



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة احمد يحيى الونشريسي تيسمسيلت



كلية العلوم والتكنولوجيا
قسم علوم المادة

مذكرة التخرج من أجل نيل شهادة السنة الثانية ماستر
التخصص: نانوفيزياء

من اعداد الطالب: مقلالي عبدالقادر

الموضوع

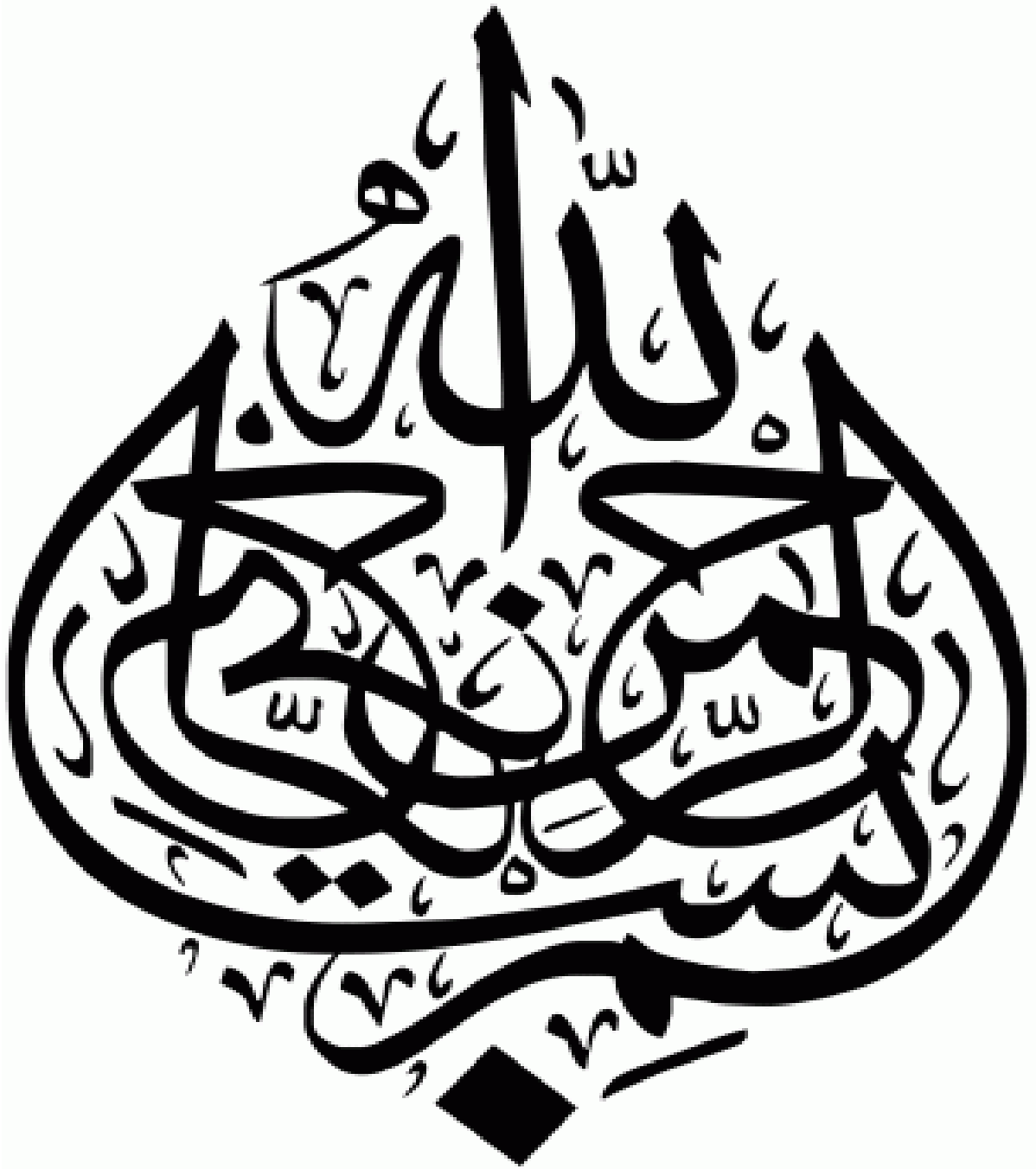
دراسة نظرية للخصائص البنيوية والالكترونية لمركب $\text{Cs}_2\text{PbBeBr}_6$
من نوع البيروفسكايت المزدوج باستخدام نظرية
دالية الكثافة

نوقشت بتاريخ: 2026/06/30

أمام اللجنة المكونة من السادة الأساتذة:

جامعة تيسمسيلت	أستاذ التعليم العالي	رئيس اللجنة	بن عالية صلاح الدين
المدرسة العليا للأساتذة ببوسعادة	أستاذ محاضر أ	المشرف	صيد مسعود
جامعة تيسمسيلت	أستاذ التعليم العالي	مساعد المشرف	مرابط مصطفى
جامعة تيسمسيلت	أستاذ محاضر ب	ممتحن	شارف وليد

السنة الجامعية: 2026/2025



الإهداء

إلى من كان لهما الفضل في مسيرتي التعليمية،
إلى والديّ العزيزين تقديرًا لتضحياتهما ودعمهما المستمر،
إلى أساتذتي الكرام الذين أناروا درب العلم والمعرفة،
إلى كل من ساندني وشجعني على إتمام هذه الدراسة،
أهدي هذا العمل المتواضع

الشكر والعرفان

الحمد لله الذي وفقني لإتمام هذا العمل.

أتقدم بخالص الشكر والتقدير إلى المشرفين الكريمين المشرف الأستاذ صيد مسعود ومساعد المشرف الأستاذ مرابط مصطفى على توجيهاتهما القيمة ومتابعتهما المستمرة طوال فترة إنجاز هذه المذكرة.

كما أتوجه بالشكر إلى أساتذة قسم الفيزياء بجامعة تيسمسيلت على ما قدموه من علم ومعرفة، وإلى كل من ساهم من قريب أو بعيد في إنجاز هذا العمل

فهرس المحتويات:

I	الإهداء
IV	الشكر والعرفان
1	المقدمة العامة
	الفصل الأول: نظرية دالية الكثافة (Density functional theory) DFT
5	1.1. المقدمة
5	2.1. معادلة شرود ينغر للبلورة
7	3.1. تقريب بورن ابنهايمر Born – Oppenheimer
7	4. I. تقريب هارترى- فوك Hartree-Fock
8	5. I. نظرية دالية الكثافة (DFT- Density Functional Theory)
9	1.5.I. نظرية Thomas-Fermi
10	2.5.I. نظرية هوهنبارغ-كوهن Hohenberg-Kohn
12	3.5.I. معادلات كوهن- شام Kohn -Sham
13	4.5.I. الكمون الفعال V_{eff}
13	5.5.I. دالية تبادل-إرتباط
14	6.I. تقريبات دالية الكثافة
14	1.6.I. تقريب كثافة الموضع Local Density Approximation (LDA)
15	2.6.I. تقريب التدرج المعمم Generalised Gradient Approximation (GGA)
15	3.6.I. تقريب التدرج المعمم (GGA- BPE) Burke-Perde-Ernzerh
16	4.6.I. تقريب بيك وجونسون
17	قائمة مراجع الفصل الأول
	الفصل الثاني : طريقة الأمواج المستوية والكمون الكامل
19	1.II. مقدمة
19	2.II. بعض النظريات المستند إليها
19	1.2.II. نظرية بلوخ Bloch
20	2.2.II. تقريب الحالة القلبية
20	3.2.II. الكمون الزائف والكمون الكامل

21	4.2.II. طريقة الأمواج المستوية
22	3.II. مبدأ طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا LAPW
23	4.II. مبدأ طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW
24	5.II. دور الطاقة الخطية E_l
24	6.II. بنية الدوال الشعاعية
24	7.II. الدوال الشعاعية اللانسيبية
26	8.II. بنية الدوال الشعاعية
27	9. II. حل معادلة Poisson
28	10.II. تحسين طريقة FP-LAPW
28	1.10.II. نوافذ الطاقة المضاعفة
29	2.10.II. النشر على المدارات الموضعية
29	11.II. برنامج WIEN2K
30	1.11.II. مميزات WIEN2K
30	2.11.II. خوارزمية WIEN2K
33	قائمة مراجع الفصل الثاني

الفصل الثالث: النتائج ومناقشتها

36	1.III. مقدمة
36	2.III. ثوابت الحساب
37	3.III. الخصائص البنيوية
40	4.III. الخصائص الإلكترونية
40	1.4.III. عصابة الطاقة
43	2.4.III. كثافة الحالات الكلية والجزئية
53	قائمة مراجع الفصل الثالث
54	الخاتمة العامة

الصفحة	عنوان الشكل	رقم الشكل
	الفصل الاول	
14	خوارزمية حل معادلة كوهن- شام	1.I
	الفصل الثاني	
21	أنواع مختلفة من الكمونات الزائفة	1.II
21	شكل كمون MT	2.II
29	نوافذ طاقة	3.II
32	بنية برنامج Wien2k	4.II
	الفصل الثالث	
38	البنية المكعبة لمركب البروفسكايت المزدوج $\text{Cs}_2\text{PbBeBr}_6$	1.III
39	منحنى تغيرات الطاقة بدلالة الحجم لمركب البروفسكايت المزدوج $\text{Cs}_2\text{PbBeBr}_6$	2.III
42	مخطط عصابة الطاقة للمواد الناقلة، أنصاف النواقل والعوازل	3.III
43	بنية عصابة الطاقة لمركب البروفسكايت المزدوج $\text{Cs}_2\text{PbBeBr}_6$ باستعمال التقريب GGA و TB-mBJ	4.III
53	كثافة الحالات الكلية والجزئية لمركب البروفسكايت المزدوج $\text{Cs}_2\text{PbBeBr}_6$ باستعمال التقريب TB-mBJ	5.III

فهرس الجداول:

الصفحة	عنوان الجدول	رقم الجدول
36	قيم ثوابت الحساب وشروطه	1.III
37	التوزيع الإلكتروني لعناصر المركب: Br و Be ،Pb ،Cs	2.III
40	نتائج ثابت الشبكة البلورية a ومعامل الإنضغاطية B والمشتقة الأولى لمعامل الإنضغاطية B'	3.III

قائمة الرموز والإختصارات:

دالة الموجة للنظام وهي تمثل دالة لإحداثيات الأنوية والإلكترونات	Ψ
الطاقة الكلية للنظام	E
هاملتون النظام	H
الطاقة الحركية للإلكترونات	T_e
الطاقة الحركية للأنوية	T_n
طاقة تفاعل إلكترون – إلكترون	V_{e-e}
طاقة تفاعل نواة – نواة	V_{n-n}
طاقة تفاعل إلكترون – نواة	V_{e-n}
معاملات خاصة بالإلكترونات	i و j
معاملات خاصة بالأنوية	α و β
كتل كل من الإلكترونات والأنوية على الترتيب	M و m
المسافة بين الإلكترونين i و j	$ \vec{r}_i - \vec{r}_j $
المسافة بين النواتين α و β	$ \vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta $
هي المسافة بين الإلكترون i والنواة α	$ \vec{r}_i - \vec{R}_\alpha $
مؤثر لابلاس	∇^2
بهملتونيان الإلكترونات	H_e
يمثل موضع الأنوية	R_k
ثابت التعامد	$\frac{1}{\sqrt{N!}}$
نظرية دالية الكثافة	DFT
طاقة فيرمي	E_f
كثافة الإلكترونات	ρ
طاقة هارثري	E_H
طاقة تبادل-ارتباط	E_{xc}
كمون تبادل-ارتباط	V_{XC}
تقريب كثافة الموضع	LDA
نصف قطر فيغنر-سيترز	r_s
مجموع طاقة تبادل وطاقة ارتباط	ε_{xc}
تقريب التدرج المعمم	GGA
الإصدار الجديد لتقريب التدرج المعمم	PBE
جزء التبادل الوظيفي لـ PBE	J^{PBE}
تقريب بيك وجونسون	TB-mbj
الكثافة الإلكترونية	$\rho_\sigma(r)$
الكثافة الحركية للإلكترون	$t_\sigma(r)$

$\frac{ \nabla\rho(r) }{\rho(r)}$	ثابت مختار يتعلق خطيا مع الجذر التربيعي	C
Becke-Roussel	كمون	$v_{x,\sigma}^{mbj}$
	حجم الخلية في وحدة النظام	V_{cell}
	شعاع الموجة المحدودة في المنطقة الأولى لبريلون	$\vec{k}$
	معامل القطاع	i
	شعاع الشبكة المباشرة	$\vec{R}$
	شعاع الشبكة المعكوسة	$\vec{G}$
	معاملات النشر	$C_{i,\vec{k}+\vec{G}}$
	نصف قطر كرة MT	r_a
	تمثل حجم خلية الوحدة	Ω
	الدالة التوافقية الكروية	Y_{lm}
	معاملات النشر	C_G
	الجزء الخاص بالكمون الكروي	$V(r)$
	تمثل الطاقة الخطية	E_l
	الخطأ الرباعي الطاقوي	$0(\epsilon - E_l)^2$
	عدد كوانتي نسبي	K
	سبين-مدار للمركبين و الإحداثية الشعاعية	X_{KV}
	المشتق الشعاعي ل g_K	g'_K
	سرعة الضوء في الفراغ	C
	سبين – مدار اللانسيبية	x_s
	دوال الموجة	e^{iGr}
	كمون المنطقة الإقحامية	V_{PM}
	الجزء الشعاعي لكثافة الشحنة	$\rho_V(r')$
	نصف قطر كرة (Muffin –tin)	R_{MT}
	المعيار الأكبر لشعاع الموجة المستعمل من أجل النشر على شكل موجة مستوية للدوال الذاتية	$K_{\max}$
	المعيار الأكبر لشعاع الموجة المستعمل من أجل النشر على شكل موجة مستوية في كثافة مملوءة	$G_{\max}$
	النقاط المعتبرة من منطقة بريليون	K_{point}
	العزم الزاوي	$L_{\max}$
	الطاقة الإجمالية كدالة للحجم V	$E(V)$
	الطاقة الكلية في حالة التوازن	E_0
	حجم توازن الشبكة الأولية	V_0

ثابت الشبكة البلورية	a
معامل الإنضغاط	β
مشتق وحدة الإنضغاط	$\dot{\beta}$
أدنى قيمة لعصابة النقل	CB_{min}
أعلى قيمة لعصابة التكافؤ	BV_{max}
قيمة فجوة الطاقة	E_g
ثابت بلانك	H
تواتر الفوتون	ω
طاقة الفوتون	$H\omega$
عناصر المصفوفة لعزوم ثنائي القطب	$ \langle kn p kn'\rangle $
الحالة الابتدائية والحالة النهائية	kn' و kn
دالة توزيع فارمي	$f(kn)$
القيمة الاساسية لتكامل كوشي	P

المقدمة العامة

يُعدّ مجال فيزياء المادة المكثفة، ولا سيما فيزياء الحالة الصلبة، من الفروع الأساسية في العلوم الفيزيائية التي تهتم بدراسة خصائص المواد وفهم طبيعتها، سواء كانت مواد ناقلة أو شبه ناقلة أو عازلة أو معدنية. وخلال العقود الأخيرة، تزايد الاهتمام العلمي بأشباه النواقل نظراً لدورها المحوري في التطور التكنولوجي الحديث، مما دفع الباحثين إلى تكثيف الجهود نحو تصميم وتطوير مواد صلبة جديدة تتميز بخصائص فيزيائية وكيميائية ملائمة لمجالات تطبيقية متعددة. وقبل اعتماد أي مادة في التطبيقات الصناعية، يصبح من الضروري التحقق من جودة خصائصها المختلفة، الأمر الذي يتطلب فهماً عميقاً لبنيتها البلورية، واستقرارها البنوي، إضافة إلى خصائصها الإلكترونية والميكانيكية والبصرية وغيرها [1].

ويعتمد اختيار المواد المناسبة بدرجة كبيرة على طبيعة التطبيق المستهدف. ففي التطبيقات الكهروضوئية والإلكترونيات الضوئية، تحظى أشباه النواقل بأهمية خاصة بسبب خصائصها الإلكترونية المتميزة. وقد أسهمت الدراسات التجريبية والنظرية في تطوير فهم أوسع لهذه المواد، مما جعلها أساساً لتقنيات إلكترونية متقدمة. كما أن امتلاك العديد من أشباه النواقل لفجوة طاقة مباشرة يمنحها كفاءة عالية في امتصاص وإصدار الضوء، وهو ما يعزز أهميتها في التطبيقات البصرية والإلكترونية [2]. ومن بين فئات المواد شبه الناقلة التي استقطبت اهتماماً واسعاً، تبرز المواد ذات البنية البيروفسكايتية، وذلك لما تتمتع به من خصائص كهربائية ومغناطيسية وبصرية متميزة جعلتها محوراً للعديد من الدراسات خلال السنوات الماضية [3]. وقد ظهر مصطلح "البيروفسكايت" لأول مرة سنة 1839 على يد عالم المعادن الألماني غوستاف روز، لوصف معدن تيتانات الكالسيوم، تكريماً لعالم المعادن الروسي ليف ألكسيفيتش بيروفسكي (1792-1858) [4].

في السنوات الأخيرة، أدى الاستهلاك المفرط للوقود الأحفوري إلى تلويث البيئة بشكل كبير. ومن هنا، حظيت مصادر الطاقة المتجددة باهتمام عالمي كبير نظراً لوفرتها وأمانها، ومن أبرزها الطاقة الشمسية التي تكتسب أهميتها الكبيرة بشكل رئيسي من سهولة الحصول عليها. وبفضل انتشارها الواسع وتأثيرها البيئي السلبي المحدود، برزت الطاقة الشمسية كمصدر بارز للطاقة الخضراء. وتؤكد التقنيات الجديدة والمخاوف المتزايدة بشأن التلوث على ضرورة أن تبحث الحكومات عن مصادر بديلة للطاقة، مثل البيروفسكايت المزدوج، لتحل محل استخدام النفط والغازولين والفحم وغيره من أنواع الوقود الأحفوري [5].

إن الإمكانات اللافتة للبيروفسكايت المزدوج، النابعة من تنوع تركيبه البنيوي، تجعل منه مادة مثالية [6-8]. وفي السنوات الأخيرة، أُجريت أبحاث مكثفة على هذه المواد لتطبيقاتها في مجالات متعددة [9-18]. عادةً ما تأتي البيروفسكايت المزدوجة الهالوجينية بالصيغة العامة $A_2BB'X_6$ ، حيث يمثل B و B' فلزات انتقالية (وإن لم يكن ذلك حصرياً)، بينما يشير A إلى أي فلز قلوي أو فلز قلوي ترابي، ويمثل X أي عنصر هالوجيني [19، 20]. علاوة على ذلك، حظيت مواد البيروفسكايت المزدوجة الهالوجينية بدراسات مستفيضة واجتذبت اهتماماً كبيراً من الباحثين نظراً لتطبيقاتها في مجالات مثل الكهروحرارية [21-23]، والإلكترونيات الضوئية [24، 25]. كما تظهر هذه المواد استقراراً استثنائياً، ومجالاً واسعاً من التراكيب المحتملة، وخصائص إلكترونية ضوئية جذابة [26]. ومع ذلك، وعلى الرغم من البحث المكثف في ابتكار بيروفسكايت مزدوجة هالوجينية جديدة، لا تزال كفاءة تحويل الطاقة لخلايا البيروفسكايت الشمسية الحديثة متخلفة مقارنة بالأجهزة المهيمنة القائمة على الرصاص [27]. يمكن أن يُعزى الاهتمام المستمر بالبيروفسكايت المزدوجة الهالوجينية إلى خصائصها الفيزيائية الاستثنائية، بما في ذلك فجوات الطاقة المناسبة والقابلة للضبط، ومعاملات الامتصاص الضوئي العالية، وكتل حاملات الشحن الفعالة المنخفضة، والمرونة التركيبية [28-31]. وقد استكشفت العديد من الدراسات التطبيقات الإلكترونية الضوئية المحتملة والسمات الكهروحرارية للبيروفسكايت المزدوجة الهالوجينية القائمة على السيزيوم.

ينبع الدافع وراء هذا العمل من الإمكانات الكبيرة التي تمتلكها مادة البيروفسكايت المزدوجة الهالوجينية $Cs_2PbBeBr_6$ لتطبيقات متنوعة في مجالات تكنولوجية مختلفة. علاوة على ذلك، فإن غياب الدراسات التجريبية حول هذه الخصائص يبرز أهمية إجراء تحقيق شامل لهذه المادة. في هذا العمل، استخدمنا نظرية دالية الكثافة للتحقيق في الخصائص البنيوية، والإلكترونية لمركب $Cs_2PbBeBr_6$. تُشير حساباتنا إلى أن مركب $Cs_2PbBeBr_6$ يُظهر إمكانات واعدة للاستخدام في الأجهزة الضوئية نظراً لاستقراره وخصائصه الإلكترونية. ستعزز هذه النتائج فهم الخصائص الفيزيائية لهذا المركب وتدعم التقدم في التخليق التجريبي له لاستغلاله في حصاد الطاقة الشمسية.

شهد مجال الفيزياء الحاسوبية تطوراً ملحوظاً خلال السنوات الأخيرة، مدفوعاً بالتقدم الكبير في تقنيات المحاكاة العددية وما توفره من إمكانيات لفهم خصائص المواد والمركبات المختلفة، مع إمكانية مقارنة النتائج النظرية بالمعطيات التجريبية. وقد أصبحت هذه المقاربات الحاسوبية تحتل مكانة مهمة في الدراسات الحديثة،

إذ تعتمد بشكل أساسي على ميكانيكا الكم لفهم سلوك المواد وخصائصها الفيزيائية والكيميائية من خلال حل معادلة شرودينغر [32]. ونظراً لتعقيد هذه المعادلة في الأنظمة متعددة الجسيمات، تم تطوير مجموعة من الأساليب والتقريبات النظرية التي تُمكن من الحصول على نتائج دقيقة تقريباً باستخدام الحوسبة العلمية. ومن بين أكثر النظريات اعتماداً في دراسة المواد، تبرز نظرية دالية الكثافة (Density Functional Theory, DFT) [33,34]، التي تُستخدم على نطاق واسع في تحديد الخصائص الفيزيائية والكيميائية للأنظمة انطلاقاً من بنيتها الإلكترونية. وقد انبثقت عن هذه النظرية عدة طرق حسابية أثبتت فعاليتها في التنبؤ بسلوك المواد وخصائصها المختلفة، من أبرزها طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً والكمون الكامل [35] (Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave, FP-LAPW)، والمطبقة ضمن البرنامج الحسابي Wien2k [36]. وانطلاقاً من الأهمية المتزايدة لمركبات البيروفسكايت المزدوجة وخصائصها الواعدة، ركزت هذه الدراسة على مركب البيروفسكايت الهاليد المزدوج ($\text{Cs}_2\text{PbBeBr}_6$)، وذلك باستخدام طريقة FP-LAPW بهدف دراسة خصائصه البنيوية والإلكترونية. وقد استُخدمت هذه الطريقة لتحديد الخصائص البنيوية، مثل ثابت الشبكة البلوري (a (Å))، ومعامل الانضغاطية (B (GPa))، ومشتقته الأولى (B')، بالإضافة إلى تحليل الخصائص الإلكترونية من خلال دراسة بنية عصابات الطاقة وكثافة الحالات، بغرض تحديد طبيعة المركب واستكشاف التطبيقات المحتملة له.

وقد تم تنظيم هذه المذكرة في ثلاثة فصول رئيسية كما يلي:

الفصل الأول: بعنوان نظرية دالية الكثافة (DFT)، ويتناول معادلة شرودينغر وعدداً من التقريبات الأساسية، مثل تقريب بورن-أوبنهايمر وتقريب هارتر-فوك، بالإضافة إلى نظرية دالية الكثافة والتقريبات المرتبطة بها، بما في ذلك تقريب كثافة الموضع (LDA)، وتقريب التدرج المعمم (GGA)، وتقريب Tran-Blaha (TB-mBJ). Becke-Johnson (TB-mBJ). الفصل الثاني: بعنوان طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً والكمون الكامل (FP-LAPW)، حيث تم التطرق إلى الأسس النظرية لهذه الطريقة، إضافة إلى التعريف بالبرنامج الحسابي Wien2k المستخدم في الدراسة الحالية، مع عرض أهم خصائصه ومجالات استخدامه. الفصل الثالث: خُصص لعرض ومناقشة النتائج المتحصل عليها، والمتعلقة بالخصائص البنيوية والإلكترونية، مع التركيز على تفسير بنية عصابات الطاقة وكثافة الحالات لفهم طبيعة المركب وتحديد آفاق تطبيقاته الممكنة.

قائمة المراجع

- [1] I. Bourachid et al., Insight into the structural, electronic, mechanical and optical properties of inorganic lead bromide perovskite APbBr_3 ($A = \text{Li, Na, K, Rb, and Cs}$), Computational Condensed Matter 24, e00478, 2020.
- [2] D. Chenine, Etude Ab-initio des Propriétés structurales, optoélectroniques, thermodynamiques et magnétiques des pérovskites, thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibnbadis. Mostaganem, 2019.
- [3] O. Youb, Etude ab-Initio des propriétés structurales, électroniques magnétiques et thermodynamiques des matériaux anti pérovskites , thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibnbadis. Mostaganem, 2019.
- [4] E. C. C. d. Souza and R. Muccillo, "Properties and applications of perovskite proton conductors," Materials Research, vol. 13, pp. 385-394, 2010.
- [5] S. H. Shah et al., Comprehensive study of structural, elastic, electronic, optical, and thermoelectric properties of $\text{Rb}_2\text{NaTiZ}_6$ ($Z = \text{Cl, Br, and I}$) by DFT, Materials science in semiconductor processing 178 (2024) 108400, <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2024.108400>
- [6] D. Abdullah et al., Probing the opto-electronic, phonon spectrum, and thermoelectric properties of lead-free fluoride perovskites A_2GeSnF_6 ($A = \text{K, Rb, Cs}$) for energy harvesting devices, Scientific Reports 14 (2024) 12644, <https://doi.org/10.1038/s41598-024-61210-3>
- [7] H. Karwasara et al., A first principle investigations for electronic, optical and mechanical response of novel Ba_2AgIO_6 perovskite, Physica scripta 98 (2023) 075803, <https://doi.org/10.1088/1402-4896/acdeb5>
- [8] Z. Zhang et al., Potential Applications of Halide Double Perovskite $\text{Cs}_2\text{AgInX}_6$ ($X = \text{Cl, Br}$) in Flexible Optoelectronics: Unusual Effects of Uniaxial Strains, Theœjournal of physical chemistry letters 10 (2019) 1120–1125, <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.9b00134>
- [9] S. Al-Qaisi et al., A comprehensive first-principles study on the physical properties of $\text{Sr}_2\text{ScBiO}_6$ for low-cost energy technologies, Optical and quantum electronics 55 (2023) 1015, <https://doi.org/10.1007/s11082-023-05282-x>
- [10] M. A. Ali et al., Structural, electronic, magnetic and thermoelectric properties of Ti_2NbX_6 ($X = \text{Cl, Br}$) variant perovskites calculated via density functional theory, Journal of computational chemistry 44 (2023) 1875–1883, <https://doi.org/10.1002/jcc.27166>
- [11] S. Thawarkar et al., Experimental and Theoretical Investigation of the Structural and Opto-electronic Properties of Fe-Doped Lead-Free $\text{Cs}_2\text{AgBiCl}_6$ Double Perovskite, Chemistry - A European Journal 27 (2021) 7408–7417, <https://doi.org/10.1002/chem.202004902>
- [12] R. Ullah et al., Effect of cation exchange on structural, electronic, magnetic and transport properties of Ba_2MReO_6 ($M = \text{In, Gd}$), Journal of magnetism and magnetic materials 546 (2022) 168816, <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2021.168816>
- [13] Y. Soni et al., Transition metal-based halides double Cs_2ZSbX_6 ($Z = \text{Ag, Cu, and X = Cl, Br, I}$) perovskites: A mechanically stable and highly absorptive materials for photovoltaic devices, Journal of solid state chemistry 314 (2022) 123420,

<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2022.123420>

[14] A. Bhorde et al., Structural, Electronic, and Optical Properties of Lead-Free Halide Double Perovskite $\text{Rb}_2\text{AgBiI}_6$: A Combined Experimental and DFT Study, *ES Materials & Manufacturing* 12 (2021) 43–52, <https://doi.org/10.30919/esmm5f1042>

[15] T. Tang et al., First principle comparative study of transitional elements Co, Rh, Ir(III)-based double halide perovskites, *Materials today communications* 34 (2023) 105431, <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.105431>

[16] Y. Chrafi et al., Thermodynamic, optical, and morphological studies of the $\text{Cs}_2\text{AgBiX}_6$ double perovskites (X = Cl, Br, and I): Insights from DFT study, *Journal of alloys and compounds* 960 (2023) 170650, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2023.170650>

[17] G. Nazir et al., Tuning of band gap by anions (Cl, Br, I) of double perovskites $\text{Rb}_2\text{AgAsX}_6$ (Cl, Br, I) for solar cells and thermoelectric applications, *Physica scripta* 98 (2023) 025811, <https://doi.org/10.1088/1402-4896/acaec1>

[18] M. Z. Kazim et al., Physical Properties of Ba_2XIO_6 (X = Ag, Na) Double Perovskite Oxides for Energy Harvesting Devices, *Arabian Journal for Science and Engineering* 48 (2022) 779–787, <https://doi.org/10.1007/s13369-022-06985-1>

[19] E. Haque et al., Electronic, phonon transport and thermoelectric properties of $\text{Cs}_2\text{InAgCl}_6$ from first-principles study, *Computational Condensed Matter* 19 (2019) e00374, <https://doi.org/10.1016/j.cocom.2019.e00374>

[20] T. Ishibe et al., Methodology of Thermoelectric Power Factor Enhancement by Controlling Nanowire Interface, *ACS Applied Materials & Interfaces* 10 (2018) 37709–37716, <https://doi.org/10.1021/acsami.8b13528>

[21] L. Peedikakkandy et al., Lead free, air stable perovskite derivative Cs_2SnI_6 as HTM in DSSCs employing TiO_2 nanotubes as photoanode, *Materials Research Bulletin* 108 (2018) 113–119, <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.08.046>

[22] E. Haque et al., Origin of ultra-low lattice thermal conductivity in $\text{Cs}_2\text{BiAgX}_6$ (X=Cl, Br) and its impact on thermoelectric performance, *Journal of Alloys and Compounds* 748 (2018) 63–72, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.137>

[23] M. A. Green et al., The emergence of perovskite solar cells, *Nature Photonics* 8 (2014) 506–514, <https://doi.org/10.1038/nphoton.2014.134>

[24] L. Zhou et al., Synthesis and Photocatalytic Application of Stable Lead-Free $\text{Cs}_2\text{AgBiBr}_6$ Perovskite Nanocrystals, *Small* 14 (2018) 1703762, <https://doi.org/10.1002/smll.201703762>

[25] S. A. Aldaghfag et al., Computational study of $\text{Cs}_2\text{ScXBr}_6$ (X=Ag, Tl) for renewable energy devices, *Physica B, Condensed matter* 646 (2022) 414277, <https://doi.org/10.1016/j.physb.2022.414277>

[26] M. Caid et al., Comprehensive exploration of halide double perovskites $\text{Cs}_2\text{B}'\text{GeCl}_6$ (B': Zn, Cd) for affordable energy technologies: a high-throughput investigation, *Optical and quantum electronics* 56 (2024) 980, <https://doi.org/10.1007/s11082-024-06721-z>

-
- [27] N. Shrivastav et al., Predicting photovoltaic efficiency in Cs-based perovskite solar cells: A comprehensive study integrating SCAPS simulation and machine learning models, *Solid state communications* 380 (2024) 115437, <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2024.115437>
- [28] M. Grätzel, The light and shade of perovskite solar cells, *Nature Materials* 13 (2014) 838–842, <https://doi.org/10.1038/nmat4065>
- [29] A. T. Barrows et al., Efficient planar heterojunction mixed-halide perovskite solar cells deposited via spray-deposition, *Energy Environ Sci* 7 (2014) 2944–2950, <https://doi.org/10.1039/c4ee01546k>
- [30] S. Al-Qaisi et al., First-principles investigations of Ba₂NaIO₆ double Perovskite semiconductor: Material for low-cost energy technologies, *Materials Chemistry and Physics* 275 (2022) 125237, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2021.125237>
- [31] A. K. Jena et al., Halide Perovskite Photovoltaics: Background, Status, and Future Prospects, *Chemical Reviews* 119 (2019) 3036–3103, <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.8b00539>
- [32] C. Weisbuch et al., *Quantum Semiconductor Structure* 31 (1991) 664
- [33] E. Schrödinger, *Ann. Phys.* 79 (1926) 361.
- [34] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 684.
- [35] W. kohen, L.J. Sham, *phys. Rev. A* 140 (1965) 1133.
- [36] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka , J. Luitz , Karlheinz Schwarz, Techn.Universitat Wien, Austria, (2001).

الفصل الأول:

نظرية دالية الكثافة

(Density Functional Theory)

1.1. المقدمة:

في إطار السعي لفهم الظواهر الكمومية وتعقيدها، تبرز دالة الموجة باعتبارها أحد المفاهيم الأساسية التي شكلت حجر الأساس لميكانيكا الكم، حيث قدمها الفيزيائي النمساوي أروين شرودينغر خلال عشرينيات القرن الماضي بوصفها وصفاً رياضياً لحالة الأنظمة الكمومية. ومع ذلك، فإن إيجاد حلول دقيقة لمعادلة شرودينغر يُعد تحدياً كبيراً، إذ تقتصر الحلول التحليلية الدقيقة على الأنظمة البسيطة التي تحتوي على إلكترون واحد فقط، مثل الذرات الهيدروجينية أو بعض الأنظمة المشابهة. وفي مواجهة هذه الصعوبات، برزت نظرية دالية الكثافة (DFT) كإطار نظري فعال لمعالجة الأنظمة متعددة الإلكترونات، خاصة في مجال فيزياء المواد، حيث يصعب التعامل المباشر مع الأنظمة المعقدة ذات العدد الكبير من الإلكترونات. وقد مثّل تطوير مبرهنتي هوهنبرغ-كوهن خطوة محورية في هذا المجال، إذ وفّرنا أساساً نظرياً لفهم السلوك الإلكتروني للمواد ضمن وصف يعتمد على كثافة الإلكترونات بدلاً من دالة الموجة متعددة المتغيرات.

في هذا الفصل، سيتم استعراض المبادئ الأساسية التي تقوم عليها نظرية دالية الكثافة، مع التطرق إلى مبرهنتي هوهنبرغ-كوهن بوصفهما الإطار النظري المؤسس لهذه النظرية، إضافة إلى مناقشة معادلات كوهن-شام ومختلف التقريبات المستخدمة فيها، بهدف توضيح كيفية وصف حركة الإلكترونات وتحديد طاقات التبادل والارتباط في الأنظمة الكمومية المعقدة.

2.1. معادلة شرودينغر للبلورة:

تعتبر معادلة شرودينغر الأساس الذي بنيت عليه دراسات النظام الكمومي للبلورات، تعمل هذه المعادلة على وصف حركة الإلكترونات والأنوية في البلورات بالمعادلة التالية [1]:

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

حيث:

Ψ : دالة الموجة للنظام وهي تمثل دالة لإحداثيات الأنوية والإلكترونات.

E : طاقة الجملة.

H : الهاملتونيان الذي يمثل جميع التفاعلات بين الجسيمات المكونة للبلورة وفي غياب النقل الخارجي .

يكون بالعلاقة:

$$H = T_n + T_e + V_{e-e} + V_{e-n} + V_{n-n} \quad (2. I)$$

بحيث:

T_e : هي الطاقة الحركية للإلكترونات.

$$T_e = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} = \sum -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_i^2) \quad (3. I)$$

T_n : هي الطاقة الحركية للنوية.

$$T_n = \sum_\alpha \frac{p_\alpha^2}{2M_\alpha} = \sum -\frac{\hbar^2}{2M} (\nabla_\alpha^2) \quad (4. I)$$

V_{e-e} : هي طاقة تفاعل إلكترون-إلكترون.

$$V_{e-e} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (5. I)$$

V_{n-n} : هي طاقة تفاعل نواة - نواة.

$$V_{n-n} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{2} \sum_{\alpha, \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad (6. I)$$

V_{e-n} : هي طاقة تفاعل إلكترون - نواة.

$$V_{e-n} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i, \alpha} \frac{e^2 Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (7. I)$$

المعاملات i و j خاصة بالإلكترونات.

المعاملات α و β خاصة بالنوية.

m و M كتل كل من الإلكترونات والنوية على الترتيب.

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

$|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|$ هي المسافة بين النواتين α و β .

$|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|$ هي المسافة بين الإلكترون i والنواة α .

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \text{ هو مؤثر لابلاس.}$$

وفي حالة السكون تكون معادلة شرود ينغر مستقلة عن الزمن وتكتب المعادلة بالشكل التالي :

$$H\Psi(r, R) = E\Psi(r, R) \quad (8. I)$$

بحيث:

Ψ تمثل دالة الموجة التي تصف الحالة الكمومية للنظام، وهي تعتمد على جميع الإحداثيات المرتبطة بالجسيمات المكونة

له، بما في ذلك الإلكترونات والنوية. أما E فتتمثل القيم الذاتية المرتبطة بالحلول الممكنة للمعادلة، والتي تعبر عن مستويات

الطاقة المسموح بها للنظام.

بالنسبة لنظام يتكون من (N) ذرة، فإن معادلة شرودينغر تصبح ذات عدد هائل من المتغيرات يصل إلى $3N(Z+1)$ ، حيث (Z) يمثل العدد الذري. فعلى سبيل المثال، عند ($Z = 14$)، وفي حجم مقداره 1 سم^3 ، قد يبلغ عدد المجهولات حوالي 2×10^{24} ، مما يجعل الحل المباشر لمعادلة شرودينغر أمراً بالغ التعقيد، بل وغير قابل للتطبيق عملياً. وقد أشار الفيزيائي بول ديراك سنة 1929 إلى أن المعادلات الأساسية التي تصف الكثير من الظواهر الفيزيائية والكيميائية أصبحت معروفة، إلا أن صعوبة حلها تكمن في تعقيدها الرياضي الكبير. ومن هذا المنطلق، تم اقتراح مجموعة من التقريبات والنماذج النظرية بهدف تبسيط معالجة هذه المعادلة، ومن أبرزها:

▪ تقريب بورن ابنهايمر Born-Oppenheimer

▪ تقريب هارترى فوك Hartree-Fock

▪ نظرية دالية الكثافة DFT

I. 3. تقريب بورن ابنهايمر Born–Oppenheimer:

يعتمد هذا التقريب على الفصل بين حركة الإلكترونات وحركة الأنوية، مستنداً إلى الفرق الكبير بين كتلتيهما. إذ تُعد كتلة الإلكترون صغيرة جداً مقارنة بكتلة النواة، مما يؤدي إلى حركة إلكترونية أسرع بكثير من حركة الأنوية [2]. وبناءً على ذلك، يمكن اعتبار الأنوية شبه ثابتة بالنسبة للإلكترونات أثناء الحركة، الأمر الذي يسمح بإهمال مساهمتها الحركية في المعالجة الأولية. كما يُفترض أن طاقة التفاعل المتبادل بين الأنوية تبقى ثابتة، وعليه يمكن التعبير عن النظام وفق العلاقة الآتية:

$$T_n = 0 \quad \text{و} \quad V_{n-n} = \text{cte}$$

أي أن الهاملتونيان الكلي للجملة مؤلف من هاملتون إلكتروني وهاملتون نووي على الشكل:

$$H_e = T_e + V_{e-e} + V_{n-e} \quad (9. I)$$

ويسمى H_e : بهاملتونيان الإلكترونات

ومنه تكتب معادلة شرود ينغر للإلكترونات كالتالي:

$$H_e \Psi_e (r, R) = [T_e + V_{e-e} + V_{n-e}] \Psi_e (r, R) \quad (10. I)$$

هذه المسألة الأخيرة لا نستطيع حلها بالطرق الرياضية المعروفة لذلك نستخدم تقريب آخر وهو تقريب هارترى – فوك.

4.I. تقريب هارترى – فوك:

تأسس كنتيجة لتعاون بين الفيزيائيين دافيد هارترى ودوغلاس فوك , في عام 1928 قام هارترى بتطوير ما يعرف بإسم نظرية هارترى فوك , وهي تستخدم في حساب الحالة الأساسية للنظم الكمومية متعددة الإلكترونات. يعتمد هذا التقريب على فرضية ان الحالة الكلية للنظام يمكن تقديرها عن طريق حساب حالة كل إلكترون على حدة دون الاخذ بعين الاعتبار التأثيرات التفاعلية بينها تقنيا أي انها تعتمد على حساب موجة إلكترونية تتفاعل مع متوسط حقل كهرومغناطيسي ناتج عن النواة الإلكترونات الأخرى .

$$H = \sum H_i \quad (11. I)$$

بحيث:

$$H_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}_i) + V_H(\vec{r}_i) \quad (12. I)$$

$V_H(\vec{r}_i)$: كمون هارترى

$V_{ext}(\vec{r}_i)$: كمون خارجي

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

$$\Psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\vec{r}_i) \quad (13. I)$$

وتكتب الطاقة الكلية للجملة كمجموع الطاقة الموافقة لكل حالة إلكترونية :

$$E = \sum E_i \quad (14. I)$$

ومنه معادلة شرودينغر تصبح:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}_i) + V_H(\vec{r}_i) \right] \psi_i(\vec{r}) = E \psi_i(\vec{r}) \quad (15. I)$$

1- الطاقة الكامنة للإلكترون في حقل الأنوية K:

$$V_{ext}(\vec{r}_i) = - \sum_k \frac{z_k e^2}{4\pi |\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \quad (16. I)$$

R_k يمثل موضع الأنوية

2- الكمون الفعال لهارترى:

$$V_H(\vec{r}_i) = -\frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (17. I)$$

في عام 1930 ادرك فوك أن النموذج لا يحترم مبدأ استبعاد باولي [4] ولهذا قام فوك بتصحيح نموذج هارترى من خلال إدخال مبدأ السبين لنظام الإلكترونات الذي ينص على أن [5] بحيث توجد $N!$ احتمال لوضع N إلكترون على N موضع $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$. وحل محل دالة الموجة محددات سلاتر [6] التي كتبها على النحو التالي:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \Psi_1(r_1) & \dots & \Psi_N(r_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \Psi_1(r_N) & \dots & \Psi_N(r_N) \end{bmatrix} \quad (18. I)$$

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

إن تحديد الكمون داخل البلورة من الصعوبات التي تصادف حساب بنية عصابات الطاقة وقد وجدت طريقة حديثة لذلك وهي نظرية دالية الكثافة DFT.

5.1. نظرية دالية الكثافة (DFT- Density Functional Theory):

تقوم الفكرة الأساسية لنظرية دالية الكثافة (DFT) على إمكانية التعبير عن الطاقة الكلية لنظام إلكتروني بدلالة الكثافة الإلكترونية بدلاً من دالة الموجة متعددة الجسيمات. وترتكز هذه النظرية على إعادة صياغة المسألة الكمومية المعقدة، من نظام متعدد الإلكترونات إلى نظام مكافئ أحادي الجسيمات، من خلال الاستعاضة عن دالة الموجة، ذات الاعتماد الكبير على عدد المتغيرات، بدالية الكثافة الإلكترونية القابلة للقياس تجريبياً، والتي تعتمد فقط على ثلاثة متغيرات مكانية $((x, y, z))$.

ويهدف هذا التحويل إلى تقليل التعقيد الحسابي المرتبط بوصف الأنظمة متعددة الإلكترونات، مما يجعل دراسة الخواص الإلكترونية للمواد أكثر قابلية للمعالجة العددية. كما تُعد نظرية دالية الكثافة أداة فعالة للتنبؤ بطاقة الترابط بين الذرات انطلاقاً من المبادئ الأساسية لميكانيكا الكم [7]. وفي هذا السياق، اعتمدت الطرق التقليدية لحساب البنية الإلكترونية وعصابات الطاقة على توصيف كمون دالة الموجة بهدف حساب الطاقة الكلية للنظام (E) ، بينما أصبح الاعتماد في إطار DFT على الكثافة الإلكترونية $\rho(r)$ ، التي تُعبر عن توزيع الإلكترونات في الفضاء باعتبارها دالة في الإحداثيات المكانية $((x, y, z))$.

أي تكتب الطاقة الكلية بالشكل:

$$E = E(\rho) \quad (19. I)$$

في عام 1927، قدم العالمان توماس وفيرمي الفكرة الرئيسية لنظرية الكثافة الوظيفية، استندت طريقتهما إلى نموذج إحصائي لتقريب توزيع الإلكترونات حول الذرات، أظهر هذا النموذج إمكانية الاعتماد على الكثافة الإلكترونية لحساب الطاقة الحركية ومع ذلك كانت نتائجه ضعيفة في ذلك الوقت.

في عام 1964 قام العالمان هوهنبارغ وكوهن بإعادة صياغة هذه النظرية، حيث وضعوا القواعد الأساسية لها، ومع أن نظريتهما لم تكن قد تم تطبيقها بشكل كامل في ذلك الوقت، إلا أنها أسست للإطار الأساسي لنظرية الكثافة الوظيفية بعد ذلك استكمل العالم كوهن عملهما ووجد تطبيقاً عملياً للنظرية مما أسهم في تطويرها واعتمادها كأسلوب رئيسي لفهم وتفسير الخصائص الإلكترونية للنظم الكمومية .

1.5.I. نظرية Thomas-Fermi:

قام كل من العالمان توماس وفيرمي سنة 1927 بوضع نموذجهما الذي عبر عن الطاقة الكلية لغاز الإلكترونات المتجانسة بدلالة كثافتها المعروفة لغاز متجانس [8،9]، حيث تم استكمال البحث في منطقة بريليون من خلال تنفيذ عدة تقسيمات، وتم الحفاظ على الكثافة الإلكترونية بثبات في كل قسم من أقسام بريليون. هذا النهج يهدف إلى فهم أفضل للتوزيع الفضائي للكثافة الإلكترونية وتأثيرها على السلوك الإلكتروني في كل منطقة. تظهر النتائج الأولية أن الثبات في الكثافة الإلكترونية يلعب دوراً حاسماً في التحكم في الظواهر الفيزيائية داخل كل منطقة بريليون، فتكتب طاقة النظام الكلية E كالتالي:

$$E = \int \varepsilon_i[\rho(r)]dr \quad (20. I)$$

حيث كثافة غاز متجانس هي:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} E_f^{3/2} \quad (21. I)$$

مع طاقة فيرمي E_f

ومنه تكتب طاقة فيرمي على الشكل التالي:

$$E_f = \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} (\rho(\vec{r}))^{2/3} \quad (22. I)$$

والطاقة الحركية لغاز متجانس تعطى هكذا:

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

وبتعويض المعادلة (22. I) في (23. I) نجد:

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

فتكون الطاقة الحركية لتوماس-فيرمي:

$$T_{TF}(\rho) = \int T dr = \frac{3\hbar^2}{10m_e} (3\pi^2)^{2/3} \int (\rho(\vec{r}))^{5/3} d\vec{r} \quad (25. I)$$

بما أن نظرية توماس-فيرمي تقرب موضعي لكثافة الإلكترونات فلا يؤخذ بعين الاعتبار إرتباط الإلكترونات، فتكتب الطاقة الكلية لنظام الإلكترونات كالتالي:

$$E_{TF}(\rho) = \frac{3h^2}{10m_e} (3\pi^2)^{2/3} \int (\rho(\vec{r}))^{5/3} d\vec{r} + \int v(\vec{r}) \rho(\vec{r}) d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1-r_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (26. I)$$

قام كل من ديراك وفيغنر بإجراء بعض التعديلات لهذه النظرية حيث قام ديراك بتعديل على فعل التبادل كالتالي:

$$E_{TFD} = E_{TF} - C_x \int [\rho(\vec{r})^{4/3}] d\vec{r} \quad (27. I)$$

أما فيغنر فقد قدم إقتراح فعل الإرتباط التالي:

$$E[\rho] = - \frac{0.056[\rho(\vec{r})]^{4/3}}{0.079 + [\rho(\vec{r})]^{1/3}} \quad (28. I)$$

هذه النظرية قدمت صورة عن إمكانية الإعتماد على الكثافة الإلكترونية لحساب الطاقة الحركية، لكن نتائجها كانت ضعيفة وذلك لإهمال الإرتباط بين الإلكترونات.

2.5.1. نظرية هوهنبرغ-كوهن Hohenberg-Kohn:

في عام 1964، قدّم العالمان هوهنبرغ وكوهن الأساس النظري لنظرية دالية الكثافة (DFT) من خلال وضع مبرهنتيهما الشهيرتين، اللتين أثبتتا أن جميع خصائص الحالة الأرضية لنظام من الجسيمات المتفاعلة يمكن تحديدها بالكامل انطلاقاً من الكثافة الإلكترونية فقط. وبذلك، أصبحت الكثافة الإلكترونية المتغير الأساسي الذي تُبنى عليه هذه النظرية، والتي يمكن تطبيقها على مختلف الأنظمة متعددة الجسيمات المتفاعلة. وتقوم هذه الصياغة النظرية على مبرهنتين أساسيتين [10]:

- **النظرية الأولى:** افترض كل من هوهنبرغ وكوهن أن الطاقة الكلية لنظام من الإلكترونات المتفاعلة ضمن كمون خارجي $V_{ext}(r)$ (كمون الأنوية)، والذي يمثل كمون الأنوية، تُعد دالة وحيدة للكثافة الإلكترونية $\rho(r)$. وبناءً على هذا الافتراض الأساسي، يمكن تحديد جميع الخصائص الفيزيائية للنظام بشكل كامل إذا ما تم معرفة الكثافة الإلكترونية فقط، مما يجعلها المتغير المركزي في وصف الأنظمة الإلكترونية ضمن إطار نظرية دالية الكثافة.

$$E = E(\rho) \quad (29. I)$$

ونعبر عن دالية الطاقة ب:

$$E = \langle \Psi[\rho] | \hat{H} | \Psi[\rho] \rangle \quad (30. I)$$

ومن أجل نظام يحتوي على إلكترونات متفاعلة يكتب الهاملتونيان كالتالي:

$$\hat{H} = T_e + V_{e-e} + V_{ext} \quad (31. I)$$

فتصبح المعادلة (30. I) كما يلي:

$$E = E[\rho] = \langle \Psi[\rho] | \hat{T}_e + \hat{V}_{e-e} | \Psi[\rho] \rangle + \langle \Psi[\rho] | \hat{V}_{ext} | \Psi[\rho] \rangle \quad (32. I)$$

ومنه تكتب العبارة:

$$E[\rho] = F[\rho] + \int \hat{V}_{ext}(r) \rho(r) dr \quad (33. I)$$

حيث:

$$F[\rho] = T_e[\rho] + V_{e-e}[\rho] \quad (34. I)$$

النظرية الثانية: أثبت كل من هوهنبرغ وكوهن أن الكثافة الإلكترونية في الحالة الأساسية لنظام من الجسيمات المتفاعلة ترتبط ارتباطاً مباشراً بأقل قيمة ممكنة للطاقة الكلية للنظام. وبناءً على ذلك، فإن جميع خصائص الحالة الأرضية يمكن التعبير عنها باعتبارها دوالاً للكثافة الإلكترونية، حيث تُعد هذه الأخيرة المتغير الأساسي الذي يحدد سلوك النظام وخواصه الفيزيائية، ويمكن صياغة ذلك كما يلي:

$$E[\rho_0(r)] = \min E[\rho(r)] \quad (35. I)$$

تقريب هوهنبرغ-كوهن يمكننا من تحديد الطاقة الكلية وكثافة الشحنة للحالة الأساسية في نظام الإلكترونات تحت تأثير كمون خارجي محدد، باستخدام مبدأ التغيرات. ومع ذلك، يعاني هذا التقريب من عدم توفر إجراءات دقيقة لحساب الطاقة E_0 ابتداءً من الكثافة الإلكترونية الأولية ρ_0 ولا يقدم وسيلة واضحة لتحديد هذه الكثافة الأولية. يشير هذا الفشل إلى أن التحديد الدقيق للحالة الأساسية قد يكون تحدياً.

لتعويض هذا النقص، قام كل من كوهن وشام بتطوير طريقة تقريبية مساعدة تعرف باسم مبدأ تقريب كوهن-شام .

3.6.1. معادلات كوهن-شام Kohn-Sham :

في عام 1965، قام كوهن وشام بتطوير نظرية دالية الكثافة (DFT) من خلال صياغة معادلات فعّالة تحاكي معادلة شرودينغر، بهدف تحديد الحالة الأرضية للنظام عبر إيجاد الدوال التي تقابل أقل قيمة للطاقة الكلية. ولتحقيق ذلك، اقترح العالمان نظاماً افتراضياً يتكون من إلكترونات غير متفاعلة تتحرك ضمن كمون فعال $V_{eff}(r)$ ، والذي يمثل تأثير

كل من الأنوية والتأثرات الإلكترونية في النظام الحقيقي. ويتميز هذا النظام المكافئ بامتلاكه نفس الكثافة الإلكترونية $\rho(r)$ الخاصة بالنظام الحقيقي.

وبهذا الأسلوب، تُعبر الكثافة الإلكترونية عن مجموع مساهمات الجسيمات، مع الاعتماد على مبدأ التغيرات (Variational Principle) لاستخراج طاقة الحالة الأرضية. وتُصاغ هذه الطاقة بدلالة كثافة الاحتمال للشحنة الإلكترونية [11] كما يلي:

$$T_e[\rho] = T_s[\rho] + (T_e[\rho] - T_s[\rho]) \quad (36. I)$$

وهي الطاقة الحركية للإلكترونات بدون تأثيرات خارجية وفي نفس الكثافة وتعرف بالعلاقة التالية:

$$T_s = \sum_{i=1}^{N_e} \langle \Psi_i | \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i | \Psi_i \rangle \quad (37. I)$$

كما تكتب عبارة الكمون $V_{e-e}[\rho]$ كالتالي:

$$V_{e-e}[\rho] = E_H[\rho] + (V_{e-e}[\rho] - E_H[\rho]) \quad (38. I)$$

حيث $E_H[\rho]$ هي طاقة هارترلي أي طاقة التأثير الكرون-الكرون معرفة بالمعادلة التالية:

$$E_H[\rho(r)] = \frac{e^2}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d^3r d^3r' \quad (39. I)$$

نكتب $F[\rho]$ بثلاث أجزاء:

$$F[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (40. I)$$

وتعرف $E_{xc}[\rho]$ بطاقة تبادل-ارتباط وتكون بالشكل التالي:

$$E_{xc}[\rho] = (T_e[\rho] - T_s[\rho]) + (V_{e-e}[\rho] - E_H[\rho]) \quad (41. I)$$

المعادلة المعبرة عن الكثافة تكتب:

$$E_{KS}[\rho] = T_s[\rho] + E_H[\rho] + E_{xc}[\rho] + \int V_{ext}(r)\rho(r)d^3r \quad (42. I)$$

إذن:

$$\frac{\delta E_{KS}}{\delta \Psi_i^*(r)} = \frac{\delta T_s}{\delta \Psi_i^*(r)} + \left[\frac{\delta E_H}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(r)} \right] \quad (43. I)$$

أخيرا نكتب معادلة كوهن-شام للإلكترون:

$$H_{KS}\Psi_i(r) = (T_s + V_{eff}(r))\Psi_i(r) = \epsilon_i\Psi_i(r) \quad (44. I)$$

والكثافة في هذه الحالة تكتب على النحو التالي:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{occ} |\Psi_i(r)|^2 \quad (45. I)$$

أي المجموع هو عبارة عن الحالات المشغولة في مخطط العنصر

4.5.I. الكمون الفعال V_{eff} :

يمثل هذا الكمون الفعّال مجموع عدة مساهمات، حيث يتضمن الكمون الخارجي V_{ext} الناتج عن الأنوية ضمن التوزيع الكلاسيكي، إضافة إلى مساهمة طاقة الجهد الكامنة للجسيمات غير المتفاعلة، فضلاً عن كمون التبادل والارتباط V_{xc} الذي يأخذ بعين الاعتبار التأثيرات الكمومية الناتجة عن التأثيرات الإلكترونية [12].

$$V_{eff}(r) = V_H + V_{XC} + V_{ext} \quad (46. I)$$

$$V_{eff}(r) = \frac{\delta E_H}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{XC}}{\delta \rho(r)} + \frac{\delta E_{ext}}{\delta \rho(r)} \quad (47. I)$$

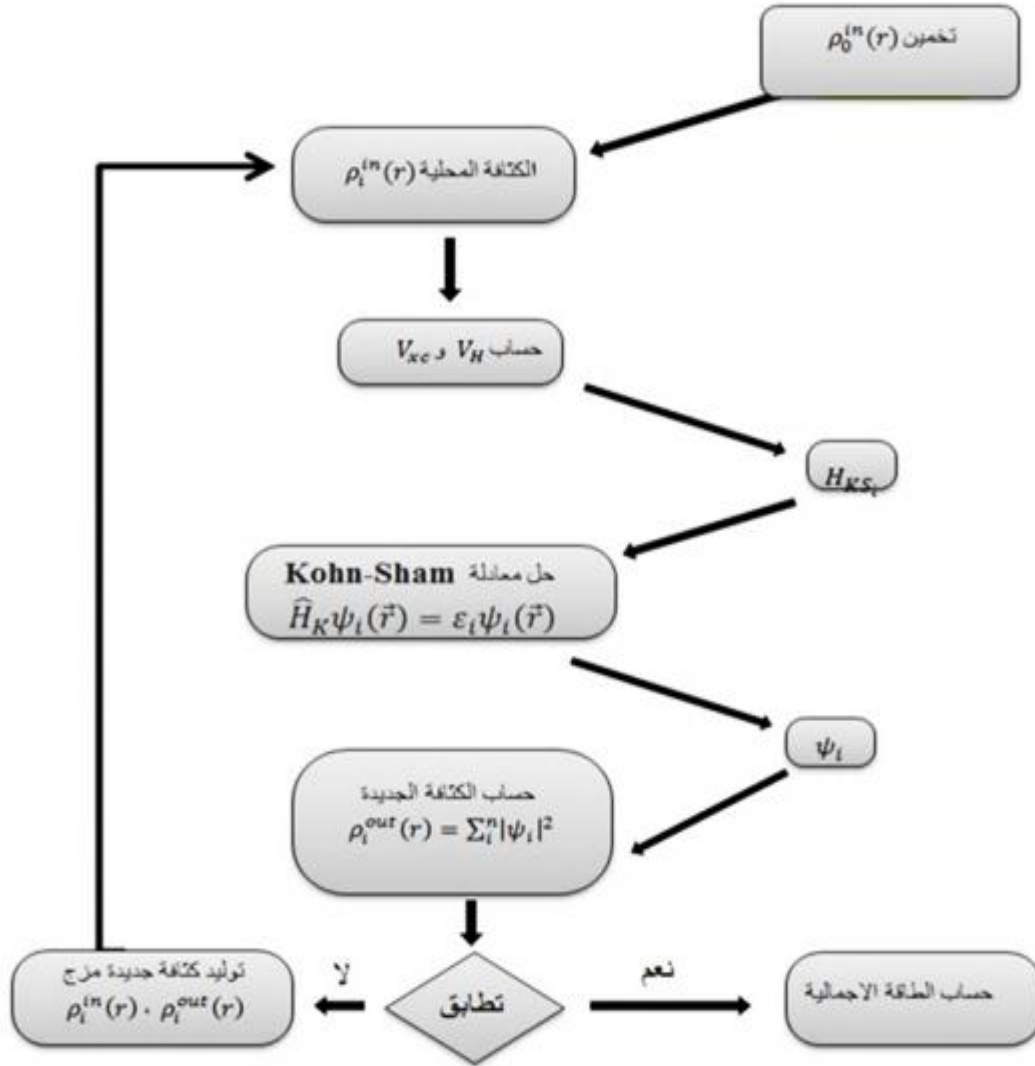
بحيث: V_{XC} هو كمون تبادلي-ارتباطي

تُعتبر معادلة كوهن-شام فعالة بشكل خاص بسبب استنادها إلى متغير التبادل والتفاعل E_{XC} إذا كان بالإمكان تحديد قيمة الطاقة المتغيرة بتبادل-تفاعل بدقة، يصبح بإمكاننا تحديد الكثافة الإلكترونية والطاقة الكلية بدقة أيضاً. يعكس هذا التقدير الدقيق لـ E_{XC} القيمة الحقيقية لتفاعل الإلكترونات في النظام

I. 5.5. دالية تبادلي-ارتباطي:

تُطبّق دالة الكثافة ضمن إطار تقريب كوهن-شام، إلا أن هذا الوصف يبقى غير مكتمل عملياً بسبب عدم معرفة الصيغة الدقيقة لدالة طاقة التبادل والارتباط $E_{XC}[\rho]$. وبهدف استكمال الحسابات، يتم اللجوء إلى تقريبات إضافية تسمح بتوصيف هذا الحد بدلالة الكثافة الإلكترونية.

فعند توفر تعبير دقيق لطاقة التبادل والارتباط، تصبح معادلات كوهن-شام أكثر دقة وفعالية، إذ تؤدي إلى نتائج تماثل الحلول الدقيقة للنظام. غير أن الحالة العامة لا تسمح بمعرفة الشكل التحليلي الدقيق لكل من E_{XC} أو الطاقة الكلية (E) بدلالة الكثافة (ρ)، مما يفرض اعتماد نماذج تقريبية مختلفة لتوصيف هذا الحد الحيوي في الحسابات النظرية [13].



الشكل (1.I): خوارزمية حل معادلة كوهن - شام

6.I. تقريبات دالية الكثافة :

1.6.I. تقريب كثافة الموضع (LDA) Approximation de la densité locale :

يُعد تقريب كثافة الموضع (Local Density Approximation, LDA) أحد الأساليب التقريبية المستخدمة لوصف أنظمة الإلكترونات غير المتجانسة على أساس افتراض محلي يقارب سلوكها بسلوك غاز إلكتروني متجانس. وبموجب هذا التقريب، يتم التعامل مع الكثافة الإلكترونية في كل نقطة من الفضاء كما لو أنها تنتمي إلى نظام متجانس محلياً [14]. وبالتالي، تُكتب طاقة التبادل والارتباط في هذا التقريب على الشكل التالي:

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \epsilon_{xc}[\rho(r)] dr^3 \quad (48. I)$$

مع العلم أن ϵ_{xc} هو عبارة عن مجموع طاقة تبادل وطاقة ارتباط:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (49. I)$$

مساهمة طاقة تبادل الإلكترون في هذا التقريب يعطى بمعادلة ديراك [15]:

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3} \quad (50. I)$$

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

حيث أن r_s يمثل نصف قطر فيغنر-سيتز [16] (نصف قطر كرة تحتوي على إلكترون واحد).

تعطى مساهمة الارتباط من أجل كثافة عالية ($r_s \rightarrow 0$) بصيغة بردي وزنغر [17]:

$$\varepsilon_c(\rho) = C_0 \ln(r_s) - C_1 + C_2 r_s \ln(r_s) - C_3 r_s \varepsilon \quad (52. I)$$

حيث أن :

$$C_0 = 0,031091 \quad , C_1 = 0,046644 \quad , C_2 = 0,00664 \quad , C_3 = 0,01043$$

بينما في حالة كثافة منخفضة ($r_s \rightarrow \infty$) تعطى مساهمة الارتباط بصيغة فوسكويك [18]:

$$\varepsilon_c(\rho) = -\frac{d_0}{r_s} + \frac{d_1}{r_s^{3/2}} + \dots \quad (53. I)$$

2.6.I. تقريب التدرج المعمم (GGA) (Généralised Gradient Approximation):

يُعد تقريب التدرج المعمم (Generalized Gradient Approximation, GGA) تطويراً لتقريب كثافة الموضع (LDA)، حيث يوفر وصفاً أكثر دقة للأنظمة الإلكترونية من خلال إدراج تأثير تغير الكثافة الإلكترونية عبر تدرجها $\nabla \rho(r)$. وبذلك، لا يقتصر هذا التقريب على الاعتماد المحلي على قيمة الكثافة فقط، بل يأخذ بعين الاعتبار التغيرات المكانية لها، مما يحسن من دقة تمثيل التأثيرات الإلكترونية [19].

وفي هذا الإطار، تُكتب طاقة التبادل والارتباط على الشكل التالي:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r) \nabla \rho(r)] d^3r = \int f[\rho(r) \nabla \rho(r)] d^3r \quad (54. I)$$

3.6.I. تقريب التدرج المعمم (GGA-EPB Perdew-Burke-Ernzerh):

تطويره لتحسين دقة وصف طاقة التبادل والارتباط مقارنةً بالتقريبات السابقة. ويتميز هذا التقريب بصياغة غير تجريبية تعتمد على أسس فيزيائية واضحة، حيث يُعبر عن طاقة التبادل على أنها دالة تعتمد على الكثافة الإلكترونية وتدرجها، مع الحفاظ على شكلها المحلي المتكامل ضمن إطار الكثافة.

وبهذا، يوفر تقريب PBE وصفاً أكثر موثوقية لطاقة التبادل، مما يجعله من أكثر التقريبات استخداماً في الحسابات المعتمدة على نظرية دالية الكثافة [20].

$$E_x^{PBE}(\vec{r}) = \int dr \rho(r) \varepsilon_x^{PBE}(\rho(\vec{r}), s(\vec{r})) \quad (55. I)$$

$$\varepsilon_x^{PBE}(\rho(r), s(r)) = \varepsilon_x^{LDA}(\rho(\vec{r})) \times F_x^{PBE}(s(\vec{r})) \quad (56. I)$$

$$F_x^{PBE}(x) = -\frac{8}{9} \int_0^\infty y dy J^{PBE}(s, y) \quad (57. I)$$

مع $J^{PBE}(s, y)$ هو جزء التبادل الوظيفي ل PBE.

في حال كانت القيم المحسوبة باستخدام تقريبات دالية الكثافة، مثل GGA-PBE، قريبة من القيم التجريبية مع وجود انحراف طفيف سواء بالزيادة أو النقصان، يتم اللجوء إلى تصحيح إضافي لتحسين دقة النتائج. وفي هذا السياق، يُعتمد تقريب Tran–Blaha المعدل من قبل Becke–Johnson (TB-mBJ) كأحد التحسينات الفعّالة، والذي يهدف إلى إعادة ضبط وصف الطاقة الإلكترونية، خاصة فيما يتعلق بفجوة الطاقة، بما يحقق توافقاً أفضل مع القيم التجريبية.

4.6.I. تقريب بيك وجونسون (TB-mBJ):

في عام 2009، قدّم كل من Tran و [21] Blaha صيغة معدّلة من تقريب [22] Becke–Johnson، وذلك بهدف تحسين تمثيل كمون التبادل وإعادة إنتاج شكله الدقيق بشكل أكثر واقعية. وقد أثبت هذا التطوير فعاليته بسرعة، حيث أظهر أداءً متميزاً في حساب فجوة الطاقة مقارنة بالتقريبات التقليدية مثل LDA و GGA، التي غالباً ما تعاني من تقليل أو تقدير غير دقيق لفجوة الطاقة.

ويعتمد هذا التحسين على تعديل كمون Becke–Johnson الأصلي وفق الصيغة التالية:

$$v_{x,\sigma}^{mbj}(r) = cv_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3C - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{2}} \sqrt{\frac{2t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (58.I)$$

حيث $\rho_\sigma(r) = \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\varphi_{i,\sigma}|^2$ الكثافة الإلكترونية.

$t_\sigma(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\varphi_{i,\sigma}^* \nabla \varphi_{i,\sigma}|^2$ الكثافة الحركية للإلكترون.

$v_{x,\sigma}^{mbj}$ كمون Bekce-Roussel

C: ثابت مختار يتعلق خطياً مع الجذر التربيعي $\frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho(r)}$.

حيث أن التعبير بين التقريبات وجد في شكل العبارة (39. I) بحيث إذا أخذنا $C=1$ فإننا نعود إلى تقريب بيك وذلك

$$\frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho(r)}$$

بالاعتماد خطيا مع الجذر التربيعي

والشكل المقترح للثابت C يكون:

$$C = \alpha + \beta \left[\frac{1}{V_{cell}} \int \frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho(r')} d^3 r' \right]^{\frac{1}{2}} \quad (59. I)$$

مع α و β معاملات حرة و V_{cell} حجم الخلية في وحدة النظام.

قائمة مراجع الفصل الأول:

- [1] بري السعدي "مساهمة في دراسة الخصائص الفيزيائية لـ $X_2 \text{GdIn}$ (X= Au, Ag, Cu) . (أطروحة دكتوراه، جامعة سطيف 1، 2013).
- [2] M.Born , J.R.Oppenheimer,Ann.Phys.87 (1927) 457.
- [3] R.Hartree, Proc.Cambridge Phil.Soc .23 (1928) 542.
- [4] W .Pauli Jr, Z. Physik,1925,31,765 .
- [5] V .Z .Fock,Z.Phys.1930,61,126.
- [6] J.C .Slater, Phys .Rev .1929,34,1293.
- [7] M.H.Cohen ,D.Frydel,K.BrukeandE.Engel,J.Chem.PhYs.Vol.113,(2000) P.2990.
- [8] L.H. Thomas. Proc. Cambridge Philos. Soc 23 (1928) 542.
- [9] E. Fermi. Z. Phys 48 (1928) 73.
- [10] P.Hohenberg,W.Kohn,PhyRev.B136,864 (1964).
- [11] L.JSham, W.Kohn, PhYs.Rev 145 (1966) 561.
- [12] A. Benma KhIouf, Doctoral thesis (University of A. MIRA Bejaia, 2017)
- [13] والي زينب أشواق ” دراسة نظرية لخصائص الفيزيائية لسبائك ذات أهمية تكنولوجية “ (مذكرة ماستر ، جامعة محمد بوضياف – المسيلة 2020)
- [14] J .P .Perdew, Wang, Phys .Rev .B45(13) (1992) 244 ;P .Blaha, K . Schwarz, P . Sorantin ,S .B .Tricky, Chem .Phys .Lett . (1990) 399 .
- [15] P .A .M.Dirac, Proc .Cambridge Philos .Soc .26, 376 (1930).
- [16] E .Wigner, Phys .Rev .46, 1002 (1934).
- [17] J .P .Perdew, A.Zunger, Phys .Rev .B23, 5048 (1981).
- [18] S.H .Vosko, L .Wilk, and M.Nusair, Can .J.Phys. 58, 1200 (1980).
- [19] D .Langreth, J .Perdew, Phys .Rev. B21(1980) 5469.
- [20] Jinhua Li, Ningyi Yuan,TaiXie, Didi Dan, Adv. Opt.Manuf. Technol.61490 B (2006).
- [21] F. Trans , P.BIaha, Phys Rev.Lett 102 (2009) 226401.
- [22] A. D. Becke , E.R. Johnson, J. Chem. Phys. 124 (2006) 221101.

الفصل الثاني:

طريقة الأمواج المستوية
المتزايدة خطيا والكمون
الكامل

FP-LAPW

1.II. مقدمة:

في الفصل الأول، تم التطرق إلى مجموعة من التقريبات والنماذج النظرية التي استُخدمت لتبسيط معادلة شرودينغر ومعالجة إشكالية طاقة التبادل والارتباط الناتجة عن تأثير الإلكترونات فيما بينها ومع الأنوية، بدايةً من تقريب بورن-أوبنهايمر وصولاً إلى نظرية دالية الكثافة (DFT) وقد أسهمت هذه المقاربات في توفير إطار نظري فعال لدراسة الخواص الإلكترونية للمواد متعددة الجسيمات.

في هذا الفصل، سيتم التركيز على طريقة الأمواج المستوية المتزايدة (Augmented Plane Wave, APW)، من خلال توضيح مفهومها الفيزيائي والأساس النظري الذي تقوم عليه، إضافة إلى بيان دوافع دمجها مع الكمون الكلي للنظام. كما سيتم التطرق إلى آلية عمل هذه الطريقة، مع تقديم البرنامج الحسابي المعتمد وخصائصه الأساسية المستخدمة في إجراء الحسابات النظرية.

II. 2. بعض النظريات المستند إليها:

II.1.2. نظرية بلوخ Bloch:

تنص نظرية بلوخ على أن حلول معادلة شرودينغر في مجال كمون دوري يمكن تمثيلها على شكل موجة مستوية تُضرب في دالة دورية تعكس تناظر البلوري للنظام. وتُعد هذه النظرية من الركائز الأساسية في فيزياء الحالة الصلبة، إذ تصف الطبيعة الدورية للبلورات الناتجة عن الترتيب المنتظم للشوارد داخل الشبكة البلورية. وفي هذا الإطار، يكون الكمون الخارجي للبلورة $V_{ext}(\vec{r})$ دورياً نتيجة التوزيع المنتظم للأنوية والتأثير الدوري للإلكترونات داخل البنية البلورية، بحيث يحافظ على تناظر الشبكة ويحقق شرط الدورية. ويمكن التعبير عن ذلك بالعلاقة التالية:

$$V_{ext}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r} + \vec{R}) \quad (1.II)$$

حيث:

$$\vec{R} = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3 . \text{ Bravais } .$$

تُعبّر نظرية بلوخ [1] (Bloch) عن دالة الموجة للإلكترون الأحادي في إطار معادلات كوهن-شام $\Psi_i(\vec{r})$ ، حيث تأخذ شكلاً خاصاً يجمع بين موجة مستوية ودالة دورية تعكس تناظر البنية البلورية ودوريتها. ووفقاً لهذه النظرية، تُكتب دالة الموجة على هيئة حاصل ضرب دالة أسية من الشكل $exp(i\vec{k}\vec{r})$ ، التي تمثل الموجة المستوية المرتبطة بمتجه الموجة $\vec{k}$ ، في دالة دورية $u_i(\vec{r})$ تمتلك نفس دورية وتناظر الشبكة البلورية M. ويمكن التعبير عن ذلك بالعلاقة التالية:

$$\psi_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r}) \exp(i\vec{k}\vec{r}) \quad (2. II)$$

أين:

$$u_i(\vec{r}) = u_i(\vec{r} + \vec{R}) \quad (3. II)$$

$\vec{k}$: هو شعاع الموجة المحدودة في المنطقة الأولى لبريلون.

i : هو معامل القطع.

$\vec{R}$: شعاع الشبكة المباشرة.

الدالة الدورية $u_i(\vec{r})$ يمكن نشرها باستعمال سلاسل فوري فنجد:

$$u_i(\vec{r}) = \sum_G C_{iG} \exp(i\vec{G}\vec{r}) \quad (4. II)$$

$\vec{G}$: هو شعاع الشبكة المعكوسة المعرفة ب: $\vec{G} \cdot \vec{R} = 2\pi m$ حيث m عدد صحيح.

$$\sum_G C_{i, \vec{k} + \vec{G}} e^{i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}} = \vec{r}(\Psi_{i,k}) \quad (5. II)$$

$C_{i, \vec{k} + \vec{G}}$: تمثل معاملات النشر من أجل المدارات المشغولة.

ترتبط دوال الموجة الإلكترونية بمتجه الموجة k ، مما يتيح إمكانية دراسة سلوك الإلكترونات وتمثيل دوالها الموجية في فضاء المتجهات الموجية (فضاء (k)). ويبرز هذا الارتباط أهمية نظرية بلوخ، إذ تسمح بحصر دراسة دوال الموجة داخل خلية الوحدة للبلورة بدلاً من معالجة البلورة كاملة، مستفيدة من خاصية الدورية والتناظر البلوري. ونتيجة لذلك، تقتصر الدراسة على جزء محدود من الشبكة المعكوسة، والذي يُعرف عادةً بمنطقة بريلوان الأولى [2].

2.2.II. تقريب الحالة القلبية:

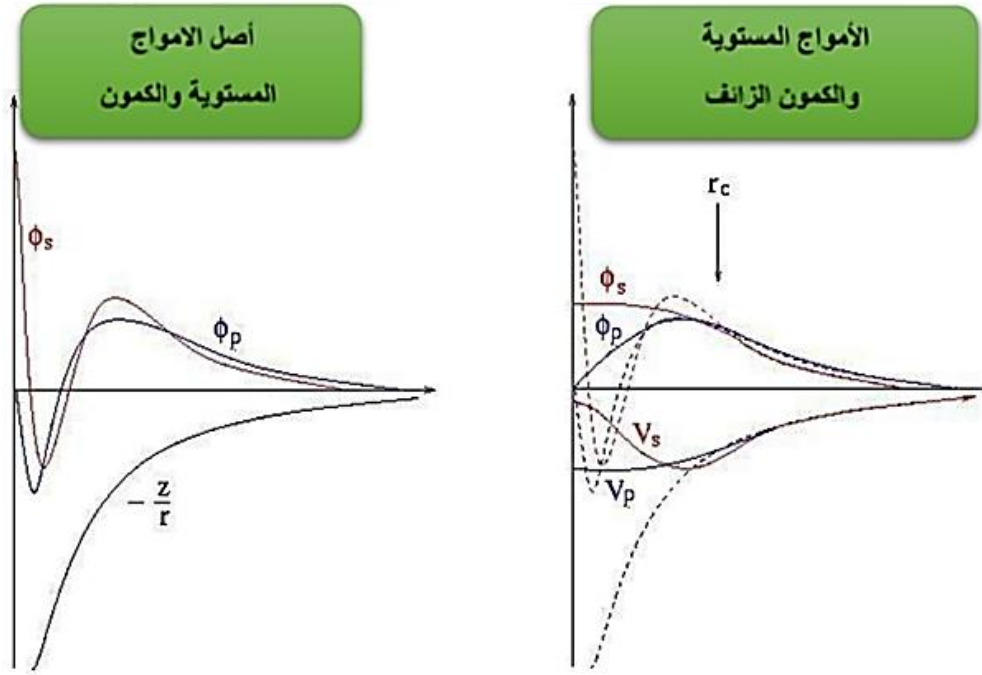
في عام 1940، أوضح هيرينغ [3] (Herring) أن إلكترونات النواة الداخلية (Core Electrons) يكون تأثيرها محدوداً في الروابط الكيميائية مقارنة بالإلكترونات التكافؤ، كما أن تأثير النواة على إلكترونات التكافؤ يمكن تمثيله بصورة فعّالة دون الحاجة إلى الوصف التفصيلي لجميع التأثيرات القريبة من النواة. وبناءً على ذلك، يُفترض أن التوزيع الإلكتروني للإلكترونات القريبة من النواة في المواد الصلبة يبقى شبه معزول ولا يساهم بشكل مباشر في تكوين الروابط الكيميائية، لذا تُعامل هذه الإلكترونات باعتبارها جزءاً من النواة الفعّالة. ويُعرف هذا التصور باسم تقريب الحالة القلبية [4].

3.2.II. الكمون الزائف والكمون الكامل:

كمون الزائف يستند إلى تقريب الحالة القلبية، حيث يفترض أن حالات الإلكترونات القريبة من النواة لا تؤثر بشكل كبير على التوزيع الإلكتروني. بمعنى آخر، يعتبر الكمون الزائف أن السلوك الإلكتروني للإلكترونات الداخلية يمكن

تقريبه بكمون كهربائي للنواة وطاقة ارتباط للكمون الفعال، مع التركيز على تفاعل الإلكترونات في المدارات الخارجية، لضمان فعالية الكمون الزائف، يجب أن يتحقق من بعض الخصائص:

- ✓ **تجميعي (تكميلي)** حيث يكون مجموع الكمونات الكاذبة الفردية يساهم في تكوين الكمون الكاذب الكلي للذرات.
- ✓ أن يكون تحويلي يمكن استخدام نفس الكمون الزائف في سياقات كيميائية متنوعة، مما يعزز تكامله في مجموعة واسعة من الظروف.
- ✓ ينتج من التغيرات المنخفضة للكمون كما في حالة الكمون الباطني الحقيقي.

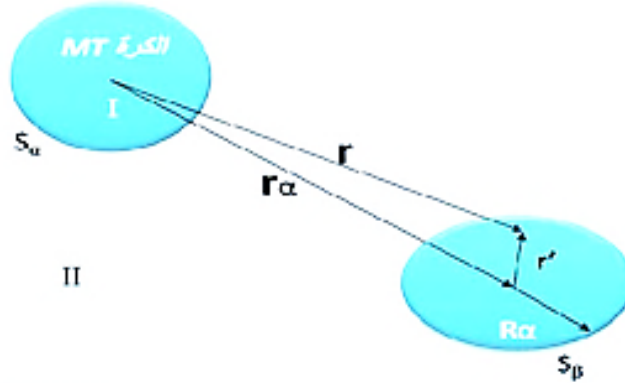


الشكل (1.II): أنواع مختلفة من الكمونات الزائفة.

4.2.II. طريقة الأمواج المستوية APW (Augmented Plane Wave):

تُعد طريقة الأمواج المستوية المتزايدة (Augmented Plane Wave, APW) من الطرق الأساسية في حساب البنية الإلكترونية للمواد الصلبة، وقد تم تقديمها لأول مرة من طرف سلاتر (Slater) سنة 1937 [5,6] بهدف بناء أساس مناسب لتمثيل الدالة الموجية الإلكترونية الكلية وإيجاد حلول تقريبية لمعادلة شرودينغر في الأنظمة الدورية. يركز مبدأ هذه الطريقة على التمييز بين سلوك الإلكترونات القريبة من النواة (الإلكترونات القلبية)، والتي تُعامل بطريقة مشابهة لسلوك النواة بسبب ارتباطها الشديد بها، وبين الإلكترونات البعيدة نسبياً عن النواة، والتي يمكن وصفها كسلوك يشبه

الإلكترونات الحرة. وبناءً على هذا التصور، يتم تقسيم خلية الوحدة إلى منطقتين متميزتين كما هو موضح في الشكل (II.2) [7-9]:



الشكل (2.II): شكل كمون MT

حيث: r_{ma} يمثل نصف قطر كرة MT.

تنقسم خلية الوحدة في إطار طريقة الأمواج المستوية المتزايدة (APW) إلى منطقتين رئيسيتين. تتمثل المنطقة الأولى في الكرات الذرية (Muffin-Tin spheres, MT)، والتي تضم النواة والإلكترونات شديدة الارتباط بها، حيث يكون تأثير الكمون الذري قوياً ويهيمن على سلوك الدالة الموجية داخل هذه المنطقة. أما المنطقة الثانية فهي المنطقة البينية (Interstitial region)، والتي تقع بين الكرات الذرية، وتحتوي على الإلكترونات ضعيفة الارتباط بالأنوية، حيث يمكن وصف سلوكها بشكل أقرب إلى الإلكترونات شبه الحرة. وبناءً على هذا التقسيم، يتم التعبير عن الدالة الموجية الكلية للنظام على النحو التالي:

$$\phi_{\vec{k}}^n(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}}^{n,\vec{k}} \varphi_{\vec{G}}^{\vec{k}}(\vec{r}) \quad (6. II)$$

أي:

$$\varphi_{\vec{G}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = f(x) = \begin{cases} \Omega^{-1/2} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}}, \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} A_{lm}^{\vec{k}+\vec{G}} u_l(r) Y_m^l(\hat{r}), \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (7. II)$$

حيث أن:

Ω : تمثل حجم خلية الوحدة.

Y_{lm} : الدالة التوافقية الكروية.

C_G : معاملات النشر.

وفي الأخير تكون حلول معادلة شرودينغر كالتالي:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] ru_l(r) = 0 \quad (8. II)$$

$V(r)$: يمثل الجزء الخاص بالكمون الكروي.

E_l : تمثل الطاقة الخطية.

II. 3. مبدأ طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً LAPW:

قام أندرسون (Anderson) [10] بتطوير طريقة الأمواج المستوية المتزايدة الخطية (LAPW) انطلاقاً من طريقة APW التي اقترحها سلاتر، وذلك بهدف تحسين الدقة العددية وتبسيط معالجة الدوال الموجية داخل الكرات الذرية (MT spheres). وتتميز هذه الطريقة بأن الدالة الموجية داخل منطقة MT تُبنى على شكل تركيب خطي للدوال الشعاعية

$$u_l(r)Y_m^l(\hat{r}) \text{ بالإضافة إلى مشتقاتها بالنسبة للطاقة } u_l(r)Y_m^l(\hat{r}) \text{ ، عند طاقة مرجعية } E_l.$$

وتُعد الدالة $u_l(r)$ مشابهة في شكلها لما يُستخدم في طريقة APW، حيث تمثل الحل الشعاعي لمعادلة شرودينغر داخل مجال الجهد الذري. كما تخضع هذه الدوال للشروط الحدية المناسبة التي تضمن استمرارية الدالة الموجية ومشتقاتها عند حدود منطقة MT، وفق العلاقة التالية:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] ru_l(r) = ru_l(r) \quad (9. II)$$

وتعطى عبارات الدوال الأساسية كالتالي

$$\phi_{\vec{G}}^{\vec{k}}(\vec{r}) = f(x) = \begin{cases} \Omega^{-1/2} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\vec{r}} & , \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} [A_{lm}^{\vec{k}+\vec{G}} u_l(r) + B_{lm}^{\vec{k}+\vec{G}} \dot{u}_l(r)] Y_m^l(\hat{r}) & , \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (10. II)$$

حيث أن: المعاملات $A_{lm}^{\vec{k}+\vec{G}}$ الموافقة للدالة $u_l(r)$ لها نفس طبيعة المعاملات $B_{lm}^{\vec{k}+\vec{G}}$.

في حال تم حساب الدالة الشعاعية القطرية $u_l(r)$ عند طاقة مرجعية E_l ، والتي تكون قريبة من طاقة الحزمة ϵ ، يمكن استخدام متسلسلة تايلور لتوسيع الحلول حول هذه الطاقة المرجعية من أجل وصف السلوك عند الطاقات المجاورة لها.

وبذلك يتم تقريب الدوال الشعاعية بدقة أعلى عبر إدخال المشتقة بالنسبة للطاقة، مما يسمح بتحسين تمثيل الدالة الموجية في طريقة LAPW. وعليه، يمكن كتابة التعبير على الشكل التالي:

$$u_l(r, \epsilon) = u_l(r, E_l) + (\epsilon - E_l) \dot{u}_l(r, \epsilon) + 0(\epsilon - E_l)^2 \quad (11. II)$$

أي:

$$\dot{u}_l(r, \epsilon) = \frac{\partial u_l(r, \epsilon = E_l)}{\partial \epsilon}$$

$O(\epsilon - E_I)^2$ يمثل الخطأ الرباعي الطاقوي.

II. 4. مبدأ طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً والكمون الكامل FP-LAPW:

تُعد طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً مع الكمون الكامل FP-LAPW [11,12] امتداداً متقدماً لطريقة LAPW، حيث تجمع بين الصياغة الخطية للأمواج المستوية المتزايدة وبين تمثيل الكمون الكامل دون الاعتماد على أي تقريب كروي داخل الذرات. وبذلك، يتم التعامل مع كثافة الشحنة والكمون الإلكتروني بشكل دقيق داخل جميع مناطق الخلية البلورية، بما في ذلك المنطقة البينية (Interstitial region) وداخل كرات Muffin-Tin (MT). في هذا الإطار، يُعامل الكمون الإلكتروني بشكل مختلف في كل من المنطقتين؛ حيث يُمثل الكمون في المنطقة البينية (V_I) على شكل توسع بدوال مستوية، بينما يُعبر عن الكمون داخل الكرات الذرية (V_{MT}) باستخدام دوال توافقية كروية. ويتيح هذا الوصف الانتقال السلس بين المنطقتين دون فقدان الدقة الفيزيائية للنظام. وعليه، يتم تمثيل الدالة الموجية في المنطقة البينية على شكل سلسلة من الموجات المستوية (Fourier expansion)، في حين يُعبر عنها داخل كرات MT بدوال توافقية كروية، بما يضمن وصفاً دقيقاً ومتجانساً للبنية الإلكترونية في البلورات:

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\vec{G}} V_I^{\vec{G}} e^{\vec{G}\vec{r}} & , \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} V_{MT}^{lm}(\vec{r}) Y_m^l(\hat{r}) & , \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (12. II)$$

وبنفس الطريقة يمكن التعبير عن ρ باستعمال العبارة السابقة وذلك من خلال استبدال V بـ ρ :

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\vec{G}} \rho_I^{\vec{G}} e^{\vec{G}\vec{r}} & , \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} \rho_{MT}^{lm}(\vec{r}) Y_m^l(\hat{r}) & , \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \quad (13. II)$$

طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً والكمون الكامل FP-LAPW تضمن استمرارية دالة الموجة داخل الكرة MT.

II. 5. دور الطاقة الخطية E_I :

تلعب الدالة الخطية دوراً محورياً في طريقة FP-LAPW، إلا أن اختيار طاقة التوسيع الخطية (E_I) لا يكون أمراً مباشراً في جميع الحالات. فعندما تتساوى (E_I) مع طاقة الحزمة، تختزل طريقة LAPW إلى طريقة APW في صورتها الأساسية. كما أن الدوال ($u_I(r)$) ومشتقاتها ($u_I(r)$) تكون متعامدة بدقة مع الحالات القلبية عند سطح كرة Muffin-Tin (MT)، إلا أن هذا الشرط وحده لا يكون كافياً في حال وجود حالات قلبية تمتلك نفس قيمة التماثل (I). ومن جهة أخرى، لا تعالج طريقة APW بشكل دقيق مشكلة التداخل بين الحالات شبه القلبية وحالات التكافؤ، وهو ما يشكل أحد

قيودها الأساسية. لذلك، فإن عدم تحقق شرط التعامد الكامل مع بعض الحالات القلبية في إطار FP-LAPW يستلزم اختياراً دقيقاً لقيم الطاقة المرجعية (E_1)، حيث إن تغيير هذه القيم يصبح ضرورياً للحصول على نتائج دقيقة في الحسابات. وفي هذا السياق، يُعد التوسع باستخدام مدارات موضعية خياراً فعالاً، مع ضرورة اختيار أكبر نصف قطر ممكن لكرة MT لتحقيق أفضل وصف للحالات الإلكترونية، رغم أن هذا الخيار لا يتوفر أو لا يُطبق في جميع البرمجيات الحسابية. كما ينبغي التأكيد على أن الطاقات الخطية المختلفة يجب أن تُعامل كميات مستقلة عن بعضها البعض لضمان دقة عالية في حساب البنية الإلكترونية، مع إمكانية اختيار نفس الحزمة (I) عند الحاجة لتمثيل الحالات ذات الصلة.

II. 6. بنية الدوال الشعاعية:

تعتمد طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً FP-LAPW على استخدام دوال أساسية تكون موجات مستوية داخل منطقة الإقحام. يتم تعريف هذه الدوال الأساسية بحيث تنتشر داخل الكرة MT على شكل دالة شعاعية. يكون شرطاً أساسياً لهذا التعريف هو أن تكون الدوال الأساسية قابلة للاشتقاق بشكل مستمر على سطح الكرة MT، فبنية الدوال الأساسية للطريقة FP-LAPW تصبح تحدد بـ:

- 1- دوال شعاعية $U_1(r)$ ومشتقتها بالنسبة للطاقة $\dot{U}(r)$.
- 2- المعاملات A_{1m}, B_{1m} تكفي لتحقيق الشروط الحدودية من أجل إجراء الحساب في القطع المغلق Cutoff وأخذ العزم الزاوي L_{max} ، ولتمثيل القطع المغلق G_{max} يمثل أكبر طول للموجات المستوية خارج الكرة (MT) من أجل نصف قطر الكرة R_α .
- 3- استراتيجياً نختار القطع المغلق Cutoff لضمان التقارب في طريقة FP-LAPW.

II. 7. الدوال الشعاعية اللانسيبية:

في الحالة اللانسيبية الدوال الشعاعية $U_1(r)$ تكون حلول معادلة شرودينغر التالية للكمون الكروي والطاقة الخطية

$$:E_1$$

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_1 \right\} r U_1(r) = 0 \quad (14. II)$$

حيث: $V(r)$ هو الكمون الكروي لكرة (MT).

والإشتقاق بالنسبة للطاقة $\dot{U}_1(r)$ يكون:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_1 \right\} r \dot{U}_1(r) = r U_1(r) \quad (15. II)$$

أين يكون تقنين الحلول الشعاعية $U_1(r)$ و $\dot{U}_1(r)$:

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_1^2(r) dr = 1 \quad (16. II)$$

والدالة $\dot{U}_1(r)$ تكون مقننة.

$$N_1 \equiv \int_0^{R_\alpha} r^2 U_1^2(r) dr \quad (17. II)$$

شروط التقنين في طريقة FP-LAPW يمكن تعويضها بالمعادلة التالية:

$$R_\alpha^2 [U_1'(R_\alpha) \dot{U}_1(R_\alpha) - U_1(R_\alpha) \dot{U}_1'(R_\alpha)] = 1 \quad (18. II)$$

مع:

$$\dot{U}_1(E, r) \equiv \frac{\partial U_1(E, r)}{\partial E} \quad \text{و} \quad U_\alpha'(E, r) \equiv \frac{\partial U_\alpha'(E, r)}{\partial r}$$

هذه المعادلة تستخدم في الحل عددياً الدوال U_1 و $\dot{U}_1$ ، وبالتقنين نستطيع كتابة U_1 على الشكل التالي:

$$U_1(E + \delta) = U_1(E) + \delta U'(E) + \dots \quad (19. II)$$

وذلك مع اختيار تقنين $U_1(r)$ أي أن $\|\dot{U}_1(r)\|$ يشير لرتبة عرض الطاقة E_1 ، والخطأ على الطاقة الخطية يكون مقبول حسب أندرسن.

$$\|\dot{U}_1(r)\| \cdot |E_1 - E| \leq 1 \quad (20. II)$$

وفي الحالات التي لا يكون فيها اختيار طاقة التوسيع الخطية (E_l) مناسباً أو عملياً، يتم اللجوء إلى مجموعة من

الحلول العددية البديلة لتحسين دقة الحسابات ومعالجة تعقيد البنية الإلكترونية. ومن بين هذه الاستراتيجيات ما يلي:

1. تقسيم المجال الطاقى إلى نوافذ (Energy windows)، حيث يتم التعامل مع كل نطاق طاقي على حدة بشكل مستقل، مما يسمح بوصف أكثر دقة للحالات الإلكترونية المختلفة داخل كل نافذة.
2. اعتماد التوسيع على مدارات موضعية، وهو ما يُعتبر في جوهره طريقة من الدرجة الثانية، ويهدف إلى تحسين تمثيل الدوال الموجية خاصة في الحالات التي يصعب فيها استخدام التوسيع الخطي التقليدي.
3. تقليل الحجم أو تحسين التقنين العددي للمشتقة، مما يساهم في زيادة استقرار الحسابات العددية وتحسين تقارب الحلول.

وتُعد هذه التقنيات بدائل فعالة تُستخدم عند تعذر تطبيق الاختيار الأمثل لـ (E_l)، بهدف ضمان دقة أعلى في

حساب البنية الإلكترونية ضمن إطار FP-LAPW.

II. 8. بنية الدوال الشعاعية:

تتميز العناصر الثقيلة بأعداد ذرية كبيرة، مما يجعل التأثيرات النسبية عاملاً أساسياً لا يمكن إهماله في وصفها

الإلكتروني. وفي هذا السياق، تُؤخذ هذه التأثيرات بعين الاعتبار داخل الدالة الشعاعية فقط في منطقة كرات Muffin-Tin

(MT)، نظراً لكونها المنطقة التي يشتد فيها الكمون الذري بالقرب من النواة. ولإدراج التأثيرات النسبية بشكل صحيح، يتم استبدال المعادلتين (II.14) و (II.15) بمعادلة ديراك (Dirac equation)، مع إجراء الاشتقاق بالنسبة للطاقة ضمن الصياغة العددية. وقد طوّر العديد من الباحثين هذا النهج، حيث تم التوصل إلى حلول تقريبية لمعادلة ديراك من خلال إهمال تفاعل اللف-المدار (spin-orbit interaction) في المرحلة الأولى، ثم إدراجه لاحقاً كتصحيح إضافي عند الحاجة [13,14].

حل معادلة ديراك:

$$\psi_{KV} = \begin{bmatrix} g_K x_{Kv} \\ -if\sigma_r x_{Kv} \end{bmatrix} \quad (21. II)$$

K: عدد كوانتي نسبي.

X_{KV} : سبين-مدار لمركبين و الإحداثية الشعاعية تمت إزالته.

واستعمل Koelling-harmon [15] دالة جديدة:

$$\phi_K = \frac{1}{2MC} g'_K \quad (22. II)$$

مع :

$$M = m + \frac{1}{2C^2} (E - V) \quad (23. II)$$

حيث:

g'_K المشتق الشعاعي ل g_K ، m الكتلة و C هي سرعة الضوء في الفراغ.

وبهذا يكون الحل بدلالة العدد الكوانتي كما يلي:

$$\phi_{lms} = \left[\frac{i}{2MC} \sigma_r \left(-g'_1 + \frac{1}{r} g_1 \sigma \right) Y_{lm} x_s \right] \quad (24. II)$$

حيث: x_s : سبين - مدار اللانسيبية.

وبتحديد $g_l = rg_l$ و $p_l = rC\phi_l$ المعادلة السلمية النسبية تصبح:

$$p'_1 = 2MQ + \frac{1}{2} p_1 \quad (25. II)$$

$$Q'_1 = -\frac{1}{2} Q + \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_1) \right] p_1 \quad (26. II)$$

هذه المعادلة الأخيرة يمكن حلها عددياً كما هو الحال بالنسبة لمعادلة شرودينغر اللانسيبية باستخدام طريقة إعطاء شروط الحدودية.

$$\lim_{r \rightarrow 0} \frac{Q}{p} = C \frac{1}{(2Z/C)} \left[l(l+1) + 1 - (2Z/C)^{1/2} - 1 \right] \quad (27. II)$$

عبارة سبين-مدار تأخذ من العبارة (25.II) والإشتقاق بالنسبة للطاقة مشابهة لحالة اللانسيبية .

$$\dot{M}Q_1 + M\dot{Q}_1 + \frac{1}{r}\dot{p}_1 = 2(\dot{p}_1 \quad (28. II)$$

$$\dot{Q}_1 = -\frac{1}{r}\dot{Q}_1 \left[\frac{l(l+1)}{2Mr^2} + (V - E_l) \right] \dot{p}_1 - \left[\frac{l(l+1)\dot{M}}{2M^2r^2} + 1 \right] p_1 \quad (29. II)$$

تحديد الدوال g_1 و f_1 من الحل Q_1 و p_1 ، نفس الدوال تستعمل من أجل حساب كثافة الشحنة وعناصر المصفوفة، وهكذا

$$U_1^2 \text{ تستبدل في المعادلة (17.II) بالعبارة } g_1^2 + f_1^2.$$

9. II. حل معادلة Poisson:

إن الكمون المستعمل في معادلة كوهن وشام هو كمون تبادل-ارتباط وكمون كولوم (مجموع كمون هارترى

وكمون النواة).

حيث أنه يمكننا باستخدام معادلة Poisson يمكننا تحديد كمون كولوم فنجد:

$$\nabla^2 V_c(\vec{r}) = 4\pi\rho(\vec{r}) \quad (30. II)$$

تكامل هذه المعادلة يكون ممكن فقط في فضاء الشبكة المعكوسة ولهذا اقترح كل من هيومان [16] وفينر [17] طريقة

للحل تسمى شبه الشحنة وترتكز على ملاحظتين:

(1) كثافة الشحنة مستمرة وتتغير ببطيء في المنطقة الإقحامية أو الفراغية وسريعة جداً داخل الكرة MT.

(2) كمون كولوم في المنطقة الإقحامية لا يتعلق بشحنة هذه المنطقة فقط بل يتعلق بالشحنة داخل الكرة.

تنشر كثافة الشحن في المنطقة الإقحامية كسلسلة فورييه حيث:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_G \rho(\vec{G}) e^{i\vec{G}\vec{r}} \quad (31. II)$$

دوال الموجة e^{iGr} تحسب انطلاقاً من معادلة باسل .

$$\int_0^R r^{l+2} j_l(\vec{G}\vec{r}) d\vec{r} = \begin{cases} R^{l+3} \frac{j_l(\vec{G}\vec{r})}{Gr} & G \neq 0 \\ \frac{R^3}{3} \sigma_{l,0} & G = 0 \end{cases} \quad (32. II)$$

$$e^{i\vec{G}\vec{r}} = 4\pi e^{i\vec{G}\vec{r}_\alpha} \sum_l i^l j_l(|\vec{G}||\vec{r} - \vec{r}_\alpha| Y_{lm}^*(\vec{G}) Y_{lm}(\vec{r} - \vec{r}_\alpha)) \quad (33. II)$$

حيث أن:

r_α : الإحداثية الشعاعية و r_α : موضع الكرة α .

كمون كولوم يصبح:

$$V_C(\vec{G}) = \frac{4\pi\rho(\vec{G})}{G^2} \quad (34. \text{ II})$$

بمكاملة المعادلة نجد:

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{PM}(r) Y_{lm}(r) = \sum_V V_V^{PM}(r) K_V(r) \quad (35. \text{ II})$$

حيث أن V_{PM} هو كمون المنطقة الإقحامية.

ويعطى $K_V(r)$ بالعلاقة:

$$K_V(r) = \sum_m C_{lm} Y_{lm}(r) \quad (36. \text{ II})$$

نقوم بحساب الكمون داخل الكرة MT باستخدام معادلة غرين:

$$V_V(r) = V_{lm}^{PW}(r) \left[\frac{r}{R} \right] + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^x dr' r'^{l+2} \rho_V(r') + r^l \int_0^R dr' r'^{l-1} \rho_V(r') - \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^{Rx} dr' r'^{l+2} \rho_V(r') \right\} \quad (37. \text{ II})$$

حيث أن: $\rho_V(r')$ يمثل الجزء الشعاعي لكثافة الشحنة.

10. II. تحسين طريقة FP-LAPW:

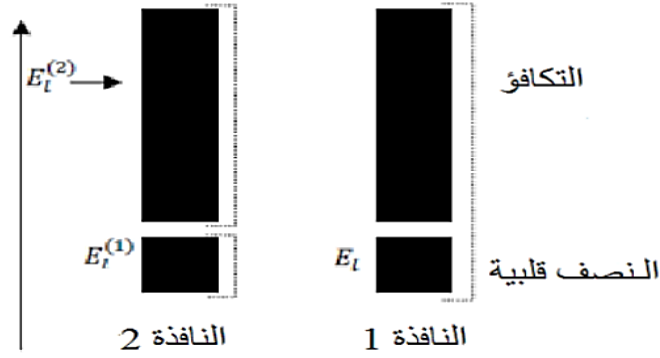
-استعمال نوافذ الطاقة المضاعفة.

-استخدام النشر على المدارات الموضعية .

1.10. II. نوافذ الطاقة المضاعفة:

التقنية المستعملة لمعالجة مشكلة حالات النصف قلبية هي تقسيم الطيف الطاقوي إلى نوافذ والتي تكافئ الطاقة الخطية

E_l [13] كما هو موضح في الشكل (3. II).



الشكل (II. 3): نوافذ طاقة.

تعالج هذه المشكلة من خلال اختيار أي نافذة للحالة المكافئة للفصل بين حالات النصف قلبية وحالات التكافؤ.

II. 2.10. النشر على المدارات الموضعية:

تتبع طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً والكمون الكامل النشر على المدارات الموضعية وذلك بتغيير المدارات الأساسية. يتم ذلك لتجنب الاعتماد على عدة نوافذ للطاقة، مما يسهم في تحسين فعالية النظام. يتم تحديد مجموعة عصابات الطاقة من خلال تعديل المدارات الأساسية، مما يسمح باستخدام نافذة واحدة لإطلاق الطاقة. أعطى Singh للمدار الرمز "LO" [18]، لديه شكل مركب خطي لدالتين شعاعيتين مسؤولة عن طاقتين مختلفتين ويكون الإشتقاق بالنسبة للطاقة لهذه الدوال كما يلي:

$$\Phi_{lm} = \begin{cases} 0 & r > r_\alpha \\ |A_{lm}U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm}\dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l})|Y_{lm}(r) & r < r_\alpha \end{cases} \quad (38. II)$$

المعامل Φ_{lm} : هي من نفس طبيعة المعاملات B_{lm} و A_{lm} .

II. 11. برنامج WIEN2K:

يُعد هذا البرنامج من تطوير بيتر بلاها (Peter Blaha) وكارلهاينز شفارتز (Karlheinz Schwarz) سنة 1990 في معهد كيمياء المواد بجامعة فيينا للتكنولوجيا (TU Wien). ومنذ إنطلاقه، شهد البرنامج تطوراً سريعاً بفضل إدخال العديد من التحسينات والتوسعات التي عززت من قدراته الحسابية ودقته في دراسة المواد. يتيح هذا البرنامج إجراء حسابات متقدمة للبنية الإلكترونية للمواد الصلبة اعتماداً على نظرية دالية الكثافة (DFT)، كما يُستخدم على نطاق واسع لحساب مختلف الخصائص الفيزيائية والإلكترونية للمواد. ويعمل ضمن بيئة نظام التشغيل Linux، ويتكون من مجموعة

من الوحدات والبرامج المستقلة التي تتكامل فيما بينها لإنجاز حسابات البنية الإلكترونية وغيرها من الخصائص المتعلقة بالمواد الصلبة [19].

II. 1.11. مميزات WIEN2K:

تبدأ عملية الحساب باستخدام هذا البرنامج بإدخال معطيات البنية البلورية، بما في ذلك معاملات الشبكة ومواقع الذرات داخل الخلية، إضافة إلى تحديد نوع العناصر المكونة للمادة. بعد ذلك يتم اختيار إعدادات الحساب المناسبة، مثل اختيار طريقة شبه الكمون ومستوى دقة الحساب. يلي ذلك تشغيل دورة التكرار الذاتي (Self-Consistent Field, SCF) للحصول على الحلول المتقاربة، ومن ثم الانتقال إلى حساب الخصائص البنيوية والإلكترونية للمادة.

كما يتيح البرنامج إمكانية ربطه ببرامج مساعدة، مثل XCrySDen، الذي يُستخدم لعرض البنية البلورية بشكل ثلاثي الأبعاد، بالإضافة إلى تمثيل الكثافة الإلكترونية وغيرها من الخصائص البصرية والفيزيائية.

ويتميز البرنامج بإمكانية رسم مختلف المنحنيات بشكل تلقائي اعتماداً على البيانات المدخلة، إلى جانب استخراج بعض المعاملات الفيزيائية بشكل مباشر، وذلك بالاستفادة من قاعدة بياناته التي تحتوي على معلومات العناصر الكيميائية في الجدول الدوري.

وبوجه عام، يساهم برنامج WIEN2k في حساب مجموعة واسعة من خصائص المواد، من بينها:

- عصابات الطاقة، كثافة الحالات، ومساحات فيرمي.
- كثافة الإلكترونات، كثافة السبين، ومعاملات البنية للأشعة السينية.
- الطاقة الكلية، القوى الذرية، هندسة التوازن، والخصائص البنيوية.
- تدرج الحقل الكهربائي والخصائص الكهربائية.
- استقطاب السبين.
- أطياف إصدار وامتصاص الأشعة السينية.

II. 2.11. خوارزمية WIEN2K:

لإجراء الحسابات المتعلقة بالبنية الإلكترونية للمادة، يتم اعتماد تسلسل من البرامج الفرعية المترابطة، حيث تُنفَّذ هذه الوحدات بشكل متكامل ضمن سيرورة حسابية متتابعة تضمن دقة النتائج واستقرارها العددي. ويُظهر هذا الترابط كيفية انتقال البيانات بين مختلف مراحل الحساب، بدءاً من الإدخال الأولي إلى غاية استخراج الخصائص الفيزيائية النهائية. ويوضّح هذا التسلسل بشكل تخطيطي في الشكل (II.4).

1. تحضير ملف البنية او التهيئة Structure generator:

تُعد مرحلة إعداد بيانات البدء خطوة أساسية في الحسابات الإلكترونية، حيث يتم إنشاء الملف الرئيسي (case.struct) الذي يحتوي على جميع المعلومات المتعلقة بالبنية البلورية للمادة المدروسة. يتضمن هذا الملف تحديد الزمرة الفضائية (Space Group)، ومعاملات الشبكة البلورية مثل ثوابت الشبكة وإحداثيات مواقع الذرات داخل الخلية الأولية، بالإضافة إلى اختيار نصف قطر كرات Muffin-Tin (RMT) لكل ذرة. وتُعتبر هذه المعطيات ضرورية لضمان دقة وصف البنية البلورية، إذ تشكل الأساس الذي تُبنى عليه باقي خطوات الحسابات العددية ضمن إطار الطريقة المستخدمة.

2. برنامج الإعداد (Initialization):

يعمل هذا البرنامج على تهيئة جميع المعطيات والبارامترات اللازمة لحل معادلات كوهن-شام ضمن إطار التماسك الذاتي (Self-Consistent Field, SCF). ويتم تنفيذ هذه العملية عبر سلسلة من البرامج الفرعية المترابطة التي تتكامل فيما بينها لضمان تحقيق تقارب عددي دقيق للحل النهائي. وتُستخدم هذه الوحدات المساعدة بشكل متتابع لمعالجة مختلف مراحل الحساب، بدءاً من بناء الكمون الابتدائي وصولاً إلى تحديث الكثافة الإلكترونية وتحقيق شرط التماسك الذاتي.

■ برنامج حساب البعد NN:

يتيح هذا البرنامج حساب المسافات البينية بين الذرات انطلاقاً من مسافة الجوار الأقرب. ويعتمد هذا التحديد على شرط هندسي أساسي يتمثل في أن المسافة الفاصلة بين ذرتين يجب أن تكون أكبر من مجموع أنصاف أقطار كرات Muffin-Tin الخاصة بهما، وذلك لضمان عدم تداخل هذه الكرات وتحقيق تمثيل صحيح للبنية البلورية داخل الحسابات العددية.

■ برنامج المجموعة الفضائية (SGROUP):

يحدد هذا البرنامج الزمرة الفضائية للبنية المعطاة في ملف (case.struct).

■ برنامج التناظر SYMMETRY:

يتيح هذا البرنامج تحديد عمليات التناظر الخاصة بزمرة الفضاء، بما في ذلك عمليات الدوران والانعكاس وغيرها من عمليات التناظر البلوري، وذلك اعتماداً على معطيات ملف البنية البلورية. ويساهم استغلال هذه التناظرات في تقليل حجم الحسابات العددية بشكل كبير، من خلال اختزال عدد الحالات المكافئة داخل الخلية، مما يؤدي إلى تسريع عملية الحساب وتحسين كفاءتها دون التأثير على دقة النتائج.

▪ برنامج LSTART:

يولد الكثافة الذرية ويحدد كيفية معالجة المدارات الذرية المختلفة في حساب شرائط الطاقة أي حساب بنية العصابات في حالة القلب والتكافؤ.

▪ برنامج KGEN:

يقوم بتوليد الشبكة K في منطقة بريلوان الأولى.

▪ برنامج DSTART:

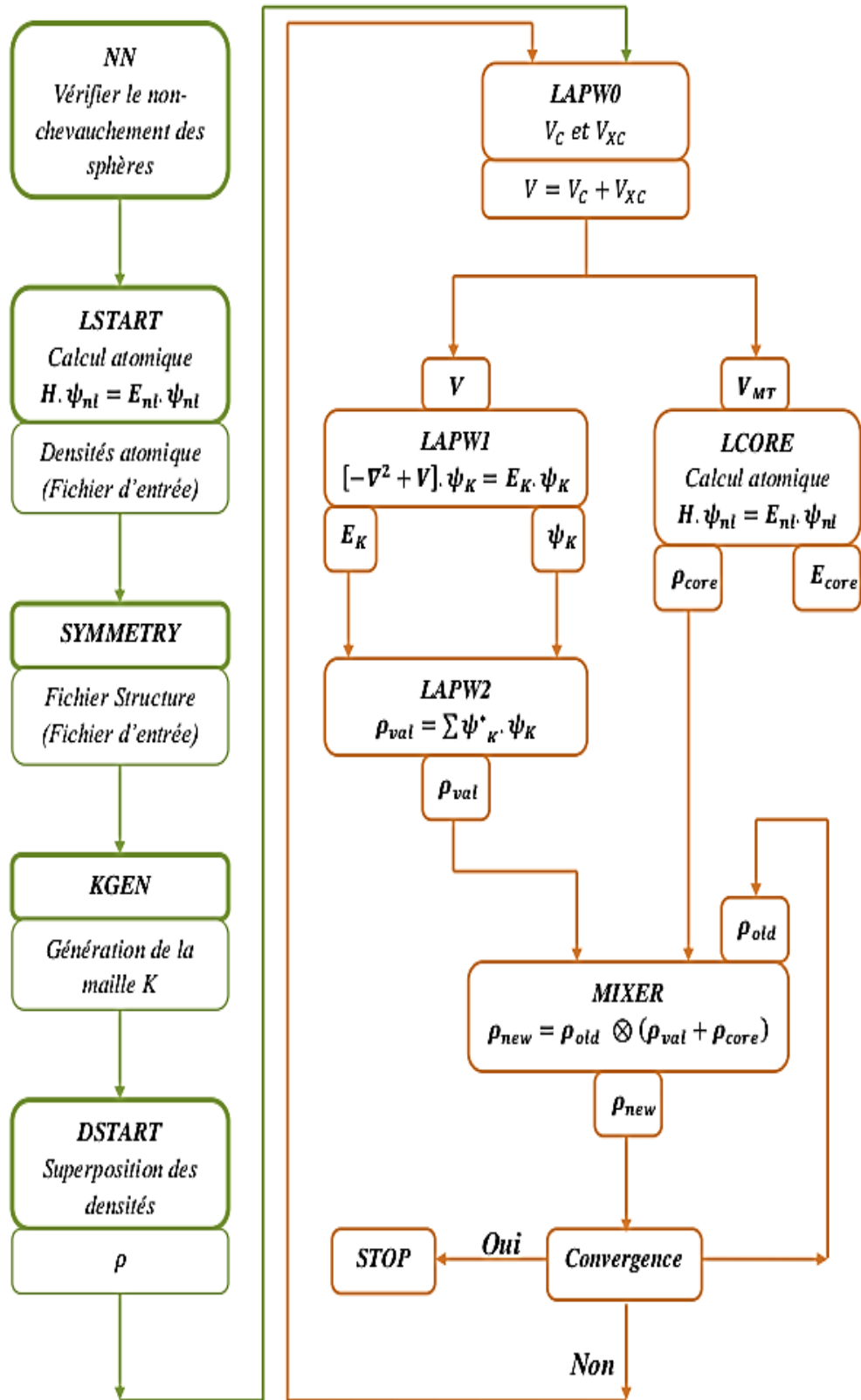
يولد الكثافة الأولية لبداية دورات الحساب الذاتي SCF عن طريق تراكم الكثافة الذرية المتولدة من

LSTART.

3. حساب مجال الاتساق الذاتي SCF في برنامج Wien2k:

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

- **LAPW0**: يولد الكمونات انطلاقاً من الكثافة الإلكترونية.
- **LAPW1**: حساب عصب أو شرائط التكافؤ، القيم الذاتية والأشعة الذاتية.
- **LAPW2**: حساب كثافة التكافؤ من الأشعة الذاتية.
- **LCORE**: حساب الحالات والكثافة القلبية.
- **MIXER**: مزج الكثافة الداخلية والخارجية.



الشكل (4.II): بنية برنامج Wien2k.

قائمة مراجع الفصل الثاني:

- [1] F.Bloch, Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern, Z.Physic 52,555-600 (1928).
- [2] S.Cottenier, Density Functional Theory and the Family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction, Ghent University, Belgium, 2013 .
- [3] W. C. Herring and A.G. Hill, The theorecal constitution of metallicberyllium , Phys, Rev.Rep.9, 115-198 (1989) .
- [4] U . von Barth, C.D. Gelatt . Validity of the frozen-core approximation and pseudo-potential theory for cohesivenergy calculation, Phys , Rev. B21 , 2222-2228 (1980) .
- [5] J.C .Slater, Wave Functions in a Periodic Potentional, Phys, Rev.51,846-851(1937) .
- [6] J.C .Slater, Energy Band Calculation by the Augmented Plane Wave Method, Advances in Quantum Chemistry1,35-58 (1964)
- [7] D .J.Singh, L.Nordstrom, Planewaves,Pseudopotentials, and the LAPW Method , 2ndEd, SpringerScience+Business Media,Inc.,USA, 2006
- [8] T.L.Louks, The Augmented plane waveMethod, W.A .Benjamin,Inc.,New York, 1967.
- [9] S. Cottenier, Density Functional theory and the family of(L)APW-methods : a step-by-step introduction, Ghent University , Belgium, 2003.
- [10] O .K. Anderson, Linearmethods in band theory, Phys .Rev.B12,3060-3083(1975).
- [11] D.R.Hamann, Semiconductor Charge Densitieswith Hard-core and Soft-CorePseudoptentials, Phys .Rev.Lett .42,665 (1979).
- [12] E.Wimmer, H.Krakauer, M.Weinert, and A.J.Freeman, Full-potential self consistent Linearized-augmented-plane-wavemethod for calculating the electronic structure of molecules and surfaces :O2molecule,Phys.Rev ;B24,864-875 (1981).
- [13] O.K.Andersen, Phys.Rev .B12, 3060 (1975).

- [14] J.H. Wood and A.M.Boring, Phys .Rev.B18 (1978) 2701 .
- [15] D.D.Koelling and G.O. Arbman, Phys.Rev.B33 (1986) 823.
- [16] D.R.Hamann, Phys .Rev.Lett.42,662 (1979).
- [17] M.Weinert, J.Math .Comp.17,2433 (1963).
- [18] D.Sigh and H. Krakauer,phys.Rev.B43,1441 (1991)
- [19] Blaha P,Schwarz K, and Luitz J,Wien2k ;an improved and updated version of Unix original copyrighted Wien2k code, which was published by Blaha P, Schwarz K.Sorintin, P .and Tricky S.compute,B.phys .commun.59,339 (1990).

الفصل الثالث:

النتائج ومناقشتها

III.1. مقدمة:

في هذا الفصل، سيتم دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية للمركب ($\text{Cs}_2\text{PbBeBr}_6$) باستخدام البرنامج الحسابي Wien2k، المعتمد على طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً والكمون الكامل (FP-LAPW)، في إطار نظرية دالية الكثافة (DFT) [1]. وقد أُجريت الحسابات بالاعتماد على تقريب GGA وتقريب TB-mBJ، وذلك بهدف الحصول على وصف أكثر دقة للخصائص البنيوية والإلكترونية للمركب المدروس. إنّ تحديد الخصائص البنيوية للمادة يُعد خطوة أساسية في دراسة فيزياء المواد، فمعرفة هذه الخصائص ضرورية لأنها تتيح فهماً دقيقاً للبنية الجهرية للمادة، ممّا يسمح بتحليل سلوكها الفيزيائي على مختلف المستويات، بما في ذلك الخصائص الإلكترونية والضوئية والمغناطيسية. وبالتالي، فإنّ المرور بدراسة الخصائص البنيوية يمثل مرحلة لا غنى عنها في أي تحليل فيزيائي شامل.

III.2. ثوابت الحساب:

من أجل حساب الخصائص الفيزيائية بدقة عالية، والحصول على نتائج موثوقة تتأثر بدرجة كبيرة بالتقريب المستخدم، يجب ضبط مجموعة من المعاملات الحسابية الأساسية بعناية. وتتمثل أهم الشروط والمعايير المعتمدة في الحسابات فيما يلي:

➤ نصف قطر كرة Muffin-Tin (R_{MT}):

يتم اختيار نصف قطر كرة Muffin-Tin وفق شرطين أساسيين، يتمثل الأول في ضمان احتواء الكرة على جميع الإلكترونات القلبية المرتبطة بالذرة، بينما يتمثل الثاني في تجنب حدوث تداخل بين كرات Muffin-Tin الخاصة بالذرات المتجاورة.

➤ معامل القطع K_{max} و R_{MT} :

يمثل R_{MT} أصغر نصف قطر لكرة Muffin-Tin ضمن النظام المدروس، في حين يشير K_{max} إلى القيمة العظمى لشعاع الموجة المستخدم في توسيع الدوال الذاتية على أساس الأمواج المستوية، وهو معامل يتحكم بشكل مباشر في دقة الحسابات العددية.

➤ المعامل G_{max} :

يمثل أكبر قيمة لشعاع الموجة المستعمل في نشر كثافة الشحنة الإلكترونية على شكل أمواج مستوية، مما يساهم في تحسين دقة وصف التوزيع الإلكتروني.

➤ نقاط K :

تمثل مجموعة النقاط المختارة داخل منطقة بريلوان (Brillouin Zone) ، والتي تُستخدم لأخذ العينات في الفضاء العكسي، ويؤثر عددها بشكل مباشر على دقة النتائج الإلكترونية.

➤ العزم الزاوي I_{max} :

يعبر عن أعلى قيمة للعزم الزاوي المأخوذة بعين الاعتبار في توسيع الدوال داخل كرات-Muffin Tin.

وقد تم تحديد جميع ثوابت ومعاملات الحساب المستخدمة في هذه الدراسة بعناية، وهي موضحة في الجدول (III.1) .

المركب	$K_{max} * R_{MT}$	K_{point}	G_{max}	I_{max}	R_{MT}
Cs ₂ PbBeBr ₆	8	2000	14	10	$R_{Cs}=2.48, R_{Pb}=2.5, R_{Be}=1.80, R_{Br}=2.32$

الجدول (1.III): قيم ثوابت الحساب وشروطه.

التوزيع الإلكتروني لعناصر المركب Cs₂PbBeBr₆ مبينة في الجدول (2.III):

العنصر الكيميائي	العدد الذري Z	التوزيع الإلكتروني
السيوميوم (Cs)	55	[Xe] 6s ¹
الرصاص (Pb)	82	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²
بريليوم (Be)	4	[He] 2s ²
البروم (Br)	35	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵

الجدول (2.III): التوزيع الإلكتروني لعناصر المركبات Cs، Pb، Be و Br.

3.III. الخصائص البنيوية:

يتبلور مركب البروفسكايت المزدوج ذات الصيغة الكيميائية Cs₂PbBeBr₆ وفق بنية بلورية مكعبة تنتمي إلى المجموعة الفضائية $Fm\bar{3}m$ (الرقم 225 من الجداول البلورية). حيث تتموضع ذرتي السيزيوم (Cs) في (1/4, 1/4, 1/4)، و (3/4, 3/4, 3/4) وذرات الرصاص (Pb) في رؤوس المكعب

(0, 0, 0) والبريليوم (Be) في أنصاف أضلاع المكعب (0, 0, 1/2) وذرات الرصاص (Pb) في (0.25, 0, 0) ؛ كما هو موضح في الشكل (1.III). تم تقييم الاستقرار البنيوي لمركب $\text{Cs}_2\text{PbBeBr}_6$ كذلك باستخدام معامل التسامح لغولدشميت (t_G)، ومعامل التسامح المعدل (τ)، والمعامل الثماني السطوح (μ) [7, 2]، والتي تُعرف على النحو التالي:

$$t_G = \frac{R_{Cs} + R_{Br}}{\sqrt{2} \left(\frac{R_{Pb} + R_{Be}}{2} + R_{Br} \right)} \quad (1. III)$$

$$\tau = \frac{R_{Br}}{R_{PbBe}} - n_{Cs} \left(n_{Pb} - \frac{\frac{R_{Cs}}{R_{PbBe}}}{\ln \left(\frac{R_{Cs}}{R_{PbBe}} \right)} \right) \quad (2. III)$$

$$\mu = \frac{R_{Pb} + R_{Be}}{2R_{Br}} \quad (3. III)$$

يُرمز للأنصاف الأقطار الأيونية لأيونات Cs و Pb و Be و Br بالرموز R_{Cs} و R_{Pb} و R_{Be} و R_{Br} على الترتيب. ويشير المصطلح n_{Cs} إلى عدد الكاتيونات الأكسدة لـ Cs، في حين تُحسب R_{PbBe} كمتوسط للأنصاف الأقطار الأيونية لموقعي Pb و Be وهما R_{Pb} و R_{Be} . تقع قيم معامل التسامح لغولدشميت المحسوب (t_G)، ومعامل التسامح المعدل (τ)، والمعامل الثماني السطوح (μ) لمركب $\text{Cs}_2\text{PbBeBr}_6$ ضمن النطاق المقرر للاستقرار للبيروفسكايت المكعب: $0.813 < t_G < 1.107$ ، و $\tau < 4.18$ ، و $0.377 < \mu < 0.895$ [11-8]، مما يؤكد أن تركيبه يستوفي معيار الاستقرار (انظر الجدول 3).

تُعد دراسة الخصائص البنيوية خطوة أساسية في توصيف أي مادة، نظراً لأهميتها في فهم سلوكها الفيزيائي وإمكانية الاستفادة من نتائجها في تحديد الخصائص الأخرى للمادة. وتهدف هذه الدراسة إلى تحديد الخواص البنيوية البلورية عند حالة التوازن، والمتمثلة أساساً في ثابت الشبكة البلورية (a_0) الموافق لأدنى قيمة للطاقة الكلية (E)، بالإضافة إلى حساب معامل الانضغاطية (B) ومشتقته الأولى (B').

ولتحقيق ذلك، تم حساب طاقة الحالة الأساسية بدلالة حجم الخلية البلورية للمركب ($\text{Cs}_2\text{PbBeBr}_6$)، ومن ثم استخدام منحني الطاقة-الحجم لاستخراج المعاملات البنيوية عند التوازن. وفي هذا السياق، تم اعتماد معادلة الحالة لـ Murnaghan لوصف العلاقة بين الطاقة والحجم، والتي تُعطى بالعلاقة التالية:

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{\bar{B}} \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-\bar{B}} \frac{1}{\bar{B} - 1} + 1 \right] - \frac{BV_0}{\bar{B} - 1} \quad (4. III)$$

حيث:

$E(V)$: الطاقة الإجمالية كدالة للحجم V.

E_0 : الطاقة الكلية في حالة التوازن.

V_0 : حجم توازن الشبكة الأولية.

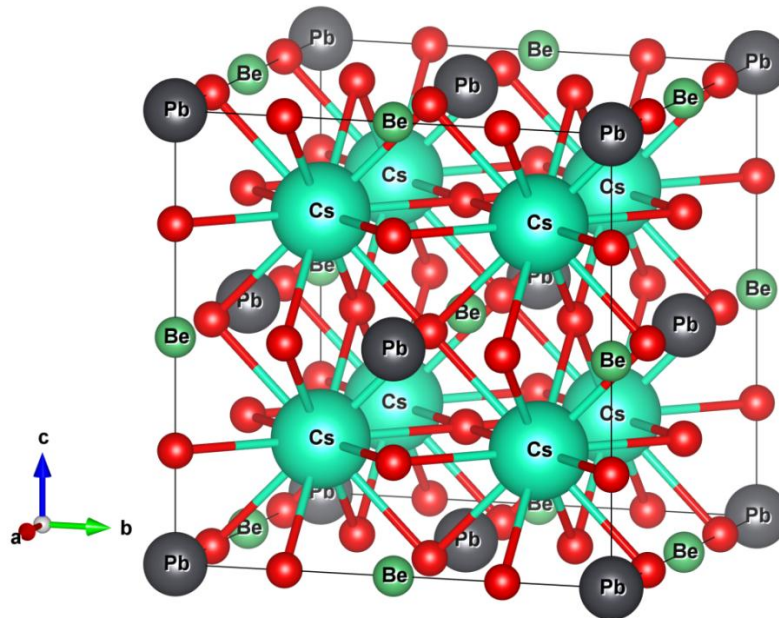
B : معامل الإنضغاط والمعروف بالعبارة:

$$B = V_0 \left(\frac{\delta^2 E}{\delta V^2} \right) \quad (5. III)$$

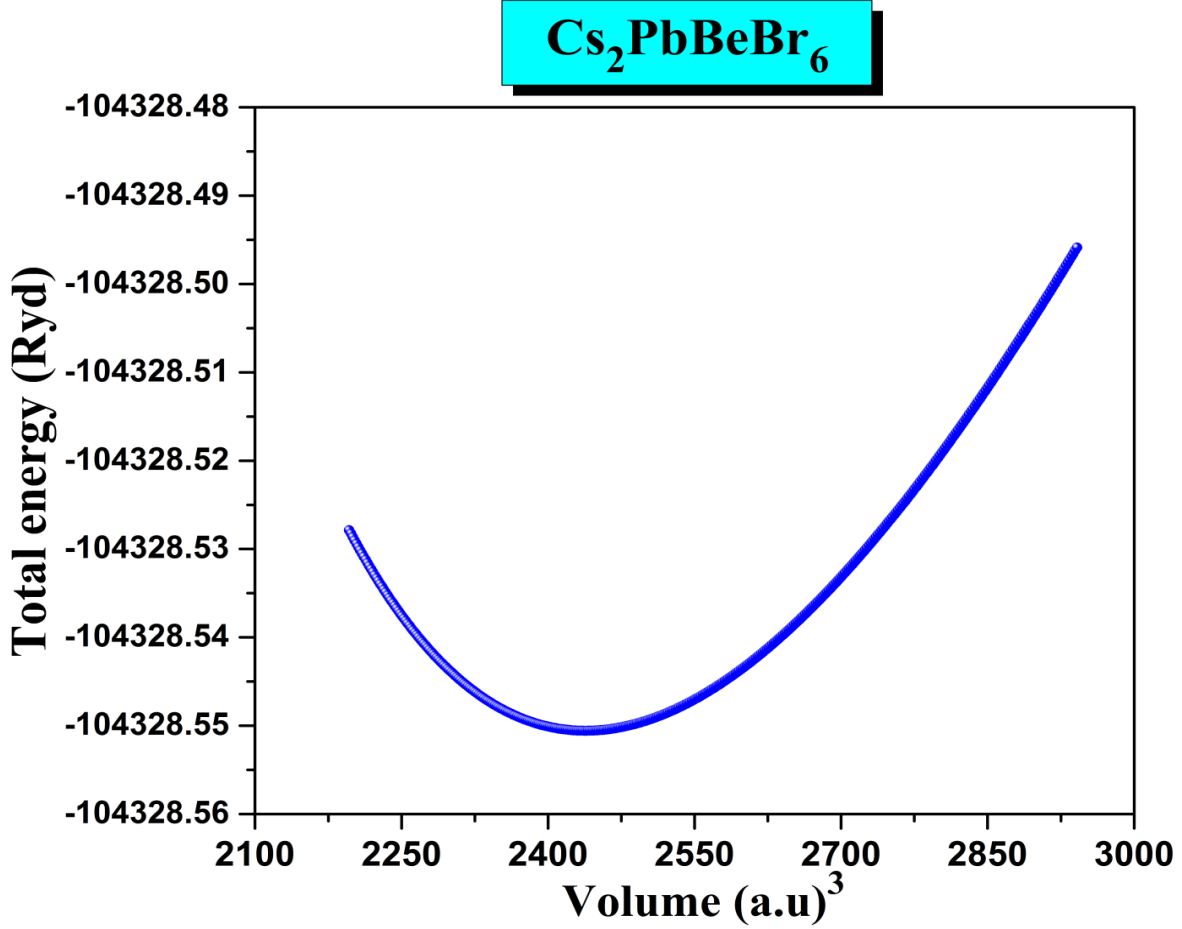
$\dot{B}$: مشتق وحدة الإنضغاط ونحصل عليه كالتالي:

$$\dot{B} = \frac{\delta \beta}{\delta P} \quad (6. III)$$

تم تمثيل منحنى الطاقة بدلالة الحجم وفق معادلة Murnaghan كما يبينه الشكل (2.III).



الشكل (1.III): البنية المكعبة لمركب البروفسكايت المزدوج $\text{Cs}_2\text{PbBeBr}_6$



الشكل (2.III): منحنى تغيرات الطاقة بدلالة الحجم لمركب البروفسكايت المزدوج $\text{Cs}_2\text{PbBeBr}_6$.

من خلال منحنى تغير الطاقة بدلالة الحجم، نلاحظ أن الطاقة الكلية للنظام تتناقص تدريجياً إلى أن تبلغ قيمة دنيا، ثم تعود إلى الازدياد مع استمرار تغير الحجم. ويشير ذلك إلى وجود قيمة صغرى للطاقة E_{min} توافق حجماً معيناً يمثل حالة التوازن البنيوي للمادة. وترتبط هذه الحالة بالحالة الأساسية للنظام، حيث تكون البنية البلورية أكثر استقراراً، كما تُعد نقطة مرجعية أساسية لتحديد مختلف الخصائص الفيزيائية للمادة، إذ إن العديد من هذه الخصائص ترتبط مباشرة بالحالة الأساسية للجسيمات.

$$E[\rho_0(r)] = E_{min}[\rho(r)] \quad (7. III)$$

يلخص الجدول التالي القيم المتحصل عليها للمعاملات البنيوية (ثابت الشبكة a ومعامل الإنضغاطية B بالإضافة إلى المشتقة الأولى لمعامل الإنضغاطية B') الخاصة لمركب البروفسكايت المزدوج $\text{Cs}_2\text{PbBeBr}_6$.

$\text{Cs}_2\text{PbBeBr}_6$	$a (\text{\AA})$	$B(\text{GPa})$	B'	t_G	μ	τ
نتائج عملنا	6.141	31.048	4.525	0.980	0.380	4.049

الجدول (3.III): نتائج ثابت الشبكة البلورية a ومعامل الانضغاطية B والمشتقة الاولى لمعامل

الانضغاطية B' ، معامل التسامح لغولدشميت (t_G)، معامل التسامح المعدل (τ)، والمعامل الثماني السطوح (μ).

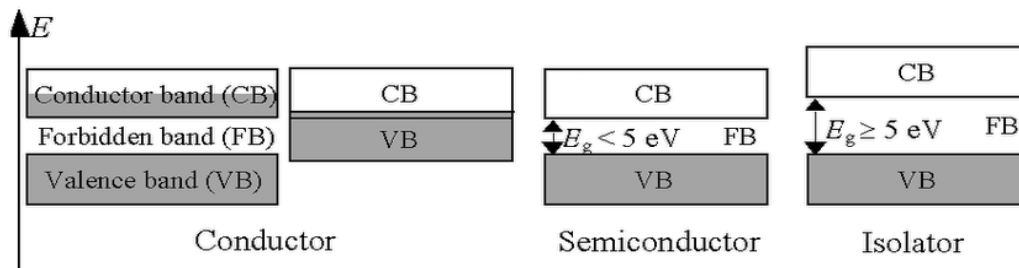
من خلال النتائج المتحصل لكل من معامل التسامح لغولدشميت (t_G)، معامل التسامح المعدل (τ)، والمعامل الثماني السطوح (μ) يتبين أن المركب $\text{Cs}_2\text{PbBeBr}_6$ يتمتع باستقرار بنيوي ضمن البنية المكعبة ($\tau < 4.18$, $0.37 \leq \mu \leq 0.8$, $t_G \approx 1$).

4.III. الخصائص الإلكترونية:

تلعب الخصائص الإلكترونية دورا مهما في فهم المركبات، إذ تتيح لنا تحديد ما إذا كان المركب عازلا، أو ناقلا، أو نصف ناقل وذلك بالاعتماد على عصابة الطاقة وكثافة الحالات الإلكترونية.

4.1.III. عصابة الطاقة:

تُعبّر عصابة الطاقة عن القيم التي يمكن أن تأخذها طاقة الإلكترون داخل المادة، ويتم تمثيلها بدلالة شعاع الموجة في الشبكة العكسية. وبشكل مبسط يُدرس التغير في الطاقة وفق اتجاهات التماثل القصوى داخل المنطقة الأولى لـ بريلوان Brillouin. وتُعرف الفجوة الطاقوية بأنها الفرق بين أعلى مستوى في عصابة التكافؤ وأدنى مستوى في عصابة التوصيل، وتقاس عند نقاط متماثلة محددة داخل البنية البلورية.



الشكل (3.III): مخطط عصابة الطاقة للمواد الناقلة، أنصاف النواقل والعوازل.

كما يوجد نوعين من الفجوات الطاقوية:

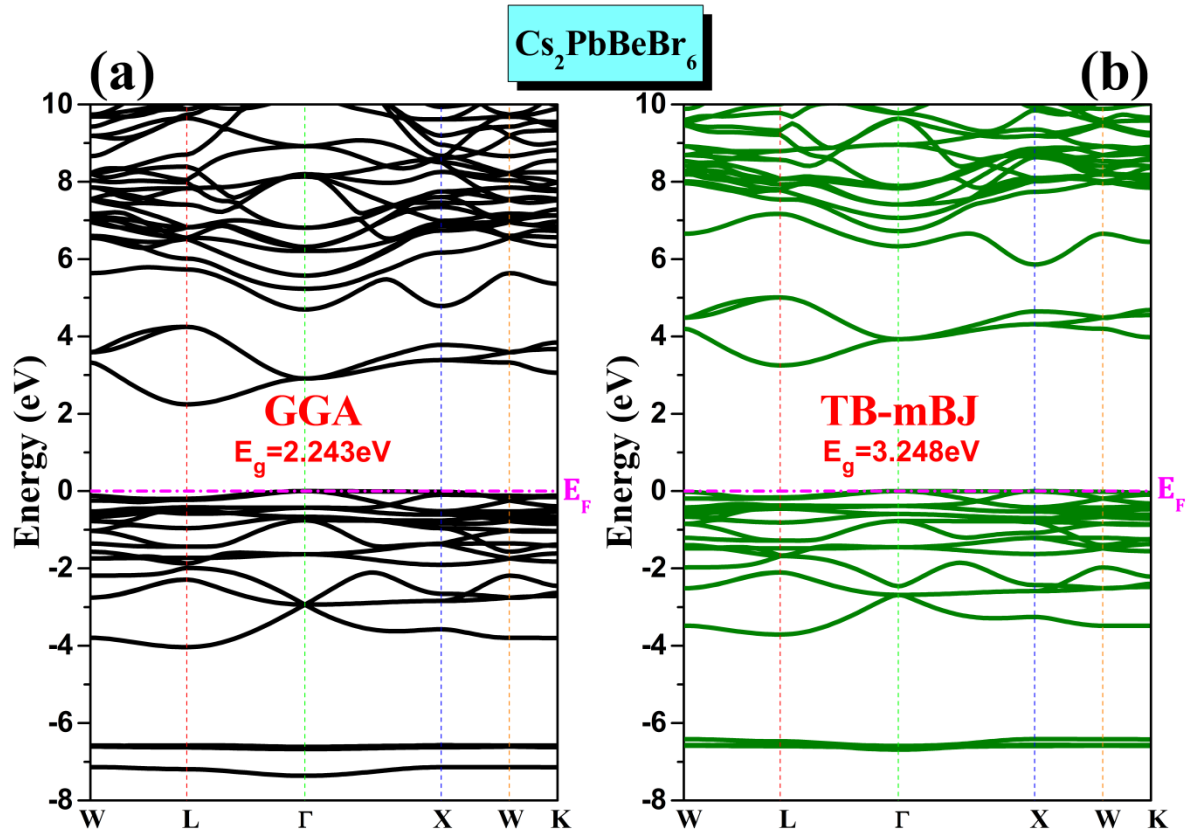
• فجوة طاقوية مباشرة (Gap direct):

عندما ينتقل الإلكترون من قمة حزمة التكافؤ إلى قاع حزمة التوصيل عند نفس قيمة متجه الموجة (k)، وبشكل عمودي دون تغير في الزخم البلوري، يُطلق على هذا النوع من الانتقال اسم الانتقال المباشر (Direct Transition). وفي هذه الحالة تُوصف المادة بأنها تمتلك فجوة طاقة مباشرة (Direct Band Gap)، حيث يكون الانتقال الإلكتروني مصحوباً بانبعاث أو امتصاص فوتون.

• فجوة طاقوية غير مباشرة (Gap indirect):

عندما ينتقل الإلكترون من قمة حزمة التكافؤ إلى قاع حزمة التوصيل مع اختلاف في متجه الموجة (k)، أي دون حدوث انتقال عمودي مباشر في فضاء (k)، يُسمى هذا النوع من الانتقال بالانتقال غير المباشر (Indirect Transition). وفي هذه الحالة تُعرف المادة بأنها تمتلك فجوة طاقة غير مباشرة (Indirect Band Gap).

رسمت بنية عصابة الطاقة لمركب البروفسكايت المزدوج $\text{Cs}_2\text{PbBeBr}_6$ في الشكل (4.III) في حدود المجال الطاقوي $[-8; 10\text{eV}]$ لكل المركبات حيث درست في الاتجاهات الأساسية في منطقة بريليون الأولى وذلك وفقاً للنقاط عالية التناظر (W, L, Γ, X, W, K) كما هو موضح في الشكل (4.III).



الشكل (4.III): بنية عصابة الطاقة لمركب البروفسكايت المزدوج Cs₂PbBeBr₆ باستعمال التقريب

GGA و TB-mBJ.

يبين الشكل (4.III) البنية الإلكترونية لمركب البروفسكايت المزدوج Cs₂PbBeBr₆، المحسوب باستخدام طريقتي GGA و TB-mBJ على طول المسار عالي التناظر (W-L-Γ-X-W-K). يظهر الشكل أن المركب يمتلك فجوة طاقة غير مباشرة (Γ-L)، حيث لا تتطابق قمة نطاق التكافؤ مع أسفل نطاق التوصيل عند النقطة Γ. بلغت قيمة فجوة الطاقة حوالي 2.243 إلكترون فولت باستخدام تقريب GGA، بينما ارتفعت إلى 3.248 إلكترون فولت عند استخدام TB-mBJ، مما يعكس دقة الأخيرة في تحسين تقدير فجوات الطاقة مقارنةً بـ GGA. كما يظهر تموضع مستوى فيرمي عند صفر إلكترون فولت داخل الفجوة الطاقية، مما يؤكد الطبيعة شبه الموصلة للمركب، ويشير إلى إمكانية استخدامه في التطبيقات البصرية والإلكترونية التي تتطلب فجوة طاقة عريضة.

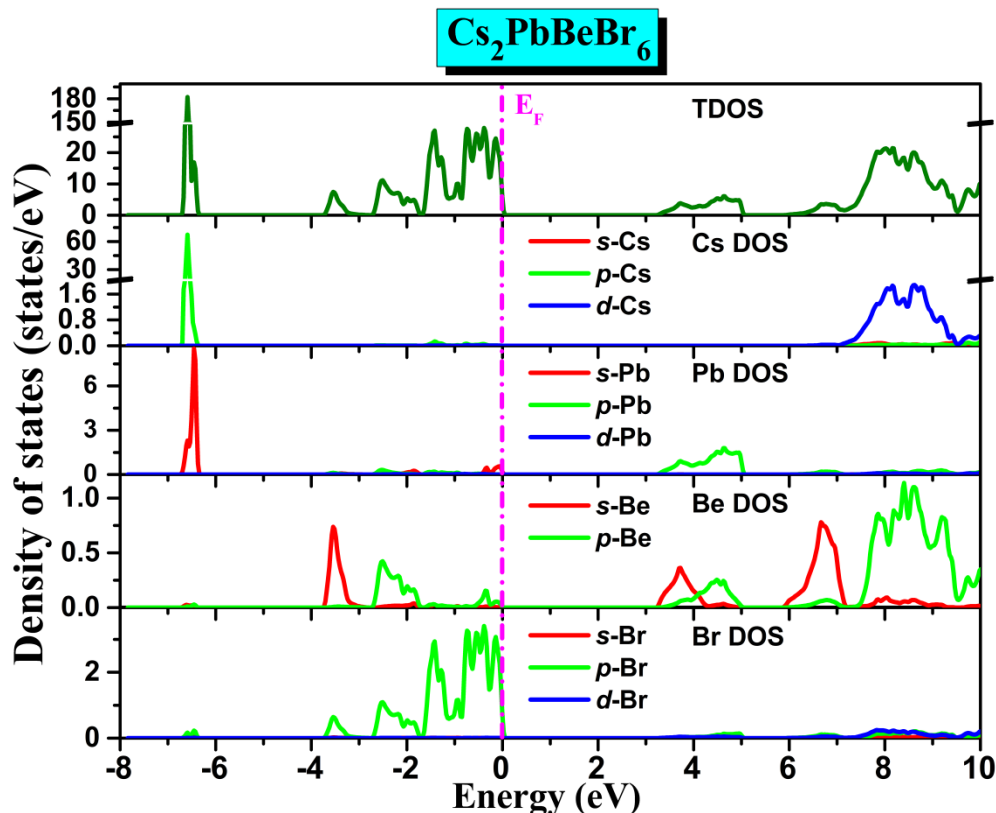
حيث قمنا بتدوين نتائج عملنا ونتائج أخرى متوفرة في الجدول (4.III).

المركب	نتائج عملنا E_g (eV)	
	GGA	TB-mBJ
$\text{Cs}_2\text{PbBeBr}_6$	2.243	3.248

الجدول (4.III): قيمة فجوة الطاقة لمركب البروفسكايت المزدوج $\text{Cs}_2\text{PbBeBr}_6$ باستعمال التقريب GGA و TB-mBJ

2.4.III. كثافة الحالات الكلية والجزئية:

تُعد كثافة الحالات الإلكترونية (Density of States, DOS) من أهم الخصائص الإلكترونية في فيزياء الحالة الصلبة، إذ تتيح وصف التوزيع العام للحالات الإلكترونية كدالة في الطاقة. ومن خلال حساب هذه الكثافة، يمكن تحديد طبيعة الحالات المساهمة في الروابط الكيميائية، ونوع التهجين بين المدارات الذرية، إضافة إلى تمييز الطابع الغالب لكل منطقة طاقية داخل المادة. كما تسمح هذه التحليلات أيضاً بتحديد قيمة فجوة الطاقة في أشباه الموصلات [13,14]، مما يساهم في فهم أعمق للبنية الإلكترونية للمواد. ومن أجل توضيح بنية النطاق الإلكتروني للمركب المدروس، تم تحليل كل من كثافة الحالات الكلية (Total Density of States, TDOS) وكثافة الحالات الجزئية (Partial Density of States, PDOS)، والممثلة في الشكل (III.5) لمركب البيروفسكايت المزدوج $\text{Cs}_2\text{PbBeBr}_6$ ، ضمن مجال طاقي يمتد من $[-8; 10\text{eV}]$.



الشكل (5.III): كثافة الحالات الكلية والجزئية لمركب البروفسكايت المزدوج $\text{Cs}_2\text{PbBeBr}_6$ باستعمال التقريب TB-mBJ.

يوضح الشكل (5.III) كثافة الحالات الإلكترونية الكلية والجزئية لمركب البروفسكايت المزدوج $\text{Cs}_2\text{PbBeBr}_6$ باستعمال التقريب TB-mBJ بدلالة الطاقة، حيث يمثل الخط المتقطع عند الصفر مستوى فيرمي (E_F). نلاحظ وجود فجوة واضحة عند مستوى فيرمي، مما يدل على أن المركب ذو طبيعة شبه موصلة وليس فلزية، مع فجوة طاقة تُقدَّر 3.248 إلكترون فولت. يُظهر تحليل الكثافة الجزئية للحالات أن نطاق التكافؤ (تحت مستوى فيرمي) يتكوّن أساساً من مدارات p لعنصر البروم، مما يعني أن p-Br يهيمن على أعلى حالات التكافؤ، في حين يبدأ نطاق التوصيل (فوق مستوى فيرمي) بمساهمات رئيسية من مدارات p للرصاص، مما يشير إلى أن Pb يلعب الدور الأساسي في خصائص النقل الإلكتروني. أما السيزيوم فتبدو مساهمته ضعيفة قرب مستوى فيرمي، مما يؤكد أن دوره بنيوي بالدرجة الأولى، بينما يساهم البيريليوم في نطاقات أعلى من طاقة التوصيل بمساهمة محدودة. يعكس هذا التوزيع وجود تهجين بين مدارات Pb و Br، ويؤكد أن الانتقالات الإلكترونية الأساسية تحدث من p-Br إلى p-Pb، وهو ما يجعل المركب مرشحاً جيداً للتطبيقات الضوئية والإلكترونية.

قائمة المراجع

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, Wien2K, An Augmented Plane Wave+Local Orbitals program for Calculating Crystal properties. Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Wien, Austria, (2001).
- [2] Bartel CJ, Sutton C, Goldsmith BR, Ouyang R, Musgrave CB, Ghiringhelli LM, Scheffler M. New tolerance factor to predict the stability of perovskite oxides and halides. Sci Adv 2019.
- [3] M. Caid, H. Rached, D. Rached, H. Ozisik, E. Deligöz, Y. Rached, DFT assessment on the future prospects of inorganic lead-free halide double perovskites Cs_2ABl_6 (AB: GeZn, SnBe) for energy conversion technologies. Comput Condensed Matter 41, e00978.
- [4] Chanda S, Saha S, Dutta A, Sinha TP. Structural and transport properties of double perovskite $\text{Dy}_2\text{NiMnO}_6$. Mater Res Bull 2014;62:153–60.
- [5] Feng WQ, Zhao R, Wang X, Xing B, Salahudeen AA, He X, Zhang L. Global instability index as a crystallographic stability descriptor of halide and chalcogenide perovskites. J Energy Chem 2022;70:1–8.
- [6] Westerburg W, Lang O, Ritter C, Felser C, Tremel W, Jakob G. Magnetic and structural properties of the double-perovskite $\text{Ca}_2\text{FeReO}_6$. Solid State Commun 2002;122:201–6.
- [7] Cai Y, Xie W, Teng YT, Harikesh PC, Ghosh B, Huck P, Persson KA, Mathews N, Mhaisalkar SG, Sherburne M, Asta M. High-throughput computational study of halide double perovskite inorganic compounds. Chem Mater 2019;31:5392.
- [8] Rached H, Rached d, Caid M, Amrani L, Rached Y, Mansour H, et al. Future insights into double perovskites $\text{Ba}_2\text{AlTMO}_6$ (TM = W, Re, and Os) for sustainable and clean energy production: a DFT investigation using GGA, TB-mBJ, and HSE06 methods. J Inorg Organomet Polym Mater 2025.

- [9] Deligoz E, Rached D, Ozisik H, Caid M, Rached Y. Lead-free $\text{Na}_2\text{ZrTeO}_6$ double perovskite: a promising candidate for high-temperature and optoelectronic applications. *Advanced Theory and Simulations* 2025;8.
- [10] Caid M, Rached D, Deligoz E, Rached Y, Rached H, Irfani M. Physical characteristics of $\text{Pb}_2\text{FeSbO}_6$ double perovskite for thermoelectric applications. *Phys B Condens Matter* 2025;707:417192.
- [11] Caid M, Rached D, Rached H, Rached Y. Structural, elastic, electronic, and optical properties of lead-free halide double perovskites $\text{Cs}_2\text{B}'\text{B}''\text{Br}_6$ ($\text{B}'\text{B}''$: BeMg, CdBe, CdGe, GeMg, GeZn, MgZn): Ab initio calculations. *J Mol Model* 2024;30.
- [12] Sharma, Ramesh; Dey, Aditya; Dar, Sajad Ahmed; Srivastava, Vipul. (2021). A DFT investigation of CsMgX_3 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) halide perovskites: Electronic, thermoelectric and optical properties. *Computational and Theoretical Chemistry* (Elsevier, Netherlands), 1204, 113415.
- [13] K. Kassali, N. Bouarissa, *Mater. Chem. Phys.* 76 (2002) 255
- [14] H. Algarni, A. Gueddim, N. Bouarissa, A. Khan, H. Ziani, *Res. Phys.* 15 (2019) 102694.

خاتمة عامة:

في هذا العمل، قمنا بدراسة الخواص البنيوية والإلكترونية لمركب البيروفسكايت المزدوج $\text{Cs}_2\text{PbBeBr}_6$ ، المتبلور في البنية المكعبية، وذلك باستعمال طريقة الأمواج المستوية المعززة خطياً مع الكمون الكامل (FP-LAPW) في إطار نظرية دالية الكثافة (DFT)، والمضمنة في برنامج WIEN2k، بالاعتماد على تقريب التدرج المعمم (GGA-PBE) وتقريب TB-mBJ لمعالجة كمون التبادل والترابط.

بيّنت نتائج الدراسة للخصائص البنيوية أن المركب $\text{Cs}_2\text{PbBeBr}_6$ مستقر في البنية المكعبية (N° 225, Fm-3m). أظهرت النتائج أن المادة المدروسة ذات طبيعة شبه ناقلة وتمتلك فجوة طاقة غير مباشرة (Γ -L). وقد بلغت قيمة فجوة الطاقة حوالي 2.243 إلكترون فولت باستخدام تقريب GGA، بينما ارتفعت إلى 3.248 إلكترون فولت عند استخدام تقريب TB-mBJ، مما يعكس دقة هذا الأخير في تحسين تقدير فجوات الطاقة. كما سمح تحليل كثافة الحالات الإلكترونية الكلية (TDOS) والجزئية (PDOS) بتحديد طبيعة الإسهامات الذرية في تشكيل نطاقي التكافؤ والتوصيل، وفهم السلوك الإلكتروني للمركب بشكل أعمق. وتشير هذه النتائج إلى أن المركب $\text{Cs}_2\text{PbBeBr}_6$ يُعد مرشحاً واعدًا لتطبيقات الإلكترونيات الضوئية، مثل الكواشف الضوئية والثنائيات الباعثة للضوء.

وفي الختام، تدرج هذه الدراسة ضمن سلسلة الأبحاث النظرية التي تهدف إلى استكشاف خصائص المواد المتقدمة اعتماداً على حسابات المبادئ الأولى، من أجل اقتراح مواد جديدة ذات كفاءة عالية للتطبيقات التكنولوجية الحديثة.

الملخص:

تمّت دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية لمركب البيروفسكايت المزدوج $\text{Cs}_2\text{PbBeBr}_6$ ، باستعمال طريقة الأمواج المستوية المعززة خطياً مع الكمون الكامل (FP-LAPW) في إطار نظرية دالية الكثافة (DFT)، وذلك بالاعتماد على تقريبي GGA و TB-mBJ لمعالجة كمون التبادل والترابط، والمضمنين في برنامج WIEN2k. أظهرت النتائج البنيوية أن المركب مستقر في البنية المكعبية ($N^\circ 225$). كما بيّنت الخصائص الإلكترونية أن المركب $\text{Cs}_2\text{PbBeBr}_6$ يمتلك سلوك شبه ناقل، حيث بلغت قيمة فجوة الطاقة 3.248 إلكترون فولت عند استخدام تقريب TB-mBJ، مما يجعله مرشحاً واعدّاً لتطبيقات الإلكترونيات الضوئية، مثل الكواشف الضوئية والثنائيات الباعثة للضوء.

الكلمات المفتاحية: GGA and TB-mBJ، البنية البلورية، أنصاف النواقل، برنامج WIEN2k.

Abstract:

The structural and electronic properties of the double perovskite compound $\text{Cs}_2\text{PbBeBr}_6$ were investigated using the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) method within the framework of Density Functional Theory (DFT). The generalized gradient approximation (GGA) and the Tran-Blaha modified Becke-Johnson (TB-mBJ) potential were employed to treat the exchange-correlation potential, as implemented in the WIEN2k software. The structural results revealed that the compound is stable in the cubic phase ($N^\circ 225$). Furthermore, the electronic properties indicated that $\text{Cs}_2\text{PbBeBr}_6$ exhibits semiconducting behavior, with a band gap value of 3.248 eV obtained using the TB-mBJ approximation, making it a promising candidate for optoelectronic applications, such as photodetectors and light-emitting diodes.

Keywords: GGA and TB-mBJ, Crystal structure, Semiconductors, WIEN2k software.