

## Energy Level Calculation for a Lithium Metal Film

Dr. Afif Barhoum<sup>\*</sup>

Dr. Ghiath Yaseen<sup>\*\*</sup>

Batool Mohamad Mohamad<sup>\*\*\*</sup>

(Received 6 / 10 / 2024. Accepted 2 / 12 / 2024)

### □ ABSTRACT □

The study analyzes the electronic and thermodynamic properties of thin lithium films using the Green's Function Method, a powerful tool for solving equations of periodic systems. It focuses on the impact of limited size on the quantum properties of thin films, leading to energy level quantization that significantly affects the density of states (DOS) and heat capacity. The research also examines the effect of temperature on thermodynamic behavior, showing a substantial reduction in heat capacity in thin films as thickness decreases.

The tight-binding model is employed to understand electron interactions in materials with periodic potentials, integrating Schrödinger's equation and Bloch's theorem to comprehend the electronic band structure. The methodology relies on Fourier transforms and reciprocal lattice analysis to calculate energy levels. The study highlights that thin films with small thicknesses exhibit a strong quantization effect, resulting in significantly spaced energy levels, whereas this effect diminishes with increased thickness.

Practical applications include improving lithium-ion battery efficiency by reducing dendrite growth and enhancing battery stability. These films are also utilized in designing nanotransistors, allowing precise control over energy levels. The results demonstrate that thermal and electronic properties can be greatly optimized by adjusting the film thickness, boosting their applicability in modern energy technologies.

**Keywords:** Thin lithium films, Green's Function, Schrödinger's Equation, Bloch's Theorem, electronic properties, density of states, energy level quantization, heat capacity.

**Copyright**



:Tishreen University journal-Syria, The authors retain the copyright under a CC BY-NC-SA 04

<sup>\*</sup>Professor- Department of Physics – Tishreen University- Lattakia- Syria.

<sup>\*\*</sup> Associate Professor- Department of Physics – Tishreen University- Lattakia- Syria.

<sup>\*\*\*</sup>PhD. Student- Department of Physics – Tishreen University- Lattakia- Syria.  
batoul.mhd@tishreen.edu.sy

## حساب السويات الطاقة لفيلم من معدن الليثيوم

د. عفيف برهوم\*

د. غياث ياسين\*\*

بتول محمد محمد\*\*\*

تاريخ الإبداع 6 / 10 / 2024. قُبل للنشر في 2 / 12 / 2024

### □ ملخص □

تناول البحث تحليل الخصائص الإلكترونية والديناميكية الحرارية لأغشية الليثيوم الرقيقة باستخدام طريقة تابع غرين، وهي أداة قوية لحل معادلات الأنظمة الدورية. يركز البحث على تأثير الحجم المحدود على الخواص الكمية للأغشية الرقيقة، مما يؤدي إلى تكميم مستويات الطاقة الذي يؤثر على كثافة الحالات والسعة الحرارية. كما يبحث في تأثير درجة الحرارة على السلوك الديناميكي الحراري، حيث تقل السعة الحرارية في الأغشية الرقيقة بشكل كبير مع تقليل السماكة.

يستخدم نموذج الربط الإلكتروني لفهم تفاعلات الإلكترونات في المواد ذات الكمون الدوري، مع دمج معادلة شرودنجر ونظرية بلوخ لفهم هيكل النطاق الإلكتروني. تعتمد المنهجية على تحويل فورييه وتحليل الشبكة المقلوبة لحساب مستويات الطاقة. يُبرز البحث أن الأغشية الرقيقة ذات السماكات الصغيرة تُظهر تأثيراً قوياً للتكميم، حيث تتباعد مستويات الطاقة بشكل ملحوظ، في حين يقل هذا التأثير مع زيادة السماكة.

تشمل التطبيقات العملية تحسين كفاءة بطاريات الليثيوم أيون عبر تقليل نمو التشعبات وتعزيز استقرار البطارية. كما تُستخدم هذه الأغشية في تصميم الترانزستورات النانوية، حيث تتيح التحكم الدقيق في مستويات الطاقة. توضح النتائج أن الخصائص الحرارية والإلكترونية يمكن تحسينها بشكل كبير من خلال تعديل سماكة الأغشية، مما يعزز استخدامها في تقنيات الطاقة الحديثة.

**الكلمات المفتاحية:** أغشية الليثيوم الرقيقة، تابع غرين، معادلة شرودنجر، نظرية بلوخ، الخصائص الإلكترونية، كثافة الحالات، تكميم مستويات الطاقة، السعة الحرارية.

حقوق النشر : مجلة جامعة تشرين- سورية، يحتفظ المؤلفون بحقوق النشر بموجب الترخيص



CC BY-NC-SA 04

\* أستاذ - قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

\*\* أستاذ مساعد - قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية.

\*\*\* طالبة دكتوراه - قسم الفيزياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية. batoul.mhd@tishreen.edu.sy

## مقدمة

تُعتبر دراسة الخصائص الإلكترونية للمواد الصلبة واحدة من أكثر المجالات تعقيداً وأهمية. تُعد المواد الصلبة، وخاصة تلك ذات البنية البلورية الدورية، أساساً للعديد من التطبيقات التكنولوجية الحديثة، بدءاً من الإلكترونيات النانوية وحتى أنظمة تخزين الطاقة [1]. لفهم هذه الخصائص، يتم استخدام العديد من الأساليب النظرية والحسابية، ومن بينها طريقة تابع غرين (Green's Function Method)، التي تُعتبر أداة قوية وفعالة في تحليل النطاقات الإلكترونية والخصائص الديناميكية الحرارية للمواد الصلبة. [2,3]

تُعتبر أغشية الليثيوم الرقيقة مثلاً بارزاً للمواد التي تلعب دوراً محورياً في التطورات التكنولوجية الحديثة. تُستخدم هذه الأغشية على نطاق واسع في تطبيقات مثل بطاريات الليثيوم أيون، حيث تُشكل المكون الأساسي للأنود المسؤول عن تخزين أيونات الليثيوم أثناء عملية الشحن. [4] بالإضافة إلى ذلك، تُستخدم أغشية الليثيوم الرقيقة في تصنيع الترانزستورات النانوية والأجهزة الإلكترونية الأخرى ذات الأبعاد المتناهية الصغر [5]. تُعزى هذه التطبيقات إلى الخصائص الكمية الفريدة لهذه الأغشية، مثل ناقلية الإلكترون العالية والتحكم الدقيق في مستويات الطاقة، مما يُتيح تصميم أجهزة إلكترونية ذات أداء فائق وكفاءة عالية في استهلاك الطاقة. [4]

الأغشية المستقرة تلعب دوراً حاسماً في تقليل نمو التشعبات في بطاريات الليثيوم المعدني عن طريق تحسين توزيع أيونات الليثيوم، وتعزيز استقرار البطارية، وتوفير حماية كيميائية وميكانيكية ضد نمو التشعبات. من خلال تحسين هذه الأغشية، يمكن تحسين كفاءة البطاريات وزيادة عمرها الافتراضي مع تقليل المخاطر المرتبطة بالقصر الكهربائي والانفجارات.

تساهم الإلكترونات بشكل كبير في السعة الحرارية، ولتحديد هذه المساهمة بدقة، يجب معرفة توزيع الإلكترونات على مستويات الطاقة المختلفة. هذا التوزيع يتبع إحصاء فيرمي-ديراك، والذي يعتمد على درجة الحرارة ومستويات الطاقة المتاحة. لحساب مساهمة الإلكترونات في السعة الحرارية، نحتاج إلى معرفة "تابع الكثافة للحالات (Density of States - DOS)، والتي تصف عدد مستويات الطاقة المتاحة للإلكترونات عند كل مستوى طاقة. و لحساب DOS بدقة، يجب حساب مستويات الطاقة للإلكترونات في الفيلم.

يصبح تأثير الحجم المحدود مهماً في الأغشية الرقيقة، مما يؤدي إلى تكميم مستويات الطاقة. هذا التكميم يؤثر بشكل كبير على DOS وبالتالي على السعة الحرارية، خاصة في درجات الحرارة المنخفضة.

بينما تُصبح مساهمة الفونونات (اهتزازات الشبكة البلورية) عند درجات حرارة عالية جداً هي المسيطرة على السعة الحرارية. ومع ذلك، حتى في هذه الحالة، فإن فهم مستويات الطاقة الإلكترونية يكون مهماً لفهم السلوك الكامل للنظام. تُعتبر معادلة شرودنجر الأساس النظري لفهم الخصائص الكمية للإلكترونات في المواد الصلبة. تُعبر هذه المعادلة عن العلاقة بين الطاقة وحركة الإلكترونات في وجود كمون دوري. [5] في المواد الصلبة، يكون الكمون دورياً بسبب الترتيب المنتظم للذرات في الشبكة البلورية. تُعتبر نظرية بلوخ (Bloch's Theorem) واحدة من أهم النتائج في هذا السياق، حيث تُظهر أن تابع الموجة للإلكترون في كمون دوري يمكن التعبير عنه كجاء موجة مستوية وتابع دوري. [6,1]

تُعتبر تابع غرين أداة قوية في حل معادلة شرودنجر في الأنظمة الدورية. تُعرف تابع غرين على أنها الحل لمعادلة تفاضلية خطية غير متجانسة، وتُستخدم لوصف استجابة النظام لحقل خارجي أو اضطراب. [3] في سياق المواد

الصلبة، تُستخدم تابع غرين لحساب مستويات الطاقة وكثافة الحالات الإلكترونية، مما يُسهم في فهم الخصائص الإلكترونية والحركية للمادة [7,8,9,10]

### أهمية البحث وأهدافه:

في هذا البحث، نهتم بتحليل طريقة استخدام تابع غرين والذي قدمه كل من [6,7] ونستخدمه لفهم الخصائص الميكانيكية الكمية والديناميكية الحرارية لأغشية الليثيوم الرقيقة. يعتبر تابع غرين أداة نظرية قوية تُمكن من إجراء حسابات دقيقة لمستويات الطاقة، وطاقة جيبس، والقدرة الحرارية، من خلال حل معادلة شرودنجر. تُسهم هذه الحسابات في تحسين كفاءة أنظمة تخزين الطاقة وزيادة سعتها، مما يجعلها ذات أهمية كبيرة في التطبيقات العملية. بالإضافة إلى ذلك، ندرس تأثير درجة الحرارة على الخصائص الإلكترونية والديناميكية الحرارية لأغشية الليثيوم الرقيقة. نستخدم تابع غرين لحساب السعة الحرارية. تُعتبر هذه الحسابات ذات أهمية كبيرة في تصميم أنظمة إدارة حرارية فعالة، حيث تُساعد في منع ارتفاع درجة الحرارة بشكل مفرط، مما قد يؤدي إلى تلف المكونات أو حتى مخاطر تتعلق بالسلامة.

### منهجية البحث

في هذا البحث، نستخدم طريقة تابع غرين لحساب الخصائص الإلكترونية والديناميكية الحرارية لأغشية الليثيوم الرقيقة. نبدأ بتحليل معادلة شرودنجر في وجود كمون دوري، ونستخدم نظرية بلوخ لتحويل المعادلة إلى فضاء الدفع. بعد ذلك، نستخدم تحويل فورييه لصياغة تابع غرين في فضاء الدفع، مما يُسهل حساب مستويات الطاقة وكثافة الحالات.

### نظرية الربط الإلكتروني:

يصف نموذج بنية الرابطة الإلكترونية بنية النطاق الإلكتروني وخصائص الإلكترونات المرتبطة بإحكام في المواد الصلبة. تكون الإلكترونات في هذا النموذج مرتبطة بإحكام بالذرة التي تنتمي إليها و يكون لها تفاعل محدود مع الإلكترونات والكمونات على ذرات المادة الصلبة المحيطة. نتيجة لذلك، تكون الوظيفة الموجية للإلكترون مشابهة إلى حد ما للمدار الذري للذرة الحرة التي ينتمي إليها. وتكون طاقة الإلكترون أيضا قريبة إلى حد ما من طاقة التآين للإلكترون في الذرة الحرة لأن التفاعل مع الكمون والإلكترونات على الذرات المجاورة محدود.

نظرية الربط المحكم هي طريقة أساسية في فيزياء الحالة الصلبة تستخدم لنمذجة البنية الإلكترونية للمواد. تم تطوير نموذج الربط المحكم في البداية بواسطة Slater and Koster في عام 1954، يوفر هذا النموذج إطارا لفهم الخصائص الإلكترونية للمواد الصلبة عن طريق تقريب الوظائف الموجية للإلكترونات في بنية دورية [5] هذه الطريقة مفيدة لدراسة المواد ذات المدارات الذرية المحددة جيدا والإلكترونات المتفاعلة بشكل ضعيف.

الفكرة الأساسية لنظرية الربط المحكم هي وصف بنية النطاق الإلكتروني للبلورة من خلال النظر في تداخل المدارات الذرية. تم إنشاء الهاملتوني في نموذج الربط المحكم من مدارات ذرية متمركزة في مواقع الشبكة، يتم الحصول على الحالات الإلكترونية عن طريق حل معادلة شرودنجر في هذا الإطار [2]. لكنها غير قادرة على تقديم وصف جيد إذا أخذنا بالاعتبار وجود كمون دوري. إحدى الطرائق المتبعة لوصف الروابط الإلكترونية بوجود كمون دوري هي طريقة تابع غرين، تتصف طريقة تابع جرين أنها تتقارب بسرعة مقارنة مع الطرائق الأخرى في الحساب، تسمح هذه الطريقة

بحساب دقيق عند نقاط التناظر المنخفض داخل منطقة بريليون دون الحاجة إلى استخدام محددات كبيرة لا يمكن التحكم فيها.

نحن مهتمون بطريقة تابع جرين لحل معادلة تكاملية داخل خلية وحدة واحدة من بلورة Li . نمثل الكمون البلوري على أنه متماثل كروياً حول كل أيون وثابت في زوايا الخلية. لا يبدو هذا التقييد عائقاً شديداً في التعامل مع معظم المواد الصلبة ، وخاصة المعادن. يمكن تصحيح هذا التقريب للجهد بشكل عام من خلال نظرية الاضطراب.

## II. المعادلات الأساسية

يعد إيجاد حل معادلة شرودينغر أحد المسائل الرئيسية في نظرية الارتباط في فيزياء الجسم الصلب وهو البحث عن منشور حلول  $\psi(\mathbf{r})$  لمعادلة شرودنجر [7-4]

$$[-\nabla^2 + V(\mathbf{r}) - E]\psi(\mathbf{r}) = 0 \quad (1)$$

بحيث  $V(\mathbf{r})$  كمون دوري

$$\psi(\mathbf{r} + \mathbf{r}_s) = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_s)\psi(\mathbf{r}) \quad (2)$$

$\mathbf{k}$  هو متجه الدفع البلوري ، وهو متجه منقول للشبكة.

المعادلة (2) تعبر عن شرط بلوخ الدوري الذي يجب أن تحققه وظيفة الموجة في نظام بلوري. هذا الشرط يضمن أن تابع الموجة يتغير بعامل طور عند الإزاحة بمتجه الشبكة البلورية، مما يعكس الطبيعة الدورية للشبكة البلورية ويسمح بحساب الخصائص الإلكترونية للمواد الصلبة.

يجب أن يحقق التابع  $\psi(\mathbf{r})$  شرطين حديين ضمن هذه الكرة هما

$$\begin{aligned} \psi(\mathbf{r}^c) &= \exp(i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\tau}_r)\psi(\mathbf{r}) \quad (3) \\ \partial\psi(\mathbf{r}^c)/\partial n^c &= \exp(i\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\tau}_r)\partial\psi(\mathbf{r})/\partial n \end{aligned}$$

تعتبر المعادلات (3) عن الشروط الحدية التي يجب أن يحققها تابع الموجة  $\psi(\mathbf{r})$  في النظام البلوري. هذه الشروط الحدية تُعتبر جزءاً أساسياً من حل معادلة شرودنجر في وجود كمون دوري، وهي ضرورية لضمان أن الحلول تتوافق مع الطبيعة الدورية للشبكة البلورية. [6,7]

الشرط الأول يُعبر عن الدورية لتابع الموجة في الشبكة البلورية. هنا،  $\mathbf{r}^c$  تمثل نقطة في الخلية المجاورة، و  $\boldsymbol{\tau}_r$  هو متجه الإزاحة بين الخليتين. هذا الشرط يُظهر أن تابع الموجة في نقطة ما في الخلية المجاورة يمكن التعبير عنه بواسطة تابع الموجة في النقطة المقابلة في الخلية الأصلية مضروباً في عامل طور يعتمد على متجه الموجة  $\mathbf{k}$  ومتجه الإزاحة .

الشرط الثاني يُعبر عن استمرارية المشتق لتابع الموجة عبر حدود الخلية. هنا،  $\partial/\partial n$  يمثل المشتقة في الاتجاه الطبيعي (العامودي) على سطح الخلية. هذا الشرط يضمن أن المشتق لتابع الموجة في نقطة ما في الخلية المجاورة يمكن التعبير عنها بواسطة المشتق في النقطة المقابلة في الخلية الأصلية مضروباً في نفس عامل الطور .

تُظهر هذه الشروط أن تابع الموجة في النظام البلوري يجب أن يكون دورياً، أي أن قيمته ومشتقاته تتكرر بشكل دوري مع انتقالنا من خلية إلى أخرى في الشبكة البلورية. هذا يتوافق مع نظرية بلوخ، التي تنص على أن تابع الموجة في كمون دوري يمكن التعبير عنه كجداء موجة مستوية وتابع دوري.

تُعتبر استمرارية المشتق شرطاً ضرورياً لضمان أن تابع الموجة يكون سلساً (smooth) عبر حدود الخلايا. هذا مهم لأن أي انقطاع في المشتقة قد يؤدي إلى نتائج غير فيزيائية، مثل عدم استمرارية التيار الإلكتروني أو الطاقة.

قدم كون وروستوكر (Kohn and Rostoker) ملاحظة تُشير إلى تبسيط مهم في طريقة تابع غرين لحل معادلة شرودنجر في الأنظمة البلورية. التبسيط يعتمد على افتراضين رئيسيين يتعلقان بشكل الكمون (الجهد) في النظام البلوري. [7]

هذان الافتراضان يُشكلان أساس (Muffin-Tin Approximation)، وهي طريقة شائعة في فيزياء الحالة الصلبة لحساب الخصائص الإلكترونية للمواد البلورية. الفكرة الأساسية هي تقسيم الفضاء في الشبكة البلورية إلى منطقتين: منطقة داخل الكرة: حيث الكمون متناظر كروياً، ونستخدم التوافقيات الكروية لحل معادلة شرودنجر. منطقة خارج الكرة: حيث الكمون ثابت، ونستخدم الموجات المستوية لحل المعادلة.

قللت هذه الافتراضات بشكل كبير من تعقيد الحسابات، خاصة في الأنظمة البلورية المعقدة. على الرغم من أن هذه الافتراضات تُعتبر تقريبية، إلا أنها غالباً ما تُعطي نتائج دقيقة جداً، خاصة في المعادن والمواد ذات البنية البلورية البسيطة. هذه الطريقة تُستخدم على نطاق واسع في حساب بنية النطاق الإلكتروني (Band Structure) وكثافة الحالات (Density of States) في المواد الصلبة. نقوم بإدخال تابع غرين الذي نفترض أنه يحقق المعادلة:

$$(-\nabla^2 - E)G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}'), \quad (4-a)$$

وبالنسبة لنقاط الحدود المترافقة  $\mathbf{r}, \mathbf{r}^c$ ,

$$G(\mathbf{r}^c, \mathbf{r}') = \exp(\mathbf{i}\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\tau}_r)G(\mathbf{r}, \mathbf{r}'), \quad (4-b)$$

$$\partial G(\mathbf{r}^c, \mathbf{r}') / \partial n^c = -\exp(\mathbf{i}\mathbf{k} \cdot \boldsymbol{\tau}_r) \partial G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') / \partial n.$$

تُستخدم هذه المعادلة (4-a) لحساب تابع غرين الذي يصف كيفية استجابة النظام لحقل أو اضطراب عند نقطة معينة في الشبكة البلورية، تضمن المعادلة (4-b) أن تابع غرين يحافظ على الدورية في الشبكة البلورية. أي أن قيمه ومشتقاته تتكرر بشكل دوري مع الانتقال من خلية إلى أخرى.

في دراسة البلورات، يتم تحليل النطاقات الإلكترونية وتوزيع الطاقة للإلكترونات باستخدام الشبكة المقلوبة. تمثل المنطقة الأولى من بريلوان (التي هي جزء من الشبكة العكسية) المنطقة الأساسية لدراسة الخصائص الإلكترونية في البلورة. استخدام متجهات الشبكة الأصلية فقط يجعل من الصعب تحليل التوزيعات الطاقية بشكل دقيق، بينما تساعد الشبكة العكسية في تبسيط هذه التحليلات في فضاء المتجهات الموجية. فلنكن متجهات الشبكة العكسية المعرفة بواسطة  $\mathbf{K}_n$ ,

$$\mathbf{K}_{n \cdot \boldsymbol{\tau}_i} = 2\pi \times (\text{integer}), \quad i = 1, 2, 3. \quad (5)$$

تُظهر المعادلة أن متجهات الشبكة المقلوبة تحافظ على الطبيعة الدورية للشبكة البلورية. تُستخدم متجهات الشبكة المقلوبة لحساب بنية النطاق الإلكتروني (Band Structure) وكثافة الحالات (Density of States) في المواد الصلبة. كما تُستخدم متجهات الشبكة المقلوبة لتعريف منطقة بريلوين الأولى (First Brillouin Zone)، وهي المنطقة الأساسية في فضاء المتجهات الموجية التي تُستخدم لوصف الخصائص الإلكترونية. [1]

يمكن تحويل المجموع إلى تكامل باستخدام تحويل فورييه، وهذا يؤدي إلى صيغة تكاملية بدلالة متغير الفضاء  $\mathbf{R} = \mathbf{r} - \mathbf{r}'$  لتحويل المجموع إلى تكامل، يتم الاستفادة من حقيقة أن متجهات الشبكة العكسية  $\mathbf{K}$  تكون موزعة بشكل دوري في فضاء المتجهات العكسية. باستخدام هذا التوزيع الدوري، يمكن تقريب المجموع عبر  $\mathbf{K}$  بالتكامل على فضاء المتجهات العكسية مقسوماً على حجم الخلية الأساسية في الفضاء العكسي. وبالتالي، يمكن كتابة:

$$\Sigma K \rightarrow \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int d^3 K$$

للتبسيط، يتم تعريف منجه جديد:  $q=K+k$  وهذا يؤدي إلى:  $d^3 K = d^3 q$

$$G(r, r') = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{e^{iq(r-r')}}{q^2-E} d^3 q .$$

بما أن  $G(r, r')$  يعتمد فقط على الفرق بين  $r$  و  $r'$ ، يمكن إعادة صياغة  $G$  بدلالة المتغير  $R=r-r'$ .

$$G(R) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int \frac{e^{iqR}}{q^2-E} d^3 q .$$

### التكامل في الفضاء الترددي (فضاء المتجهات $q$ )،

يمكن حل هذا التكامل باستخدام تقنيات التكامل في الفضاء الترددي، والتي تعتمد على تمثيل الجهد في صيغة ثوابع كروية. ، يتم تحليل هذا التكامل باستخدام التكاملات المعروفة في الفضاء الترددي للحصول على شكل حلقي لتابع غرين [7].

$$\int \frac{e^{iqR}}{q^2-k_0^2} d^3 q: \text{ من المعروف أن التكامل}$$

يؤدي إلى حل حلقي. الحل يعتمد على الدوال الحلقية (أو الأسطوانية). باستخدام هذه الحقيقة، نحصل على الشكل النهائي لـ  $G(R)$  كالتالي:

$$G(R) = \frac{1}{4\pi R} e^{iqR} .$$

في الفضاء الترددي ينتج لدينا حل يعتمد على المسافة  $R=|r-r'|$  بين النقطتين، حيث يظهر في النتيجة النهائية كتابع جيبي أو أسّي مقسوماً على  $R$  أي  $\frac{e^{iqR}}{R}$ .

هذه الصيغة النهائية (التابع الجيبي أو الأسّي مقسوماً على  $R$ ) تُعرف بأنها حل حلقي لأنها تشبه توزيع الحقول حول نقطة أو حول حلقة، وتتناقص شدتها مع المسافة  $R$ .

**تحليل الصيغة التكاملية:** عند إجراء التكامل في الفضاء العكسي، نحصل على صيغة تشبه تابع غرين الحر، وهو بدلالة  $1/|R|$  مضروباً في تابع جيبيية تعتمد على الطاقة والمتغير  $|R|$

بإضافة  $r_n$  كإزاحة في المعادلة، نضمن أن يكون التابع  $G(r, r')$  صحيحاً ضمن الخلية الأساسية ومستمر مع تكرار الشبكة.

يمكن كتابة  $G$  على النحو التالي [6]:

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{1}{\tau} \sum_n \frac{\exp[i(\mathbf{K}_n + \mathbf{k}) \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')] }{(\mathbf{K}_n + \mathbf{k})^2 - E} \quad (6)$$

$\hbar=1$  و  $2m=1$ ,

حيث  $\tau$  هو حجم متعدد السطوح الذري. وبالتالي، يمكن التعبير عن  $G$  بالعلاقة،

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{1}{4\pi} \sum_n \frac{\exp[ik|\mathbf{r} - \mathbf{r}' - \mathbf{r}_3|]}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}' - \mathbf{r}_n|} \exp(k\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_n), \quad (7)$$

حيث

$$\begin{aligned} \kappa &= +\sqrt{E}, & E > 0, \\ &= +i\sqrt{(-E)}, & E < 0. \end{aligned} \quad (8)$$

- $\Gamma$  و  $\Gamma'$  هما موضعا النقاط التي نحسب عندها تابع غرين،
- $k$  هو متجه الموجة،
- $\Gamma_n$  هو متجه إزاحة، ويشير إلى أحد متجهات الشبكة.
- في الأنظمة البلورية (الشبكات الدورية)، نحتاج إلى حساب تأثير التكرار الدوري للهيكال البلوري. وبالتالي، فإن:
- $\Gamma_n$  يمثل إزاحة نقاط الشبكة بحيث نأخذ في الحسبان تأثير الخلايا المجاورة في الشبكة.
- استخدام  $\Gamma_n$  يسمح بتمثيل الحل بطريقة دورية بحيث يعكس تكرار الشبكة ويضمن أن تابع غرين يتوافق مع التماثل البلوري.

يمكن التحقق من صحة (6) و (7) عن طريق الاستبدال المباشر. المعادلة (6) هي المنشور القياسي لتابع غرين في التتابع الذاتية لمسألة القيمة الحدية المتجانسة ويمكن اشتقاق (7) منها. تابع غرين هرميتي أي ،

$$G(\mathbf{r}', \mathbf{r}) = G^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$$

كما هو واضح من (7). لاستبدال مسألة القيمة الحدية (1) ، (3) بمعادلة تكاملية ، نضرب (1) بـ  $G^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  ، والمرافق العقدي لـ (3) بـ  $\psi(\mathbf{r})$  ، نطرح ونكامل على  $\mathbf{r}$  الجزء الداخلي من متعدد السطوح. فنحصل على ،

$$\psi(\mathbf{r}') = \int_{\tau} G^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}') V(\mathbf{r}) \psi(\mathbf{r}) d\tau, \quad (9)$$

يحقق  $\psi(\mathbf{r})$  المعادلة التكاملية

$$\psi(\mathbf{r}) = \int_{\tau} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') V(\mathbf{r}') \psi(\mathbf{r}') d\tau' \quad (10-a)$$

حيث يكون التكامل فوق الجزء الداخلي من خلية وحدة الحجم  $\tau'$  ،

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -\frac{1}{\tau} \sum_n \frac{\exp[i(\mathbf{K}_n + \mathbf{k}) \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{r}')] }{(\mathbf{K}_n + \mathbf{k})^2 - E} \# \quad (10-b)$$

هنا يكون الجمع على جميع متجهات  $\mathbf{K}_n$  للشبكة المقلوبة ، وهو  $E$  القيمة الذاتية للطاقة المناسبة للتابع  $\psi(\mathbf{r})$ . يحقق تابع غرين  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$ :

$$(\nabla^2 + E)G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}') \# (11)$$

$$G(\mathbf{r}', \mathbf{r}) = G^*(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \# (12)$$

و

$$G(\mathbf{r} + \mathbf{r}_s, \mathbf{r}') = \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_s) G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') \# (13)$$

على كامل  $\mathbf{r}, \mathbf{r}'$  داخل الخلية.

أظهر Kohn و Rostoker أنه إذا كان تابع الموجة الناتج خاطئ بمقدار  $\xi$ ، فإن الخطأ في الطاقة يكون من مرتبة  $\xi^2$ . قصر Ham (Ham, 1962) دراسته على كمونات متماثلة كرويا حول كل أيون مدرج في خلية الوحدة ، وثابتة في مكان آخر - واستخدم تابع له الشكل [7] :

$$\psi(\mathbf{r}) = \sum_{l=0}^{l_N} \sum_j i^l C_{lj} R_l(r) Y_{lj}(\mathbf{r}) \# (14)$$

$R_l(r)$  هنا تابع شعاعي محدود عند  $r = 0$  ويحقق المعادلة التفاضلية الشعاعية

$$\left[ -\frac{1}{r^2} \frac{d}{dr} \left( r^2 \frac{d}{dr} \right) + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E \right] R_l(r) = 0 \quad \#(15)$$

لنفس القيمة  $E$  المستخدمة في بناء  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  .  $\mathcal{Y}_{lj}(\mathbf{r})$  التوافقيات الكروية للدفع الزاوي  $l$ ، مع وسيطة الإحداثيات الزاوية ل  $\mathbf{r}$  . يتم اختيار هذه التراكيب بحيث تتحول تحت التمثيلات غير القابلة للاختزال لزمرة التماثل لمتجه الموجة  $\mathbf{k}$  ، وهي طبيعية وحقيقية ومتعامدة :

$$\int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin \theta d\theta \mathcal{Y}_{lj}(\mathbf{r}) \mathcal{Y}_{l'j'}(\mathbf{r}) = \delta_{ll'} \delta_{jj'} \quad \#(16)$$

فقط تلك الزمر التي لها نفس خصائص التحويل ل  $\mathbf{k}$  أدخلت ضمن (14) من أجل  $\psi(\mathbf{r})$  مفرد. كي يكون التكامل في (10) مساوياً الصفر خارج المجال المدروس يتم ضبط صفر الطاقة ليتطابق مع القيمة الثابتة للكومون  $V(\mathbf{r})$  في المنطقة خارج المجال ، بحسب مبدأ التباين لكون وروستوكر يجب اختيار المعاملات في (14) كي يكون التابع ثابتاً مع اختلافات في  $C_{lj} C_{l'j'}$  . يؤدي هذا الشرط إلى معادلات تحدد:

$$\sum_{l'j'} \Lambda_{lj;l'j'} C_{l'j'} = 0 \quad \#(17)$$

$$\Lambda_{lj;l'j'} = [R_l(r), j_l(\kappa r)] \{ \mathcal{B}_{lj;l'j'} [R_{l'}(r), j_{l'}(\kappa r)] + \kappa \delta_{ll'} \delta_{jj'} [R_l(r), n_l(\kappa r)] \} \quad (18)$$

المعاملات  $\mathcal{B}_{lj;l'j'}$  المشتقة من  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  هي تابع ل  $\mathbf{k}$  و  $E$  سيتم تعريفها بالشكل التالي؛

$$[F, G] = [F(r) dG(r)/dr - G(r) dF(r)/dr]_{r=r_i} \quad \#(19)$$

التابع التي يتم حسابها في نصف قطر الكرة  $r_i$  . في (18)

$$\kappa = \frac{1}{E^2}, E > 0 \quad (20)$$

$$= i(-E)^{\frac{1}{2}}, E < 0$$

$n_l(\kappa r)$  ،  $j_l(\kappa r)$  هي توابع بيسل ونيومان الكروية ، والتي ترتبط بتوابع بيسل القياسية  $J_\alpha(x)$  بواسطة:

$$j_l(x) = (\pi/2x)^{\frac{1}{2}} J_{l+\frac{1}{2}}(x) \quad (21)$$

الشرط الضروري لحل غير تافه ل (18) هو

$$\text{Det} \Lambda_{lj;l'j'} = 0 \quad \#(22)$$

بما أن  $\Lambda_{lj;l'j'}$  هي تابع ل  $E$  من خلال ثوابت البنية ، فإن دوال بيسل الكروية ، و  $R_l(r)$  ، توفر (22) معادلة للقيمة الذاتية للطاقة التقريبية التي تم الحصول عليها لقيمة  $\mathbf{k}$  من التابع (14) مع إنهاء الجمع عند  $l_N$ .

يمكن نشر تابع غرين  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  بالعلاقة (9) في  $r < r' < r_i$

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \sum_{l,j} \sum_{l',j'} [i^{(l-l')} B_{lj;l'j'} j_l(\kappa r) j_{l'}(\kappa r') + \kappa \delta_{ll'} \delta_{jj'} j_l(\kappa r) n_l(\kappa r')] Y_{lj}(\mathbf{r}) Y_{l'j'}(\mathbf{r}') \quad (23)$$

و بما أن  $G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$  تابع ل  $\mathbf{R} = (\mathbf{r} - \mathbf{r}')$  ، لدينا

$$G(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = -(1/4\pi R) \cos \kappa R + \sum_{LJ} i^L \mathcal{D}_{LJ} j_L(\kappa R) y_{LJ}(\mathbf{R}) \quad \#(24)$$

من أجل  $R < r_s$  .

$\mathcal{D}_{LJ}$  هي "ثوابت البنية" التي علينا حسابها. لدينا العلاقة (KR A2.14)

$$\mathcal{B}_{lj;l'j'} = 4\pi \sum_{LJ} \mathcal{D}_{LJ} C^{LJ}_{lj;l'j'} \quad \#(25)$$

حيث

$$C^{LJ}_{lj;l'j'} = \int_0^{2\pi} d\varphi \int_0^\pi \sin\theta d\theta y_{Lj}(\mathbf{r}) y_{l'j'}(\mathbf{r}) \cdot$$

$\mathfrak{B}_{lj;l'j'} = \mathfrak{B}_{l'j';lj}$

$\Lambda_{lj;l'j'} = \Lambda_{l'j';lj}$  (26)

عدل Ham [7] المعادلات (18) من الشكل الذي قدمه Kohn و Rostoker ، من أجل إزالة قوى  $i = (-1)^{\frac{1}{2}}$  وإلا دخلت المعادلات النهائية عندما  $E > 0$  . وهكذا يستخدم التتابع الزاوية الحقيقية  $U_{lj}(\mathbf{r})$  ، ويدخل معاملات  $i^l$  في (14) للسماح باختيار  $C_{lj}$  حقيقية في شبكة تمتلك تناظر انعكاسي عند الأيون. وفقا لذلك يبدل  $\mathfrak{B}_{lj;l'j'}$  بـ  $i^{(l-l')}\mathfrak{B}_{lj;l'j'}$  في (23) بـ  $A_{lj;l'j'}$  في (9) ،

$$G(\mathbf{R}) = -\frac{1}{\tau} \sum_n \frac{\exp[i\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}]}{(\mathbf{K}_n + \mathbf{k})^2 - E} \quad (27)$$

$$= -\frac{1}{4\pi} \frac{\cos \kappa R}{R} + \sum_{L,M} D_{L,N} j_L(\kappa R) Y_{LM}(\theta, \Phi),$$

for  $R < r_r$  ( $s = 1, 2, \dots$ ),

نجد أن  $\mathcal{D}_{LJ}$  لدينا يساوي  $i^{-L}$  مضروباً بـ  $D_{LJ}$  [6,7].  $\mathcal{D}_{LJ}$  الذي لدينا هو أرقام حقيقية لشبكات bcc وشبكات fcc من أجل  $E > 0$ .

ليصبح خيالياً من أجل  $E < 0$  وفقاً لـ (20).

نعبر عن الصيغة  $\kappa \Lambda_{lj;l'j'}$  ، بدلا من شكلها في (18) كما يلي:

$$\Lambda_{lj;l'j'} = [R_l(r), U_l(|\kappa|r)] g_{ll'} \{ h_{ll'} \mathfrak{B}_{lj;l'j'} \quad (28)$$

$$\times [R_{l'}(r), U_{l'}(|\kappa|r)] + |\kappa| \delta_{ll'} \delta_{jj'}$$

حيث

$$g_{ll'} = i^{(l+l'-1)}, (l+l') \text{ فردي}$$

$$= i^{(l+l')}, (l+l') \text{ زوجي}$$

$$h_{ll'} = i, (l+l') \text{ فردي}$$

$$= 1, (l+l') \text{ زوجي}$$

$$U_l(|\kappa|r) = i^{-l} j_l(\kappa r) \quad (29)$$

$$V_l(|\kappa|r) = i^{-l-1} n_l(\kappa r) \quad (30)$$

وهي حقيقية من أجل  $E < 0$  .  $\mathfrak{B}_{lj;l'j'}$  يتم الحصول عليها من (25). عندما  $E < 0$  . يكون  $\mathcal{D}_{LJ}$  حقيقياً وعندما كل من  $L$  و  $(l+l')$  زوجياً ، و يكون  $i \mathcal{D}_{LJ}$  حقيقياً عندما يكون  $L$  و  $(l+l')$  فردياً. وبالتالي فإن العلاقة (27) تسمح بحساب  $\Lambda_{lj;l'j'}$  بحدود الكميات الحقيقية عندما  $E < 0$  ، كما تفعل العلاقة (18) من أجل  $E > 0$ .

**طريقة الحساب:**

نعتبر هنا مسألة Mathieu لشبكة مكعبة بسيطة. سنقارن نتائجنا مع الحلول الدقيقة التي تم الحصول عليها عن طريق فصل معادلة شرودنجر في الإحداثيات الديكارتية واستخدام الخصائص المعروفة لتتابع ماتيو أحادية البعد. نحن نأخذ على أنها الكمونات البلورية ،

$$V_x(\mathbf{r}) = U_1 + U_2 [\cos(2\pi x/a) + \cos(2\pi y/a) + \cos(2\pi z/a)] \quad \#(31)$$

بالنشر نحصل على  $V_x(\mathbf{r})$

$$V_0(r) = U_1 + (3U_2\xi^{-1})\sin \xi \quad \#(32)$$

إذن ، فإن الكمونات هي  $\xi = 2\pi r/a$

$$V_{mt}(\mathbf{r}) = V_0(r), \quad \text{for } r < a/2$$

$$V_c = U_1 - U_2[9/\pi(6 - \pi)] \quad \#(33)$$

اختيار صفر الطاقة بحيث ، لدينا  $V_c = 0$

$$U_1 = U_2[9/\pi(6 - \pi)] \quad \#(34)$$

التمثيل "الأفضل" خارج المجال نافه:  $\delta V(\mathbf{r}) = V_x(\mathbf{r}) - V_{mt}(\mathbf{r})$

$$W_n = U_2[9/\pi(6 - \pi)], \quad \text{من أجل } \mathbf{K}_n = 0$$

$$W_n = 0, \quad \text{for } |\mathbf{K}_n| > 2\pi/a$$

نختار القيم الذاتية المحسوبة لعدة حالات في (مركز المنطقة) و  $\Gamma$  و  $\frac{1}{2}(2\pi/a)^2$

الجدول (1): القيم الذاتية لكمونات ماتيو وتقريبها "muffin-tin".

	$\epsilon$ for the Mathieu potential	$\epsilon$ for the muffin-tin approximation
State	-0.843	-0.810
$\Gamma_1(1)^\circ$	+0.364	+0.335
$\Gamma_1(2)$	+0.250	+0.254
$\Gamma_{15}$	-0.263	-0.215
$X_4$	-0.756	-0.730
$X_1$		

(نهاية المحور [100]) مدرجة في الجدول الأول جنباً إلى جنب مع القيم الدقيقة لكمون ماتيو  $X$ . تم الحصول على القيم المحسوبة من خلال تضمين جميع شروط التماثل الصحيح في التابع التجريبية مع  $l \leq 4X_1$ . يتضح التقارب السريع الموجود من خلال نتائج ، في الجدول الثاني

الجدول (2). تقارب القيمة الذاتية لـ  $X_1$

ترتيب المصفوفة	تقريب "muffin-tin" لكمونات ماتيو. <sup>a</sup>	$\epsilon$
$l$		
1 × 1	0	-0.723
2 × 2	2	-0.730
4 × 4	4	-0.730

(أ) يرتبط الوسيط  $\epsilon$  بالقيمة الذاتية للطاقة من خلال  $E = (2\pi/a)^2 \epsilon$ .

$$\Delta E^{(2)} = \frac{4\pi^2}{a^2} \Delta \epsilon^{(2)} = - \frac{\{ \langle 0 | (\delta V)^2 | 0 \rangle - (\langle 0 | \delta V | 0 \rangle)^2 \}}{\langle E_n - E_0 \rangle}$$

بالنظر إلى الفرق بين أدنى حالتين من التماثل ، نجد . وبالتالي ، في حين أن الفرق بين القيم الذاتية الدقيقة والتقريبية في

$$\langle E_n - E_0 \rangle \Gamma_1 \Delta \epsilon^{(2)} \approx -0.01 \Delta \epsilon^{(1)} + \Delta \epsilon^{(2)} \approx -0.03 \Gamma_1 \Delta \epsilon = -0.033.$$

### حساب ثوابت البنية

#### طريقة إيوالد

يتطلب الاستخدام العملي لطريقة تابع Green جدولة دقيقة لثوابت البنية.. يتطلب استخدام الفضاء المتبادل وحده كما اقترحه

Kohn و Rostoker في [6] (Eq. (KR A2.10) Eq. (KR A2.10) عددا كبيرا من الوسائط في المجموع. نقدم في هذا القسم إجراء إيوالد

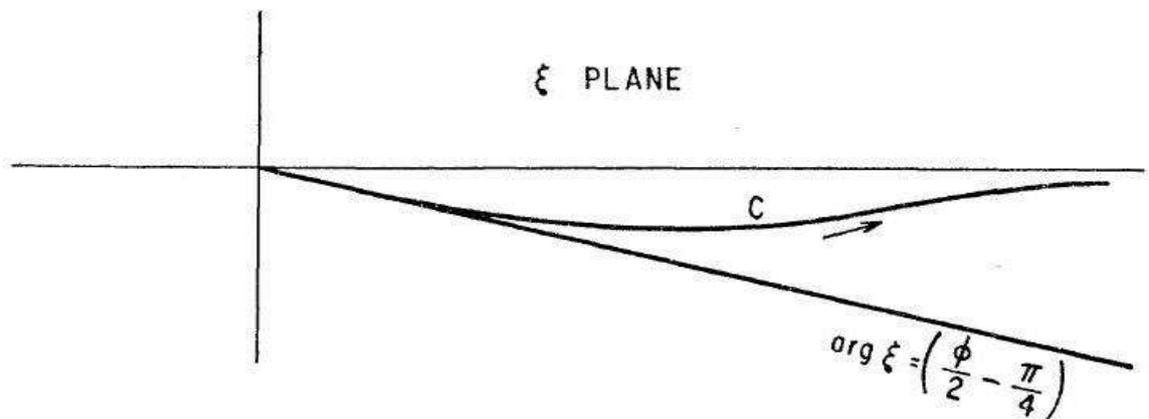
الكامل.  $\mathcal{D}_{LJ} G(\mathbf{r}, \mathbf{r}')$

$$G(\mathbf{R}) = - \frac{1}{4\pi} \sum_s \frac{\exp[i\kappa|\mathbf{R} - \mathbf{r}_s|]}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}_s|} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_s) \#$$

حيث يكون المجموع على جميع المواقع الشبكية ،  $\mathbf{r}_s$

كما اجراءات إيوالد نستخدم العلاقة

$$\frac{\exp[i\kappa|\mathbf{R} - \mathbf{r}_s|]}{|\mathbf{R} - \mathbf{r}_s|}$$



- الشكل 1. [7] يعرض الشكل مسار التكامل C في مستوى المتغير المركب P، حيث يتم اختيار المسار بحيث يكون للجزء التخيلي من P قيمة موجبة صغيرة لضمان تقارب السلسلة. محيط التكامل C في المستوى المعقد للتكامل.  $[\phi = \arg, 0 < \phi < \pi]$ ;  $\xi$ . الزاوية  $\phi$  مرتبطة باتجاه متجه الموجة  $\kappa$  في الشبكة البلورية. اختيار الزاوية بهذه الطريقة يضمن أن التكامل يغطي المنطقة الصحيحة من الفضاء المركب التي تهتمنا في حساب الخصائص الإلكترونية.

**دور الشكل (1) في الحسابات:****تفسير الشكل:****1. مستوى  $\xi$** 

يمثل الشكل مستوى الأعداد المركبة حيث يتم حساب التكامل. المحور الأفقي هو الجزء الحقيقي من  $\xi$  والمحور العمودي هو الجزء التخيلي.

**2. المسار C**

المسار C هو مسار التكامل الذي يتم اختياره بعناية لتجنب الأقطاب (Poles) أو نقاط التفرد في الدالة تحت التكامل.

يبدأ المسار من النقطة عند الزاوية  $\arg(\xi) = \left(\frac{\pi}{4} - \frac{\phi}{2}\right)$  حيث  $\phi = \arg(\kappa)$  وزاوية  $\kappa$  تقع بين 0 و  $\pi$

**3. زاوية الاتجاه  $\arg(\xi)$** 

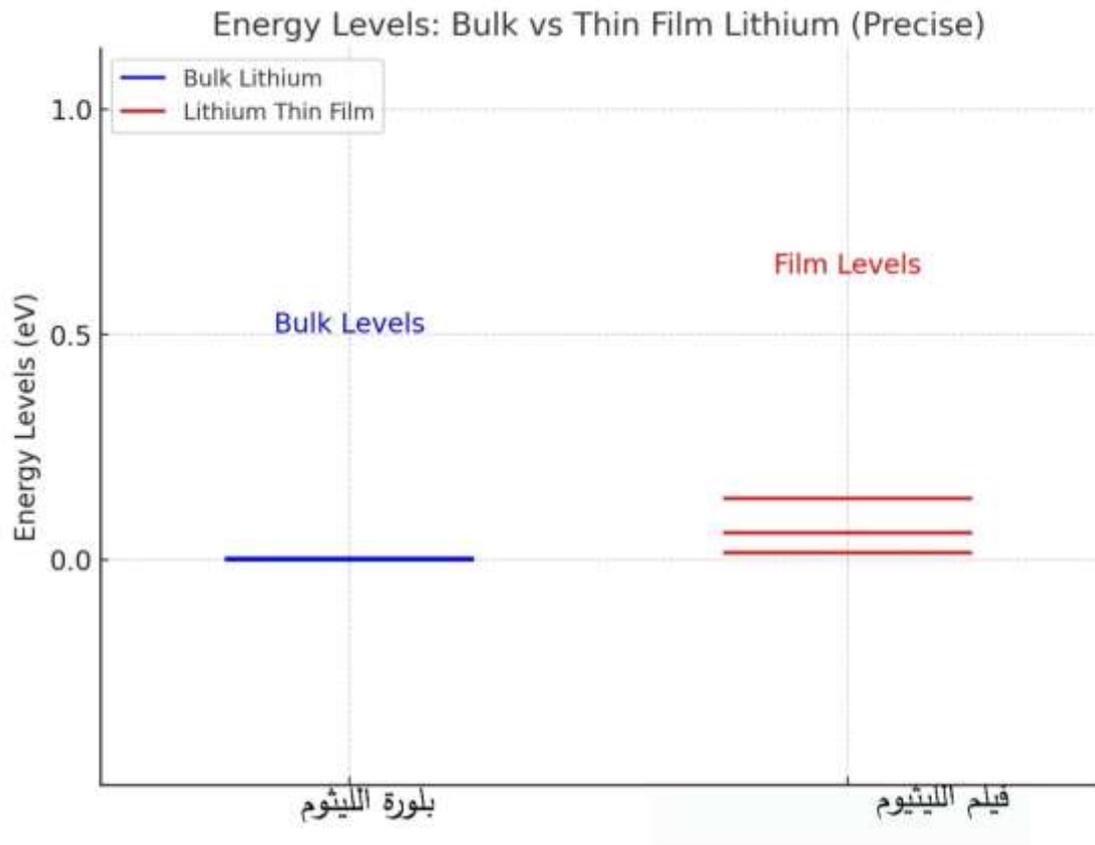
يظهر الشكل أن المسار ليس على المحور الحقيقي بل يميل بزاوية معينة. هذه الزاوية تُختار لضمان تقارب التكامل وتجنب المناطق التي قد تسبب تباعدًا أو نتائج غير دقيقة.

استخدام المسارات في المستوى المركب هو تقنية شائعة لتحويل تكاملات غير متقاربة إلى تكاملات أكثر استقراراً. من خلال تشويه المسار (Contour Deformation)، يمكن تحويل مسار التكامل من خط حقيقي إلى مسار معقد يمر حول الأقطاب لتجنب النقاط التي قد تسبب انحرافات أو تباعد في النتائج. إن اختيار مسار التكامل بطريقة معينة يساعد في تحسين سرعة تقارب النتائج العددية، وهو أمر مهم عند التعامل مع حسابات معقدة مثل نطاقات الطاقة في البلورات. يساعد هذا المسار في تفادي الأقطاب (singularities) التي قد تؤدي إلى أخطاء عددية، وبالتالي يساهم في تحسين دقة القيم المحسوبة.

تابع غرين المستخدم في هذا السياق يساعد في حل معادلة شرودنغر للإلكترونات في البلورات. من خلال تحديد المسار المناسب للتكامل، يتم حساب التابع بشكل دقيق لتحديد طاقات الحالات المسموح بها.

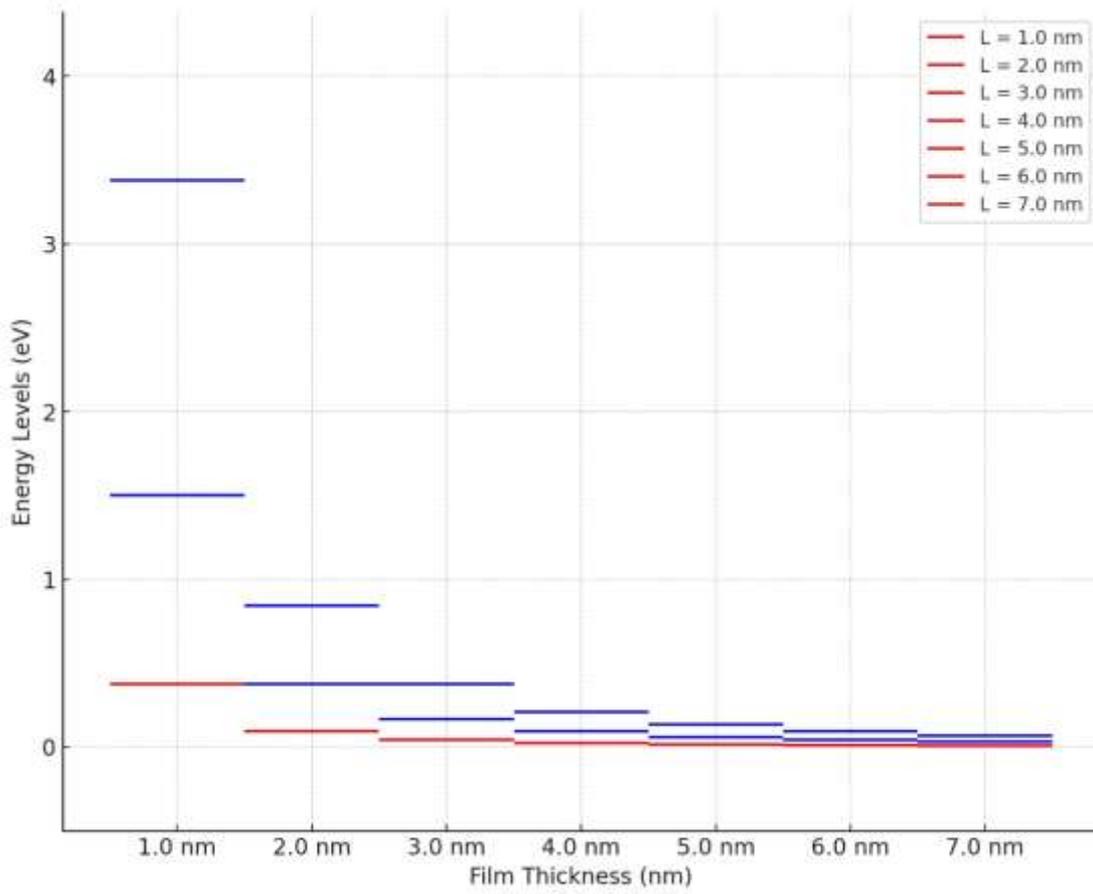
• هذا المسار هو جزء من طريقة إيوالد، وهي تقنية تُستخدم لتسريع تقارب الحسابات في البلورات. تُقسّم طريقة إيوالد حسابات الطاقة إلى جزأين: جزء في الفضاء الحقيقي وجزء في الفضاء العكسي (reciprocal space)، ويتم اختيار المسار لتحقيق توازن بين هذين الجزأين.

• تحديد نطاقات الطاقة في المواد يتطلب حساب توابع غرين عند نقاط مختلفة في منطقة بريلوين. اختيار المسار المناسب للتكامل يساعد في ضمان دقة هذه الحسابات، خاصة عند النقاط ذات التناظر المنخفض في الشبكة البلورية.



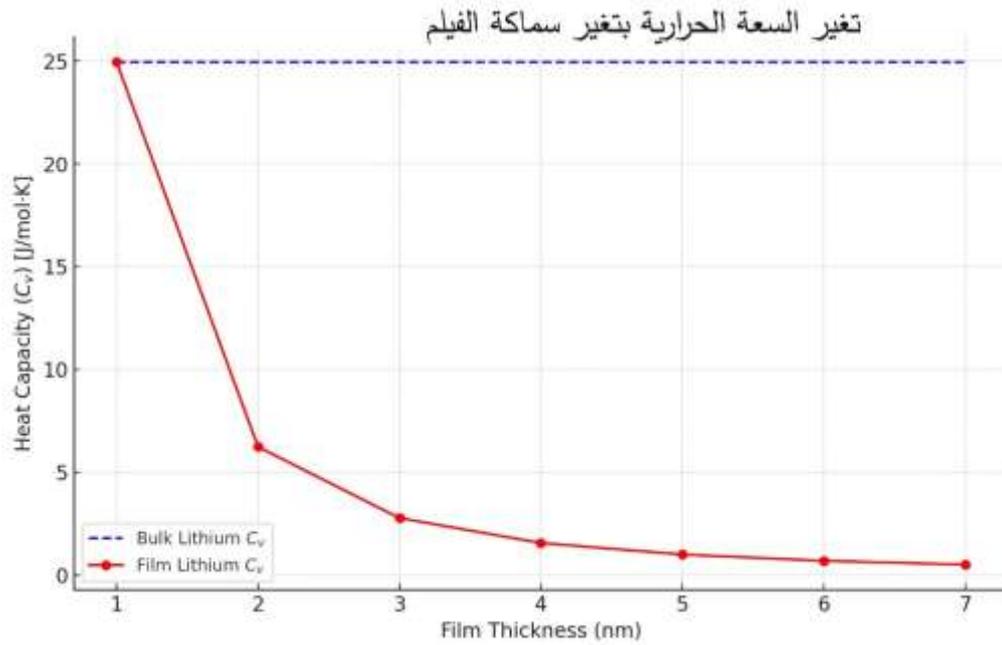
الشكل (2) يعرض مستويات الطاقة لبلورة من الليثيوم وفيلم من الليثيوم سماكته 5 نانومتر

الشكل التخطيطي أعلاه يعرض مستويات الطاقة الليثيوم البلوري تمثل الخطوط الزرقاء مستويات الطاقة في المادة البلورية. المستويات قريبة جداً من بعضها بسبب الكثافة العالية للسويات الطاقية في البلورات. فيلم الليثيوم تمثل الخطوط الحمراء مستويات الطاقة في الفيلم الرقيق. المستويات الطاقية متباعدة بشكل ملحوظ بسبب تأثير التكميم الناتج عن سماكة الغشاء المحدودة. ( $L=5\text{nm}$ )



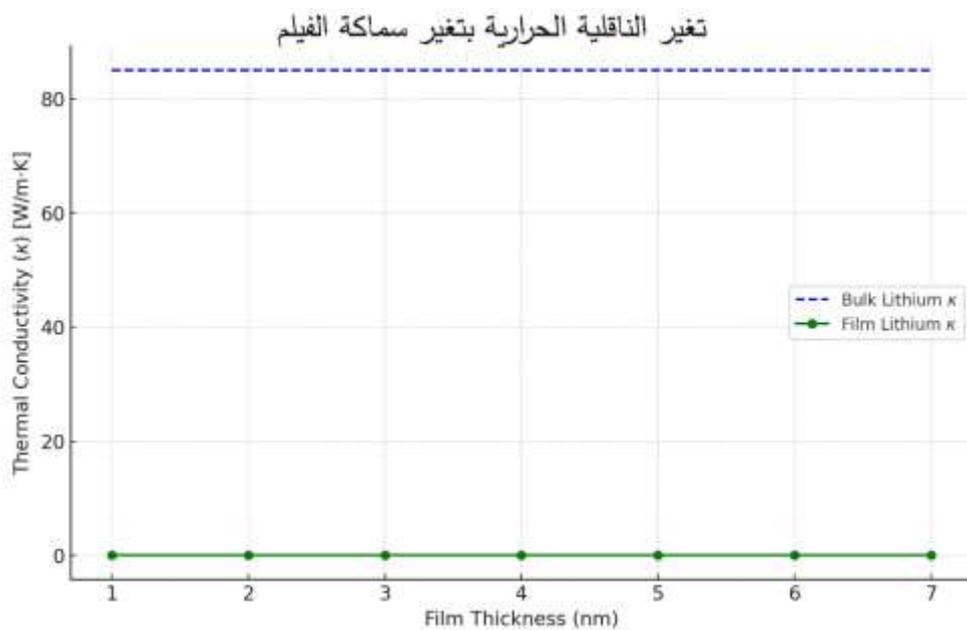
الشكل (3) يوضح مستويات الطاقة لفيلم الليثيوم عند سماكات تتراوح بين 1 nm و 7nm:

الخط الأحمر يمثل المستوى الأساسي  $n=1$  وهو أقل مستوى طاقي متاح للإلكترونات.  
الخط الأزرق يمثل المستويات الأعلى ( $n=2,3$ ) التي تكون أعلى من المستوى الأساسي.  
هذه المستويات تصبح أقل تباعدًا بزيادة السماكة، مما يعكس ضعف تأثير التكميم في الأغشية السميكة.  
السماكة 1nm مستويات الطاقة متباعدة بشكل كبير بسبب التأثير القوي للتكميم الكمي.  
السماكات الأكبر (7nm) مستويات الطاقة تصبح أكثر تقاربًا كلما زادت السماكة، مما يقلل من تأثير التكميم.  
يتضح أن الفرق بين المستويات يقل بزيادة السماكة.



الشكل (4) تغير السعة الحرارية بتغير سماكة الفيلم

قيمة السعة الحرارية لبلورة الليثيوم (Bulk Lithium) ثابتة ( $C_v=3R$ ) عند درجات الحرارة العالية. تتناقص السعة الحرارية لفيلم الليثيوم (Lithium Film) بشكل كبير مع تقليل السماكة  $C_v \propto 1/L^2$  الأغشية الرقيقة ذات السماكات الأصغر (1 نانومتر) تظهر انخفاضاً حاداً في السعة الحرارية



الشكل (5) تغير الناقلية الحرارية بتغير سماكة الفيلم

- الموصلية الحرارية لبلورة الليثيوم (Bulk Lithium) ثابتة ( $\kappa=85 \text{ W/m.K}$ ) عند درجة حرارة الغرفة.
- تتناقص الموصلية الحرارية في فيلم الليثيوم (Lithium Film) مع تقليل السماكة ( $\kappa \propto L/T$ )

- عند سماكة 1 نانومتر، تكون الموصلية الحرارية منخفضة جداً مقارنة بالبلورة
- تقل السعة الحرارية في الأفلام الرقيقة بسبب تقليل كثافة الحالات الإلكترونية (DOS) تعتمد الموصلية الحرارية على المسار الحر للفونونات، والذي يتناقص في الأغشية الرقيقة بسبب تأثير الحدود. تتفق نتائج البحث مع الدراسات السابقة التي تناولت تأثير السماكة على الخصائص الديناميكية الحرارية والإلكترونية للأغشية الرقيقة، خاصة فيما يتعلق بأغشية الليثيوم. أظهر البحث أن **السعة الحرارية** تتناقص بشكل كبير مع تقليل السماكة للأغشية الرقيقة، حيث كان التأثير أكبر عند درجات الحرارة المنخفضة، وهو ما يتماشى مع النتائج التي أظهرتها دراسة [8] Wu, H., et al.، التي تناولت التأثيرات الديناميكية الحرارية في الأغشية الرقيقة، وأكدت على تناقص السعة الحرارية مع تقليل السماكة. كما أن **التكبير** الناتج عن التأثير الكومومي في الأغشية الرقيقة ذات السماكات الصغيرة، والذي يؤدي إلى تباعد كبير في **مستويات الطاقة**، يتوافق أيضاً مع نتائج الدراسات الحديثة التي أظهرت أن السماكة تؤثر بشكل مباشر على خصائص الأغشية من حيث **الطاقة و الحرارة**. علاوة على ذلك، يتفق البحث مع [9] Zhang, L., et al.، حيث أظهرت هذه الدراسة تأثير السماكة على **الخصائص الإلكترونية و الحرارية** للأغشية الرقيقة المستخدمة في بطاريات الليثيوم. وتدعم هذه الدراسات ما تم التوصل إليه في البحث حول تأثير السماكة على تحسين **الخصائص الحرارية والإلكترونية**، مما يعزز تطبيقات الأغشية الرقيقة في تحسين كفاءة **بطاريات الليثيوم**. بناءً على هذه النتائج، يتضح أن تعديل السماكة في أغشية الليثيوم يمكن أن يؤدي إلى تحسين كبير في الخصائص الديناميكية الحرارية والإلكترونية، وهو ما يؤكد على الأهمية الكبيرة لهذه الأغشية في التطبيقات الحديثة مثل **البطاريات**.

## الاستنتاجات والتوصيات

### الاستنتاجات

1. تأثير السماكة على التكبير الطاقى: أظهرت الدراسة أن الأغشية الرقيقة من الليثيوم تُظهر تكبيراً واضحاً لمستويات الطاقة، حيث يزداد تباعد المستويات الطاقية مع تقليل السماكة. هذا التكبير يؤثر بشكل مباشر على كثافة الحالات (DOS)، مما يؤدي إلى انخفاض ملحوظ في السعة الحرارية، خاصة عند السماكات النانومترية (مثل 1 نانومتر).
2. التفاعل بين الخصائص الإلكترونية والحرارية: نبين أن الخصائص الإلكترونية (مثل توزيع الطاقة) والديناميكية الحرارية (مثل السعة و الموصلية الحرارية) مرتبطة ارتباطاً وثيقاً بسمك الغشاء. ففي الأغشية السميكة (7 نانومتر)، تقل تأثيرات التكبير، وتقترب الخصائص من سلوك المادة البلورية الضخمة.
3. التطبيقات العملية: يمكن تحسين كفاءة بطاريات الليثيوم أيون عبر استخدام أغشية رقيقة مستقرة تقلل من نمو التشعبات وتحسن توزيع الأيونات. كما أن التحكم الدقيق في مستويات الطاقة يجعل هذه الأغشية مناسبة لتطبيقات الإلكترونيات النانوية، مثل الترانزستورات عالية الأداء.
4. دور طريقة تابع غرين: أثبتت طريقة تابع غرين فعاليتها في نمذجة الأنظمة الدورية، حيث مكّنت من حساب مستويات الطاقة بدقة، مع تبسيط الحسابات المعقدة عبر استخدام التحويلات الفورييه والشبكة المقلوبة.

## التوصيات

1. توسيع نطاق المواد المدروسة: يُقترح تطبيق المنهجية نفسها على مواد أخرى ذات بنية بلورية مختلفة (مثل الجرافين أو أشباه الموصلات) لفهم تأثير التكميم في أنظمة متنوعة.
2. دراسة العيوب البلورية: يمكن بحث تأثير العيوب البلورية أو التشوهات الهيكلية على الخصائص الطاقية والحرارية، مما يساهم في تحسين نماذج التصنيع.
3. دمج عوامل بيئية: دراسة تأثير درجات الحرارة المرتفعة أو الظروف الكيميائية القاسية على استقرار الأغشية الرقيقة، خاصة في تطبيقات البطاريات.
4. تعاون تجريبي-نظري: إجراء تجارب معملية (مثل قياسات الموصلية الحرارية أو الميكروسكوب الإلكتروني) لمقارنة النتائج النظرية مع البيانات العملية، مما يعزز مصداقية النماذج الحسابية.
5. تحسين النماذج الحسابية: تطوير نماذج تُدمج تأثيرات الكمون غير المتماثل أو التفاعلات الإلكترونية القوية، باستخدام طرق حسابية متقدمة مثل نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT).
6. تطبيقات صناعية: تعزيز التعاون مع قطاع الصناعة لتصميم أغشية رقيقة مُحسَّنة لتخزين الطاقة أو الأجهزة النانوية، مع التركيز على تقليل التكاليف وزيادة الكفاءة.

## Reference

1. Ashcroft NW, Mermin ND. *Solid State Physics*. New York: Holt, Rinehart and Winston; 1976.
2. Harrison WA. *Electronic Structure and the Properties of Solids: The Physics of the Chemical Bond*. San Francisco: Freeman; 1980.
3. Kittel C. *Introduction to Solid State Physics*. 8th ed. New York: Wiley; 2005.
4. Mahan GD. *Many-Particle Physics*. 3rd ed. New York: Springer; 2000.
5. Slater JC, Koster GF. Simplified LCAO method for complex lattices. *Phys Rev*. 1954;94(6):1498–1524.
6. Kohn W, Rostoker N. Solution of the Schrödinger equation in periodic lattices with a perturbation method. *Phys Rev*. 1954;94(5):1111–1120.
7. Ham F, Segall B. Green's function method for lattice vibrations. *Phys Rev*. 1961;124(6):1786–1796.
8. Wu H, et al. Enhancing thermodynamic properties of thin films: A study on nanoscale lithium layers. *J Nanoscience Nanotechnol*. 2023;23(2):75-89.
9. Zhang L, et al. Thermal and electronic properties of lithium-based materials for battery applications. *Adv Funct Mater*. 2023;33(12):2207-2219.