



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد الشيخ العربي التبسي - تبسة

كلية العلوم الدقيقة والعلوم الطبيعية والحياة

قسم: علوم المادة



رقم الطلب:.....

السنة:.....

مذكرة لنيل شهادة الماستر

تخصص: فيزياء المواد

تحت عنوان:

المبدأ الأول: دراسة الخصائص البنيوية والمرونية والإهتزازية

للبيروفسكايت النتريني  $\text{BiNca}_3$

من إعداد الطالب:

جدي حذيفة

أعضاء اللجنة :

فضيلة سردوك أستاذة محاضرة (أ) جامعة الشهيد الشيخ العربي التبسي رئيسا

ياسين شاوش أستاذ محاضر (أ) جامعة الشهيد الشيخ العربي التبسي مشرفا

هناء بلغيث أستاذة محاضرة (ب) جامعة الشهيد الشيخ العربي التبسي ممتحنا

السنة الدراسية: 2023/2022



# شكر وتقدير

\*\*\* وما توفيقي إلا بالله عليه توكلت وإليه أنيب \*\*\*

\* صدق الله العظيم \*

أتوجه بجزيل الشكر والامتنان لأستاذي القدير والمشرف على هذه المذكرة الأستاذ الدكتور \* شاوش ياسين \* الذي لم يبخل علي بتوجيهاته ونصائحه القيمة ، كما أتوجه بالشكر إلى أعضاء لجنة المناقشة الأستاذة الدكتورة \* سردوك فضيلة \* والاستاذة الدكتورة \* بلغيث هناء \* لقبولهم مناقشة وتقييم هذا العمل .  
كما أتقدم بخالص الشكر والتقدير والاحترام لأساتذة قسم علوم المادة على كل الجهود المبذولة طيلة هذه الفترة وعلى دعمهم المتواصل .  
كما اشكر كل الزملاء والزميلات الذين قاسمتهم حجرة الدراسة ، زملاء الدفعة في قسم علوم المادة .

لكل هؤلاء أتقدم بأسمى تعابير الشكر والامتنان والتقدير والعرفان .

# الإهداء

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على خاتم الأنبياء والمرسلين .

أهدي هذا العمل المتواضع إلى من قال فيهما رب العزة {...وقل ربي ارحمهما كما  
ربياني صغيرا } الإسراء 24.

إلى الذي علمني كيف يكون الصبر طريقا للنجاح مرشدي في طريق العلم والتعلم  
والطموح صاحب البصمة الصادقة والفضل الكبير في حياتي.....أبي الحبيب.

إلى من رضاها غايتي وطموحي إلى التي سهرت من أجلي الليالي إلى باعثة العزم  
والتصميم إلى التي حملتني وهنا على وهن إلى فيض الحنان..... أمي الحبيبة.

إلى أغلي ما أملك أختي العزيزة -وفاء- التي كانت لي سنداً وعونا منذ الصغر  
جازاها الله عني خير الجزاء .

إلى ينابيع الإخلاص والوفاء إخوتي منير ،نذير،محمد،وأخواتي كوثر ،كريمة  
،نادية ، وفاء حفظهم الله.

إلى أبناء إخوتي وائل ،رنيم ، ميرال ،سادن ،ريناد ،أحمد براء ،جود القدوس ،ألين  
،مؤيد بالله ،أحمد أسر رعاهم الله.

إلى رفقاء الدرب زملاء الدراسة وفقهم الله.

إلى كل من علمني حرفاً سنا برقه أضاء الطريق أمامي.

## ملخص:

لقد تم في هذا العمل دراسة الخصائص الفيزيائية للمركب  $\text{BiNca}_3$  بإستعمال طريقة شبه الكمون **The Pseudo Potential** المدمجة في برنامج **Abinit** المعتمد على نظرية دالية الكثافة **DFT** وذلك باستخدام تقريب التدرج المعمم **GGA** لمعالجة كمون تبادل ارتباط، والتمثلة في الخصائص البنيوية لإيجاد معاملات البنية البلورية (ثابت الشبكة، معامل الإنضغاطية، المشتق الأول لمعامل الإنضغاطية) عند الحالة الأساسية، والخصائص المرونية، والخصائص الاهتزازية والتي أعطت نتائج متوافقة مع النتائج التجريبية والنظرية المتوفرة.

# Résumé:

Dans ce travail les propriétés physiques du composé **BiNCa<sub>3</sub>** 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 détermine les propriétés structurales telle que les coefficients de la structure cristalline (constante de réseau et coefficient de compressibilité ). Aussi les propriétés élastiques et les propriétés vibrationnelles sont calculées. les résultats obtenus sont avec les résultats précédents .

# Abstract:

In this work the physical properties of  $\text{BiNCa}_3$  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; constant of lattice and bulk modulus. Also the elastic and the vibrational properties are calculated. The results consistent very well with previous experimental and theoretical results.

## مصطلحات:

H: هاميلتون النظام.

E: طاقة الكلية للنظام.

$\Psi$ : دالة الموجة للنظام.

$T_e$ : الطاقة الحركية للإلكترون.

$T_n$ : الطاقة الحركية للنواة.

$V_{e-e}$ : طاقة التفاعل إلكترون-إلكترون.

$V_{n-n}$ : طاقة التفاعل نواة-نواة.

$V_{e-n}$ : طاقة التفاعل إلكترون-نواة.

$U_i(r_i)$ : الطاقة الكامنة للإلكترون  $i$  في حقل الأنوية  $\alpha$ .

$V_i(r_i)$ : الكمون الفعال لهارثري.

$E(\rho)$ : يمثل دالية الطاقة.

$F_{H,K}(\rho)$ : دالة هوهنبارق كوهن شاملة للكثافة الإلكترونية.

$V_{ext}$ : تمثل الكمون الخارجي المؤثر علي الجسيمات.

$T[\rho(r)]$ : الطاقة الحركية للنظام الإلكتروني.

$E_{xc}$ : طاقة تبادل-إرتباط (*energy Exchange – Correlation*).

$E_H[\rho(r)]$ : تابع طاقة تبادل-ارتباط.

$\epsilon_{xc}$ : مجموع طاقة تبادل  $\epsilon_c$  مع طاقة الارتباط  $\epsilon_x$ .

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



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

*LSDA* : تقريب كثافة الموضع للسببين .

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

$\nabla\rho(\mathbf{r})$  : تدرج الكثافة الالكترونية .

*OPW* : طرق مشتقة من الأمواج المستوية المتعامدة

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

*FP – LAPW* : الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل .

(*Full Potential Linearized Augmented Plane Wave* )

$E_{xc}$  : طاقة تبادل-إرتباط (*energy Exchange – Correlation*).

$B$  : معامل الإنضغاطية (*Bulkmodulus*).

$B'$  : المشتق الأول لمعامل الإنضغاطية (*pressure Derivative*).

$C_{44}$  ,  $C_{12}$ ,  $C_{11}$  : معاملات المرونة للبنية المكعبة.

$G$  : معامل القص (*Shear modulus*).

$E$  : معامل يونغ (*Young Modulus*).

$\nu$  : معامل بواسون (*Coefficient Poisson*).

$Z^*$  : الشحنة الفعالة لبورن.

# الفهرس:

.....	شكر وتقدير
.....	الإهداء
I.....	ملخص
II.....	Résumé
III.....	Abstract
IV.....	مصطلحات
2.....	مقدمة عامة
4.....	قائمة المراجع

## الفصل الأول: نظرية دالية الكثافة DFT

6.....	1. I . معادلة شرودينغر للبلورة (1926).....
8.....	2. I تقريب بورن أوبنهايمر .....
9.....	3. I تقريب هارترى.....
10.....	4. I تقريب هارترى-فوك.....
11.....	5. I نظرية دالية الكثافة <i>DFT</i> .....
11.....	1.5. I نظرية توماس-فرمي.....
12.....	2.5. I نظرية هوهنبارغ-كوهن 1964 .....
12.....	النظرية الأولى.....
13.....	النظرية الثانية.....
13.....	3.5. I معادلة كوهن- شام 1965 .....

14	..... 4.5. I . حلول معادلة كوهن شام
17	..... 6. I . تقريب كثافة الموضع LDA
18	..... 7. I . تقريب التدرج المعمم GGA
19	..... قائمة المراجع

## الفصل الثاني: طرق الحساب بالحاكاة.

21	..... 1. II مقدمة
21	..... 2. II . طريقة الجمع الخطي للمدارات الذرية LCAO
22	..... 3. II . طريقة الأمواج المستوية المتزايدة APW
25	..... 4. II . طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP – LAPW
26	..... 5. II النظام الدوري وطريقة الموجة المستوية.
28	..... 1.5. II . تقريب شبه الكمون
29	..... 6. II . طريقة شبه الكمون.
29	..... 1.6. II . إنشاء شبه الكمون.
30	..... 2.6. II . أمثلة عن شبه الكمون.
30	..... 1.2.6. II . الكمون ذو الطويلة المحفوظة.
31	..... 2.2.6. II . الكمون فائق الليونة لفاندربيلت.
31	..... 7. II . تعريف برنامج ABINIT
32	..... قائمة المراجع.

## الفصل الثالث: النتائج والحسابات.

36	1. III . مقدمة
36	2. III . البنية البلورية لمركب البيروفسكايت النترיתי $BiNCa_3$
37	3. III . التوزيع الالكتروني لبنية البيروفسكايت النترיתי $BiNCa_3$
38	4. III . الخصائص البنيوية
38	1.4. III . الأنظمة او الفئات البلورية
38	2.4. III . منطقة بريلوان
39	3.4. III . نظرية بلوخ
40	4.4. III . دراسة الخصائص البنيوية
41	5.4. III . النتائج والحسابات
42	5. III . الخصائص المرونية
45	1.5. III . النتائج والحسابات
47	6. III . الخصائص الاهتزازية
47	1.6. III . أنماط الاهتزاز الطبيعية للشبكة البلورية الخطية المؤلفة من ذرة واحدة
49	2.6. III أ . أنماط الاهتزاز الطبيعية للشبكة البلورية الخطية المؤلفة من ذرتين
54	3.6. III . النتائج والحسابات
56	قائمة المراجع
58	خلاصة عامة

## قائمة الأشكال:

- الشكل (1. I): مخطط للعملية الدورية لحلول معادلة كوهن شام.....11
- الشكل (1. II): شكل كمون **MT**.....25
- الشكل (2. II): كمون الكترونات التكافؤ ودالة الموجة الموقفة له.....30
- الشكل (3. II): أنواع مختلفة من شبه الكمون.....32
- الشكل (1. III): البنية البلورية لمركب البيروفيسكايت النترיתי **BiNca<sub>3</sub>**.....39
- الشكل (2. III): البنية البلورية لمركب البيروفيسكايت النترיתי **BiNca<sub>3</sub>**.....40
- الشكل (3. III): تغيرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركب **BiNca<sub>3</sub>** بطريقة **GGA**.....44
- الشكل (4. III): نموذج سلسلة خطية مؤلفة من ذرة واحدة في الخلية الأولية.....50
- الشكل (5. III): نموذج سلسلة خطية مؤلفة من ذرتين في الخلية الأولية.....52
- الشكل (6. III): منحنى التبدد للشبكة البلورية الخطية المؤلفة من ذرتين في الخلية الأولية.....55
- الشكل (7. III): تغيرات علاقة التبدد بدلالة شعاع الموجة للمركب **BiNca<sub>3</sub>**.....56

## قائمة الجداول:

الجدول (1. III) : القيم المتحصل عليها للمعاملات البنوية للمركب  $BiNca_3$  ..... 45

الجدول (2. III) : معاملات المرونة للمركب  $BiNca_3$  ..... 48

الجدول (3. III) : نتائج حساب بعض المعاملات للمركب  $BiNca_3$  ..... 49

الجدول (4. III) : الشحنة الفعالة لبورن لعناصر المركب  $BiNca_3$  ..... 49

الجدول (5. III) : بعض ترددات نقاط عالية التناظر للمركب  $BiNca_3$  ..... 57

مقدمة عامة

## مقدمة عامة:

تعتبر فيزياء الجسم الصلب من بين المجالات المهمة فهي تعد مفتاحا أساسا نحو التطور العلمي والتكنولوجي وهذا يكون بفهم ودراسة مختلف الأجسام وتحديد طبيعتها سواء كانت ناقلة أو نصف ناقلة أو غير ذلك .

وقد شهدت الدراسات الكوانتية والحسابية تقدما كبيرا في السنوات الأخيرة باستعمال برامج المحاكاة العددية (*Abinit - VASP*...) من خلال ما تقدمه من معلومات مهمة ودقيقة عن مختلف الخصائص الفيزيائية والكيميائية مقارنة بالنتائج التجريبية هذا ما جعلها تكتسب مكانة عالية في العلم والعلوم . وبالنظر إلى أنها من متطلبات الصناعة الحالية حيث اتجهت مختلف الأبحاث الفيزيائية إلى التركيز على إيجاد مواد مركبة أكثر كفاءة وذات تكلفة أقل حيث ان المواد الصلبة بخواصها الفيزيائية مرتبطة ببنيتها الإلكترونية ومن هذا أعطى الباحثون أهمية كبيرة لتحديد البنية الإلكترونية للمواد ومعرفتها لتفسير النتائج التجريبية ولمعرفة خواصها الفيزيائية والكيميائية. ولدراسة الأنظمة التي تحتوي على عدد كبير من الإلكترونات تم تطوير عدة طرق ونماذج مستمدة من نظرية دالية الكثافة *DFT* لحل معادلة شرودينغر [1]. حسب نظرية ميكانيكا الكم والتي تمتاز بأنها أكثر دقة وفعالية وتمكننا من إيجاد الخواص البنيوية و المرونية والميكانيكية والاهتزازية للمواد [2].

في هذا العمل قمنا بدراسة الخصائص البنيوية و المرونية والاهتزازية اعتمادا على نظرية دالية الكثافة *DFT* [4.5] وباستعمال برنامج محاكاة *Abinit* [8], معتمدا على طريقة شبه الكمون *The Pseudo Potentiel* [7], وتقريب التدرج المعمم *GGA* [6], ومن اجل هذه الدراسة اخترنا إحدى مركبات البيروفسكايت  $BiNCa_3$  التي أصبحت من أهم المواد التي أعطت بعدا آخر للتطور التكنولوجي حيث جذبت الباحثين لامتلاكها بنية كيميائية غنية وخصائص فيزيائية مهمة وبهذا احتلت أهمية كبيرة نظرا لتطبيقاتها في المجالات التكنولوجية المختلفة (السيراميك، الإلكترونيك... إلخ)

قمنا بتلخيص عملنا في هذه المذكرة التي تتضمن مقدمة عامة لتقديم العمل، إضافة إلى ثلاثة فصول في الفصل الأول ذكرنا بعض التقريبات المستخدمة لتبسيط حل معادلة شرودينغر بهدف تسهيل حلها وشرح لنظرية دالية الكثافة *DF T*، أما في الفصل الثاني تطرقنا إلى مختلف طرق الحساب المستمدة من نظرية دالية الكثافة *DFT* ومن بينها طريقة شبه الكمون *The Pseudo Potentiel* وتعرفنا أيضا على برنامج *Abinit* لانجاز الحسابات. وفي الفصل الثالث و الأخير قمنا بدراسة الخواص البنيوية والمرونية والاهتزازية للمركب  $BiNCa_3$  بواسطة برنامج *abinit* وبطريقة شبه الكمون معتمدا على تقريب التدرج المعمم *GGA*. حيث ناقشنا



وفسرنا مختلف النتائج المتحصل عليها وتم مقارنتها مع بعض النتائج النظرية والتجريبية المتوفرة. أخيرا قدمنا خلاصة عامة حول العمل المنجز.

### قائمة المراجع:

- [1] E. Schrödinger, Ann. Phys. 79. 361 .(1926).
- [2] قط فايزة, الخصائص الفيزيائية للمركب  $XSiO_3$ , مذكرة ماستر . جامعة محمد بوضياف  
-المسيلة- ص 03.(2022).
- [3] K. Haddadi, A. Bouhemadou, L. Louail, S. Maabed and D. Maouche  
2009 Phys. Lett. A 373 (1777).
- [4] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys.Rev. B 136. 684. (1964).
- [5] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A140. 1133. (1965).
- [6] L. angreth, J. Perdew, Phys. Rev. B 21. 5469. (1980).
- [7] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera and P.  
Ordejón, D. Sánchez Portal, J. Phys. Condens. Matter, 14 (11)  
2745-2 779. (2002).
- [8] <http://stringfixer.com/ar/Abinit> .

الفصل الأول :

نظرية دالية الكثافة *DFT*

1.1 . معادلة شرودينغر للبلورة (1926) :

تعتبر معادلة شرودينغر [1] منطلق كل الدراسات الكمية للنظام الكوانتي للمواد حيث توصف الحالة المستقرة للجسيمات الخفيفة والثقيلة (الكترونات وأنوية) بواسطة المعادلة التالية:

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \quad (1.1)$$

حيث:

H: هاميلتون النظام.

E: طاقة الكلية للنظام.

$\Psi$ : دالة الموجة للنظام، وهي دالة لإحداثيات الانوية والالكترونات، وتحتوي على جميع المعلومات عن النظام:

$$\Psi = \Psi(r_1, r_2 \dots, R_1, R_2, \dots) \quad (2.1)$$

الهاميلتونيان الكلي للجملة مؤلف من الطاقة الحركية للجسيمات وطاقة التفاعل بينهما بالإضافة إلي طاقة التفاعل مع الوسط الخارجي ان وجدت . عند غياب الحقل الخارجي يكتب الهاميلتونيان بالشكل التالي:

$$H = T + V \quad (3.1)$$

$$H = T_e + T_n + V_{e-e} + V_{e-n} + V_{n-n} \quad (4.1)$$

1- الطاقة الحركية لالكترونات.

$$T_e = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 \quad (5.1)$$

2- الطاقة الحركية للانوية .

$$T_n = \frac{-\hbar^2}{2M_n} \sum_{i=1}^{N_n} \nabla_i^2 \quad (6.1)$$

3- طاقة التفاعل إلكترون- إلكترون (طاقة تنافر) .

$$V_{e-e} = \sum_{i,j} \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \left( \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right) \quad (7.I)$$

4- طاقة التفاعل إلكترون- نواة (طاقة تجاذب) .

$$V_{e-n} = \frac{-1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} \left( \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} \right) \quad (8.I)$$

5- طاقة التفاعل نواة- نواة (طاقة تنافر) .

$$V_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha \neq \beta} \left( \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|} \right) \quad (9.I)$$

Me و Mn : كتل الإلكترونات و الانوية علي التوالي.

$\nabla_i^2$ : مؤثر لابلاس.

ا و z : المعاملات الخاصة بالالكترونات.

$\alpha$  و  $\beta$  : المعاملات الخاصة بالأنوية .

$eZ_\alpha$ : شحنة الأنوية .

$Z_\beta$  و  $Z_\alpha$ : الأعداد الذرية للأنوية  $\beta$  و  $\alpha$  علي التوالي .

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

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

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

يكتب الهاميلتون بالشكل التالي :

$$H = -\frac{\hbar^2}{2M_e} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 - \frac{\hbar^2}{2M_n} \sum_{i=1}^{N_n} \nabla_i^2 + \sum_{i,j} \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \left( \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} \left( \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} \right) + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha \neq \beta} \left( \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|} \right) \quad (10.I)$$

معادلة شرودينغر تكتب بالشكل التالي :

$$H \Psi(r_1, r_2 \dots, R_1, R_2, \dots) = E \Psi(r_1, r_2 \dots, R_1, R_2, \dots) \quad (11.I)$$

بسبب التفاعلات الالكترونية الكثيرة بين الجسيمات المكونة للنظام فإنه لا يوجد حل دقيق

لمعادلة شرودينغر ,الحل العام لمعادلة شرودينغر مستحيل ,لأنها تحتوي علي  $3(Z + 1)Na$  متغير ,ومن أجل تبسيط هذه المعادلة اقترحت عدة تقريبات سنتطرق إلى بعضها .

## 2.I تقريب بورن أوبنهايمر :

في سنة 1927 اقترح العالمان ,ماكسبورن و روبرت أوبنهايمر [2] حلا تقريبا لتبسيط حل معادلة شرودينغر , يعتمد هذا التقريب على فصل حركة الالكترونات على الانوية حيث يأخذ بعين الاعتبار الاختلاف الكبير بين كتلة الالكترونات وكتلة الأنوية ,حيث أن كتلة الإلكترون اقل بكثير من كتلة النواة  $Me \ll Mn$  وسرعة الالكترونات اكبر بكثير من سرعة النواة  $Ve \gg Vn$  , إذن نستطيع إهمال الطاقة الحركية  $Tn = 0$  وطاقة تفاعل نواة نواة ثابتة  $T_{n-n} = cte$  .

يتم تقسيم الهاميلتونيان الكلي للجملة إلى جزأين، الجزء الالكتروني والجزء النووي كالتالي :

$$H = V_{n-n} + H_e \quad (12.I)$$

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{e-n} \quad (13.I)$$

$$H_e = - \frac{\hbar^2}{2Me} \sum_{i=1}^{N_e} \nabla_i^2 + \sum_{i,i \neq j} \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \left( \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \right) - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} \left( \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} \right) \quad (14.I)$$

معادلة شرودينغر للالكترونات في التقريب الكاظمي تكتب بالشكل التالي :

$$H_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (15.I)$$

لا نستطيع حل هذه المعادلة بالطرق الرياضية الموجودة ,لذلك اقترح تقريب آخر يسمى تقريب

هارتري-فوك .

### 3.1. تقريب هارترى :

في عام 1928، وضع العالم الانجليزي هارتي [3] أول نموذج كمي لوصف الذرة المتعددة الالكترونات على نموذج الإلكترون المستقل، أي أن كل إلكترون يتحرك بشكل منفرد ومستقل عن الحقل المتوسط المتولد عن الأنوية وباقي الالكترونات الأخرى، وبالتالي يقلل هذا التقريب من مشكلة العدد الكبير للالكترونات إلي إلكترون وحيد فقط، وبالتالي يمكن وصف الدالة الموجية للنظام كجداء دوال الحالة لكل الالكترونات علي الشكل :

$$\Psi(r_1 r_2 \dots) = \prod_{i=1}^N \Psi(r_i) \quad (16.I)$$

كما تصبح طاقة النظام عبارة عن مجموع طاقات جميع الالكترونات بالشكل التالي :

$$E = \sum_{i=1}^N E_i \quad (17.I)$$

يكتب الهاميلتونيان للجملة بالشكل الآتي :

$$H = \sum_i H_i \quad (17.I)$$

يكتب هاميلتون الإلكترون  $i$  بالشكل الآتي :

$$H_i = - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (18.I)$$

$$H_i = - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,i \neq j} \left( \frac{K e^2}{|r_i - r_j|} \right) - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} \alpha e^2}{|r_i - R_{\alpha}|} \quad (19.I)$$

$U_i(r_i)$ : الطاقة الكامنة للالكترون  $i$  في حقل الأنوية  $\alpha$ .

$V_i(r_i)$ : الكمون الفعال لهارترى .

تكتب معادلة هارترى ذات الإلكترون الواحد كالآتي :

$$\left( - \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + U_i(r_i) + V_i(r_i) \right) \Psi(r_i) = E_i \Psi(r_i) \quad (20.I)$$

4. I . تقريب هارترى-فوك:

في عام 1930 قام العالم فوك [4]، بتحسين تقريب هارترى حيث بين أن الدالة الموجية لهارترى لا تحترم مبدأ الاستبعاد لباولي، ولتجاوز هذا القصور الموجود في تقريب هارترى قام فوك بإدخال مبدأ السبين لنظام الإلكترونات، بحيث يوجد  $N!$  احتمال لوضع  $N$  إلكترون علي  $N$  موضع  $(r_1, r_2, \dots)$ .

مثلا : أول احتمال وضع  $N$  إلكترون في موضع  $N$  .

$$\Psi_1(r_1)\Psi_2(r_2)\Psi_3(r_3) \dots \dots \dots \Psi_n(r_n) \quad (21.I)$$

في حالة احتمال اخر .

$$\Psi_1(r_1)\Psi_2(r_3)\Psi_3(r_2) \dots \dots \dots \Psi_n(r_n) \quad (22.I)$$

وهكذا بتطبيق كل التبديلات نحصل علي  $N!$  لنفس النوع.

تقريب فوك تم تقديمه ليأخذ في الاعتبار سبين الإلكترونات لحل معادلة شرودينغر، وبالتالي يتم استبدال دالة الموجة الكلية بمحدد سلاتر [5].

$$\Psi(r_1 r_2 \dots) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \dots & \Psi_n(r_1) \\ \vdots & \dots & \vdots \\ \Psi_1(r_n) & \dots & \Psi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (23.I)$$

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

في الواقع يهمل تقريب هارترى-فوك تفاعلا كيميا هاما وهو طاقة الارتباطات بين الالكترونات ذات السبين المتعاكسة، ومن بين الصعوبات التي تصادف حساب بنية عصابات الطاقة هو تحديد الكمون داخل البلورة، لذلك وجدت طريقة حديثة وهي نظرية دالية الكثافة ( $DFT$ ) .



### 5.1 . نظرية دالية الكثافة DFT:

DFT هي احد اهم الطرق المستعملة في الفيزياء ,وبواسطتها نستطيع تحديد الطاقة الكلية للنظام والكثافة الالكترونية للمدارات .

تاريخيا يعود أصل نظرية دالة الكثافة الي النموذج الذي طوره توماس وفرمي سنة 1927، مع ذلك لم تأسس النظرية حتى سنة 1964 حين قام العالمان هوهنبارق وكوهن شام بوضع القاعدة الأساسية للنظرية ,التي تستند عليها الطريقة الحالية يمكن تلخيص التطورات التي شهدتها نظرية دالية الكثافة في ما يلي :

#### 1.5.1 . نظرية توماس-فرمي:

صاغ كل من توماس [6] وفرمي [7], الطاقة لكلية لغاز الالكترونات اللامتجانس كدالة لكثافة الالكترونات المعروفة لغاز متجانس ,وذلك بتقسيم منطقة بريلوان إلى عدة تقسيمات عنصرية مع اعتبار الكثافة الالكترونية ثابتة في كل منطقة من المناطق المقسمة .

الطاقة الكلية للنظام تكتب بالشكل التالي:

$$E = \int \varepsilon_i [\rho(r)dr] \quad (23.I)$$

تعطي كثافة غاز متجانس بالعلاقة:

$$\rho(r) = \left(\frac{2Me}{h^2}\right)^{2/3} E_f^{2/3} \quad (24.I)$$

تعطي طاقة فرمي بالشكل التالي:

$$E_f = \frac{3}{4} (3\pi^2)^{2/3} (\rho(r))^{5/3} \quad (25.I)$$

تعطي الطاقة الحركية لغاز متجانس بالشكل التالي :

$$T = \frac{3}{5} (\rho(r))E_f \quad (26.I)$$

بتعويض عبارة طاقة فرمي في معادلة الطاقة الحركية لغاز متجانس:

$$T = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2Me} (3\pi^2)^{2/3} (\rho(r))^{5/3} \quad (27.I)$$

معادلة الطاقة الحركية لتوماس فيرمي تعطي بالعلاقة:

$$T_{TF} = \int T dr = \frac{3\hbar^2}{10Me} (3\pi^2)^{2/3} \int (\rho(r))^{5/3} dr \quad (28.I)$$

كما قلنا سابقا فان نظرية توماس فرمي ,هي تقريب موضعي لكثافة الالكترونات ومنه فالطاقة الكلية لنظام الالكترونات في نموذج توماس فرمي تعطي بالعلاقة التالية:

$$E_{TF} = \frac{3}{10} \frac{\hbar^2}{Me} (3\pi^2)^{2/3} \int (\rho(r))^{5/3} dr \int V(r)\rho(r)dr \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' \quad (29.I)$$

أجريت بعض التعديلات من طرف العالمين ديراك و فينغزن كالآتي:

أولاً: فعل التبادل المقترح من طرف ديراك.

$$E_{TFD}(\rho) = E_{TF}(\rho) - C_x \int \rho(r)^{4/3} dr \quad (30.I)$$

ثانياً: اقتراح فعل الارتباط من طرف فينغزن.

$$E_c(\rho) = - \frac{0.056[\rho(r)]^{4/3}}{0.076+[\rho(r)]^{1/3}} \quad (31.I)$$

## 2.5.I . نظرية هوهنبارغ-كوهن 1964:

شهدت الفترة بين 1964-1965 ,البداية الحقيقية لوضع القاعدة الأساسية لدالية الكثافة

DFT وأصبحت هذه النظرية قابلة للتطبيق علي نظام من الجسيمات المتفاعلة حيث قدم العالمان

هوهنبارغ-كوهن [8] النظريتين التاليتين :

### • النظرية الأولى:

الطاقة الكلية لنظام الالكترونات المتفاعلة في كمون خارجي (كمون الانوية) ,هو دالية وحيدة

لكثافة الالكترونات  $\rho(r)$  ,أي أن جميع خصائص النظام يمكن معرفتها إذا عرفت الكثافة الالكترونية.

$$(32.I) E = E(\rho)$$

$E(\rho)$  : يمثل دالية الطاقة .

$$E(\rho) = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (33.I)$$

حيث:

$$(34.I) F_{H,K}(\rho) = \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle$$

باستخدام تقريب هارترى نجد :

$$E(\rho) = F_{H,K}(\rho) + \int V_{\text{ext}}(r)\rho(r)dr \quad (35.I)$$

$F_{H,K}(\rho)$ : دالة هوهنبارك كوهن شاملة للكثافة الالكترونية.

### • النظرية الثانية :

هوهنبارغ كوهن برهننا أن الحد الأدنى للطاقة الكلية للنظام يتوافق مع الكثافة الالكترونية للحالة الأساسية .

$$E(\rho_0) = \text{Min } E(\rho) \quad (36.I)$$

تعطي عبارة تابع الطاقة الكلية بالشكل التالي :

$$E[\rho(r)] = F_{H,K}[\rho(r)] + \int V_{\text{ext}}(r)\rho(r)dr \quad (37.I)$$

$V_{\text{ext}}$  : تمثل الكمون الخارجي المؤثر علي الجسيمات .

عبارة التابع الكلي لهوهنبيرغ كوهن تعطي بالعلاقة :

$$F_{H,K}[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V_e - e[\rho(r)] \quad (38.I)$$

$T[\rho(r)]$  : الطاقة الحركية للنظام الالكتروني .

نظرية هوهنبارغ كوهن تؤكد وجود دالية الكثافة بدلالة طاقة النظام لكن يبقي هذا المشكل بدون حل لذلك من الضروري استخدام تقريبات أخرى .

### 3.5.I . معادلة كوهن - شام 1965:

وضع العالمان كوهن و شام ,عبارة كثافة الالكترونات علي شكل مجموع لكثافة الجسيمات واستخدم مبدأ التغيرات [9] من اجل الحصول علي طاقة الحالة الأساسية .

بتطبيق نظرية كوهن شام نكتب عبارة  $F(\rho)$  بالشكل التالي:

$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)] + E_H[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (40.1)$$

$T[\rho(r)]$ : الطاقة الحركية لغاز الإلكترونات.

$E_H[\rho(r)]$ : طاقة التفاعل لهارثري إلكترون-إلكترون.

$$E_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' \quad (41.1)$$

$E_H[\rho(r)]$ : تابع طاقة تبادل-ارتباط.

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r)\epsilon_{xc}[\rho(r)]dr \quad (42.1)$$

تكتب معادلة كوهن شام بالشكل التالي:

$$H\Psi_i(r) = \left[ \frac{-\hbar^2}{2M} + \nabla^2 + V_{\text{eff}}(r) \right] \Psi_i(r) = \epsilon_0 \Psi_i(r) \quad (43.1)$$

يعطي الكمون الفعال بالعلاقة التالية:

$$V_{\text{eff}}(r) = V_{\text{ext}}(r) + V_H + V_{XC}(r) \quad (44.1)$$

$V_{\text{ext}}(r)$ : يمثل كمون الانوية .

$V_H$ : يمثل كمون هارثري .

$V_{XC}(r)$ : يمثل كمون تبادل-ارتباط .

$$V_{XC}(r) = V_x + V_c = \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (45.1)$$

حيث:  $V_c$  و  $V_x$  يمثل كمون تبادل وارتباط الإلكترونات علي الترتيب .

#### 4.5.1 . حلول معادلة كوهن شام :

تعتمد معظم طرق حساب بنية عصابات الطاقة علي نظرية دالية الكثافة DFT, وترتب حسب استخدامها للكثافة والكمون ومدارات كوهن شام [10], تعطي دالة الموجة الأساسية بالعلاقة :

$$\Psi_i(\mathbf{r}) = \sum C_{ia} \phi_a(\mathbf{r}) \quad (46.I)$$

$C_{ia}$  يمثل معاملات النشر لدالة الموجة .

$\phi_a(\mathbf{r})$  المعادلة الأساسية .

باستعمال طريقة الدورات التكرارية نحل المعادلات الأساسية من اجل حساب معاملات النشر في دالة الموجة حيث تكون الطاقة الكلية عند القيمة الدنيا .

حل معادلة كوهن شام تعطي بالعلاقة التالية :

$$(H - \epsilon_i S) C_i = S \quad (47.I)$$

H : هاميلتونيان كوهن-شام .

S : مصفوفة التغطية .

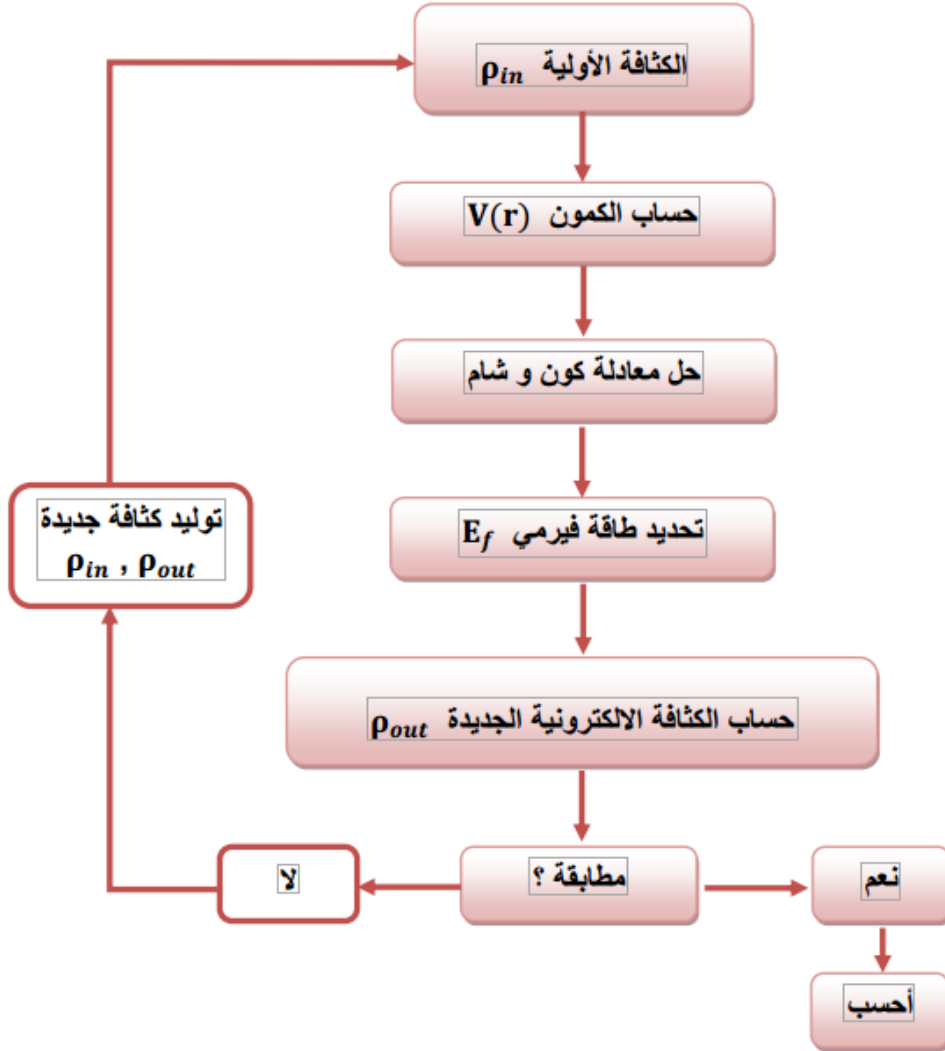
حل معادلة كوهن-شام باستخدام حلقة تكرارية موضحة في الشكل (1.I), وذلك من اجل النقاط العالية التناظر في منطقة بريلوان الأولي لتبسيط الحساب بحيث ندخل الكثافة الابتدائية  $\rho_{in}$  لتكرار الأول ثم نحل معادلة كوهن شام في هذه المرحلة يتم حساب الكثافة الجديدة  $\rho_{out}$  اذا تغيرت الكثافة او الطاقة (معيار التقارب) نرجع الي الخطوة الاولي ونقوم بالمزج بين الكثافتين بالطريقة التالية :

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 + \alpha) \rho_{in}^i \rho_{out}^i \quad (48.I)$$

i : معامل التكرار .

$\alpha$  : معامل المزج .

وتستمر الحلقة التكرارية هكذا حتى نحصل علي التقارب المطلوب .



الشكل (1. I): مخطط للعملية الدورية لحلول معادلة كوهن شام.

### 6. I . تقريب كثافة الموضع LDA :

يعتبر تقريبا لنظام الالكترونات اللامتجانس باعتباره موضعيا متجانس [11] تعطي طاقة تبادل-ارتباط في هذا التقريب بالعلاقة :

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \varepsilon_{xc}[\rho(r)]\rho(r)dr^3 \quad (49.I)$$

$\varepsilon_{xc}$  : مجموع طاقة تبادل  $\varepsilon_c$  مع طاقة الارتباط  $\varepsilon_x$  .

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho] = \varepsilon_c[\rho] + \varepsilon_x[\rho] \quad (50.I)$$

من خلال علاقة ديراك [12] للغاز المتجانس تحدد مساهمة طاقة التبادل بالعلاقة :

$$\varepsilon_x[\rho] = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}\rho(r)^{1/3} = -\frac{3}{4}\left(\frac{9}{4\pi^2}\right)^{1/3}\frac{1}{r_s} \quad (51.I)$$

$r_s$  : يمثل نصف قطر واينر سايتز Wigner - Seitz .

في حالة المواد المغناطيسية فان تقريب LDA يمدد إلى LSDA من اجل ادخال السبين في حالات المواد المغناطيسية تعطي دالية طاقة تبادل ارتباط بالعلاقة :

$$\varepsilon_{xc}^{LSDA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int \varepsilon_{xc}[\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)]\rho(r)dr^3 \quad (52.I)$$

LSDA :تقريب كثافة الموضع للسبين .

أما بالنسبة لطاقة الارتباط ,لا توجد لها عبارة تحليلية لكن يمكن تحديدها من خلال محاكاة مونت كارلو الكمونية Variational Quantum Monte Carlo (VQMC) لسبيرلاي توجد عبارات اخرى لدالية طاقة الارتباط نذكر منها:

عبارة بردي و زنغر [13] تعطي مساهمة طاقة الارتباط من اجل كثافة عالية بالعلاقة:

$$\varepsilon_c = C_0 \ln(r_s) - C_1 + C_2 r_s \ln(r_s) - C_3 r_s \quad (53.I)$$

حيث :

$$C_0 = 0.0031091, C_1 = 0.046644, C_2 = 0.00664, C_3 = 0.01043$$

عبارة فوسكو ويلك ونصير تعطي مساهمة طاقة الارتباط من اجل كثافة منخفضة بالعلاقة:

$$\varepsilon_c = \frac{-d_0}{r_0} + \frac{d_1}{r_s^{3/2}} \quad (54.I)$$

### 7.1 . تقريب التدرج المعمم GGA :

التقريب GGA هو تصحيح لتقريب كثافة الموضع LDA ، وذلك باجراء تحسين من خلال الاخذ بعين الاعتبار تغير كثافة الالكترونات  $\rho(r)$  عبر التدرج  $\nabla\rho(r)$  ، حيث أن طاقة تبادل ارتباط لا تتعلق فقط بالكثافة الالكترونية الموضعية بل تتعلق كذلك بتدرج الكثافة الالكترونية ، أي أن النتيجة المتحصل عليها في تقريب LDA نعيد ترجمتها كسلسلة لمنشور تايلور في تقريب التدرج المعمم GGA [14]. وتكتب عبارة تابع الطاقة بالشكل التالي :

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r), \nabla\rho(r)] dr^3 \quad (55.I)$$

$\nabla\rho(\mathbf{r})$  : تدرج الكثافة الالكترونية .



## قائمة المراجع :

- [1] P. Kireev, la physique des semi-conducteurs, 2ième édition Mir, Moscou (1975).
- [2] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Phys. (Leipzig) 84, 87 ,457 (1927).
- [3] R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. 24, 89. (1928).
- [4] V. Fock, Z. Physik, 61, 126. (1930).
- [5] J.C.Slater,phys, Atomic shielding constants, Rev. 35,210. (1930).
- [6] L. H. Thomas, Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. 23, 542. (1927).
- [7] E. Fermi. Z. Phys.48. 73. (1928).
- [8] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136, 864. (1964).
- [9] D.J. singh, plane waves, pseudo-potentials, and lapw method, Kluwer academic publisher, boston,(1994).
- [10] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a stepbystep introduction BelguimAugust 6, (2004).
- [11] P.A.M. Dirac, Proc. Cambridge Philos.Soc. 26,376.(1930).
- [12] J.P. Perdew, A. Zunger, Phys.Rev. B23,5048.(1981).
- [13] S.H. vosko, l. wilk, and m. nusair, can.j.phys.58,1200.(1980).
- [14] D. Langreth, J. Perdew, Phys. Rev. B 21.5469. (1980).

# الفصل الثاني: طرق الحساب بالمحاكاة

## 1. II مقدمة:

بالاعتماد علي التقريبات المذكورة في الفصل الأول ,توجد عدة طرق نظرية لحساب الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للمواد ,تسمى بطرق المبدأ الأول من خلالها نستطيع وضع مجموعات طرق لحل معادلة شرودينغر :

- ✓ طريقة الربط المحكم ,التي تسمى ايضا بطريقة الجمع الخطي للمدارات الذرية (LCAO) تستعمل مثلا في العصابات d للمعادن الانتقالية .
- ✓ طرق مشتقة من الأمواج المستوية المتعامدة (OPW) .
- ✓ طريقة الإلكترون شديد الارتباط (حالة ذرة معزولة).
- ✓ طريقة الأمواج المستوية متزايدة (APW).
- ✓ طريقة الموجات المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل (FP – LAPW).
- ✓ طريقة استخدام شبه الكمون و هي الطريقة التي ستستعمل في هذا العمل.

## 2. II . طريقة الجمع الخطي للمدارات الذرية (LCAO) :

طريقة الجمع الخطي للمدارات الذرية (LCAO) ,التي تسمى أيضا طريقة الربط المحكم تعد من أهم الطرائق التي تستخدم في وصف التركيب الالكتروني في الجزيئات والمواد الصلبة ,ويعتبر Slater و Koster من وضع المبادئ الأساسية لهذه الطريقة ,بعد أن قام بتعديل الطريقة التي اقترحها Bloch . إذ تم استخدامها لوصف حزم الطاقة للأنظمة الدورية من خلال تقديمه صورة مفهومة للأواصر الكيميائية ,تمتاز هذه الطريقة بأنها تكون دقيقة جدا في حساب حزم الطاقة لإلكترونات التكافؤ وأقل دقة لحزم الطاقة لالكترونات التوصيل, في البلورات ذات التركيب في البلورات ذات المشبك الخارصيني ZB وكذلك تمتاز باحتوائها على عدد قليل من معاملات التشابك مقارنة بالطرائق الأخرى[1].

باستخدام نظرية Slater و Koster للربط المحكم شبه تدريجي لنموذج  $SP^3$  تم فرض معادلة شرودينغر على شكل مصفوفة بالصيغة التالية [2].

$$\sum_{\beta} [H_{\alpha\beta}(K) - S_{\alpha\beta}(K)E] u_{\beta} = 0 \quad (1. II)$$

حيث أن :

$$H_{\alpha\beta} = \langle x_{\alpha}(K) | H | x_{\beta}(K) \rangle \quad (2. II)$$

$$S_{\alpha\beta} = \langle x_{\alpha}(K) | x_{\beta}(K) \rangle \quad (3. II)$$

E: القيم الذاتية للطاقة لمصفوفة هاميلتون.

$\alpha, \beta$ : نوع المدار لمعاملات الربط المحكم

$H_{\alpha\beta}, S_{\alpha\beta}$ : تكامل التشابك بين المدارات الشبيهة بالذرات مع  $\alpha, \beta$ .

$x_{\alpha}$ : الدالة الأساسية المكونة من مزيج خطي من المدارات الذرية للكاتيون والانيون.

$x_{\beta}$ : معامل دالة الموجة.

يعبر نموذج الربط المحكم التدريجي ETBM عن الحالات الالكترونية كمجموعات خطية من المدارات الذرية ( $S, P, D, \dots$ ) [3]. لا يتم تقييم عناصر مصفوفة هاميلتون بين الحالات المدارية الذرية بشكل مباشر, ولكن بدلا من ذلك يتم تقديمها كمعاملات حرة يتم تحديدها بالاعتماد على تركيب فجوات وانحناءات حزم الطاقة والكتل الفعالة في النقاط الحرجة في منطقة برييلوان.

### 3. II . طريقة الأمواج المستوية المتزايدة APW :

وضع سلاتر [4], طريقة الأمواج المستوية المتزايدة APW, من اجل ايجاد حل لمعادلة شرودينغر لالكترون وحيد مبدا هذه الطريقة يعتمد علي ان الالكترونات المجاورة للنواة (الالكترونات القلبية) تتصرف مثل النواة اما الالكترونات البعيدة نسبيا فهي تتصرف تصرف الالكترونات حرة .

بهدف كتابة دالة موجة الالكترونات قدم سلاتر شكل دالة الالكترونات الخاصة بكمون (Muffin – Tin) " اختصار MT" أو ما يسمى كمون (خلية النحل) والذي يقسم الفضاء المحيط بالذرات إلى منطقتين الشكل (1. II).



الشكل (1. II) : شكل كمون MT.

حيث:  $R_\alpha$  تمثل نصف قطر كرة (MT).

المنطقة الأولى: داخل لكرة (MT) تشمل كل الانوية والالكترونات شديدة الارتباط (الالكترونات القلب).

المنطقة الثانية: تسمى المنطقة الإقحامية (الفراغية) تحيط بالكرات وتشمل الالكترونات ضعيفة الارتباط بالأنوية (الالكترونات التكافؤ).

تعطي عبارة دالة الموجة الكلية بالعلاقة التالية:

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{Im} A_{Im}^\alpha U_l^\alpha(r) Y_l(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (4. II)$$

حيث أن حلول معادلة شرودينغر تختلف حسب المنطقة المعتبرة :

أولا: حلول شعاعية لمعادلة شرودينغر داخل كرة MT.

$$\phi(r) = \sum_{Im} A_{Im}^\alpha U_l^\alpha(r) Y_{Im}(r) \quad r < R_\alpha \quad (5. II)$$

ثانيا :امواج مستوية في المنطقة الاقمامية (الفراغية).

$$\emptyset(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{G}+\vec{K})r} \quad r > R_\alpha \quad (6. II)$$

حيث أن :

. معاملات النشر :  $A_{Im}, C_G$

. الدوال القطرية :  $U_I^\alpha(r)$

.  $\Omega$  : حجم الخلية الوحودية.

.  $Y_{Im}$  : الدالة التوافقية الكروية.

.  $\vec{G}$  : شعاع الانتقال في الشبكة المعكوسة.

.  $\vec{K}$  : شعاع الموجة في منطقة بريلوان الاولى.

.  $U_I$  : هي حلول منتظمة لمعادلة شرودينغر للجزء الكروي تكتب كالتالي (MT).

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_I \right] r U_I(r) = 0 \quad (7. II)$$

.  $E_I$  : الطاقة الخطية.

.  $V(r)$  : الكمون الكروي.

الدالة القطرية (الشعاعية) المعرفة في العلاقة السابقة تكون معامدة لكل الحالات الذاتية القلبية

وتنتهي شروط التعامد عند حدودها [5] وتصبح معادلة شرودينغر بالشكل التالي :

$$(E_1 - E_2) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (8. II)$$

حيث :  $U_1, U_2$  دوال شعاعية الموافقة للقيم ذاتية  $E_1, E_2$ .

من أجل ضمان استمرارية الدالة  $\phi(r)$  علي سطح كرة  $MT$  تنتشر لمعاملات  $A_{Im}$  بدلالة المعاملات  $C_G$  الخاصة بالأمواج المستوية في المنطقة الإقحامية وبعد الحسابات الجبرية نجد :

$$A_{Im} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_I(R_I)} \sum_G C_G J_I(|K + g|R_a) Y_{Im}^*(K + G) \quad (9. II)$$

$J_I$  : دوال بيسال الكروية.

وجدت صعوبة في طريقة APW خاصة في الدوال القطرية  $U_I^\alpha(r)$  حيث تمكن العالمان كولينغ [6] وأندرسون [7] من إيجاد طريقة لحل هذه المشكلة سميت هذه الطريقة بطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا FP – LAPW.

#### II. 4. طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل (FP – LAPW) :

صاغ أندرسون [7] طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا LAPW أو FP – LAPW, حيث (FP تعني الكمون الكامل), حيث أن الدالة الأساسية داخل الكرة  $MT$ , تكون على شكل تركيبات خطية للدوال القطرية  $U_I(r)Y_{Im}(r)$ , وتمتاز باشتقاق  $U_I^{(1)}(r)Y_{Im}(r)$  بالنسبة للطاقة اذن الدوال تكون ممثلة بالعلاقة التالية :

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{Im} [A_{Im}^\alpha U_I^\alpha(r) + B_{Im}^\alpha \dot{U}_I(r)] Y_I(r) & r < R_\alpha \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (10. II)$$

$A_{Im}^\alpha$  : معاملات موافقة للدالة  $U_I^\alpha(r)$

$B_{Im}^\alpha$  : معاملات موافقة للدالة  $\dot{U}_I(r)$

حيث الدالة  $U_I^\alpha(r)$  تعرف مثل دالة الطريقة APW والدالة  $U_I^{(1)}(r)Y_{Im}(r)$  تخضع للشرط [8] التالي :

$$\left[ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r \dot{U}_I(r) = r U_I(r) \quad (11. II)$$

الدوال  $LAPW_S$  هي عبارة عن موجة مستوية وحيدة في المنطقة الفراغية (الاقحامية) ,مثل طريقة APW والدالة الشعاعية يمكن نشرها بالقرب من  $E_1$  كالتالي [9] :

$$U_1(E, r) = U_1(E_1, r) + (E - E_1)\dot{U}_1(E_1, r) + 0(E - E_1)^2 \quad (12. II)$$

$0(E - E_1)^2$  تمثل الخطا الرباعي الطاقوي.

طريقة FP – LAPW تضمن استمرارية دالة الموجة علي سطح الكرة MT.

توجد عدة برامج محاكاة تعمل بمبدأ طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل ومن بينها برنامج الحساب WIEN2K [10] ,وهو برنامج غير مجاني تم تطويره في معهد كيمياء المواد بالجامعة التقنية في فيينا من طرف العالم بلاها ومساعدوه [11]. ويعتمد على نظرية الكثافة الوظيفية التي تعتمد على دمج الأمواج المستوية المتزايدة خطيا وعلى الكمون الكامل FP – LAPW ويعد من اهم البرامج النظرية المستخدمة في تحديد خصائص البلورات .

يستخدم برنامج WIEN2K [10] في حساب عصابات الطاقة وكثافة الدوال لسطح فيرمي ,التعرف على المعلومات حول الطاقة الكلية القوى النووية هندسة توازن الذرات في الفضاء (التحسينات البنوية) ,تحديد الخصائص البنوية والالكترونية والمرونية والمغناطيسية. البحث عن كثافة الالكترونات وكثافة السبين وعوامل الأشعة السينية ,تدرج الحقل الكهربائي , تحديد طاقة انبعاث وامتصاص الأشعة السينية.

## 5. II النظام الدوري وطريقة الموجة المستوية:

تعتبر نظرية بلوخ [12] مهمة حيث تقدم حولا لمعادلة شرودينغر المستقلة عن الزمن ,من اجل كمون دوري معين .نعتبر نظام بلوري يعتمد علي تكرار الخلية الأساسية حجمها  $\Omega$  ويتميز هذا التكرار بشعاع شبكة برافي R تتعلق كل دوال الموجة الالكترونية  $\psi_i(\vec{r})$  بالموجات المستوية الممثلة بالدالة  $U_i(\vec{r})$  :

$$\psi_i(\vec{r}) = U_i(\vec{r})e^{i\vec{K}\vec{r}} \quad (13. II)$$

$$U_i(\vec{r}) = U_i(\vec{r} + \vec{R}) \quad (14. II)$$



$\vec{K}$  هي شعاع الموجة،  $\vec{R}$  شعاع الشبكة المباشرة .

تكتب الدالة  $U_i(\vec{r})$  دائما بالشكل :

$$U_i(\vec{r}) = \sum_G C_{iG} e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (15. II)$$

$\vec{G}$  : شعاع الشبكة المعكوسة.

دالة الموجة تصبح بالشكل التالي :

$$\Psi_i(\vec{r}) = \sum_G C_{i,(\vec{G}+\vec{K})} e^{i(\vec{G}+\vec{K})\vec{r}} \quad (16. II)$$

من اجل تمثيل دالة الموجة بشكل جيد ,هناك الحاجة إلى عدد كبير للغاية من الموجات

المستوية ومع ذلك فان المعاملات  $C_{i,(\vec{G}+\vec{K})}$  للموجات المستوية ذات الطاقة الحركية الصغيرة

مهمة جدا مقارنة بالمعاملات المرتبطة بالموجات المستوية ذات الطاقة الحركية

العالية [13] .ومنه تكون الأمواج المستوية محدودة حيث تقتصر علي الموجات المستوية التي لها

طاقة حركية اقل من القيمة الحرجة (طاقة القطع)  $E_{cut}$  . لكن الحد من الامواج المستوية يؤدي الي

اخطاء في حساب الطاقة الكلية يمكن تقليل مقدار هذا الخطأ عن طريق زيادة قيمة الطاقة الحرجة

حتى تتقارب للطاقة الكلية وهذا يعني أن اختيار  $E_{cut}$  يحدد درجة دقة الحساب .

من اجل تمثيل دالة الموجة في هذه الطريقة توجد مشكلتين أساسيتين حتى مع استخدام الطاقة

الحرجة.

أولا: تصبح الحسابات اكثر تكلفة (بمرور الوقت) مع زيادة حجم الذرات .

ثانيا: حقيقة ان مدارات كوهن شام متعامدة مع بعضها البعض مما تؤدي الى زيادة كبيرة في

الطاقة الحركية القصوى .في هذا السياق يمكن نمذجة عناصر كثيرة من الجدول الدوري مع الكثير

من الكثافة بينما تتطلب العناصر الأخرى مثل العناصر الثقيلة أو المعادن الانتقالية موارد حسابية

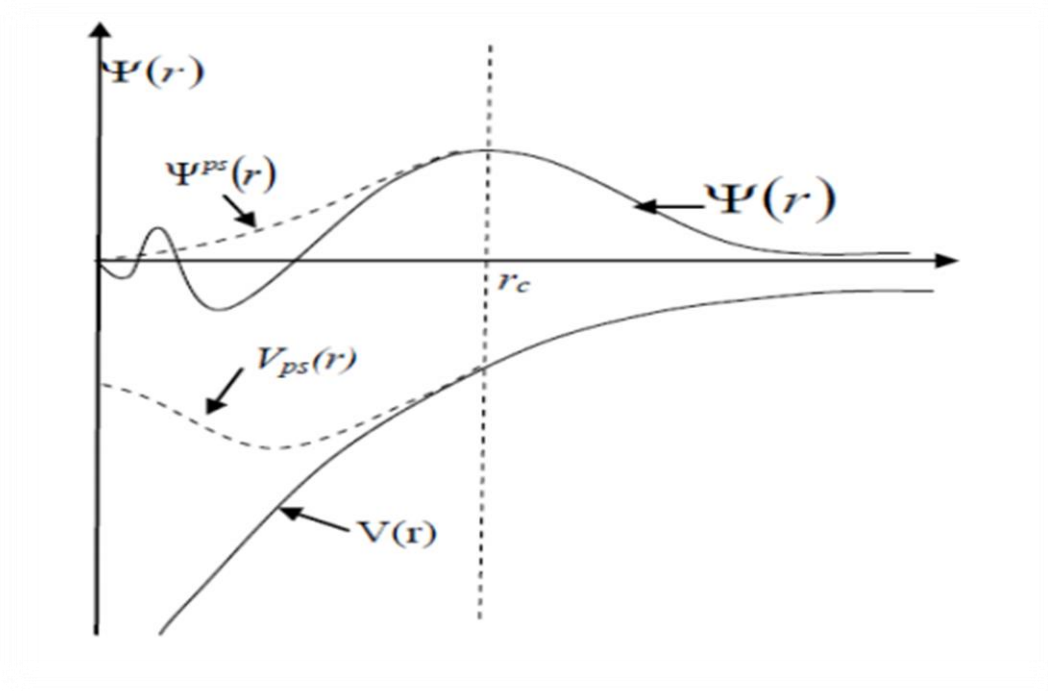
كبيرة للغاية.

يمكن تجنب المشكلة الأولى والثانية باستخدام تقريب النواة المجمدة وتقريب شبه الكمون على التوالي.

## II. 1.5. تقريب شبه الكمون :

ويسمى أيضا بتقريب الكمون الزائف، في هذا التقريب يتم استبدال دوال الموجة  $\Psi(\vec{r})$  التي تمثل الكترونات التكافؤ بشبه دوال الموجة  $\Psi^{ps}(\vec{r})$  الشكل يتم فرض المساواة  $\Psi^{ps}(\vec{r}) = \Psi(\vec{r})$  خارج منطقة القلب وداخل هذه المنطقة يتم اختيار شكل  $\Psi^{ps}(\vec{r})$  لازالة العقدة والذبذبات الناتجة عن تعامد دوال الموجة [14].

تقدم شبه دوال الموجة التي تم الحصول عليها بهذه الطريقة ميزة التمثيل في فضاء فوريه بعدد صغير جدا من الموجات المستوية وهذا من شأنه ان يقلل بشكل كبير الحسابات العددية. يتم اختيار شكل شبه الكمون بحيث تكون شبه دوال الموجة ودوال موجة التكافؤ لهما نفس الطاقات [15].



الشكل (2. II) : كمون الكترونات التكافؤ ودالة الموجة الموافقة له [15].

## II.6. طريقة شبه الكمون :

قام فرمي بتقديم هذه الطريقة سنة 1934 , وذلك في معرض تناوله لدراسة الحالة الذرية للطبقات الرقيقة والتي استعان بها فيما بعد هيلمان سنة 1950 عند دراسته لمستويات الطاقة للألكانات [16]. ومن ثم إيجاد خواص أنصاف النواقل والتي تعتبر امتداد لطريقة الموجة المستوية المتعامدة (OPW) [17.18].

تأسست الفكرة الأساسية للكمون الكاذب , والتي تتمثل في الحصول على حالات التكافؤ لنظام ذري جزيئي وبلوري ... الخ, دون الحاجة لحساب حالات القلب التي تعتبر ليست ضرورية من اجل وصف خصائص النظام , وبشكل آخر هي عبارة عن اختزال النظام (نواة + مجمع الكترونات) إلى نظام الكترونات التكافؤ وذلك باستبدال كمون النواة والكترونات القلب التي ترتبط ارتباطا وثيقا بالنواة بكمون ايوني فعال يؤثر على الكترونات التكافؤ , وبذلك يتم تبسيط الحسابات فقط إلى الكترونات التكافؤ التي تم اختيارها [19.20.21].

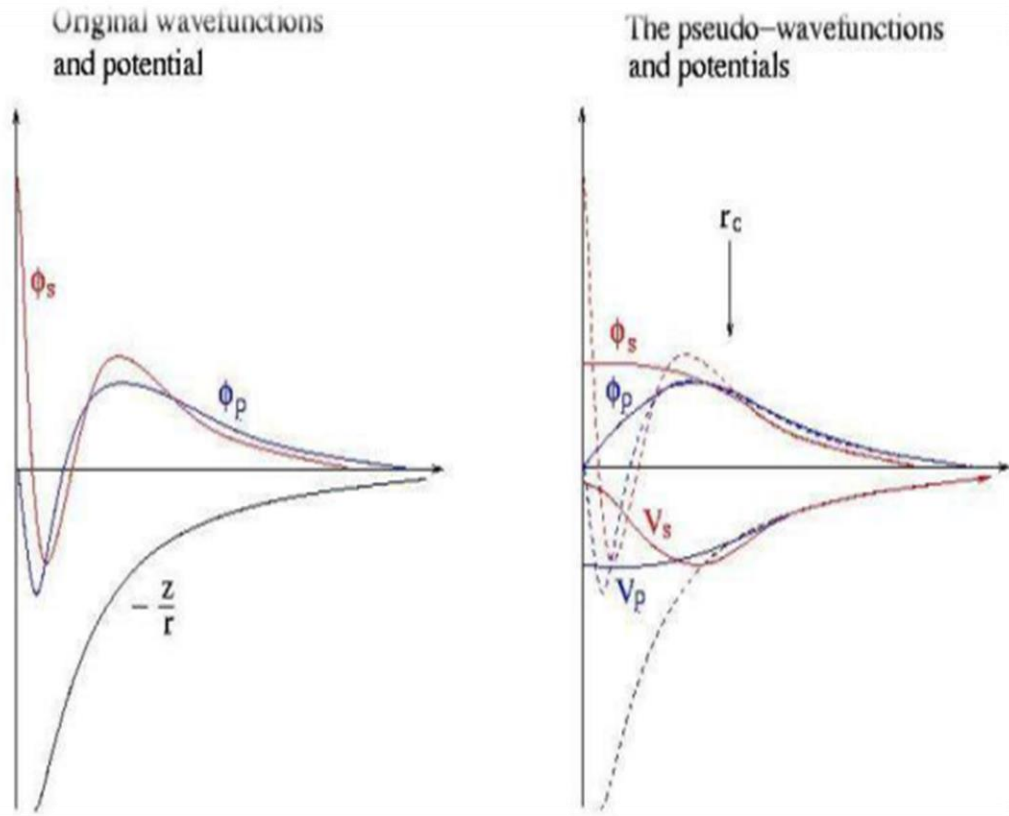
نذكر أهم البرامج المعتمدة في طريقة شبه الكمون [22].

- ABINIT
- VASP
- .....SIESTA

## II.6.1. إنشاء شبه الكمون :

الكمون الزائف يجب أن يحقق الخصائص التالية [22.23] :

- يجب أن يكون تجميعي (تكميلي) ما يعني أن الكمون الكلي لعدة ذرات هو مجموع شبه الكمون للذرات الفردية.
- يجب أن يكون تحويلي ما يعنيه في الأوساط الكيميائية المختلفة يمكن استعمال نفس الكمون الزائف.
- ينتج من التغيرات المنخفضة للكمون كما في حالة الكمون الباطني الحقيقي .
- من الضروري استخدام شبه كمونات مختلفة من اجل الحالات (s, p, d) بمعنى ان شبه الكمون يتعلق بالعزم الزاوي.



الشكل (3.11): أنواع مختلفة من شبه الكمون .

## II. 2.6. 2. أمثلة عن شبه الكمون :

### II. 1.2.6. الكمون ذو الطويلة المحفوظة :

قام كل من Hamann و Chiang و Schlute [24] سنة 1979 باقتراح طريقة لاستخراج أفضل شبه كمون من المبدأ الأول للحساب ab-initio حيث كان لإنشاء الكمون ذو الطويلة المحفوظة دورا خاصا في تطوير شبه الكمونات في حسابات المبدأ الأول للحساب ab-initio لأنه يجعلها أكثر دقة حيث يجب أن تكون شبه دالة الموجة ودوال الموجة الحقيقية متطابقة خارج منطقة القلب وان تتقارب الشحنة الموجودة في منطقة القلب مع الشحنة الحقيقية في تلك المنطقة .

## II. 2.2.6. الكمون فائق الليونة لفاندربييلت :

قام العالم لفاندربييلت [25] سنة 1990 بتشكيل شبه كمون جديد سمي بالكمون فائق الليونة بحيث تكون شبه دوال الموجة سلسلة في داخل منطقة القلب الهدف منه تقليص قيمة طاقة القطع وذلك عن قطر قطع اكبر من المستعمل في شبه الكمون ذو الطويلة المحفوظة

الكمون فائق الليونة حقق تحسنا واضحا من حيث الدقة والتبسيط والليونة لدوال الموجة مقارنة بالكمون ذو الطويلة المحفوظة .

## II. 7. تعريف برنامج ABINIT :

هو عبارة عن حزمة يسمح برنامجها الرئيسي بالعثور على الطاقة الكلية وكثافة الشحنة للأنظمة المكونة من الالكترونات والنوى ضمن نظرية دالية الكثافة (DFT) ، باستخدام شبه القوى الكامنة والموجة المستوية ،يتضمن كذلك خيارات لتحسين الهندسة وفقا لقوى (DFT) والضغط أو لإجراء محاكاة الديناميكيات الجزئية وبالاعتماد 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) [26.27] .

- *acell*: الإعلان عن قيم ثوابت الشبكة.
- *natom*: يعطي العدد الإجمالي للذرات في خلية الوحدة.
- *ntypat*: يعطي عدد أنواع الذرات في خلية الوحدة.
- *Xred*: يعطي المواقع الذرية داخل خلية الوحدة.
- *znucl*: يعطي عدد الالكترونات لكل ذرة من البنية البلورية.
- *ixc*: يتحكم في اختيار طاقة التبادل والارتباط.

## قائمة المراجع:

- [1] A. Paxton ,T. J. NIC Series, 42: p. 145–176 (2009).
- [2] H. Ünlü, M. Karim, Gürel, H. and Akinci, Ö. Advances in Low- Dimensional Semiconductor Structures, in Low Dimensional Semiconducto Structures, Springer. p. 1–17 (2013).
- [3] J. Slater. and G.Koster, Phys. Rev. 94(6): p. 1498–1524 (1954).
- [4] C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [5] T. L. Loucks, « The Augmented Plane Wave Method », Benjamin, New York (1967).
- [6] D. D. Koelling and G. O. Arbman, j. phys. F5, 661 (1979).
- [7] O. K. Anderson, Phys. Rev. B12, 3060 (1975).
- [8] M. B. Kanoun, Thèse de doctorat, université de Tlemcen (2004).
- [9] S. Cottenier, ISBN 807215, 90 (2002).
- [10] Y. KURTULUS, R. DRONSKOWSKI, PHYS. REV. B71, 014425 (2005).

- 
- [11] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna, Austria (2008).
- [12] A. Garcia and M. L. Cohen, Phys. Rev. B 47, 4215 (1993).
- [13] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias, J.D. Joannopoulos. Rev. Mod. Phys. 64, 1045 (1992).
- [14] A. Zaoui and F. Elhadj Hassan, J. Phys, Condens–Matter. 18, 3647 (2006).
- [15] M. Ferhat, A. Zaoui, M. certier et al, Physica. B 252, 2295 (1998).
- [16] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera and P. Ordejón, D. Sánchez Portal, J. Phys. Condens. Matter, 14 (11) 2745–2 779. (2002).
- [17] H. Hellmann and W. Kassatotschkin, Acta. Physico. chim, 5 (1936) 23–44.
- [18] C. Herring, Phys. Rev, 57(12) (1940) 1169.
- [19] M. Fuchs, M. Scheffler, Computer Physics Communications, 119(1) 67–98. (1999).

- 
- [20] R. Shah, M. Payne, C, Gale, J. D. Acid-base catalysis in zeolites from first principles. International journal of quantum chemistry, 61(3) 393–398. (1997).
- [21] V. Barth, U, Gelatt, C. D. Validity of the frozen–core and pseudopotential theory for cohesive energy calculations. Physical Review, B 21(6). 2222. (1980)
- [22] A. REGGAD, Etude calcul Abinito des propriétés structurales et optoelectronique de Bismuthinite  $\text{Bi}_2\text{S}_3$ . université Ibn khaldoum traret (2013).
- [23] N. Troullier, Martins, J. L. Efficient pseudopotentials for plane–wave calculations. Physical review, B 43(3), 1993. (1991).
- [24] D. R. Hamman, M. Schluter, C. Chiang, Phys. Rev. Lett, 43 1494. (1981)
- [25] G. Bastard, "wave mechanics applied to semiconductor heterostructures", les Editions de physique, paris, (1988).
- [26] <http://stringfixer.com/ar/Abinit>.
- [27] <http://emirate.wiki/wiki/ABINIT>.



الفصل الثالث:

النتائج والحسابات

### III. 1. مقدمة:

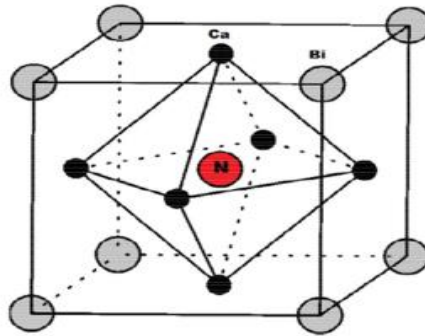
الهدف من هذا الفصل هو دراسة الخصائص البنيوية (ثابت الشبكة  $a(A^\circ)$  معامل الإنضغاطية  $B$  والمشتق الأول لهذا المعامل  $B'$ ), والخصائص المرونية, والخصائص الاهتزازية لمركب البيروفسكايت النتريني ( $BiNca_3$ ), حيث استخدمنا في هذا العمل برنامج  $ABINIT$  الذي يعتمد على نظرية دالية الكثافة  $DFT$ , وذلك باستخدام طريقة شبه الكمون.

### III. 2. البنية البلورية لمركب البيروفسكايت النتريني $BiNca_3$ :

عائلة نتريدات من النوع المضاد للفسكايت او نتريدات الكالسيوم الثلاثية تحت الاسم  $XNca_3$ , حيث  $(X = Bi, P, As, Sb)$ .

أثبتت الدراسات أن المركب البيروفسكايتي  $BiNca_3$  يتبلور على شكل بنية مكعبة ممركة الوجوه  $CFC$  حيث  $a = b = c$  و  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ .

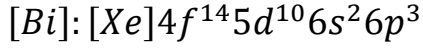
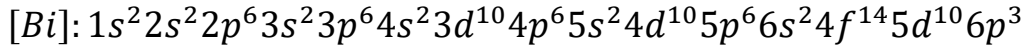
دراستنا مكرسة لاشباه الموصلات التي تتبلور في هيكل مضاد للبيروفسكايت, ذرات البزموت  $Bi$  تحتل المواضع  $(0\ 0\ 0)$ , ذرات النتروجين  $N$  تحتل المواقع  $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ \frac{1}{2})$ , ذرات الكالسيوم  $Ca$  تحتل المواقع  $(\frac{1}{2}\ \frac{1}{2}\ 0)$ , تم توضيح هذه الهيكل في الشكل:



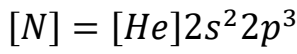
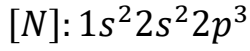
الشكل (III. 1): البنية البلورية لمركب البيروفسكايت النتريني  $BiNca_3$ .

3. III . التوزيع الالكتروني لبنية البيروفسكايت النتريني  $BiNca_3$  :

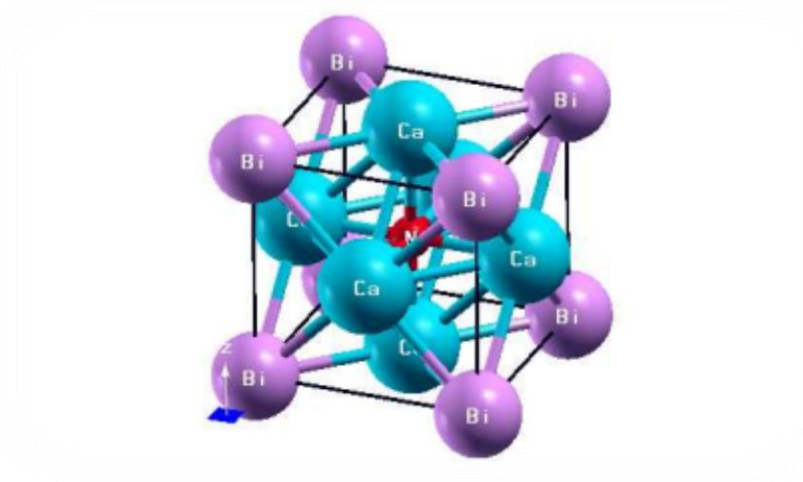
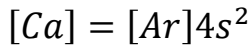
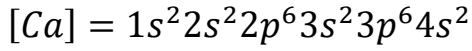
• عنصر البزموت  $Z(Bi) = 83$



• عنصر النروجين  $Z(N) = 7$



• عنصر الكالسيوم  $Z(Ca) = 20$



الشكل ( 2. III ) : البنية البلورية لمركب البيروفسكايت النتريني  $BiNca_3$  .

### III.4. الخواص البلورية:

#### III.4.1. الأنظمة او الفئات البلورية :

تمثل الشكل الهندسي الذي تأخذه الخلية العنصرية للجسم البلوري بعبارة أخرى البحث عن التركيبات المختلفة بين الوسائط  $(a, b, c)$  والزوايا  $(\alpha, \beta, \gamma)$  باخذ بعين الاعتبار كل عمليات التناظر التي تجعل الشبكة لا متغايرة تبعا لعدد الطرق الممكنة لترتيب العقد في الشبكة بحيث تكون البنية المحيطة بأي عقدة منها مماثلة تماما للبنية المحيطة بأي عقدة أخرى [1].

أدرج برافي 14 نوع من الشبكات التي تمثل 7 فئات بلورية فضائية و5 شبكات تمثل ال4 أنظمة المستوية هذه الشبكات تدعى شبكات برافي.

الفئة المكعبة تتضمن 3 شبكات الشبكة المكعبة البسيطة  $CS$  الشبكة المكعبة ممرزة الجسم  $CC$  الشبكة المكعبة ممرزة الوجوه  $FCC$ .

#### III.4.2. منطقة بريلوان :

يلعب مفهوم منطقة بريلوان دورا أساسيا لوصف الخواص الاهتزازية والالكترونية للبلورة اذ يرتبط مفهومها بظواهر الانعراج حسب لاوي [2].

$$\vec{K} \frac{\vec{G}}{2} = \left(\frac{\vec{G}}{2}\right)^2 \quad (1. III)$$

اي يشترط في التداخل البناء أن تكون نهاية شعاع الموجة الواردة ترتكز على إحدى المستويات المنصفة لشعاع الشبكة المعكوسة  $\vec{G}$  اي الشعاع الرابط بين المبدأ ومختلف عقد الشبكة المعكوسة. اصغر حجم محصور بين المستويات المنصفة تسمى منطقة بريلوان وعليه فهي تمثل خلية  $Seitz Wigner$  للشبكة المعكوسة أي جملة النقاط القريبة من النقطة  $\vec{G}_0 = (0,0,0)$  ويمكن إنشائها كما يلي:

- نربط بين النقطة  $\vec{G}_0 = (0,0,0)$  ونقاط كيفية  $\vec{G}$  من الشبكة المعكوسة والقريبة من  $\vec{G}_0 = (0,0,0)$
- نرسم المستويات المنصفة للأشعة الرابطة بينهما.
- نصل بين المنصفات ويكون حينئذ الحجم المحصور بينهما هو منطقة بريلوان.

توجد منطقة بريوان ذات رتب أعلى  $\vec{G}_1, \vec{G}_2, \dots, \vec{G}_n$  تمثل مناطق الفضاء العكسي التي لها نفس الحجم والتي تبعد عن المبدأ  $\vec{G}_0$  بمسافات متزايدة.

### III. 4. 3. نظرية بلوخ:

سميت على اسم الفيزيائي السويسري فيليكس بلوخ [3] في فيزياء المادة المكثفة تنص نظرية بلوخ على ان حلول معادلة شرودينغر في الجهد الدوري تاخذ شكل موجة مستوية يتم تعديلها بواسطة وظيفه دورية.

تنص نظرية بلوخ على انه في درجة الحرارة 1 كلفن وفي بلورة مثالية الذرات تكون مرتبة بطريقة دورية مثالية بحيث انه في نقطة  $r$  يمكن كتابة  $V(r) = V(r + r)$  مع شعاع الشبكة المباشرة. يمكن كتابة دالة الموجة بدلالة أشعة الشبكة بالعبارة التالية

$$\psi_i(r) = e^{i\vec{k}\cdot r} f(r) \quad (2. III)$$

حيث  $k$  شعاع الشبكة المعكوسة.

الحد لثاني في هذه المعادلة هو دالة الموجة ضمن الخلية الاولية. يكمن نشرها الى سلسلة من الامواج المستوية مع اشعة الامواج الشبكة المعكوسة بالشكل التالي

$$f_i(r) = \sum_G C_G(\vec{K}) e^{i\vec{G}\cdot r} \quad (3. III)$$

بدمج المعادلتين السابقتين نحصل على دالة الموجة وحيدة الجزيء والتي تكتب في شكل مجموع امواج مستوية:

$$f_i(r) = \sum_G C_G(K) e^{i(\vec{K} + \vec{G})\cdot r} \quad (4. III)$$

لكتابه دالة الموجة وحيدة الجزيء نحتاج الى عدد لانهائي من الامواج المستوية. لكن مع هذا فان العدد عمليا محدود بطاقة قطع نرسم لها بالرمز  $E_{cut}$  هذه الطاقة تسمح بتحديد القاعدة بالنسبة للامواج المستوية اين يحقق الشعاع  $(\vec{K} + \vec{G})$  ماييلي:

$$\frac{\hbar^2}{2m} |\vec{K} + \vec{G}|^2 \leq E_{cut} \quad (5. III)$$

حيث  $m$  هي كتلة الإلكترون.

الزيادة في الطاقة  $E_{cut}$  ينتج توسع في القاعدة مع زيادة في زمن الحساب.

### III. 4. 4. دراسة الخصائص البنيوية:

يعتبر حساب الخصائص البنيوية هو الخطوة الأولى الأساسية لدراسة أي مركب. لأنها تعطي فرصة لاستخدام النتائج التي حصلنا عليها من اجل تحديد الخصائص الفيزيائية (مرونية اهتزازية....الخ) الهدف من هذا الحساب هو تحديد ثابت الشبكة  $a(A^\circ)$  اضافة الى معامل الانضغاطية  $\beta$  ومشتقه الأول  $\beta'$  وذلك بالاعتماد على معادلة مرنفهان *Murnaghan* [4] التي تعطى بالعلاقة التالية:

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'+1)} \left[ V \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (6. III)$$

$E(V)$  الطاقة الاجمالية كدالة للحجم.

$E_0$  طاقة الحالة الاساسية.

$V_0$  حجم الخلية الاساسية.

$B_0$  معامل الانضغاطية يعطى بالعلاقة التالية:

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (7. III)$$

$B_0'$  المشتقة الاولى لمعامل الانضغاطية تعطى بالعلاقة التالية:

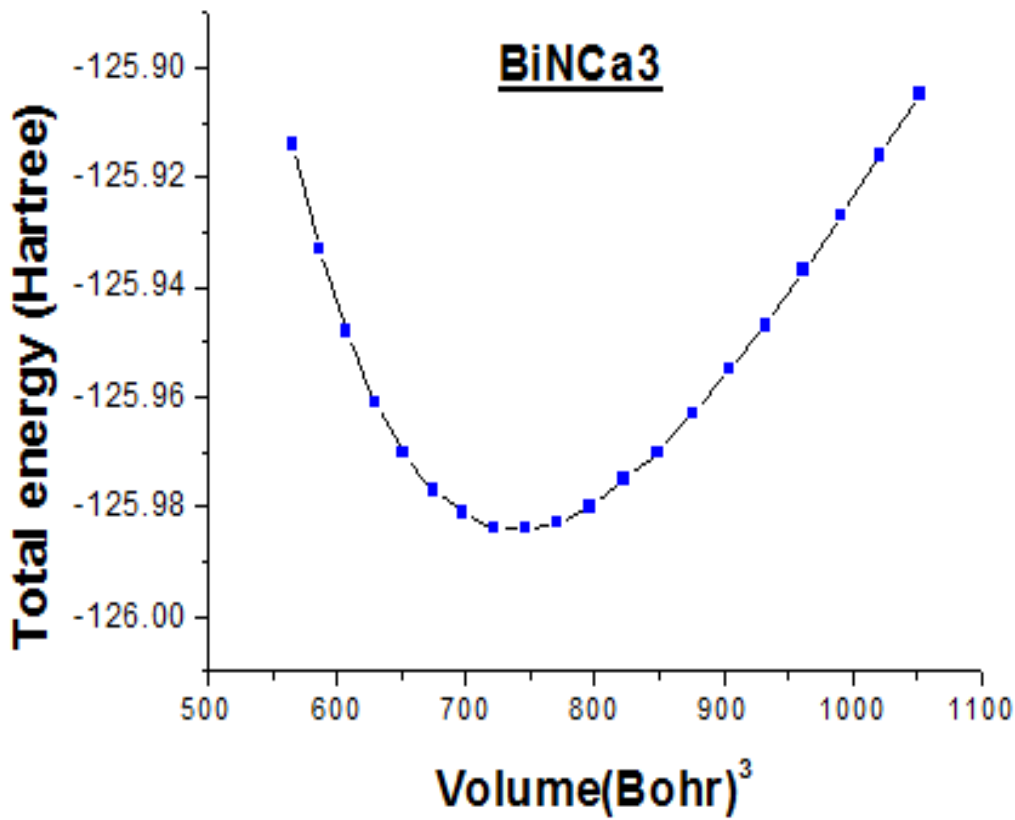
$$B' = \frac{\partial B_0}{\partial P} \quad (8. III)$$

حيث  $P$  الضغط لحجم  $V$ .

### III. 4. 5. النتائج والحسابات:

الهدف من هذا العمل هو تحديد حجم الخلية  $V$  عند التوازن و منه ايجاد ثابت الشبكة الموافق للحد الأدنى للطاقة  $E_{TOT}$  وكذلك حساب معامل الانضغاطية  $B$  ومشتقه الأول  $B'$ .

الشكل الاتي يمثل تغيرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركب  $BiNca_3$ . حيث يتم تحديد ثابت الشبكة عند التوازن الموافق للحد الأدنى للمنحنى  $E_{TOT}(V)$ .



الشكل (III. 3): تغيرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركب  $BiNca_3$  بطريقة  $GGA$ .

نلاحظ من المنحنى أن قيمة الطاقة تتناقص تدريجياً لتصل إلى قيمة حدية دنيا  $E_{min}$

عند حجم  $V = 109.35(A^\circ)^3$  ومن هذه القيمة تعود الطاقة من جديد لتزداد كما ان قيمته تتوافق مع كثافة الحالة الأساسية للجسيمات. إذ أن جميع الخصائص الفيزيائية مرتبطة بهذه الحالة

$$E[\rho_0(r)] = \min E[\rho_0(r)]$$

الجدول التالي يمثل القيم المتحصل عليها لثابت الشبكة البلورية ومعامل الانضغاطية والمشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية حيث تم مقارنتها مع بعض النتائج التجريبية والنظرية المتوفرة .

المركب ( $BiNCa_3$ )	نتائج العمل	نتائج نظرية	نتائج تجريبية
$a_0(A^\circ)$	4.7820	4.7700[5] 4.8620[6] 4.8500 [7] 4.7830 [8]	4.8880[9]
$V(A^\circ)^3$	109.350	108.531[5] 114.933[6] 114.084[8] 109.420[8]	116.786[9]
$B (GPa)$	62.8820	65.8900[10] 65.2100[5]	---
$B'(GPa)$	4.28600	3.96000[10] 4.05000[5]	---

الجدول (1. III) : القيم المتحصل عليها للمعاملات البنوية للمركب  $BiNCa_3$  .

استنادا للجدول أعلاه نستنتج ان نتائج حساباتنا لثابت الشبكة البلورية  $a_0$  ومعامل الانضغاطية  $B$  ومشتقه الأول  $B'$  جد متوافقة ومتقاربة مع تلك التي تم إيجادها في الأعمال السابقة التجريبية والنظرية وهذا ما يؤكد واقعية حساباتنا .

### 5. III . الخصائص المرونية:

إن المرونة هي خاصية تمتلكها الأجسام الصلبة تمكنها من العودة إلى هيئتها وشكلها الأصلي بعد توقف تأثير القوى التي أدت إلى التغيير في أشكالها. عندما تتعرض بلورة إلى قوة شد (سحب) خارجية تزداد المسافة بين الذرات وتزاح عن مواضع اتزانها الأصلية وهذا يؤدي بالضرورة إلى الإخلال بحالة اتزان قوى التجاذب والتنافر بين الذرات مما يؤدي إلى توليد قوى داخلية تميل إلى إعادة الذرات إلى مواضعها الأصلية ويطلق على قيمة تلك القوى لكل وحدة مساحة مقطع من البلورة اسم الإجهاد.



تمكننا معرفة الخصائص المرورية من إيجاد معلومات عن معادلة الحالة الأساسية (EOS) اهتزازات الشبكة، الضغط الخارجي.

توصف الحالة الاجهادية لجسم صلب ما في ميكانيكا الأوساط المستمرة بمتد من الدرجة الثانية  $[\sigma_{ij}]$  يتكون من  $3^2 = 9$  عنصر كالتالي :

$$[\sigma_{ij}] = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad (9. III)$$

حالة ممتد إجهاد متناظر  $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$  حيث  $i \neq j$  يصبح ممتد الإجهاد يحوي 6 عناصر بدل 9 عناصر بالشكل التالي :

$$[\sigma_{ij}] = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{12} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{13} & \sigma_{23} & \sigma_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{12} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{23} \end{bmatrix} \quad (10. III)$$

الممتد  $[\varepsilon_{ij}]$  ممتد من الرتبة الثانية يسمى بممتد الانفعال وهو ممتد متناظر وبالتالي يتكون من 6 عناصر ويعطى بالشكل:

$$[\varepsilon_{ij}] = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} & \varepsilon_{12} & \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{12} & \varepsilon_{22} & \varepsilon_{23} \\ \varepsilon_{13} & \varepsilon_{23} & \varepsilon_{33} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \varepsilon_{12} \\ \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{23} \end{bmatrix} \quad (11. III)$$

تعرف معاملات المرونة على أنها الإجهاد المطبق على التشوه وتعطى بالعلاقة التالية :

$$[\sigma_{ij}] = [C_{ij}][\varepsilon_{ij}] \quad (12. III)$$

لوصف معاملات المرونة نستخدم خصائص جداء مصفوفة :

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} \\ \sigma_{22} \\ \sigma_{33} \\ \sigma_{12} \\ \sigma_{13} \\ \sigma_{23} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_{11} \\ \varepsilon_{22} \\ \varepsilon_{33} \\ \varepsilon_{12} \\ \varepsilon_{13} \\ \varepsilon_{23} \end{bmatrix}$$

نظرا لتناظر العينات في البنية المكعبة يكفي ايجاد ثلاثة معاملات مستقلة  $C_{11} \cdot C_{12} \cdot C_{44}$

تعطى معاملات المرونة  $[C_{ij}]$  للبنية المكعبة بالمتصفوفة التالية :

$$[C_{ij}] = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad (13. III)$$

إضافة إلى ذلك توجد عدة ثوابت مرونة للبلورة المكعبة نذكر منها:

معامل الانضغاطية  $B$  : الذي يقيس مقاومة المادة الصلبة لتغيير الحجم ويعطى بالشكل التالي

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (14. III)$$

معامل القص: وهو الذي يحدد قساوة المادة الصلبة لتغيرات او انزلاقات المستويات الذرية بالنسبة

للمستويات الاصلية وتعطى علاقته انطلاقا من التقريبين التاليين:

$G_v$ : تقريب فويت .

$$G_v = \frac{(C_{11}-C_{12}+3C_{44})}{5} \quad (13. III)$$

$G_R$ : تقريب روس .

$$G_R = \frac{5(C_{11}-C_{12})C_{44}}{4C_{44}+3(C_{11}-C_{12})} \quad (14. III)$$

معامل بواسون: وهو الذي يحدد نسبة التشوه الانكماشى العرضي على التشوه الطولي الناتجان من اجهاد خارجي ويعطى بالشكل التالي:

$$\nu = \frac{1}{2} \left[ \frac{3B-2G}{3B+G} \right] \quad (15. III)$$

معامل يونغ: وهو الذي يصف خواص المرونة الوسط في اتجاه معين ويحدد نسبة الاجهاد في ذلك الاتجاه على قيمة التشوه في نفس الاتجاه ويعطى بالشكل التالي:

$$E = \frac{9GB}{3B+G} \quad (16. III)$$

### III. 1. 5 . النتائج والحسابات :

باستعمال برنامج **Abinit** قمنا بحساب معاملات المرونة  $C_{11}$  و  $C_{12}$  و  $C_{44}$  للبنية المكعبة للمركب **BiNca<sub>3</sub>** حيث تم مقارنتها مع بعض النتائج النظرية المتوفرة وتسجيل النتائج في الجدول التالي :

المركب ( <b>BiNca<sub>3</sub></b> )	$C_{11}(GPa)$	$C_{12}(GPa)$	$C_{44}(GPa)$
نتائج العمل	125.60106	26.5158	52.51969
نتائج نظرية	124.84[11]	25.24[11]	50.10[11]

الجدول (2. III) : معاملات المرونة للمركب **BiNca<sub>3</sub>**.

استنادا للجدول اعلاه نلاحظ ان قيمة  $C_{11}$  اكبر بكثير من قيمة  $C_{12}$  و  $C_{44}$  على التوالي مما يدل على سهولة تشوه المواد الصلبة. ولإجراء مقارنة بين النتائج قمنا بالبحث عن المعطيات التجريبية لأعمال سابقة ومن خلال هذا وجدنا ان معاملات المرونة المحسوبة عدديا تتفق بشكل معقول مع القيم التجريبية حيث يوجد توافق نسبي يحقق شروط الاستقرار الميكانيكي في البلورة المكعبة لبورن-هونغ للمركب البيروفسكي **BiNca<sub>3</sub>**. وهذا مايسمح لنا بالقول انها مستقرة ميكانيكيا وفق للمعادلات التالية:

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

انطلاقاً من قيم معاملات المرونة  $C_{11}$  و  $C_{12}$  و  $C_{44}$  للبنية المكعبة للمركب  $BiNca_3$  تم حساب معامل الانضغاطية ومعامل يونغ ومعامل روس ومعامل القص ومعامل بواسون قمنا بتسجيل النتائج في الجدول التالي :

المعاملات	$B$	$G_v$	$G_R$	$G$	$\nu$	$E$
نتائج العمل	59.20	60.129	60.065	60.097	0.139	138.132
نتائج نظرية	58.44 [11]	58.02 [11]	59.18 [11]	58.51 [11]	0.127 [11]	135.0 [11]

الجدول (3. III) : نتائج حساب بعض معاملات المرونة الأخرى للمركب  $BiNca_3$ .

نلاحظ من خلال القيم المسجلة في الجدول توافق كبير بين نتائج حساباتنا والنتائج النظرية المتوفرة.

من خلال القاعدة التجريبية الخاصة بقساوة او هشاشة المادة المحسوبة من خلال معاملي الإنضغاطية  $B$  ومعامل القص  $G$ ، إذا كانت قيمة  $B/G$  أكبر من 1.75 تصنف المواد على أنها قابلة للسحب وإذا كانت اقل من 1.75 تكون سريعة الإنكسار. في هذا المركب وجدنا أن النسبة:  $\frac{B}{G} = 0.985$  ومنه مركب البيروفيسكايت النتريني سريع الإنكسار.

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

الشحنة الفعالة	$Z_{Bi}^*$	$Z_N^*$	$3Z_{Ca}^*$
نتائج العمل	-3.371511	-3.977018	7.348529
نتائج نظرية	-2.9075[12]	-4.0918[12]	6.9993[12]

الجدول (4. III) : الشحنة الفعالة لبورن لعناصر المركب  $BiNca_3$ .

نلاحظ من خلال الجدول ان مجموع الشحنة الفعالة لبورن للمركب  $BiNca_3$  يساوي الصفر وهذا دليل على انه مستقر ميكانيكياً.

$$Z_{Bi}^* + Z_N^* + 3Z_{Ca}^* = 0$$

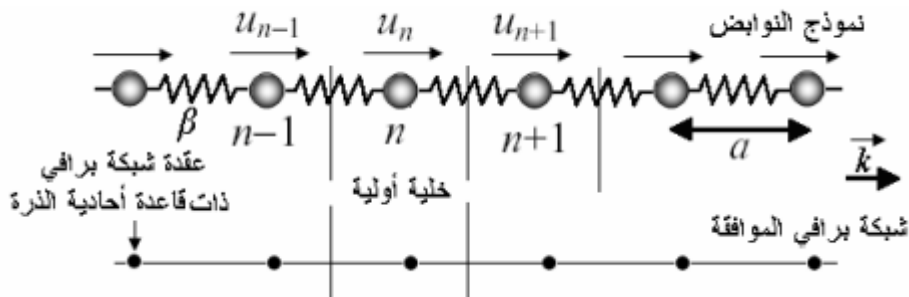
### III. 6. الخواص الاهتزازية :

عند دراستنا لطاقة الترابط بين الذرات استعرضنا حالة الشبكة في حالة التوازن حيث تكون كل ذرة ساكنة ومتموضعة على موضعها الشبكي تماما ولكن الحقيقة أن الذرة في الشبكة ليست ساكنة حتى عند الصفر المطلق كما تشير دراسات ميكانيكا الكم فالذرات تهتز حول موضع توازنها تحت تأثير قوى مرونية-تحقق قانون هوك- تحاول أن تعيدها إلى موضع التوازن دوما مما يؤدي إلى اهتزاز الشبكة البلورية بسبب التفاعل بين الذرات حيث أن الروابط الفعالة تنقل فورا الاهتزازات من إحدى ذرات البلورة إلى الذرات المجاورة الأخرى فيتولد سيل من الموجات داخل البلورة تعرف بالموجات المرنة شريطة أن تكون سعة الموجة أكبر بكثير من الثوابت البلورية والنتيجة حركة جماعية متزامنة للذرات (أيونات الذرات) تعرف هذه الحركة الموجية الجماعية بالنمط الطبيعي لاهتزازات الشبكة .

لمعرفة مدى استجابة المواد الصلبة للقوى الخارجية المؤثرة عليها مثل الموجات الصوتية والإشعاعات الكهرومغناطيسية يستوجب معرفة أنماط اهتزاز شبكتها البلورية.

### III. 6. 1. أنماط الإهتزاز الطبيعية للشبكة البلورية الخطية المؤلفة من ذرة واحدة :

في هذا النموذج تتم الدراسة من خلال سلسلة خطية مؤلفة من ذرة واحدة في الخلية الأولية وتمثل هذه الحالة كلاسيكيا بكتل متماثلة تحتل عقد الشبكة البلورية كتلة كل منها (m) ومسافات بينية (a) كما في الشكل التالي :



الشكل (III. 4): نموذج سلسلة خطية مؤلفة من ذرة واحدة في الخلية الأولية.

للتبسيط يؤخذ التفاعل بين ذرات الجوار الأقرب الأول فقط ويفرض أن ذرات الجوار الثاني والثالث...تأثيرها مهمل على الذرة الأصلية  $n$ . حيث لرموز  $(\dots, u_{n-1}, u_{n+1}, u_n, \dots)$  تمثل الانزياح الموافق لموضع الذرة  $(\dots, n+1, n, n-1, \dots)$ .

القوى المؤثرة على الذرة  $n$  من قبل الذرة  $n+1$  في الاتجاه الموجب بالعلاقة التالية:

$$F_1 = -\beta(u_n - u_{n+1}) \quad (13. III)$$

القوى المؤثرة على الذرة  $n$  من قبل الذرة  $n-1$  في الاتجاه السالب بالعلاقة التالية:

$$F_2 = \beta(u_n - u_{n-1}) \quad (17. III)$$

محصلة القوى المؤثرة على الذرة  $n$  في الاتجاهين بالعلاقة التالية :

$$F_n = F_1 - F_2 = -\beta(2u_n - u_{n+1} - u_{n-1}) \quad (18. III)$$

ويتطبيق قانون نيوتن الثاني نجد

$$F_n = m \frac{d^2 u_n}{dt^2} = m\ddot{u} = -\beta(2u_n - u_{n+1} - u_{n-1}) \quad (19. III)$$

$$m\ddot{u} + -\beta(2u_n - u_{n+1} - u_{n-1}) = 0 \quad (20. III)$$

معادلة تفاضلية من الرتبة الثانية ويجب الانتباه إلى أن كل ذرة من ذرات الشبكة لها المعادلة فان كان عدد الذرات  $N$  ذرة فيكون لدينا معادلة تفاضلية مرتبطة من المرتبة الثانية بحاجة إلى حل متزامن. ولحل هذا العدد الكبير جدا من المعادلات يجب أن نأخذ بالحسبان إن معادلة الحل يجب أن لا تتبدل عند المواضع  $x_n = na$  حيث  $a$  ثابت الشبكة البلورية ولهذا الغرض نبحت عن حل من شكل امواج مستوية طولية حيث كل الذرات تهتز بنفس التردد  $\omega$  وبفس السعة  $u$  ولها العدد الموجي  $k$ .

$$u_n = u \exp(i(kx_n - \omega t)) = u \exp(i(nka - \omega t)) \quad (21. III)$$

نعوض المعادلة :

$$m\omega^2 = \beta(2 - e^{ika} - e^{-ika}) \quad (22. III)$$

نعتبر أن  $\theta = ka$  وبلاستفادة من العلاقة المثلثية التالية  $\cos\theta = \frac{1}{2}(e^{i\theta} + e^{-i\theta})$  نجد:

$$\omega^2 = \frac{2\beta}{m}(1 - \cos ka) = \frac{4\beta}{m} \sin^2 \frac{ka}{2} \quad (23. III)$$

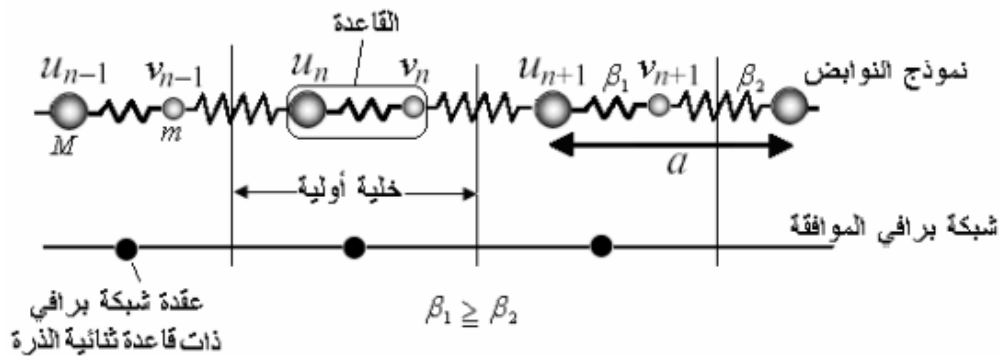
$$\omega = \pm 2 \sqrt{\frac{\beta}{m} \left| \sin \frac{ka}{2} \right|} \quad (24. III)$$

$$\omega = \pm \omega_{max} \left| \sin \frac{ka}{2} \right| \quad (25. III)$$

العلاقة هي علاقة التبدد أو التشتت للشبكة البلورية الخطية المؤلفة من ذرة واحدة في الخلية الأولية أما الإشارتان الموجبة والسالبة فتوافق انتشار الأمواج من اليسار إلى اليمين أو العكس.

### III. 2. 6. أنماط الإهتزاز الطبيعية للشبكة البلورية الخطية المؤلفة من ذرتين :

تتم الدراسة في هذا النموذج عموماً من خلال سلسلة خطية مؤلفة من ذرتين مختلفتين كتلتيهما  $m$  و  $M$  حيث تبدو هاتان الذرتان وكأنهما متصلتان بنابض ثابتته  $\beta_1$  وتبدو جميع القواعد الذرية متصلة مع بعضها البعض بنوابض متماثلة ثابتتها  $\beta_2$  بحيث  $\beta_2 \leq \beta_1$  الخلية الأولية  $a$  ونرمز لإزاحات الذرات  $m$  بالرموز  $(\dots v_{n-1}, v_n, v_{n+1} \dots)$  ونرمز لإزاحات الذرات  $M$  بالرموز  $(\dots u_{n-1}, u_n, u_{n+1} \dots)$  كما هو مبين في الشكل :



الشكل (5. III) : نموذج سلسلة خطية مؤلفة من ذرتين في الخلية الأولية.

من أجل الإزاحات الصغيرة حول وضع التوازن تكتب معادلة الحركة بالشكل:

$$M\ddot{u} = -\beta_1(u_n - v_n) - \beta_2(u_n - v_{n-1}) \quad (26. III)$$

$$m\ddot{v} = -\beta_1(v_n - u_n) - \beta_2(v_n - u_{n-1}) \quad (27. III)$$

نقترح الحل على شكل أمواج طولية منتشرة ترددها  $\omega$  وعددها الموجي مختلفة السعات تبعا نوع الذرات.

$$u_n = u \exp(i(nka - \omega t)) \quad (28. III)$$

$$(29. III) v_n = v \exp(i(nka - \omega t))$$

عند تطبيق الشروط الحدية الدورية يمكن تحديد مجال الدراسة كما يلي:

نضع  $u_n = u_{n+N}$  و  $v_n = v_{n+N}$  نجد في كلتا الحالتين  $\exp(iNka) = 1$  ومنه نجد :

$$k = \frac{2\pi}{aN} h = 0, \pm \frac{2\pi}{aN}, \pm \frac{4\pi}{aN} \pm \frac{6\pi}{aN}, \dots \dots \pm \frac{N\pi}{aN}, = \pm \frac{\pi}{a} \quad (30. III)$$

$$-\frac{\pi}{a} \leq k \leq +\frac{\pi}{a}, -\frac{N}{2} \leq h \leq +\frac{N}{2} \quad (31. III)$$

$$(M\omega^2 - (\beta_1 + \beta_2))u + (\beta_1 + \beta_2 \exp(ika))v = 0 \quad (32. III)$$

$$(\beta_1 + \beta_2 \exp(ika))u + (m\omega^2 - (\beta_1 + \beta_2))v = 0 \quad (33. III)$$

لحل هاتين المعادلتين يشترط أن يكون محدد المعاملات  $u$  و  $v$  معدوماً ومنه:

$$\begin{vmatrix} (M\omega^2 - (\beta_1 + \beta_2)) & (\beta_1 + \beta_2 \exp(ika)) \\ (\beta_1 + \beta_2 \exp(ika)) & (m\omega^2 - (\beta_1 + \beta_2)) \end{vmatrix} = 0 \quad (34. III)$$

نحصل على معادلة من الدرجة الرابعة :

$$\omega^4 - \frac{\beta_1 + \beta_2}{\mu} \omega^2 + \frac{4\beta_1\beta_2}{Mm} \sin^2\left(\frac{ka}{2}\right) = 0 \quad (35. III)$$

حيث  $\mu = \frac{Mm}{m+M}$  الكتلة المختزلة للكتلتين  $M$  و  $m$ .



$$\omega_1^2 = \frac{(\beta_1 + \beta_2)}{2\mu} \left( 1 - \sqrt{1 - a \sin^2 \left( \frac{ka}{2} \right)} \right) \quad (36. III)$$

$$\omega_2^2 = \frac{(\beta_1 + \beta_2)}{2\mu} \left( 1 + \sqrt{1 - a \sin^2 \left( \frac{ka}{2} \right)} \right) \quad (37. III)$$

$$A = 16 \frac{(\beta_1 \beta_2)}{(\beta_1 + \beta_2)^2} \left( \frac{\mu}{m+M} \right) \leq 1 \quad (38. III)$$

المقدار  $A$  يبلغ قيمته العظمى عندما يكون  $(\beta_1 = \beta_2)$  و  $(m = M)$  ومنه:

$$1 - a \sin^2 \left( \frac{ka}{2} \right) > 0 \text{ وهو ما يضمن ان الترددين } \omega_1, \omega_2 \text{ حقيقيين دوماً.}$$

1. ندرس المعادلتين في حالة الامواج الطويلة  $ka \ll 1$  حيث  $\left( \sin \left( \frac{ka}{2} \right) \approx \left( \frac{ka}{2} \right) \right)$ .

$$\omega_1^2 = \frac{(\beta_1 + \beta_2)}{2\mu} \left( 1 - \sqrt{1 - A \left( \frac{ka}{2} \right)^2} \right) = \frac{(\beta_1 + \beta_2)}{2\mu} \left( 1 - \left( 1 - A \frac{k^2 a^2}{8} \right) \right) \quad (39. III)$$

$$\omega_{ac} = \omega_1 = \frac{\sqrt{A(\beta_1 + \beta_2)}}{4\sqrt{\mu}} ak \quad (40. III)$$

$$\omega_2^2 = \frac{(\beta_1 + \beta_2)}{2\mu} \left( 1 + \sqrt{1 - A \left( \frac{ka}{2} \right)^2} \right) = \frac{(\beta_1 + \beta_2)}{2\mu} \left( 1 + \left( 1 - A \frac{k^2 a^2}{8} \right) \right) \quad (41. III)$$

$$\omega_{op} = \omega_2 = \frac{\sqrt{(\beta_1 + \beta_2)}}{\sqrt{\mu}} \left( 1 - \frac{Aa^2}{32} k^2 \right) \quad (42. III)$$

نلاحظ أن  $\omega_1(k)$  عند قيم  $k \ll$  هي من النوع  $\omega = Ck$  وهذه العلاقة تمثل علاقة التبدد للأمواج الصوتية المرنة و نلاحظ أن  $\omega_2(k)$  عند قيم  $k \gg$  يسمى فرع التردد هذا بالفرع الضوئي.

2. ندرس المعادلتين في حدود منطقة بريلوان الأولى  $k = \pm \frac{\pi}{a}$ .

$$\omega_{ac}\left(\pm \frac{\pi}{a}\right) = \omega_{ac}^{max} = \frac{(\beta_1 + \beta_2)}{2\mu} (1 - \sqrt{1 - A}) \quad (43. III)$$

$$\omega_{op}\left(\pm \frac{\pi}{a}\right) = \omega_{op}^{min} = \sqrt{\frac{(\beta_1 + \beta_2)}{2\mu}} (1 + \sqrt{1 - A}) \quad (44. III)$$

عند حدود منطقة بريلوان الأولى نلاحظ  $\omega_{ac}^{max} = \omega_{op}^{min}$  عند  $A = 1$  أي :

$$2\sqrt{\frac{\beta}{m}} = \omega_{ac}^{max} = \omega_{op}^{min} \text{ ويكون } (m = M, \beta_1 = \beta_2)$$

عند  $A \neq 1$  أي  $(m \neq M, \beta_1 \neq \beta_2)$  فإن  $\omega_{ac}^{max} \neq \omega_{op}^{min}$

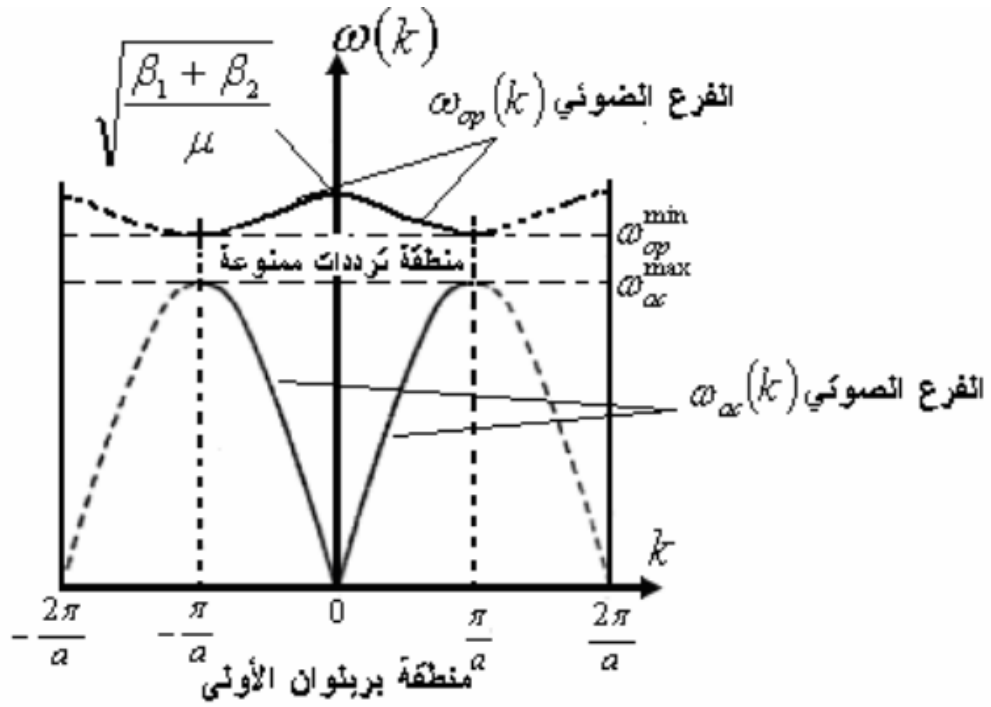
لدينا عند مركز منطقة بريلوان فان :

$$\omega_{ac}(k = 0) = 0 \quad (45. III)$$

$$\omega_{op}(k=0) = \sqrt{\frac{(\beta_1 + \beta_2)}{\mu}} \quad (46. III)$$

على أساس الطول نقوم برسم منحنى التبدد في منطقة بريلوان الأولى وبالتناظر في منطقة

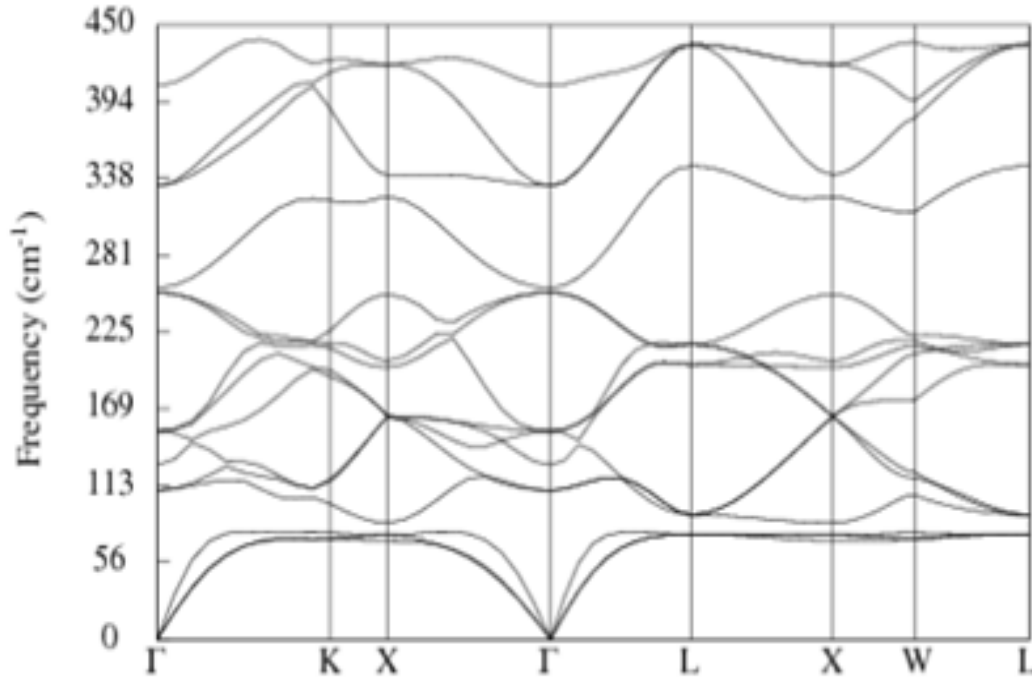
بريلوان الثانية.



الشكل (6. III) : منحنى التبدد للشبكة البلورية الخطية المؤلفة من ذرتين في الخلية الأولية.

III. 6. 3. النتائج والحسابات:

المنحنى التالي يمثل تغيرات علاقة التبدد بدلالة الطول الموجي  $\omega(K)$ . عند النقاط عالية التناظر ( $\Gamma, K, X, L, W$ ).



الشكل (7. III) : تغيرات علاقة التبدد بدلالة شعاع الموجة للمركب  $BiNca_3$ .

نلاحظ من المنحنى قيم الترددات بدلالة شعاع الموجى حيث يوجد 15 نمط اهتزازي 3 أنماط ذات اقل تردد تسمى بالأنماط الاهتزازية الصوتية و12 نمط آخر تسمى بالاهتزازات الضوئية حيث كل نمط اهتزازي او ضوئي يحتوي على نمطان عرضيان ونمط طولي والقيم المتحصل عليها من هذه الحسابات تعطى بالجدول التالي:

عند النقطة ( $\Gamma$ )	التردد ( $cm^{-1}$ )	عند النقطة $K$	التردد ( $cm^{-1}$ )	عند النقطة $X$	التردد ( $cm^{-1}$ )
$TA(\Gamma)$	00.00	$TA(K)$	73.1069	$TA(X)$	70.490
$LA(\Gamma)$	00.00	$LA(K)$	77.8160	$LA(X)$	86.167
$T01(\Gamma)$	115.315	$T01(K)$	99.1200	$T01(X)$	125.056
$L01(\Gamma)$	130.187	$L01(K)$	115.566	$L01(X)$	166.374
$T02(\Gamma)$	166.650	$T02(K)$	192.257	$T02(X)$	179.588
$L02(\Gamma)$	166.650	$L02(K)$	213.086	$L02(X)$	214.517
$T03(\Gamma)$	272.306	$T03(K)$	225.986	$T03(X)$	258.942
$L03(\Gamma)$	286.292	$L03(K)$	321.207	$L03(X)$	312.028
$T04(\Gamma)$	431.240	$T04(K)$	388.540	$T04(X)$	437.217
$L04(\Gamma)$	498.821	$L04(K)$	424.275	$L04(X)$	514.389

الجدول (5. III): بعض ترددات نقاط عالية التناظر للمركب  $BiNCa_3$ .

## قائمة المراجع:

- [1] الدكتور عزيز داخل .مقدمة في فيزياء الجسم الصلب ( الجزء الاول) .
- [2] الدكتور مبروك غوكالي .مدخل الى فيزياء الحالة الصلبة ( الجزء الاول).
- [3] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin, Solid State Physics. Saunders College Publishing, Florida, (1976).
- [4] F. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30.244. (1944).
- [5] K. Haddadi, A. Bouhemadou, L. Louail, S. Maabed and D. Maouche 2009 Phys. Lett. A 373 1777
- [6] P. Vansant R, Van Camp P E and Van Doren V E 1998 Phys. Rev. B 57 7615
- [7] B. Beznosikov J. Struct. Chem. 44 885 (2003).
- [8] F. Murnaghan 1944 Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 244
- [9] M. Chern, A. Vennos and F. Disalvo J. Solid State Chem. 96 415. (1992).
- [10] M. Moakafi, R. Khenata, A. Bouhemadou, F. Semari, A. Reshak, and M. Rabah Comput. Mater. Sci. 46 1051. (2009).
- [11] K. Haddadi et al. / Physics Letters A 373 . 1777–1781 .(2009).
- [12] Y. CHAOUCHE. Bull. Mater. Sci. (2021).

خلاصة عامة

## خلاصة عامة

### خلاصة عامة:

في هذا العمل باختصار قمنا بدراسة الخصائص البنيوية والمرونية والاهتزازية لمركب البيروفيسكايت النتريني  $BiNCa_3$ ، بالاستعانة بطريقة شبه الكمون The Pseudo Potentiel المدمجة في برنامج  $Abinit$ ، الذي يعتمد على نظرية دالية الكثافة  $DFT$ ، وباستخدام تقريب التدرج المعمم  $GGA$ ، لمعالجة كمون تبادل-ارتباط. يمكن تلخيص النتائج المتحصل عليها كما يلي:

- ✓ الخصائص البنيوية: الثوابت البنيوية المحسوبة (ثابت الشبكة  $a(A^\circ)$  ومعامل الانضغاطية  $B(GPa)$  والمشتق الأول لمعامل الانضغاطية  $B'(GPa)$ ) تتفق جيدا مع النتائج النظرية والتجريبية المتوفرة.
- ✓ الخصائص المرونية: تحقق كل من معاملات المرونة  $C_{11}, C_{12}, C_{44}$  شروط الإستقرار لبورن وهونغ مما يدل على الإستقرار الميكانيكي للمركب  $BiNCa_3$ ، وجود توافق نسبي لحساباتنا مع النتائج الأخرى المتوفرة لكل من  $C_{11}, C_{12}, C_{44}$  ومعامل القص  $G$  ومعامل يونغ  $E$  ومعامل بواسون  $\sigma$  ومعامل الإنضغاطية  $B$ .
- ✓ الخصائص الإهتزازية: مركب البيروفيسكايت النتريني  $BiNCa_3$  يتكون من خمسة ذرات حيث تم تحديد هذه الخصائص انطلاقا من علاقة التبدد مما لوحظ انه يحتوي على 15 نمط اهتزازي 3 انماط منها صوتية و 12 نمط ضوئية حيث كل نمط اهتزازي يحتوي على نمطان عرضيان و نمط طولي.