

# وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة قاصدي مرباح ورقلة



رقم الترتيب: .....

رقم التسلسل: .....

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الفيزياء

مذكرة ماستر أكاديمي

الميدان: علوم المادة

شعبة: فيزياء

تخصص: فيزياء المواد

مقدمة من طرف الطالبة: خوالدية فتيحة

دراسة باستعمال نظرية الكثافة التابعية DFT للخصائص البنيوية و  
الالكترونية للناقل الفائق FeSe المطعم بعنصر الزرنيخ

نوقشت يوم: 2024/06/12

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

لمقدم سومية	أستاذ محاضر-أ-	جامعة قاصدي مرباح - ورقلة	رئيسا
بن طويلة عمر	أستاذ محاضر-أ-	جامعة قاصدي مرباح - ورقلة	مناقشا
بوعنان رابح	أستاذ محاضر-أ-	جامعة قاصدي مرباح - ورقلة	مساعد
حسين إيمان	أستاذ محاضر-أ-	جامعة قاصدي مرباح - ورقلة	مشرفا

الموسم الجامعي: 2024/2023

# الإهداء

إلى أبي العطوف.... قدوتي، ومثلي الأعلى في الحياة، فهو من علمني كيف أعيش بكرامة  
وشموخ.

إلى أمي الحنونة..... لا أجد كلمات يمكن أن تمنحها حقها، فهي ملهمة الحب وفرحة العمر،  
ومثال التفاني والعطاء.

إلى إخوتي.... سندي وعضدي ومشاطري أفراحي وأحزاني.

إلى أهل زوجي عائلتي الثانية

إلى زوجي طارق أسمى رموز الإخلاص والوفاء ورفيق الدرب

إلى من أتنشوق لأن أرى مستقبلها المشرق بإذن الله..... ابنتي الغالية ياسمين.

إلى كل الأصدقاء والأحباب من دون استثناء، وإلى كل الأقارب من قريب أو بعيد، وإلى

كل من رافقني في مسيرتي الدراسية وخاصة الجامعية منها.

إلى أساتذتي الكرام و الأفاضل، وخاصة أساتذتي المشرفة التي لم تبخل علينا بكل ما

تستطيع لمساعدتي \* **حسين إيمان** \*

إليكم جميعا، أهدي إليكم بحثي العلمي



# شكر

الحمد لله أولا الذي ماتم جهد ولاختم سعي إلا بفضله ، فالحمد لله قولا  
وفعلا وشكرا ورضاء.

كما أتوجه بالشكر إلى الأستاذة المشرفة الدكتورة حسين إيمان، على قبولها  
الإشراف على هذا البحث، ولما قدمته من مجهودات ونصائح إلى غاية  
إتمامه، نسأل الله لها دوام الصحة والعافية، وجعل هذا في ميزان  
حسناتها، كما أشكر الأساتذة الكرام أعضاء اللجنة الذين شرفونا بقبولهم  
مناقشة المذكرة وإفادتنا بتوجيهاتهم وتصحيحاتهم القيمة والشكر موصول  
أيضا إلى رئيس قسم الفيزياء وإلى أساتذة القسم الذين يخلوا علينا  
بعلمهم، ولم يدخروا جهداً في سبيل المعرفة والعلم.  
والشكر موصول إلى إدارة الجامعة التي ذلت الصعوبات من أجل إنجاز  
هذه الرسالة بجودة وكفاءة.



# الفهرس

1	الفصل الأول: طريقة حساب نظرية الكثافة الوظيفية (DFT)
1	1.I نظرية الكثافة الوظيفية (DFT)
1	1.1.I مقدمة
1	2.1.I شرودنغر للمواد الصلبة
2	3.1.I التقريبات الأساسية
2	1.3.1.I تقريب بورن-أوبنهايمر (1927)
3	2.3.1.I تقريب هار تري (1928):
4	3.3.1.I تقريب هار تري-فوك (1930)
4	4.1.I نظرية الكثافة الوظيفية (DFT)
5	1.4.1.I نظريات هينبرك-كوهن (1964)
6	2.4.1.I معادلات كون-شام (1965)
7	3.4.1.I حل معادلات كون-شام
8	4.4.1.I تقريب الكثافة المحلية (LDA)
10	5.4.1.I تقريب التدرج المعمم (GGA)
10	2.I طريقة الموجة المستوية الخطية المعززة (FP-LAPW)
10	1.2.I طريقة الموجة المستوية المعززة (APW)
13	2.2.I مبدأ طريقة FP-LAPW:
13	3.2.I أدوار الطاقات الخطية ( $E_l$ )
14	4.2.I تمثيل كثافة الشحنة وإمكاناتها
14	5.2.I إمكانية التبادل والارتباط
15	3.I خوارزمية WIEN2k
18	مراجع الفصل الأول
21	الفصل الثاني: عموميات حول النواقل الفائقة والمركب FeSe
21	1.II عموميات حول النواقل الفائقة
21	1.1.II اكتشاف النواقل الفائقة

22	2.1.II معادلة درجة حرارة الانتقال إلى الناقلية الفائقة
23	3.1.II الخواص الفيزيائية للنواقل الفائقة
23	1.3.1.II الخواص الكهربائية
24	2.3.1.II الخواص المغناطيسية
25	4.1.II أنواع النواقل الفائقة
25	1.4.1.II المواد فائقة الناقلية منخفضة الحرارة الحرجة (LTC)
26	2.4.1.II المواد فائقة التوصيل عالية الحرارة
27	3.4.1.II نظرية باردين ، كوبر و شريفير (BCC)
28	4.4.1.II تطبيقات النواقل الفائقة التوصيل
29	2.II الموصل الفائق المركب FeSe
29	1.2.II نبذة عن المركب FeSe
29	2.2.II ما هو المركب FeSe
29	3.2.II البنية البلورية للمركب FeSe
30	4.2.II الخواص الإلكترونية للموصل الفائق لـ FeSe
30	5.2.II كثافة الحالات الإلكترونية (DOS) للموصل الفائق FeSe
30	6.2.II استبدالات المركب FeSe
32	مراجع الفصل الثاني
	الفصل الثالث: نتائج الدراسة والمناقشة
34	1.III ثوابت الدقة $R_{mt}$ و النقاط K:
35	2.III تحديد حجم البنية في حالة التوازن:
35	3.III الكثافة الإلكترونية:
35	4.III بنية عصابات الطاقة
36	5.III الخلاصة

## قائمة الأشكال

الصفحة	الأشكال
7	الشكل I.1: الترابط بين معادلات كوهن-شام.
8	الشكل I.2: مخطط دورة متسقة ذاتياً لحل معادلات كوهن-شام.
11	الشكل I.3: رسم تخطيطي لتوزيع الخلية الأولية في المجالات الذرية والمنطقة الاقحامية.
17	الشكل I.4: بنية برنامج WIEN2k.
22	الشكل II.1: سلوك المقاومة الكهربائية مع درجة الحرارة للزئبق فائق التوصيل.
22	الشكل II.2: استمرار سريان التيار دون انقطاع في حلقة سلك فائق التوصيل.
24	الشكل II.3: تغير المقاومة الكهربائية بدلالة درجة الحرارة، على اليمين للناقل العادي ولناقل فائق على اليسار.
25	الشكل II.4: طرد المجال المغناطيسي من داخل النواقل الفائقة.
25	الشكل II.5: الحقل الحرج في حالة الموصلات الفائقة المنخفضة الحرارة الحرجة LTC وكيفية تغييره بدلالة درجة الحرارة.
26	الشكل II.6: الحقل الحرج في حالة الموصلات الفائقة عالية الحرارة الحرجة HTC وكيفية تغييره بدلالة درجة الحرارة.
28	الشكل II.7: تفاعل الإلكترونات مع الشبكة البلورية مكونة أزواج كوبر.
31	الشكل II.8: البنية البلورية للمركب FeSe..
34	الشكل III.1: تغير الطاقة الكلية للمركب $FeSe_{0.5}As_{0.5}$ بدلالة طاقة القطع عند 900 K = (أ) وتغير الطاقة الكلية للمركب $FeSe_{0.5}As_{0.5}$ بدلالة عدد النقاط K عند $Ry 7 =$ (ب) $R_{mtmin} * K_{max}$
35	الشكل III.2: كثافة الحالات الكلية للمركب المستبدل.
36	الشكل III.3: بنية عصابات الطاقة للمركب المستبدل $FeSe_{0.5}As_{0.5}$

## قائمة الجداول

الصفحة	الجدوال
28	الجدول 1.II: بعض أنظمة المواد فائقة التوصيل ذو الحرارة العالية.
36	الجدول 1.III: إحدائيات ذرات العينة $\text{FeSe}_{0.5}\text{As}_{0.5}$ .
37	الجدول 2.III: نتائج تحسين البنية البلورية لكل من ثوابت الشبكة.

## فهرس الاختصارات

الاختصارات	شرحها
DFT	نظرية الكثافة التابعة
GGA	تقريب التدرج المعمم
LDA	تقريب الكثافة الكلية
LAPW	الأمواج المستوية المتزايدة خطيا
BCS	نظرية باردين كوبر وشريف
LTC	النواقل الفائقة منخفضة الحرارة الحرجة
HTC	النواقل الفائقة عالية الحرارة الحرجة
DOS	كثافة الحالات الإلكترونية
SCF	حلقة ذاتية التناسق

## مقدمة عامة

يشهد العالم اليوم تطورا كبيرا في مجال الالكترونيات والتي يعتمد عملها أساسا على مواد ذات خصائص فيزيائية وكيميائية محددة. ففيزياء المواد الصلبة من أهم المجالات التي اهتمت بدراسة هذه المواد وتحديد طبيعتها.

فنظرا لتطور نظرية ميكانيكا الكم بدراسة خصائص بعض المواد والذي يعد أفضل تطور للحالة الفيزيائية خاصة علم الذرة، فمن خلال معادلة شرو دينغر وحلولها لعدد محدد من الذرات والجزيئات للأنظمة المعقدة نلجأ إلى مجموعة من التقريبات للحصول على معلومات دقيقة [2]، من بين النظريات نأخذ نظرية الكثافة التابعية Density Functional Theory (DFT) وتقريباتها التي نستعين بها لإيجاد الخصائص الفيزيائية ومعرفة البنية الإلكترونية لها، وفي بحثنا هذا اعتمدنا هذه النظرية لحساب ومعرفة الخصائص البنيوية والإلكترونية للمركب FeSe وذلك باستعمال برنامج المحاكاة WIEN2k.

لتحقيق هذه الدراسة رأينا من المناسب تقسيم عملنا إلى ثلاث فصول. وهي:

**الفصل الأول** تطرقنا فيه إلى طريقة الحساب بنظرية DFT وهو الجانب النظري إضافة إلى ذلك أهم المقادير الفيزيائية التي تعتمد عليها هذه النظرية، وكذا أهم التقريبات التي تستعملها.

**أما الفصل الثاني** قسم إلى جزأين، ففي القسم الأول تعرفنا على الموصلات الفائقة أي اكتشافها، أنواعها، تطبيقاتها وكذا بعض خصائصها، أما في القسم الثاني من هذا الفصل ركزنا على المركب الفائق FeSe من حيث بنيته البلورية وخواصه الإلكترونية.

**بالنسبة للفصل الثالث والأخير**، قسم هو الآخر إلى جزأين، القسم الأول خصص لأهم خطوات الحساب باختصار، والجزء الثاني مناقشة النتائج المتحصل عليها من خلال هذه الدراسة.

## الفصل الأول:

طريقة حساب نظرية الكثافة الوظيفية (DFT)

## 1.I نظرية الكثافة الوظيفية (DFT):

## 1.1.I مقدمة:

المادة الصلبة عبارة عن مجموعة من الذرات الجسيمات، حيث تتشكل بدورها من اتحاد الجسيمات الأولية (الأيونات والإلكترونات). تكمن المشكلة الأساسية في فيزياء الحالة الصلبة، في فهم تنظيم هذه الجسيمات عند أصل خصائصها. لكن في هذه الحالة يتبين أن الميكانيكا الكلاسيكية غير كافية وعلينا اللجوء إلى ميكانيكا الكم التي أساسها حل معادلة شرودنغر. يمكن طرح المشكلة العامة في شكل معادلة حركة جميع الجسيمات الموجودة في النظام.

## 2.1.I معادلة شرودنغر للمواد الصلبة:

يتم الحصول على جميع الخصائص الفيزيائية لنظام مكون من الأنوية والإلكترونات عن طريق ميكانيكا الكم، وأساسها هو حل معادلة شرودنغر المستقلة عن الزمن والتي تكتب على الصورة:

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

حيث  $H$  هي الدالة الهاملتونية، و  $E$  الطاقة الكلية للنظام، و  $\psi$  هي الدالة الموجية.

إذ تنتج الهاملتونية الدقيقة للنظام (غير النسبي) من وجود قوى التفاعل الكهروستاتيكية: التنافر أو الجذب اعتمادًا على شحنة الجسيمات (الأيونات، الإلكترونات) [1].

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

مع:

$$T_e = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 \quad \text{الطاقة الحركية للإلكترونات بحيث}$$

$$T_n = - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{R_I}^2 \quad \text{الطاقة الحركية للأنوية بحيث}$$

$$V_{e-n} = - \sum_{iI} \frac{Z_I e^2}{|R_I - r_i|} \quad \text{الطاقة الكامنة لجذب النواة والإلكترون (تفاعل إلكترون - نواة) بحيث}$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad \text{طاقة التنافر المحتملة بين الإلكترونات (تفاعل إلكترون - إلكترون) بحيث}$$

$$V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{e^2 Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \quad \text{الطاقة الكامنة للتفاعل بين الأنوية (طاقة تفاعل نواة - نواة) بحيث}$$

$h$ : ثابت بلانك.

$m_e$ : كتلة الإلكترون  $e$ .

$M_I$ : كتلة النواة  $I$ .

$|r_i - r_j|$ : هما موضع الإلكترونين  $(i)$  و  $(j)$  على التوالي.

$|R_I - R_J|$ : هما موضع النواتين  $(I)$  و  $(J)$  على التوالي.

$|Z_I - Z_J|$ : الأعداد الذرية للنواة  $(I)$  و  $(J)$  على التوالي.

$\nabla_i^2$ : مؤثر لابلاس.

ومن هنا يمكننا كتابة هاميلتوني النظام بأكمله بالشكل التالي:

$$H_{total} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_{R_I}^2 - \sum_{iI} \frac{Z_I e^2}{|R_I - r_i|} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{I < J} \frac{e^2 Z_I Z_J}{|R_I - R_J|} \quad (I.3)$$

ومن الناحية العملية، يؤدي حل المعادلة (I.3) إلى حل مشكلة  $N$  جسم والتي لا يمكن الوصول إليها إلا عن طريق فرض عدد معين من التقريبات.

### 3.1.I التقريبات الأساسية:

#### 1.3.1.I تقريب بورن-أوبنهايمر (1927):

يفترض تقريب بورن-أوبنهايمر، والذي يُسمى أيضاً التقريب الأديباتيكي [2]، أنه يمكننا فصل حركة الإلكترونات عن حركة الأنوية، بدءاً من الملاحظة البسيطة بأن الإلكترونات أخف بكثير من الأنوية وأن حركتها أسرع بكثير.

وبذلك نهمل الطاقة الحركية  $T_n$  للنواة، وتصبح الطاقة نواة-نواة  $V_{n-n}$  ثابتة. وبالتالي يمكن كتابة الهاميلتونيان للمعادلة (I.3) إلى هاميلتوني إلكتروني:

$$H_{total} = T_e + V_{e-n} + V_{e-e}$$

$$H_{total} = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 - \sum_{iI} \frac{Z_I e^2}{|R_I - r_i|} + \frac{1}{2} \sum_{i < j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (I.4)$$

ثم يتم إعادة كتابة معادلة شرودنغر على النحو التالي:

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (I.5)$$

حيث  $\psi_e$  و  $E_e$ : الحالة الذاتية والطاقة الذاتية لنظام  $N_e$  إلكترون.

في هذا المستوى، هناك عدة طرق لحل معادلة (I.5) نذكر منها طريقة هارتر-فوك (Hartree-Fock)، تعتمد على تفاعل الإلكترونات الحرة مع الأنوية ولكن بالنسبة للمواد الصلبة فهي أقل دقة لذلك وجدت طريقة حديثة وهي نظرية الكثافة الوظيفية الأكثر دقة.

## 2.3.1.I تقريب هارترى (1928):

في عام 1928، كان هارترى [3] أول من اقترح طريقة افتراض فيها إمكانية استبدال نظام من الإلكترونات المتفاعلة بنظام من الإلكترونات المستقلة. للتحايل على مضاعفات نظام الأجسام المتعددة داخل المواد الصلبة. يعتمد تقريب هارترى على الدالة الموجية متعددة الإلكترونات لنظام يحتوي على  $N$  من الإلكترونات، والتي تكتب على صورة حاصل ضرب الدوال الموجية أحادية الإلكترون لجميع الإلكترونات.

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \prod_i^N \psi_i(r_i) \quad (I.6)$$

تتم كتابة معادلات شرودنغر ذات الإلكترون الواحد في نموذج هارترى:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_{r_i}^2 + V_{eff}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (I.7)$$

حيث يتوافق الحد الأول مع طاقة الحركة و  $V_{eff}(r)$  هو الجهد الذي يختبره الإلكترون، والذي يسمى الفعال. ويتم اختيار هذه الإمكانية بحيث تكون المعادلة (I.7) حل. ويستند هذا على مبدأ التباين. بالإضافة إلى ذلك، يجب أن تأخذ هذه الإمكانية في الاعتبار التفاعل بين الإلكترون والنواة:

$$V_N(r) = -Ze^2 \sum_R \frac{1}{|r - R|} \quad (I.8)$$

يعبر المتجهان  $\mathbf{r}$  و  $\mathbf{R}$  عن الموضع المكاني للإلكترون والنواة على التوالي.

$V_H(r)$  جهد هارترى مكتوب:

$$V_H(r) = -e \int d^3r' \rho(r') \frac{1}{|r - r'|} \quad (I.9)$$

حيث  $\rho(r')$  هي كثافة الإلكترون في  $r'$ .

أخيراً نعبر عن الإمكانات الفعالة كمجموع هاتين المساهمتين:

$$V_{eff}(r) = V_H(r) + V_N(r) \quad (I.10)$$

تتيح الدوال الذاتية الناتجة عن حل المعادلة (I.7) حساب كثافة إلكترون جديدة:

$$\rho(r) = \sum_i \varphi_i^*(r) \varphi_i(r) \quad (I.11)$$

يتم الحصول على العلاقة "كثافة الاحتمال" بواسطة معادلة بواسون:

$$\Delta V_H(r) = \frac{\rho(r)}{\epsilon_0} \quad (I.12)$$

حيث  $\Delta V_H(r)$  هو جهد هارترى عند  $r$ ، و  $\rho(r)$  هي كثافة الإلكترون.  $\epsilon_0$  هو ثابت العزل الكهربائي للفراغ.

الدالة الموجية في نظرية هارترى لا تأخذ في الاعتبار مبدأ استبعاد باولي، لذا فهي ليست غير متماثلة عند تبادل إحداثيات إلكترونين. فيتم تصحيح هذه العيوب من خلال نظرية هارترى-فوك [3].

### 3.3.1.I تقريب هارترى-فوك (1930):

تم وصف النظام الإلكتروني في تقريب هارترى بشكل غير كامل. وبالفعل هناك فرق بين طاقة النظام الحقيقي المتعدد الإلكترونات والطاقة المتحصل عليها بتقريب هارترى، وهذا الفرق يمثل بقية التفاعلات الإلكترونية. أحد التفاعلات المفقودة هو التبادل. وهذا هو التأثير الذي يعبر عن عدم تماثل الدالة الموجية بالنسبة لتبادل إحداثيات أي إلكترونين مما يؤدي إلى وصف النظام ذو العدد  $N$  من الأجسام (الإلكترونات) بالمساواة:

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = -\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (I.13)$$

$\psi$ : الدالة الموجية غير المتماثلة. وبالتالي، يمكن كتابتها على صورة محدد سلاتر المبني من  $n$  دوال موجة أحادية إلكترونية  $\psi_i$ ، أن تأخذ في الاعتبار مبدأ استبعاد باولي.

$$\psi_{HF} = \psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_1(r_2) & \dots & \psi_1(r_N) \\ \psi_2(r_1) & \psi_2(r_2) & \dots & \psi_2(r_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_N(r_1) & \psi_N(r_2) & \dots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (I.14)$$

$\frac{1}{\sqrt{N}}$ : معامل التطبيع.

تعتمد طرق هارترى-فوك على فرضية الإلكترون الحر، لكنها أقل دقة بالنسبة للمواد الصلبة. هناك طريقة أكثر حداثة وربما أكثر قوة وهي نظرية الكثافة الوظيفية (DFT).

### 4.1.I نظرية الكثافة الوظيفية (DFT):

تمثل نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) واحدة من أكثر الطرق كفاءة لحساب خواص المادة، وهي نظرية كمومية معروفة بدقتها العالية في حساب البنى الإلكترونية والمغناطيسية للمواد، ومفهومها الأساسي هو أن طاقة المادة يمكن التعبير عن النظام الإلكتروني كدالة لكثافة شحنته الإلكترونية، وهذا سوف يتحول على شكل دالة موجة الإلكترون  $N$ .

تم تقديم الأفكار الأولى لـ DFT في أعمال توماس [4] وفيرمي [5] في عام 1927 وبعدها تم تحسينها بواسطة ديراك (1930). ومع ذلك، لوحظ أن نظرية DFT قد تم تأسيسها بالفعل مع ظهور النظريتين الأساسيتين الدقيقتين لهوهنبيرج وكون في عام 1964 [6].

### 1.4.1.I نظريات هينبرك-كوهن (1964):

تعتمد الشكلية الأساسية لـ DFT على نظرية (Hohenberg-Kohn 1964) [6]. ينطبق هذا النهج على أي نظام به عدة جزيئات متفاعلة تتطور في إمكانات خارجية. وهو يقوم على نظريتين:

#### 1.1.4.1.I النظرية الأولى:

يمكن تحديد إجمالي طاقة الحالة الأرضية  $E$  لنظام يحتوي على  $N$  إلكترونات في وجود جهد خارجي  $V_{ext}(r)$  فقط من خلال كثافة الإلكترون  $\rho(r)$  ويمكن كتابتها على النحو التالي:

$$E = E[\rho_{fond}] + \int V_{e-n}(r)\rho(r)dr \quad (I. 15)$$

مع:

$$F_{HK}[\rho_{fond}] = T[\rho] + V[\rho] \quad (I. 16)$$

حيث  $F_{HK}[\rho_{fond}]$  تتكون دالة هوهنبيرج وكوهن من  $T[\rho]$  الطاقة الحركية و  $V[\rho]$  التفاعل بين الإلكترون والإلكترون.

#### 2.1.4.1.I النظرية الثانية:

يوضح هوهنبيرج وكوهن أن الطاقة الوظيفية  $E[r]$  تكون عند الحد الأدنى عندما تتوافق أي كثافة إلكترون  $\rho[r]$  مع كثافة الإلكترون في الحالة الأرضية  $\rho_{fond}(r)$ .

$$E(\rho_{fond}) = \min E(\rho) \quad (I. 17)$$

توضح هذه النظرية أن الطاقة توضع في شكل وظيفي وأن الكثافة التي تقلل من هذه الوظيفة هي الكثافة الدقيقة للحالة الأرضية.

ومع ذلك، فإن الصعوبة لم تنته بعد؛ لا يوجد تعبير تحليلي دقيق للدالة  $F_{HK}[\rho]$  لنظام يحتوي على إلكترونات متفاعلة  $N$ . هاتين النظريتين، نلجأ إلى التقريبات التي تتوافق مع معادلات كوهن-شام.

## 2.4.1.I معادلات كون-شام (1965):

في عام 1965، اقترح والتر كون ولو شام [7] طريقة عملية لاستخدام نظرية الكثافة الوظيفية. ويفترضون وجود نظام وهمي من عدد  $N$  من الإلكترونات المستقلة التي لها كثافة في حالتها الأرضية. ويأتي الاهتمام من حقيقة أن التعبيرات الخاصة بالطاقة الكامنة والطاقة الحركية لهذا النظام الوهمي معروفة. ثم أوضحوا أنه لكي يكون الأمر كذلك، يجب أن تكون هذه الإلكترونات مغمورة في جهد خارجي فعال، وهي المعادلة الأولى لكون-شام (K.S)  $V_{eff}[\rho(\vec{r})]$  التي يعبر عنها بالعلاقة التالية:

$$V_{eff}[\rho(\vec{r})] = V_{e-n}(\vec{r}) + V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{xc}[\rho(\vec{r})] \quad (I. 18)$$

مع  $V_{Hartree}(\vec{r})$  جهد هارترتي الذي يحدده:

$$V_{Hartree}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}')d\vec{r}'}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (I. 19)$$

و  $V_{xc}[\rho(\vec{r})]$  احتمال التبادل والارتباط:

$$V_{xc}[\rho(\vec{r})] = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\vec{r})} \quad (I. 20)$$

في التعبير (I.20)،  $E_{xc}$  هي طاقة الارتباط التبادلي، التي تجمع كل ما هو غير معروف في النظام، أي تأثيرات الارتباطات الناتجة عن الطبيعة الكمومية للإلكترونات. تم تعريف هذا المصطلح بواسطة:

$$E_{xc}[\rho] = F_{HK}[\rho] - \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0} \int d^3r' \frac{\rho(\vec{r}')\rho(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} - T_{fond}[\rho] \quad (I. 21)$$

حيث  $T_{fond}[\rho]$  هي الطاقة الحركية للإلكترونات كوهن-شام والحد الثاني هو الحد الكهروستاتيكي هارترتي.

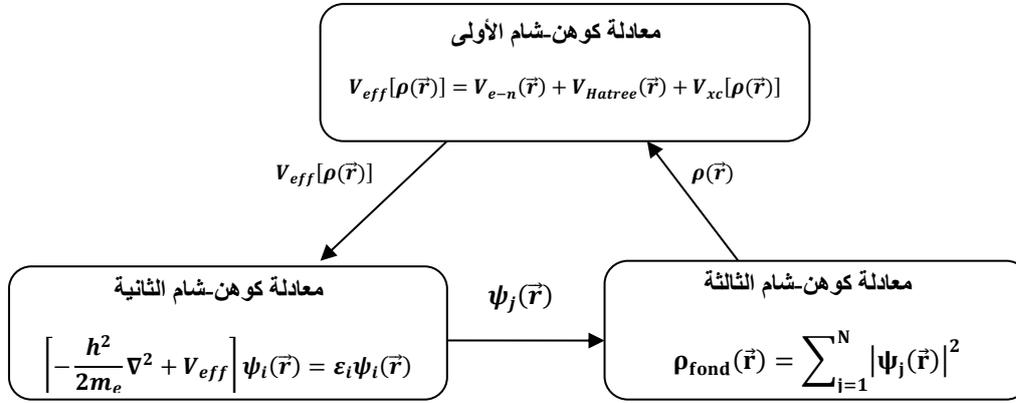
لحساب كثافة الإلكترون  $\rho_{fond}$  والطاقة  $E$  للنظام، نحل معادلة شرودنجر أحادية الجسيم (أحادية الإلكترونية) باستخدام جهد  $V_{eff}$  الذي يسمح لنا بالحصول على معادلة كوهن-شام الثانية عند  $N_e$  من الحالات  $\psi_i$ .

$$H_{KS}\psi_j(\vec{r}) = \epsilon_j\psi_j(\vec{r}) \equiv \left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla^2 + V_{eff} \right] \psi_i(\vec{r}) = \epsilon_i\psi_i(\vec{r}) \quad (I. 22)$$

نعطي تعبير كثافة الإلكترون كدالة  $N_e$  للدوال الموجية  $\psi_j$ . هذه هي معادلة شرودنجر الثالثة.

$$\rho_{fond}(\vec{r}) = \sum_{j=1}^N |\psi_j(\vec{r})|^2 \quad (I. 23)$$

ويجب حل هذه المعادلات الثلاث المترابطة بطريقة متنسقة ذاتياً من أجل إيجاد كثافة الحالة الأرضية (الشكل 1.I). تعتمد جميع حسابات نوع DFT على الدقة التكرارية لهذه المعادلات. ومع ذلك، يظل DFT غير قابل للتطبيق لأن إمكانية التبادل والارتباط لا تزال مجهولة. ولذلك فمن الضروري تقريب هذه الإمكانية.



الشكل 1.I: معادلات كوهن-شام.

### 3.4.1.I حل معادلات كوهن-شام:

يتطلب حل معادلات كوهن-شام (I.23) اختيار أساس للدوال الموجية التي يمكن اعتبارها مجموعة خطية من المدارات تسمى مدارات كوهن-شام تعطى بواسطة:

$$\psi_j(\vec{r}) = \sum C_{j\alpha} \varphi_\alpha \quad (I.24)$$

حيث  $\varphi_\alpha(\vec{r})$  هي الدوال الأساسية.

$C_{j\alpha}$  هي دوال المفكوك

يؤدي حل معادلات KS إلى تحديد  $C_{j\alpha}$  للمدارات المشغولة التي تقلل إجمالي الطاقة. وهي مخصصة لنقاط التماثل في منطقة بريلمان الأولى لتبسيط الحسابات. يتم تنفيذ هذا الحل بطريقة تكرارية باستخدام دورة تكرار متنسقة ذاتياً موضحة في المخطط الانسيابي في الشكل 2.I. يتم تحقيق ذلك عن طريق حقن كثافة الشحنة الأولية  $\rho_{in}$  لتحديد المعادلة القديمة بشكل قطري:

$$(H - \epsilon_j S) C_j = 0 \quad (I.25)$$

مع  $H$ : يمثل المصفوفة الهاملتونية و  $S$ : مصفوفة التغطية.

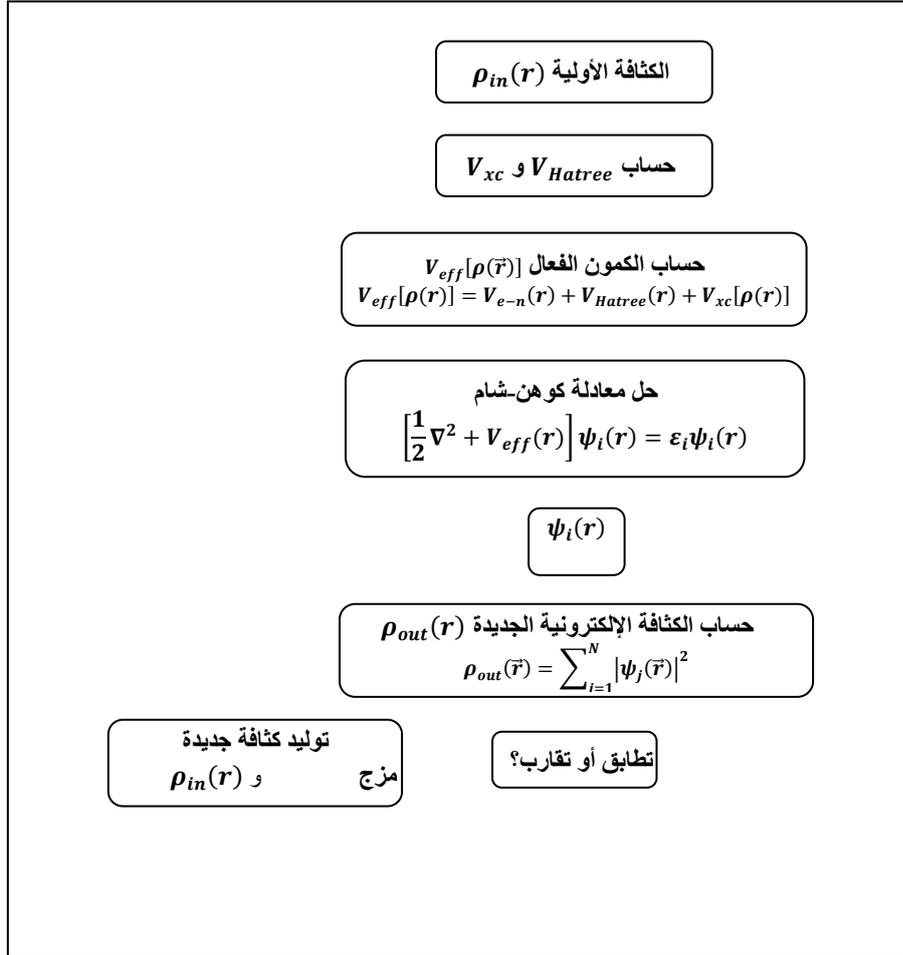
ثم يتم إنشاء كثافة الشحنة الجديدة  $\rho_{out}$  باستخدام المتجهات الذاتية لهذه المعادلة القديمة باستخدام كثافة الشحنة الإجمالية التي يمكن الحصول عليها من خلال جمع جميع المدارات المشغولة.

إذا لم تتفق الحسابات، نخلط الكثافتين  $\rho_{in}$  و  $\rho_{out}$  على النحو التالي:

$$\rho_{in}^{j+1} = (1 - \alpha)\rho_{in}^j + \alpha\rho_{out}^j \quad (I.26)$$

حيث  $j$ : يمثل  $j^{ème}$  تكرار.  $\alpha$ : معامل مزيج.  $in$ : يشير إلى البيانات الواردة.  $out$ : يشير إلى البيانات الناتجة.

وبالتالي يمكن أن يستمر الإجراء التكراري حتى يتحقق التقارب.



الشكل 2.I: مخطط دورة متسقة ذاتياً لحل معادلات كوهن-شام.

لا يمكن حل معادلات كوهن وشام إلا من خلال إعطاء شكل تحليلي لطاقة التبادل والارتباط. التقريبات الأكثر استخداماً هي: تقريب الكثافة المحلية (LDA) وتقريب التدرج المعمم (GGA).

#### 4.4.1.I تقريب الكثافة المحلية (LDA) : LDA(Local-Density Approximation)

يعتبر تقريب الكثافة المحلية (LDA) [8] أن إمكانات التبادل والارتباط هي كمية محلية، محددة عند النقطة  $r$ ، وتعتمد بشكل ضعيف على التغيرات في الكثافة حول هذه النقطة  $r$  [9.10]. وبالتالي، عند النقطة  $r$  التي تتوافق معها الكثافة  $\rho(r)$ ، سيكون هناك احتمال تبادل وارتباط مماثل لتلك الموجودة في غاز متجانس من الإلكترونات له نفس الكثافة  $\rho(r)$  ويشكل أقرب تقريب يسهل التعبير عنه مصطلح التبادل والارتباط. يتم التعبير عن طاقة التبادل والارتباط على النحو التالي:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r} \quad (I.27)$$

حيث  $\varepsilon_{xc}$ : يمثل طاقة التبادل والارتباط لجسيم غاز متجانس مكون من إلكترونات كثافته  $\rho$ . بالإضافة إلى ذلك، يمكن اعتباره مجموع مساهمة التبادل والارتباط:

$$E_{xc} = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (I.28)$$

حيث  $\varepsilon_x(\rho)$ : هي طاقة التبادل.

$\varepsilon_c(\rho)$ : هي طاقة الارتباط.

حيث أن الحد التبادلي  $\varepsilon_x(\rho)$ ، الذي يعتبر طاقة ديراك [11]، يُعرف تمامًا بالعلاقة التالية:

$$E_{xc} = -\frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{3/4} \quad (I.29)$$

لا يمكن التعبير عن جزء الارتباط  $\varepsilon_c(\rho)$  بشكل دقيق.

يمكن التعبير عن حد التبادل تحليليًا، بينما تم حساب حد الارتباط بدقة، باستخدام تقنية مونت كارلو الكمومية التي وضعها سيبيرلي وألدر (1980) [12]. توجد أيضًا معلمات عديدة أو تحليلية لـ  $\varepsilon_c(\rho)$  في الأدبيات مثل تلك التي وضعها Hedin و [13] Lundqvist (1971) أو [14] Perdew et al.

أخيرًا، لاحظ أن مقدمة LDA تم تقديمها بواسطة Slater في عام 1951 [15] حيث اقترح طريقة  $X\alpha$  كتبسيط لطريقة Hartree Fock. وينتج عن هذا التبسيط المعادلة التالية:

$$\left( -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_j^2 + V_{e-n}(\vec{r}) + V_{Hartree}(\vec{r}) + V_{X\alpha}^{LDA}(\vec{r}) \right) \varphi_j(\vec{r}) = \varepsilon_j \varphi_j(\vec{r}) \quad (I.30)$$

مع الجهد المحلي  $V_{X\alpha}$ :

$$V_{X\alpha}(\rho) = -\frac{3}{4} \alpha \left( \frac{3}{\pi} \rho(\vec{r}) \right)^{1/3} \quad (I.31)$$

$\alpha$ : تشير إلى المعلمة التي تم اعتبارها مبدئيًا مساوية لـ 1.

ثم تم تقييمه لجميع الذرات المحايدة بواسطة شوارتز [16]. تجدر الإشارة أيضًا إلى أن كوهن وشام أدركا أن المعادلة  $X\alpha$  تعادل LDA، إذا تم تجاهل الارتباط وإذا كانت الإضافة  $\alpha = 2/3$ ، وبالتالي يمكن اعتبار الطريقة  $X\alpha$  شكلية وظيفية للكثافة، والتي تهمل الارتباط والذي يتم إعطاء الطاقة بواسطة:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = -\frac{9}{8} \alpha \left[ \frac{3}{4} \right]^{1/3} \int \rho(\vec{r})^{1/3} d\vec{r} \quad (I.32)$$

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

تم تقديم تقريب التدرج المعمم أو GGA لتحسين دقة نتائج LDA، وهو يتألف من كتابة طاقة التبادل والارتباط ليس فقط كدالة لكثافة الإلكترون ولكن أيضًا لتدرجها:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho; \nabla\rho] = \int \varepsilon_{xc}^{GGA}(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr \quad (I. 33)$$

في كثير من الأحيان يتم تطوير مساهمات التبادل والارتباط بشكل منفصل على النحو التالي:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho; \nabla\rho] = \varepsilon_x^{GGA}(\rho; \nabla\rho) + \varepsilon_c^{GGA}(\rho; \nabla\rho) \quad (I. 34)$$

المشكلة الرئيسية لـ LDA القادمة من التبادل، تم إيلاء اهتمام خاص لتطوير هذا الجزء:

$$E_x^{GGA}(\rho; \nabla\rho) = \varepsilon_x^{LDA} - \int F(S(r))\rho^{\frac{3}{4}}(r) dr \quad (I. 35)$$

حيث  $F$  هي دالة لتدرج الكثافة المنخفضة (بلا أبعاد):

$$S(r) = \frac{|\vec{\nabla}\rho(r)|}{\rho^{\frac{3}{4}}(r)} \quad (I. 36)$$

**2.I طريقة الموجة المستوية الخطية المعززة (FP-LAPW):**

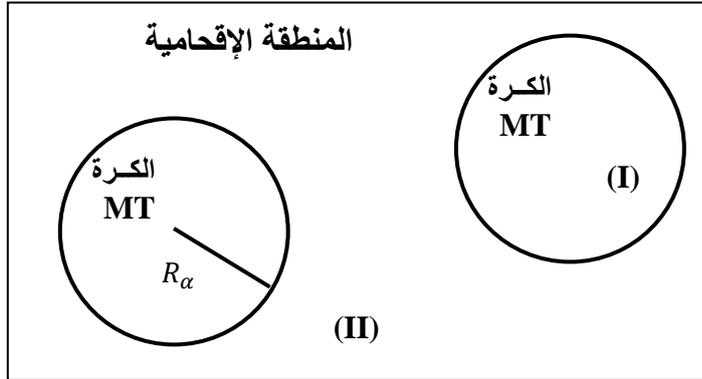
تم تطوير طرق حسابية مختلفة، بناءً على شكلية DFT. وتختلف هذه الطرق في شكل الإمكانات المستخدمة وفي الدوال الموجية المأخوذة كأساس. ومن بين هذه الطرق نجد الطريقة المستخدمة في حساباتنا: طريقة الموجات المستوية المعززة والخطية "الموجات المستوية الخطية الكاملة المحتملة" (FP LAPW) [20] هي واحدة من أكثر الطرق دقة.

في هذه الطريقة لا يتم وضع فرضية ذات شكل معين على مستوى الإمكانات. تعد طريقة الموجة المستوية الخطية المعززة (LAPW)، التي طورها أندرسن [21]، تعديلًا أساسيًا لطريقة الموجة المستوية المعززة (APW) التي طورها سلاتر. لذلك قبل شرح مبدأ LAPW، سنراجع الجوانب المختلفة لطريقة APW.

**1.2.I طريقة الموجة المستوية المعززة (APW):**

في عام 1937، اقترح سلاتر [22] وظائف الموجة المستوية المعززة (APW) كأساس لحل معادلة شرودنغر. في محيط النواة الذرية، تكون وظائف الموجة والجهد على شكل *Muffin-Tin* "(MT)" وتظهر تناظرًا كرويًا داخل كرة MT ذات نصف القطر  $R_\alpha$ . بين الذرات يمكن اعتبار الوظائف المحتملة والموجية مستوية. يتم تطوير وظائف الموجة البلورية في قواعد مختلفة حسب المنطقة المعنية (الشكل 3.I):

- الدوال الشعاعية لمعادلة شرودنجر داخل الكرة MT (المنطقة الأولى).
- الموجات المستوية في المنطقة الإقحامية (المنطقة الثانية).



الشكل 3.I: رسم تخطيطي لتوزيع الخلية الأولية في المجالات الذرية والمنطقة الإقحامية.

إذن، تكتب الدالة الموجية  $\phi(r)$  على النحو التالي:

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha(I) \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha(II) \end{cases} \quad (I.37)$$

حيث  $R_\alpha$ : يمثل نصف قطر مفينتين.

$\Omega$ : هو حجم الخلية الأولية.

$G$ : هو متجه الشبكة المتبادلة.

$C_G$  و  $A_{lm}$ ، معاملات التطور في التوافقيات الكروية  $Y_{lm}$ .

الدالة  $U_l(r)$  هي حل منتظم لمعادلة شرودنجر للجزء الشعاعي مكتوبة بالصورة:

$$\left\{ -\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} V(r) + E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (I.38)$$

حيث  $E_l$ : الطاقة الخطية.

$V(r)$ : يمثل جهد Muffin-Tin.

يتم تعريف الوظائف الشعاعية بالمعادلة السابقة، ويختفي هذا التعامد عند حدود الكرة [24]. كما هو

موضح بمعادلة شرودنجر التالية:

$$(E_2 - E_1) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 r U_2}{dr^2} \quad (I.39)$$

حيث  $U_1$  و  $U_2$  حلول شعاعية للطاقتين  $E_1$  و  $E_2$  على التوالي.

في هذه الطريقة، يبرر سلاتر اختياراً معيناً للدوال الموجية، مشيراً إلى أن الموجات المستوية هي حلول معادلة شرودنغر في جهد ثابت. بينما الدوال الشعاعية هي الحل في حالة الإمكانيات الكروية. إذن، عندما يكون  $E_l$  يساوي القيمة الذاتية  $E$ .

يعد هذا التقريب جيداً جداً للمواد التي يكون هيكلها مكعباً متمحوراً حول الوجه، ويكون أقل إرضاءً مع انخفاض تماثل المادة.

ومع ذلك، لضمان استمرارية الدالة  $\phi(r)$  على سطح الكرة، يجب تطوير معاملات  $A_{lm}$  مستناداً إلى معاملات  $C_G$  للموجات المستوية الموجودة في المناطق الاقحامية. وهكذا بعد إجراء بعض العمليات الحسابية الجبرية [23] نجد أن التعبير التالي:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^2 U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|K + G|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (I.40)$$

حيث  $J_l$ : دالة بيسل.

يتم أخذ نقطة الأصل من مركز كرة نصف القطر  $R_\alpha$ ، لذلك يتم تحديد  $A_{lm}$  بالكامل بواسطة معاملات الموجة المستوية  $C_G$ ، وتسمى معلمة الطاقة بالمعاملات المتغيرة بطريقة (APW).

تتصرف الدوال الموجية مثل الموجات المستوية في المنطقة الاقحامية، وتزداد في المنطقة الأساسية وتتصرف مثل الدوال الشعاعية. للحصول على الطاقة  $E_l$ . إن دوال APWs هي حلول لمعادلة شرودنغر في المجالات ولكن فقط للطاقة  $E_l$ ، ويجب أن تكون الأخيرة مساوية لطاقة النطاق ذو الدليل  $G$ . وهذا يعني أنه لا يمكن الحصول على نطاقات الطاقة عن طريق القطر البسيط، وأنه من الضروري التعامل مع المحدد العلماني كدالة للطاقة.

الدالة التي تظهر في المعادلة (II.39)، ويمكن أن تصبح صفراً على سطح الكرة MT، مما يؤدي إلى الانفصال بين الدوال الشعاعية والموجات المستوية. لحل هذه المشكلة، تم إجراء العديد من التعديلات على طريقة APW. ومن بين هذه الأخيرة، نستشهد بعمل أندرسون [24]، وكذلك عمل كولينج [25]. يتكون التعديل من تمثيل الدالة الموجية  $\phi(r)$  داخل الكرة من خلال مجموعة خطية من الدوال الشعاعية  $U_1(r)$  من مشتقاتها  $U_l(r)$  بالنسبة للطاقة.

**2.2.I مبدأ طريقة FP-LAPW:**

في طريقة FP-LAPW، الدوال الأساسية داخل الكرة عبارة عن مجموعات خطية من الدوال الشعاعية  $U_l(r)Y_{lm}(r)$  ومشتقاتها  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  فيما يتعلق بالطاقة. تم تعريف الدوال  $U_l$  كما في الطريقة (APW) ويجب أن تحقق الدالة  $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$  الشرط التالي:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (I.41)$$

تم كتابة الدالة الموجية على النحو التالي:

$$\phi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_\alpha(I) \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha(II) \end{cases} \quad (I.42)$$

حيث  $A_{lm}$ : معاملات تقابل الدالة  $U_l$ .

$B_{lm}$ : هي المعاملات المقابلة للدالة  $U_l$ .

وظائف (FP-LAPW) هي موجات مستوية فقط في المناطق الاقحامية كما في طريقة APW. يمكن توسيع الدوال الشعاعية بالقرب من  $E_l$  [22] على النحو التالي:

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E_l, r) + o((E - E_l)^2) \quad (I.43)$$

حيث  $O((E - E_l)^2)$  يمثل خطأ تربيع الطاقة.

مع هذا الإجراء، تكون الدقة أقل جودة من طريقة APW. الأخطاء التي تم إدخالها في حساب الدالة الموجية والطاقة هي من الرتبة  $(E - E_l)^2$ ،  $(E - E_l)^4$  على التوالي.

تشكل دوال LAPW أساساً جيداً يسمح، باستخدام  $E_l$  واحد، بالحصول على جميع نطاقات التكافؤ في منطقة طاقة كبيرة. عندما لا يكون ذلك ممكناً، يمكن عموماً تقسيم نافذة الطاقة إلى قسمين، وهو ما يعد تبسيطاً كبيراً مقارنة بطريقة APW. بشكل عام، إذا كان يساوي صفراً على سطح الكرة، فإن مشتقته  $\dot{U}_l$  تختلف عن صفر. ولذلك، فإن مشكلة الاستمرارية على سطح المجال MT لن تنشأ في طريقة FP-LAPW.

**3.2.I مدارات الطاقات الخطية ( $E_l$ ):**

$U_l$  و  $\dot{U}_l$  هما دالتان متعامدتان مع أي حالة أساسية تقتصر بشكل صارم على مجال MT. لكن هذا الشرط لا يتحقق إلا في حالة عدم وجود حالات أساسية لها نفس  $l$ ، وبالتالي فإننا نأخذ بالخطأ بين الحالات الأساسية وحالات التكافؤ. لم تعالج طريقة APW هذه المشكلة، في حين أن عدم التعامد

لبعض الحالات الأساسية في طريقة FP-LAPW يتطلب اختيارًا دقيقًا لـ  $E_l$ . في هذه الحالة، لا يمكننا إجراء العملية الحسابية دون تعديل  $E_l$ . الحل الأمثل في مثل هذه الحالات هو استخدام التطوير المداري المحلي. لكن هذا الخيار غير متوفر في جميع البرامج، وفي هذه الحالة يجب علينا اختيار أكبر نصف قطر ممكن للكرة.

وأخيرًا، تجدر الإشارة إلى أنه يجب تعريف مختلف  $E_l$  بشكل مستقل عن بعضها البعض. نطاقات الطاقة لها مدارات مختلفة. للحصول على حساب دقيق للبنية الإلكترونية، يجب اختيار  $E_l$  أقرب ما يمكن إلى طاقة النطاق إذا كان النطاق له نفس  $l$ .

### 4.2.I تمثيل كثافة الشحنة وإمكاناتها:

في طريقة FP-LAPW الإجمالية لموجة المستوى الخطي المعزز المحتملة، لم يتم إجراء أي تقريب لشكل الإمكانات أو كثافة الشحنة. تم تطويرها في التوافقيات الشبكية داخل كل كرة ذرية، وفي سلسلة فورييه في المناطق الاقحامية [26]. في طريقة LAPW، الجهد هو كل الإلكترونات (الجهد الكامل). وبالتالي تضمن هذه الطريقة استمرارية الإمكانات على سطح كرة MT وتطويرها بالشكل التالي:

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm} Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha}(I) \\ \sum_k V_k e^{ikr} & r > R_{\alpha}(II) \end{cases} \quad (I. 44)$$

من أجل تبسيط بناء كثافة الشحنة وتقليل مصفوفة هاميلتون ووقت الحساب، من الضروري استخدام تماثلات الشبكة.

حيث التماثلات المستخدمة هي:

- الكثافة الخارجية (المنطقة الاقحامية) لها تماثل المجموعة الفضائية؛
- الكثافة داخل الكرة تماثل الموقع؛
- الكثافة كمية حقيقية؛
- الكثافة متطابقة داخل الذرات المتكافئة (ذرات متصلة بعملية التناظر).

من الضروري استخدام التماثلات المناسبة. لذلك، نستخدم النجوم في المنطقة الاقحامية وتوافقيات الشبكة داخل المجالات.

### 5.2.I إمكانية التبادل والارتباط:

إن إمكانات التبادل والارتباط التي تتم معالجتها بواسطة تقريب الكثافة المحلية (LDA) أو تقريب التدرج المعمم (GGA) غير خطية، لذلك يجب حسابها في الفضاء الحقيقي حيث تكون خطية وقطرية

لحسن الحظ. وبالتالي، تتمثل المشكلة في تحويل كثافة الشحنة في الفضاء الحقيقي، مما يسمح بحساب  $\psi_{eff}$  الذي يحتوي على جهد التبادل والارتباط  $V_{xc}$ ، ثم تحويله مرة أخرى إلى تمثيل LAPW. يتكون الإجراء الذي يجب تطبيقه في المنطقة الاقحامية من استخدام تحويل فورييه [32،33] للحصول مباشرة على الشحنة الاقحامية في الفضاء الحقيقي.

يتم استخدام تحويل فورييه السريع  $FFT$  لتحويل هذه القيم إلى شبكة الفضاء الحقيقية. يتم حساب احتمال التبادل والارتباط  $V_{xc}$  عند كل نقطة من الشبكة. يتم بعد ذلك استخدام تحويل فورييه السريع لتحويل  $V_{xc}$  من الفضاء الحقيقي إلى التمثيل الموجي، الذي يتم منه الحصول على المعاملات النجمية. يتم استخدام إجراء مماثل داخل الكرة، إلا أن التحويلات تختلف بسبب اختلاف تمثيل  $\rho$ . وبما أن التغير الشعاعي موجود بالفعل على شبكة الفضاء الحقيقية والتحويلات ليست ضرورية لهذه الأحداثيات، فيمكن حساب احتمال التبادل والارتباط  $V_{xc}$  بشكل منفصل لكل قيمة في الشبكة الشعاعية. وهكذا حدثت تحولات بين التمثيل التوافقي للشبكة وشبكة الفضاء الحقيقي.

### 3.I خوارزمية WIEN2k:

تعمل خوارزمية WIEN2k الموضحة في الشكل 4.I على عرض أشكال تخطيطية، وأول خطوة تعليمية له في الحساب هي استخدام سلسلة من البرامج الصغيرة المساعدة على إدخال البرامج الرئيسية، ويبدأ بدليل فرعي يسمح بتحديد ملف الإدخال cas.struct كما أنه يدير البرامج الفرعية بواسطة init-lapw.

- NN: يحدد هذا البرامج المسافة بين كل ذرة وجوارها الأقرب كما يساعد في تحديد أقطاب الذرات وهو يستعمل ملف البنية Case.struct.

- LSTART: يولد هذا البرنامج الكثافة الذرية ويحسب الفرق في طاقة المدارات و بالتالي يحسب بنية عصابات الطاقة.

- SYMMETRY: يولد عمليات التناظر في الجملة، يحسب المجموعة النقطية لمواقع الخاص بالذرات، يولد المعامل الأساسي لهرمونية الشبكة وحساب مصفوفة الدوران الموضعي.

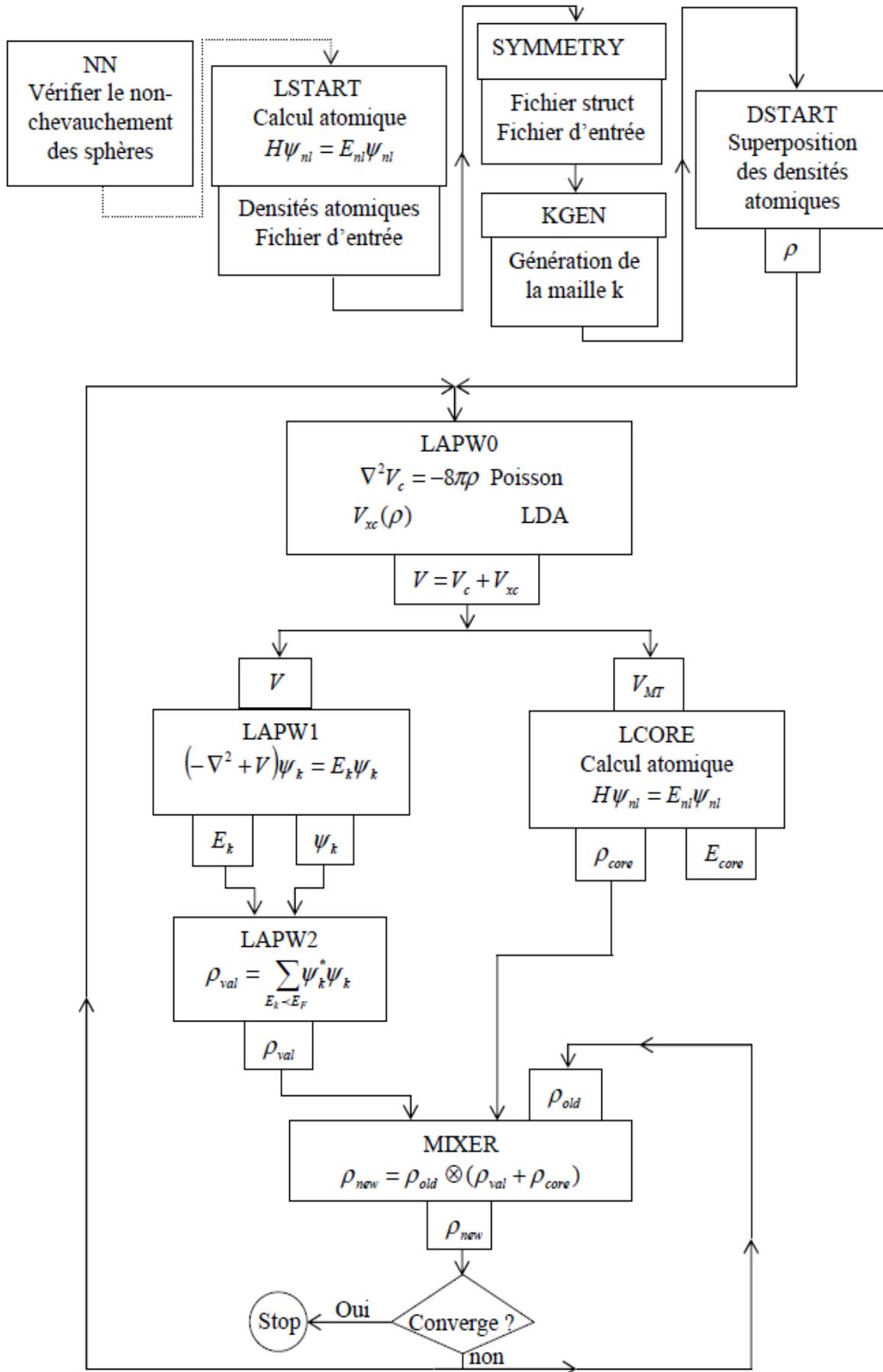
- KGFN: يسمح بإدخال النقاط K في منطقة بريلوان الأولى (Z.B) ويحدد عدد العناصر داخل منطقة بريلوان الأولى.

- DSTART: يولد الكثافة الأولية لبدائية دورات الحساب الذاتي SCF المنتجة من الكثافة الذرية والمولدة من LSTART ويقوم بتهيئة الحساب وإنشاء حلقة تكون منسقة ذاتيا ل SCF ثم يبدأ الحساب مع التكرار إلى غاية الوصول لتقري المطلوب. يتم استدعاؤها بواسطة run\_lapw وهي منسقة في الخطوات التالية:

• **LAPW0**: هذا البرنامج يقوم بحساب الكمونات الكلية  $V_{tot}$  كطاقة كلوم وطاقة الارتباط  $V_c$  باستخدام الكثافة الإجمالية للإلكترون كمدخل. فإنه ينتج الجزء الكروي case.vsp والجزء

الغير الكروي case.vns. من خلال أنظمة الاستقطاب البينية و الكثافة السبينية case.clmdn و case.clmup تؤدي إلى اثنين من أزواج ملفات الطاقة وهي كالتالي: case.vspup، case.vnsup، case.vspdn، case.vnsdn يتم حساب طاقة كلوم من نشر فوري لمتعدد الأقطاب بالاستفادة من التقسيم الموقعي لخلية الوحدة والتمثيل المزدوج لكثافة الشحن، أولاً نحسب متعدد الأقطاب داخل المجال (Q-sp)، سلسلة فوري لشحنة تمثل أيضاً الكثافة الجزئية. تحسب كثافة الموجة المستوية داخل كل مجال (Q-pw) عن طريق طرح (Q-pw) و، (Q-sp) نحصل على نسبة متعدد الأقطاب Q وبالتالي يتم إنشاء سلسلة موجة مستوية جديدة [34]

- **LAPW1**: هو برنامج يقوم بحساب مصفوفة التداخل و الهاملتون والمتجهات الذاتية والقيم الذاتية) هذه المخرجات تكون محفوظة في (Cas .Vacteur). والمجموعات الأساسية يمكن أن تكون مختلطة لتحقيق فعالية قصوى. يتم تنفيذ عملية حسابية لكل طاقة من خلال تغيير بنية التماثل الخارجي، حيث الهاملتون وعناصر مصفوفة التداخل هي إعداد مركبة كما يجب أن يكون تشغيل LAPW1 في اتصال مع LAPW2، حيث أن طريقة التقطير هي أكثر استهلاكاً للوقت.
- **LAPW2**: يستخدم ملف case.vector لحساب طاقة فرمي و زيادة كثافة الكترونات التكافؤ نتيجة لكثافة الالكترونات داخل كل ذرة ( الممثلة بواسطة التوافقية الكروية ( وضمن المجال البيني ) الممثلة بسلسلة فوري [35].
- **LCORE**: يولد الحالات الأساسية للبنية النسبية والغير نسبية للطاقة، من خلال الجزء الكروي للطاقة يعطي القيم الذاتية المركزية. ملف case.clmcor الذي يوافق الكثافة المركزية مع كثافة التناظر الأساسية ومساهمة القوى الأساسية للذرات. [34].
- **MIXER**: في هذا البرنامج تضاف كثافة الالكترونات (المركزية، شبه المركزية، تكافؤ الحالات) من أجل إنتاج الكثافة الإجمالية كما يقوم بمزج الكثافة الجديدة مع كثافة المدخلات من أجل تحقيق استقرار تكرار SCF [34]



الشكل 4.I بنية برنامج WIEN2k

## مراجع الفصل الأول:

- [1] E. Schrödinger, “*Quantisierung als Eigenwertproblem*” Ann. phys,79 (1926) 489.
- [2] M.Born, J.R. Oppenheimer, “*Zur Quantentheorie der Molekeln*“ Ann. Phys.87 (1927) 457.
- [3] D .R. Hartree. Proc. “*The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods*” Cambridge Philos. Soc., 24 (1928) 89.
- [4] L.H. Thomas, “*The calculation of atomic fields*” Proc. Camb. Phil. Sos. 23 (1927) 542.
- [5] E.Z. Fermi, “*Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente*” Phys. 48 (1928) 73.
- [6] P. Hohenberg, W. Kohn: “ *Inhomogeneous Electron Gas*” Phys. Rev. B 136 (1969) 864.
- [7] W. Kohn and L.J. Sham, “*Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects*”Phys. Rev. A1133 (1965) 140.
- [8] R. M. Dreizler and J. da Provincia, “*Density Functional Methods in Physics*“, (Plenum, NewYork), (1985). [9] A. D. Becke, “*Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*” Phys. Rev. A 38 (1988) 3098. [10] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Peederson, D. J. Singh and C. Fiolhais, “*Atoms, molecules, solids, and surfaces: Applications of the generalized gradient approximation for exchange and correlation*” Phys. Rev. B 46 (1992) 6671.
- [11] P. A. M. Dirac, “*Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom*” Math. Proc. Cam. Phil. Soc. 26 (1930) 376. [12] D. M. Ceperley and B. J. Alder, “*Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method*” Phys. Rev. Lett. 45 (1980) 566.
- [13] L. Hedin and B. I. Lundqvist, “ *Explicit local exchange-correlation potentials*” J. Phys. C 4 (1971) 2064.
- [14] J. P. Perdew and Wang, “ *Accurate and simple analytic representation of the electron-gaz correlation energy* ”, Phys. Rev. B 45 (1992) 13244.

- [15] J. C. Slater, “A Simplification of the Hartree-Fock Method” Phys. Rev. 81 (1951) 385.
- [16] Fiolhais C, Nogueira F, Marques M, editors. “A Primer in Density Functional Theory”. Vol 620. Springer Lecture Notes in Physics; Heidelberg: 2003.
- [17] J. P. Perdew, “Accurate Density Functional for the Energy: Real-Space Cutoff of the Gradient Expansion for the Exchange Hole” Phys. Rev. Lett. 55 (1985) 1665.
- [18] J. P. Perdew, “Generalized gradient approximations for exchange and correlation: A look backward and forward” Physica B 1 (1991) 172. [19] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, “Generalized Gradient Approximation Made Simple” Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [20] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2k, “An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for calculating crystal properties” (Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria), 2001. ISBN 3-9501031-1-2.
- [21] O.K. Andersen, “Linear methods in band theory” Phys. Rev. B 12 (1975) 3060.
- [22] J.C. Slater, “Wave Functions in a Periodic Potential” Phys. Rev. 51 (1937) 846.
- [23] M. B. Kanoun. Thèse de doctorat. *First-Principles study of Structural, Elastic and Electronic Properties of AlN and GaN Semiconductors under Pressure Effect and Magnetism in AlN:Mn and GaN: Mn systems*, Univesité de Tlemcen. (2004).
- [24] D.D. Koelling and G.O. Arbman, “Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper” J. Phys. F 5 (1975) 2041.
- [25] M.Z. Huang, W. Y. Ching, “A minimal basis semi-ab initio approach to the band structures of semiconductors” J. Phys. Chem Solids. 46 (1985) 977.
- [26] D. Singh, “Planes waves, pseudo-potentials and the LAPW method”, (Kluwer Academic Publishers 1994).
- [27] J.C. Slater, “A simplification of the Hartree-Fock method” Phys. Rev. 81 (1951) 385.
- [28] P. Novak, ”Calculation of spin-orbit coupling”. Institute of Physics, Cukrovarnick 10, 16253 Praha 6, Czech Republic.

[29] D.D. Koelling and B. Harmon, “A technique for relativistic spin-polarised calculations” J. Phys. C 10 (1977) 3107.

[30] D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 42 (1979) 662.

[31] M. Weinert, J. Math. Phys. 22 (1981) 2433.

[32] R.C. Singleton, “A Short Bibliography on the Fast Fourier Transform”. IEEE Trans. Audio and Electroacoustics AU-17 (1969) 166.

[33] A. D. McLaren, “Optimal Numerical Integration on a Sphere”, Math.Comp., 17 (1963) 361.

[34] 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 Trickey S. Comput, B. Phys. Commun. 59, 399 (1990).

[35] بري السعدي. شهادة الدكتوراه في العلوم. جامعة سطيف (2013)

الفصل الثاني:

عموميات حول النواقل الفائقة والمركب **FeSe**

**تمهيد:**

خصصنا هذا الفصل للتطرق إلى بعض المفاهيم أو العموميات حول النواقل الفائقة والمركب FeSe حيث تناولنا بشكل عام تعريفها، أنواعها، خواصها الكهربائية والمغناطيسية وكذا بعض تطبيقاتها كجزء أول أما الجزء الثاني يتحدث عن الموصل الفائق FeSe وبنيته البلورية وخواصه الإلكترونية وأيضا كثافة الحالات لهذا المركب.

**1.II عموميات حول النواقل الفائقة:**

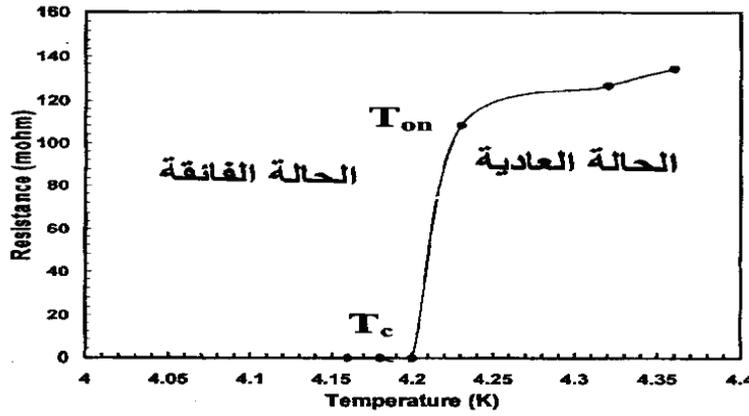
تقسم المواد من حيث قدرتها على توصيل الكهرباء إلى عوازل (Isolateurs) كالإلاستيك و إلى نواقل مثل النحاس، ولكن هناك نوعا آخر يسمى بالنواقل الفائقة أو الموصلات فائقة التوصيل، لأنها عند درجة حرارة معينة تسمى درجة الحرارة الحرجة  $T_c$  تصبح مقاومتها للكهرباء مساوية للصفر، وتصبح قدرتها على التوصيل فائقة جداً، نذكر على سبيل المثال، معدن الذهب (Au)، أي أن تدفق الإلكترونات يكون سريعاً خلال الشبكة البلورية للمعدن Au.

**1.1.II اكتشاف النواقل الفائقة:**

في عام 1911 بينما كان العالم الهولندي هيك كامرلين أونيس Heik Kamerlingh Onnes يقوم بقياس المقاومة الكهربائية للزئبق النقي عند درجة حرارة الهيليوم السائل وجد أن المقاومة الكهربائية للزئبق تنهار وتؤول إلى أقل من 0.00001 أوم (الصفر تقريبا) كما يتضح في الشكل 1.II ولذا أطلق أونيس على هذه الظاهرة بالناقلية الفائقة لأن التوصيل الكهربائي يصل إلى ما لانهاية عند هذه الدرجة. كما أطلق على درجة الحرارة التي تتحول عندها المادة من الحالة العادية إلى الحالة الفائقة بدرجة الحرارة الحرجة  $T_c$ . بينما درجة الحرارة التي تبدأ عندها المقاومة الكهربائية في الانخفاض المفاجئ سميت بدرجة حرارة التحول  $T_{on}$  كما يعرف الفرق بين درجة الحرارة الحرجة ودرجة حرارة البداية بعرض الانتقال.

أما سلوك المقاومة الكهربائية خلال المنطقة من درجة حرارة الغرفة وحتى درجة حرارة التحول يسمى بالحالة العادية نظراً لأن المادة تسلك سلوك النواقل حيث تزداد المقاومة مع زيادة درجة الحرارة. بينما يعرف سلوك المادة عند درجة حرارة أقل من أو تساوي الدرجة الحرجة بالحالة الفائقة حيث تنعدم المقاومة الكهربائية للمادة تماماً في تلك المنطقة.

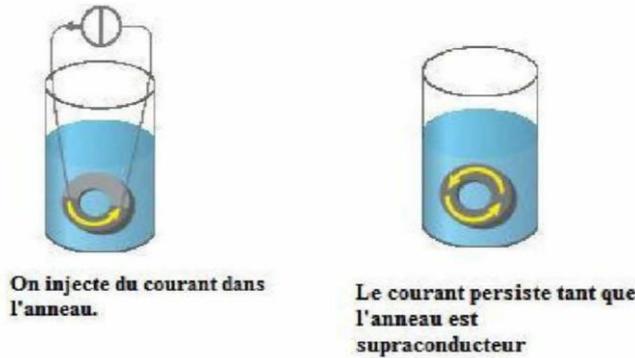
بعد اكتشاف الموصلية الفائقة، اختبر العلماء جميع عناصر الجدول الدوري لمعرفة العناصر التي يمكن أن تصبح موصلات فائقة. فوجدوا أن غالبية المعادن الانتقالية، يمكن أن تكون مواد فائقة التوصيل [2].



الشكل 1.II: سلوك المقاومة الكهربائية مع درجة الحرارة للزئبق فائق التوصيل

النواقل الفائقة أو ما يعرف بالمواد الفائقة التوصيل هي مواد باستطاعتها السماح لمرور التيار الكهربائي عبرها دون أي مقاومة بمعنى آخر انعدام المقاومة الكهربائية وبالتالي فإن المواد الفائقة التوصيل لا تعاني من ارتفاع في درجة الحرارة، كما ذكرنا سابقا على سبيل المثال معدن الذهب الذي تكون مقاومته ضئيلة لمرور التيار الكهربائي، فهنا نقول أن ناقلية الذهب تكون ضئيلة في درجات الحرارة العالية والعكس صحيح أي عند تبريد المعدن في درجات حرارة قريبة من الصفر كلفن.

هذه الظاهرة تحدث في بعض المواد عند تبريدها إلى درجة حرارة منخفضة جدا تقترب من الصفر مطلق (0K)، وذلك باستعمال الهيليوم السائل والشكل 2.II، حيث يستمر مرور التيار دون انقطاع في حلقة من سلك فائق التوصيل لمدة عامين ونصف دون أي نقص في شدته، ودون تغذية الحلقة بأي مصدر كهربائي خارجي [5].



الشكل 2.II: استمرار سريان التيار دون انقطاع في حلقة سلك فائق التوصيل [5]

## 2.1.II معادلة درجة حرارة الانتقال إلى الناقلية الفائقة:

يعتقد الباحثون بأن درجة الحرارة الانتقالية  $T_c$  أقل نوعا ما مما تم حسابه، لأن نظرية BCS تفترض بأن ذرات المادة تهتز كهزازات توافقية بسيطة (الاهتزازات التوافقية كالنوابض المرنة في حالة الاهتزازات الصغيرة). غير أن الذرات الخفيفة تخضع الاهتزازات غير توافقية معقدة، ويمكن

لهذه الاهتزازات أن تضعف بشكل كبير التأثيرات التي ينجم عنها أزواج كوبر. وبعد أخذ التأثيرات غير التوافقية بعين الاعتبار في حساباتهم، تمكن كالأندرا [5]، وزملاؤه من حساب درجة حرارة حرجة  $T_c$  أكثر واقعية، بلغت 194K وهي تتوافق مع قياسات Cooper Eremet، Bardeen و Schrieffer [5]. هذه المعادلة تسمى أيضا (BCS) أي نسبة لنظرية (Schrieffer, Bardeen, Cooper) وهي كالتالي:

$$K_B * T_c = 1.13 * \hbar * \omega_D * \exp \left[ -1 / (V * N(E_f)) \right] \quad (II.1)$$

$K_B$  : ثابت بولتزمان .

$T_c$  : درجة الحرارة الحرجة .

$\hbar$  : ثابت بلانك مقسوما  $(2 * \pi)$ ،  $\hbar = h / (2 * \pi)$

$\omega_D$  : تواتر ديبياي وهو التواتر للاهتزازات الشبكية الذي يعمل على اقتران الإلكترونات في حالة الناقل الفائق.

$V$  : قوة الاقتران بين الإلكترونات والفوتونات [7].

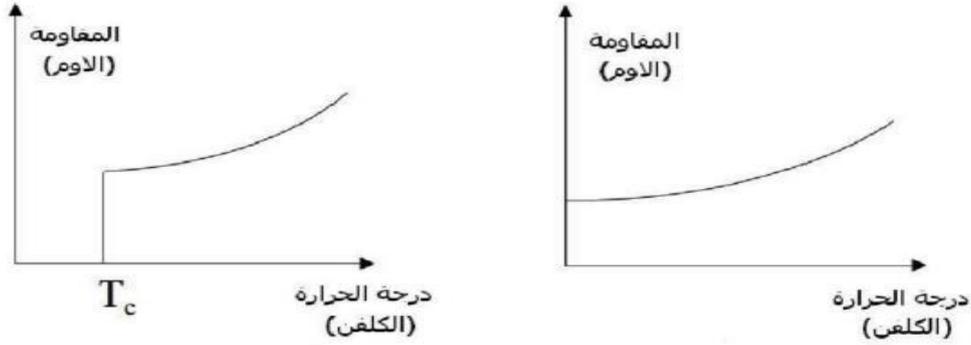
$N(E_f)$  : كثافة الحالات عند سوية فيرمي.

### 3.1.II الخواص الفيزيائية للنواقل الفائقة:

#### 1.3.1.II الخواص الكهربائية:

الخاصية الأساسية لمادة فائقة التوصيل هي المقاومة المعدومة [2]، والتي هي عبارة خاصة كهربائية. أي أن مقاومة التيار الكهربائي في جميع المواد العادية هي المسؤولة عن ضياع وفقدان الكثير من الطاقة الكهربائية، وتتسبب أيضا في عطل الكثير من الأجهزة الكهربائية مما يؤدي لارتفاع كبير في درجة حرارتها [3]، وهذا راجع لزيادة حركة الإلكترونات على المستوى المجهرى داخلها.

أما النواقل الفائقة التوصيل فمقاومتها للتيار الكهربائي تصل إلى الصفر. حسب الشكل 3.II الذي يعرض لنا تغير المقاومة الكهربائية للموصل العادي وموصل فائق التوصيل بدلالة درجة الحرارة [3]. حيث كان الاعتقاد السائد أن درجة الحرارة الحرجة لجميع المواد فائقة التوصيل هي درجة حرارة  $273C^0$  ولكن بعد إجراء التجارب تبين أن درجة التحول تختلف باختلاف المادة الموصلة موحدة. فمثلا، الزيتق، يصل إلى المقاومة الصفرية في درجة حرارة 4K. مما أدى هذا إلى تغيير المفهوم العام.



**الشكل 3.II:** تغير المقاومة الكهربائية بدلالة درجة الحرارة، على اليمين للنواقل العادية ولناقل

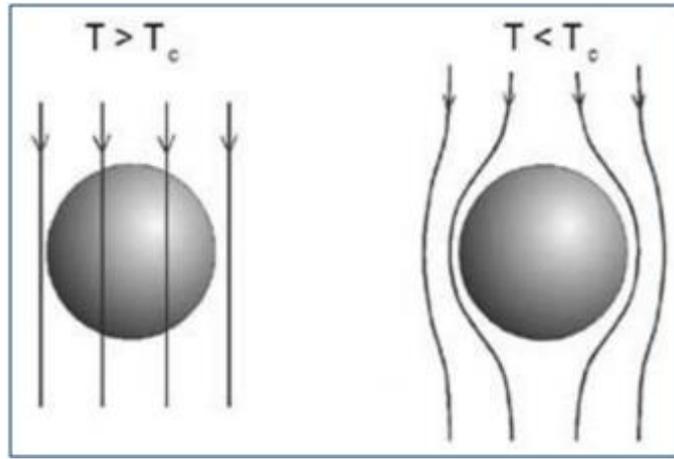
فائق على اليسار [3].

### 2.3.1.II الخواص المغناطيسية:

#### 1.2.3.1.II مفعول ميسنر (Meissner):

في عام 1933 وجد العالمان الألمانيان ميزنر و أوشفيلد أن المواد فائقة الناقلية تطرد المجال المغناطيسي المطبق عليها إلى الخارج و ذلك عند تبريدها حتى درجة الحرارة الحرجة وفي وجود المجال المغناطيسي ونظراً لحدوث هذه الظاهرة، فقد صنف ميزنر وأوشفيلد المواد الفائقة على أنها من عائلة المواد الدايمغناطيسية. ويختلف هذا السلوك تماماً مع ما يحدث في النواقل حيث تنشأ تيارات تأثيرية عند وضعها في المجال المغناطيسي ولكن سرعان ما يزول هذا التيار أثر المقاومة الكهربائية للمادة ويستطيع المجال اختراق المادة. لكن في المواد فائقة الناقلية فإن هذه التيارات التأثيرية تكون دائمة ولا تنعدم نظراً لانعدام المقاومة الكهربائية لتلك المواد مما يساعد في إنتاج عزوم مغناطيسية تعاكس المجال المغناطيسي الخارجي تمنعه من اختراقها. وقد سميت هذه الظاهرة بتأثير ميزنر نسبة إلى العالم ميسنر. هذا وقد وجد أن القابلية المغناطيسية للمادة الفائقة تساوي -1 مما يؤكد على أن المادة الفائقة تولد عزم مغناطيسي مضاد ومساو للمجال المغناطيسي الخارجي وبالتالي لا يستطيع المجال اختراقها كما هو الحال في المواد الدايمغناطيسية.

أما فيما يخص المواد العادية فيحدث العكس فيتغلغل داخلها المجال المغناطيسي [4,6] مادامت على صورتها الطبيعية أي ما لم تقل درجة حرارتها عن  $(T_c)$  كما هو مبين في الشكل 4.II.



الشكل 4.II: طرد المجال المغناطيسي من داخل النواقل الفائقة [4]

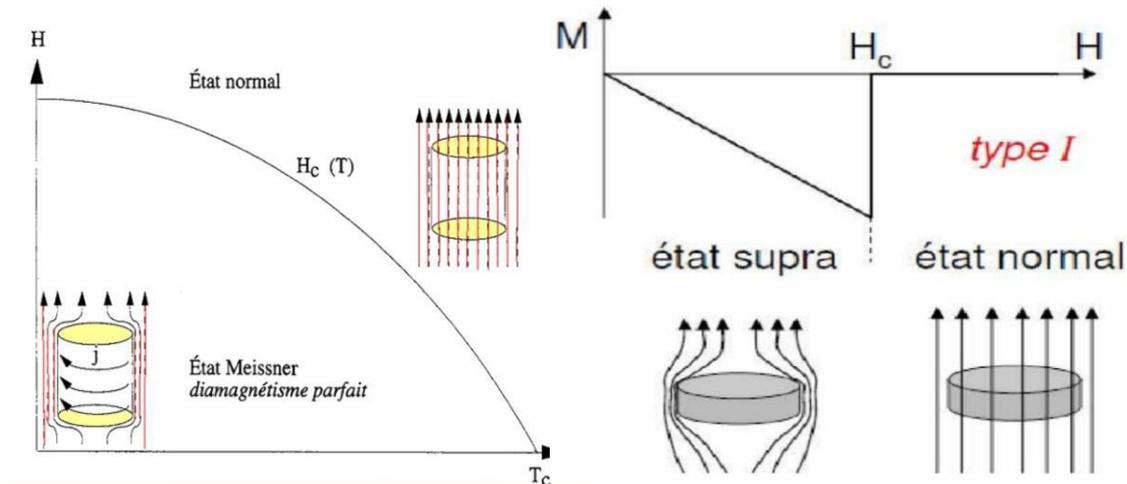
### 4.1.II أنواع النواقل الفائقة:

تقسم النواقل الفائقة حسب درجة حرارتها الحرجة إلى:

#### 1.4.1.II المواد فائقة الناقلية منخفضة الحرارة الحرجة (LTC):

وتسمى أيضا المواد فائقة الناقلية التقليدية مثل الزئبق وتمتاز بانخفاض درجة حرارتها الحرجة. كما يمكن أن يطلق عليها اسم الموصلات الفائقة من النوع الأول [3].

من بين مميزات الموصلات الفائقة (LTC) أنها عندما تتجاوز قيمة المجال المسلط  $H$  يعني  $H (> H_c)$  يتم تدمير الموصلية الفائقة تماما، كما موضح في الشكل 5.II. أي عند هذه القيمة يرفض الناقل الفائق المجال المغناطيسي الخارجي، وبعده مباشرة تختفي خاصية الطفو تماما وأنيا، بمعنى أن التمتع يصبح معدوما فجأة ففي هذه الحالة يمكن للمجال المغناطيسي أن يخترق سمكا في الناقل الفائق سمي بمسافة لاخترق لنندن.

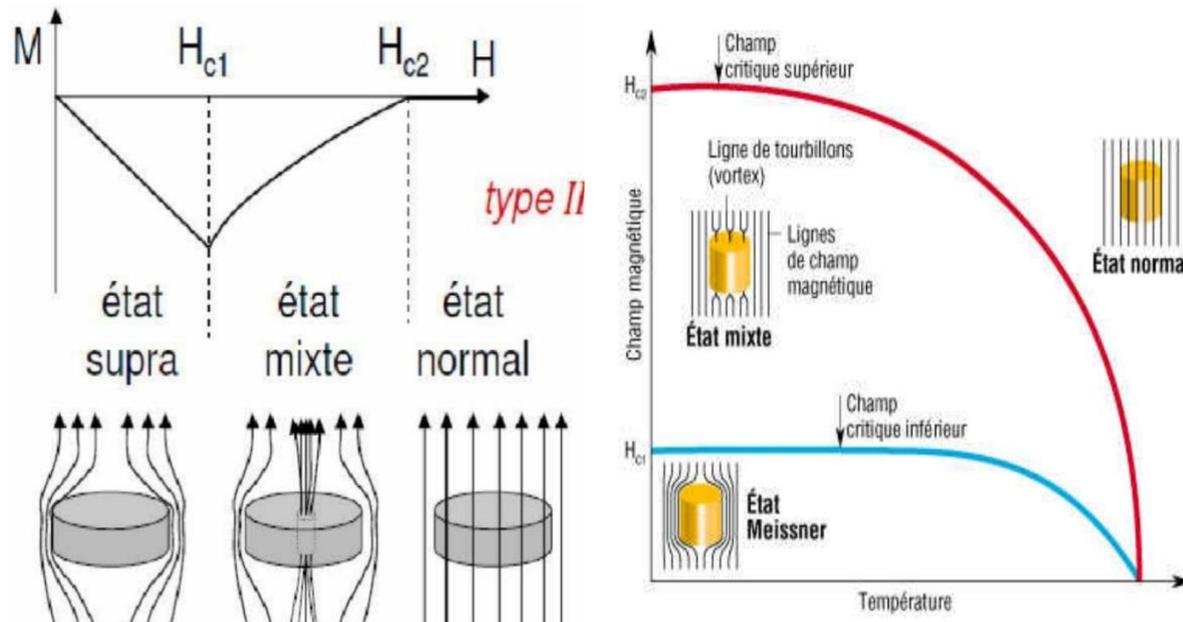


الشكل 5.II: الحقل الحرج في حالة الموصلات الفائقة المنخفضة الحرارة الحرجة LTC وكيفية تغييره بدلالة درجة الحرارة [1-2].

## II.1.4.2 المواد فائقة التوصيل عالية الحرارة

وتتمتاز بارتفاع درجة حرارتها الحرجة كما يطلق عليها اسم المواد الفائقة التوصيل الجديدة أو من النوع الثاني وهي مختلفة عن النوع الأول أو القديمة من حيث ارتفاع درجة حرارتها الحرجة [1] مثل المركبات  $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ ،  $LaBa_2Cu_3O_7$  وكذلك FeSe [8-9] لديها مجالين مغناطيسيين حرجين  $H_{C1}$  و  $H_{C2}$  حيث  $H_{C1} < H < H_{C2}$ ، علما أن القيمة الأولى يمز لها بالرمز  $B_1$  وهي أقل من القيمة الثانية التي تعتبر هي الأعلى ويمز لها بالرمز  $B_2$ ، فإذا تجاوزت قيمة المجال المسلط  $B_1$  ولم تتجاوز قيمة المجال  $B_2$  هنا سيكون الاختراق جزئي للموصل ولن يتحول إلى الحالة الاعتيادية، بل سيصل إلى حالة جديدة يطلق عليها اسم الحالة المختلطة (Vortex State).

أما في حالة تجاوز قيمة المجال المسلط القيمة الثانية  $B_2$ ، هنا يتحول الموصل إلى الحالة الاعتيادية، بسبب اختراق المجال و بصورة كلية [10] حسب الشكل 6.II.



الشكل 6.II: الحقل الحرج في حالة الموصلات الفائقة عالية الحرارة الحرجة HTC

وكيفية تغييره بدلالة درجة الحرارة [1-2]

في الجدول التالي، نوضح بعض أنظمة المواد فائقة التوصيل ذو الحرارة العالية:

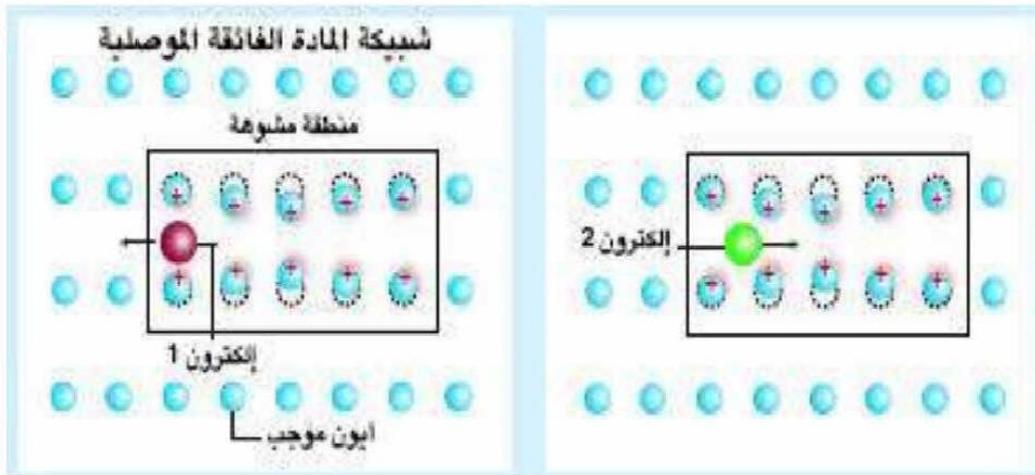
## الجدول 1.II: بعض أنظمة المواد فائقة التوصيل ذو الحرارة العالية

سنة الاكتشاف	أسم المكتشف	النظام	الدرجة الحرجة (K)
1986	Muller Bednorz	$La_{2-x}Ba_xCuO_4$	35
1987	M.Tarascon et.al	$La_{2-x}Sr_xCuO_4$ (La: 214)	38
1987	M.K.Wu et.al.	$YBa_2Cu_3O_7$ (Y: 123)	90
1988	M.Maeda et.al.	$Bi_2Sr_2Ca_2Cu_3O_{10}$ (Bi: 2223)	110
1989	Z.Z. Sheng et.al.	$Tl_2Ba_2Ca_2Cu_3O_8$ (Tl: 2223)	127
1993	A. Shilling et.al.	$HgBa_2Ca_2Cu_3O_8$ (Hg: 1223)	134

## 3.4.1.II نظرية باردين ، كوبر و شريفر (BCC):

تم اكتشاف نظرية Schrieffer , Bardeen , Cooper (BCS) من طرف العلماء الأمريكيين جون بردين Joho Bardeen ، ليون كوبر Leon Cooper وروبرت شريفر Schrieffer وهي نظرية الناقلية الفائقة واختصرت على اسم (BCS) نسبة لمكتشفها [12]، حيث أرسى هؤلاء العلماء الثلاث نظرية الموصلية الفائقة للمواد عند درجة حرارة قريبة من صفر مطلق (0K) أين وجدت هذه النظرية حلا يفسر ميكانيكية التوصيل الكهربائي في المواد الفائقة التوصيل ، والتي تركز على فكرة أزواج كوبر [1]، بمعنى آخر أنه في وجود معدن لا يتصف بالموصلية الفائقة يحدث تبعثر في الإلكترونات بسبب العيوب البلورية، أين تولد مقاومة كهربائية، وحسب نظرية (BCS) فإن الناقلية الفائقة تحدث حين تصبح الإلكترونات كأنها جسم واحد متصل، باستطاعته الحركة بشكل جماعي دون أن يتبعثر [18].

نقول عن كل ما سبق أنه يكون نتيجة تفاعل الإلكترون مع الشبكة البلورية، والتي تعمل على جعل أحد الإلكترونات كما لو كان محاطا بحاجز من الشحنات الموجبة. بحيث تكون أكبر بكثير من الشحنات السالبة التي يمتلكها الإلكترون الثاني، وبذلك تغطي قوى التجاذب على قوى التنافر مما يؤدي إلى تقارب الإلكترونين من بعضهما، مكونين بذلك أزواج كوبر، كما هو مبين في الشكل 7.II [18-17].



الشكل II.7: تفاعل الإلكترونات مع الشبكة البلورية مكونة أزواج كوبر [18]

#### II.4.4.1 تطبيقات النواقل الفائقة التوصيل:

من بين تطبيقات المواد الفائقة التوصيل تستخدم في تصميم المغناطيس الفائق، إذ يتم تبريده في الهيليوم السائل أين تكون المقاومة الكهربائية مساوية للصفر، مما يؤدي لانعدام الطاقة المفقودة. فهنا نقول إن مصدر التيار المنخفض يكون مناسباً لمرور تيار مرتفع، مع شرط المحافظة على درجة حرارة الهيليوم. إذن يمكن الصول على مجالات مغناطيسية تفوق المغناطيس المصنوع من الموصلات بعشرات المرات [3]

لقد وجد أن المواد الفائقة تتحمل تيارات كهربائية عالية مما أدى إلى تصنيع كابلات من المواد الفائقة بحيث تتمكن هذي الكابلات من حمل تيارات كهربائية تصل إلى خمسة أضعاف ما يتحمله كابل من النحاس بنفس الأبعاد والمواصفات، وبالتالي تتمكن هذه الكابلات من نقل الطاقة من مكان لآخر بدون أي ضياع يذكر مما سوف يساهم في نقل خطوط الطاقة بين دول مختلفة إذا توفر دعم لازم، إضافة أن الخواص الكهربائية للموصلات الفائقة جعلت لها تطبيقات مختلفة في مجال الإلكترونيات، لما تمتاز به من قدرة عالية في فتح وإغلاق الدارة الكهربائية لتمرير التيار ومنعه، وهذا يشكل العنصر المهم في بنية الكمبيوتر، وما زالت الأبحاث متواصلة لإدخال هذه المواد في صناعة السوبر كمبيوتر، وإذا ما تُوصِل إلى ذلك فإن هذا سوف يؤدي إلى تطور كبير في مجال الكمبيوتر. كما أن اكتشاف مواد فائقة التوصيل للكهرباء عند درجات حرارة مرتفعة نسبياً سوف يجعلها تدخل في تركيب العديد من الأجهزة [2].

أما في مجال الطب فيمكن استعمال الموصلات فائقة التوصيل في التصوير بالرنين المغناطيسي [2]، فقد تم صنع أجهزة ذات حساسية عالية جداً للمجالات المغناطيسية منخفضة الشدة، وتُستخدم الآن كبديل للمواد المشعة المستخدمة في تشخيص الأمراض التي قد تصيب الدماغ. حيث يتم الكشف عن التغيير في المجال المغناطيسي المنبعث من الدماغ والذي تبلغ شدته  $10^{-3}$  تسلا وهذا مقدار

صغير جدا، لكن تلك الأجهزة قادرة على قياسه. أيضا يمكن أن تُستخدم الموصلات الفائقة في البحث عن المعادن الدفينة في باطن الأرض وعن مصادر المياه والنفط، لأنها تُحدث تغيرا طفيفا في المجال المغناطيسي للأرض، وهذا التغير يمكن التقاطه بواسطة هذه الأجهزة.

## 2.II الموصل الفائق المركب FeSe:

### 1.2.II نبذة عن المركب FeSe:

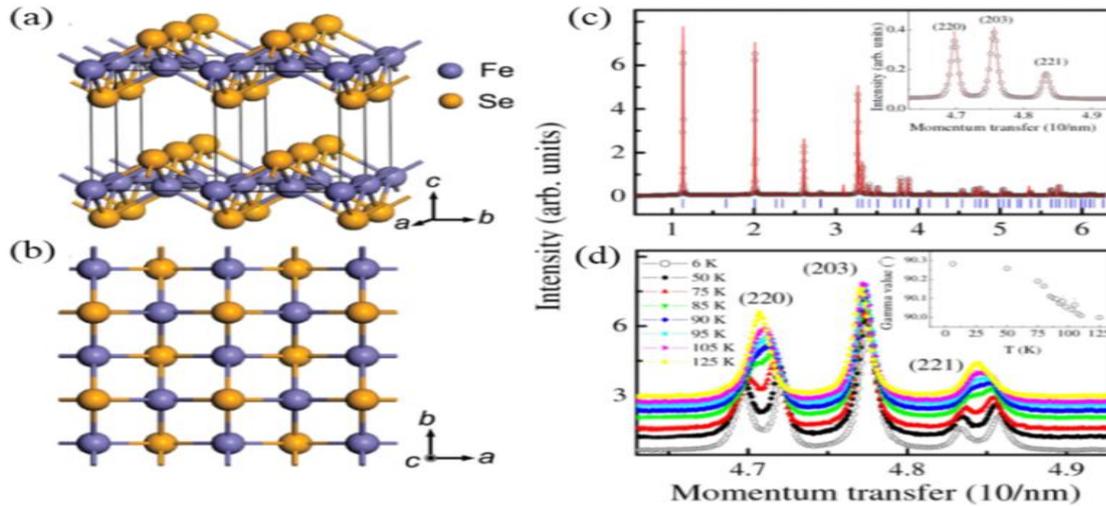
أكدت التجارب أن سيلينيوم الحديد فائق التوصيل يمكن أن يؤدي نقص عنصر السيلينيوم أو الزيادة فيه إلى الحالات المغناطيسية وقمع الموصلية الفائقة. تم إجراء عدد كبير من الدراسات وقد ثبت أن أبسط هذه المواد هو سيلينيوم الحديد رباعي الزوايا، والذي يتكون من طبقات من FeSe رباعي السطوح. قد تجعل هذه البساطة الكيميائية لـ FeSe مرشحا مثاليا لدراسة التفاعل بين التركيب المغناطيسية والموصلة الفائقة [13].

### 2.2.II ما هو المركب FeSe:

هو مركب كيميائي يحتوي على عنصر الحديد Fe و السيلينيوم Se [14]، يسمى سيلينيوم FeSe8K أي ( $265^{\circ}\text{C}$  -) حيث ينتمي هذا المركب إلى النوع الثاني من الموصلات الفائقة HTC للحديد المكتشفة عام 2008، والتي تدعى مجموعة بنكتيد الحديد.

### 3.2.II البنية البلورية للمركب FeSe:

ينتمي الموصل الفائق ذو القاعدة الحديدية FeSe إلى هيكل رباعي الزوايا مع المجموعة الفراغية P129/nmm. الشبكة البلورية للمركب FeSe لها أبعاد شبكة تقدر بـ  $a = b = 3.775\text{\AA}$  و  $c = 5.512\text{\AA}$  [14]، أي يعتبر هذا المركب أبسط هيكل في مجموعة الموصلات الفائقة المرتكزة على الحديد، المكون الرئيسي له على مستوى ثنائي الأبعاد تتكون من شبكة مربعة من ذرات الحديد مع روابط منسقة لرباعي السطوح لذرات السيلينيوم التي تتواجد فوق وتحت الشبكة الحديدية كما هو موضح الشكل 8.II [15]. أي أن ذرات الحديد Fe تكون في زوايا الرؤوس الأربعة لرباعي السطوح كل ذرة من السيلينيوم Se ترتبط بأربعة ذرات من الحديد Fe كما هو موضح في الشكل 8.II الذي بدوره يوضح البنية البلورية للمركب FeSe.



الشكل 8.11: البنية البلورية للمركب FeSe [18].

## 4.2.II الخواص الإلكترونية للموصل الفائق لـ FeSe:

تتميز الموصلات الفائقة بخصائص أخرى كطرد الحقول المغناطيسية وفحصها، وزيادة عدد المواد الفائقة التوصيل، مع ارتفاع درجات الحرارة الحرجة [14]. فقد أثبتت الدراسة المرتكزة على نظرية الكثافة التابعية (DFT) للموصل FeSe ومن خلال بنيات عصابات الطاقة لهذا الأخير لوحظ أن المدارات الفرعية P للبور تمتد ما بين -6.0 إلى غاية مستوى فرمي وهي التي تساهم في عملية النقل [14]، مما يجعل سيلينيوم الحديد ذو ناقلية للكهرباء .

## 5.2.II كثافة الحالات الإلكترونية (DOS) للموصل الفائق FeSe:

يلعب DOS (Density of states) دورا هاما في تحليلي الخصائص الفيزيائية للمواد، في فيزياء المادة الصلبة أو المواد المكثفة، حيث يصف مخططات كثافة الحالات النظام عدد حالات مرحلة عند كل مستوى طاقة يمكن أن يشغل [14]، يعتقد دوماً أن إلكترونات الطبقة الفرعية d للمركبات تقوم بدور مهم في التوصيل الفائق، لهذا السبب فإن البحث التجريبي حول الموصلات الفائقة الجديدة اعتمد على مركبات المعادن الإنتقالية، كونها عادة ما تمتلك كثافة حالات (DOS) عند مستوى فرمي تكون أكبر من مركبات المجموعة الرئيسية (S P) .

إضافة إلى أن الموصلات الفائقة التي تعتمد على نظرية BCS هي أيضا عند مستوى فرمي

تمتلك عادة كثافة حالات كبيرة [16].

## 6.2.II استبدالات المركب FeSe:

تحتوي الخلية الأولية للمركب FeSe على ذرتين و هما الحديد و السيلينيوم، يمكن استبدال إحدى هاتين الذرتين بعنصر آخر بهدف معين كتعزيز خاصية الناقلية الفائقة، ذلك برفع درجة الحرارة الحرجة Tc. هذا ما يسمى بالاستبدال الكيمائي للذرات، ويسمى المركب المتحصل عليه مستبدلا للمركب الأصلي FeSe.

البدائل الكيميائية في مواضع ذرية مختلفة لها تأثير كبير على ظهور أو قمع التوصيل الفائق تم إنجاز عدة استبدالات لهذا المركب من خلال أعمال نظرية و تجريبية سابقة سوف نستعرض بعضها في مايلي:

على الرغم من عدم كون المركب FeTe ليس ناقل فائق إلا أن استبدال ذرات Te بذرات Se جعل منه ناقل فائقا. كما أن هذا الأخير قابل كيميائيا لمجموعة متنوعة من البدائل، إلا أن نمو بلورات كبيرة عالية الجودة لا يزال يمثل تحدي لاحتوائه على العديد من الذرات، نذكر هنا دراسة تجريبية تمت لبلورة عالية الجودة  $FeSe_{0.5}Te_{0.5}$  هذا ما يسمى بتهجين الذرات [16] وأما بالنسبة للاستبدال الكلي للذرات فقد ثبت تجريبيا تأثير المركب الأصلي FeSe للاستبدال للمعادن مختلفة. مثل: Al، Ti، V، Cr، Mn، Co، Ni، Cu، Ga، In، Ba، S في الموصلية الفائقة [16]

## مراجع الفصل الثاني:

- [1] حسين -إ- "دراسة باستعمال نظرية الكثافة التابعية DFT للخصائص البنيوية والالكترونية والمغناطسية لنواقل فائقة مرتكزة على عنصر الحديد"
- [2] A. Tnourji, "Les caractéristiques des matériaux supraconducteurs Présenté par : Abdellah Tnourji," no. February, 2019.
- [3] H.K Onnes, The Resistance of Pure Mercury at Helium Temperatures, Commun. Phy. Lab. Leiden, 12 (1911) 1.
- [4] W. Meissner and R. Ochsenfeld, A new effect on superconductivity, Natur wissen chaften. 21 (1933)787-788.
- [5] A. Bourdillon and N.X. Tan Bourdillon, High Temperature Superconductors, Boston : Academic Press, New York (1994).
- [6] T. P. Sheahen, Introduction to High-Temperature Superconductivity, Western Technology Incorporated Derwood, Maryland (2002).
- [7] K. N. Shrivastava, "Paramagnetic resonance study of the high-temperature superconductor YBa<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-δ</sub> and the gap equation," J. Phys. C Solid State Phys., vol. 20, no. 29, p. L789, 1987.
- [8] J. G. Bednorz and K. A. Muller, Possible High Tc Supraconductivity in the Ba-La-La<sub>6</sub>O System, Z. Phys. B6Condensed Matter 64 (1986) 189- 193.
- [9] H. B. G. Casimir, On Bose-Einstein condensation, Fundamental Problems in Statistical mechanics III, edE.G.D.Cohen, (1968) 188-196.
- [10] Thomas P. Sheahen. Introduction to High-Temperature Superconductivity, Kluwer Academic Publishers New York (2002).
- [11] D. G. Hinks, H. Claus, and J. D. Jorgensen, The complex nature of superconductivity in MgB<sub>2</sub> as revealed by the reduced total isotope effect, Nature 411, (2001) 457-460.
- [12] N. Weist-Million , J. Lemoine, E. Solt, "Les materiaux supraconducteurs"(2002).

- [13] Wu M K et al 2009 Physica C 469 -340.
- [14] Chiheng . Dong ,Mingh . Fang , Exploration of iron-chalcogenide superconductors .Article in Chinese Physics B.July2013. doi10.1088/1674-1056/22/8/007401.source:arXin.
- [15] U. Kumar Chowdhury,Md . Atikur Rahman, Md .Afjalur Rahman et M.T .H. Bhuiyan (2016) A b-initio study on structural .elastic . electronic and optal properties of iron-based superconductor, Cogent Physics ,3 :1 ,1265779, DOI :10.1080/23311940.20161265779.
- [16] S. Segura, J.A .R. Martinez ,and M .G .Moreno- Armenta ," First principles study of the (0001)-MgB2 surface finished in Mg and B ," J. Phys .Conf. Ser.,Vol .480, no. 1, 2-6, 2014 .
- [17] London, F. and London, H. (1935). The Electromagnetic Equations of the Superconductor. Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences, 149, 71-88.
- [18] *F.J. Owens, C.P Poole Jr. 1996.The New Superconductors. New York: Kluwer.*

## الفصل الثالث

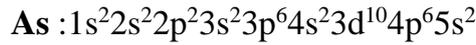
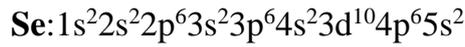
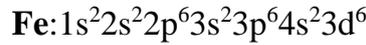
### نتائج الدراسة والمناقشة

**تمهيد:**

في هذا الفصل سيتم دراسة الخواص البنيوية والإلكترونية للنائل الفائق FeSe المركز على عنصر الحديد ذو البنية الرباعية السطوح (Tatragonl) ذات زمرة التناظر 129 p/mmm وذلك بهدف دراسة تأثير تهجين هذا المركب بعنصر الزرنيخ As بنسبة 50% في عنصر السيلينيوم Se باستخدام برنامج Wien2K واعتماد التقريب GGA.

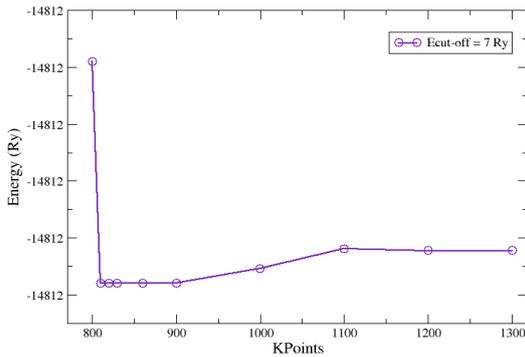
**1.III ثوابت الدقة النقاط K و طاقة القطع Ecut-off:**

تم تحسين طاقة القطع  $R_{mtmin} * K_{max}$  الى 8 Ry موضحة في الشكل 2.III وتمثل أكبر عدد للدوال الموجية في أساس الأمواج المستوية المستخدمة داخل المجال الذري والتوزيع الإلكتروني لكل من الذرات Se، Fe و As هي:

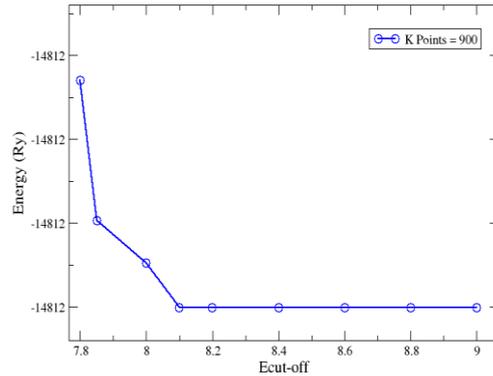


كما تم تحسين مقدار عدد النقاط في منطقة بريلمان الأولى الى القيمة  $k=3000$  بعد تثبيت

طاقة القطع عند 8 Ry كما موضحة في الشكل 1.III



ب-



أ-

الشكل 1.III: تغير الطاقة الكلية للمركب  $\text{FeSe}_{0.5}\text{As}_{0.5}$  بدلالة طاقة القطع عند  $K=900$  (أ) وتغير

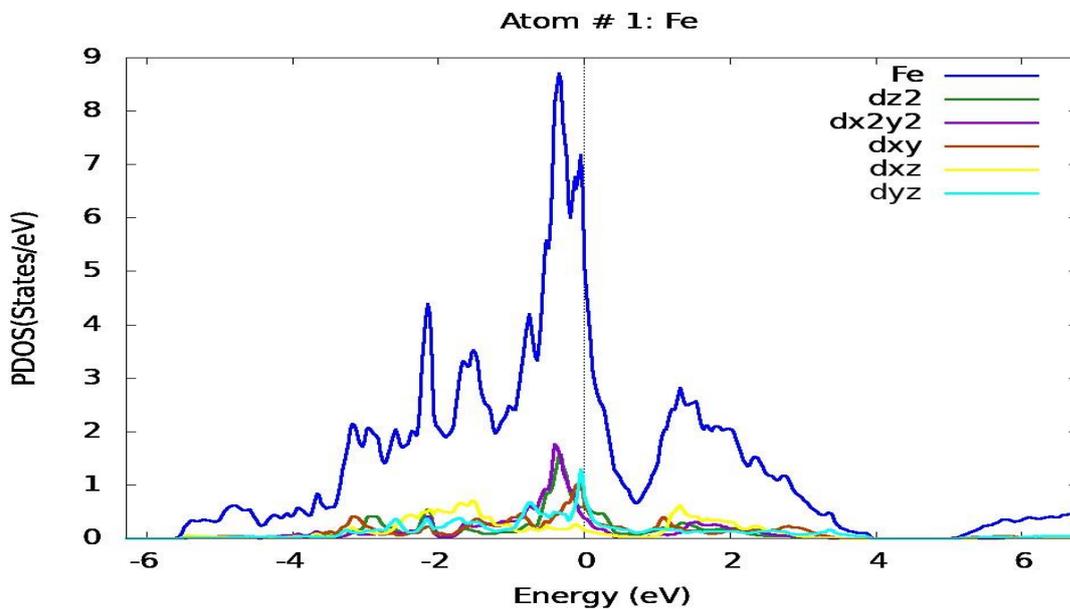
الطاقة الكلية للمركب  $\text{FeSe}_{0.5}\text{As}_{0.5}$  بدلالة عدد النقاط K عند  $R_{mtmin} * K_{max} = 7 \text{ Ry}$  (ب)

### 2.III تحديد حجم البنية في حالة التوازن:

تم حساب البنية في حالة التوازن باستعمال البرنامج WIEN2k والتقريب GGA، لتحديد ثوابت الشبكة البلورية نستعمل المقادير المحسنة المحصل عليها في الفقرة السابقة **Ecut-off** و **K**، بتحديد حجم الخلية عند التوازن الموافق للحد الأدنى من الطاقة.

### 3.III الكثافة الإلكترونية:

قمنا بحساب كثافة الحالات الكلية Total Density of States (DOS) والجزئية Partial Density of States للمركب المستبدل  $\text{FeSe}_{0.5}\text{As}_{0.5}$  والنتائج موضحة في الأشكال التالية .

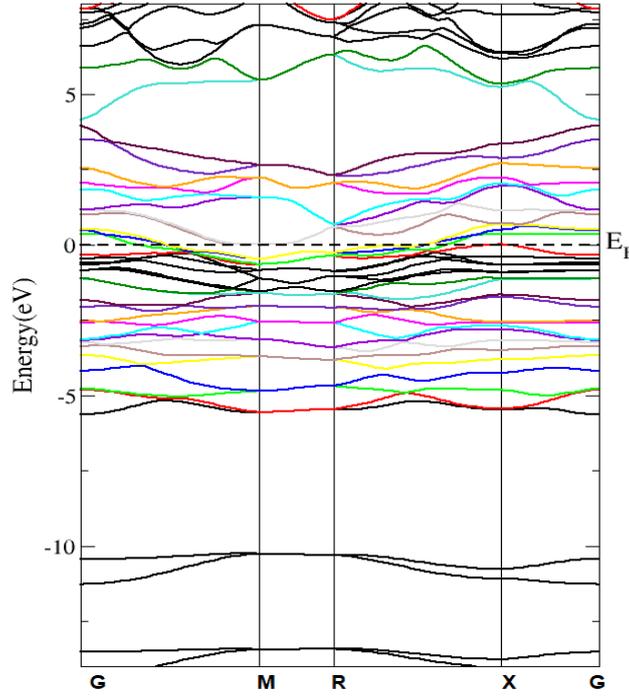


الشكل 2.III: كثافة الحالات الكلية للمركب المستبدل.

### 4.III بنية عصابات الطاقة:

نحصل على مخطط عصابة الطاقة **structure Band** الموضح في الشكل 3.III للمركب المستبدل  $\text{FeSe}_{0.5}\text{As}_{0.5}$  وذلك من خلال إتباع المسارات حسب النقاط الخاصة في منطقة بريلوان الأولى (zone Brillouin) بمعنى آخر عصابة الطاقة هي عبارة عن مستويات الطاقة انطلاقاً من الطاقة الدنيا إلى الطاقة العليا (من 10eV إلى 5eV)

وكما لاحظنا في الشكل 3.III أن بنية عصابات الطاقة للمركبين الأصلي FeSe والمركب المستبدل  $\text{FeSe}_{0.5}\text{As}_{0.5}$  تعطي منحنيات طاقة للإلكترونات بدلالة شعاع الموجة وهذا ما تؤكد نتائجا وجود عصابات تقطع مستوى فيرمي وعدم وجود فجوة طاقة ممنوعة فهنا نقول إن سيلينيوم الحديد  $\text{FeSe}$  والمركب المستبدل  $\text{FeSe}_{0.5}\text{As}_{0.5}$  لهما خاصية الناقلية وهذه النتائج تتوافق مع نتائج سابقة [3-4]



الشكل 3.III: بنية عصابات الطاقة للمركب المستبدل  $\text{FeSe}_{0.5}\text{As}_{0.5}$

### 5.III خلاصة عامة:

في عملنا هذا قمنا بدراسة الخواص البنيوية والإلكترونية للمركب  $\text{FeSe}_{0.5}\text{As}_{0.5}$  باستخدام البرنامج Wien2K والذي يعتمد نظرية الكثافة التابعية DFT والتي لها عدة تقريبات، كما استخدمنا في هذه الدراسة تقريب التدرج المعمم GGA فتوصلنا بواسطته من تحديد البنية البلورية للمركب  $\text{FeSe}_{0.5}\text{As}_{0.5}$ ، كما استطعنا تحديد الخواص الإلكترونية التي تمثلت في كثافة الحالات الإلكترونية وقد تحصلنا على نتائج قريبة جدا من نتائج تجريبية وأخرى نظرية منشورة سابقا.

## مراجع الفصل الثالث:

[1] مذكرة ماستر أكاديمي للطالبتين عبعب

[2] P. Thompson, M. A. Pick, F. Reidinger, L. M. Hastings, J. J. Reilly,

Neutron

[3] Kumar, J, Auluck, S, Ahluwalia, P, & Awana, V.P. (2012). Chalcogen height dependence of magnetism and Fermiology in

FeTexSe1-x. *Superconductor Science and Technology*, 25, 095002.: [4]

Cao,H.Y.. Tan, S. Xiang, H, Feng. D.L,Cong .X. G. Intertacial ettects on

[4] the

spin density wave in FeSe/SrTiO3 thin films.Phys.Rev.B2014 ,89 ,014501

[5] ح . إيمان, " دراسة باستعمال نظرية الكثافة التابعية DFT للخصائص البنيوية والإلكترونية

والمغناطيسية لنواقل فائقة مرتكزة على عنصر الحديد " جامعة ورقلة 2017

## الملخص

في هذا العمل قمنا بدراسة الخواص البنيوية والإلكترونية لأحد الموصلات الفائقة  $\text{FeSe}_{0.5}\text{As}_{0.5}$  إذ تمت الدراسة بواسطة برنامج WIEN2k، وباستعمال نظرية الكثافة التابعية (DFT)، اعتماداً على تقريب التدرج المعمم (GGA). الهدف من هذه الدراسة هو حساب ثوابت الشبكة، تحديد كثافة الحالات الإلكترونية وبنية عصابات الطاقة وكذا كثافة الشحنة للمركب.

## Résumé

Dans ce travail, nous étudions les propriétés structurales et électroniques d'un supraconducteur,  $\text{FeSe}_{0.5}\text{As}_{0.5}$ . L'étude a été réalisée à l'aide du programme WIEN2K et de la théorie dépendante de la densité (DFT), basée sur l'approximation du gradient généralisé (GGA). Le but de cette étude est de calculer les constantes du réseau, de déterminer la densité d'états électroniques et la structure des bandes d'énergie, ainsi que la densité de charge du composé.

## Abstract

In this work, we study the structural and electronic properties of a superconductor,  $\text{FeSe}_{0.5}\text{As}_{0.5}$ . The study was carried out using the WIEN2K program, and using density dependent theory (DFT), based on the generalized gradient approximation (GGA). The aim of this study is to calculate the network constants, determine the density of electronic states and the structure of the energy bands, as well as the charge density of the compound.