معاملات المرونة C_{11} و C_{12} و C_{44} للبنية المكعبة للمركب BiAlO_3 باستعمال برنامج Abinit ، وذلك من تغيرات الطاقة الكلية بدلالة التشوهات المختلفة في الخلية الأساسية، ونلاحظ أن قيمة C_{11} اكبر بكثير من قيمة C_{44} مما يدل على سهولة تشوه المواد الصلبة وانطلاقاً من إيجاد هذه المعاملات تم حساب معامل الانضغاطية B ، ومعامل يونغ E ، ومعامل روس G_R ، ومعامل القص G ، ومعامل بواسون σ ، الذي يبين من قيمته أن طبيعة الروابط للمركب BiAlO_3 بين الذرات أيونية [12_10]، ومع مقارنة حساباتنا مع النتائج المحسوبة سابقاً يوجد توافق نسبي مع تحقق شروط الاستقرار الميكانيكي في البلورة المكعبة لبورن-هونغ للمركب البيروفسكي [14, 13]. BiAlO_3 .

$$C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} > 0, C_{44} > 0, (C_{11} + 2C_{12}) > 0$$

الجدول(2.III):نتائج حساباتنا ونتائج سابقة لمعاملات المرونة C_{44} و C_{12} و C_{11} للمركب BiAlO_3 .

$C_{44}(GPa)$	$C_{12}(GPa)$	$C_{11}(GPa)$	المركب BiAlO_3
158.519	146.215	382.601	نتائج حساباتنا
157 ^[3]	145 ^[3]	380 ^[3]	نتائج حسابات أخرى

الجدول(3.III): نتائج حساباتنا ونتائج حسابات سابقة لكل من معامل الانضغاطية، ومعامل روس ومعامل القص، ومعامل يونغ، ومعامل بواسون للمركب BiAlO_3 .

G_V	G_R	B	المركب $BiAlO_3$
142.388	139.483	225.01	

σ	E	G	المركب $BiAlO_3$
	349.779	140.935	
0.241 ^[3]	347 ^[3]	139 ^[3]	0.25

* الشحنة الفعالة لبورن Z^* تعطي استجابة ديناميكية للنظام لإزاحة واضطراب المجال الكهربائي للنظام.

الجدول (4.III): الشحنة الفعالة لبورن لعناصر المركب $BiAlO_3$

Z_{Bi}^*	Z_{Al}^*	$Z_{O_3}^*$
-3.371	-2.347	3.977

مجموع الشحنة الفعالة لبورن Z^* للمركب $BiAlO_3$ يساوي 0 وهذا ما يدل على استقراره الميكانيكي

4.III دراسة الخصائص الترموديناميكية :(Thermodynamic Properties)

لتحديد الخصائص الترموديناميكية للمركب $BiAlO_3$ ، نستخدم نموذج الشبه الهرموني لديباي ودالة جيبس، والتي تعطى بالعلاقة التالية [15]:

$$G^*(V, P, T) = E(V) + PV + A_{Vib}[\theta(V), T] \quad (19. III)$$

حيث $E(V)$ هي الطاقة الكلية، وتعتبر دالة لحجم الخلية الأولية.

PV تكافئ ثابت الضغط الهيدروستاتيكي.

$\theta(V)$ درجة حرارة ديبياي.

A_{Vib} حد الاهتزاز ويكتب باستخدام نموذج كثافة الحالات الفونونية لديباي كما يلي:

$$A_{Vib}(\theta, T) = nKT \left[\frac{9\theta}{8T} + 3\ln(1 - e^{-\theta/T}) - D(\theta/T) \right] \quad (20. III)$$

حيث n تمثل عدد ذرات الخلية الأولية.
 $D(\theta/T)$ يمثل تكامل ديبياي.

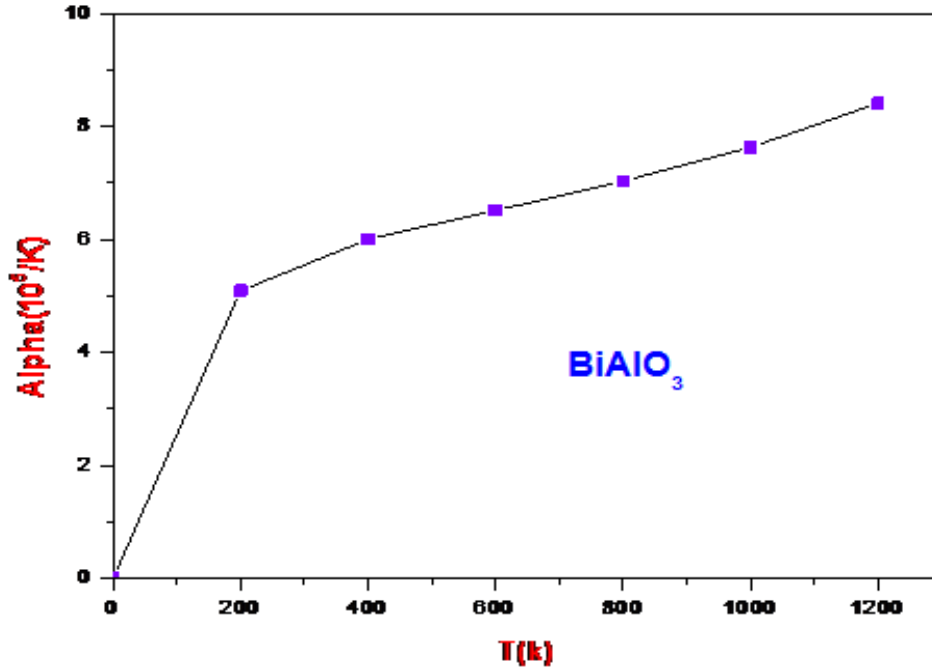
$$\theta_D = [6\pi^2 V^{1/2} n]^{1/3} f(\rho) \sqrt{\frac{B_S}{MK_B^2}} \quad (21. III)$$

حيث M تمثل الكتلة المولية لذرات الخلية الأولية.
 B_S يمثل معامل الانضغاطية الاديبياتيكي ويعطى بالعلاقة التالية:

$$B_S \cong B(V) = V \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \quad (22. III)$$

وتعطي السعة الحرارية بالعلاقة التالية:

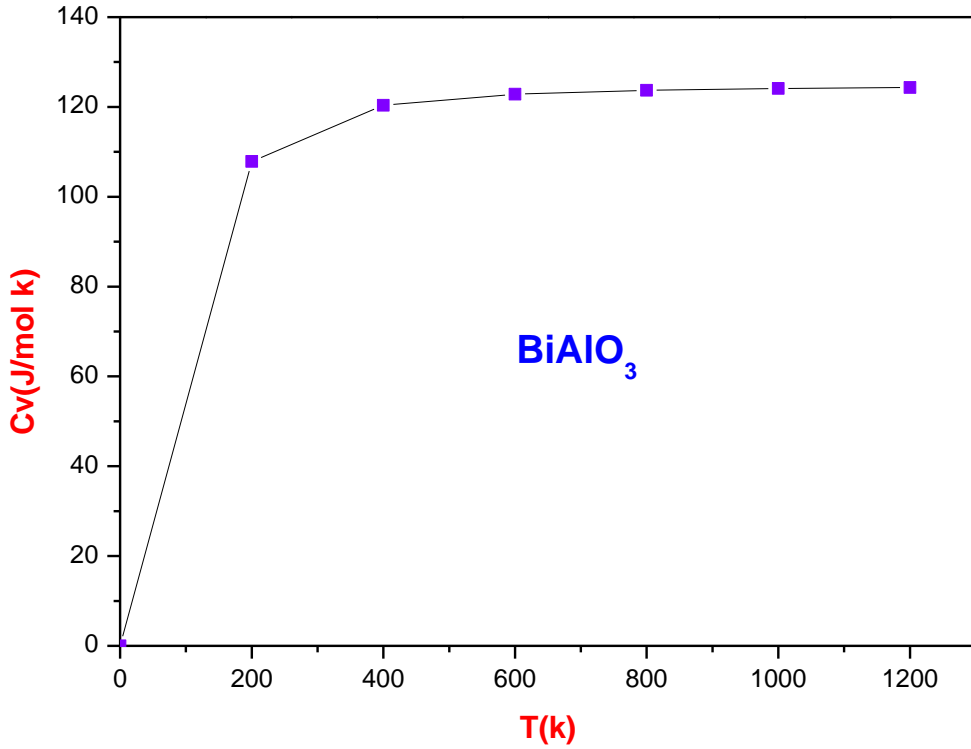
$$C_V = 3nK \left[4D\left(\frac{\theta}{T}\right) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right] \quad (23. III)$$



الشكل (2.III): منحنى تغيرات معامل التمدد الحراري لحجمي $\alpha(\text{Å})$ بدلالة درجة الحرارة $T(K)$ عند ضغط ثابت للمركب (BiAlO_3) .

تحليل النتائج:

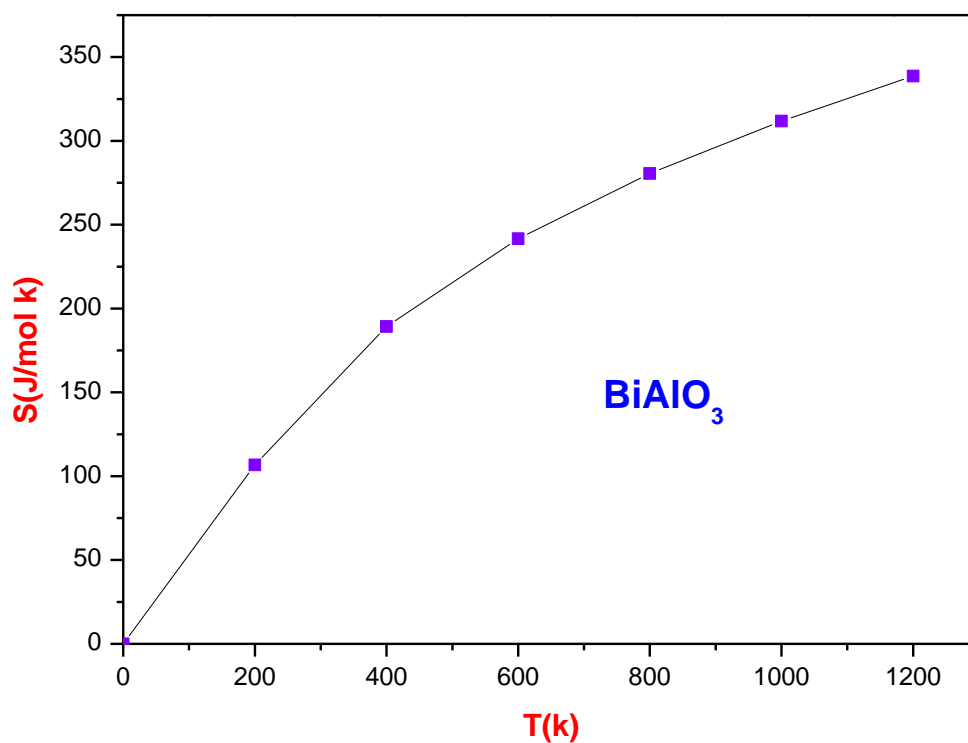
نلاحظ من الشكل (2.III) تزايد في معامل التمدد الحراري لحجمي $\alpha(\text{Å})$ بسرعة كبيرة مع زيادة درجة الحرارة $T(K)$ ، وبعد ذلك تتباطئ سرعته مما يدل على أن تعلق $\alpha(\text{Å})$ بدرجة الحرارة يكون ضعيفا عند درجات الحرارة المرتفعة.



الشكل (3.III): تغيرات السعة الحرارية (C_V (J mol⁻¹K⁻¹) بدلالة درجة الحرارة T(K) عند حجم ثابت للمركب BiAlO₃.

تحليل النتائج:

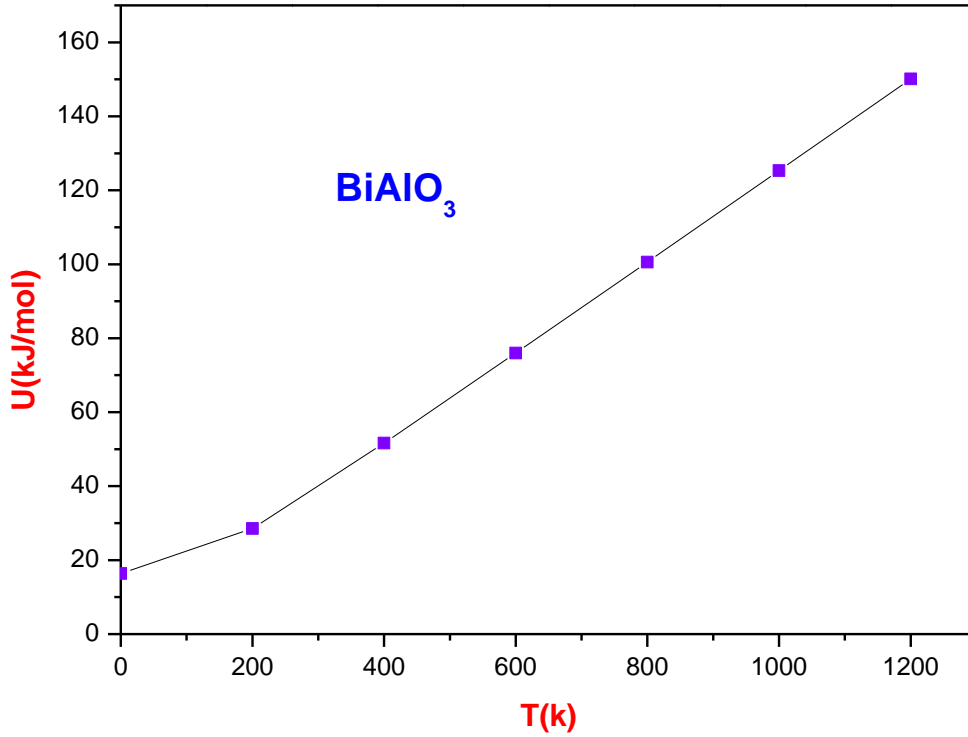
نلاحظ من الشكل (3.III) تزايد السعة الحرارية C_V بثبات الحجم بسرعة كبيرة مع تزايد درجة الحرارة T(K) الى غاية T=200(K) ثم تتباطأ سرعتها لتقترب تدريجياً من القيمة الحدية ($C_V = 3nR = 124.65$ (J mol⁻¹K⁻¹) لديلينغ وبيتي عند درجات الحرارة المرتفعة. حيث n تمثل عدد الذرات.



الشكل (4.III): منحنى تغيرات الانتروبي S (J/ mol K) بدلالة درجة الحرارة T(K) للمركب BiAlO_3 .

تحليل النتائج:

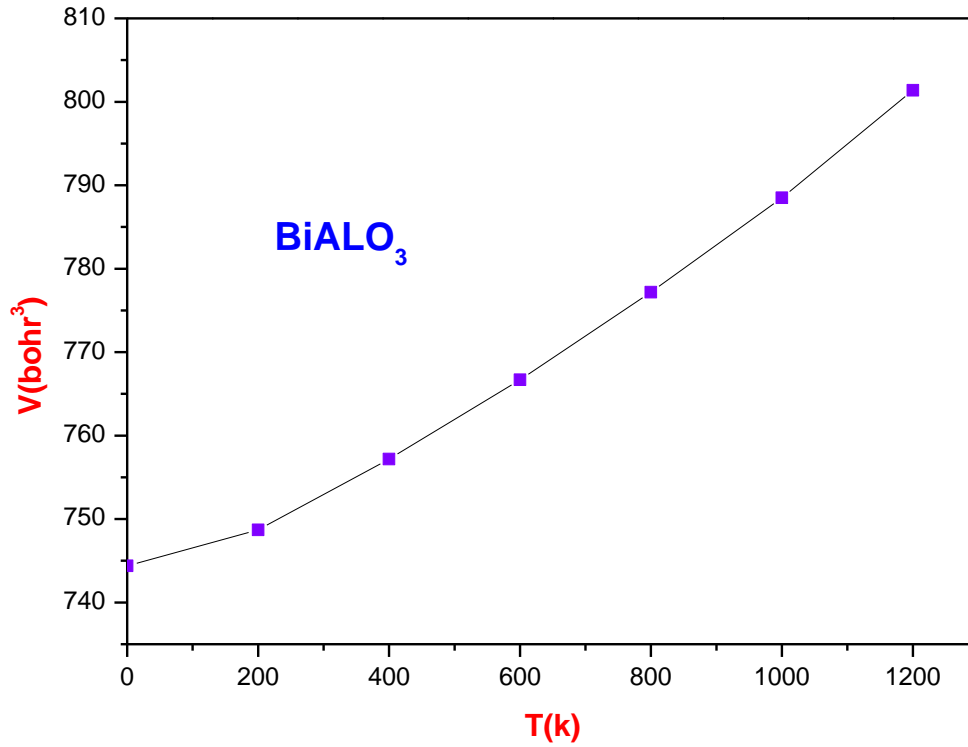
نلاحظ من الشكل (4.III) تغيرات الانتروبي S بدلالة درجة الحرارة T(K) تزايد مستمر في الانتروبي مع زيادة درجة الحرارة ومنه تزداد العشوائية.



الشكل (5.III): تغيرات الطاقة الداخلية U (kJ/mol) بدلالة درجة الحرارة T (K) للمركب BiAlO_3 .

تحليل النتائج:

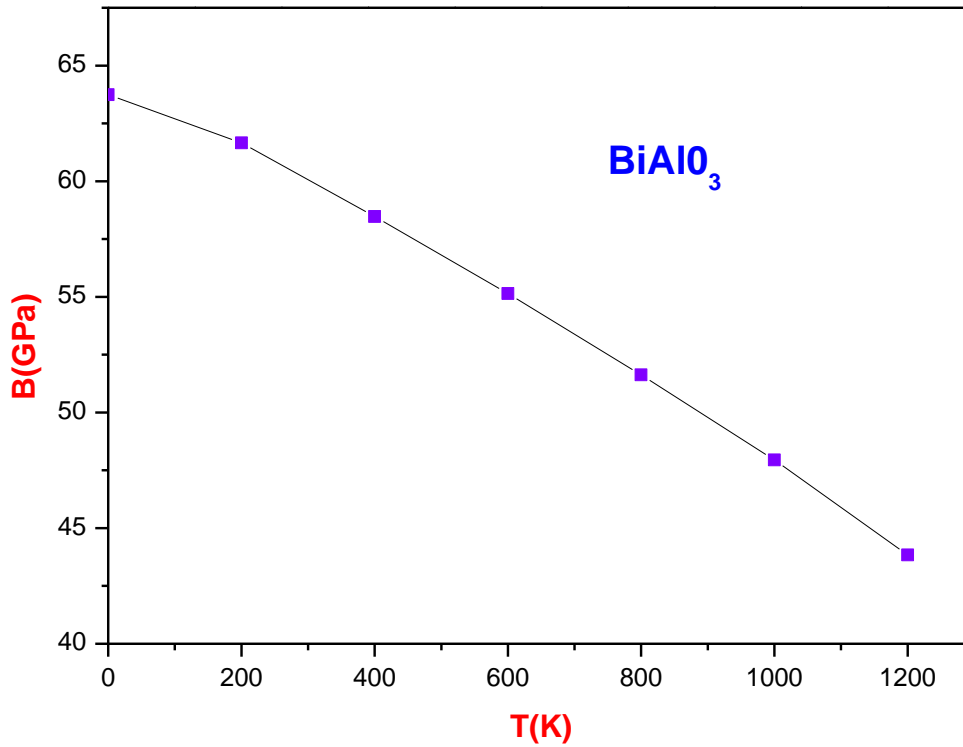
نلاحظ من الشكل (5.III) تزايد في الطاقة الداخلية U (kJ/mol) مع زيادة في درجة الحرارة T (K) إلى غاية $T = 200$ (K)، ثم تتسارع سرعة الطاقة الداخلية عند درجات الحرارة المرتفعة.



الشكل (6.III): تغيرات الحجم $V(\text{Bohr}^3)$ بدلالة درجة الحرارة $T(K)$ للمركب BiAlO_3 .

تحليل النتائج:

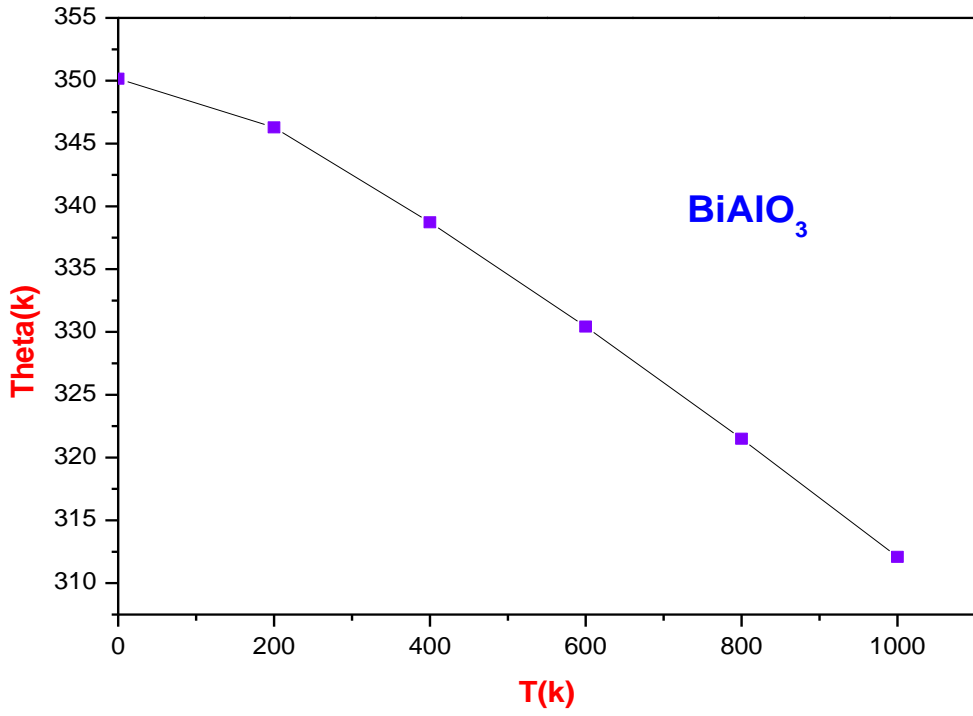
نلاحظ من الشكل (6.III) تزايد في الحجم V مع زيادة في درجة الحرارة $T(K)$ إلى غاية $T = 200(K)$ ثم تزداد سرعة الزيادة في الحجم عند درجات الحرارة المرتفعة.



الشكل (7.III): منحنى تغيرات معامل الانضغاطية B(GPa) بدلالة درجة الحرارة T(K).

تحليل النتائج:

نلاحظ من الشكل (7.III). أن معامل الانضغاط B(GPa) ثابت في درجات الحرارة المنخفضة ثم يتناقص خطياً مع درجة الحرارة عند $T=200(K)$.



الشكل (8.III): تغيرات درجة حرارة ديبياي $\theta(K)$ بدلالة درجة الحرارة $T(K)$.

تحليل النتائج:

نلاحظ من الشكل (8.III) أن درجة حرارة ديبياي $\theta(K)$ ثابت في درجات الحرارة المنخفضة ثم تتناقص خطياً مع درجة الحرارة عند $T=200(K)$.

(References) المراجع

- [1] H.Wang , B. Wang ,Q.Li,Z.Zhu,R. Wang, C.H. Woo, Phys. Rev. B 75, 245209 (2007).
- [2] AMRANI Bouhalouane, thèse de doctorat «Contribution à l'étude des propriétés physique des semi-conducteurs à grand gap»,19/12/2006
- [3] Bouhalouane Amrani ,P eyman Amiri , S. Javad Hashemifar ,and Hadi Akbarzadeh
- [4] Mehl. M. J. Phys. Rev.B 47,2493 (1933) .
- [5] J.F. Nye, Physical Properties of Crystals, Clarendon: Oxford (1957).
- [6] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, <>. McGraw-Hill, New York, (1973).
- [7] W. Voigt. Lehrburch der Kristall Physik. Leipzig: Teubner; (1928).
- [8] A. Reuss, Angew Z. Math. Mech. 9,49 (1929) .
- [9] R. Hill, Proc. Phys. Soc. A 65,349 (1952)
- [10] M. Reffas, A. Bouhemadou, R. Khenata, T. Ouahrani, S. Bin-Omran, Physica B 405,4079 (2010) .
- [11] M. Mattesini, M. Magnuson, F. Tasñadi, C. Höglund, Igor A. Abrikosov, L. Hultman, Phys. Rev. B 79,125122 (2009) .
- [12] C. Zener, Elasticity and anelasticity of metals, Chicago, University of Chicago Press (1948).
- [13] M. Born, Proc. Cambridge. Philos. Soc. 36 ,160(1940)
- [14] M. Born, K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices, édité par Clarendon, Oxford (1956)

[15] مقدمة في فيزياء الجسم الصلب، الجزء الأول، القسم الثاني، الدكتور. عقيل عزيز

خلاصة عامة

لقد قمنا في هذه العمل بدراسة الخصائص البنيوية، والمرونية، والترموديناميكية، للمركب البيروفسكيتي BiAlO_3 باستعمال طريقة (*The Pseudo Potential*) المدمجة في برنامج Abinit، الذي يعتمد على نظرية دالية الكثافة الالكترونية DFT، وباستخدام تقريب التدرج المعمم GGA لمعالجة كمون تبادل-ارتباط. ويمكن تلخيص النتائج المتحصل عليها فيما يلي:

- وجدنا توافق نسبي لحساباتنا مع الحسابات السابقة في كل من ثابت الشبكة البلورية $a(\text{Å})$ ومعامل الانضغاطية $B(GP_a)$ ومشتقة B للحالة الأساسية.

*أما بالنسبة للخصائص المرونية:

- عند حساب معاملات المرونة C_{11} و C_{12} و C_{44} تم حساب كل من معامل يونغ E ومعامل القص G ومعامل روس G_R ومعامل بواسون σ ومعامل الانضغاطية B.

- وجود توافق نسبي لحساباتنا مع النتائج الأخرى لكل من C_{11} و C_{12} و C_{44} ، ومعامل القص G ومعامل يونغ E ومعامل بواسون σ ومعامل روس G_R ومعامل الانضغاطية B.

- قيمة C_{11} اكبر بكثير من قيم C_{12} و C_{44} ، مما يدل على تشوه المركب بالقص مقارنة بتشوهه بضغط أحادي الاتجاه.

- تحقق كل من معاملات المرونة C_{11} و C_{12} و C_{44} شروط الاستقرار لبورن وهونج، مما يدل على الاستقرار الميكانيكي للمركب BiAlO_3 .

- من قيمة معامل بواسون σ تمت معرفة نوع الروابط بين المستويات الذرية للمركب BiAlO_3 بأنها روابط أيونية.

*كما تم أيضا دراسة الخصائص الترموديناميكية، وذلك باستخدام نموذج شبه الهرموني لديباي الموجود في برنامج جيبس فوجدنا النتائج التالية:

- تزايد معامل التمدد الحراري لحجمي α (Å) بسرعة كبيرة مع تزايد درجة الحرارة $T(K)$ إلى غاية $T=200(K)$ ، ثم تتزايد بسرعة اقل في درجات الحرارة المرتفعة.

- تتزايد السعة الحرارية C_V عند حجم ثابت بسرعة كبيرة مع تزايد درجة الحرارة $T(K)$ إلى غاية $T=200(K)$ ، ثم تتباطأ لتقترب تدريجيا من القيمة الحدية لديلينغ وبيتي

$$C_V = 3nR = 124.65J \text{ mol}^{-1}K^{-1}$$

- يتزايد الانتروبي S مع زيادة في درجة الحرارة $T(K)$ فتزداد العشوائية.

- تتزايد الطاقة الداخلية U مع زيادة درجة الحرارة $T(K)$ ثم تزداد سرعتها عند $T=200(K)$.

- يكون معامل الانضغاط $B(GP_a)$ ثابت في درجات الحرارة المنخفضة، ثم يتناقص خطيا مع درجة الحرارة عند $T=200(K)$.

- تكون درجة حرارة ديبياي $\theta(K)$ ثابت في درجات الحرارة المنخفضة، ثم تتناقص خطيا مع درجة الحرارة عند $T=200(K)$