الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمّه لخضر - الوادي
كلية العلوم الدقيقة
قسم: الفيزياء

مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة
تخصص: فيزياء تطبيقية إشعاع وطاقة

من إعداد: صفاء ميسة

الموضوع

دراسة بعض الخصائص الفيزيائية لمركب $CaFeO_{2.5}$ باستخدام نظرية الدالة الوظيفية للكثافة

نوقشت يوم: .../2020/09

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

ديلمي سامية	أستاذ محاضر-أ-	جامعة الشهيد حمّه لخضر- الوادي	رئيسة
بوراس ليلى	أستاذ مساعد-أ-	جامعة الشهيد حمّه لخضر- الوادي	مناقشة
زروال صورية	أستاذ محاضر-أ-	جامعة الشهيد حمّه لخضر- الوادي	مؤطرة

الموسم الجامعي: 2020/2019

المذكرة انجزت بمخبر استغلال وتثمين المصادر الطاقوية الصحراوية(LEVRES)

الإهـــداء

أهدي هذا العمل المتواضع إلى من يعود لهما الفضل في وجودي ولمن أوصى الله بهما برا وإحسانا

"والدتي الكريمة" حفظها الله وأطال في عمرها

و "والدي الكريم" عليه رحمات ربي

إلى من سهرت الليالي وعانقت الصعاب من أجل سعادتي ومن بكت حزنا

وأسفا لإخفاقي وبكت فرحا وسعدت لنجاحي

إلى كل من مهد لي سبل التعلم وسهل لي طرق النجاح تحمل كل الأعباء

من أجل راحتي

وإلى زوجي العزيز "ميسة عبد العزيز"

وإلى كل الإخوة والأخوات وأخص بالذكر أختي الحبيبة ومن القلب قريبة "مسعودة"

وإلى كل الأهل والأقارب والأصدقاء . .

صفـــاء

الشكـــر

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على أشرف الأنبياء والمرسلين نبينا محمد وعلى آله وصحبه أجمعين.

أما بعد:

فإنني أشكر الله عز وجل أن وفقني وأمدني بالصبر لتذلل الصعوبات أمامي وأعانني كل العون على إتمام هذه المذكرة ثم أوجه جزيل الشكر إلى الأستاذة **"زروال صورية"** المشرفة على هذه المذكرة والتي منحتني الكثير من وقتها، وكذلك على التوجيهات والنصائح القيمة.

كما أتقدم بالشكر إلى لجنة المناقشة على قبولها لمناقشة هذا العمل بداية برئيسة اللجنة الأستاذة **"ديلمي سامية"** وكذلك الأستاذة المناقشة **"بوراس ليلى"**.

كما لا أنسى أن أشكر الزوج على مساعدته وطول صبره طيلة فترة البحث

وكل من ساعدني ومد لي يد العون لإعداد هذه المذكرة.

وأخيرا أتقدم بالشكر إلى كل أعضاء مخبر LEVRES على مساعدتهم.

صفـاء

فهرس المحتــويات

الإهداء I
الشكـــر II
فهرس المحتويات III
فهرس الأشكال V
فهرس الجداول VI
قائمة الرموز VII
المقدمة العامة 2
مراجع المقدمة العامة 3

الفصل الأول: دراسة ببليوغرافية لمركبات البيروفسكيت والبراونمليريت

I-1 مقدمة 5
I-2 بنية البيروفسكيت..... 5
I-2-1 مفاهيم عامة..... 6
I-2-2 توزيع الأيونات..... 6
I-2-3 وصف بنية البيروفسكيت..... 6
I-2-4 أنواع بنية البيروفسكيت..... 7
I-2-5 شروط استقرار بنية البيروفسكيت..... 8
I-2-5-1 معامل التحمل (Tolerance Factor) 8
I-2-5-2 فعل يان – تيلر (Jahn –Teller effect)..... 9
I-3 المشتقات البيرفسكيتية..... 10
I-4 بنية البراونمليريت..... 11
I-5 الناقلية الأيونية..... 12
I-6 تحضير المركب $CaFeO_{2.5}$ (دراسة سابقة)..... 13
I-7 دراسة المركب عن طريق الأشعة السينية (دراسة سابقة)..... 14
خاتمة..... 15
قائمة مراجع الفصل الأول..... 16

الفصل الثاني : مفاهيم أساسية حول نظرية الدالة الوظيفية للكثافة

II-1 مقدمة..... 19
II-2 معادلة شرودينجر للبلورة..... 19
II-3 تقريب بورن أوبنهايمر..... 20
II-4 تقريب هارتري..... 20
II-5 تقريب هارتري –فوك..... 21
II-6 نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT)..... 21
II-6-1 نظرية توماس - فيرمي..... 21
II-6-2 نظرية هوهنبارغ - كوهن..... 22
II-6-3 معادلة كوهن - شام..... 22
II-7 وظائف التبادل – ارتباط 23
II-7-1 تقريب كثافة الموضع (LDA) 23
II-7-2 تقريب التدرج المعمم (GGA)..... 24

II-7-3 تقريب كثافة الموضع للسبين (LSDA) 24
II-8 الوظائف والدوال الهجينة 24
II-9 اختيار القاعدة..... 24
II-9-1 وظائف سلاتر STO 24
II-9-2 وظائف غوصية GTO 25
II-10 برنامج غوص فيو(Gauss View)..... 25
II-11 برنامج غوصيون 09 (Gaussian 09) 26
II-12 محدودية وآفاق نظرية الدالة الوظيفية للكثافة..... 29
خاتمــة..... 30
قائمة مراجع الفصل الثاني..... 31

الفصل الثالث: الدراسة النظرية بواسطة نظرية الدالة الوظيفية للكثافة DFT لمركب $CaFeO_{2.5}$

III-1 مقدمة..... 34
III-2 إيجاد تشكل مركب CaFeO2.5 باستعمال نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT)..... 34
III-3 وصف تشكل المركب المحسوب نظريا بواسطة الوظيفة B3LYP و القاعدة 3-21G..... 35
III-4 إيجاد أنماط الاهتزاز بواسطة نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT) لمركب CaFeO2.5 37
III-4-1 تمثيل الاهتزازات الموافقة لأنماط الاهتزاز..... 37
III-4-2 الأطياف النظرية المحسوبة بواسطة الـ DFT للأشعة تحت الحمراء ورامان..... 39
III-5 الطيف النظري للأشعة فوق البنفسجية والمرئية UV-Visible المحسوب بواسطة الـ DFT .. 40
خاتمة 41
قائمة مراجع الفصل الثالث 42
الخاتمة العامة..... 44

فـهـرس الأشكـــال

الفصل الأول

(1-I) بنية البيروفسكيت..... 5
(2-I) خليةABO_3 6
(3-I) توضع الأيونات في البنية البيروفسكيتية..... 7
(4-I) بعض المعادن المميزة للموضعين A وB في بنية البيروفسكيت..... 7
(5-I) بنية البيروفسكيت المثالي ، ممثلة في بنية $SrTiO_3$..... 8
(6-I) مكعب البيروفسكيت ABO_3..... 8
(7-I) تأثيرالحجم الأيوني للكاتيونات A وB على التشوهات المرصودة لبنية البيروفسكيت..... 9
(8-I) انقسام الطبقة الإلكترونية 3d للكاتيون B بتأثير يان –تيلر(J-T)..... 10
(9-I) تشوه ثماني الأسطح بتأثيرفعل يان –تيلر من خلال الاستطالة (a) والانضغاط (b) 10
(10-I) المشتقات البيروفسكيتية..... 11
(11-I) بنية البراونمليريت $ABO_{2.5}$..... 12
(12-I) الناقلية الأيونية لبعض الناقلات الأكسيدية الواعدة كدالة لدرجة الحرارة العكسية..... 13
(13-I) شكل الخلية الأساسية للمركب $CaFeO_{2.5}$..... 14

الفصل الثاني

(1-II) واجهة غوص فيو..... 26

الفصل الثالث

(1-III) الذرات المشكلة للطراز في مركب$CaFeO_{2.5}$ المرسومة بواسطة غوص فيو..... 34
(2-III) التحسين الهندسي لمركب $CaFeO_{2.5}$ المحسوب بواسطة نظرية الـ DFT باستخدام الوظيفة B3LYP و القاعدة 3-21G..... 35
(3-III) تمثيل الإهتزازات الموافقة لأنماط الإهتزاز..... 38
(4-III) الطيف النظري للأشعة تحت الحمراء لمركب$CaFeO_{2.5}$ 39
(5-III) الطيف النظري لرامان لمركب $CaFeO_{2.5}$..... 39
(6-III) طيف رامان التجريبي لمركب $CaFeO_{2.5}$ باستخدام خطوط اثارة ليزر مختلفة..... 40
(7-III) الطيف النظري للأشعة فوق البنفسجية و المرئية لمركب $CaFeO_{2.5}$..... 41
(8-III) الطيف التجريبي للأشعة فوق البنفسجية و المرئية لمركبي $CaFeO_{2.5}$ و $SrFeO_{2.5}$ 41

فهرس الجداول

الفصل الأول

(1-I) نتائج التحسين المتحصل لها بطريقة Rietveled للمركب $CaFeO_{2.5}$ 14
(2-I) إحداثيات الذرات المشكلة للمركب..... 14

الفصل الثالث

(1-III) المسافة بين ذرات مركب$CaFeO_{2.5}$ المحسوبة باستخدام الوظيفة B3LYP مع القاعدة 3-21G 35
(2-III) قيم الزوايا بين ذرات مركب$CaFeO_{2.5}$ المحسوبة باستخدام الوظيفة B3LYP مع القاعدة 3-21G..... 36
(3-III) احداثيات ذرات الطراز للمركب $CaFeO_{2.5}$ المحسوبة باستخدام الوظيفة B3LYP مع القاعدة 3-21G 36
(4-III) قيم ترددات الاهتزاز وشدة خطوط طيف الأشعة تحت الحمراء وطيف رامان المحسوبة باستخدام الوظيفة B3LYP مع القاعدة 3-21G 37

.

قائمــة الرمــوز

a	أحد ثوابت الشبكة البلورية [Å].
A	كاتيون .
B	كاتيون .
d_{z^2}	أوربيتال في الطبقة 3d.
$d_{x^2-y^2}$	أوربيتال في الطبقة 3d.
d_{xy}	أوربيتال في الطبقة 3d.
d_{xz}	أوربيتال في الطبقة 3d.
d_{yz}	أوربيتال في الطبقة 3d.
E_g	مستوي طاقوي.
T_{2g}	مستوي طاقوي.
T	معامل التحمل.
r_A	نصف قطر الأيون A [Å].
r_B	نصف قطر الأيون B [Å].
r_0	نصف قطر الأيون O [Å].
N	عامل التسوية.
ξ	أس سلاتر.
α	ثابت يحدد التمديد الشعاعي للوظيفة.
Ψ	دالة الموجة.
H	هاملتوني النظام.
E	طاقة النظام.
H_e	هاملتوني الالكترونات.
T_e	الطاقة الحركية للإلكترونات.
T_n	الطاقة الحركية للأنوية.

V_{n-n}	طاقة التفاعل نواة-نواة .
V_{e-n}	طاقة التفاعل إلكترون-نواة.
V_{e-e}	طاقة التفاعل إلكترون-إلكترون.
H_i	هاميلتوني الإلكترون i.
U_i	الطاقة الكامنة للإلكترون i في حقل الأنوية K.
V_i	الكمون الفعال لهارتري.
ε_i	طاقة النظام عند الموضع r.
ρ	الكثافة الالكترونية.
E_f	طاقة فيرمي.
T_{TF}	الطاقة الحركية لتوماس –فيرمي.
E_{TF}	الطاقة الحركية لنظام الالكترونات في تقريب توماس –فيرمي.
$F(\rho)$	دالة شاملة للكثافة الإلكترونية.
T	الطاقة الحركية للنظام الإلكتروني.
V_{ee}	طاقة التفاعل الكترون-الكترون.
V_{ext}	الكمون الخارجي.
V_{XC}	كمون التبادل-ارتباط.
E_{XC}	طاقة التبادل –ارتباط.
T_S	الطاقة الحركية للإلكترونات المستقلة.
E_H	طاقة هارتري وهي أيضا طاقة التأثير إلكترون –إلكترون.
ε_{XC}	طاقة تبادل –ارتباط
ε_X	مساهمة الارتباط.
ε_C	مساهمة التبادل.
DFT	نظرية الدالة الوظيفية للكثافة.
LDA	تقريب كثافة الموضع.

LSDA	تقريب الكثافة المحلية للسبين.
GGA	تقريب التدرج المعمم.
μ	عزم ثنائي القطب.
F	التردد (cm^{-1}).
IR	مطيافية الأشعة تحت الحمراء.

المقدمة العامة

المقـدمــة العـامــة:

تعد الطاقة عصب الحضارة الحديثة وأحد طرفي معادلة التقدم والارتقاء الاقتصادي والاجتماعي[1]. ووسط التحديات التي يتعرض لها العلماء للبحث عن وقود المستقبل الجديد سطعت في الآفاق مجددا خلايا الوقود (fuel cell) كبديل شامل وعام بدلا من الوقود الأحفوري والتي يرجع تاريخ اختراعها إلى سنة 1839 م من قبل وليام جروف (William Grove) [2] [3].

من أهم مميزات خلايا الوقود أنها تعطي مستوى عالي جدا من الكفاءة والأمان مقارنة بغيرها، نتيجة لقدرتها على تحويل الطاقة الكيميائية إلى طاقة كهربائية بشكل مباشر إذ تستخدم عدة أنواع من الوقود مثل الهيدروجين والغاز الطبيعي كما يمكن أن تستخدم الهواء كمؤكسد، كما أنها تحافظ على سلامة البيئة وهذا يكمن في عدم بعثها للغازات السامة كغاز أول وثاني أكسيد الكربون(Co,CO_2) .

ومن أهم هذه الخلايا خلية وقود الأكسيد الصلب التي تتميز بكفاءتها العالية التي تصل إلى 70%، إلا أن درجة حرارة التشغيل العالية التي تصل إلى 1000 درجة مئوية، تعد من العيوب، حيث تؤدي إلى الحاجة إلى وقت طويل للوصول إلى ظروف التشغيل النظامية كما تتطلب الحرارة العالية لخلايا الوقود مواد أغلى لتصنيعها [4].

من بين المواد التي تدخل في تركيب خلية الوقود الأكسيد الصلب مشتقات البيروفسكيت ألا وهي مركبات البراونيميليريت وهي تمتلك ناقلية أيونية للأوكسجين في درجات الحرارة المعتدلة [5].

سوف نهتم خلال دراستنا هذه بأحد مركبات البراونمليريت وهو $CaFeO_{2.5}$، فنتطرق إلى دراسة بعض خصائصه الفيزيائية باستخدام الدالة الوظيفية للكثافة DFT، وسيتم عرض هذا العمل في ثلاث فصول.

الفصل الأول: سيتم التطرق في هذا الفصل إلى عموميات حول مركبات البراونمليريت حيث نتعرف على بنية البيروفسكيت وعاملا استقرارها ثم المشتقات البيروفسكيتية والتي من أهمها بنية البراونمليريت.

الفصل الثاني: سنتطرق فيه إلى نظرية الدالة الوظيفية للكثافة DFT وبعض التقريبات المستخدمة كتقريب كثافة الموضع المحلية LDA وتقريب التدرج المعمم GGA.....الخ .

الفصل الثالث: نقوم فيه بعرض نتائج الحساب النظري لمركب $CaFeO_{2.5}$ بالاعتماد على نظرية الدالة الوظيفية للكثافة DFT.

وفي الأخير نختم موضوعنا بخلاصة عامة.

مراجع المقدمــة العامــة:

[1] أبو بكر الجندي، "دراسة مستقبل الطاقة الشمسية في مصر"، الجهاز المركزي للتعبئة العامة والإحصاء، مدينة نصر، مصر، ص3، (2015).

[2] A.B. Sambouli, E. Traversa, Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy, Renwable and Sustainable Energy Reviews 6 433-455 (2002).

[3] وداد أبو القاسم الاسطى، طاقة الغد، الطاقة والحياة، (العدد الأول)، مارس (1993).

[4] EG& G Technical Services, Inc, Fuel Cell Handbook, Morgantown, West Virginia, 26507-0880 (2004).

[5] E. C. C. Souza, R. Muccillo, Properties and Application of Perovskite Proton Conductors , Materials Research, 13(3): 385-394 (2010).

الفصل الأول :

دراسة ببليوغرافية لمركبات البيروفسكيت و البراونمليريت

I-1- مقـدمة:

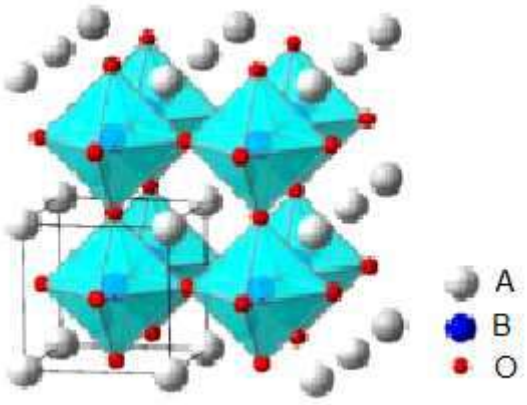
تعتبر الطاقة أحد الركائز الأساسية لتلبية احتياجات المجتمع وكذا من أهم مقومات التنمية الاقتصادية [1]، إذ أخذ العالم يبحث عن حلول بديلة على أمل أن يعيش فترة انتقالية يستطيع أثناءها الانتقال من الاعتماد على المصادر الأحفورية للطاقة إلى الاعتماد على مصادر أكثر ديمومة وأقل تلويثا للبيئة. فمن هذه المصادر خلايا الوقود التي تعد مصدر طاقة القرن الحادي والعشرين وبديلا عن النفط[2].

ومنذ اختراع خلية وقود الأكسيد الصلب (SOFC) والعلماء يأملون للوصول إلى صنع خلايا ذات كفاءة عالية تعمل بمواد تكون درجة حرارة تشغيلها ضمن درجة حرارة الغرفة، وكان من بين هذه المركبات المستعملة مركبات البراونمليريت المنبثقة عن العائلة البروفسكيتية، وهذه البنية يمكنها أن تعمل في درجات الحرارة المنخفضة، بالإضافة إلى أنها تتميز بناقلية أيونية عالية والكترونية ضعيفة [3].

في هذا الفصل سيتم التطرق إلى بنية البيروفسكيت بداية بوصفها وشروط استقرارها ومن ثم بنية البراونمليريت.

I-2- بنية البيروفسكيت:

سميت مركبات البيروفسكيت بهذا الاسم نسبة إلى عالم المعادن الروسي ليف ألكسفيش فون بيروفسكي (Lev Aleksevich Von Peroveski). وتعتبر البنى البيروفسكية (Les pérovskites) من أوسع عائلات الأكاسيد البلورية التي أخذت وصفها البنيوي من معدن أكسيد كالسيوم التيتانوم($CaTiO_3$) الذي اكتشف عام1839 م من طرف العالم غوستاف روز (Gustav Rose)، انتشر التركيب البلوري لبنية البيروفسكيت لأول مرة في عام 1945م بواسطة بيانات الأشعة السينية لتيتانات الباريوم من طرف عالم البلورات الايرلندي ميغاو (Megaw) وفي النصف الثاني من القرن العشرين وجد الباحثون العديد من المواد التي تملك هذه البنية بالإضافة إلى أنها تظهر خصائص متنوعة تتيح تطبيقها في عدة مجالات كالمواد متعددة الخصائص الحديدية كما هو موضح في الشكل (I-1) [4].



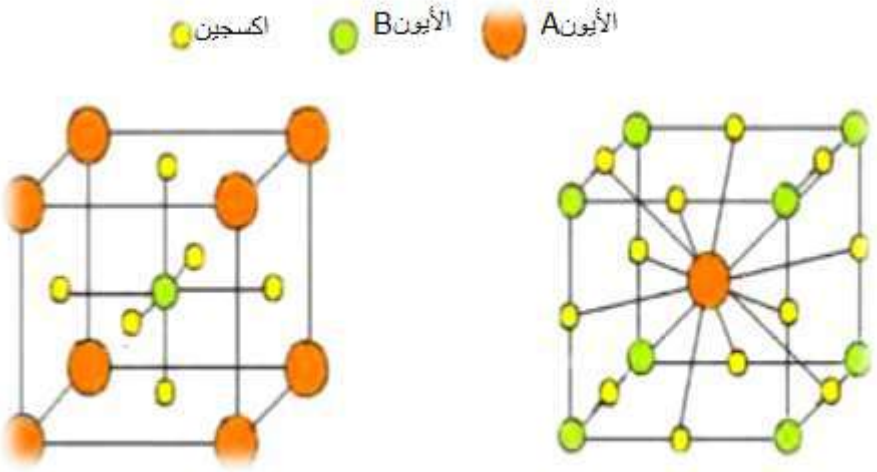
الشكل (I-1): بنية البيروفسكيت[5].

I-2-1- مفاهيم عامة:

إن معظم المواد الخزفية المستعملة تملك بنية بلورية تسمى البيروفسكيت وهي من الشكل ABO_3بحيث أن التعادل الكهربائي للشبكة البلورية يفرض أن يكون كل من الكاتيونين مشحونين [6].

I-2-2- توزيع الأيونات:

يمكن للخلية الأساسية لبنية البيروفسكيت أن تمثل بمكعب(a) أين يحتل الكاتيونA الرؤوس والأيون B المركز، بينما أيونات الأكسجين تكون في مراكز وجوه المكعب كما يمكن أن يحتل الكاتيون الأقل حجما B الرؤوس والأيون A في المركز، بينما أيونات الأكسجين تكون في مركز الحواف المكعب (b) كما هو مبين في الشكل:



(a) (b)

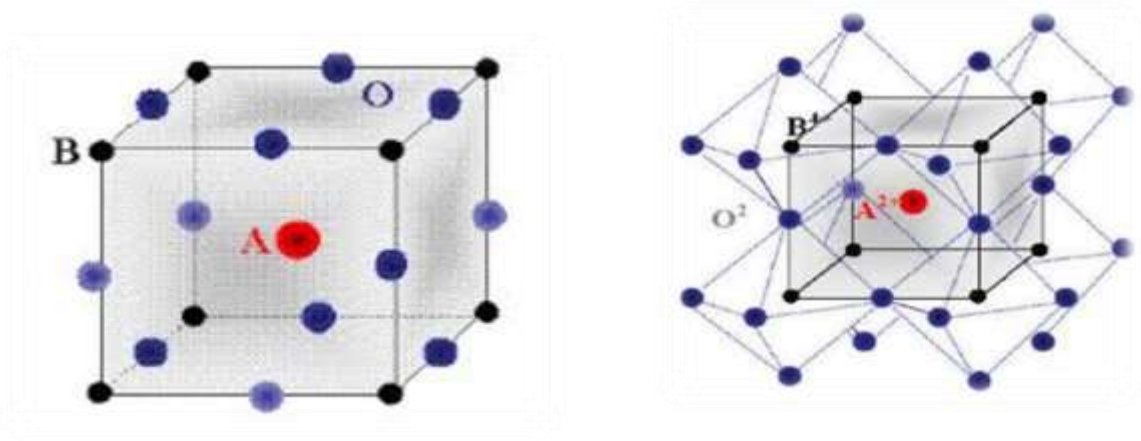
الشكل (I-2): خلية ABO_3 [6].

إن الأيون A ينتمي إلى ثمانية خلايا أساسية وهومحاط باثنا عشر أيون أكسجين أما الأيون B فهو يتموضع في مركز ثماني وجوه من أيونات الأكسجين الذي يمثل مجموعة الثمانيات المتشكلة من أيونات الأكسجين [6].

I-2-3- وصف بنية البيروفسكيت:

تعطى البنية المثالية للبيروفسكيت بالصيغة ABO_3 وهي ذات بنية بلورية مكعبة وزمرة فضائية$(pm\bar{3}m)$. وهي عبارة عن بنية ثلاثية الأبعاد حيث يكون الكاتيون الأصغرB الذي يمثل فلز رباعي أو خماسي التكافؤ(مشحون إيجابا) موجود في مركز ثماني الوجوه BO_6، يتم توصيل ثمانيات الوجوه ببعضها البعض عن طريق القمم، الكاتيون A الذي يمثل فلز أحادي أو ثنائي التكافؤ(مشحون إيجابا) موجود في مركز متعدد الوجوه المكون من اثنا عشر ذرة من الأكسجين، متصلة ببعضها البعض بواسطة وجوه مربعة، كما هو موضح في الشكل (I-3)، أين تحتل الأيونات المواقع التالية في الشبكة:

B يكون في المبدأ و يحتل الموقع (0، 0، 0).
A يكون في مركز المكعب ويحتل الموقع (1/2، 1/2، 1/2).
O الأكسجين يكون في منتصف الحواف (1/2، 1/2، 0) (1/2، 0، 1/2) (0، 0، 1/2).



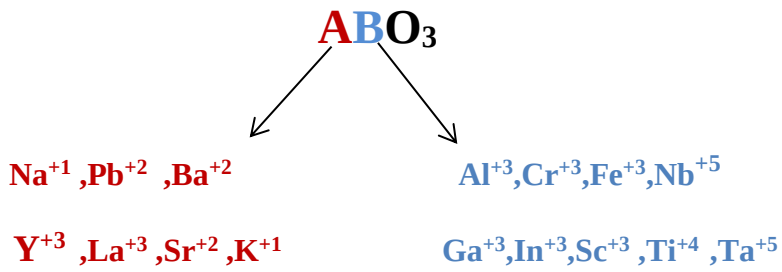
الشكل (I-3): توضع الأيونات في البنية البيروفسكيتية [7].

A هو كاتيون من المعادن القلوية او الترابية.

B هوكاتيون اقل حجما من A وهو من المعادن الانتقالية.

O هو أنيون أكسجين يتميز بجوار أقرب يساوي 6: 4 مع A و 2 مع B [8].

يعطي الشكل الموالي بعض المعادن في البنية البيروفسكيتية [4].



الشكل(I-4): بعض المعادن المميزة للموضعين A و B في بنية البيروفسكيت [4].

حتى تتشكل بنية البيروفسكيت يجب أن يكون مجموع عددي الأكسدة الثنائية (A^{+m}, B^{+n}) أي m و n يساوي الى 6+، وهذا من أجل أن تكون الشحنة الكلية معدومة، حيث سيوضع الكاتيون الأقل حجما B^{+n} (العدد التناسقي6) في رؤوس المكعب، وتشغل الأيونات O^{-2} (العدد التناسقي 6) مركز الحواف أما الكاتيونA^{+m} (العدد التناسقي 12 لأنه يتموقع في الفجوة المشكلة بين ثمانيات الأسطح للمكعب) فيكون في مركز المكعب[9].

I-2-4- أنواع بنية البيروفسكيت:

تنقسم بنية البيروفسكيت تبعا لأنواع الذرات التي تحتل المواقع A وB إلى فئتين:

- بنية بيروفسكيتية بسيطة:

في هذه البنية الكاتيونان A وB مشغولين من طرف نوع واحد من الذرات مثل:

($PbTiO_3$, $NaTaO_3$, $KnbO_3$, $BaTiO_3$.....الخ).

- بنية بيروفسكيتية معقدة:

في هذه البنية الكاتيونان A وB مشغولين من طرف نوعين من الذرات مثل:

($Na_{1/2}Bi_{1/2}TiO_3$,$PbSc_{1/2}Ta_{1/2}O_3$,$PbMg_{1/3}Nb_{2/3}O_3$.....الخ)[10].

I-2-5- شروط استقرار بنية البيروفسكيت:

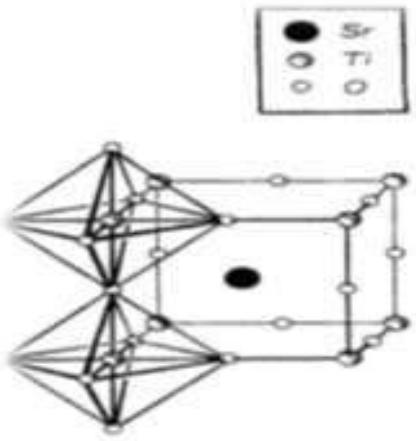
إن من شروط استقرار بنية البيروفسكيت هو وجود عاملين مهمين:

- الأول يدعى معامل التحمل (Tolerance Factor)، والثاني يسمى فعل يان- تيلر(Jahn-Teller effect)

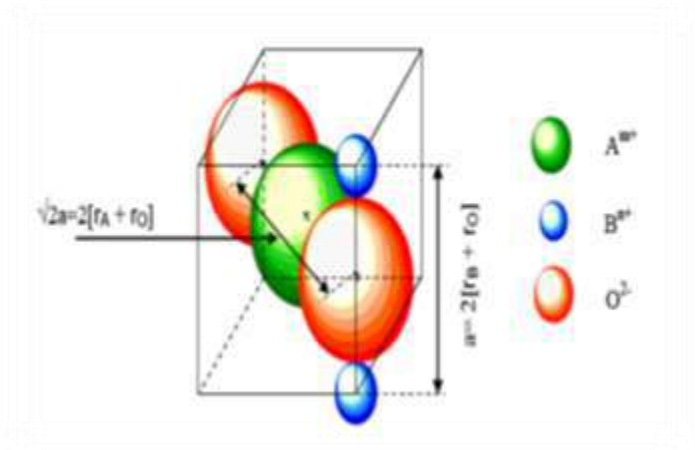
I-2-5-1- معامل التحمل (Tolerance Factor):

لفهم الانحرافات عن البنية المكعبة المثالية، نعتبر في البداية أن أكاسيد ABO_3 بلورات أيونية بحتة. في حالة البنية المثالية، فإن ثابت الشبكة a يحقق العلاقة التي تربط بين نصف قطر الأيون A، الأيون B وأيونات O^{2-} كما هو موضح في الشكل (I-5) و(I-6) [11]:

$$a = \sqrt{2}(r_A + r_0) = 2(r_B + r_0) \qquad (1\text{-I})$$



الشكل: (I-5) بنية البيروفسكيت المثالي، ممثلة في بنية$SrTiO_3$ [12].



الشكل (I-6): مكعب البيروفسكيتABO_3 [13].

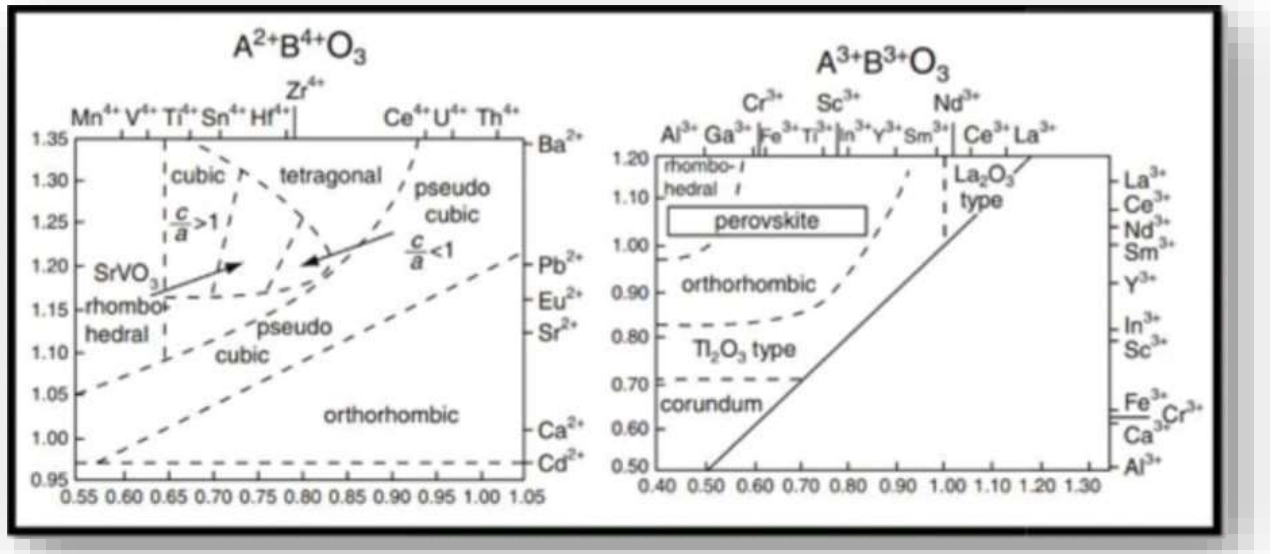
يمكن توضيح العلاقة السابقة في الشكل (I-6)، يعبر عن انحراف البنية المثالية في أكاسيد البيروفسكيت من خلال ما يسمى معامل التحمل t :

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

تتراوح قيمة t في مركبات البيروفسكيت بين 0.8 و 1.10 تقريبا، ويلاحظ أن الأكاسيد ذات قيم t أقل من 0.80 تتبلور في بنية ilmenite ($FeTiO_3$)، وهو أحد أشكال بنية البيروفسكيت.

بالنسبة لبنية المكعب المثالي، تكون قيمة t قريبة من 1 أوعلى الأقل أكبر من 0.89.

يوضح الشكل (I-7) مجموعات البلورات لـ$A^{2+}B^{4+}O_3$ ومجموعات $A^{3+}B^{3+}O_3$، وارتباطها بالانحراف عن البنية المثالية. نلاحظ أنه مع انخفاض قيمة t، تتحول بنية الشبكة من مكعبة إلى ثلاثية



الميل نتيجة التشوهات المتزايدة.

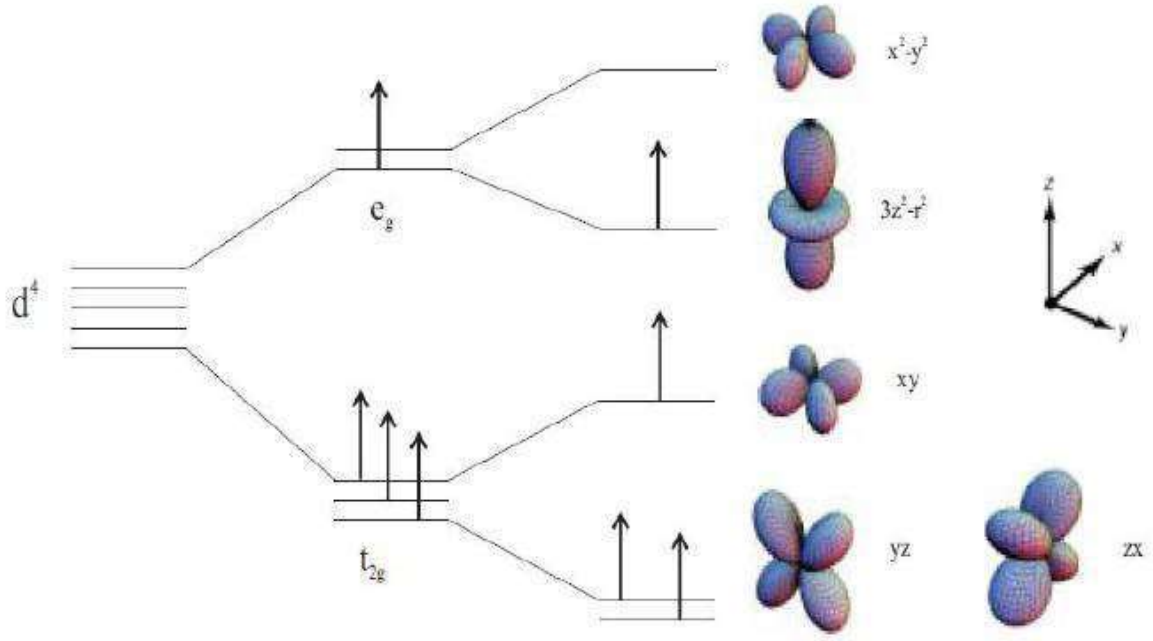
الشكل (I-7): تأثير الحجم الأيوني للكاتيوناتA و B على التشوهات المرصودة لبنية البيروفسكيت[11].

I-2-5-2- فعل يان – تيلر(Jahn-Teller effect):

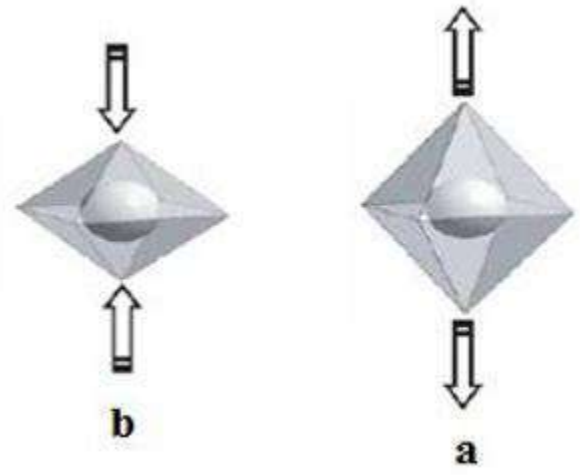
إن تشوه البنية البلورية يمكن أن يكون ناتجا عن استطالة أو انضغاط في ثمانيات الأسطح BO_6، وهذا التأثير يسمى بفعل يان- تيلر (Jahn-Teller effect). ولقد عرفه العالمان آرثر هيرمان يان و ادوارد تيلر على أنه ذلك التأثير الذي يحدث نتيجة لتفاعل البنية الالكترونية للمعادن الانتقالية (الكاتيونات) B مع الأكسجين المحيط بها. لقد أثبت هذان العالمان أن كل جزيء غير خطي يملك مستوى إلكتروني أساسي منحل سيعاني من تمدد هندسي يرفع هذا الانحطاط وهو ما يؤدي إلى نقصان الطاقة الكلية للجزيء.

إن الكاتيونات B تتموضع في مركز ثماني الأسطح للأوكسجين بطبقة إلكترونية عليا 3d وهذه الطبقة تمتلك 5 أوربيتالات($d_{x^2-y^2}$، d_{z^2}، d_{xy}، d_{yz}، d_{xz}) ويمكن لهذه الأوربيتلات الذرية الخمسة أن تنقسم إلى مستويي الطاقة T_{2g} و E_g ، ففي حين أن T_{2g} يتكون من ثلاث أوربيتلات، يتكون E_g من أوربيتالين إثنين. وكذلك تكون الطاقة الناتجة من المدارات T_{2g} منخفضة مقارنة بالطاقة المعطاة من قبل المدارات E_g الشكل (I-8).

يحدث تشوه (استطالة أو انضغاط) في ثماني الأسطح للأكسجين حول الكاتيونات B كما هو موضح في الشكل (I-9) [14، 15، 16].



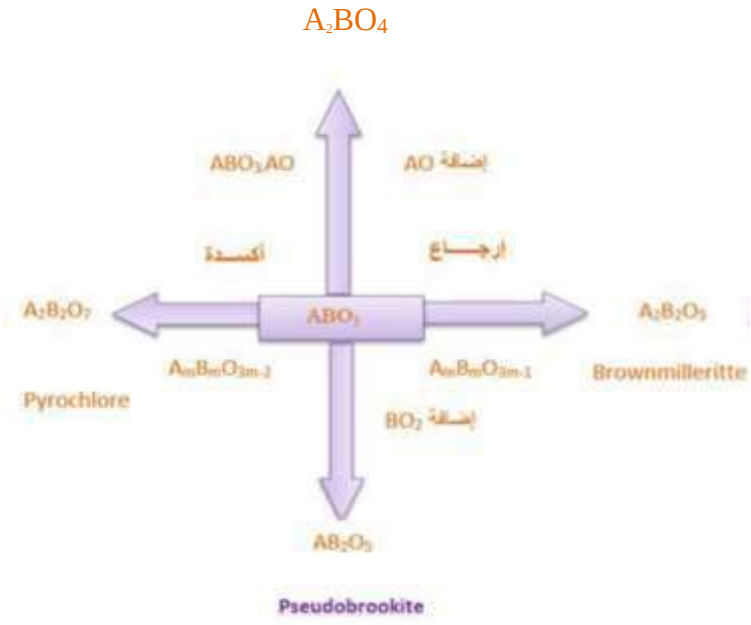
الشكل (I-8): انقسام الطبقة الإلكترونية 3d للكاتيون B بتأثيريان -تيلر(J-T) [14].



الشكل (I-9): تشوه ثماني الأسطح بتأثير فعل يان- تيلرمن خلال الاستطالة (a) والانضغاط (b) [15].

I-3- المشتقات البيروفسكيتية:

إن مرونة البنية البيروفسكيتية، بالإضافة إلى عدم تجانسها ينتج عنها العديد من الأطوار كما هو موضح في الشكل (I-10)، فعند إضافة AO إلى البنية البيروفسكيتية تتحول إلى الطور A_2BO_4 (Ruddlesden-popper)، أما عند إضافة BO_2 فينتج AB_2O_5 وكمثال على ذلك Pseudobrookite، والأطوار التي يمكن الحصول عليها بتغيير محتوى الأكسجين من خلال عملية الأكسدة والإرجاع هي على التوالي $A_2B_2O_7$ من أمثلتها أكاسيد Pyrochlore، $A_2B_2O_5$ التي تسمى بـ Brownmillerite وهي ما سنهتم بدراسته في مذكرتنا هذه[9].

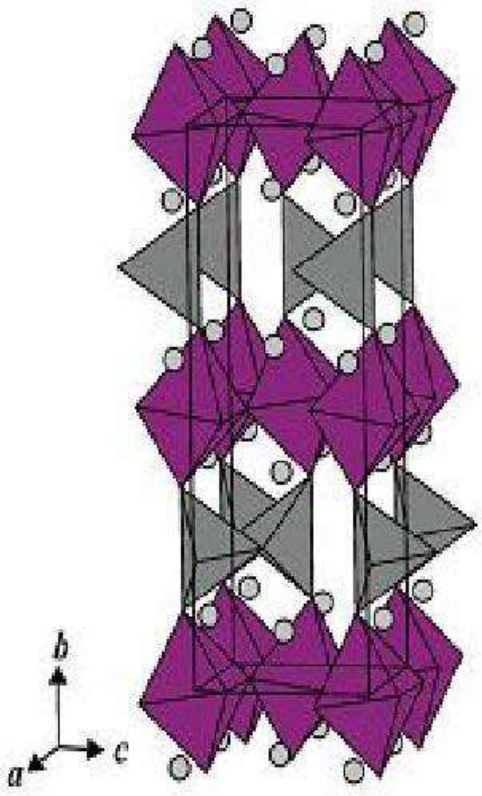


الشكل (I-10): المشتقات البيروفسكيتية [9].

I-4- بنية البراونمليريت:

لقد سميت بنية البراونمليريت بهذا الاسم نسبة إلى العالم براونملير(Brownmiller) الذي اكتشفها عام 1928م برفقة العالم هانس (Hansen) عندما قام بأول دراسة على المركبات التالية: Al_2O_3، Fe_2O_3 ، $4CaO$.

حيث تمكنا من اثبات أن الهيكل العام للبراونمليريت إما $A_2B_2O_5$ أو $ABO_{2.5}$ أو $A_2BB'O_5$ يتكون من تناوب طبقات رباعيات الأسطح BO_4 (يرمز لها بالرمزT) وثمانيات الأسطح BO_6 (يرمز لها بالرمزO) بالتوازي على طول المحور b كما هو موضح في الشكل (I-11).



الشكل (I-11): بنية البراونمليريت$ABO_{2.5}$ [5].

في السنوات الأخيرة ازداد الاهتمام بمركبات البراونمليريت إلى حد كبير، وخاصة التي تعمل في درجات الحرارة المعتدلة وتستخدم في تركيب صنع الكتروليت خلايا وقود الأكسيد الصلب (SOFC) ومحفزات لأكسدة الهيدروكربونات.....الخ [4، 17، 18، 19].

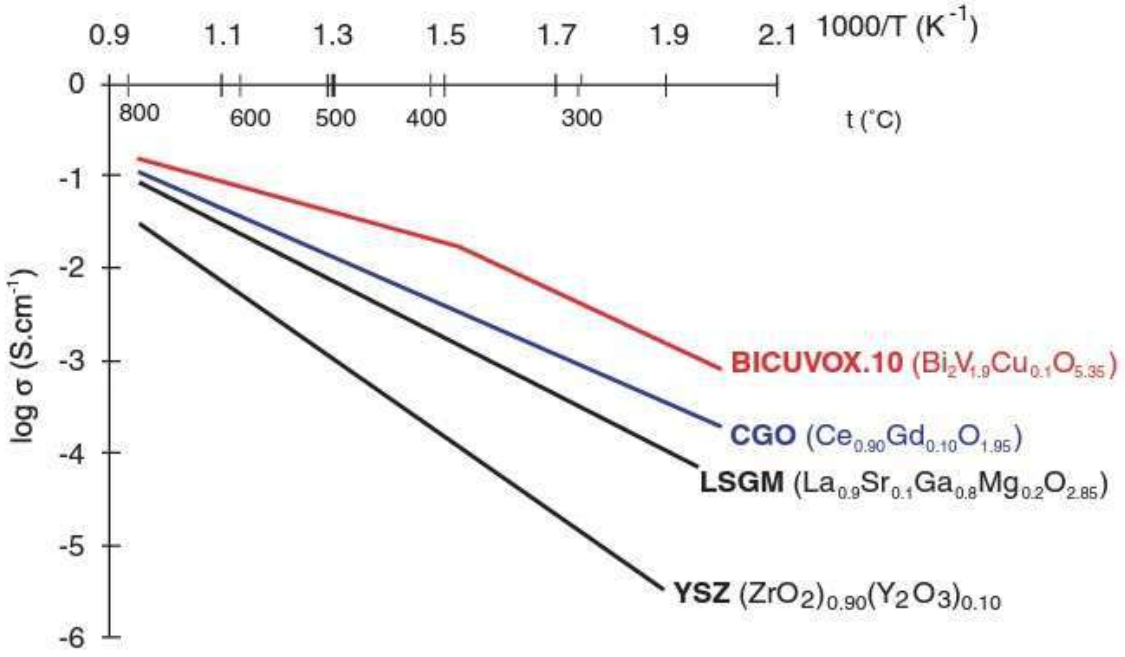
I-5- الناقلية الأيونية:

إن نقصان الأكسجين في بنية البروفسكيت تسمح بإيجاد شواغر تمكنها من نقل الأيونات عبرها من مكان لآخر، فالموصلية الأيونية تعتبر عنصر وظيفي في هذه البنيات فهي تعتمد على حجم ذلك الأيون والشواغر التي يمر خلالها.

في السنوات الأخيرة حاول الباحثون تطوير بعض المركبات من خلال تطبيق بعض المعايير وذلك لتحضير مواد جديدة من فئة البيروفسكيت ومشتقاتها كالبراونمليريت تعرف بالأكاسيد ذات الناقلية العالية للأيونات.

ففي عام 1990م قدم (Goodenough) وزملاؤه تقريرا عن الناقلية الأيونية لبنية البراونمليريت $Ba_2In_2O_5$ حيث تبلغ الموصلية الأيونية لهذا المركب لأيونات الأكسجين حوالي 5×10^{-3}s/m في درجة حرارة 700°C [5].

وبالتالي فإن الناقلية الأيونية تعتمد بشدة على درجة الحرارة (أنظر الشكل (I-12)).



الشكل (I-12): الناقلية الأيونية لبعض الناقلات الأكسيدية الواعدة كدالة لدرجة الحرارة العكسية [8].

من الواضح أن هذه الخاصية جد مهمة، ولكي نفهمها يجب علينا تقديم مجموعة من الملاحظات المهمة.

الملاحظة الأولى: أن البلورة يجب أن تحتوي على مواقع غير مأهولة مكافئة لتلك التي تشغلها أيونات الأكسجين.

الملاحظة الثانية: يجب أن تكون الطاقة المستخدمة في عملية الهجرة من موقع واحد إلى الموقع المكافىء غير المشغول صغيرة، وأقل أو تساوي من 1ev بالنسبة لموصل أيوني من نوع الأكسجين، لأن هذا الحاجز الصغير أمام هجرة الأيونات يبدو للوهلة الأولى أنه صعب التخطي عند درجات الحرارة المنخفضة لأن أيونات الأكسجين هي أكبر مكونات الشبكة، مع نصف قطرأيوني Å 1.4 [8] .

I-6- تحضير المركب $CaFeO_{2.5}$:

- **طريقة المحلول الصلب:**

لقد تم تحضير المركب $CaFeO_{2.5}$ في دراسة سابقة [20] على شكل مسحوق من خلال طريقة المحلول الصلب (solution solide)، حيث وضعت كميات متوازنة من المركبين $CaCO_3$ (Aldrich 98%) وFe_2O_3 (Aldrich99%+) في هاون و طحنت جميعها، ثم وضع الخليط ليلة كاملة في فرن ذو درجة حرارة 1000 درجة مئوية، بعد ذلك طحن المسحوق وتشكلت منه أقراص قطر كل منها 13 مم وكتلتها 1 غرام، ثم وضعت هذه الأقراص لمدة 24 ساعة في فرن تحت درجة حرارة 1200 درجة مئوية، ثم أسقطت مباشرة في النيتروجين السائل، وأعيدت هذه العملية عدة مرات.

يوصف التفاعل بالمعادلة الكيميائية التالية [20]:

$$CaCO_3 + 1/2Fe_2O_3 \rightarrow CaFeO_{2.5} + CO_2\ (g) \qquad (1\text{-}I)$$

I-7- دراسة المركب عن طريق الأشعة السينية:

تمت معالجة المركب بواسطة انعراج الأشعة السينية بالاعتماد على جهاز الانعراج الآلي من نوع D8 Advance Bruker لتتم بعد ذلك معالجة المعطيات بطريقة Rietveld حيث تعطى النتائج في الجدول التالي [20] :

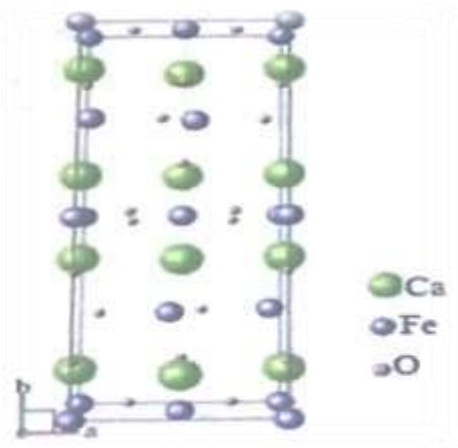
جدول (I-1): نتائج التحسين المتحصل عليها بطريقة Rietveld للمركب $CaFeO_{2.5}$.

R_{wp}(%)	19.0
R_p(%)	42.0
a (A°)	5.42270
b (A°)	14.75867
c (A°)	5.59481

كما تعطى إحداثيات الذرات المشكلة للمركب في الجدول (I-2):

جدول (I-2): إحداثيات الذرات المشكلة للمركب.

الذرة	X	Y	Z
Ca	0.5	0.89194	0.02128
Fe1	0	0	0
Fe2	0.94511	0.25	0.07385
O1	0.25	0.01210	0.25
O2	0	0.86126	0.10577
O3	0.38646	0.75	0.88519



الشكل (I-13): شكل الخلية الأساسية للمركب $CaFeO_{2.5}$ [20].

خـاتـمـة:

تعـد مركبـات البيروفسـكيت مـن أوسـع عـائلات الأكاسـيد البلوريـة كمـا لهـا مشـتقات عديـدة منهـا البراونمليريـت وتكـون صـيغته العامـة $ABO_{2.5}$، وهـي مـن بـين المـواد التـي تـدخل في صنع الكتروليت خلايا الوقود.

قائمة مراجع الفصل الأول:

[1] أبو بكر الجندي ،"دراسة مستقبل الطاقة الشمسية في مصر"، الجهاز المركزي للتعبئة العامة والإحصاء، مدينة نصر، مصر، ص. 3 ، (2015).

[2] س. عياش ، " تكنولوجيا الطاقة البديلة "، سلسلة كتب ثقافية شهرية يصدرها المجلس الوطني للثقافة والفنون والآداب، الكويت، ص. 7-8 (1978).

[3] A.B. Sambouli , E. Traversa , Solid oxide fuel cells (SOFCs) : a review of an environmentally clean and efficient source of energy , University of Roma 'Tor Vergata' ,Renwable and Sustainable Energy Reviews 6 433-455 (2002).

[4] E. C. C . Souza , Reginaldo Muccillo, Properties and Application of Perovskite Proton Conductors , Materials Research, 13(3) :385-394 (2010).

[5] ع. بكوش، " تحضير ودراسة البنية البلورية للمركب إكسوفيرات $CaFeO_2$ "، مذكرة ماستر، جامعة الوادي، الجزائرص.21 (2018).

[6] هلور سارة، "تحضير ودراسة الخصائص الفيزيائية للأنابيب النانومترية لأكسيد التيتانيوم" ، مذكرة ماجستير في الفيزياء ، جامعة قسنطينة1 ،الجزائرص.50-51(2013).

[7] خ. رزاق هبلة، ر .طالبي ، " تحضير وتحديد البنية البلورية للمركب $SrFe_{0.7}Mo_{0.3}O_{3-\delta}$ " ، مذكرة ماستر ، جامعة الوادي ، الجزائر، ص. 4-5 (2018).

[8] S. J. Skinner and J. A. Kilner, Oxygen ion conductors , materials today , March ,ISSN :1369 7021© Elsevier Science Ltd (2003).

[9] ل. صبتي ،"تحضير وتحديد البنية البلورية للمركب $SrFeO_{2.5+\delta}$ " ، مذكرة ماستر ، جامعة الوادي، الجزائر،ص.7 (2019).

[10] ع. سويد،" دراسة الخصائص المغناطيسية للمركب $Bi_{1-x}Sr_xFeO_3$ من أجل :x=0.25-0.5 "، مذكرة ماستر ، جامعة قاصدي مرباح ورقلة ،الجزائر (2018) .

[11]T. Ishihara , Pérovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells , ISBN 978-0-387-77707-8 (2009).

[12]A.S. Bhalla , Ruyan Guo and Rustum Roy , The perovskite structure - a review of its role in ceramic science and technology , Mat. Res. Innovat . 4 :3-26 (2000).

[13]M. S. Mahboub, " Synthèse, caractérisation par diffraction X et spectroscopie Raman des composes $Ca_{1-x}Sr_xFeO_{2.5-\delta}$ (δ=0, 0.5)", thèse de doctorat , Université Mentouri ,Constantine ,Algérie p.26 (2012).

[14] C .Autret ," Etudes de pérovskites de manganèse (et structures dérivées) a propriétés de magnétorésistance colossale" , thèse de doctorat , université de Caen (2002).

[15]R .M .Mark , " Electronic structure study of copper-containing peroveskites" , doctoral thesis , university college London (2010).

[16]C. Carretero ," Hétéro structures d'oxydes de structure pérovskite : propriétés structurales et électroniques de l'interface $LaAlO_3$ / $SrTiO_3$" , thèse doctorat , université Pierre et Marie Curie (2010).

[17] A. A. Colville and S. Geller , The Crystal Structure of Brownmillerite , Ca_2FeAlO_5 , Acta Cryst , B27 , 2311 (1971).

[18] M. Cereti, S. Corallini and W. Paulus, Influence of Phase Transformations on Crystal Growth of Stoichiometric Brownmillerite Oxides : Sr_2ScGaO_5 and $Ca_2Fe_2O_5$, Crystals, 6, 146 (2016).

[19] Q. E. Stahl and al, Structural and spectroscopic characterization of the brownmillerite-type $Ca_2Fe_{2-x}Ga_xO_5$ solid solution series , Physics and chemistry of Minerals , 46, 3,271-298 (2018).

[20] مسعودة نصيري ،"استعمال البرنامج Fullprof لتحديد البنية البلورية للمركب $CaFeO_{2.5}$ "، مذكرة ماستر ،جامعة الوادي ،الجزائرص.48-50 (2012).

الفصل الثاني :

مفاهيم أساسية حول نظرية الدالة الوظيفية للكثافة

II -1 - مقـدمة:

في عشرينيات القرن الماضي تم التعبير عن حركة مجموعة من الإلكترونات والأنوية بعبارة رياضية عن طريق العالم اروين شرودينغر (Erwin Schorodinger)، هذه العبارة تعرف بدالة الموجة وهي أساس الفيزياء الكمية، لكن للأسف هذه المعادلة تمتلك حل مضبوط فقط في حالة واحدة وهي نظام نووي أو جزيئي يحتوي على إلكترون وحيد، لهذا السبب فإن إيجاد حل لهذه المعادلة في أغلب الحالات هي مهمة جد معقدة ويكون حلها مجرد تقريب.

الهدف الأساسي في الفيزياء الكمية هو إيجاد حل معادلة شرودينغر بحيث يقترب قدر الإمكان من القيمة التي تعبر عن نظام فيزيائي حقيقي، من العوائق الفيزيائية التي تشكل تحديا بالنسبة للفيزيائيين في مجال المادة هو الفهم الدقيق لانتظام الجزيئات المشكلة للبلورات [1].

II -2 - معادلة شرودينجر للبلورة:

تعطى معادلة شرودينجر بـ :

$$H\Psi=E\Psi \qquad (1\text{-II})$$

حيثE هي الطاقة الكلية للنظام، Ψ هي دالة الموجة للنظام وH هو هاميلتون النظام ويكتب بالوحدات الذرية كالتالي:

$$H = -\hbar^2 \sum_{i=1}^{N} \frac{\nabla_i^2}{2m_e} - \sum_{i=1}^{n} \frac{\nabla_i^2}{2M_n} + \sum_{\alpha\neq\beta} \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{2}\left(\frac{Z_\alpha\, Z_\beta\, e^2}{|R_\alpha - R_\beta|}\right) - \sum_{i,\alpha} \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Z_\alpha\, e^2}{|r_i - R_\alpha|} + \sum_{i,i\neq j} \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{2}\frac{e^2}{|r_i - r_j|} \qquad (2\text{-II})$$

حيث يمثل:

$T_e = -\hbar^2 \sum_{i=1}^{N} \frac{\nabla_i^2}{2m_e}$ الطاقة الحركية للإلكترونات.

$T_n = -\hbar^2 \sum_{i=1}^{n} \frac{\nabla_i^2}{2M_n}$ الطاقة الحركية للأنوية.

$V_{n-n} = \sum_{\alpha\neq\beta} \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{2}\left(\frac{Z_\alpha\, Z_\beta\, e^2}{|R_\alpha - R_\beta|}\right)$ طاقة التفاعل نواة-نواة.

$V_{e-n} = -\sum_{i,\alpha} \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{Z_\alpha\, e^2}{|r_i - R_\alpha|}$ طاقة التفاعل إلكترون-نواة.

$V_{e-e} = \sum_{i,i\neq j} \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{2}\frac{e^2}{|r_i - r_j|}$ طاقة التفاعل إلكترون-إلكترون .

i و j معاملات خاصة بالإلكترونات.

α و β معاملات خاصة بالأنوية .

m_e و M_n كتل الإلكترونات والأنوية على التوالي .

z_α, z_β الأعداد الذرية للأنوية α و β على التوالي.

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

$|r_i - R_\alpha|$: المسافة بين الإلكترونi و النواة α .

$|r_i - r_j|$: المسافة بين الإلكترونين i و j .

$\nabla_q^2 = \frac{\partial^2}{\partial x_q^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_q^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_q^2}$ مؤثر لابلاس .

الهاميلتون والدالة الموجية لنظام يعتمد على إحداثيات الأنوية والإلكترونات. حل المعادلة (II-1) الذي يتطلب فصل الإحداثيات، يتم في إطار غير النسبية وتقريب بورن أوبنهايمر [2] .

II -3 - تقريب بورن أوبنهايمر:

يستند هذا التقريب على حقيقة أن كتلة النواة أكبر بكثير من كتلة الإلكترونات (حوالي1800 مرة) وبالتالي سرعتها أقل بكثير من سرعة الإلكترونات، وبهذا تكون النواة ساكنة مقارنة بالإلكترونات أي أن الطاقة الحركية معدومة أمام حركة الإلكترونات وطاقة التفاعل بين الأنوية ثابتة [2، 3].

ويصبح الهاميلتوني الكلي بالصيغة التالية:

$$H_{Tot} = \mathrm{H_e} + V_{n-n} \qquad (3\text{-II})$$

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{e-n} \qquad (4\text{-II})$$

ويسمى $\mathrm{H_e}$ بهاميلتوني الإلكترونات.

$$H_e = -\hbar^2 \sum_{i=1}^{N} \frac{\nabla_i^2}{2m_e} - \sum_{i,\alpha} \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{Z_\alpha\, e^2}{|r_i - R_\alpha|}\right) + \sum_{i,i\neq j} \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{1}{2}\left(\frac{e^2}{|r_i - r_j|}\right) \qquad (5\text{-II})$$

II -4- تقريب هارتري :

افترض هارتري أن كل الكترون يتحرك بشكل مستقل في حقل متوسط متولد عن الأنوية وباقي الإلكترونات الأخرى وبهذا تحل مشكلة دراسة عدد كبير من الإلكترونات إلى إلكترون وحيد ويكتب المؤثر الهاميلتوني للجملة كالتالي [4، 5]:

$$H = \sum_{i=1}^{N} H_i \qquad (6\text{-II})$$

حيث:

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + U_i(r_i) + V_i(r_i) \qquad (7\text{-II})$$

H_i يمثل هاميلتوني الإلكترون i.

حيث:

$U_i(r_i) = -\sum_K \frac{Z_K e^2}{4\pi\varepsilon_0 |r_K - R_K^0|}$: تمثل الطاقة الكامنة للإلكترون i في حقل الأنوية K .

R_K^0 يمثل موضع الأنوية.

$V_i(r_i) = \frac{1}{2}\sum_j \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 |r_i - r_j|}$: الكمون الفعال لهارتري.

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

$$\Psi(r_1, r_2 \dots \dots) = \prod_{i=1}^{N} \Psi_i(r_i) \qquad (8\text{-II})$$

وتكتب الطاقة الكلية للجملة كمجموع الطاقات الموافقة لكل حالة إلكترونية:

$$E = \sum E_i \qquad (9\text{-II})$$

II -5- تقريب هارتري -فوك:

حسن فوك تقريب هارتري وذلك بإدخال مبدأ السبين لنظام الإلكترونات بحيث توجد !N احتمال لوضع N الكترون على N موضع $\overrightarrow{r_1}, \overrightarrow{r_2}, \dots\dots\dots, \overrightarrow{r_N}$.

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

$$\Psi(r_1, r_2, \dots\dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) \dots\dots\dots\dots \Psi_N(r_1) \\ \Psi_1(r_N) \dots\dots\dots\dots \Psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad \dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots\dots \quad (10\text{-II})$$

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

ومن بين الصعوبات التي تصادف حساب بنية عصابات الطاقة هو تحديد الكمون داخل البلورة [6] .

II -6- نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT):

نظرية الدالة الوظيفية للكثافة هي احدى أهم الطرق التي نستطيع بواسطتها أن نحدد خصائص نظام متعدد الجسيمات (الطاقة الكلية للنظام، الكثافة الالكترونية للمدارات .....الخ)، وهي تعتمد على استخدام الكثافة الالكترونية لحساب الطاقة بدلا من الدوال الموجية، كما تعد نظرية الدالة الوظيفية للكثافة إعادة صياغة للمسألة الكمومية وتحويلها من مسألة نظام متعدد الجسيمات إلى مسألة أحادية الجسيمة [7].

II -1-6- نظرية توماس- فيرمي:

نشأت نظرية الدالة الوظيفية للكثافة انطلاقا من نموذج توماس وفيرمي.

في سنة 1927م صاغ توماس وفيرمي عبارة الطاقة الكلية لغاز الإلكترونات اللامتجانسة كدالة لكثافة الإلكترونات المعروفة لغاز متجانس، وذلك بإجراء عدة تقسيمات عنصرية على منطقة بريلوان، حيث أنه عند آخر تقسيم تعتبر الكثافة الإلكترونية ثابتة في كل منطقة من مناطق بريلوان المقسمة [8].

إذن تكتب الطاقة الكلية E للنظام على الشكل:

$$E = \int \varepsilon_i[\rho(r)]\, dr \quad (11\text{-II})$$

حيث ε_i هي طاقة النظام عند الموضع r و$\rho(r)$ هي الكثافة الالكترونية.

تعطى كثافة غاز متجانس بـ :

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2}\left(\frac{2m_e}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} E_f^{3/2} \quad (12\text{-II})$$

حيث E_f هي طاقة فيرمي.

والطاقة الحركية لغاز متجانس هي:

$$T = \frac{3}{5}\rho E_f \quad (13\text{-II})$$

من المعادلتين (II -12) و(II -13) نجد:

$$E_f = \frac{\rho^{\frac{2}{3}}}{\frac{2m_e}{h^2}}(3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \quad (14\text{-II})$$

$$T = \frac{3}{10}\frac{\hbar^2}{m_e}(3\pi^2)^{2/3}\rho^{5/3} \quad (15\text{-II})$$

الطاقة الحركية لتوماس – فيرمي هي:

$$T_{TF} = \int T dr \Rightarrow T_{TF} = \frac{3}{10}\frac{\hbar^2}{m_e}(3\pi^2)^{2/3}\int \rho^{5/3} dr \quad (16\text{-II})$$

نظرية توماس فيرمي هي تقريب موضعي لكثافة الإلكترونات لا يأخذ بعين الاعتبار ارتباط الإلكترونات إذا في تقريب توماس –فيرمي تأخذ الطاقة الكلية لنظام الالكترونات الشكل التالي:

$$E_{TF} = \frac{3}{10}\frac{\hbar^2}{m_e}(3\pi^2)^{2/3}\int \rho^{5/3}\,dr + \int V(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2}\int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|}drdr' \qquad (17\text{-II})$$

II -2-6- نظريتا هوهنبارغ-كوهن:

ولدت نظرية الكثافة الوظيفية في عام 1964م عند ظهور ورقة بحثية تاريخية **لهوهنبارغ وكوهن** في مجلة Physical Review. تمثل النظريتان المثبتتان الركائز الأساسية التي بنيت عليها كل نظريات الدالة الوظيفية الحالية. تستعمل هاتان النظريتان في نظام مكون من جسيمات متفاعلة.

النظرية الأولى:

تعتمد هذه النظرية على أن الطاقة الكلية لنظام الإلكترونات المتفاعلة في كمون خارجي هو دالية وحيدة لكثافة الإلكترونات وبمعرفة هذه الأخيرة تتحدد جميع خصائص النظام:

$$\mathrm{E} = \mathrm{E}(\rho) \qquad (18\text{-II})$$

$$\mathrm{E}(\rho) = \mathrm{T}(\rho) + V_{ee}(\rho) + \int \rho(r)V_{ext}(r)dr \; = F(\rho) + \int \rho(r)V_{ext}(r)dr \qquad (19\text{-II})$$

حيث:

$\int \rho(r)V(r)dr$: يمثل تفاعل إلكترون-نواة.

$F(\rho)$: دالة شاملة للكثافة الإلكترونية.

$\mathrm{T}(\rho)$: الطاقة الحركية للنظام الإلكتروني.

$V_{ee}(\rho)$: طاقة التفاعل الكترون-الكترون.

V_{ext} : الكمون الخارجي.

النظرية الثانية:

تنص هذه النظرية على أن الكثافة الإلكترونية للحالة الأساسية للجسيمات توافق الحد الأدنى للطاقة وتكتب كالتالي:

$$E_{\rho fond}(r) = \min E(\rho) \qquad (20\text{-II})$$

$$E(\rho) = \langle\Psi|H|\Psi\rangle = \langle\Psi|T+V|\Psi\rangle \qquad (21\text{-II})$$

حيث V و T هما كمون التفاعل والطاقة الحركية على الترتيب.

II -3-6- معادلة كوهن – شام:

تصف معادلة **كوهن- شام** سلوك الإلكترونات غير المتفاعلة ضمن كمون خارجي **فعال** ناشئ عن جميع الأنوية والإلكترونات، ويكون لديها نفس الكثافة الإلكترونية لجملة الالكترونات المتفاعلة ضمن الكمون **الحقيقي** مع استخدام مبدأ استبعاد باولي وتعطى طاقة كوهن –شام كالتالي [9]:

$$E_{KS} = F(\rho) + \int \rho(r)V_{ext}(r)dr = T_S(\rho) + E_H(\rho) + E_{XC}(\rho) + \int \rho(r)V_{ext}(r)dr \qquad (22\text{-II})$$

$$T_S = \sum_{i=1}^{N_e}\left\langle \Psi_i\left|\frac{-\hbar^2}{2M}\nabla_i^2\right|\Psi_i\right\rangle \qquad (23\text{-II})$$

$$E_H = \frac{e^2}{2}\int d^3r\,\frac{\rho(r)\rho(r\prime)}{|r-r\prime|} \qquad (24\text{-II})$$

حيث تعطى طاقة التبادل - ارتباط بـــ:

$$E_{XC}(\rho) = [T(\rho) - T_S(\rho)] + [V_{ee}(\rho) - E_H(\rho)] \quad (25\text{-II})$$

$$\frac{\delta E_{XS}}{\delta \Psi_i^*(r)} = \frac{\delta T_S}{\delta \Psi_i^*(r)} + \left[\frac{\delta E_H}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(r)}\right] \frac{\delta \rho(r)}{\delta \Psi_i^*(r)} \quad (26\text{-II})$$

النظام الفعال للإلكترونات غير المتفاعلة في كمون فعال الذي هو كمون النظام الحقيقي يعطى :

$$V_{eff} = V_H + V_{XC} + V_{ext} \quad (27\text{-II})$$

$$V_{eff} = \frac{\delta E_H}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(r)} \quad (28\text{-II})$$

$V_{XC} = \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(r)}$: كمون التبادل - ارتباط.

E_{XC} : طاقة التبادل - ارتباط.

T_S : الطاقة الحركية للإلكترونات المستقلة.

E_H : طاقة هارتري وهي أيضا طاقة تأثير إلكترون - إلكترون.

II -7 - وظائف التبادل-ارتباط:

جعل تطور معادلات كوهن وشام من الممكن تسليط الضوء على حقيقة أن الوظيفة الوحيدة للكثافة التي لا تزال غير معروفة هي وظيفة التبادل-ارتباط $E_{xc}(\rho)$. وبالتالي، لحل معادلا ت كوهن - شام، تم النظر في العديد من وظائف التبادل –ارتباط.

تنقسم التأثيرات الناتجة عن التفاعلات بين الالكترونات إلى ثلاث فئات: التبادل، الارتباط الديناميكي والارتباط غير الديناميكي.

وينتج تأثير التبادل عن عدم تناظر دالة الموجة الكلية وهو يتوافق مع مبدأ بأولي، الذي ينص على أنه لا يمكن لإلكترونين لهما نفس السبين أن يحتلا نفس الحالة الكمومية. هذا التأثير مستقل عن شحنة الالكترون ويأخذ في الاعتبار نظرية هارتري-فوك.

تأثير الارتباط يتوافق بشكل أساسي مع تأثيرات الارتباط للإلكترونات الأساسية. على عكس تأثير التبادل، فإن هذا التأثير يرجع إلى شحنة الإلكترون ولكنه مستقل عن الدوران. يتم تجاهل هذا التأثير من قبل نظرية هارتري - فوك.

يأتي التأثير الثالث من حقيقة أن وظائف الموجة الالكترونية يتم صياغتها من بالنسبة للجسيمات المستقلة. يتعلق الأمر"بتصحيح التفاعل الذاتي" والذي يجب أن يؤدي إلى العد الصحيح لعدد أزواج الإلكترونات.

يجب أن تأخذ وظيفة التبادل-ارتباط في الاعتبار، بالإضافة إلى ما قيل، الفرق في الطاقة الحركية بين النظام الوهمي غير التفاعلي والنظام الحقيقي [10].

II -7-1- تقريب كثافة الموضع (LDA):

في هذا التقريب يفترض أن الكثافة المحلية للنظام غير المتجانس تساوي كثافة غاز الإلكترونات المتجانس وتكتب طاقة التبادل –ارتباط بالمعادلة التالية:

$$E_{XC}^{LDA}(\rho) = \int \varepsilon_{XC}(\rho(r))\, \rho(r) d^3r \quad (29\text{-II})$$

مع العلم أن طاقة تبادل –ارتباط تنقسم إلى قسمين [9]:

$$\varepsilon_{XC}(\rho) = \varepsilon_X(\rho) + \varepsilon_C(\rho) \quad (30\text{-II})$$

$\varepsilon_X(\rho)$: مساهمة الارتباط.

$\varepsilon_C(\rho)$: مساهمة التبادل.

II -7-2- تقريب التدرج المعمم GGA:

هو تصحيح لتقريب كثافة الموضع، بحيث تكون تغيرات كثافة الإلكترونات عبر تدرج الكثافة الإلكترونية وبهذا تصبح وظيفة تبادل –ارتباط لا تتعلق فقط بالكثافة الإلكترونية الموضعية بل تتعلق بتدرج الكثافة الإلكترونية و تكتب عبارة الطاقة بالشكل التالي [11،12] :

$$E_{XC}^{GGA}(\rho,\nabla\rho) = \int \varepsilon_{XC}((\rho),\nabla\rho(r))dr \qquad (31\text{-II})$$

II -7-3- تقريب كثافة الموضع للسبين LSDA:

هو تعميم لتقريب كثافة الموضع (LDA) ، ويسمح بحل بعض المشاكل المتعلقة بكثافة الموضع، خاصة علاج النظم الخاضعة لحقل مغناطيسي، بحيث تكون عبارة طاقة تبادل –ارتباط بالشكل التالي [2]:

$$E_{XC}^{LSD}[\rho_{\alpha}^{\uparrow},\rho_{\beta}^{\downarrow}] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{XC}(\rho_{\alpha}^{\uparrow}(\vec{r}),\rho_{\beta}^{\downarrow}(\vec{r}))\,d\vec{r} \qquad (32\text{-II})$$

II -8 - الوظائف والدوال الهجينة:

إن الجيل الثالث من الوظائف هو الوظائف الهجينة التي تعتمد على شكل الاتصال الاديباتيكي، وتقوم على استخدام كلي أو جزئي لتبادل هارتري – فوك في شكلية كوهن وشام.

اعتمد Becke هذا النهج في تعريف وظيفة جديدة مع المعاملات التي يمكن تحديدها عن طريق تحسين طاقات الانحلال المرصودة، وإمكانات التأين، والارتباطات البروتونية والطاقات الذرية الإجمالية لعدد من الجزيئات الصغيرة، ووظيفة الطاقة الناتجة هي:

$$E_{XC} = E_{XC}^{\mathrm{LDA}} + 0.2\left(E_{X}^{\mathrm{Fock}} - E_{X}^{\mathrm{LDA}}\right) + 0.72\Delta E_{X}^{\mathrm{B88}} + 0.81\Delta E_{C}^{\mathrm{PW91}} \qquad (33\text{-II})$$

و يستخدم $\Delta E_{X}^{\mathrm{B88}}, \Delta E_{C}^{\mathrm{PW91}}$ في تصحيحات GGA على نطاق واسع.

ويتم استخدام الوظائف والدوال الهجينة في التطبيقات الكيميائية منها وظيفة B3LYP كما أنه يوجد وظائف أخرى ولكنها الأكثر استعمالا[9].

II-9- اختيار القاعدة:

اختيار القاعدة أمر أساسي. والواقع أنها تؤثر على دقة النتائج وأوقات الحساب المطلوبة. يمكننا تمييز نوعين من القواعد المدارية الذرية المستخدمة في حساب ab initio:

- مدارات سلاتر (STO) .
- المدرات الغوصية (GTO).

II-9-1- وظائف سلاتر STO :

تكتب وظائف سلاتر بشكل عام كما يلي:

$$\chi_{n',l,m}^{S}(r,\theta,\varphi) = N.r^{n-1}.e^{-\xi}.Y(\theta,\varphi) \qquad (34\text{-II})$$

l, n' و m هي الأعداد الكمية : أساسية، ثانوية ، ومغناطيسية . r, θ, φ هي الإحداثيات الكروية التي تحدد موضع الإلكترون ،$Y(\theta,\varphi)$ هي التوافقيات الكروية و ξ أس سلاتر، يعطى بواسطة:

$$\xi = \frac{Z'}{n'a_0} \qquad (35\text{-II})$$

N يمثل عامل التسوية، ويعطى بـ:

$$N = \frac{(2\xi)^{n'+\frac{1}{2}}}{\sqrt{2n'!}} \qquad (36\text{-II})$$

قواعد سلاتر أكثر سهولة للاستخدام في الحسابات الرقمية. يتم حل معظم الصعوبات باستخدام تركيبات خطية من وظائف سلاتر بوصفها وظيفة قاعدة ذرية، والتي تسمح بتمثيل دقيق للمدارات الذرية لهارتري – فوك – روثان. هناك عدة أنواع من قواعد STO :

- قاعدة أحادية زيتا (SZ) ، التي يتم فيها وصف كل مدار هارتري - فوك بوظيفة واحدة.
- قاعدة ثنائية زيتا(DZ)، ثلاثي زيتا (TZ)، عندما يتم تمثيل مدارات التكافؤ بواسطة وظيفتين أو ثلاث من وظائف STO .

II -2-9- وظائف غوصية GTO :

اقترحت الوظائف الغوصية من قبل (Boys) وتكتب على الشكل:

$$\chi_{ijk}^{G}(X,Y,Z) = N.X^{i}.Y^{j}.Z^{k}\ \exp(-\alpha r^{2}) \qquad (37\text{-II})$$

حيث :i ,j و k هي أعداد صحيحة تحاكي الأعداد الكمية 'n ، l و m .

مجموع i+j+k =l يحدد التماثل في الوظائف الغوصية.

إذا كان l=0 (i+j+k=0)، غوصية ذات التماثل S.

إذا كان l=1 (i+j+k=1) غوصية ذات التماثل p.

α هو ثابت يحدد التمديد الشعاعي للوظيفة.

N عامل التسوية.

استخدام هذا النوع من الأساس يبسط حساب التكامل الإلكتروني الحيوي [13].

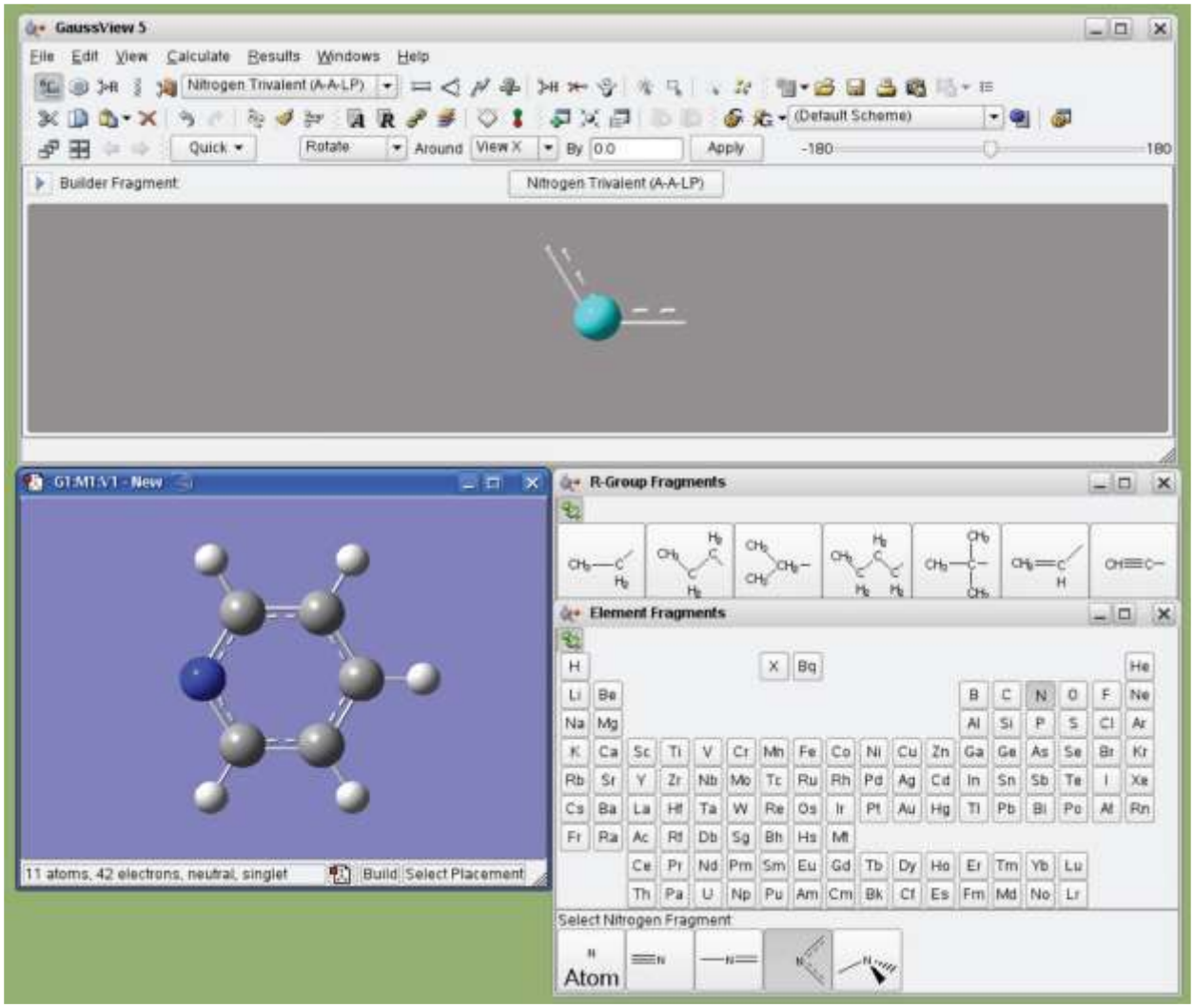
II- 10- برنامج غوص فيـــو(Gauss View):

هو واجهة مستخدم رسومية مصممة للمساعدة على إعداد المدخلات لتقديمها إلى برنامج **غوصيون** ودراسة النتائج المحسوبة، وله عدة مزايا:

أولا: يتيح برنامج غوص فيو إمكانية الرسم بسرعة حتى في الجزيئات الكبيرة جدا، ثم تدوير هذه الجزيئات وتكبيرها، يمكنه أيضا استيراد ملفات الجزيئات القياسية مثل ملفات PDF [14] .

ثانيا: يسهل غوص فيو إعداد العديد من أنواع الحسابات الغوصية، فيجعل إعداد المدخلات المعقدة أمرا سهلا لكل أنواع المهام الروتينية والأساليب المتقدمة مثل ONIOM وSTQN وحسابات CASSCF وحسابات شروط الحدود الدورية (PBC) وغيرها الكثير.

وتتكون واجهة غوص فيو الرئيسية من عدة نوافذ كما هو موضح في الشكل (II-1):



الشكل (II-1) : واجهة غوص فيو [14].

في الشكل (II-1) نلاحظ العديد من ميزات غوص فيو. ففي الجزء العلوي، نرى لوحة التحكم الرئيسية، التي تحتوي على شريط القائمة، ومجموعة متنوعة من أشرطة الأدوات، ونافذة الجزء الحالي. أسفل هذا، على اليمين، توجد الألواح المستخدمة لتحديد المجموعات الوظيفية والذرات الفردية للإضافة إلى الجزيء. في أسفل اليسار توجد نافذة عرض نشطة تحتوي على الجزيء الذي يتم بناؤه [14].

II -11 - برنامج غوصيون 09 (Gaussian 09):

برنامج غوصيون09 (Gaussian 09) هو برنامج كمبيوتر يستخدمه الكيميائيون، الفيزيائيون وعلماء آخرون. يستخدم هذا البرنامج القوانين الأساسية لميكانيكا الكم للتنبؤ بالطاقات والهياكل الجزيئية والبيانات الطيفية (الرنين النووي المغناطيسي، الأشعة تحت الحمراء، الأشعة فوق البنفسجية، وما إلى ذلك) وحسابات متطورة كثيرة.

تم إصداره في عام 1970م من قبل جون بوبل " John Pople " ومجموعته البحثية في جامعة كارنيجي ميلون Carnegie-Mellon باسم Gaussian 70. ويتم تحديثه باستمرار منذ ذلك الحين. وهو مرخص لمجموعة واسعة من أنظمة الكمبيوتر.

صدر غوصيون09 في يونيو 2009م وهو يوفر إمكانيات متطورة لنمذجة الهياكل الإلكترونية[14].

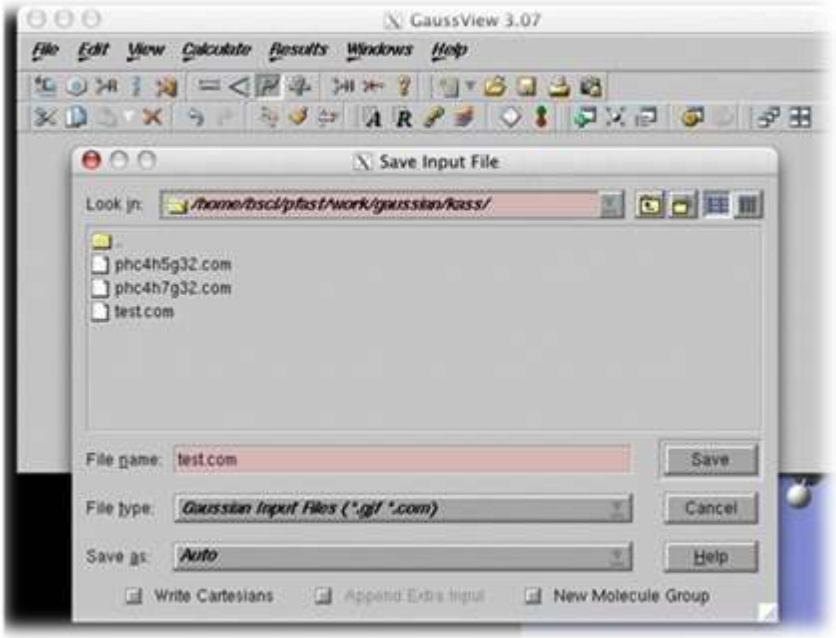
ولقد استخدمنا خلال هذا العمل من أجل كل الحسابات الوظيفةB3YLP والقاعدة 3-21G .
B3YLP هي الدالة الهجينة الأكثر استعمالا في السنوات الأخيرة لأنها أعطت نتائج جيدة، و هي تصف طاقة الالكترونات في الحالة الأساسية أي الالكترونات في حالة الارتباط القوي والتي تعطي الكمون الفعال لهذه الالكترونات المترابطة [15].

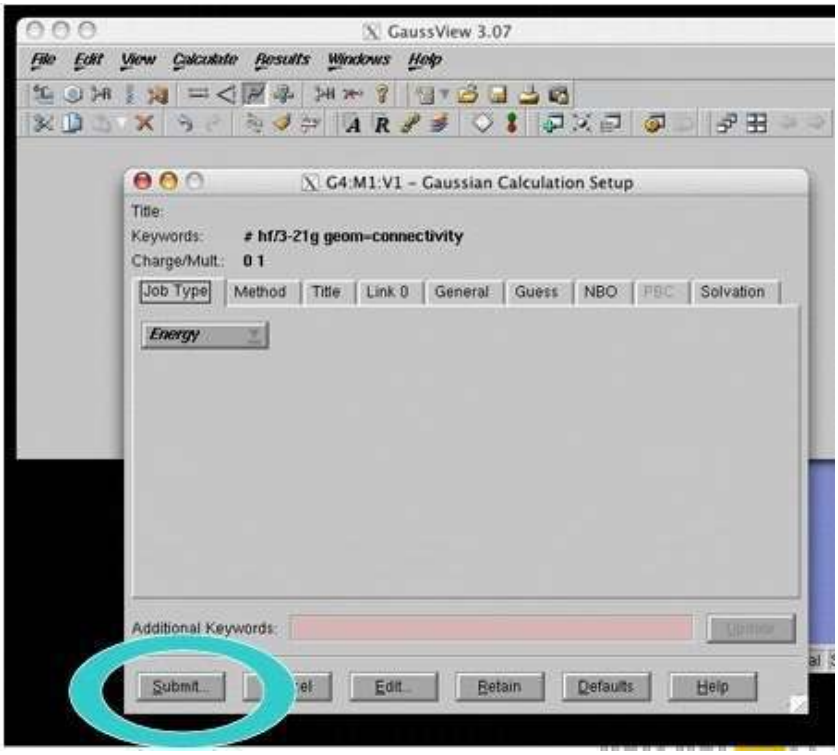
<u>الخطوات المتبعة للعمل ببرنامج غوصيون عن طريق برنامج غوص فيو:</u>

- نفتح برنامج غوص فيو فيظهر لنا شريط القائمة.
- نضغط على أيقونة « Calculate » داخل شريط القائمة الرئيسية لـ غوص فيو . يتم اختيار« Gaussian» .
- تحت Job Type، يمكن اختيار من القائمة: (Energy) لحساب طاقة التشكل، أو (Optimization) والتي تقوم بتحسين شكل الجزيء أو (Opt+Freq) للحصول على بيانات عن تحسين الهندسة و ترددات أنماط الاهتزاز المختلفة.

● تحت Method، يمكن تحديد نوع الحسابات المتعلقة بـ Gaussian، مع طريقة Hartree-Fock أو DFT ومختلف مجموعات Basis .
و يمكن أيضا تحديد Charge و Spin للجزيء .

- بعد تحديد Job Type و Method ، نحفظ الملف و ننقر على Submit [16،17] .





II - 12- محدودية وآفاق نظرية الدالة الوظيفية للكثافة:

إن نظرية الدالة الوظيفية للكثافة هي إحدى الطرق المستعملة في الفيزياء والكيمياء النظريتين وبواسطتها نستطيع أن نحدد خصائص نظام متعدد الجسيمات، وقد استخدمت بكثرة في السنوات الأخيرة وأعطت نتائج جيدة على الأنظمة.

وعلى الرغم من التحسينات المستمرة إلا أنها لا تزال تعاني من عدة عيوب منها وصف التفاعلات بين الجزيئات وخاصة القوى الضعيفة (فان دير فالس)، حساب الفجوة في أشباه الموصلات وغيرها.

وقد تحل هذه العيوب بإحداث تعديلات عليها وذلك بتطويرها الدائم[18] .

خاتمة:

تم التعرف في هذا الفصل على الطرق والتقريبات التي ساهمت في دراسة خصائص الأنظمة الفيزيائية المعقدة ومنها تقريب بورن أوبنهايمر، تقريب هارتري وغيرها كما تم التعرف على نظرية الدالة الوظيفية للكثافة والتي تهدف إلى إيجاد الكثير من الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد من خلال معرفة بنيتها الالكترونية.

قائمة مراجع الفصل الثاني:

[1] زنات حليمة، "دراسة الخصائص البنيوية والالكترونية لمركب ذو أهمية في البصريات غير الخطية"، ماستر أكاديمي، جامعة محمد بوضياف – المسيلة، الجزائر، ص.3 ،(2017).

[2] W. Koch, M. C. Holthausen "A Chemist's Guide to Density Functional Theory ".Wiley-VCH Verlag GmbH, p.3-74, (2001).

[3] D. S .Sholl, J. A. Steckel, " Density Functional Theory", John Wiley and sons, p. 8 (2009).

[4] R. Eisberg, R. Resnick "Quantum Physics Of Atoms , Molecules, Solides Nuclei , And Particles ", John Wiley and sons, p. 319-320 (1923).

[5] D.R. Hartree , Proc. Cambridge philos .Soc.24, 89 (1928).

[6] V.FOCK , Z.Phys.61 ,126 (1930).

[7] M.H.Cohen, D.Frydel, K.Bruke and E.Engel, J.Chem .Phys. 113, p.2990 (2000).

[8] بري السعدي ،" مساهمة في دراسة الخصائص الفيزيائية لـ (X=Au ,Ag, Cu) X_2GdIn "، أطروحة لنيل شهادة دكتوراه، جامعة سطيف1،الجزائرص.10-11 (2013).

[9] N. M. Harrison , An Introduction to Density Functional Theory , Department of Chemistry , Imperial College of Science Technology and Medicine , London and CLRC ,SW7 2AY.

[10] A. Benmakhlouf, "Simulation des propriétés optiques, électroniques, magnétiques et structurales des matériaux semi-conducteurs et/ou métalliques, thèse de doctorat, Université A.MIRA Bejaia (2017).

[11] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Physical Review Later, 77, 18, (1996).

[12] A. Aaeid, "Etude ab initio des propriétés structurales, élastiques et thermodynamiques de la calcite et witherite sous hautes pressions", Thèse de doctorat, Université de Lille1, France (2010).

[13] O. BRIHI , "Etude structurale crystalline et spectroscopique des produits benzéniques méthylés et halogène-méthyles, diaminomesitylene-dibromethylaniline ", thèse de doctorat, université des frères Mentouri Constantine" , Algerie (2017).

[14] http://www.chemistry4.me/Gaussian/G09W/help/title.htm.

[15]https://www.yumpu.com/en/document/view/51477183/working-with-gaussian-at-cesca.

[16] https://www.yumpu.com/en/document/read/26313065/introduction-to-gaussview-and-gaussian.

[17] https://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download? doi=10.1.1.644.342& rep=rep1&type=pdf.

[18] H. Eschrig, The Fundamentals of Density Functional Theory, Institute for Solid State and Materials Research Dresden et University of Technology, Dresden, August 2003.

الفصل الثالث:

الدراسة النظرية بواسطة نظرية الدالة الوظيفية للكثافة DFT لمركب $CaFeO_{2.5}$

III -1 - مقـدمة:

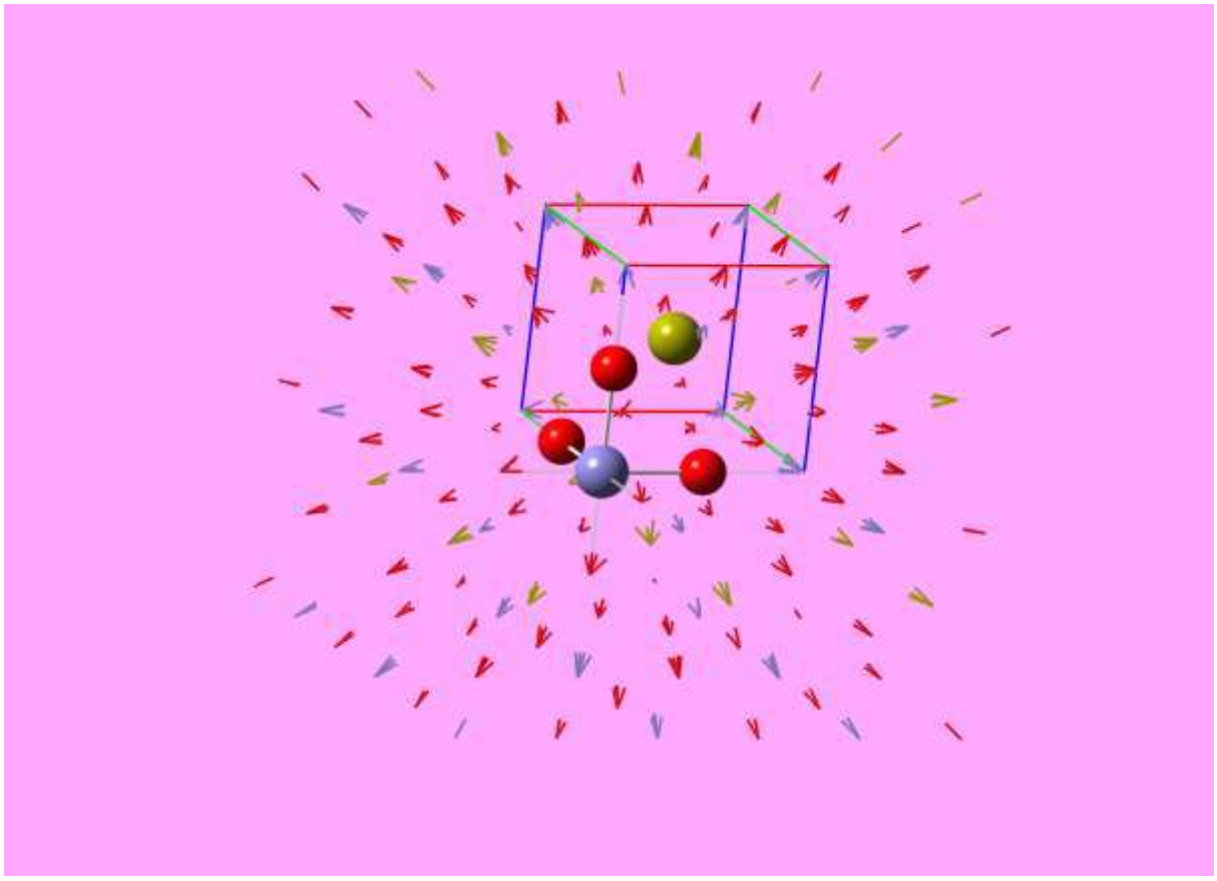
في هذا الفصل سنقوم بعرض وتحليل نتائج الحساب النظري لبعض الخصائص الهندسية والمطيافية لمركب $CaFeO_{2.5}$، باستخدام نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT).

من أجل اجراء هذه الحسابات استخدمنا سلسلة برامج غوصيون 09 (Gaussian 09) مع اختيار الوظيفة B3LYP مع القاعدة 3-21G اللتان أثبتتا نجاعتهما في دراسة مركبات البيروفسكيت وأعطت نتائج متوافقة مع النتائج التجريبية.

III -2 - إيجاد تشكل مركب $CaFeO_{2.5}$ باستعمال نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT):

لإيجاد تشكل المركب قمنا باستخدام برنامجي غوص فيو (Gauss View) وغوصيون 09.

لقد استخدمنا ملف المعلومات البلورية من نوع cif. المتحصل عليه من تجربة انعراج الأشعة السينية. بعد فتحه باستخدام الواجهة الرسومية غوص فيو تحصلنا على الشكل (III-1).



الشكل (III-1): الذرات المشكلة للطراز في مركب $CaFeO_{2.5}$ المرسومة بواسطة غوص فيو.

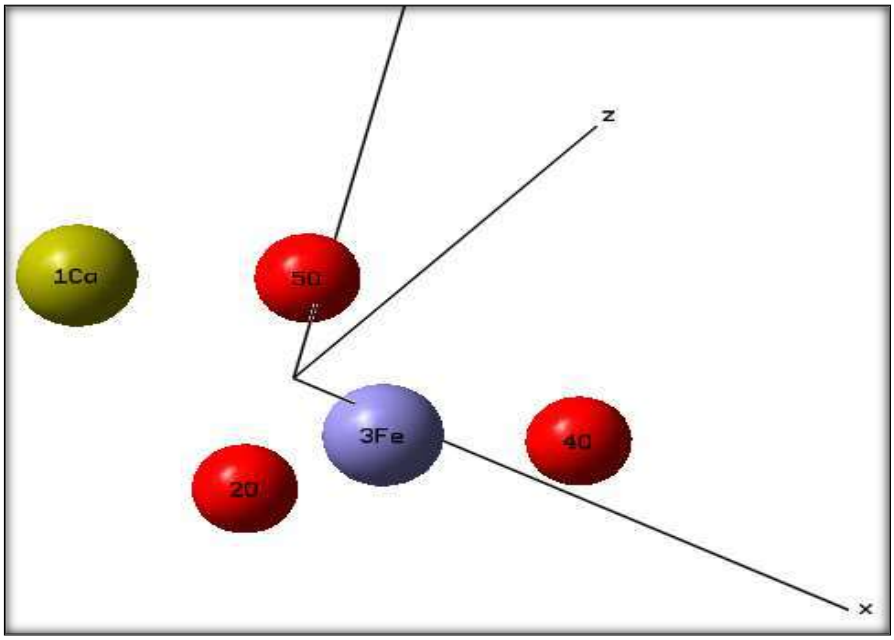
انطلاقا من الواجهة الرسومية غوص فيو قمنا باختيار نظرية الدالة الوظيفية للكثافة مع الوظيفة B3LYP والقاعدة3-21G ، فوجدنا قيمة الطاقة الدنيا للتشكل E= - 2156.34938433ua وعزم ثنائي القطب

μ=7.2843 debye أما الزمرة النقطية المحسوبة لهذا المركب فهيC1.

بعد ذلك قمنا بحساب التشكل للمركب $CaFeO_{2.5}$ باستخدام نفس الوظيفة والقاعدة.

III -3- وصف تشكل المركب المحسوب نظريا بواسطة الوظيفة B3LYP والقاعدة 3-21G:

التحسين الهندسي لتشكل ذرات الطراز لمركب $CaFeO_{2.5}$ موضح في الشكل (2-III).



الشكل (2-III): التحسين الهندسي لمركب $CaFeO_{2.5}$ المحسوب بواسطة نظرية الـ DFT باستخدام الوظيفة B3LYP والقاعدة 3-21G.

لقد مكنتنا هذه الدراسة النظرية من الحصول على نتائج دقيقة للمسافات بين الذرات وهي ملخصة في الجدول(1-III)، حيث وجدنا أن المسافة بين ذرة الكالسيوم وذرات الأكسجين هي تقريبا نفسها بالنسبة لذرتي الأكسجين القريبتين وتقدر بـ 2.3646 Å و 2.3656 Å أما بالنسبة لذرة الأكسجين البعيدة فتقدر بـ 4.2466 Å أما المسافة بين ذرة الكالسيوم والحديد فهي تقدر بـ 3.0179 Å وبالنسبة للمسافة بين ذرة الحديد وذرات الأكسجين فهي متقاربة و تساوي 1.6 188 Å ، 1.6 189 Å و 1.5 744 Å وهي أصغر مسافة .

الجدول(1-III): المسافة بين ذرات مركب $CaFeO_{2.5}$ المحسوبة باستخدام الوظيفة B3LYP مع القاعدة 3-21G .

المسافة بين ذرات المركب $CaFeO_{2.5}$	المسافة المحسوبة (Å)
Ca1-O2	2.3646
Ca1-Fe3	3.0179
Ca1-O4	4.2466
Ca1-O5	2.3656
O2-Fe3	1.6188
Fe3-O4	1.5744
Fe3-O5	1.6189

أما فيما يتعلق بالزاويا (الجدول III-2)، فنلاحظ أن الزاوية بين ذرة الكالسيوم وذرتي الأوكسجين O2 وO5 هي تقريبا نفسها الزاوية بين ذرة الكالسيوم وذرتي الأوكسجين O2 وO4 وتساوي تقريبا °36.05، أما الزاوية بين ذرة الكالسيوم وذرتي الأكسجين O2 وO5 فتساوي 64.3254°، كذلك نجد أن الزاوية بين ذرة الحديد وذرتي الأكسجين O2 وO4 هي نفسها الزاوية بين ذرة الحديد والذرتين O4 وO5 وتساوي تقريبا °116.66 أما بين ذرة الحديد و الذرتينO2 وO5 فهي 102.1049°.

الجدول (III-2): قيم الزوايا بين ذرات مركب$CaFeO_{2.5}$ المحسوبة باستخدام الوظيفة B3LYP مع القاعدة 3-21G .

قيم الزوايا بين ذرات المركب $CaFeO_{2.5}$	قيمة الزاوية (°)
O2-Ca1-O4	36.048
O2-Ca1-O5	64.3254
O4-Ca1-O5	36.0537
O2-Fe3-O4	116.6689
O2-Fe3-O5	102.1049
O4-Fe3-O5	116.6526

إن الجدول (III-3) يلخص النتائج الحسابية لإحداثيات ذرات الطراز في مركب $CaFeO_{2.5}$.

الجدول (III-3): احداثيات ذرات الطراز للمركب $CaFeO_{2.5}$ المحسوبة باستخدام الوظيفة B3LYP مع القاعدة 3-21G.

رقم واسم الذرة	العدد الذري	الإحداثيات بالأنغشتروم(Å)		
		X	Y	Z
1 Ca	20	6.274014	1.840837	2.169158
2 O	8	5.504456	3.271306	0.450753
3 Fe	26	3.972051	2.749604	0.442067
4 O	8	2.853341	3.839593	0.640271
5 O	8	4.016138	1.548660	1.526752

III -4 - إيجاد أنماط الإهتزاز بواسطة نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT) لمركب $CaFeO_{2.5}$:

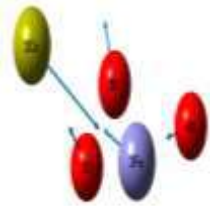
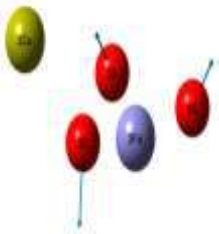
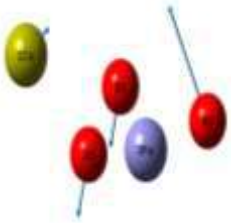
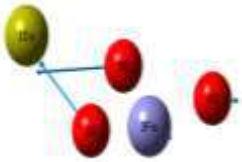
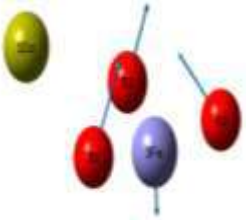
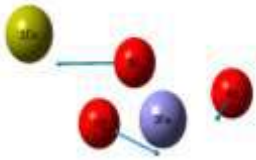
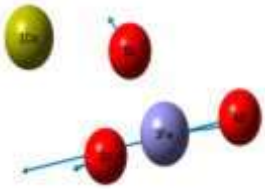
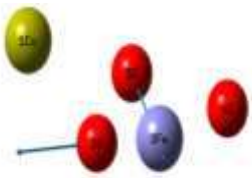
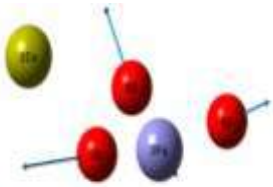
أعطى الحساب النظري باستخدام (DFT: B3LYP /3-21G) تسع أنماط اهتزاز موافقة للترددات المبينة في الجدول (III-4) ، كل الأنماط المحسوبة هي من نوع A .

الجدول (III-4): قيم ترددات الاهتزاز وشدة خطوط طيف الأشعة تحت الحمراء وطيف رامان المحسوبة باستخدام الوظيفة B3LYP مع القاعدة 3-21G .

رقم النمط	التردد(cm^{-1})	الشدة في الأشعة تحت الحمراء	الشدة في رامان
1	133.61	11.3629	19.9059
2	250.21	3.7352	1.2190
3	266.60	2.5809	76.4841
4	303.34	20.7757	10.5308
5	320.92	9.4089	6.1880
6	436.80	7.2212	57.6987
7	911.65	159.4573	140.8199
8	944.30	73.5766	36.8190
9	1093.73	142.2697	29.3008

III -4-1- تمثيل الاهتزازات الموافقة لأنماط الاهتزاز:

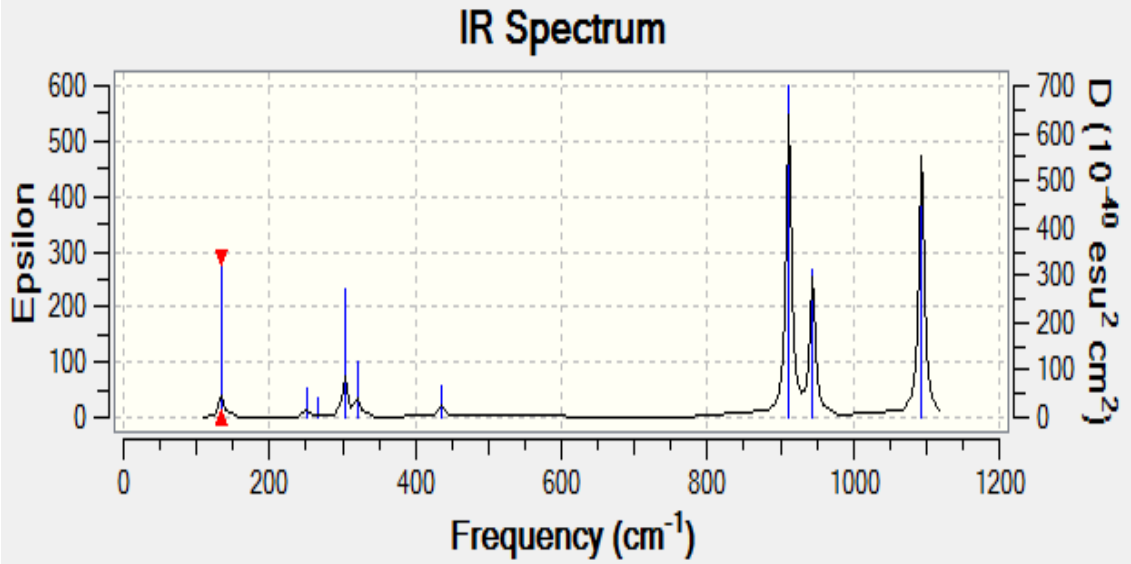
تمكنا من خلال برنامج غوص فيو من التعرف على الاهتزازات والحركات الموافقة للترددات المحسوبة وهي ممثلة في الشكل الموالي (III-3).

N°3 F=266.60 cm^{-1} 	N°2 F=250.21 cm^{-1} 	N°1 F=133.61 cm^{-1} 
N°6 F=436.80 cm^{-1} 	N°5 F=320.92 cm^{-1} 	N°4 F=303.34 cm^{-1} 
N°9 F=1093.73 cm^{-1} 	N°8 F=944.30 cm^{-1} 	N°7 F=911.65 cm^{-1} 

الشكل(III-3): تمثيل الاهتزازات الموافقة لأنماط الاهتزاز.

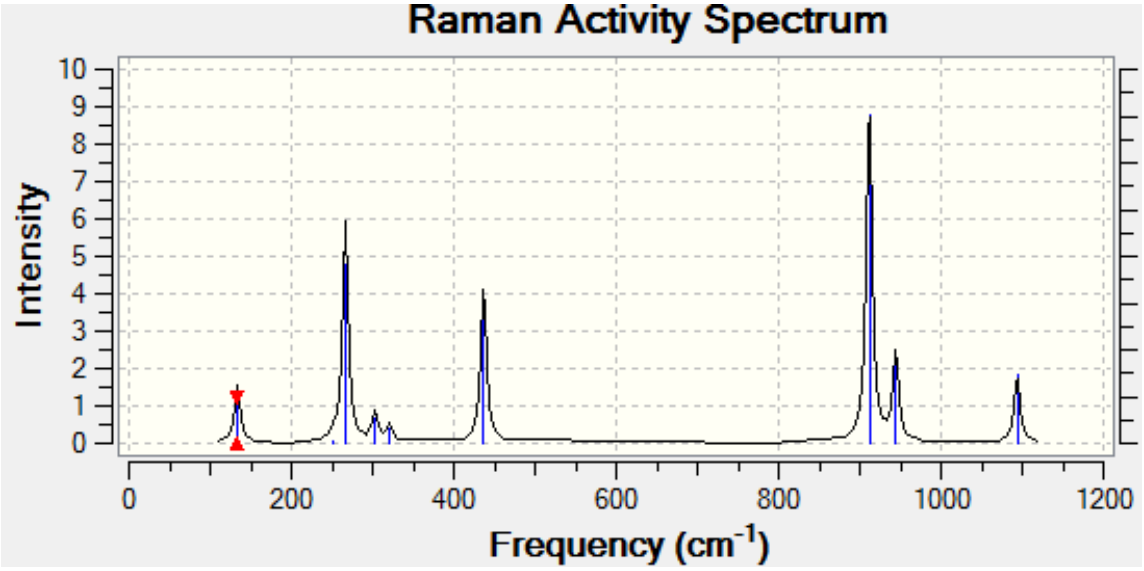
III -2-4- الأطياف النظرية المحسوبة بواسطة الـ DFT للأشعة تحت الحمراء ورامان:

تمكنا باستعمال برنامج غوصيون 09 من الحصول على الأطياف النظرية للأشعة تحت الحمراء ورامان.
يعطي الشكل (4-III) طيف الامتصاصية المحسوب نظريا باستخدام برنامج غوصيون 09 والقاعدة B3LYP/3-21G.



الشكل (4-III) : الطيف النظري للأشعة تحت الحمراء لمركب $CaFeO_{2.5}$.

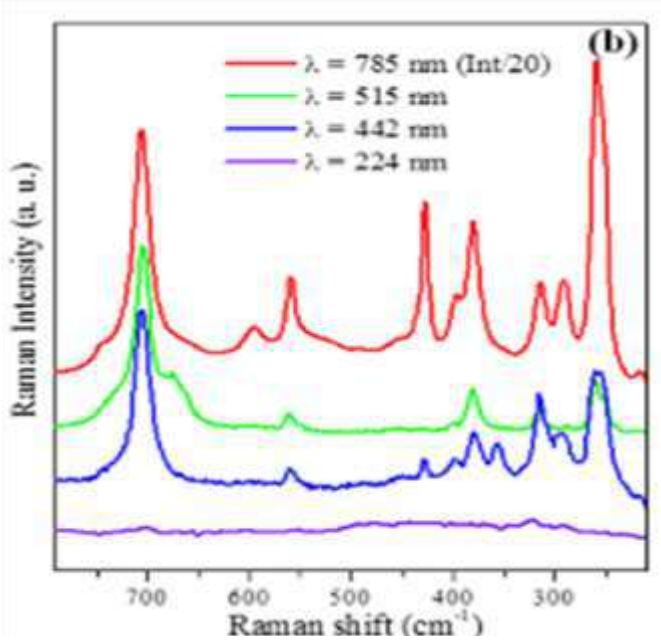
ويعطي الشكل (5-III) طيف رامان المحسوب نظريا.



الشكل (5-III) : الطيف النظري لرامان لمركب $CaFeO_{2.5}$

إن طيف الأشعة تحت الحمراء ورامان يساعدان على فهم الأنماط النشطة.

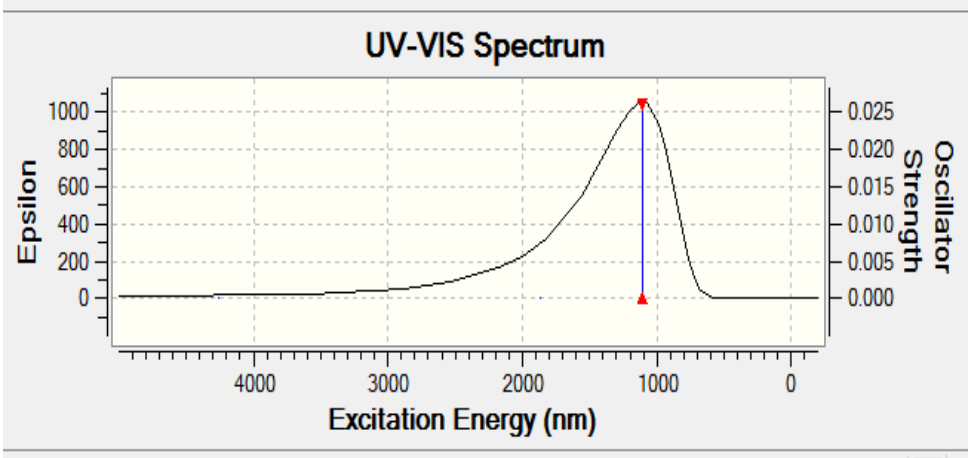
عند مقارنة هذه الأنماط المحسوبة نظريا بالأطياف التجريبية لرامان المتحصل عليها من طرف **Andrea Piovano** وزملاؤه[1] (الشكل III-5) نجد أن هناك توافقا جيدا بينها بالنسبة للأنماط المحسوبة عند $250.21\ cm^{-1}$، $303.34\ cm^{-1}$, $320.92\ cm^{-1}$, $436.80\ cm^{-1}$ بينما نلاحظ أن هناك اختلافا بالنسبة لباقي الأنماط وذلك لأن الأطياف التجريبية هي لعينات أحادية البلورة، في حين أن الحسابات التي أجريناها هي بالنسبة للطراز في البلورة.



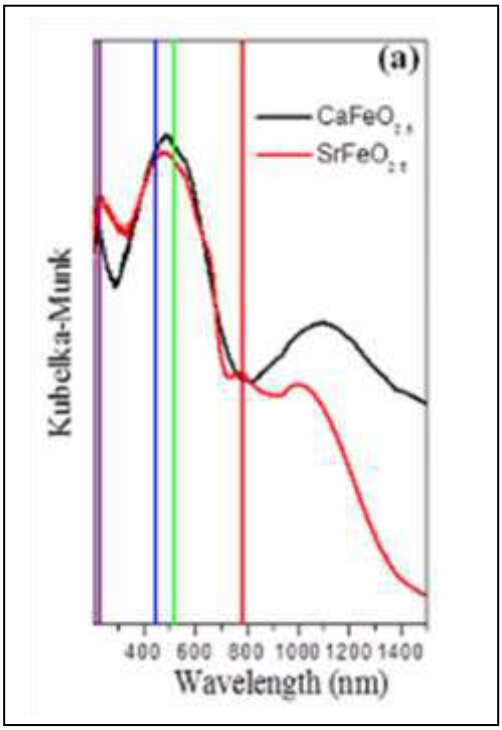
الشكل (III-6): طيف رامان التجريبي لمركب $CaFeO_{2.5}$ باستخدام خطوط اثارة ليزر مختلفة [1].

III -5 - الطيف النظري للأشعة فوق البنفسجية والمرئية UV-Visible المحسوب بواسطة الـ DFT :

لقد استخدمنا نفس القاعدة والوظيفة (3-21G / B3LYP) من أجل حساب امتصاص الأشعة المرئية وفوق البنفسجية. فتحصلنا على الطيف الموضح في الشكل (III-7). نلاحظ قمة امتصاص عند 1100 nm وهي نفس القيمة المتحصل عليها تجريبيا من طرف **Andrea Piovano** وزملاؤه (الشكل (III-8)) [1]، غير أن هناك قمة ثانية ظهرت تجريبيا عند طول الموجة 500nm ولا تظهر في الحسابات النظرية و ربما يكمن السبب في كون الحسابات التي أجريناها كانت بالنسبة للطراز فقط و ليس للبلورة ككل.



الشكل (III-7) : الطيف النظري للأشعة فوق البنفسجية و المرئية لمركب $CaFeO_{2.5}$.



الشكل (III-8): الطيف التجريبي للأشعة فوق البنفسجية والمرئية لمركبي $CaFeO_{2.5}$ و $SrFeO_{2.5}$ [1].

خاتمة:

لقد تمكنا من خلال نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT) مع الوظيفة B3LYP والقاعدة 3-21G من تحديد التشكل، حساب أنماط الاهتزاز لمركب $CaFeO_{2.5}$ ورسم الأطياف النظرية للأشعة تحت الحمراء، رامان و فوق البنفسجية والمرئية.

قائمة مراجع الفصل الثالث:

[1] A. Piovano, and al, Anisotropy in the Raman scattering of a $CaFeO_{2.5}$ single crystal and its link with oxygen ordering in Brownmillerite frameworks J. Phys. Condens, Matter 27 (2015) 225403.

الخـاتمــة العامــة

الخاتمة العامة:

نظرا لأهمية الطاقة في عصرنا قام العلماء بالبحث عن وسائل وطرق لإنتاجها، فكانت خلايا الوقود الصلب SOFC إحدى هذه الوسائل.

ومن بين المواد التي تدخل في الكتروليت هذه الخلايا مركبات البراونمليريت التي ينتمي اليها المركب $CaFeO_{2.5}$ الذي قمنا بدراسته في هذا العمل، وهو مشتق من العائلة البروفسكيتية.

لقد تطرقنا في دراستنا هذه إلى معلومات عامة حول بنية البروفسكيت حيث استهللنا الدراسة بوصف عام للبنية ثم إلى شروط استقرارها فوجدنا عاملين مهمين هما معامل التحمل وفعل يان-تيلر، كما أن لها عدة خصائص فيزيائية تتميز بها وأهمها النقل **الأيوني** وخاصة لأيونات الأكسجين.

كما قمنا بإعطاء لمحة عامة عن مركبات البراونمليريت المشتقة من مركبات البيروفسكيت والتي لها ناقلية عالية.

ولدراسة بعض خصائص هذا المركب دراسة نظرية قمنا باستخدام نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT) بالاستعانة بالوظيفة B3LYP والقاعدة 3-21G .

لقد تمكنا من إيجاد التشكل الهندسي، أنماط الاهتزاز والأطياف النظرية لكل من الأشعة تحت الحمراء، فوق البنفسجية والمرئية ورامان للمركب، وكانت النتائج على توافق حسن مع نتائج تجريبية سابقة وهذا ما يدل على فعالية حسابات الـDFT.

ان التناظر المحسوب نظريا هو C1 وهو يختلف عن ذلك الذي أعطته تجارب الأشعة السينية ونعزي سبب ذلك الى استخدامنا لعدد محدود من الذرات والذي يمثل طراز المركب.

سيكون من الجيد مواصلة هذا العمل بالقيام بتجارب الأشعة فوق البنفسجية، رامان والأشعة تحت الحمراء، وكذلك اجراء حسابات جديدة على ذرات الخلية الأولية كي نتمكن من المقارنة بشكل جيد مع نتائج الأشعة السينية.

ملخـص:

إن الهدف من هذا العمل هو القيام بدراسة نظرية لبعض الخصائص الفيزيائية لمركب البراونمليريت $CaFeO_{2.5}$، وهو من البنيات المستحدثة التي تدخل في صنع الكتروليت خلايا الوقود.

ولقد استخدمنا نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT)التي تعد من أهم الطرق المستخدمة في حل مشاكل النظام متعدد الجسيمات، كما استعنا بسلسلة البرامج غوصيون 09 مع اختيار الوظيفة B3LYP والقاعدة 3-21G .

فتحصلنا على التشكل الهندسي للمركب أي قيم الزوايا والمسافة بين الذرات، ولقد أعطت حسابات DFT تشكل جزيئي ذو تناظر من نوع C1 بسبب اختيارنا لعدد محدود من الذرات وهو ذرات الطراز.

كما قمنا بدراسة أنماط الاهتزازات الداخلية وأطياف الأشعة تحت الحمراء، رامان والأشعة فوق البنفسجية والمرئية، وبمقارنة هذه الأخيرة بالنتائج التجريبية لدراسات سابقة وجدنا أن هناك توافقا حسنا بينها.

الكلمات المفتاحية: DFT، B3LYP، 3-21G، التشكل الهندسي، أنماط الاهتزازات.

Abstract:

The aim of this work is to carry out a theoretical study of some physical properties of brownmillerite $CaFeO_{2.5}$ compound, which is one of the novel structures involved in making electrolyte fuel cells. We have used the density functional theory (DFT), which is one of the most important methods used to solve the multi-particle system problems, employing the Gaussian 09 software, with the B3LYP exchange correlation functional and 3-21G basis set.

We obtained the compound conformation, i.e. the values of angles and the distances between atoms. The DFT calculations gave a molecular symmetry of type C1 due to our selection of a limited number of atoms, which is the model atoms.

In addition, the comparison of our results of the internal vibration modes, the infrared, Raman and UV-visible spectrum obtained by DFT with the experimental results of previous studies reveal a good agreement between them.

Keywords : DFT, B3LYP, 3-21G, Conformation, vibration modes.