الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمة لخضر - الوادي

كلية العلوم الدقيقة

قسم الفيزياء

رقم الترتيب:
رقم التسلسل:

مذكرة تخرج لنيل شهادة

مـاستر أكـاديـمي

مجال: علوم المادة

تخصص: فيزياء إشعاع

من إعداد: رضواني أحمد

الموضوع:

دراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية و المغناطسية لمركب $LaFeO_3$ بنظرية الدالة الوظيفية للكثافة.

نوقشت يوم:2022/06/16

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

محلو السعيد	**أستاذ محاضر أ**	**رئيسا**	**جامعة الوادي**
باقي محمد	**أستاذ محاضر ب**	**مناقشا**	**جامعة الوادي**
محبوب محمد الصادق	**أستاذ تعليم عالي**	**مؤطرا**	**جامعة الوادي**

الموسم الجامعي: 2022/2021

تم انجاز هذاالعمل في مخبر استغلال وتثمين المصادر الطاقوية الصحراوية – LEVERS–

الإهداء

بسم الله الرحمن الرحيم العزيز الحكيم الذي لا إله إلا هو خالق كل شيء ومدبره سبحانه و ما أعظم سلطانه، بعد هذا المشوار الدراسي الشاسع نقف الآن أمام لحظة مميزة جدا فهي تعتبر عتبة الانطلاق لاكتشاف الذات البشرية الموجودة في كل بشر.

أردت إهداء هذا العمل لحبيبتي مدينة القدس المباركة دار السلام.

أهديه لنفسي.

أهديه للوالد الكريم رحمه الله وإلى الوالدة الكريمة حفظها الله وبارك في عمرها.

أهديه لأخوتي وأخواتي حفظهم الله، وإلى زهرة العائلة أسيل.

أهديه لكل من يتعلم ذاتيا، وإلى كل روح فيزيائية.

أهديه إلى من يقدر معنى العلوم الفيزيائية.

شكر وعرفان

الشكر الأول لله العظيم سبحانه خالق الإنسان وواهب العقل والبيان وواضع القوانين الكونية الله هو من يسر لي سبل نجاحي وأهدافي وأخرجنا من ظلمات الجهل إلى نور العلم.

الحمد لله رب العالمين.

أتقدم ببالغ الشكر والتقدير إلى الأستاذ الدكتور محبوب محمد الصادق لما قدم لي من نصائح وتوجيه طيلة هذا العمل ولي الشرف العظيم أني تتلمذت عنده، وأسأل الله أن يبارك في عمره وصحته ويحفظه ويوفقه في خدمة العلم.

كما أشكر الأستاذ الدكتور بعزيز حكيم أستاذ بجامعة المسيلة لمساهمته في انجاز هذا العمل.

أتوجه بالشكر إلى أعضاء لجنة المناقشة لقبولهم مناقشة هذه المذكرة.

كما أقول شكرا جزيلا إلى أساتذتي الكرام وشكر خاص إلى الأستاذة عسكري.

وأتقدم أيضا بالشكر الجزيل للأستاذ الدكتور "رحومة فرحات " مدير مخبر استغلال وتثمين المصادر الطاقوية الصحراوية (LEVRES) على كل التسهيلات التي قدمها لنا، دون ان ننسى كذلك مهندس المخبر "قدة عثمان".

وأشكر أصدقائي الذين كانو معي في العمل المخبري.

فهرس المحتويات

الإهداء..... II
شكر و عرفان..... III
فهرس المحتويات..... IV
فهرس الأشكال..... VI
فهرس الجداول..... VII
قائمة الرموز..... VIII
المقدمة العامة..... 1
قائمة مراجع (المقدمة العامة)..... 4
الفصل الأول: دراسة بيبليوغرافية لمركبات البيروفسكايت
I. 1. مقدمة:..... 5
I. 2.البروفسكايت..... 5
I. 3. بنية البيروفسكايت البلورية..... 6
I. 4. أنواع بنية البيروفسكايت..... 7
I. 5. شروط استقرار بنية البيروفسكايت..... 8
1. معامل التحمل..... 8
2. أيونية الروابط أنيون وكاتيون..... 9
I .6. الخصائص الفيزيائية و التطبيقات التكنولوجية لمركبات البيروفسكايت..... 10
الخلاصـــة..... 11
قائمة مراجع (الفصل الأول)..... 12
الفصل الثاني: نظرية الكثافة الوظيفية والمحاكاة الحاسوبية
II.1. مقدمة..... 15
II.2. معادلة شرودينغر للبلورة..... 15
II.3. التقريبات المستعملة في حل معادلة شرودينغر..... 17
1-التقريب الأديابتيكي (بورن–أوبنهايمر/Born-Oppenheimer)..... 17
2-تقريب (هارتري-فوك / Hartree-Fock)..... 18
3-نظرية الكثافة الوظيفية..... 19
4-نظرية (توماس– فيرمي/ Thomas-Fermi)..... 19
5.نظرية (هوهانبرغ- كوهن/ Hohenberg-Kohn)..... 21
6.معادلات (كوهن-شام/ Kohn-Sham)..... 22
II.4. التقريبات المستعملة في حل معادلات كوهن شام..... 25
II.5.أقسام طرق الحساب..... 26
II.6. البرامج المعتمدة على DFT..... 26
II.7.مفهوم المحاكاة..... 27

فهرس المحتويات

II.8.وصف برنامج WIEN2K 27
II.8.1تحضير ملف البنية (Structure generator) 27
II.8.2برنامج الإعداد Initialization 27
II.8.3 حساب مجال الإتساق الذاتي SCF في برنامج WIEN2K 28
II.8.4 بنية برنامج WIEN2K 29
II.9.استخدامات ومميزات برنامج WIEN2K 30
خلاصة..... 30
قائمة مراجع (الفصل الثاني) 31
الفصل الثالث: الخصائص البنيوية، الإلكترونية والمغناطيسية لمركب البيروفيسكايت$LaFeO_3$
III.1 .مقدمة 34
III.2 .البنية البلورية لمركب البيروفيسكايت $LaFeO_3$ 34
III.3 .الخصائص البنيوية 36
III.3.1 .إيجاد ثوابت البنية 36
III.3.2 . دراسة استقرار المركب $LaFeO_3$..... 37
III.4 .الخصائص الإلكترونية 38
III.5 .الخصائص المغناطيسية 40
III.5.1. مقدمة 41
III.5.2 .تصنيف المواد المغناطيسية 41
III.5.3 .العزم المغناطيسي للمركب $LaFeO_3$ 42
قائمة المراجع (الفصل الثالث) 43
الخاتمة العامة..... 47
الملخص..... 48

فهرس الأشكال

رقم الشكل	عنوان الشكل	الصفحة
	الفصل الأول	
1.I	معدن البيروفسكايت	5
2.I	عالم المعادن الكونت ليف أليكسيفيتش بيروفسكي	5
3.I	ثمانيات الأسطح (BX_6)	6
4.I	الهيكل البلوري للبيروفسكايت	6
5.I	ثماني السطوح.	7
6.I	التعبير عن عامل التحمل لبنية بسيطة للبيروفسكايت	8
	الفصل الثاني	
1.II	مناطق بريلوان في بنيات هيكلة مختلفة.	20
2.II	مخطط الحلقة SCF التكرارية.	24
3.II	خوارزمية برنامج WIEN2K	29
	الفصل الثالث	
1.III	البنية البلورية للمركب $LaFeO_3$	35
2.III	منحنى تغير الطاقة بدلالة الحجم.	38
3.III	شكل توضيحي يمثل منطقة بريلوان الأولى في شبكة من النوع P او CS	39
4.III	يمثل مخططين لعصابة الطاقة للمركب $LaFeO_3$ محسوبة في التقريبGGA+U	39
5.III	عصابة الطاقة للمركب $LaFeO_3$ محسوبة في التقريب GGA+U	40

فهرس الجداول

رقم الشكل	عنوان الجدول	الصفحة
	الفصل الأول	
1.I	نوع بنية البيروفسكايت انطلاقا من معامل التحمل t	9
2.I	بعض الخصائص والتطبيقات التكنولوجية لمركبات البيروفسكايت	10
	الفصل الثالث	
1.III	بعض المعلومات البلورية حول المركب $LaFeO_3$	34
2.III	مواضع الذرات في البنية البلورية للمركب $LaFeO_3$	35
3.III	قيمكل من $R_{mt}*K_{max}$، R_{mt} و K_{point} للمركب $LaFeO_3$	36
4.III	قيم كل من ثابت الشبكة a(Å) , معامل الإنضغاطيةβ والمشتقة الأولى لمعامل الإنضغاطية β' للمركب$LaFeO_3$	37
5.III	قيمة الفاصل الطاقي من أجل المركب $LaFeO_3$ في التقريب **GGA+U**.	40
6.III	العزم المغناطيسي الكلي $(\mu_B)\mu_{tot}$ مع العزم المغناطيسي الجزئي للذرات (La, Fe, O) محسوبة بواسطة التقريبين **GGA+U**.	43

قائمة الرموز

الرمز	المعنى
La	اللانثايونم
Fe	الحديد
O	الأكسجين
DFT	الدالة الوظيفية للكثافة
B	الكاتيون B
A	الكاتيون A
X	أنيون
r_O	نصف قطر ذرة الأكسجين
r_A	نصف قطر الكاتيون A
r_B	نصف قطر الكاتيون B
t	معامل التحمل
χ	الكهروسلبية
H	هاميلتون
ψ	الدالة الموجية
E	الطاقة
e	شحنة الإلكترون
m_e	كتلة الإلكترون
M	كتلة النواة
∇^2	مؤثر لابلاس
Z	العدد الذري
N	عدد الذرات
Π	الضرب على
$\mathcal{P}(r)$	الكثافة
FCC	مكعب ممركز الوجه
ORC_1	معيني قائم ممركز الجسم
RHL_1	ثلاثي التماثل أولي

V_{est}	الكمون الخارجي
$F(\mathcal{P})$	دالة هوهنبارغ-كوهن
V_{xc}	كمون تبادل و إرتباط
V_H	كمونات هارتري
SCF	مجال الإتساق الذاتي
LDA	تقريب كثافة الموضع
GGA	تقريب التدرج المعمم
LSDA	تقريب كثافة الموضع لسبين
ε_x	مساهمة الارتباط
ε_c	مساهمة التبادل
OPW	الموجة المستوية المتعامدة
V_R	كمون التنافر الموجب
R_{mt}	نصف قطر الكرات Muffin-Tin
$R_{mt}\times K_{max}$	عدد الأمواج المستوية لنشر دوال الموجة
K_{point}	عدد النقاط المختارة في منطقة بريلوان الاولى
B	معامل الإنضغاطية
B'	المشتقة الأولى لمعامل الإضغاطية
V	حجم الخلية
V_0	حجم الحالة الأساسية

المقدمة العامة

المقدمة العامة:

الفيزياء هي أحد العلوم الأساسية الثلاث وهي تتعامل مع بنية المادة والتفاعلات التي تحدث بين المكونات الأساسية للكون المرئي، وتهتم الفيزياء بكافة جوانب الطبيعة على المستوى المايكروسكوبي والميكروسكوبي، ودراستها تشمل سلوك الكائنات تحت تأثير عواملها الفيزيائية، لعلوم الفيزياء العديد من الفروع المهمة من أهمها: فرع فيزياء المواد المكثفة والذي قد يكون أحد الفروع المستخدمة بكثرة في حياتنا اليومية، فتطبيقات فيزياء المواد المكثفة تملأ الحياة الآن.[1]

فما هي فيزياء المواد المكثفة؟

فيزياء المواد المكثفة هي عبارة عن أحد فروع علم الفيزياء والذي يهتم بدراسة المواد في حالتها الصلبة. [2]

إن فيزياء المواد المكثفة لا تدرس المواد الصغيرة جدا (نظرية الجسيمات) أو المواد الكبيرة جدا (علم الكونيات والفلك) ولكنها تدرس الأشياء التي بينهما، فمعظم دراستها تدور حول الإلكترونات والنواة التي تتفاعل تبعا لقوانين خاصة بالكهرومغناطيسية ومكانيك الكم، اليوم استطاع الفيزيائيون تسخير علم فيزياء المواد المكثفة في حل الكثير من المشاكل في مجالات شتى مثل الاقتصادية وعلوم الحياة وغيرهما، إن المثير أيضا في هذا العلم هو الرابط المتين بين التجربة والنظرية وبالتالي التدريب المهني في نظرية المادة المكثفة أمر رائع ولا يقدر بثمن. [3] وإن تنوع الأنظمة والظواهر المتاحة للدراسة يجعل فيزياء المادة المكثفة الحقل الأكثر نشاطًا في الفيزياء المعاصرة.

في العقود العديدة الماضية ، تمت دراسة مركب $LaFeO_3$ (LFO) ذو البنية المعينية المستقيمة على نطاق واسع نظرًا لخصائصه الفيزيائية المثيرة للاهتمام مثل الخصائص المغناطيسية والبصرية والكهربائية والكهروحرارية. حيث يمكن استخدام هذه المواد في التطبيقات المختلفة مثل خلايا وقود الأكسيد الصلب ، وأجهزة الاستشعار ، والتخزين المغناطيسي... إلخ. [4] و قد تم الإبلاغ عن بنية الحالة الأرضية لهذا النظام على أنها عازل AFM من النوعG . [5,6] كذلك تم الحصول على فجوة الطاقة التجريبية ، على سبيل المثال ، من القياس البصري و هي ما بين 2.1 و 4 eV .

و على حد علمنا ، لا يزال الفهم التفصيلي لبيانات المركب $LaFeO_3$ و البنية المكعبة نادرا خلال البحث البيبليوغرفي. و هذا هو الحافز الذي دفعنا لدراسة سلوك هذا المركب باستخدام الأدوات النظرية في العمل الحالي، سوف نهتم بإذن الله بأحد بهذا المركب هو أكسيد حديد اللانثايونم [$LaFeO_3$] الذي سندرس بعض خصائصه الفيزيائية باستخدام نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT) حيث ان لدراسة

خصائصة البنيوية و الالكترونية أستعملنا برنامج محاكاة Wien2k وسيتم عرض هذه الدراسة في ثلاث فصول تتضمن ما يلي:

I-الفصل الأول : سيتم التطرق في هذا الفصل إلى عموميات حول مركب البيروفسكايت حيث سنتعرف على بنية البيروفسكايت وشروط استقرارها وكذلك تطبيقاتها التكنولوجية.

II– الفصل الثاني: هنا وفي هذا الفصل سنشرح نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT) وبعض التقريبات المستخدمة وأيضا سنقوم بوصف برنامج الحسابWIEN2K الذي يعمل في نظام LUNIX.

III– الفصل الثالث : سنقوم بعرض النتائج المتحصل عليها من المحاكاة الحاسوبية لمركب البيروفسكايت$LaFeO_3$ ومناقشتها.

قائمة مراجع (المقدمة العامة):

[1]- physics | Definition, Types, Topics, Importance, & Facts See it on date mars 2022.

[2]- https://www.britannica.com/science/condensed-matter-physics See it on date mars 2022

[3]- what is theoretical condensed matter physics and why is it interesting from the site: www.thphys.physics.ox.ac.uk See it on date mars 2022.

[4] S. Acharya, A. Deb, D. Das and P. Chakrabarti, Mater. Lett. 65, 1280-1282 (2011).

[5] D. D. Sarma, N Shanthi, S. R. Barman, N. Hamada, H. Sawada and K. Terakura, Phys. Rev. Letters 75, 1126-1129 (1995).

[6] I. R. Shein, K. I. Shein, V. L. Kozhevnikov and A. L. Ivanovskii, Physics of the Solid State 47, 1998-2003 (2005).

الفصل الأول:

دراسة بيبليوغرافية لمركبات البيروفسكايت

I. 1. مقدمة:

يزداد البحث عن إمكانية وجود أكاسيد تمتلك خصائص مميزة من الناقلية الفائقة، الناقلية الأيونية والعديد من الخصائص ذات الأهمية الكبيرة في الإلكترونيات الدقيقة والاتصالات السلكية واللاسلكية. [1]

يعد أهم تلك الأكاسيد هي البيروفسكايت حيث أثارت المواد ذات الهيكل البيروفسكايتي ولسنوات عديد اهتمام المجتمع العلمي فهي كانت ولا تزال موضوعا للدراسات النظرية والتجريبية المتنوعة والمتعلقة بالخصائص الفيزيائية التي أعطت بعدا آخر للتطور العلمي والتكنولوجي [2]، وتتمتع أيضا البيروفسكايت بمكانة مميزة في الكيمياء الصلبة، فهي تعتبر ذات أهمية كبيرة بسبب خصائصها الكهربائية والمغناطيسية والبصرية، حيث أن هذه الخصائص حساسة لدرجة الحرارة T و الضغط P [3] وهذا ما يجعلها مواد ممتازة متعددة الوظائف وقابلة للتطبيق في مجالات متنوعة.

I. 2.البروفسكايت:

يستخدم مصطلح البيروفسكايت لوصف فئة من المركبات التي تشارك بنفس الصيغة العامة لمركب تيتانات الكالسيوم $CaTiO_3$ والذي اكتشف لأول مرة في سنة 1839م من قبل الجيولوجي **Gustav Rose** وأطلق عليها اسم البيروفسكايت تكريما لعالم المعادن:

Lev Alekseevich perovski (1792-1856) [4]

الشكل(1.I):معدن البيروفسكايت (تيتانات الكالسيوم) مأخوذ من منطقة كوسا بروسيا" من متحف هارفرد للتاريخ الطبيعي "

الشكل(2.I):عالم المعادن الكونت ليف أليكسيفيتش بيروفسكي

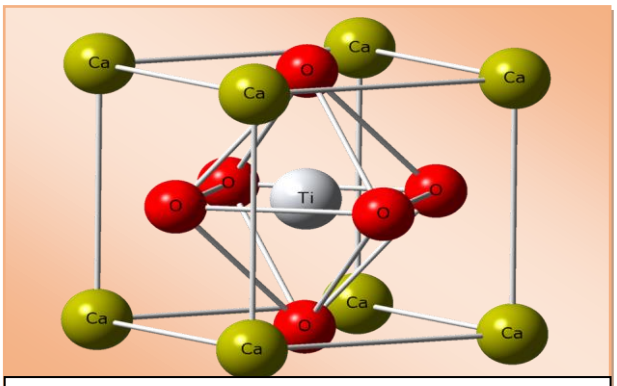
تم إنتاج أول بيروفسكايت صناعي سنة 1926 من قبل العالم **Goldschmidt** في جامعة أوسلو بالنرويج، كما تم تحديد البنية البلورية للبيروفسكايت عام 1945م إذ تمت دراسة بلورة $BaTiO_3$ بواسطة بيانات الأشعة السينية من طرف العالمة الإيرلندية هيلين ميغاو (H.D.Megaw)[5].

I. 3. بنية البيروفسكايت البلورية:

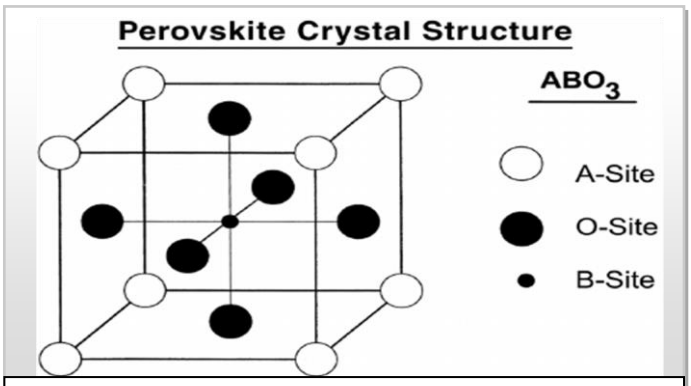
إن عائلة البيروفسكايت تشمل المعادن، العوازل، الموارد المغناطيسية وأنصاف النواقل [6] وتمثل بالصيغة العامة ABX_3 حيث:

- A كاتيون ذو قطر أيوني كبير ينتمي بشكل عام إلى سلسلة العناصر الترابية أو القلوية.
- B كاتيون ذو قطر أيوني صغير بشكل عام معدن انتقالي [3]
- X هو أنيون ذرة الاكسجين في حالة الأكاسيد ولكنه يكون هالوجين أو نيتروجين في حالات أخرى [7]

بنية البيروفسكايت المثالية هي مكعب بسيط ينتمي إلى المجموعة الفضائية $Pm\bar{3}m$، يتم وصفها بواسطة شبكة مكونة من كومة ثلاثية الأبعاد ثمانيات الأسطح (BX_6) مرتبطة ببعضها البعض عن طريق ربط ذرات X كما هو موضح في الشكل التالي:



الشكل(3.I): ثمانيات الأسطح (BX_6)



الشكل(4.I): الهيكل البلوري للبيروفسكايت

حيث يتم التنسيق في الشبكة البلورية كالتالي:

- الكاتيون A محاط بـ 12 ذرة من الأنيون X.
- الكاتيون B محاط بـ 6 ذرات من الأنيون X.
- الأنيون X محاط بـ 4 ذرات من الكاتيون A وذرتين من الكاتيون B.

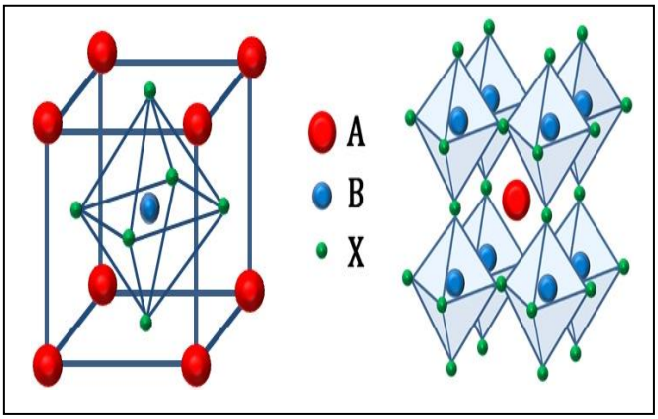
هناك طريقتان لوصف بنية البيروفسكايت وذلك من خلال اختيارنا للمبدأ [8]

أولا:

تكون الكاتيونات A في المبدأ الموضح ذو الإحداثيات (0،0،0) وتكون الكاتيونات B في وسط المكعب في الموضع $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$، أما الأنيونات X فتكون في منتصف كل وجه $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},0)$.

ثانيا:

ينزاح المبدأ بالشعاع $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ مما يجعل الكاتيونات A في الموضع $(\frac{1}{2},\frac{1}{2},\frac{1}{2})$ والكاتيونات B في الموضع (0،0،0) والأنيونات X في الموضع $(0,0,\frac{1}{2})$ أنظر الشكل (5.I):



الشكل (5.I): ثماني السطوح.

ومن أجل تشكيل بنية أكسيد البيروفسكايت يجب أن يكون مجموع العدد التكافئي للكاتيونات AوB مساويا إلى (+6) وهذا من أجل أن تكون الشحنة الكلية معدومة، حيث تختلف حالات التكافؤ للكاتيونات AوB من بيروفسكايت لآخر فتؤدي للتركيبات التالية:

$$[A^{+1}B^{+5}O_3^{2-}; A^{+2}B^{+4}O_3^{2-}; A^{+3}B^{+3}O_3^{2-}]$$

واعتمادا على احتلال الموقعين A وB يمكن تصنيف عدة أنواع من البيروفسكايت.[9]

4.I. أنواع بنية البيروفسكايت:

- **بنيات بيروفسكيتية بسيطة**: في هذه البنية يكون الموضعين A وB مشغولان من طرف نوع واحد من الذرات *((CaTiO$_3$, BaTiO$_3$, MaTaO$_3$...))*
- **بنيات بيروفسكيتية معقدة:** في هذه البنية يشغل نوعان من الذرات أحد الموضعين A وB ويكون التوزيع عشوائيا أو مرئيا:

$$((Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3, PbMg_{0.33}Nb_{0.66}O_3, PbSc_{0.5}Ta_{0.5}O_3 \ldots.))$$

- **بنيات بيروفسكيتية مزدوجة:** سميت مزدوجة وأن حجم الشبكة هو ضعف حجم البيروفسكايت البسيط مثل المركب Sr_2MnMoO_6.

I. 5. شروط استقرار بنية البيروفسكايت:

إن اختيار الذرات الموضوعة على موقع الكاتيوناتA وB في التركيب البلوري لحركات البيروفسكايت أمر ضروري في استقرارها، ومن شروط استقرار بنية البيروفسكايت نذكر ما يلي:

1. معامل التحمل:

معامل التحمل t هو معيار يقيس استقرار وتشوه البنية البلورية [10] أو بمفهوم آخر هو مقياس الانحراف على البنية المكعبة المثالية للبيروفسكايت، يعتمد معامل التحمل على علاقة رياضية صاغها العالم **Goldschmidt** والتي تعتمد في حسابه على أنصاف الأقطار الأيونية حيث أن:

طول الرابطة (B–O) هي $\frac{a}{2}$ وطول الرابطة (A–O) هي $\frac{a}{\sqrt{2}}$

بالتالي نجد:

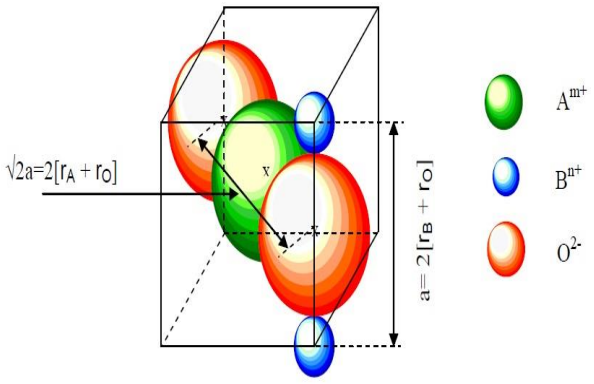
$$\begin{cases} 2(r_A + r_0) = \sqrt{2}\, a & (1-\text{I}) \\ (r_B + r_0) = {}^{a}/_{2} & (2-\text{I}) \end{cases}$$

بدمج العلاقتين نجد:

$$2(r_A + r_0) = 2\sqrt{2}(r_B + r_0) \qquad (3-\text{I})$$

ومنه:

$$\frac{(r_A + r_0)}{\sqrt{2}(r_B + r_0)} = t \qquad (4-\text{I})$$



الشكل (6.I): التعبير عن معامل التحمل لبنية بسيطة للبيروفسكايت [17]

حيث:

r_A: نصف القطر الأيوني للكاتيون A.

r_B: نصف القطر الأيوني للكاتيون B.

r_O: نصف القطر الأيوني للأنيون O.

ويمكن اعتبار معامل التحمل t كمؤشر لمعرفة نوع الخلية، حيث بالاعتماد على قيمته يمكننا التمييز بين عدة بنى بلورية كما سنوضحه في الجدول التالي: [11]

الجدول (1.I): نوع بنية البيروفسكايت انطلاقا من معامل التحمل t.[2]

<table>
<tr><td colspan="2">بنية Ilménite t < 0.75</td></tr>
<tr><td rowspan="3">0.75<t<1.06
Pérovskite</td><td>تشوه معيني قائم 0.75< t< 0.96
Distorsion orthorhombique</td></tr>
<tr><td>تشوه ثلاثي 0.96<t<0.99
Distorsion Rhomboédique</td></tr>
<tr><td>تشوه مكعب 0.99< t<1.06
Distorsion cubique</td></tr>
<tr><td colspan="2">سداسي الشكل t>1.06
Hexagonal</td></tr>
</table>

• تستقر البنية البيروفسكيتية من أجل 0.75<t<1.06، وتكون بنية البيروفسكايت على شكل شبكة مكعبة مثالية لما يكون t=1 وعندما تنزاح بعيدا عن هذه القيمة يمكن أن تتعرض البنية لتشوهات مختلفة.

• إذا كان عامل التحمل موجود في المجال 0.75< t< 0.96 سيكون التشوه معيني قائم وفي المجال 0.99<t<1.06 سيكون التشوه مكعب وفي المجال 0.96<t<0.99سيكون التشوه ثلاثي.

• من أجل t >1.06 تكون البنية البلورية سداسية.

2. أيونية الروابط أنيون وكاتيون:

إن الاختلاف في الكهرو سلبية بين الكاتيونات B, A والأنيونات O المكونة لبنية البيروفسكايت تسمح باستقرار بنيته، حيث كلما كان الطابع الأيوني للروابط قويا كانت البنية أكثر استقرار.

ويتم قياس الطابع الأيوني لتكوين ABO_3 وفقا لمقياس "باولينج" الذي يعتمد على الاختلاف في الكهرو سلبية: [12]

$$\Delta E = \frac{\chi_{A-0} + \chi_{B-0}}{2} \qquad (5 - \mathrm{I})$$

حيث:

χ_{A-O}: الاختلاف في الكهرو سلبية بين الكاتيون A والانيون O.

χ_{B-O}: الاختلاف في الكهرو سلبية بين الكاتيون B والانيون O.

ووجد انه هيكل البيروفسكايت يكون أكثر استقرار عندما يكون للروابط المعدنية طابع أيوني قوي.

I .6. الخصائص الفيزيائية و التطبيقات التكنولوجية لمركبات البيروفسكايت :

مركبات البيروفسكايت أو بما تسمى بالحرباء الكيميائية [13] كما سماها البعض، بإمكانها تغيير خصائصها في حدود واسعة جدا ما يجعلها تمتلك إمكانيات واسعة لاستخدام فهي مفيدة التطبيقات التكنولوجية المختلفة ومنذ اكتشاف الأكاسيد البيروفسكيتية ABO_3 ركزت العديد من الأبحاث العلمية عليها, تتجلى أهمية هذه المركبات من خلال ثماني السطوح BO_6 لأن الأيونات A من العناصر القلوية أو الترابية النادرة لكون هذه الأنواع لن تساهم في الحالات الإلكترونية التي تحكم النقل أو الخواص المغناطسية, فعلى سبيل المثال يمكن تفسير خصائص النقل الأيوني من خلال دراسة التشكيل الإلكتروني للأيون B و بالتالي يمكن اعتبار المركب $SrTiO_3$ عازلا لأن المعدن Ti لا يملك أي إلكترون في عصابة النقل و بالتالي تجعل المركبات $LaNiO_3$ و $LaCuO_3$ مواد ناقلة, كذلك فإن البيروفسكايت لديه مجموعة من الخواص التي تتيح تطبيقها في عدة مجالات [17] كما هو موضح في الجدول (2.I):

الجدول (2.I):بعض خصائص والتطبيقات التكنولوجية لمركبات البيروفسكايت.[17]

المركب	الخصائص الفيزيائية	التطبيقات التكنولوجية
$CaTiO_3$	عازل	أمواج الميكروويف
$BaTiO_3$	فيروكهربائي	ذاكرة الكمبيوترRAM
$PbZr_{1-x}Ti_xO_3$	كهروضغطي	المجسات
$BaInO_{2.5}$	ناقل أيوني	إلكتروليت خلية الوقود الصلب
$AmnO_{3-x}$	مقاومة مغناطسية كبيرة	رأس المحرك لقراءة الأقراص المضغوطة
$Y_{0.33}Ba_{0.67}CuO_{3-x}$	ناقلية فائقة	كواشف الإشارات

من أهم الخصائص المذكورة في الجدول (2.I) االخاصية الفيروكهربائي للمركب $BaTiO_3$ وتعني احتفاظ البلور بخاصية الاستقطاب الكهربائي بعد تطبيق جهد يمكن تفسير هذا السلوك على أساس معامل التحمل t بقيمة 1.06 لأن الأيون Ti^{+4} إلى حد ما صغير بالنسبة لفراغ ثماني الأسطح، لذلك سوف يتراخى نحو خمس أيونات أوكسجين في المجسم الثماني وتخضع كل الأيونات Ti^{+4} المجاورة لهذا الفعل، وبناء على ذلك سيتم تشكيل لثنائي القطب الدائم في المجال الكهربائي .وتعد الفيروكهربائية خاصية ذات أهمية بالغة لتطوير ذاكرة الوصول العشوائي (RAM) التي تحتفظ بتخزين المعلومات دون الحاجة إلى طاقة لأنها تعمل على أساس ثنائي القطب الكهربائي.

الخلاصــة:

في هذا الفصل قدمنا عموميات حول مركبات البيروفسكايت التي تعتبر من أكثر المركبات تنوعا من حيث الخصائص الفيزيائية، حيث سنحاول في عملنا هذا على التعرف على خصائص احدى هذه المركبات وهو $LaFeO_3$ وذلك باستعمال طرق ونظريات النمذجة العددية التي تعتمد على المحاكاة والتي سوف نتطرق إليها في الفصول التالية.

قائمة مراجع (الفصل الأول):

[1]- A .Kulkarni. and et al, "Mixed ionic electronic conducting perovskite anode fordirect carbon fuel cells", Australia. (2012). 19092-19102

[2]- مذكرة تخرج شهادة ماستر أكاديمي لطالبة رشيدة جمعي "دراسة نظرية الخصائص الإلكترونية لمركب البيروفسكيت جامعة المسيلة " RbToO3 (2012)

[3]- D.chenine, etude Ab-initéo des propriétés structurales optoélectvoniques, chermodynomiques et magnétiques des péroislietes, thése de doctorat unversite Abdelhamid ben boudismostagomen (2019).

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

[5]- H. D. Megaw, Proc. Roy. Soc. Vol 189. (1947). 261

[6]- بريار عبيد "دراسة خواص مميزة في الأكاسيد" أطروحة لنيل شهادة الدكتوراه " جامعة باجي مختار عنابة (2014).

[7]- K.jemli, synthése et outo-assembloge des molécules de perovslites pour la photonique et le marquage thése de doctorat univirsite paris-sacloy (2016).

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

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

[10]- S.Amel, Etude des propriétés spin tromique du double pérovshitetyle ABCO6 thése de doctorat universite Abdelhamid Ben Badis mostouganem (2017).

[11]- J. B. Philipp, P. Majewski, L. Alff, et all, Structural and doping effects in the half metallic double perovskite , Physical Review . B 68, (2003). 13

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

[13]- A. Reller, T. Williams, Chemistry in Britain, 25. (1989). 1227.

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

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

[16] - حيدر محمد جواد حيدر، تأثير طرائق التحضير على الخصائص التركيبية والكيميائية والكهربائية للمواد الفائقة، أطروحة دكتوراه، جامعة بغداد، (2019)،ص41.

[17]- M. S. Mahboub, " synthèse, caractérisation par diffraction x et spectroscopie raman des composés $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5-\delta}$ (δ =0, 0.5)", thèse doctorat, Université mentouri-constantine, 2012.

الفصل الثاني:

نظرية الكثافة الوظيفية والمحاكاة الحاسوبية

1.II. مقدمة:

تحتوي المواد الصلبة على عدد كبير من الجسيمات المتفاعلة (الالكترونات السالبة والأيونات الموجبة)، حيث أن المواد الصلبة البلورية يتم فيها ترتيب نوى الذرات في عقد مجالاتها الفيزيائية من الكريستال المشبك الذي يحتوي على الدورية المكانية، وتخضع أيضا خصائص هذا النظام لنظرية مكانيك الكم.

اهتم مكانيكا الكم بدراسة خصائص بعض المواد باستخدام معادلة شرودينغر والتي تصف أحوال الأنظمة الكمية إلا أنه لا يمكن الوصول إلى الحلول الدقيقة عند القيام بحل هذه المعادلة إلا في حالات معدودة من الأنظمة التي تحتوي على إلكترون وحيد مثل ذرة الهيدروجين، بينما تتصف مسألة تفاعلات بينية وكهروستاتكية بين الالكترونات بالإضافة أن الإلكترون جسيم متماثل ولا يمكن التمييز بينه.[1]

لذلك يلجأ الفيزيائيون إلى استخدام العديد من النظريات والطرق الحسابية للحصول على معلومات جد دقيقة كالدالة الوظيفية للكثافة (DFT, Density Functional Theory) والتي تعد من أنجح الطرق البديلة لحل معادلة شرودينغر من خلال معرفة البيئة الإلكترونية لأنظمة متعددة الإلكترونات بغية إيجاد الخصائص الفيزيائية والكيميائية لهذه الأنظمة.

من خلال هذا الفصل سنقوم بطرح الوصف الأساسي الذي بنيت عليه نظرية الكثافة الوظيفية وطرح مختلف التقريبات المستعملة في فك كل القيود لمعادلة شرودينغر من أجل إيجاد طرق حسابية بنية عصابات الطاقة لمركبات البيروفسكايت.

2.II. معادلة شرودينغر للبلورة:

في سنة 1926م طرح العالم الفيزيائي أرفين شرودينغر معادلة جميلة والتي تعتبر المنطلق الرئيسي لكل الدراسات الكمية لنظام كوانتي [2]، حيث يوصف النظام الجسيمات (أيونات + إلكترونات) المتفاعلة بالمعادلة التالية:

$$\hat{H}\Psi(\vec{r},t) = E\psi(\vec{r},t) \dots (1-II)$$

حيث H: هاملتون النظام.

$\Psi(\vec{r},t)$: الدالة الموجبة.

E: طاقة النظام.

يكتب هاملتون نظام كلي بالعلاقة:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-N} + \hat{V}_{N-N} \qquad (2-II)$$

حيث:

T_e هي الطاقة الحركية للإلكترونات و تعطى بالعلاقة:

$$T_e = \sum_i \frac{P_i^2}{2m} = \sum_i \frac{-\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 \qquad (3-\text{II})$$

T_N هي الطاقة الحركية للأنوية و تعطى بالعلاقة:

$$T_N = \sum_k \frac{P_k^2}{2M} = \sum_i \frac{-\hbar^2}{2M}\nabla_k^2 \qquad (4-\text{II})$$

$V_{(e\text{-}e)}$ هي طاقة تفاعل إلكترون - إلكترون و تعطى بالعلاقة:

$$V_{e-e} = \sum_{i\neq j} \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{\left|\vec{R}_i - \vec{R}_j\right|} \qquad (5-\text{II})$$

$V_{(N\text{-}N)}$ هي طاقة تفاعل نواة - نواة و تعطى بالعلاقة:

$$V_{N-N} = \sum_{k\neq L} \frac{Z_k Z_L}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{\left|\vec{R}_k - \vec{R}_L\right|} \qquad (6-\text{II})$$

$V_{(e\text{-}N)}$ هي طاقة تفاعل إلكترون –نواة و تعطى بالعلاقة:

$$V_{e-N} = -\sum_{i,k} \frac{Z_k}{4\pi\varepsilon_0}\frac{e^2}{\left|\vec{R}_h - \vec{R}_i\right|} \qquad (7-\text{II})$$

e: شحنة الإلكترون.

m_e: كتلة الإلكترون.

M: كتلة النواة.

Z_h, Z_L: الأعداد الذرية الأنويةL و h على التوالي

$(R_i\text{-}R_j)$: المسافة بين الإلكترون i والإلكترون j.

$(R_h\text{-}R_L)$:المسافة بين النواة h والنواة L.

$(R_h – R_i)$: المسافة بين النواة hوالإلكترون i.

∇^2 مؤثر لابلاس ويعرف بالعلاقة:

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial_x^2} + \frac{\partial^2}{\partial_y^2} + \frac{\partial^2}{\partial_z^2} \qquad (8-\text{II})$$

تكون معادلة شرودينغر مستقلة عن الزمن وتعطى بالعلاقة التالية:

$$H\psi(\mathrm{r},\mathrm{R}) = \mathrm{E}\psi(\mathrm{r},\mathrm{R}) \qquad (9-\mathrm{II})$$

بحيث تمثل Ψ دالة الموجة وتتعلق بكل مواقع الجسيمات (إلكترونات وأنوية)، أما E فتمثل القيمة الذاتية لطاقة الموافقة.

• إن معادلة شرودينغر لـ N ذرة تحتوي على [3(Z+1)N] متغير، أي أن المعادلة ذات عدد كبير من المجاهيل الأمر الذي يجعلها مستحيلة الحل ومن أجل تبسيطها وتسهيلها نلجأ إلى عدة تقريبات نذكر منها:

- ❖ التقريب الأديابتيكي (بورن –أوبنهايمر)
- ❖ تقريب هارتري.
- ❖ تقريب هارتري فوك.
- ❖ نظرية الكثافة الوظيفية.

II.3. التقريبات المستعملة في حل معادلة شرودينغر:

1- التقريب الأديابتيكي (بورن–أوبنهايمر/Born-Oppenheimer):

يأخذ هذا التقريب بعين الاعتبار الفرق بين كتلة الأنوية والإلكترونات، حيث أن الكتلة نواة الذرة أكبر بكثير من كتلة الإلكترونات، الموجودة في الذرة ومن هنا نستنتج أن سرعة الإلكترونات أكبر من سرعة النواة، وبهذا يهمل اهتزاز النواة ونعتبرها ساكنة.[3]

$$\frac{m_e}{m_p} = \frac{1}{1836}$$

ونكتب: $M \gg m \rightarrow v_e \gg v_N$

ويصبح هاملتون النظام:

$$\hat{T}_N = 0 \qquad (10-\mathrm{II})$$

$$V_{N-N} = c^{st} \qquad (11-\mathrm{II})$$

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-N} \qquad (12-\mathrm{II})$$

إذن فمعادلة شرودينغرتكتب: $H\Psi = \left[\hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{e-N}\right]\Psi \qquad (13-\mathrm{II})$

هذه المعادلة لا يمكن حلها بالطريقة الرياضية المعروفة بسبب تفاعل إلكترون-إلكترون لذلك نستخدم تقريب آخر يسمى تقريب هارتري-فوك(Hartree-Fock).

2-تقريب (هارتري-فوك / Hartree-Fock):

يعتمد هذا التقريب على نموذج الإلكترون الحر، حيث افترض هارتري (Hartree) سنة 1928م أن كل إلكترون يتحرك منفرد في الحقل المتوسط المتولد على الأنوية وباقي الإلكترونات الأخرى وبذلك فإن هذا التقريب يحول مشكلة العدد الكبير للإلكترونات إلى مشكلة إلكترون واحد، وهذا ما يجعل من الممكن وصف دالة الموجة لنظام إلكتروني بجُداء دوال الموجة الأحادية الإلكترونية. [4]

ونكتب:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \prod_{i=1}^{N} \Psi_i(r_i) = \Psi_i(\vec{r}_1)\Psi_i(\vec{r}_2) \dots \Psi_i(\vec{r}_N) \quad (14 - \text{II})$$

حيث: Nالعدد الكلي للإلكترونات.

والطاقة الكلية للنظام تساوي مجموع الطاقات المرافقة لكل حالة إلكترونية، أي:

$$E_e = \sum_{i=1}^{N} E_i \quad (15 - \text{II})$$

ونكتب هاملتون الجملة على شكل مجموع هاملتونات:

$$\widehat{H}_e = \sum_{i=1}^{N} H_i \quad (16 - \text{II})$$

حيث: H هو هاملتون في الإلكترون المستقل:

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + U_i(\vec{r}_i) + V_i(\vec{r}_i) \quad (17 - \text{II})$$

$U_i(\vec{r}_i)$هو الطاقة الكامنة للإلكترون i في الحقل الأنويةk

$$U_i(\vec{r}_i) = -\sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi(R_i + R_k^0)} \quad (18 - \text{II})$$

$V_i(\vec{r}_i)$هو الكمون الفعال لهارتري (Hartree) :

$$V_i(\vec{r}_i) = \frac{1}{2}\sum_j \frac{e^2}{4\pi\varepsilon \left| R_i - R_j \right|} \quad (19 - \text{II})$$

بالتالي تصبح معادلة شرودينغر للإلكترون الواحد كالتالي:

$$\left[-\frac{\hbar}{2m}\nabla_i^2 + U_i(\vec{r}_i) + V_i(\vec{r}_i)\right]\Psi_i(\vec{r}_i) = E_i\Psi_i(\vec{r}_i) \qquad (20-\text{II})$$

غير أن فوك (Fock) بين سنة 1930م أن دالة الموجة لهارتري تتعارض مع مبدأ الاستبعاد لباولي ولذلك قام بإضافة لمسة وهي تطوير النموذج بإدخال مبدأ السبين لنظام الإلكترونات [5] حيث يوجد!N احتمال توزيع الإلكترونات على N موضع، وبالتالي تبديل الدالة الموجية الكلية بمحدد سلاتر: [6]

$$\Psi = \Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots\dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix} \Psi_1(\overrightarrow{r_1})\Psi_1(\overrightarrow{r_2}) & \dots & \Psi_1(\vec{r}_N) \\ \Psi_2(\overrightarrow{r_1})\Psi_2(\overrightarrow{r_2}) & \dots & \Psi_2(\vec{r}_N) \\ . & \dots & . \\ . & \dots & . \\ \Psi_N(\overrightarrow{r_1})\Psi_N(\overrightarrow{r_2}) & \dots & \Psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \qquad (21-\text{II})$$

يستخدم هذا التقريب بكثرة في الكيمياء الكمية لدراسة الجزيئات والذرات، بينما في الجسم الصلب تستعمل طرق حديثة وأكثر دقة وفاعلية مثل نظرية الكثافة الوظيفية. [7]

3-نظرية الكثافة الوظيفية (Density Functional Theory):

نظرية الكثافة الوظيفية هي من بين أكثر الطرق المستخدمة على نطاق واسع في فيزياء المواد المكثفة وكيمياء الكم، وهي طريقة حساب كمية تسمح بدراسة البنية الإلكترونية وتكون دقيقة جدا. [8]

مبدأ نظرية الدالة الوظيفية يعتمد على إعادة صياغة المسألة الكمومية وتحويلها من نظام متعدد الجسيمات إلى مسألة أحادية الجسيمية عن طريق التخلي عن استعمال الدالة الموجية واستبدالها بدالة الكثافة الإلكترونية، وبواسطتها نستطيع تحديد خصائص هذا النظام، ومن بين هذه الخصائص الطاقة E والتي يعبر عنها بدلالة الكثافة الإلكترونية$\rho(\vec{r})$، أي أن الطاقة الكلية E لنظام الإلكتروني تكتب بالشكل: $E = E[\rho(r)]$

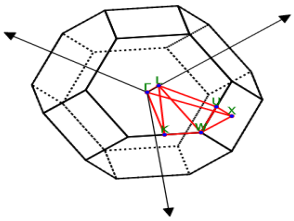
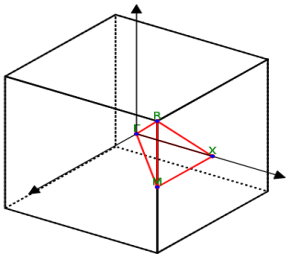
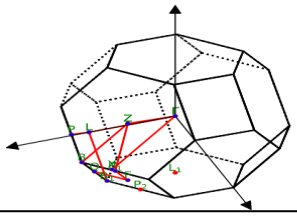
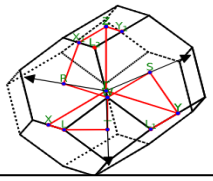
لقد أخذت DFT أساسها من نموذج إحصائي لتقريب التوزيع الإلكتروني حول الذرات وضع من طرف العالمان (توماس-فيرمي/Thomas-Fermi) سنة 1927م [9] ومع هذا لم يتم تأسيس النظرية حتى عام 1964م أين تم وضع قاعدة أساسية للنظرية من طرف كل من هوهنبارغ (Hohenberg) ، كوهن (Kohn)وشام (sham)[10] والتي تعتمد عليها الطريقة الحالية، فهي تصف النظام من خلال اعتبار الكثافة $\rho(\vec{r})$على أنها المقدار الأساسي.[8]

4-نظرية توماس–فيرمي (Thomas-Fermi):

لقد نشأت نظرية الدالة الوظيفية للكثافة انطلاقا من نموذج توماس-فيرمي(Thomas/Fermi) ، ففي سنة 1927م صاغ هذا الأخير عبارة الطاقة الكلية لغاز الإلكترونات اللامتجانسة كدالة لكثافة الإلكترونات

المعرفة لغاز متجانس وذلك عن طريق إجراء عدة تقسيمات عنصرية على "منطقة بريلوان" حيث أنه عند آخر تقسيم تعتبر الكثافة الإلكترونية ثابتة في كل منطقة من مناطق بريلوانالمقسمة.[11]

- **بعض مناطق بريلوان:**

	
FCC	مكعب بدائي
	
RHL1	ORCI

الشكل (1.II): مناطق بريلوان في بنيات هيكلية مختلفة.

تكتب الطاقة الكلية E لنظام على الشكل:

$$E = \int \varepsilon[\rho(r)].dr \qquad (22-\text{II})$$

وأيضا تعطى كثافة غاز متجانس بـ:

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2}\left(\frac{2me}{\hbar^2}\right)^{3/2} E_f^{\,3/2} \qquad (23-\text{II})$$

والطاقة الحركية للغاز المتجانس هي:

$$T = \frac{3}{5}\rho E_F \qquad (24-\text{II})$$

من المعادلات السابقة نجد:

$$E_F = \frac{\rho^{3/2}}{\frac{2m_e}{\hbar^2}}(3\pi^2)^{3/2} \qquad (25-\text{II})$$

$$T = \frac{3}{10}\frac{\hbar^2}{m_e}(3\pi^2)^{2/3}\rho^{5/3} \qquad (26-\text{II})$$

بالتالي: الطاقة الحركية لتوماس _ فيرمي هي:

$$T_{TF} = \int T dr = \frac{3}{10}\frac{\hbar^2}{m_e}(3\pi^2)^{2/3}\int \rho^{5/3} dr \qquad (27-\text{II})$$

لكن هذا النموذج أعطى نتائج ضعيفة لأنه أهمل الهدف الرئيسي للنظرية ألا وهو التنبؤ بطاقات الارتباط الموجود بين الذرات مما دعى لنظريات أخرى منها: نظرية هوهانبرغ-كوهن(Hohenberg/Kohn) .

5. نظرية هوهانبرغ-كوهن (Hohenberg-Kohn):

قام كل من هوهانبرغ وكوهن(Hohenberg et Kohn) بإعادة صياغة نظرية الدالة الوظيفية للكثافة المقترحة من قبل توماس –فيرمي(Thomas-Fermi) ، وذلك عن طريق وضع القاعدة الأساسية للنظرية سنة 1964م[12] والقابلة للتطبيق على أي نظام من الجسيمات والتي تعتمد أساساعلى نظريتين:

- **النظرية الأولى:**

في هذه النظرية تؤخذ الطاقة الكلية E لنظام الإلكترونات المتفاعلة في الحالة الأساسية بوجود كمون خارجي V_{ext}لأنوية على أنها دالة وحيدة للكثافة الإلكترونية، حيث يمكن معرفة جميع خصائص النظام إذا عرفت كثافة الإلكترونية.

- يتم التعبير عن الدالة كالتالي: $E = E(\rho) = T(\rho) + \int \rho(r)V_{ext}(t)dr \qquad (28-\text{II})$

$$E = F(\rho) + \int V_{ext}\rho(r)dr \qquad (29-\text{II})$$

حيث:

$\int \rho(r)V_{ext}(t)dr$←يمثل تفاعل إلكترون-نواة.

$F(\rho)$ ←هي دالة شاملة للكثافة الإلكترونية (دالة هوهانبرغ- كوهن)

V_{ext}←كمون الخارجي.

- **النظرية الثانية:**

في هذه النظرية يؤخذ الحد الأدنى لطاقة النظام يتوافق مع الكثافة الإلكترونية للحالة الأساسية:

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

حيث: ρ_0: كثافة الحالة الأساسية.

ويعبر عن دالة الطاقة بـ: $$E(\rho) = \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle \qquad (30 - \text{II})$$

ويعبر أيضا عن دالة كثافة الحد الأدنى بـ: $$E(\rho) = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle \qquad (31 - \text{II})$$

بالرغم من أهمية هذه النظرية التي تؤكد وجود دالة للكثافة الإلكترونية بدلالة طاقة النظام لكنها لا تتوفر على معلومات إجرائية حسابية لحساب الطاقة E_0 انطلاقا من ρ_0 ولا كيفية تحديدها ولذلك قام العالمان كوهن-شام بوضع طريقة تقريبية مساعدة.

6. معادلات كوهن-شام (Kohn-Sham):

عرفنا أن كثافة الحالة الأساسية لجسيم واحد تحتوي كل المعلومات والخصائص حول النظام لكن ليس جليا كيفية حسابها ولتحقيق هذه الغاية اقترح العالمان كوهن وشام(Kohn et Sham) سنة 1965م[13] مخططا عمليا لحساب كثافة الحالة الأساسية لجسيم واحد وطاقة الحالة الأساسية، وذلك باستخدام نظام وهي غير تفاعلي تتحرك في الإلكترونات ضمن كمون كوهن- شام الناشئ عن جميع الأنوية والإلكترونات الأخرى V_{eff} والذي له نفس الكثافة الإلكترونية لنظام حقيقي $\rho(r)$.

تعطى طاقة كوهن-شام بالعبارة:

$$E[\rho(r)] = T_0[\rho(r)] + V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \qquad (32 - \text{II})$$

حيث:

$T_0[\rho(r)]$ الطاقة الحركية للجزيئات الوهمية دون تفاعل.

$V_H[\rho(r)]$ كمونات هارتري وتعطى كالتالي: $$V_H = e^2 \int \frac{\rho(r)}{|r-r'|} d^3r' \qquad (33 - \text{II})$$

$V_{ext}[\rho(r)]$ كمون الأنوية (طاقة التفاعل الكولومبي للإلكترونات مع النواة)

$V_{xc}[\rho(r)]$كمون التبادل والارتباط ونحصل عليه من مشتق طاقة التبادل والارتباط E_{XC}بالنسبة للكثافة

ويعطى بالعلاقة: $V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho(r)}$ $(34 - II)$

تكتب معادلة كوهن-شام(Kohn-Sham) بالشكل$(35 - II)$ $H_{ks}\phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r)$

حيث:$(36 - II)$ $H_{ks} = T_0 + V_{eff}$

$(37 - II)$ $V_{eff} = V_H + V_{xc} + V_{ext}$

إذن معادلة شرودينغر الإلكترونية حسب مقاربة كوهن –شام تصبح:

$$\left(\frac{-\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + V_{eff}\right)\Psi_i(\mathrm{r}) = E_i\Psi(r_i) \qquad (38 - II)$$

حيث:

$\Psi_i(\mathrm{r})$: تعطي حالة الجسيم الواحد لكثافة الإلكترون.

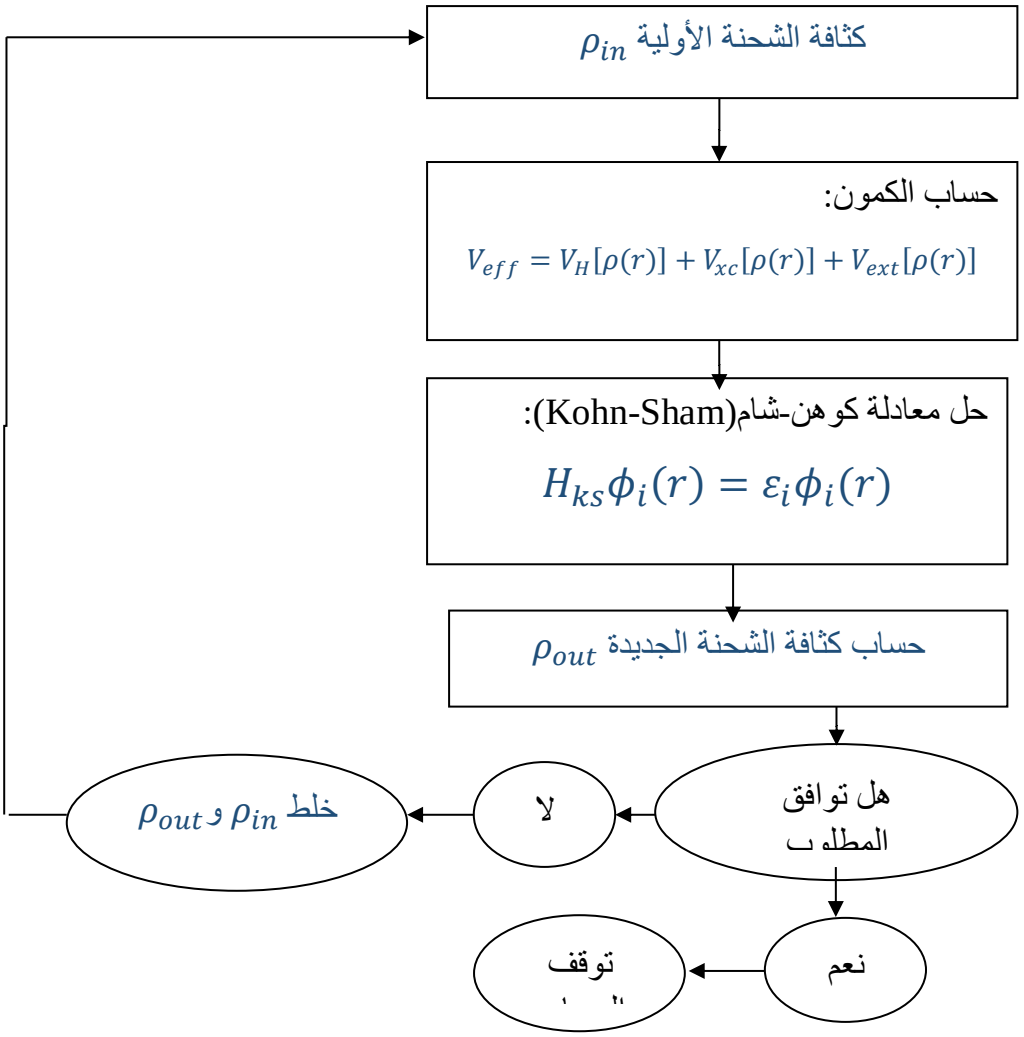
$\rho(r)$: مجموع المدارات المعطاة بالشكل:$(39 - II)$ $\rho(r) = \sum^n |\Psi_i(r)|^2$

نحصل أخيرا على معادلة كون-شام مماثلة لمعادلة شرودينغر حيث نعوض عن الكمون الخارجي بالكمون الفعال:$(40 - II)$ $\left(T + V_{eff} + V_H + V_{xc}\right)\phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r)$

إن حلول معادلة كون-شام تعتمد على:

أولا: الاختيار على أساس دالة الموجة التي يمكن اعتبارها مزيجا خطيا من المدارات تسمى بالمدارات كوهن-شام.

ثانيا: استخدام الدورات التكرارية والتي تسمى بالمجال المتسق ذاتيا (A Self-Consistent Field) (SCF)وهذا انطلاقا منكثافة الشحنة الأولية.



الشكل (2.II): مخطط الحلقة SCFالتكرارية.

إن طريقة ومعادلات كوهن-شام(Kohn-Sham) تجعل من الممكن تحديد الإلكترون إذا كان احتمال الارتباط التبادلي معروفا فهي تعتمد على مدى دقة كمون تبادل –ارتباط V_{xc} حيث إذا كانت قيمة الطاقة E_{xc} محددة فإن الكثافة والطاقة الكلية تكون بقيمة دقيقة محددة، لكن ولسوء الحظ فإن الطاقة E_{xc} غير معلومة القيمة أي غموض عبارة الكمون V_{xc} وهذا ما يجعل حل معادلة كوهن-شام بالأمر الصعب مما

يجبرنا على استخدام تقديرات تقريبية لتوصل إلى الشكل التحليلي الدقيق لهذا الكمون نذكر منها: تقريب كثافة الموضع LDA.

4.II. التقريبات المستعملة في حل معادلات كوهن شام:

- **تقريب كثافة الموضع LDA:**

في هذا التقريب يفترض أن الكثافة المحلية لنظام غير متجانس تساوي كثافة غاز الإلكترونات المتجانس ونكتب طاقة التبادل-الارتباط بالمعادلة التالية:[14]

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \varepsilon_{xc}(\rho(r))\, d^3r \qquad (41-\text{II})$$

مع العلم أن طاقة تبادل –ارتباط تنقسم إلى قسمين: $\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho)$ $(42-\text{II})$

$\varepsilon_x(\rho)$←مساهمة الارتباط.

$\varepsilon_c(\rho)$←مساهمة التبادل.

- **تقريب التدرج المعمم GGA:**

هو تصحيح لتقريب كثافة الموضع LDA، بحيث تكون تغيرات كثافة الإلكترونات عبر تدرج الكثافة الإلكترونية وبهذا التصحيح تصبح وظيفة تبادل-ارتباط غير متعلقة فقط بالكثافة الإلكترونية الموضعية بل تتعلق بتدرج الكثافة الإلكترونية وتكتب عبارة الطاقة بالشكل.[15]

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int \varepsilon_{xc}(\rho)\nabla\rho(r)dr \qquad (43-\text{II})$$

- **تقريب كثافة الموضع للسبين LSDA:**

هو تعميم لتقريب كثافة الموضع LDA، ويسمح بحل بعض المشاكل المتعلقة بكثافة الموضع، خاصة تلك الأنظمة المغناطسية، حيث من الضروري التمييز بين إلكترونين يملكان نفس الطاقة والبسين تكون عبارة طاقة تبدل ارتباط بالشكل التالي: [16]

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\alpha}^{\uparrow}, \rho_{\beta}^{\downarrow}] = \int \rho(r)\varepsilon_{xc}\left(\rho_{\alpha}^{\uparrow}(r)\rho_{\beta}^{\downarrow}(r)\right)dr \qquad (44-\text{II})$$

5.II.أقسام طرق الحساب:

وفقا للتقريبات المعتمدة لدراسة إلكترونيات البلورة توجد عدة طرق، يمكننا تصنيفها إلى فئتين إما بشكل كامل أو جزئي حيث يوجد أسلوب الكمون الكامل وأسلوب الكون الزائف [16].

1. طريقة الكمون الزائف:

استخدام شبه الكمون أو ما يعرف بالكمون الزائف يتطلب إعادة صياغة لطاقة الكلية لنظام، حيث قام العالمان فيليب (Philips)وهيلمان (Hellman)بتطبيق هذه الطريقة في الحسابات والهدف من هذه الطريقة هو تقليل عدد المتغيرات والمعادلات التي يجب مراعاتها [18] فالصيغة الخاصة بهذه الطريقة عبارة عن إعادة صياغة لنهج الموجة المستوية المتعامدة (OPW) التي اقترحها هيرينغ وتكون دالة موجة التكافؤ في هذه الطريقة متعامدة (بالنسبة إلى جسيم) مع الحالات القلبية (التناظرية) [19]، أما معادلة شروديغر التي يتعين حلها وفقا لفيليب وهيلمان فهي:

$$(H + V_R)\phi_K^c = E_K\phi_K^v \qquad (45-\text{II})$$

حيث: V_R هو كمون التنافر الموجب.

2- طريقة الكمون الكامل:

على خلاف طريقة الكمون الزائف فإن طريقة الكمون الكامل تأخذ بعين الاعتبار كل الالكترونات، ويبرز هذا بالحاجة إلى المعلومات المحتوات حول منطقة النواة كالمعلومات المتعلقة بـ: الحقول فائقة الدقة وإثارة مستويات القلب وهناك عدة أنواع من كمون كل الإلكترونات نذكر منها:

⟵ الجمع الخطي للمدارات الذرية LCAO.

⟵ الأمواج المستوية المتزايدة وتنفذ هذه الطريقة في برنامج Wien2k.

6.II. البرامج المعتمدة على DFT:

هناك عدة برامج تستخدم نظرية الكثافة الوظيفية من بينها:

برامج مجانية:PwscF, Quantumvitas, SIESTA, ABINIT.

برامج غير مجانية: VASP,CASTEP,WIEN2K.

سنعتمد في عملنا هذا على الطريقة المنفذة في برنامج WIEN2K.

7.II.مفهوم المحاكاة:

تعرف المحاكاة على أنها برامج حاسوبية تتصف بالديناميكية والتفاعلية مع مستخدميها، ويتم تصميمها لتكون نموذجا مماثل الأصل للمعلومات والتجارب العملية، ليدرسها المتعلم من خلال المشاركة واكتساب الجوانب المعلوماتية.[20]

تستخدم المحاكاة بالحاسب لدراسة المعلومات التي يصعب دراستها والتعرف على خصائصها الواقعية في طبيعتها، فيتم محاكاتها باستخدام برنامج الحاسوب لدراستها دون التعرض للأخطاء المرتبطة بالعالم الواقعي لها، وكتقليد محكم لظاهرة أو نظام يتيح الفرصة للمتعلم أن يتدرب دون مخاطر أو تكاليف عالية.[21]

8.II.وصف برنامج WIEN2K:

تم تأسيس وتطوير برنامج WIEN2K من طرف كل من S.Trioky, P.Olah, K.Schwarz و الذي اعتمد فيما بعد بمعهد " كيمياء المواد " بالجامعة التقنية بفيينا ثم نشر في الحواسيب سنة 1990م، كما أجريت عليه عدة تحديثات في السنوات التي تلت، ويعمل البرنامج تحت نظام LINUX.

برنامج WIEN2Kيعتمد على أساليب الموجات المنتشرة المستوية والمتزايدة خطيا ضمن نظرية الكثافة الوظيفية DFT وهو يكون من قسمين:

- برامج مستقلة مكتوبة بـ FORTRAN9O.
- مخطوطات توتر الصلة بين برنامج FORTRAN. [22]

لإجراء عمليات حسابية لبنية إلكترونية نتبع تسلسل البرامج الفرعية المرتبطة ببعضها البعض لـ wien2kوهي:

1.8.IIتحضير ملف البنية (Structure generator):

من الضروري إنشاء بيانات البدء في الملف الرئيسي case.struct الذي يحتوي على جميع المعلومات المتعلقة بالبنية البلورية للمادة المراد دراستها مثلا الزمرة الفضائية space group، معاملات البنية البلورية (ثوابت الشبكة البلورية،مواقع الذرات...الخ).

2.8.IIبرنامج الإعداد Initialization:

يقوم بتحضيركل المعطيات والمقاديراللازمة لحل معادلة كوهن شام بطريقة التماسك الذاتي SCF و يتم ذلك بفضل استخدام سلسلة من البرامج الفرعية المساعدة التالية:

1.2.8.II برنامج حساب البعد NN:

يعطي المسافات بين الذرات انطلاقا من مسافة الجوار الأقرب الأول.

2.2.8.II برنامج المجموعة الفضائية SGROUP:

يحدد الزمرة الفضائية لبنية المعطاة في ملف case struct.

3.2.8.II برنامج التناظر :

يسمح بحساب عمليات التناظر في فضاء المجموعة " الدوران، الانعكاس...إلخ "

4.2.8.II برنامج LSTART:

يولد الكثافة الذرية ويحدد كيفية معالجة المدارات الذرية المختلفة.

5.2.8.II برنامج KGEN :

يقوم بتوليد الشبكة K في منطقة بريلوان الأولى.

6.2.8.II برنامج DSTART:

يولد الكثافة الأولية لبداية حساب مجال الاتساق الذاتي SCF عن طريق تراكب الكثافة الذرية.

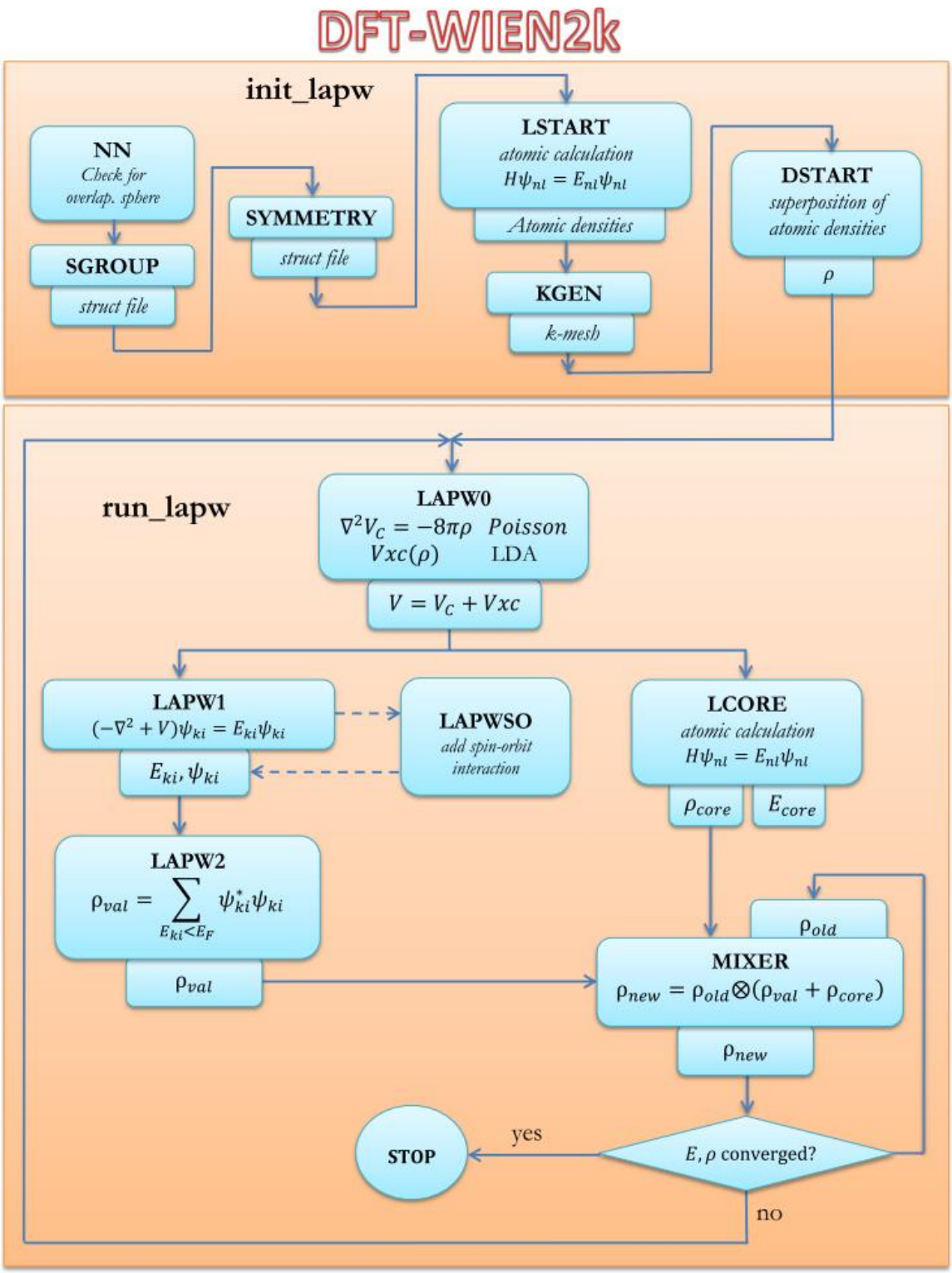
3.8.II حساب المجال المتسق ذاتياSCF في برنامج WIEN2K:

تحسب الطاقة والكثافة الإلكترونية للحالة الأساسية وفقا لمعيار التقارب بإتباع الخطوات التالية:

- LAPW0:يولدالكمونات انطلاقا من الكثافة الإلكترونية.
- LAPW1: حساب عصب التكافؤ, القيم الذاتية, الأشعة الذاتية.
- LAPW2: حساب كثافة التكافؤ من الأشعة الذاتية.
- LCORE: حساب الحالات و الكثافة القلبية.
- MIXER: مزج الكثافة الداخلية و الخارجية.

4.8.II بنية برنامج WIEN2K:

يتكون تنفيذ نظرية الكثافة الوظيفية داخل WIEN2Kمن عدة خطوات موضحة في الشكل (3.II) أدناه:



الشكل (3.II):خوارزمية برنامج WIEN2K

II.9.استخدامات ومميزات برنامج Wien2k:

يستخدم برنامج WIEN2K بشكل واسع في فيزياء المواد الصلبة والكيمياء الكمية، يتم من خلاله تحديد وحساب خصائص المواد اعتمادا على نظرية الكثافة الوظيفية DFT وأهم هذه الخصائص:

- الخصائص الإلكترونية: بنية عصابات الطاقة وكثافة الحالات والإلكترونية.
- الخصائص المغناطيسية: العزم المغناطيسي واستقطاب السبين.
- تدرج الحقل الكهربائي والحقول فائقة الدقة.
- طيف انبعاث وامتصاص الأشعة السينية RX.
- الخصائص الضوئية: قرينة الانكسار والانعكاس.
- الخصائص الترموديناميكية: الأنتالبي...إلخ.

يمكن إضافة بعض البرامج المرفقة لبرنامج WIEN2Kكبرنامج XCrySDen [23] الذي يتيح لنا مشاهدة ثلاثية الأبعاد لبنية المادة والكثافة الإلكترونية وغيرها، كما يمكننا من رسم بعض المنحنيات تلقائيا مع وضع البيانات اللازمة لذلك واستنتاج بعض المعاملات الفيزيائية تلقائيا بفضل قاعدة بيانية التي تحتوي على معلومات حول عناصر الجدول الدوري.[24]

خلاصة:

من خلال ما تطرقنا إليه في هذا الفصل نجد أنه ولفهم الخصائص الفيزيائية والكيميائية المختلفة للمواد يجب دراسة نظام الإلكترونات التي تتفاعل مع بعضها البعض ومع الأنوية، ويعد حساب هذه الخصائص لنظام متعدد الأنوية والإلكترونات أمرا صعبا للغاية، لان كل جسيم يتفاعل مع جميع الجسيمات الأخرى مما يجعل من المستحيل حل معادلة شرودينغر مباشرة.

فنظرية DFT توضح لنا أنه من الممكن وصف التعقيد الكامل لمشكلة وجود عدد من الأجسام N من خلال وسيط نظام معطى بها هاملتون كعامل وظيفي للكثافة الكلية مع فرضية كوهن-شام، كما أن هذه النظرية لا تعطينا شكل هذه الدالة وعمليا يجب أن نلجأ إلى التقريبات الأخرى، رغم التحسينات التي أجريت على DFT لا تزال هناك صعوبة في استخدامها، توجد عدة برامج للمحاكاة تستند لهذه النظرية ومن بينها برنامج WIEN2K وهو برنامج محاكاة يستخدم في مجال الفيزياء الصلبة والكيمياء الكمية.

قائمة مراجع (الفصل الثاني):

[1]- Friedrich, H. Theoretical Atomic Physics, Fourth Edition, Springer. (2016)

[2]- عيسى زين العابدين حسن، سفيان محمد نايف، دراسة حسابية لتأثير الليثيوم المميز على سعة خزان الهيدروجين في الحالة الصلبة على الغرافين النقي، مجلة جامعة كركوك، الدراسات العلمية (kujss) 2020،المجلد 15،العدد04، ص23.

[3]- M. Born, J.R. Oppenheimer, On the quantum Theory of Molecules. Ann. Phys.87(20) (1927) . 457-484

[4]- V. Fock,. Z. Phys. 61. (1-2). (1930). 126-148

[5]- W. Pouli Jr, Z,Physik 31 (1925) 765

[6]- J. C. Slater, A Simplification of the Hartree - Fock Method, Phys, Rev 81, (1951). 385-390

[7]- A.meziomi, thése de doctorat univirsité badji moktatar annoba (2012).

[8]- دلمي سعاد، تحليل المبدأ الخصائص الفيزيائية للمواد فائقة التوصيل، أطروحة شهادة دكتوراه، جامعة المسيلة(2020).

[9]- L. H. Thomas, The calculation of atomic fields. Pro. Cambridge Philos. Vol 23,(5) (1927), 542-548.

[10]- P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, Physical Review. 136.(1964). 864- 871 , DOI: 10.1103/PhysRev.136.B864

[11]- بري السعدي "مساهمة في دراسة الخصائص الفيزيائية x=AM,Ag,cu X2GdInأطروحة لنيل شهادة دكتوراه، جامعة سطيف، الجزائر، ص10-11, (2013).

[11]- L.H. Thomas. Proc .combridge philogesoc 23 (1928). 2466.

[12]- P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, Physical Review. 136.(1964). 864- 871 , DOI: 10.1103/PhysRev.136.B864

[13]- w. Tidjedit propriétés structurales élétoniquesmogéto-opliques et stablité structurale des semi-métoux monétique université de tlemcen (2012).

[14]- N.M. Harrison, An introduction to Denstiy functional theory, Department of chnemistry, inporiol college of science thechnologyond medicine, loudou, ond CLRC, Sw,72 Ay.

[15]- J. P. Perdew, W. Wang, Accurate and simple analytic representation of The electron- gas correlation energy. Phys. Rev. B45. (23). (1992). 13244-13249

[16]- K. Schawarz, Density functional theory (DFT) an the concepts of the augmented planwave plus local orbital (L) APW +lometod , Institute for material chemistry, 2010

[17]- s.cottenier density functional theory and the family of LAPW method : Aslep by step introduction 6 August (2004).

[18]-H. Hellmann and W. Kassatotschkin, Die metallische Bindung nach dem kombinierten Näherungsverfahren, Acta Physicochim, 5 p: 23-44(1936).

[19]-بن علي خديجة، "مذكرة تخرج ماستر حول دراسة الخصائص ثنائي دريد الكادوليتيوم باستعمال DFT(2021)

[20]- اسماعيل (1997) الموسوعة العربية للمصطلحات التربوية وتكنولوجيا التعليم الرياضي.

[21]- الصوفي معجم تقنيات التربية عمان الأردن (1997).

[22]- Z. Ayat. Calcul des propriétés éléctronique de quelque dihydrures de terres déleminées par les code de sinlation wien2k université de ourgla (2006).

[23]-A.kokalj XCrysDen –a new program for displaying crystalline structures and electron densities comp mater.sci 28,155 code available from http: //www.xcrysden.org (2003).

[24]-A.Reggad etude caloul Abinite des propriétés structurales et optaéléctronique de bismuthinite Bi2 S3, université ibn khaldoun tiaret (2013).

الفصل الثالث:

الخصائص البنيوية، الإلكترونية والمغناطيسية لمركب $LaFeO_3$ البيروفيسكايت

1.III .مقدمة:

الهدف من هذا الفصل هو دراسة الخصائص البنيوية (ثابت الشبكة $a(Å)$، معامل الانضغاطيةβ والمشتقة الأولى لهذا المعاملβ')، الخصائص الإلكترونية (بنية عصابات الطاقة) والخصائص المغناطيسية لمركب البيروفسكايت $LaFeO_3$.

تم الحصول على النتائج في سياق نظرية دالة الكثافة DFT وذلك باستخدام طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل (FP-LAPW)[1] والمدمجة في برنامج Wien2k[2].حيث أنه لحساب كمون تبادل-ارتباط استخدمنا تقريب التدرج المعمم(GGA)[3] ، ومن أجل حصول على نتائج جيدة حول الخصائص الإلكترونية وتحسين الفاصل الطاقي نستعمل:

التقريب المعدل لبيك-جونسون(mBJ)[4] وكذا GGA+U.

2.III .البنية البلورية لمركب البيروفيسكايت $LaFeO_3$:

يتبلور مركب البيروفيسكايت $LaFeO_3$ في ثلاث بنيات مختلفة، اولها البنية المكعبة البسيطة (Simple cubic) وهي محور هذه الدراسة، مع زمرة فضائية $Pm\bar{3}m$(N°221) (انظر الجدولين 1.IIIو 2.III) حيث ان ذرة الحديد في هذه البنية البلورية تظهر في مركز المكعب، اما ذرات La فتشغل رؤوس المكعب في حين ان ذرات الاكسجين O تتموضع عند منتصف الوجوه كما هو موضح في الشكل (1.III) و يتبلور كذلك في البنيتين معينية قائمة (orthorhombic) مع زمرة فضائية Pbnm (N°62) و ثلاثية الزوايا (Trigonal) مع زمرة فضائية $R\bar{3}c$ (N°167)

الجدول (1.III): بعض المعلومات البلورية حول المركب $LaFeO_3$

ثوابت الشبكة a (Å)	حجم الخلية V ($Å^3$)	عدد النماذج Z
3.926	60.51	1

الجدول (2.III): مواضع الذرات في البنية البلورية للمركب $LaFeO_3$

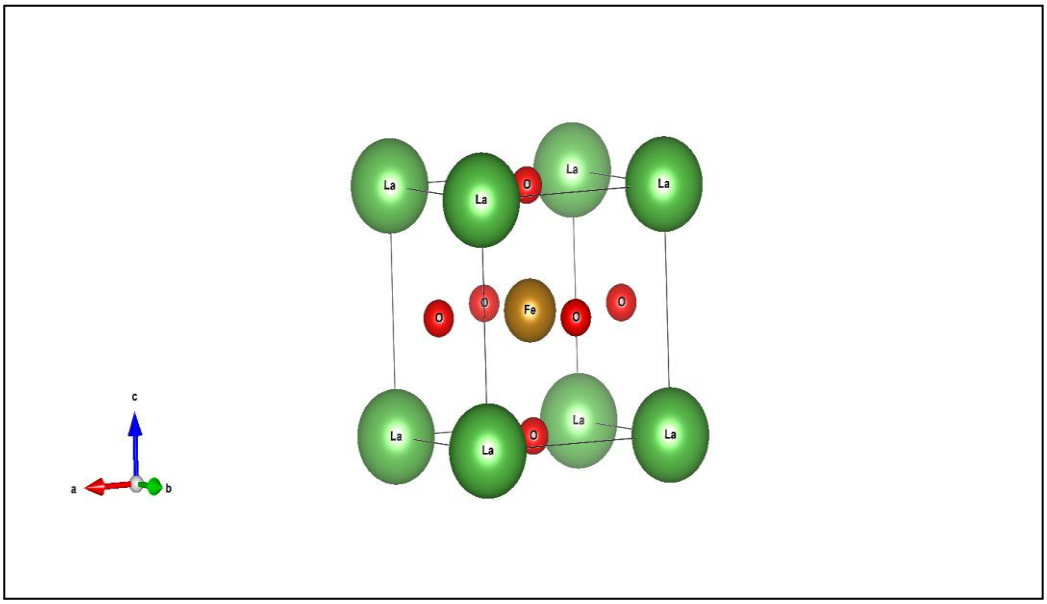
x	y	Z	الذرة
0	0	0	La
0.5	0.5	0.5	Fe
0	0.5	0.5	O
0.5	0	0.5	O
0.5	0.5	0	O

كذلك يعطى التوزيع الإلكتروني لكل العناصر الكيميائية الموجودة في بنية المركب $LaFeO_3$بـ:

$$[La]: 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6 3d^{10}\ 4s^2 4p^6\ 4d^{10} 5s^2\ 5p^6 5d^1\ 6s^2$$

$$[Fe]: 1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^6 3d^6\ 4s^2$$

$$[O]: 1s^2\ 2s^2\ 2p^4$$



الشكل (1.III): البنية البلورية للمركب$LaFeO_3$

أول خطوة في الحساب هي إيجاد القيم التالية:

- اختيار قيمة R_{mt}(نصف قطر الكرة MT) لذرات يعتمد على شرطين أساسيان:

في الجدول (3-III) تم اختيار أنصاف الأقطار كرة (MT) وانتقاءاختباري للنقاط الخاصة ($R_{MT*}K_{max}$)، (K_{point})حسب تقريبGGAوذلك الحساب الذاتي SCF للمركب$LaFeO_3$.

الجدول (3.III): قيم كل من $R_{mt}*K_{max}$ ،R_{mt} وK_{point} للمركب $LaFeO_3$.

المركب	$R_{mt}*K_{max}$	K_{point}	$R_{mt}(La)$	$R_{mt}(Fe)$	$R_{mt}(O)$
$LaFeO_3$	7	800	2,4	1.7	1.46

3.III .الخصائص البنيوية :

1.3.III .إيجاد ثوابت البنية :

لقد تم حساب طاقات الحالة الأساسية كدالة لحجم الخلية للمركب المدروس $LaFeO_3$في حالة سبين وبدونسبين في التقريب GGA والمبينة في الجدول(4.III).

لحساب ثابت الشبكة البلورية a(Å) استخدمنا معادلة الحالة لمرنقهان[6]وهي تعطى بـ:

$$E(V) = E_0 + \frac{\beta}{\beta'(\beta'+1)}\left[V\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\beta'} - V_0\right] + \frac{\beta}{\beta'}(V - V_0) \qquad (1-\text{III})$$

حيث V_0 :حجم الحالة الأساسية

E_0: طاقة الحالة الأساسية المسؤولة عن الحجم V_0.

β : معامل الانضغاطية ويعرف بالعلاقة التالية:

$$\beta = V\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \qquad (2-\text{III})$$

β' : المشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية وهي تعطى بالعلاقة التالية :

$$\beta' = \frac{\partial \beta}{\partial P} \qquad (3-\text{III})$$

في حالة الاتزان نجد ثابت الشبكة يوافق القيمة الحدية الدنيا للطاقة.

ان النتائج المتحصل عليها لثابت الشبكة البلورية a(Å)، معامل الانضغاطيةβ والمشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية'β مسجلة في الجدول رقم (2.III).

الجدول (4.III): قيم كل من ثابت الشبكةa(Å) ومعاملالانضغاطيةβ والمشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية**'β** ، للمركب$LaFeO_3$

		Ourwork		Juan A. Santana and all.[14]
System	Physicalquantities	**GGA**		**GGA**
		in the presence of spin	without spin	
$LaFeO_3$	a(Å)	3.8078	3.7653	3.970
	(Gpa)β	184.7725	222.0750	167.4
	'β	4.5138	4.5124	3.88
	E_{min}(Ry)	-19982.611901	-19982.573257	/

Note: **1Ry=13.60 ev**

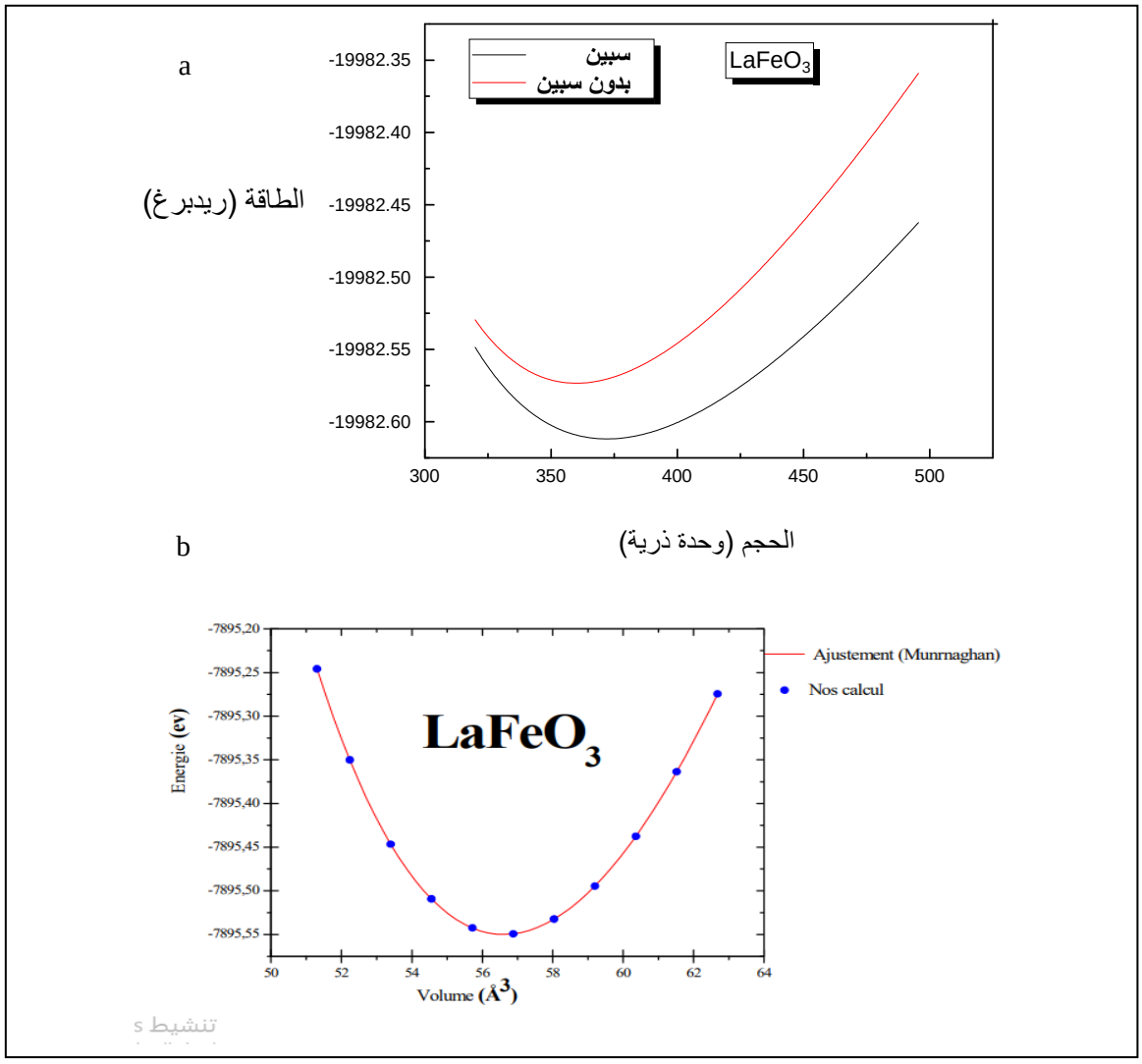
حيث كانت نتيجة ثابت الشبكة البلورية a(Å) المتحصل عليه بالنسبة للمركب $LaFeO_3$محور الدراسة جيدة بالمقارنة مع القيمة النظرية.

2.3.III . دراسة استقرار المركب $LaFeO_3$:

1.2.3.III .الاستقرار في حالة (سبين/ بدون سبين) :

لقد قمنا بحساب الطاقة الكلية بدلالة الحجم من أجل المركب$LaFeO_3$باستعمال تقريب GGAفي حالة استقطاب (في وجود سبين/ بدون سبين).

من خلال الشكل (2.III) يمكننا ملاحظة أن الحالة الأكثر استقرارا هي حالة سبين (مغناطيسية).



الشكل (2.III): منحنى يوضح تغير الطاقة بدلالة الحجم.

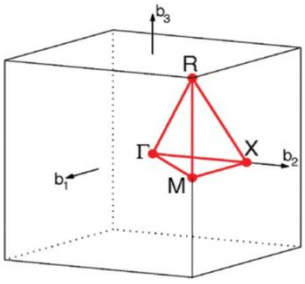
(**a**)في الدراسة التي قمنا بها

(**b**) من خلال العمل المأخوذ من المرجع[17].

4.III .الخصائص الإلكترونية:

ان أهمية الخصائص الإلكترونية في المادة تسمح لنا بتحليل وفهم طبيعة الروابط التي تتشكل بين العناصر المختلفة للمادة، وتشمل هذه الخصائص (عصابات الطاقة،كثافة الشحنة وكثافةالحالة).

هذه العصابة تمثل في منطقة بريلوان الأولى للبنية CS $(Pm\bar{3}m)$ بالشبكة المعكوسة وفق خطوط واصلة بين النقاط عالية التناظر موضحة في الشكل(3.III):

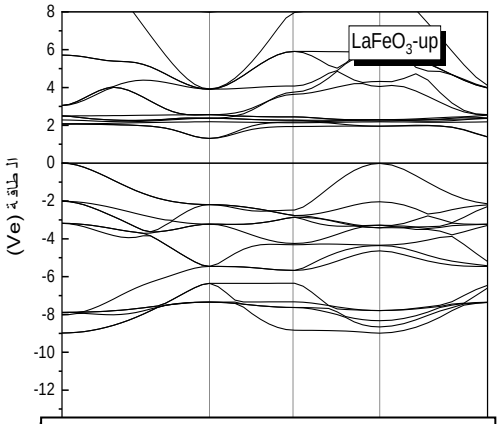


الشكل (3.III):شكل توضيحي يمثل منطقة بريلوان الأولى في شبكة من النوع CS اوP[12].

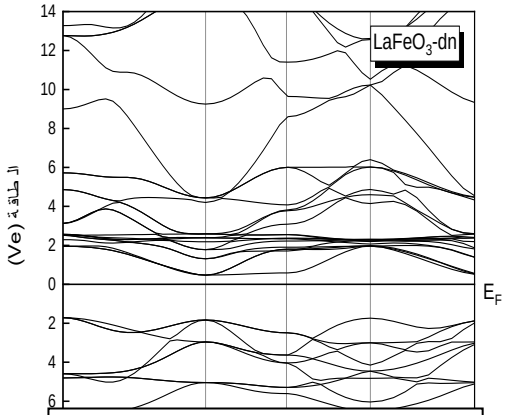
1.4.III .عصابات الطاقة :

نقوم بدراسة تغيرات الطاقة للإلكترون بدلالة الشعاع الموجي K في الفضاء المعكوس، لإيجاد الفاصل الطاقي الذي يمثل الفرق بين القيمة الحدية العظمى لعصابة التكافؤ والقيمة الحدية الصغرى لعصابة النقل في نفس النقطة أو نقطتين مختلفتين.

تحصلنا على عصابة الطاقة وفق خطوط عالية التناظر في منطقة بريلوان للمركب $LaFeO_3$ وذلك في التقريبات GGA+U لكل من (سبين أعلى/سبين أسفل) كما هو موضح في الشكل (4.III).

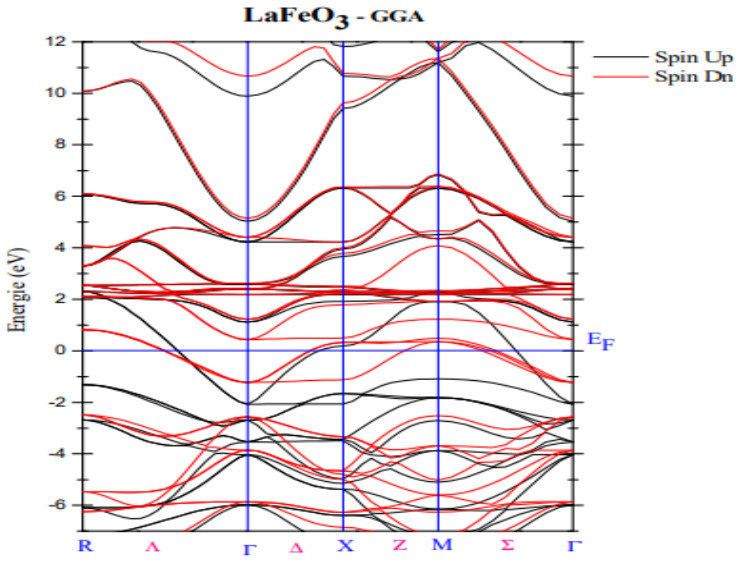


المخطط B لعصابة الطاقة في حالة سبين اعلى.



المخطط A لعصابة الطاقة في حالة سبين أسفل.

الشكل (4.III):يمثل مخططين لعصابة الطاقة للمركب $LaFeO_3$ محسوبة في التقريبGGA+U.



الشكل (5.III): عصابة الطاقة للمركب $LaFeO_3$ محسوبة في التقريب GGA [17].

حسب نتائج التمثيل البياني لعصابات الطاقة المبينة في الشكل (4.III) يمكننا استخلاص أن المركب $LaFeO_3$ لديه خاصية نصف ناقل في حالة سبين أعلى وبانتقال غير مباشر (مانع طاقي غير مباشر) $(R - \Gamma)$.

الجدول (5.III): قيمة الفاصل الطاقي من أجل المركب$LaFeO_3$ في التقريب **GGA+U**.

crystal compound $LaFeO_3$	Our work			E Haye et al.[13]
	Spin	approximation	Energy gap (ev)	Energy gap (ev)
	Up	GGA+U	1.439	/
	Down	GGA+U	2.272	/
	Total	GGA+U	0.6	0.85

5.III .الخصائص المغناطيسية :

III.1.5. مقدمة:

ان المواد المغناطيسية لها أهمية تكنولوجية كبيرة وذلك بفضل سلوكها، من ناحية أخرى تلعب الخصائص المغناطيسية دورا مهما في وصف الخصائص الأساسية للمادة[9].

وتعرف المغناطيسية الحديدية على أنها قدرة المادة على الجذب بقوة تحت تأثير حقل مغناطيسي خارجي، ومن أجل فهم كيف أن بعض العناصر الكيميائية أو السبائك قد تمتلك هذه الخاصية يجب علينا أولا وقبل كل شيء أن نهتم بدراسة الظواهر المغناطيسية في المستوى الذرى.

بالنسبة لبعض الذرات فان العزم المغناطيسي الذري غير معدوم تحت تأثير حقل مغناطيسي خارجي، فهو يتحرك في نفس الجهة المغناطيسية [10]، ونسمي هذه الظاهرة بالبارامغناطيسية.

في الصورة الكوكبية للذرة تخضع العناصر لحركتين:

- العزم المغناطيسي الإلكتروني الناتج عن حركته حول النواة "العزم المغناطيسي المداري" $\vec{L}$.
- العزم المغناطيسي المغزلي المسؤول عن العزم السبيني $\vec{S}$.

يكون للذرات التي طبقتها الإلكترونية ممتلئة جزئيا عزوم مغناطيسية مدارية $(\vec{L})$ أو سبنية $(\vec{S})$ غير معدومة.

ان الخاصية المغناطيسية للمركبات ناتجة عن التفاعلات الممثلة للعزم $\vec{L}$ و $\vec{S}$ المرتبطة بكل ذرة مغناطيسية،وفقا لمكانيك الكم يتم كتابة العزم المغناطيسي (كمجموع عزوم مغناطيسية مدارية وسبنية) كالتالي:

$$\vec{m} = \vec{m}_0 + \vec{m}_s = -\mu_B \vec{L} - 2\mu_B \vec{S} \qquad (4.\text{III})$$

حيث μ_B : بور ماجنيتون وهو كم العزم المغناطيسي

III.2.5. تصنيف المواد المغناطيسية :

III.1.2.5. الديامغناطيسية :

حسب قانون لورنز ترجع الديامغناطيسية إلى تغير في الحركة المدارية للإلكترونات تحت تأثير مجال مغناطيسي خارجي، فتتمغنط عكسه وبسبب ذلك تتحرك من المناطق التي تكون فيها شدة المجال كبيرة إلىالمناطق التي تكون فيها شدة المجال ضعيفة، ومنه تكون إشارة قابلية التمغنط سالبة للمواد الديامغناطيسية، وتظهر هذه الخاصية بوضوح في المواد التي تكون عزومها المغناطيسية الذرية الكلية منعدمة[9].

2.2.5.III .البارامغناطيسية :

تتمغنط مثل هذه المواد في نفس اتجاه المجال الخارجيولذلك فإنها تنجذب إلى المناطق التي تكون فيها شدة المجال أكبر، وبهذا تكون إشارة قابلية التمغنط موجبة وتعتمد على شدة المجال المغناطيسي الخارجي ودرجة الحرارة[10].

3.2.5.III .الموادالحديدومغناطيسية (مغناطيسية-حديدية) :

يكون للجسم الممغنط عزم مغناطيسيM يتكون من عزوم مغناطيسية ذرية ذات اتجاه منتظم ولها كمية تحرك زاوية ذات اتجاه منتظم، يعد الحديد نموذجا مثاليا للمواد الحديدومغناطيسية، تكون إشارة قابلية التمغنط موجبة لكنها أكبر كثيرا من تلك المواد البارا مغناطيسية، عند تسخين المواد الحديدومغناطيسية تصبح خصائصها المغناطيسية أقل وضوحا وصولا إلى درجة حرارة كوري T_C(متعلقة بكل مادة) عندها تفقد المادة خصائصها وتتحول إلى مواد بارامغناطيسية[11].

4.2.5.III .الحديد ومغناطيسية المضادة :

ترجع ظاهرة الحديد والمغناطيسية المضادة إلى تأثير بين الذرات في الشبكة يعمل على ترتيب منتظمة لكنه لا يوجد مغنطة تلقائية لأن عزوم المغازل في المواقع المجاورة لشبكية تكون في حالة توازى مضاد ويعادل بعضها البعض، ويوجد هذا التركيب فقط تحت درجة حرارة معينة تسمى نقطة نيل T_N حيث عند إجتيازها تتحول المادة من الحديد والمغناطيسية المضادة إلي الديا مغناطيسية[11].

3.5.III .العزم المغناطيسي للمركب $LaFeO_3$:

قيم العزوم المغناطيسية المحسوبة في هذا العمل بواسطة التقريب **GGA+U** قورنت بالنتائج النظرية المتوفرة (انظر الجدول (6.III)).

الجدول (6.III): العزم المغناطيسي الكلي $(\mu_B)\mu_{tot}$ مع العزم المغناطيسي الجزئي للذرات (La, Fe, O) محسوبة بواسطة التقريبين **GGA+U**.

crystal compound $LaFeO_3$	Our work	Shein et al. [15]	Lee et al. [16]	Theoretical value
	Wien2k GGA+U	VASP (LSDA+U)	GGA+U	
$\mu_{Fe(J/T)}$	4.13922	4.32	4.1	2.412
$\mu_{La\ (J/T)}$	0.18306	/	/	0.001
$\mu_{O(J/T)}$	0.00059	0.26	0.21	
$\mu_{tot(J/T)}$	5.0004	/	/	5.001

فحسب الجدول (6.III) نلاحظ أن:

- المساهمة الأكثر في قيمة العزم المغناطيسي هي مساهمة الذرات Fe.

-نشير إلى أن العزم المغناطيسي الكلي للمركب $LaFeO_3$يساوي $\mu_B = 5.0004$

- قيم العزوم المغناطيسية المحسوبة متوافقة مع النتائج النظرية المتوفرة.

الخلاصة:

تطرقنا في هذا الفصل بدراسة الخصائص البنيوية, الإلكترونية و المغناطسية لمركب $LaFeO_3$ باستعمال طريقة الأمواجالمستوية المتزايدة خطيا(LAPW-FP) في إطار نظرية كثافة الدالية DFT وهذا باستعمال تقريب التدرج المعمم (GGA+U) الموجود في برنامج WIEN2K.

قائمة المراجع(الفصل الثالث):

[1] L. Hedin and B. I. Lundqvist, j. phys. C 4, 2064 (1971).

[2] P. Blaha, K. Schwarz, P. sorantin, and S. B. TRICKEY? Comput. Phys. Commun. 59,399 (1990)

[3] J. P. Perdew, S. Burke et M. Ernzerhof, Phys. Lett. 77, 3865 (1996).

[4] F. Tran and P. Blaha, Phys Rev.lett 102.226401 (2009).

[5] Xu Dai, G. Liu, G.H. Fecher, C. Felser, Y. Li, H. Liu, J. Appl. Phys. 105 (2009) 07E901.

[6] F.D. Murnaghan, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 30 (1944) 244.

[7]C. Felser and A. Hirohata (eds.), *HeuslerAlloys*,Springer Series in Materials Science 222, DOI 10.1007/978-3-319-21449-8 (2016)

[8] : R.J. Soulen Jr., et al., Science 282 (1998) 85.

[9] M. Gerl et J. B. Issi, Traité des Matériaux volume 8, physique des Matériaux, presses polytechniques et Universitaires Romandes (1997).

[10] S.I. Tomonaga, University of Chicago press, 1997. ISBN 0-226-80794-0 (1997).

[11] Charles Kittel, introduction to Solid State Physics, New York, JOHN wiley and Sons,1996, ISBN 978-0471111818

[12]Ludt, Christian and Zschornak, Matthias. "Electronic structure of the homologous series of Ruddlesden–Popper phases $SrO(SrTiO_3)_n$, (n = 0–3, ∞)" ZeitschriftfürKristallographie - Crystalline Materials, vol. 237, no. 4-5, 2022, pp. 201-214

[13]-" Substitutions anioniques et cationiques de films minces d'orthoferrite de lanthane LaFeO3 élaborés par pulvérisation cathodique magnétron "
HAL Id: https://hal.univ-lorraine.fr/ Submitted on19Jun2017

[14]- Diffusion quantum Monte Carlo calculations of $SrFeO_3$ and $LaFeO_3$ University of Puerto Rico at Cayey, P. O. Box 372230, Cayey, PR 00737-2230

[15]- Shein, R.; Shein, K.I.; Kozhevnikov V. L.; Ivanovskii, A. L.. Band structure andthe magnetic and elastic properties of SrFeO3 and LaFeO3 perovskites. Phys. Solid State, 2005, 47, 2082.

[16]-]Lee, Y. L.; Kleis, J.; Rossmeis J.; Morgan, D. Ab initio energetics of LaBO3(001) (B=Mn, Fe, Co, and Ni) for solid oxide fuel cell cathodes. Phys. Rev. 2009, B80, 224101

[17]- Contribution à l'étude des propriétésstructurales, électroniques et élastiques despérovskites magnétiques (La, K, Na)XO_3.Mr DORBANE Abdelkader, 30/06/2020

الخاتمة العامة

الخاتمة العامة:

إن الهدف من هذا العمل هو تحديد الخصائص الفيزيائية لمركب البيروفسكايت $LaFeO_3$ حيث قمنا بدراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية وذلك باستعمال طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا مع الكمون الكامل FP-LAPW المدمجة في برنامج wien2k في إطار نظرية الدالة الوظيفية للكثافة DFT حيث:

- دراسة الخصائص البنيوية تمت باستعمال تقريب GGA, وقد بينا أن الثوابت البنيوية المحسوبة " ثابت الشبكة $a(Å)$، معامل الانضغاطيةβ والمشتقة الأولى لهذا المعامل β للمركب المدروس تتفق جيدا مع النتائج المتوفرة.
- دراسة الخصائص الإلكترونية " بنية عصابات الطاقة وكثافة الحالات " مع تحديد الطبيعة الإلكترونية للمركب وذلك باستعمال تقريبات: GGA وTB-mBJ، حيث أظهر تحليل بنية العصابة الإلكترونية المحسوبة وكثافة الحالات الكلية أن:

  - المركب $LaFeO_3$ نصف ناقل وذو فجوة طاقية غير مباشرة.
  - القيم المحسوبة لمانع الطاقة باستعمال التقريبات المذكورة تتوافق مع النتائج المتوفرة لنفس الطرق الحسابية.

من خلال ما تقدم من عرض لعملنا ونتائج المتحصل عليها يجب أن ننظر بنظرة قوية لأهمية هذا الموضوع ونأمل استكمال هذه الدراسة في مراحل متقدمة من البحث العلمي من أجل اكتشاف خصائص جديدة للمركب $LaFeO_3$والتي يمكن ان تكون مفيدة على نطاق واسع من التطبيقات التكنولوجية.

الملخص:

إن الهدف من هذا العمل هو دراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية و المغناطيسية لمركب البيروفسكايت $LaFeO_3$ باستخدام طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا مع الكمون الكامل (FP-LAPW) المدمجة في برنامج Wien2K في إطار نظرية الدالة الوظيفية للكثافة DFT، وذلك باستعمال تقريبات مختلفة للتدرج المعمم GGA. أظهر الحساب التوافق الجيد لثابت الشبكة البلورية ومعامل الانضغاطية مع النتائج المتوفرة. إن تحليل بنية عصابات الطاقة وكثافة الحالات أظهر الطبيعة نصف ناقلة للمركب $LaFeO_3$.

الكلمات المفتاحية: نظرية الدالة الوظيفية للكثافة، البيروفسكايت، $LaFeO_3$، Wien2k

Abstract :

The objective of this work is to study the structural, electronic and magnetic properties of the perovskite compound $LaFeO_3$ by using the linearly increasing plane waves with full potential (FP-LAPW) method integrated into the Wien2K program within the framework of the density functional theory (DFT), using different approximations of the generalized gradient GGA. The calculation showed good agreement of the crystal lattice constant, the compressibility modulus and the first derivative of the compressibility modulus with the available results. Analysis of the structure of the energy bands and the density of states revealed that, the semiconducting nature of the compound $LaFeO_3$.

Key words: DFT, $LaFeO_3$, Perovskite, Wien2K.