الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة محمد بوضياف - المسيلة

كلية: العلـــــــوم. **ميدان: عـــلـــــــوم المادة**

قسم : الفيـــــــزياء. **فرع: الفـــيزيـاء.**

رقم: Ph/APP/2021 **تخصص: فيزياء التطبيقية**

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمـــي

إعداد الطالب(ة): وداد حبيل

تحت عنوان

الخصائص الفيزيائية لمركب $RbNbO_3$ عند ضغوط عالية ودرجة حرارة مرتفعة

تمت المناقشة يوم / /2021 أمام اللجنة المكونة من:

إبرير الميلود	جامعة محمد بوضياف المسيلة	رئيســـا
بري السعدي	جامعة محمد بوضياف المسيلة	مشرفا و مقررا
عماري الربيع	جامعة محمد بوضياف المسيلة	مناقشا

السنة الجامعية: 2021/2020

بسم الله الرحمن الرحيم

شكر و تقدير

أحمد الله تعالى حمدا كثيرا طيبا مباركا ملئ السموات
والأرض على ما أكرمني به من صحة وعافية وعزيمة على
إتمام هذه الرسالة التي أرجو أن تنال رضاه.
ثم أتوجه بجزيل الشكر وعظيم الامتنان إلى كل من:
الأستاذ الفاضل **بري السعدي** على كل ماقدمه لي من توجيهات
ومعلومات ساهمت في إثراء موضوع دراستنا ،كما أتقدم
بجزيل الشكر إلى أعضاء اللجنة الموقرة الأستاذ **إبرير**
الميلود و الأستاذ **عماري الربيع** لمناقشتهم مذكرتي .
وفي الأخير اشكر كل من ساعدني في إعداد هذه الرسالة من
قريب أو بعيد والى كل أساتذة قسم الفيزياء.
إلى جميع أفراد أسرتي
إلى كل من ساعدني.....شكرا.

حبيل وداد

الإهداء

أهدي تخرجي هذا إلى القلب الحنون وإلى الشفاه التي أكثرت لي الدعاء كلما نطقت, إلى التي حملتني وهنا على وهن وسهرت الليالي على راحتي **أمي العزيزة** وكما أن الفضل يعود إلى **أبي الغالي** الذي علمني الصعود وهو يراقبني....ثم إلى الذين مهدوا الطريق أمامي كي أحقق أهدافي ووقفوا بجانبي وشجعوني إلى من أشد بهم في الحياة إخوتي حسام ، حليم ، ريان و رياض وإلى زوجة أخي زينب وابن أخي أدم.

والى الذين احتجتهم فوجدتهم بنات عمي فاطمة و رقية وابنتها شهد روميساء وبنات خالاتي صابرة ومديحه والذين كانوا عونا في مشواري صديقاتي سعاد،منال،نورة، إيمان ، سعيدة ....وإلى كل من أحب.

واهدي تخرجي هذا إلى كل أساتذة قسم الفيزياء بكلية علوم المادة.

حبيل وداد

الفهرس

شكر

إهداء

الفهرس

مقدمة عامة.....1

المراجع.....3

الفصل الأول:مركبات البيروفسكايت وتطبيقاته

I-1-1: لمحة تاريخية لمركب البيروفسكايت.....4

I-1-2: البنية البلورية لمركبات البيروفسكايت.....4

I-1-3: تصنيف مركبات البيروفسكايت 5

I-2: التطبيقات التكنولوجية لمركبات البيروفسكايت.....6

I-3: الخاتمة 6

المراجع 7

الفصل الثاني:نظرية دالية الكثافةDFT

II-1: مقدمة 8

II-2: معادلة شرودينغر للبلورة.....8

II-2-1: التقريب الأديابتيكي بورن-أوبنهايمر.....10

II-2-2: تقريب هارتري 10

II-2-3: تقريب هارتري-فوك.....11

II-3: نظرية دالية الكثافة DFT.....12
II-3-1: نظرية توماس-فارمي.....12
II-3-2:نظرية هوهنبارغ-كوهن.....13
II-3-3: معادلة كوهن-شام.....14
II-3-4: حلول معادلة كوهن-شام.....15
II-4: دالة تبادل_ارتباط 17
II-4-1: تقريب كثافة الموضع LDA.....17
II-4-2: تقريب التدرج المعمم GGA.....17
II-4-3: تقريب GGA-EV.....18
II-4-4: تقريب mBj.....18
المراجع.....20

الفصل الثالث:طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW

III-1: المقدمة.....21
III-2: طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا APW.....21
III-3: مبدأ طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW.....24
III-4: برنامج Wien2k.....25
المراجع.....27

الفصل الرابع:النتائج والمناقشة

VI-1: المقدمة.....28
VI-2: تفاصيل الحساب.....29

VI-3: الخصائص البنيوية لمركب $RbNbO_3$.....30
VI-4:الخصائص الالكترونية لمركب $RbNbO_3$.....32
VI-4-1:عصابات الطاقة لمركب $RbNbO_3$.....30
VI-4-2: تأثير الضغط على الخصائص الإلكترونية.....33

VI-4-3: كثافة الحالات الالكترونية الكلية والجزئية لمركب $RbNbO_3$.....34
VI-5: الخصائص الحرارية لمركب$RbNbO_3$ 35
المراجع.....38
خلاصة عامة 39
ملخص .....

قائمة الأشكال و الجداول

قائمة الأشكال

الشكل	العنوان	الصفحة
الشكل (I-1)	البنية المثالية للبيروفسكيت ABO_3 ويمثل شبكة ثماني الوجوه (BO_6)	4
الشكل(I-2)	بنية البيروفسكايت a ذرات تقع في الأصل (0 0 0) b ذرات تقع في الأصل (0 0 0)	5
الشكل (II-2)	مخطط حلول معادلة كوهن-شام	17
الشكل(III-1)	شكل كمون M.T	22
الشكل(VI-2)	الكمون البلوري لشبكة مربعة ثنائية الأبعاد. (a)كمون كلي (b) كمونmuffin-tin	24
الشكل(III-3)	بنية خوارزمية برنامج Wien2k	26
الشكل(VI-1)	البنية البلورية لمركب $RbNbO_3$	28
الشكل(VI-2)	تغير الطاقة الكلية بدلالة الحجم لمركب $RbNbO_3$	30
الشكل(VI-3)	بنية عصابات الطاقة الممنوعة في منطقة بريليون Brillouin لمركب$RbNbO_3$	33
الشكل(VI-4)	عصابات التكافؤ الممنوعة لمركب $RbNbO_3$	34
الشكل(VI-5)	كثافة الحالات الإلكترونية الكلية والجزئية لمركب$RbNbO_3$	35
الشكل(VI-6)	حجم الخلية الأولية بدلالة درجة الحرارة والضغط.	36
الشكل(VI-7)	معامل الإنضغاطية B بدلالة درجة الحرارة و الضغط.	36
الشكل (VI-8)	تغيرات السعة الحرارية بثبوت الحجم C_v بدلالة درجة الحرارة	37

قائمة الجداول

الجدول	العنوان	الصفحة
الجدول 1	اختيار أنصاف أقطار كرة $\mathbf{R_{MT}}$	29
الجدول 2	قيم ثابت الشبكة a(A°) لمركب $RbNbO_3$	31
الجدول 3	معامل الانضغاط (B) و المشتقة الأولى ($\acute{B}$) لمركب $RbNbO_3$	32
الجدول4	قيمة المانع الطاقي للمركب $RbNbO_3$.	33

مقدمـــــة عامـــــة

مقدمـــــة عامـــــــة:

تلعب فيزياء المواد في وقتنا الحاضر دورا مهما رئيسيا في التطبيقات التكنولوجية، لذا فهي تشكل مجال واسعا ومتجددا ينشط فيه عدد كبير من الباحثين التجريبيين والنظريين، ومن اجل اختيار المادة المستعملة يجب أولا التأكد من ملائمة خواصها الفيزيائية والكيمائية (الخواص البنيوية والالكترونية .....الخ)مع التطبيقات المرغوبة.

من بين المواد النصف ناقلة التي أثارت اهتماما كبيرا هي المواد ذات بنية بيروفسكايت بسبب خصائصها البنيوية والالكترونية الهامة. حيث تم استخدام أول كلمة بيروفسكايت من قبل العالم غوستاف روز في عام 1839[1]. تم تعيين مجموعة من الاكاسيد بالصيغة العامة ABO_3 التي لها نفس بنية تيتانات الكالسيوم $CaTiO_3$ حيث تمت دراسة البيروفسكايت على نطاق واسع منذ ذلك الوقت.

والهدف من هذه المذكرة هو دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية والتارموديناميكية للمركب $RbNbO_3$ من خلال استخدام طريقة الموجة المستوية والمتزايدة خطيا والكمون الكامل FP_LAPW

وتنقسم هذه المذكرة إلى أربع فصول :

- الفصل الأول :في هذا الفصل تم إعطاء لمحة تاريخية لمركب البيروفسكايت وكذا بنيته البلورية وتصنيف مركبات البيروفسكايت واهم التطبيقات التكنولوجية لهذه المركبات.
- الفصل الثاني: سنقوم بالتعرف على معادلة شرودينغر للبلورة وتطرقنا لبعض التقريبات المختلفة كالتقريب الاديباتيكي بورن_ابنها يمر وتقريب هارتري فوك التي يليها نظرية الكثافة الدالية DFT وكذا التقريبات المختلفة المستخدمة لتحديد التبادل وإمكانية الارتباط التقريب المعمم GGA و تقريب GGA_EV و تقريب mBj .
- الفصل الثالث: في هذا الفصل تطرقنا إلى طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكاملFP_LAPW التي تعبر على التفاصيل الرئيسة لطرق الحساب مع وصف برنامج Wein2k المستخدم لمحاكاة الخصائص الفيزيائية .
- الفصل الرابع: ويتمثل في الجانب العملي حيث قمنا بدراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية لمركب نيوبات روبيديوم الأكسجين $RbNbO_3$ وناقشنا مختلف النتائج لثابت الشبكة a($A°$) ومعامل الإنضغاطية B والمشتقة الأولى والخصائص الإلكترونية المتمثلة في عصابة الطاقة (كثافة الحالات الكلية والجزئية). و تأثير الضغط و الحرارة على الخصائص الفيزيائية (البنيوية والالكترونية).

وفي الأخير انهينا هذه المذكرة بخلاصة عامة لمختلف النتائج المحصل عليها.

:ﻝﺍﺠﻊ ﻗﺎﺌﻤﺔ

:[1]D.Chenine, Etude Ab-initio des Propriétés structurales, optoélectroniques, thermodynamiques et magnétiques des pérovskites, thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibnbadis. Mostaganem, 2019.

مركبات البيروفسكايت وتطبيقاته

مركبات البيروفسكايت وتطبيقاته

I-1-1:لمحة تاريخية لمركب البيروفسكايت :

استخدم مصطلح البيروفسكايت لوصف جميع البنيات البلورية المماثلة لمركب تيتانات الكالسيوم ($CaTiO_3$) اكتشف سنة 1839 من طرف العالم الجيولوجي غوستاف روز (Gustav-Rose)أطلق عليه اسم البيروفسكايت نسبة لعالم المعادن الروسي بيروفيسكي (1792-1856) [1]. بحيث تم اكتشاف أول بيروفسكايت صناعي سنة 1926 من طرف (GOLDSCHIMDT) في جامعة أوسلو (النرويج)[2].

والصيغة الكيميائية للبيروفسكايت (ABX_3) هي كالتالي :

A : هي ذرة كاتيون ذات قطر ايوني كبير (Ca, Sr, Rb, Ba, Pb, Bi ….)

B : هي ذرة كاتيون ذات قطر ايوني صغير (Zr, Nb, Fe, Se……)

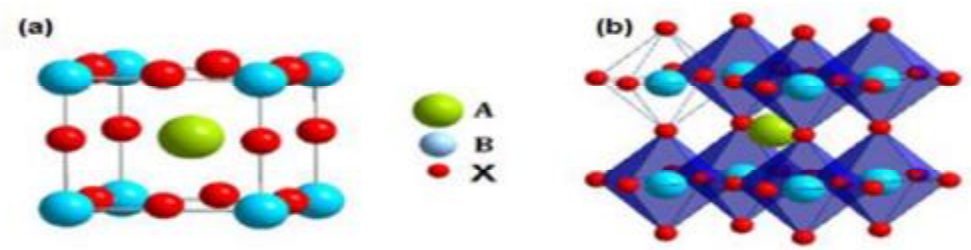
X: هي ذرة أكسيجين في حالة الاكاسيد ولاكنها قد تكون عبارة عن هالوجين أو نيتروجين في حالات أخرى [4].

المعادلة الكيميائية للتفاعل هي كالتالي:

$$RbO+NbO_2 \rightarrow RbNbO_3$$

I-2 :البنية البلورية لمركبات البيروفسكايت:

بنية مركبات البيروفسكايت المثالية عبارة عن مكعب بسيط، يتبلور في المجموعة الفضائية $Pm\bar{3}m$ رقم (221)، البيروفسكايت ABO_3 يتم وصفه بشبكة مكونة من تسلسل ثلاثي الأبعاد من ثماني السطوح المنتظم (BO_6) المرتبطة ببعضها البعض عن طريق ربط ذرة الأكسجين O .وفي الأخير فالشكل البلوري للبيروفسكايت (ABO_3) يحتوي على 5 ذرات. **الشكل (I-1)**[1]



الشكل(I-1): يمثل البنية المثالية للبيروفسكيت ABO_3وتمثل شبكة ثماني الوجوه (BO_6).

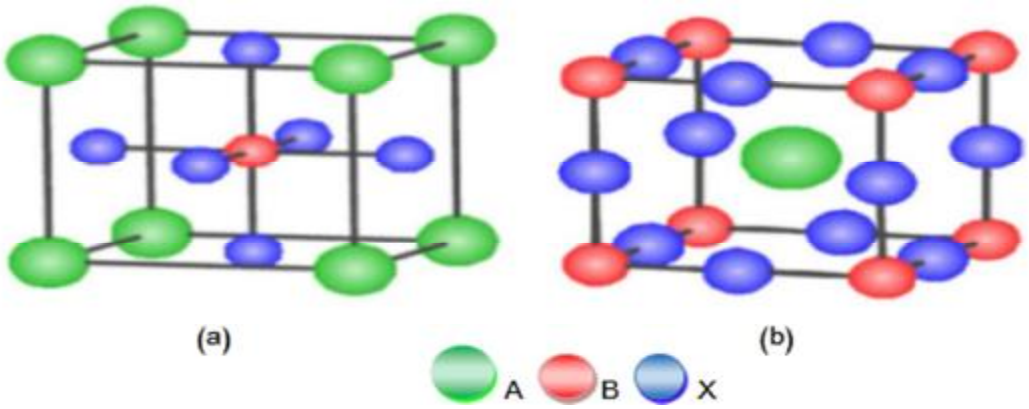
حيث أن:

- الكاتيونA محاط ب 12 ذرات من الأنيونX .
- الكاتيونB محاط ب 6 ذرات من الأنيون X .
- الأنيونX محاط ب 4 ذرات من الكاتيونA و ذرتين من الكاتيون B.

-هنالك طريقتين لوصف بنية البيروفسكايت :

1- تموضع الذرات A يكون في الأصل (0،0،0) أما الذرات B فتكون متموضعة في وسط المكعب (2/1، 2/1، 2/1) والذرات X في منتصف كل وجه (2/1، 2/0،1) كما هو موضح في **الشكل (I-2-a).**[3]

2- تحريك الأصل بواسطة شعاع (2/1، 2/1، 2/1) بحيث تصبح A تشغل الموضع (2/1، 2/1، 2/1) و B تشغل الموضع (0 ، 0، 0) و X تشغل الموضع (2/1، 0، 0) في منتصف كل ضلع كما هو موضح في **الشكل (I-2-b).**[3]



الشكل (I-2): بنية البيروفسكايت (a) ذرات Aتقع في الأصل (0,0,0)

(b) ذرات B تقع في الأصل (0,0,0)

هنالك نوعين من البيروفسكايت :[2]

البيروفسكايت البسيط ABO_3: هي البيروفسكايت التي يكون فيها الموقع A أو B يشغلها عنصر كيميائي واحد مثل : $CaTiO_3$، $PbTiO_3$، $RbNbO_3$.

البيروفسكايت المعقد : يجيب أن يكون الموقع A و B تشغلهما نوعين من الذرات المختلفة ويمكن أن يكون توزيع الكاتيونات إما عشوائيا، أو مرتبا، أو جزئيان أو كليا.مثل: $Na_xB_yTiO_3$، $Mg_{0.33}Nb_{0.66}O_3$

I-3 : تصنيف مركبات البيروفسكايت :

تصنف مركبات البيروفسكايت إلى نوعين عائلة الهالوجينات وعائلة الاكاسيد ويمكن التصنيف على حساب الأنيونx

عائلة الهالوجينات:وتتمثل في المجموعة السابعة من الجدول الدوري الفلور(F) والكلور (Cl) والبروم (Br) واليود (I) ذات التكافؤ (-1) وتتحد مع المعدن لتشكل هاليدات [5]. واعتمادا على العنصر الذي يحتل الموقع A للبيروفسكايت الهلوجين هناك نوعان :

- بيروفسكايت الهلوجين غير عضوية: بحيث الكاتيون A يمثل معدن.
- بيروفسكايت المهجن عضوي غير عضوي:استبدال A الغير عضوي بجزء عضوي $(R\text{-}NH_3)$ [4].

عائلة الاكاسيد: تتمثل الصيغة الكيمائية للاكاسيد ب (ABO_3)، من أجل تشكيل بنية أكسيد بيروفسكايت يجب تعويض تكافؤ الأكسجين الثنائي (-6) الذي لايتغير ويبقى ثابت بمجموع الكاتيون A و B الذي يكون مساويا (+6) ومنه فإن شحنة المركب معدومة مثال : $(A^{1+}B^{5+}O^{2-}_3)$، $(A^{2+}B^{4+}O^{2-}_3)$ ، $(A^{3+}B^{3+}O^{2-}_3)$.[1]

I-4 : التطبيقات التكنولوجية لمركبات البيروفسكايت :

تلعب البيروفسكايت دورا مهما في الإلكترونيات الحديثة و الصناعات التكنولوجية حيث تم استخدامها في أفران الميكروويف [6] والمكثفات والذاكرات ولها القدرة على التوصيل في درجات الحرارة العالية نسبيا [9] وكذا تحويل الضغط الميكانيكي أو الحرارة إلى كهرباء وكذلك مقاييس الضغط والإلكترونيات عالية السرعة [2].أما بالنسبة للبيروفسكايت من نوع الكالسيونين متعدد الكريستالات مثل $(CaZrS_3)$ فإنه مفيدا جدا لتحويل الطاقة الشمسية رغم الاهتمام القليل بهذا النوع وهذا نتيجة نشر عدد قليل من البيانات المحدودة حول خصائصها المادية [8،7]. واستخدمت كذلك في السيراميك الشفاف وخلايا الوقود والخلايا الكهروضوئية [2].

ومن خلال هذه المذكرة، قمنا باختيار مركب أكسجين روبيديوم نيوبات $(RbNbO_3)$ من عائلة الاكاسيد وهو مركب حديث الدراسة .

قائمة مراجع الفصل الأول:

[1]: D.Chenine, Etude Ab-initio des Propriétés structurales, optoélectroniques, thermodynamiques et magnétiques des pérovskites, thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibnbadis. Mostaganem, 2019.

[2]: L. Djoudi, Synthèse et propriétés d'oxydes mixtes à base de Lanthane, Aluminium et Nickel, thèse de doctorat, Université Mohamed Khider. Biskra, 2016

[3]: F. Boumala, Elaboration et étude de l'effet de température du dernier frittage sur la structure et la microstructure du composé **Lao.7Sm0.05Ca0.05Ba0.2MnO3**, Mémoire de Master, Université M.S.B. Jijel, 2019.

[4]: M.K.Jemli, Synthése et auto-assemblage des molécules de pérovskites pour la photonique et le marquage, thèse de doctorat, Université Paris-Saclay.Paris, 2016.

[5]: M. Houari, Etude des propriétés Structurales, Optoélectroniques et Thermodynamiques des matériaux Pérovskites et Doubles Pérovskites à base d'halogènes, thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibnbadis. Mostaganem, 2019.

[6]: G. Demazeau, J. Développements Technologiques et Scientifiques, 12 (2009) 933.

[7]: J. A. Brehm, J. W. Bennett, M. R. Schoenberg, I. Rappe, A. M.Grinberg, J. Chem. Phys. 140 (2014) 224703.

[8]: A. Nijamudheen, A. V. Akimov, J. Phys. Chem. Lett. 9 (2018) 248−257.

[9]: S. Gariglio et J.M. Triscone, Compte Rendu Physique, 59 (2011)1

نظرية دالية الكثافة DFT

II-1: مقدمة:

في هذا الفصل سوف نتعرف على نظرية دالية الكثافة (DFT)التي تشكل أداة قوية لحساب الخصائص البنيوية و الضوئية و الالكترونية للمادة. وتعتمد على حل معادلة شرودينغر:

II-2: [illegible]

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

حيث:

H :الهاملتون

E : الطاقة الكلية للنظام

ψ : دالة الموجة للنظام

الهاملتون الكلي : يكون مؤلف من طاقة حركية لكل الجسيمات وطاقة التفاعل فيما بينها . وفي غياب الحقل الخارجي تصبح بالشكل :

$$H_{tot}= T_e+T_n+V_{e\text{-}n}+V_{n\text{-}n}+V_{e\text{-}e} \qquad (2\text{-II})$$

حيثT_e: الطاقة الحركية للإلكترونات.

$$T_e =\sum_{i=1}\frac{p_i^2}{2mi} = \sum\frac{-\hbar^2}{2mi}\left(\nabla_i^2\right)$$

T_n: الطاقة الحركية الكلية للأنوية.

$$T_n=\sum_{\alpha}\frac{p_\alpha^2}{2M\alpha} = \sum\frac{-\hbar^2}{2M\alpha}\left(\nabla_\alpha^2\right)$$

$V_{e\text{-}e}$: طاقة التفاعل الإلكترون – الإلكترون.

$$V_{e\text{-}e}= \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{i\neq j}\frac{1}{2}\left(\frac{e^2}{\left|\overrightarrow{r_i}-\overrightarrow{r_j}\right|}\right)$$

$V_{n\text{-}n}$: طاقة التفاعل داخل نواة –نواة.

$$V_{n\text{-}n} =\frac{1}{2}\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{\alpha\neq\beta}\frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{\left|\overrightarrow{R_\alpha}-\overrightarrow{R_\beta}\right|}$$

V_{e-n} : طاقة التفاعل إلكترون – نواة

$$V_{e-n} = -\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\sum_{i,\alpha}\frac{e^2 Z_\alpha}{|\overrightarrow{r_i}-\overrightarrow{r_\alpha}|}$$

حيث:

e : شحنة الإلكترون ، m: كتلة الإلكترون.

M: كتلة النواة ، $z_\alpha e$,: شحنة النواة.

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

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

$|r_i - r_\beta|$: المسافة بين النواة α و الإلكترون i

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

المعاملات i و j خاصة بالإلكترونات .المعاملات α, β خاصة بالانوية.

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

في حالة السكون معادلة شرودينغر مستقلة عن الزمن.

$$H\psi(r, R) = E\psi(r, R) \qquad (3\text{-II})$$

حيث تصبح معادلة شرودينغر كالتالي :

$$[T_e + T_n + V_{e-e} + V_{n-n} + V_{n-e}]\psi = E\psi$$

تمثل ψ دالة الموجة وتتعلق بكل الجسيمات (إلكترون + أنوية)

E : تمثل القيم الذاتية الموافقة

من معادلة شرودينغر ل N ذرة تحتوي على $3(Z+1)N$. لما $Z=14$ نجد في 1 $سم^3$ وجد 2.10^{24} مجهول تقريبا، ومنه فإن لهذه المعادلة عدد كبير من المجاهيل التي لايمكن حلها ولهذا اقترحت عدة تقريبات نذكر منها [1].

II-2-1: التقريب الأديابتيكي بورن – أوبنها يمر(Born –Oppenheimer) :

من أجل تبسيط حل المعادلة نستعمل تقريب بورن –أوبنهايمر الذي يعتمد على فصل حركة الإلكترونات عن الأنوية، والذي يأخذ بعين الاعتبار الاختلاف الكبير بين كتلة الإلكترون كتلة الأنوية حيث آن كتلة الإلكترون أقل بكثير من كتلة النواة وسرعة الإلكترون أكبر بكثير من سرعة النواة [2] وبهذا يتم إهمال الطاقة الحركية للنواة ونعتبرها ساكنة أمام الإلكترون.و يأخذ التفاعل فيما بينهما بثابت أي: $T_n=0$, V_{n-n} = cte

حيث يصبح الهاملتونيان كالتالي :

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

$$H_e = T_e+ V_{e-e} +V_{e-n} \qquad (5\text{-II})$$

H_e: هاملتونيان الإلكترونات

إذن معادلة شرودينغر تصبح كالتالي:

$$H_e\psi_e (r, R) = [T_e +V_{e-e}+V_{e-n}] \psi_e (r, R) \qquad (6\text{-II})$$

هذه المعادلة لايمكن حلها بالطريقة الرياضية المعروفة نستخدم تقريب أخر يسمى تقريب هارتري – فوك.

II-2-2: تقريب هارتري(Hartree):

يعتمد تقريب هارتري [3] على نموذج الإلكترون الحر. كل إلكترون يتحرك منفردا في الحقل المتوسط المتولد عن الأنوية وباقي الالكترونات الأخرى والهدف من هذا التقريب هو التقليل من مشكلة العدد الكبير للإلكترونات إلى مشكلة إلكترون واحد. أي يكتب الهاملتونيان من الشكل :

$$H = \sum_i H_i \qquad (7\text{-II})$$

ونكتب دالة الموجة الكلية كجداء دوال الحالة لكل إلكترون على الشكل:

$$\psi(\vec{r}) =\prod_{i=1}^{N} \psi_i (\vec{r_i}) \qquad (8\text{-II})$$

والطاقة الكلية للجملة كمجموعة الطاقة الموافقة لكل الحالات الإلكترونية :

$$E=\sum_{i=1}^{N} E_i \qquad (9\text{-II})$$

ومنه تصبح معادلة شرودينغر للإلكترونات كالتالي:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2 + V_{ext}(\vec{r_i}) + V_H(\vec{r})\right]\psi_i(\vec{r}) = E\psi_i(\vec{r}) \qquad (10\text{-II})$$

1. الطاقة الكامنة للإلكترون في حقل الأنوية:

$$V_{ext}(\vec{r_i}) = \sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi|r_i^{\rightarrow} - R_k^0|} \qquad (11\text{-II})$$

R_k^0 يمثل موضع الأنوية

2. الكمون الفعال أو كمون هارتري:

$$V_H(\vec{r_i}) = -\frac{1}{2}\sum_j \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\vec{r_i} - \vec{r_j}|} \qquad (12\text{-II})$$

II-3-2: تقريب هارتري فوك(Hartree – Fock) :

أضاف فوك لمسة جديدة لتقريب هارتري حيث أظهر أن تقريب هارتري لايحترم مبدأ الاستبعاد لباولي [4]. وقام بإدخال مبدأ السبين لنطام الإلكترونات [5]، أي أنه يوجد N! احتمال لوضع N إلكترون على N موضع $(\overrightarrow{r_1}, \overrightarrow{r_2} \dots\dots\dots\dots \overrightarrow{r_N})$ ويتم استبدال دالة الموجة الكلية بمحدد سلايتر.

$$\psi = \psi(\overrightarrow{r_1}, \overrightarrow{r_2} \dots\dots\dots\dots \overrightarrow{r_N}) \qquad (13\text{-II})$$

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}}\begin{vmatrix} \psi_1(r_1^{\rightarrow}) & \psi_1(r_2^{\rightarrow}) \dots\dots & \psi_1(r_n^{\rightarrow}) \\ \psi_2(r_1^{\rightarrow}) & \psi_2(r_2^{\rightarrow}) \dots\dots & \psi_2(r_n^{\rightarrow}) \\ \psi_N(r_1^{\rightarrow}) & \psi_1(r_2^{\rightarrow}) \dots\dots & \psi_N(r_n^{\rightarrow}) \end{vmatrix}$$

$\frac{1}{\sqrt{N!}}$ حيث يسمى بثابت التعامد

وحتى هذا التقريب أقل دقة في حساب الخصائص الفيزيائية للجسم الصلب ولم يستطيع تسهيل حلول معادلة شرودينغر فهو يستخدم في نطاق واسع في كيمياء الكم لدراسة الذرات والجزيئات.ومن هنا انطلق دور نظرية دالية الكثافة (DFT).

II-3:نظرية دالية الكثافة (DFT):

نظرية دالية الكثافة هي من بين الطرق المستخدمة على نطاق واسع في فيزياء المواد، حيث انه من اجل حساب بنية عصابات الطاقة يجب اختيار شكل الكمون ودالة الموجة. وذلك لحساب الطاقة الكلية للنظام E، والهدف هو التقليل من عدد المتغيرات التي تدخل في الحساب أي انه يمكن التعبير عن الطاقة الكلية للنظام E بواسطة الكثافة الإلكترونية $\rho(r)$ والتي تكون كدالة للإحداثيات (x, y, z).

$$E=E_{(\rho)} \qquad (14\text{-II})$$

II-3-1: نظرية توماس – فارمي (Thomes-Fermi):

صاغ كل من توماس- فارمي عام 1927 الطاقة الكلية لغاز الإلكترونات اللامتجانسة كدالة لكثافة الإلكترونات المعروفة لغاز متجانس [6،7].وذلك بإجراء عدة تقسيمات عنصرية على منطقة بريليوين، حيث أنه عند أخر تقسيم تعتبر الكثافة الإلكترونية ثابتة في كل منطقة من مناطق بريليوين المقسمة .

إذن تكتب الطاقة الكلية للنظام E على الشكل:

$$E=\int \varepsilon_i[\rho(r)]dr \qquad (15\text{-II})$$

تعطى كثافة غاز متجانس :

$$\rho=\frac{1}{3\pi^2}\left(\frac{2m_e}{h^2}\right)^{\frac{2}{3}} E_f^{\frac{3}{2}} \qquad (16\text{-II})$$

الطاقة الحركية للغاز المتجانس :

$$T=\frac{3}{5}\rho E_f \qquad (17\text{-II})$$

من المعادلتين (16-II) (17-II) نجد:

$$E_f = \frac{\rho^{\frac{3}{2}}}{\frac{2m_e}{h^2}}\left(3\pi^2\right)^{\frac{2}{3}};\ T=\frac{3}{5}\frac{h^2}{2m_e}(3\pi^2)^{2/3}\rho^{5/3} \qquad (18\text{-II})$$

الطاقة الحركية لتوماس – فارمي هي:

$$T_{Tf} = \int T dr \Rightarrow T_f=\frac{3}{5}\frac{h^2}{2m_e}(3\pi^2)\int \rho^{3/5}dr \qquad (19\text{-II})$$

نظرية توماس -فارمي هي تقريب موضعي لكثافة الإلكترونات لايأخذ بعين الاعتبار ارتباط الإلكترونات.

إذن الطاقة الكلية لنظام الإلكترونات في تقريب توماس_فارمي هي كالتالي :

$$E_{TF} = \frac{3}{5}\frac{h^2}{2m_e}(3\pi^2)^{2/3}\int \rho^{5/3}dr + \int V(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2}\int \frac{\rho(r)\rho(\acute{r})}{|r-\acute{r}|}drd\acute{r} \qquad (20\text{-II})$$

كما أجريت بعض التحسينات لهذه النظرية:

- فعل التبادل المقترح من ديراك:

$$E_{TFD} = E_{TF} - C_x\int \rho^{\frac{4}{3}}dr \qquad (21\text{-II})$$

- فعل الارتباط المقترح من طرف فينغر:

$$E_c[\rho] = -\frac{0.056\rho^{4/3}}{0.079+\rho^{1/3}} \qquad (22\text{-II})$$

لنذكر أن تقريب توماس فارمي هو تقريب موضعي لكثافة الإلكترونات.

II-2-3: نظرية هوهنبارغ- كوهن (Hohenberg_Khon):

تعتمد نظرية دالية الكثافة على النظريتين المطروحتين من قبل هوهنبارغ_كوهن[8].

- النظرية الأولى:

الطاقة الكلية لنظام الإلكترونات المتفاعلة في الكمون الخارجي$V_{ext}(r)$(كمون الأنوية) هو دالية وحيدة لكثافة الإلكترونات $\rho(r)$ أي:

$$E=E(\rho) \qquad (23\text{-II})$$

$$E(\rho) = F(\rho) + \int V_{ext}\,\rho(r)d_r \qquad (24-II)$$

حيث:

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

$$F(\rho) = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \qquad (25-II)$$

$T(\rho)$:الطاقة الحركية.

- النظرية الثانية:

تنص هذه النظرية على أن الكثافة التي تعطي الحد الأدنى هي كثافة الحالة الأساسية للجسيمات بالضبط، وكل الخصائص الأساسية هي دالية لكثافة الإلكترونات كالتالي:

$$E(\rho_0) = MinE(\rho) \qquad (26\text{-II})$$

بحيث يتم التعبير عن دالية الطاقة ب:

$$E(\rho)= \langle\psi|H|\psi\rangle \qquad (27\text{-II})$$

بحيث :

$$F_{H,K}(\rho) = \langle\psi|T + U|\psi\rangle \qquad (28\text{-II})$$

T,U كمون تفاعل والطاقة الحركية للإلكترونات على التوالي

باستخدام تقريب هارتري نجد:

$$F_{H,K}(\rho) = \frac{1}{2}\iint 2\frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|}drdr'+G(\rho) \qquad (29\text{-II})$$

$$=F_{H,K}(\rho) + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr$$

حيث: $G(\rho)$ تمثل الطاقة الحركية للإلكترونات زائد الفرق بين طاقة التفاعل الحقيقية وطاقة تفاعل هارتري ،كما اثبت هوهنبارغ_ كوهن أن كثافة الحالة الأساسية هي كثافة الحد الأدنى F_{HK}.

II-3-3: معادلة كوهن-شام (Kohn_Sham):

كثافة الإلكترونات هي مجموع كثافة الجسيمات و للحصول على طاقة الحالة الأساسية نستخدم مبدأ التغاير [9] تعطى كثافة احتمال تواجد الشحنة ب:

$$\rho(r) = \sum \psi_i^*(r)\psi_i(r) \qquad (30\text{-II})$$

دالية الطاقة الكلية للإلكترونات $E_e(\rho)$و $E_{H,F}(\rho)$ طاقة هارتري_فوك :

$$E_e = T + V \qquad (31\text{-II})$$

$$E_{H,F} = T_0 + (V_H + V_x) \qquad (32\text{-II})$$

حيث:

T الطاقة الحركية للجسيمات في حالة التفاعل. Vكمون التفاعل إلكترون – إلكترون.

V_H كمون هارتري, T_0 الطاقة الحركية للإلكترونات الحرة.

V_x كمون تبادل الإلكترونات والذي يعرف ب$V_x = V + V_H$

V_cكمون ارتباط الإلكترونات والذي يعرف ب: $V_c = T + T_0$

إذن الدالية $F_{H,K}$ كالتالي:

$$F_{H,K} = T + V + T_0 - T_0 \qquad (33\text{-II})$$

$$= T_0 + V_H + (V_x + V_c)$$

$V_{xc} = V_x + V_c$هو كمون تبادل _ارتباط

أي دالية الطاقة الكلية هي:

$$E(\rho) = T_0(\rho) + V_H + V_{xc} + V_{ext} \qquad (34\text{-II})$$

معادلة كوهن_شام:

$$\left(T + V_{ei}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r)\right)\varphi_i(r) = \varepsilon_i(r)\varphi_i(r) \qquad (35\text{-II})$$

II-3-4: حلول معادلة كوهن_شام (kohn_Sham):

يتم حل معادلة كوهن_شام بشكل متكرر باستخدام حلقة تكرارية موضحة في **الشكل(II-1)**.

حيث تعتمد حلول هذه المعادلة على مختلف طرق حساب بنية عصابات الطاقة مبدئيا على (DFT) وتترتب حسب استخدامها للكثافة، كمون ومدارات كوهن_شام[10].

من بين الطرق التي تم استخدامها طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكاملFP-LAPW التي تعتمد على مدارات كوهن_شام.

وبالتالي دالة الموجة الأساسية هي:

$$\psi_i(r) = \sum C_{i\alpha}\,\varphi_\alpha(r) \qquad (36\text{-II})$$

بحيث: $C_{i\alpha}$ معاملات لنشر لدالة الموجة.$\varphi_\alpha(r)$ المعادلة الأساسية.

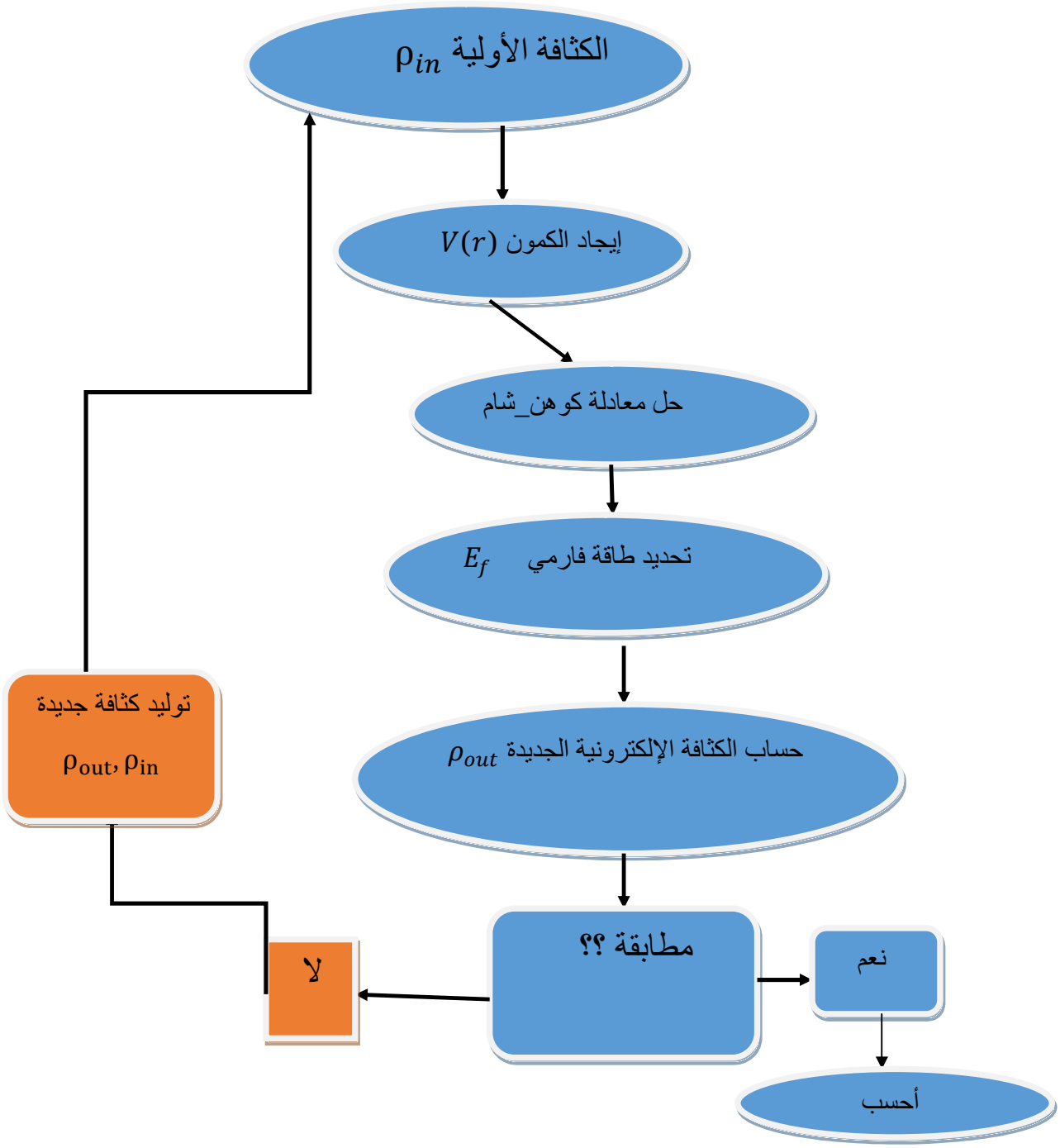
وحل هذه المعادلات الأساسية و المعاملات تحسب باستخدام الحلاقات التكرارية بحيث تكون الطاقة الكلية في القيمة الدنيا.

وحل معادلة كوهن_شام تعطى:

$$(H - \varepsilon_i O)C_i = 0 \qquad (37\text{-II})$$

H:هاملتونيان كوهن_شام.

O: مصفوفة التغطية.



(1-II)يمثل: مخطط حلول معادلة كوهن_شام.

II-4: دالة تبادل- ارتباط :

II-4-1:تقريب كثافة الموضع LDA:

تقريب كثافة الموضع هو تقريب لنظام الإلكترونات اللامتجانسة باعتباره موضعيا متجانس [11]،
بحيث تعطى طاقة تبادل_ارتباط في هذا التقريب ب:

$$E_{xc}^{LSDA}(\rho) = \int \rho(r)\varepsilon_{xc}\big(\rho(r)\big)dr^3 \qquad (38\text{-II})$$

وباستخدام مبدأ سبين تكتب طاقة التبادل_ارتباط ب:

$$E_{xc}^{LSDA}(\rho\uparrow,\rho\downarrow) = \int \rho(r)\varepsilon_{xc}\big(\rho\uparrow(r),\rho\downarrow(r)\big)dr^3 \qquad (39\text{-II})$$

مع العلم أن طاقة تبادل_ارتباط على قسمين.

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \qquad (40\text{-II})$$

طاقة التبادل هي: $\varepsilon_x = \frac{-0.4582}{r_s}$

وذلك باستخدام الوحدات الذرية $\rho = \left(4\pi\ {}^{3}/_{3}\right)^{-1}$

طاقة الارتباط هي: $\varepsilon_c = \frac{-0.44}{r_s+7.8}$

ولحساب كثافة الإلكترونات يتم الجمع على كل المدارات المشغولة أي:

$$\rho(r) = \sum \psi_i^*(r)\psi_i(r) \qquad (41\text{-II})$$

II-4-2: تقريب التدرج المعمم GGA :

تقريب التدرج المعمم (GGA)هوتصحيح لتقريب الكثافة الموضعية (LDA) المستخدم حاليا أخذت بعين الاعتبار تغير كثافة الالكترونات $\rho(r)$ عبر التدرج$\nabla\rho(r)$

أي أن النتيجة المتحصل عليها نعيد ترجمتها كسلسلة لمنشور تايلور في تقريب التدرج المعمم LSDA[12،13]

ومنه طاقة تبادل_ارتباط في التدرج المعمم كالأتي:

$$E_x^{GGA}\left(\rho\uparrow(r),\rho\downarrow(r)\right) = \int f(\rho\uparrow,\rho\downarrow,\nabla\rho\uparrow,\nabla\rho\downarrow)dr^3 \qquad (42\text{-II})$$

$\nabla\rho(r)$: تدرج الكثافة الالكترونية.

f عامل تحسين يعتمد أساسا على GGA المستعملة.

3-4-II: تقريب GGA-EV:

من المعلوم كل من التقريبيين GGA وLDA يقللان من فجوات الطاقة.أي أن قيمة المانع الطاقي أقل من القيمة التجريبية.

بحيث تم تحسين تقريب التدرج المعمم من قبل أونقل و فوسكو Engel and Vosko [14] والهدف هو الحصول على خصائص الإلكترونات جيدة بالمقارنة بالقيم التجريبية.

4-4-II: تقريب mBj:

تقريب كل من Trans و Blaha [15] هو نسخة معدلة من تقريب Becke و Johnson سنة 2006 حيث أثبت هذا الأخير فعاليته مقارنة بطرق الأكثر استخداما مثل LDA و GGA.حيث قام Trans و Blaha في مقالهم المنشور في 3 يونيو 2009 النسخة المعدلة لتقريب Becke و Johnson بالصيغة التالية :

$$V_{X,\sigma}^{mBJ} = CV_{X,\sigma}^{BR}(r) + (3c-2)\frac{1}{\pi}\sqrt{\frac{5}{12}}\sqrt{\frac{2t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \qquad (43-II)$$

حيث:

كثافة الالكترونات $\rho_\sigma(r) = \sum_{i=1}^{N_\sigma}\left|\psi_{i,\sigma}\right|^2$

كثافة الطاقة الحركية $_\sigma(r) = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{N_\sigma}\left|\psi_{i,\sigma}^*\nabla\psi_{i,\sigma}\right|^2$

$V_{X,\sigma}^{mBJ}$ الكمون ل Becke-Roussel

إذا اخترنا c=1 لدالية Becke و Johnson [16] هذا الثابت المختار يتعلق خطيا مع الجذر ألتربيعي المتوسط ل $\frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho(r)}$

الشرح المقترح ل c كالتالي : (44-II)

$$C = \alpha + \beta \left(\left(\frac{1}{Vcell} \int \frac{|\nabla \rho(\acute{r})|}{\rho(\acute{r})} d^3\acute{r} \right) \right)^{1/2}$$

α, β ثوابت و V_{cell} حجم الخلية العنصرية للنظام.

قائمة مراجع الفصل الثاني:

[1] بري السعدي، مساهمة في دراسة الخصائص الفيزيائية ل X2Gdln(X=Au, Ag, Cu) ، أطروحة شهادة دكتوراء في العلوم، جامعة سطيف (2003)

[2] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys.87 (1927) 457.

[3]D.R.Hartree, Proc.combridge philos. Soc.24 (1928) 89.

[4]W.Pauli Jr., Z.Physik, 1925, 31,765.

[5]V. Fock, Z. Physik, 61 (1930) 126.

[6] E. Fermi. Z. Phys 48, 73 (1928).

[7] L.H. Thomas. Proc. Cambridge Philos. Soc 23,542 (1928).

[8]P.Kohenberg and W. Kohn, Phys. Rev.136 (1964) B864.

[9]L.J.Sham, W.Kohn, Phys. Rev 145 (1966) 561.

[10] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods : a step-by step introduction Belguim August 6 (2004).

[11] J.P. Perdew, W. Wang, Phys. Rev. B45 (13) (1992) 244;P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B .Tricky, Chem. Phys. Lett. (1990) 399.

[12] Z. Wu, R.E. Cohen, Phys. Rev. B73 (2006)235116.

[13] J.P. Perdew, S .Burke and M.Ernzerhof, Phys. Rev. Let. 77(1996) 3865.

[14] E. Engel, S.H. Vosko, Phys. B47 (1993) 13164.

[15] F. Trans et P.Blaha, Phys Rev .Lett 102 (2009) 226401

[16] A. D. Becke and E. R. Johnson, J. Chem. Phys.124,221101 (2006).

طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP_LAPW

III-1: مقدمة :

تم تطوير طريقة الموجة المستوية (APW) في عام 1937 بواسطة سلاتر [1] . حيث قام أندرسون [2] بعدة تعديلات لتسمى بطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل FP_LAPW وتعتمد طريقة APW على تقريب Muffin _tin لكتابة الكمون البلوري والمسمى كمون خلية النحل.

وحسب ماقدم سلاتر لهذا التقريب فإن الكمون يكون متناظرا كرويا داخل الكرات $[U(\vec{r})\ r_s]$

ويكون الكمون ثابت بالخارج.$[U(\vec{r}) = U_0]$

ومن أجل تبسيطها نختار الطاقة المحسوبة $[U_0 = 0]$ ويصبح الكمون على الشكل التالي:

$$U(r) = \begin{cases} U(r) & r \leq r_0 \\ 0 & r > r_0 \end{cases} \qquad (1 - III)$$

بحيث: $r = |\vec{r}|$

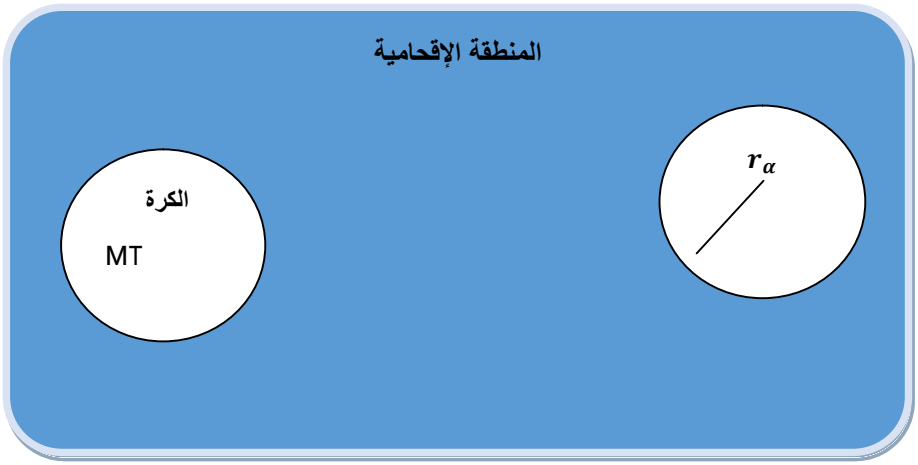
سنتطرق أولا للتحدث عن طريقة APW قبل البدأ في طريقة LAPW التي هي التحسين الذي وضعه سلاتر لل APW.

III-2 : طريقة الأمواج المستوية المتزايدة (APW):

ناقش سلاتر طريقة الموجة المستوية المتزايدةAPW في عام 1937م [3]،ومن اجل كتابة دالة الموجة للإلكترونات أخذ سلاتر شكل دالة الإلكترونات الخاصة بكمون M.T أو كمون خلية النحل.كما يوضح الشكل **III-1** و الشكل **III-2.**

.بحيث تم الفصل الفضاء إلى منطقتين:

- **ü** المنطقة الأولى: تشمل M.T كل الأنوية و الإلكترونات شديدة الارتباط بها ويكون داخل الكرة.
- **ü** المنطقة الثانية: وتشمل الإلكترونات ضعيفة الارتباط بالانوية وتتمثل في المنطقة الإقحامية التي تحيط بالكرات.



الشكل (III-1): شكل كمون M.T.

حيث: r_α يمثل نصف قطر M.T

والذي يعطى بالعلاقة:

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > r_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm}(r) U_l(r) Y_{lm}(r) & r < r_\alpha \end{cases} \qquad (2-III)$$

Ω :تمثل حجم الخلية الموحدة

Y_{lm}: الدالة الهرمونية (التوافقية) الكروية

C_G: معاملات النشر

وحلول معادلة شرودينغر تكون:

- حلول شعاعيه داخل الكرة M.T.
- موجة مستوية في المنطقة الإقحامية.

في حين $U_l(r)$ هي الحلول المنتظمة لمعادلة شرودينغر للجزء الشعاعي الذي يكتب:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} RU_l(r) = 0 \qquad (3-III)$$

$V(r)$يمثل الجزء الخاص بالكمون الكروي. E_l:تمثل الطاقة الخطية.

في حين أن الدالة الشعاعية المعرفة في العلاقة (3-III) تكون معامدة لكل الحالات الذاتية القلبية تنتهي شروط التعامد عند حدود الكرة M.T من أجل الدوال الشعاعية U_1 و U_2 الموافقة للقيم الذاتية E_1و E_2 وتصبح معادلة شرودينغر كالتالي:

$$(E_1 - E_2)rU_1U_2 = U_2\frac{d^2rU_1}{d^2r} - U_1\frac{d^2U_2}{d^2r} \qquad (4-III)$$

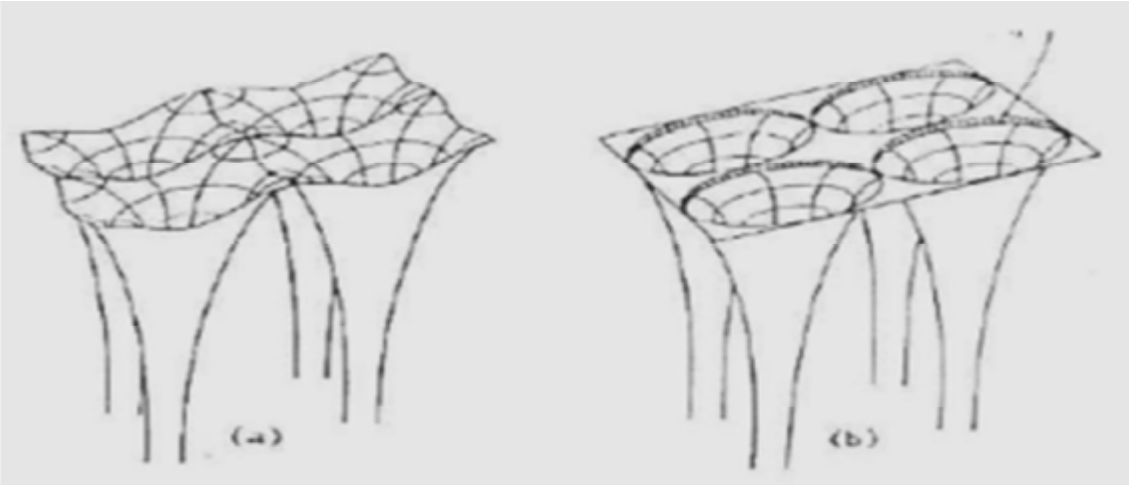
ولضمان استمرارية الدالة $\phi(R)$ على سطح الكرة تنشر معاملات A_{lm} بدلالة المعاملات C_G الخاصة بالامواج المستوية في المنطقة الاقحامية ،المعاملات الطاقوية E_l تسمى معاملات التغاير في طريقة APW بعد الحسابات الجبرية نحصل على:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2}U_l(R_l)}\sum_G C_G J_l(|K+g|R_\alpha)Y^*_{lm}(K+G) \qquad (5-III)$$

الدوال الذاتية المعرفة ب: G تصبح متوافقة مع الدوال الشعاعية في كرة M.T وبالتالي نتحصل على دالة أساسية APW_S .

الدوال APW_S هي حلول لمعادلة شرودينغر داخل كرة M.T الموافقة للطاقة E_l أي نتحصلعلى عصابة الطاقة الموافقة للمعامل G.

في طريقة APWظهرت مجموعة من الصعوبات خاصة في الدوال $U_l(r)$ وذلك لان في هذه الحالة نقصان المعاملات A_{lm} قيم $U_\alpha(r_\alpha)$ تكون معدومة على سطح كرة M.T وبالتالي الدوال الشعاعية تكون منفصلة عن دوال الموجة المستوية في المنطقة البينية، ولحل هذا المشكل أدخل كولينغ [4] وأندرسون [2] مجموعة من التغيرات على طريقة الأمواج المستوية المتزايدة APW ترتكز أساسا على تمثيل الدالة الشعاعية $\phi(r)$ خارج كرة M.T بترتيبات خطية $U_l(r)$ مع امتلاكها مشتقات بالنسبة للطاقة $\dot{U}_l(r)$ سميت بطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا FP_LAPW.



الشكل(III-2): يمثل الكمون البلوري لشبكة مربعة ثنائية الأبعاد.

(a)كمون كلي (b) كمونmuffin-tin

III-3:مبدأ طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP_LAPW :

في طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا FP_LAPW الدالة الأساسية داخل كرة M.T تكون على شكل ترتيبات خطية للدالة الشعاعية $U_l(r)Y_{lm}(r)$ وتمتاز باشتقاق $\acute{U}(r)Y_{lm}(r)$ بالنسبة للطاقة.

الدالة U_l تعرف مثل دالة الطريقة APW ،والدالة $\acute{U}(r)Y_{lm}(r)$ تخضع للشرط التالي:

$$\left\{-\frac{d^2}{dr^2}+\frac{l(l+1)}{r^2}+V(r)-E_l\right\}r\acute{U}_{l(r)} = rU_l(r) \qquad (6-III)$$

في حالة اللانسبية الدوال$\acute{U}_l$ وU_l مضمونة الاستمرارية على سطح الكرة M.T أي استمرارية هذه الدوال مع الموجة المستوية في المنطقة البينية (خارج كرة M.T)

إذن دالة الموجة المستوية متزايدة $(LAPW_s)$تصبح دالة أساسية للطريقة FP_LAPW:

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}}\sum_{lm} C_G e^{i(G+K)r} & r < 0 \\ \sum_{lm}\{A_{lm}U_l(r) + B_{lm}\acute{U}_l(r)\}Y_{lm}(r) & r \geq 0 \end{cases} \qquad (7-III)$$

حيث المعاملاتB_{lm}الموافقة للدالة $\acute{U}_l$ لها نفس طبيعة المعاملات A_{lm}.

الدوال $LAPW_s$ تكون الموجة المستوية الوحيدة في المنطقة الإقحامية مثل حالة APW، داخل الكرة.M.T الدوال $LAPW_S$ أفضل من الدوال APW_S باختلاف E_l قليلا عن عصابة الطاقة E

الترتيبات الخطية تنتج أحسن دالة شعاعيه APW_s والدالة U_l يمكن أن تنشر على الدالة المشتقة والطاقة E_l بالشكل:

$$U_l(E + r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l)U_l(E, r) + 0((E - E_l)^2) \quad (8 - III)$$

إذن $0(E - E_l)^2$ يمثل الخطأ الرباعي الطاقوي .

طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP_LAPW تضمن استمرار دالة الموجة على سطح الكرة M.T.

III-5: برنامج Wien2K:

في حساباتنا استخدمنا طريقة الموجة المستوية خطيا المدمجة في برنامج **Wien2K** [5] البرنامج يشمل مجموعة من البرامج الفرعية المنفصلة الشكل **(3-III):**

NN: يحدد هذا البرنامج المسافة بين كل ذرة وجوارها الأقرب كما يساعد في تحديد أقطار الذرات.

LSTRART: يولد هذا البرنامج الكثافة الذرية ويحسب الفرق في طاقة المدرات وبالتالي يحسب بنية عصابات الطاقة.

SYMMETRY: يولد عمليات التناظر في الجملة ويحسب المجموعة النقطية لمواقع الخاصة بالذرات يولد المعامل الأساسي لهرمونية الشبكة وحساب مصفوفة الدوران الموضعي.

KGEN: يولد المكعبات K في منطقة بريليون.

DSTART: يولد الكثافة الأولية لبداية دورات الحساب الذاتي SCF المنتجة من الكثافة الذرية والمولدة من LSTART .

في حين أن دورات الحساب الذاتي SCF محددة في النقاط التالية:

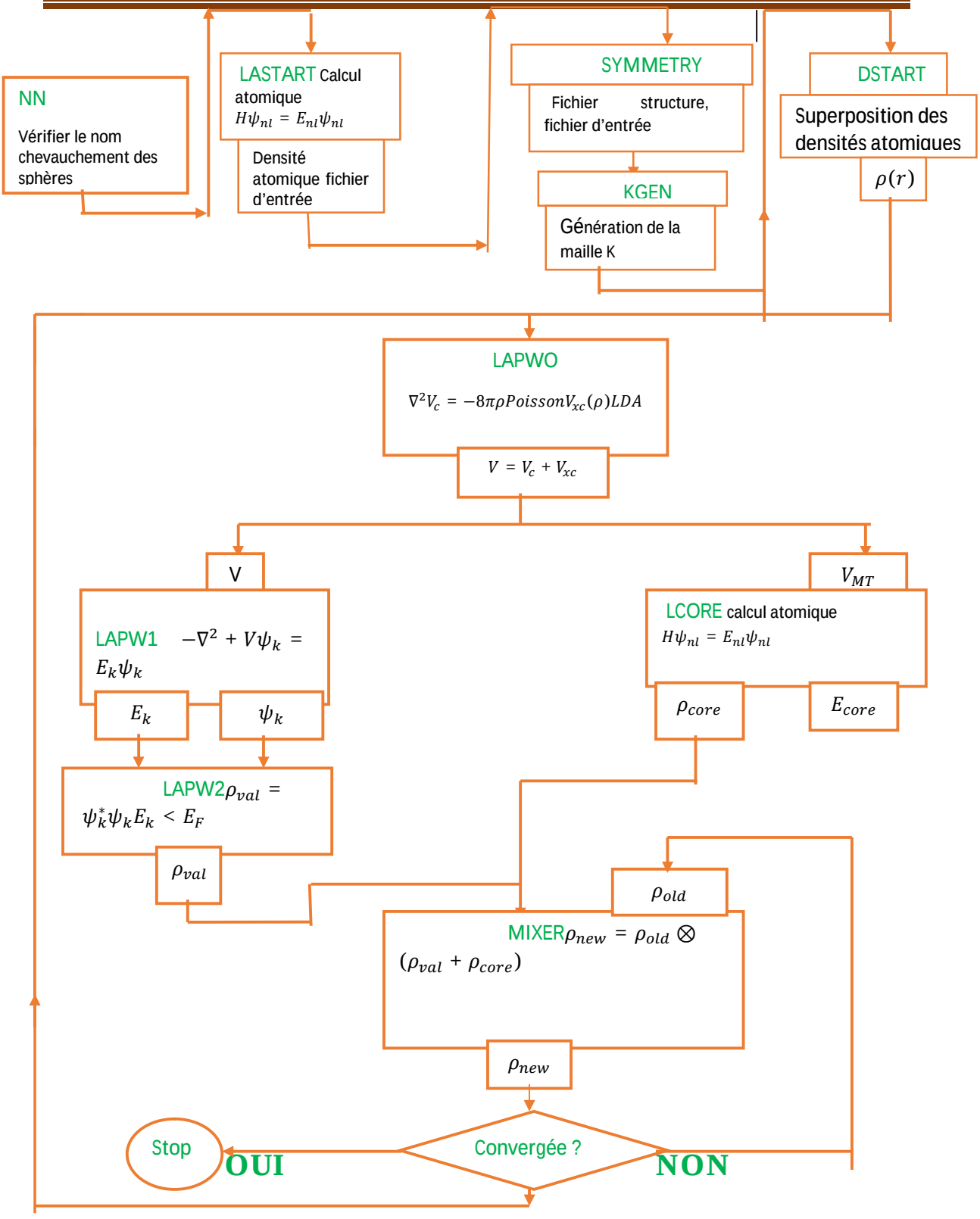
LAPW0: يولد الكمون انطلاقا من الكثافة.

LAPW1: حساب عصابات التكافؤ القيم الذاتية والأشعة الذاتية.

LAPW2: حساب كثافة التكافؤ من الأشعة الذاتية.

LCORE: حساب الحالات القلبية والكثافة.

MIXER: يخلط الكثافة الداخلة والخارجة.



الشكل (III-3): يمثل خوارزمية برنامج **Wien2K**.

قائمة مراجع الفصل الثالث:

[1]: J.C. Slater, Phys. Rev. 51, (1937) 846.

[2]: O.K. Andersen, Phys. Rev. B 12, (1975) 3060.

[3]: J.C. Slater, Advances in Quantum Chemistry 1, (1964) 35.

[4]: D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, (1975) 204.

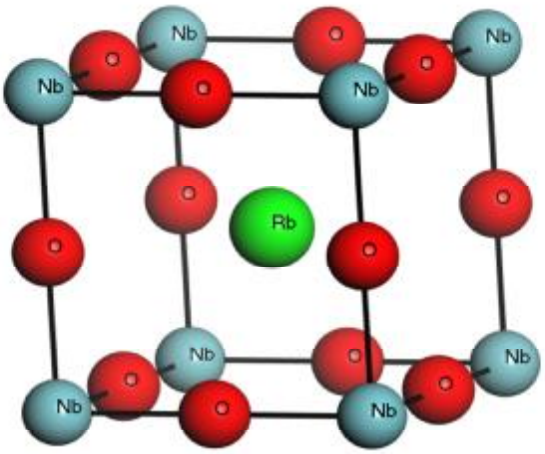
[5]: P. Blaha, K. Schwarz, P. I Sorantin, S. B. Trickey, Compt. Phy. Commun, (WIEN2K c'est le mis ajour du code WIEN).

النتائج والمناقشة

1:IV: مقدمة:

في هذه الرسالة قمنا بدراسة خصائص مركب البيروفسكايت في الطور المكعب وذلك باستخدام طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل FP_LAPW في تقريبات GGA_PBE و GGA_EV و mBj المدمجة في برنامج Wien2k.

يتبلور مركب $RbNbO_3$ في المجموعة الفضائية $Pm\bar{3}m$ رقم (221) حيث تتموضع ذرات الروبيديوم Rb في منتصف المكعب (0,5، 0,5، 0,5) و ذرات نيوبات **Nb** في رؤوس المكعب (0، 0، 0) و وذرات الأكسجين**O** في منتصف كل الأحرف للمكعب (0، 0، 0,5) كما هو موضح في الشكل(IV-1).



الشكل(IV-1): البنية البلورية لمركب $RbNbO_3$

وفي هذا الفصل درسنا الخصائص البنيوية (ثابت الشبكة $a(A^{\circ})$ ، معامل الإنضغاطية B و المشتقة الأولى لمعامل الإنضغاطية B') ، والخصائص الإلكترونية (بنية عصابات الطاقة ، كثافة الحالات الكلية والجزيئية) ,و تأثير الضغط و الحرارة على الخصائص الفيزيائية (البنيوية والالكترونية).

2:IV: تفاصيل الحساب:

لدراسة هذه الخصائص نحتاج إلى المعاملات الحسابية الخاصة ببرنامج Wien2k والتي اختيرت كالتالي:

معامل القطع $R_{MT}K_{max}$

- R_{MT} هو أصغر قيمة لأنصاف أقطار الكرة MT.
- k_{max} قطع الموجة المستوية للدوال الذاتية.
- G_{max} قطع موجة مستوية في كثافة مملوءة.
- l_{max} العزم الزاوي.[1]

Ø K_{Point} النقاط المعتبرة من منطقة بريليون.

نحدد قيم المعاملات الهامة كالتالي:

$$l_{max} = 10 \text{ ، } G_{max} = 12 \text{ ، } K_{Point} = 3000 \text{ ، } R_{MT}K_{max} = 8$$

يعطى التوزيع الالكتروني للعناصر الكيمائية بالشكل التالي:

- بالنسبة لذرات الروبيديوم**Rb** التوزيع الإلكتروني هو:

$$\mathbf{1S^2\ 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6 3d^{10} 4S^2 4P^6 4d^1}$$

- بالنسبة لذرات نيوبات**Nb**التوزيع الإلكتروني هو:

$$\mathbf{1S^2 2S^2 2P^6 3S^2 3P^6 3d^{10} 4S^2 4P^6 4d^5}$$

- بالنسبة لذرات الأكسجين**O**التوزيع الالكتروني هو:

$$\mathbf{1S^2 2S^2 2P^4}$$

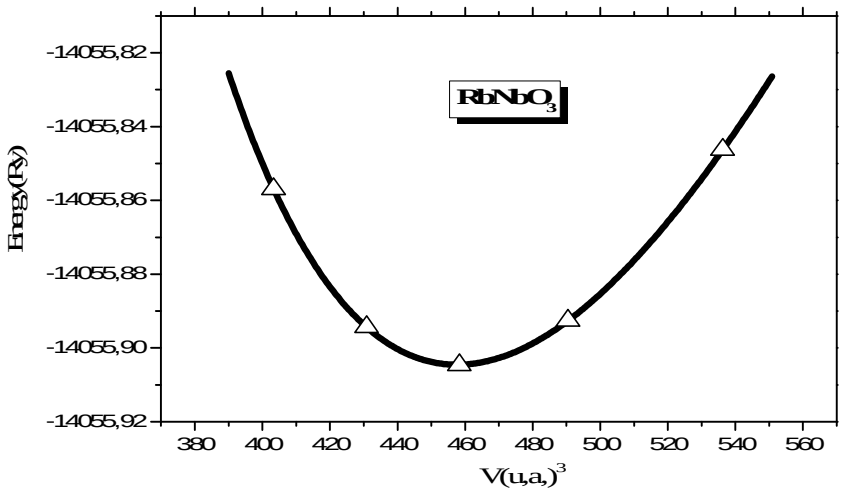
وتم اختيار أنصاف أقطار كرة R_{MT} كالتالي:

الذرة	Rb	Nb	O
$\mathbf{R_{MT}(u\ a)}$	2.5	2.5	1.88

الجدول 1:اختيار أنصاف أقطار كرة R_{MT}

IV:3:الخصائص البنيوية للمركب $RbNbO_3$:

في دراسة الخصائص النظرية لأي مادة نبدأ دائما بالخصائص البنيوية لاستخدامها في حساب الخصائص الفيزيائية (إلكترونية معامل المرونة...الخ). قمنا بحساب حجم الخلايا بدلالة الطاقة حسب الشكل **(IV-2):**



الشكل (IV-2):تغير الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركب $RbNbO_3$.

و تم تحديد حجم الخلية الموافق للحد الأدنى من للطاقةE_0 وكذا حساب معامل الإنضغاطية B والمشتقة الأولى بالنسبة للضغط Ḃ وذلك باستخدام معادلة لمرنقهان Murnghan[2]:

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{\acute{B}(\acute{B}-1)}\left[V\left(\frac{V_0}{V}\right)^{\acute{B}} - V_0\right] + \frac{B}{\acute{B}}(V - V_0) \qquad (1-IV)$$

حيث:

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

E_0:الطاقة الكلية في حالة التوازن(الضغط ودرجة الحرارة عند الصفر)

V_0:حجم توازن الشبكة الأولية

B:معامل الإنضغاطية.

$$B = V\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \qquad (VI-2)$$

Ḃ :المشتقة الأولى لمعامل الإنضغاطية.

$$\dot{B} = \frac{\partial B}{\partial P} \qquad (VI-3)$$

النتائج المحصل عليها لثابت الشبكة a(A°) معامل الإنضغاطية B والمشتقة الأولى Ḃ لمعامل الإنضغاطية مرفقة بالقيم التجريبية لمركب $RbNbO_3$ متمثلة في الجدول 2 و الجدول 3 حيث تم مقارنتها بالقيم المتوفرة.

- بالنسبة لقيمة ثابت الشبكة a(A°) الذي تحصلنا عليه من اجل مركب **$RbNbO_3$** في تقريب GGA_PBE فهو جيد مقارنة بالنسبة للقيم المتوفرة بالنسبة للمرجع [3].

ثابت الشبكة	عملنا الحالي GGA_PBE	قيم المتوفرة
a=b=c (A°)	4,08(A°)	[3]4.0291 (A°)

$RbNbO_3$ ***a(A°) ÐÏàá±á ;þÿ 2 Y! Ø***

- **v** بالنسبة لمعامل الإنضغاطية B(Gap) والمشتقة الأولى Ḃ في تقريب GGA_PBE لم يثبت عليها أي دراسة تجريبية أو نظرية في الأعمال السابقة ومن أجل هذا قمنا بمقارنة النتائج بالقيم المتوفرة لمركبان **$SrTiO_3$** و**$RbTaO_3$**.

نلاحظ من الجدول 3 أن معامل الانضغاط B ومشتقاتها الأولى Ḃ أقرب بكثير إلى القيم المتوفرة بالنسبة للمراجع [4-9].

عملنا الحالي		معامل الإنضغاطية B(Gap)	المشتقة الأولى $\acute{B}$
$RbNbO_3$	عملنا الحالي	169,727	4,703
$SrTiO_3$	القيم المتوفرة	170 [4-5]	---
		[6]175	---
		[7]178,8	[7]4,31
$RbTaO_3$	القيم المتوفرة	[8]180,75	[8]4,47
		[9]177,6252	[9]4,4846

الجدول 3: معامل الانضغاط (B) و المشتقة الأولى ($\acute{B}$) لمركب $RbNbO_3$

IV-4:الخصائص الالكترونية لمركب $RbNbO_3$:

هنا سنقوم بدراسة الخصائص الالكترونية (عصابة الطاقة و كثافة الحالات الكلية والجزئية) لمركب $RbNbO_3$ في المجال الطاقي المحصور بين -8.0eV و 8.0eV وذلك تقريبات GGA_PBE و GGA_EV و mBj.

IV-4-1 : عصابات الطاقة لمركب $RbNbO_3$:

باستخدام طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل FP_LAPW في كل من التقريبات GGA_PBE و GGA_EV و mBj.

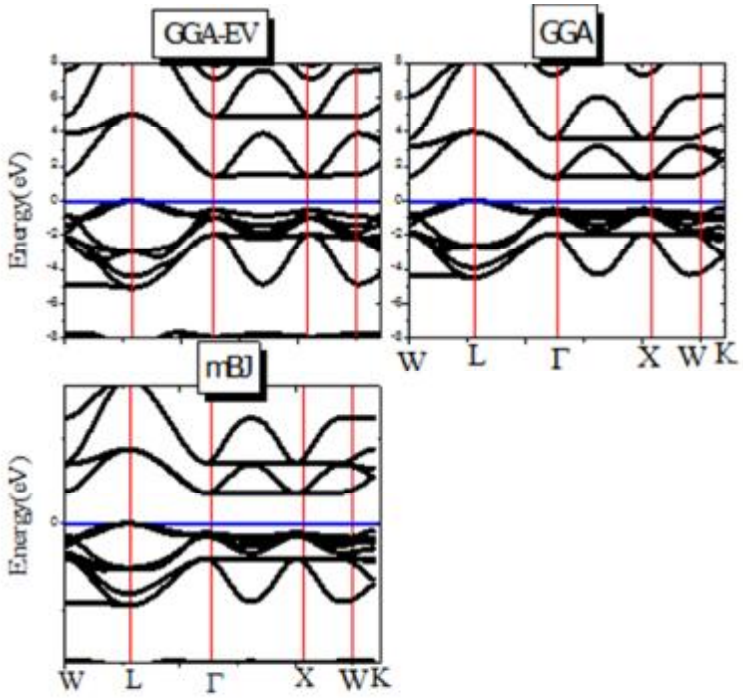
وجدنا أن المركب **$RbNbO_3$** هو مركب نصف ناقل (semi conducteur) ذا انتقال طاقوي غير مباشر و الشكل (IV-3) يمثل بنية عصابات الطاقة في التقريبات السابقة ،أي يوجد اعلي قيمة لعصابة التكافؤ عند النقطة L_v وادني قيمة لعصابة النقل عند النقطة Γ_c.

ومما هو متعرف عليه فأن تقريب (GGA) يقلل من قيمة عصابة الممنوعة المحسوبة على القيمة التجريبية لهذا تبقى القيم المحسوبة كتقدير أدنى للقيم الحقيقية للعصابة الممنوعة [10].

الجدول 4 يمثل قيمة المانع الطاقي حيث نلاحظ أن عرض المانع الطاقي في التقريب mBj هو الأقرب بالنسبة للمرجع [11] و[12].

	$E_g(eV)$ عملنا الحالي	القيم المتوفرة
GGA_PBE	1,36 eV	[11] (LDA)1.275
EV_GGA	1,43 eV	[12] (LDA)1.504
mBj	1,79 eV	[11] (GW) 2.403

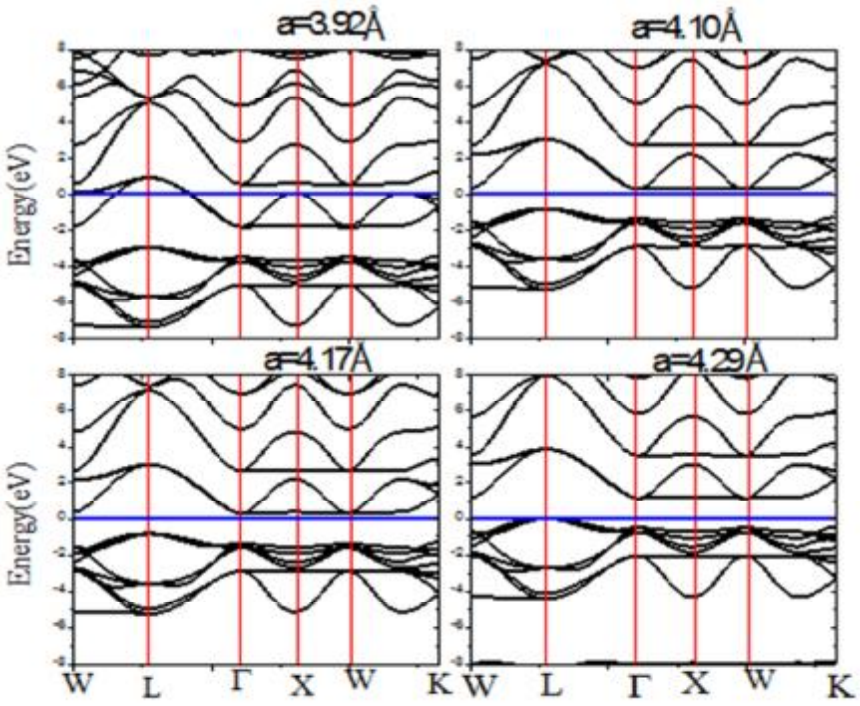
الجدول4:قيمة المانع الطاقي للمركب $RbNbO_3$.



الشكل (3-IV) : بنية عصابات الطاقة الممنوعة في منطقة بريليون Brillouin.

2-4-IV: تأثير الضغط على الخصائص الإلكترونية:

هنا قمنا بحساب عصابات الطاقة في القيم المختلفة لثابت الشبكة a(A°) هذه القيم توافق قيم مختلفة للضغط حيث نلاحظ أن هناك تغير في موضع مستوى فارمي، ويصبح المركب في المجال من (4.10A°_4.29A°) نصف ناقل، أما عند قيمة أقل من a=4.10A° فيتحول المركب إلى مادة معدنية. كماهو موضح في الشكل (4-IV) .



الشكل (IV-4): يمثل عصبات التكافؤ الممنوعة لمركب $RbNbO_3$.

VI-4-3 : كثافة الحالات الكلية والجزئية لمركب $RbNbO_3$:

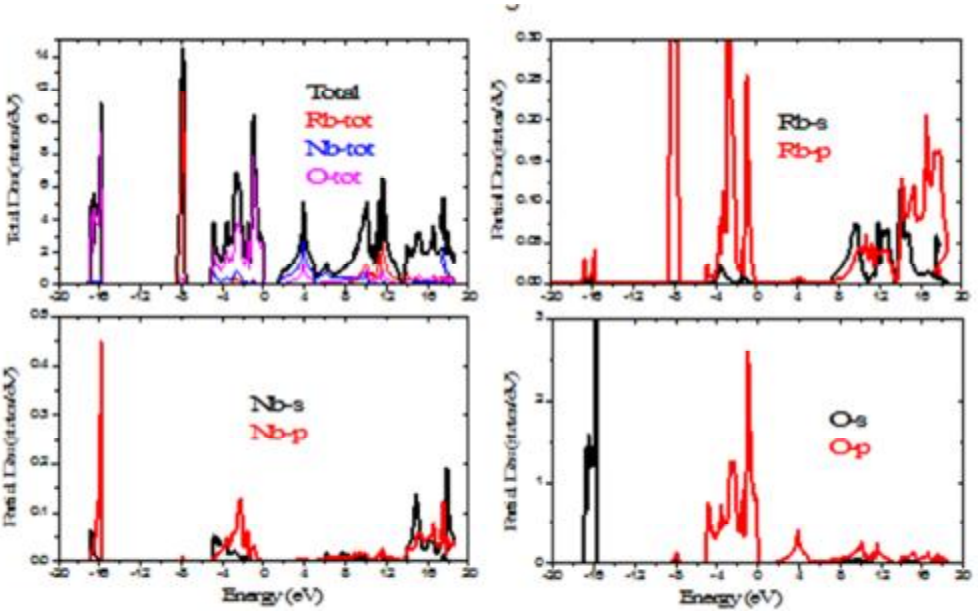
لتحديد بنية عصابات الطاقة للمركب $RbNbO_3$ قمنا بحساب كثافة الحالات الكلية والجزئية الموضحة في الشكل (IV-5).

- من خلال تمثيل كثافة الحالات اتضح لنا مساهمة المدارات الذرية في المنطقة القلبية في المجال الطاقي 20- (eV) إلى 20(eV) حيث يمكن ملاحظة النتائج التالية:

عصابات التكافؤ تتكون :

- عصابات التكافؤ الأولى من 20(eV)-إلى 12(eV)-هي مجموعة ناتجة عن خليط للحالات Nb-p و O-s
- عصابات التكافؤ الثانية من 12(eV)- إلى 6(eV)- ناتجة عن الحالات Rb-p
- عصابات التكافؤ الثالثة وتتمثل في العصابة العليا للتكافؤ من 6(eV)-إلى 0(eV) مستوى فيرمي تشكلت من أساسا من الحالات المهجنة بين الذرات O-p ,Rb-p, Nb-p كما يرافقه توزيع ضئيل للمدارات Rb-s و Nb-s .

- أما بالنسبة لعصابة النقل فنلاحظ وجود منطقة واحدة حيث توجد في المجال الطاقي من 5(eV) إلى 18(eV) والتي تتشكل أساسا من خليط للحالات Rb-s,Rb-p و Nb-s,Nb-p و O-s.



الشكل (IV-5) : كثافة الحالات الإلكترونية الكلية والجزئية لمركب $RbNbO_3$

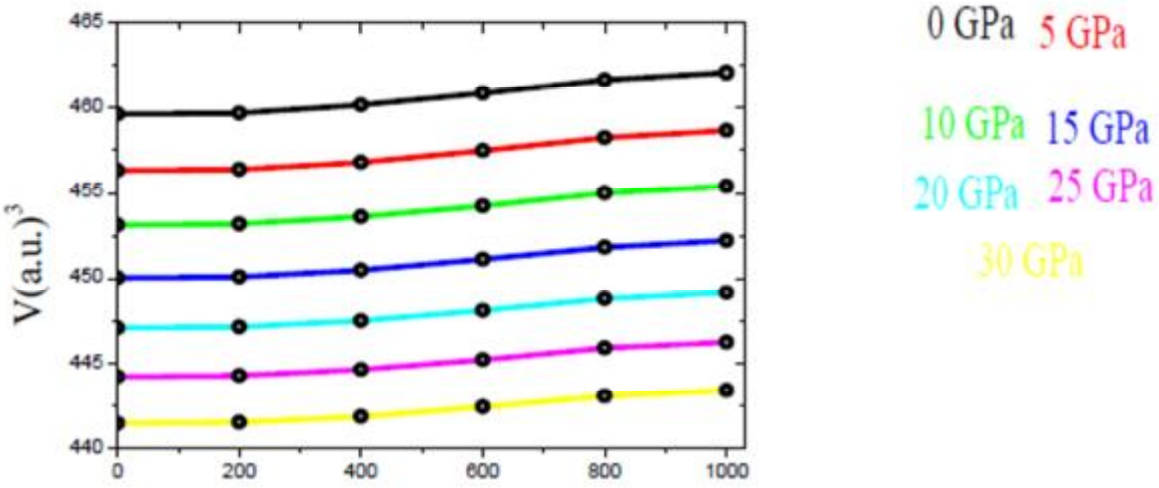
IV-5: الخصائص الحرارية :

هنا سنقوم بدراسة الخصائص الحرارية لمركب $RbNbO_3$ التي يوضحها الشكل (IV-6)حيث اتضح لنا أن:

- الشكل (IV-6) يمثل V(P,T) حجم الخلية الأولية بدلالة درجة الحرارة والضغط حيث:

في درجة الحرارة من 0kإلي 1000kتزايد في حجم الخلية الأولية وكذا في درجات الحرارة أقل من 200k الحجم تقريبا ثابت.

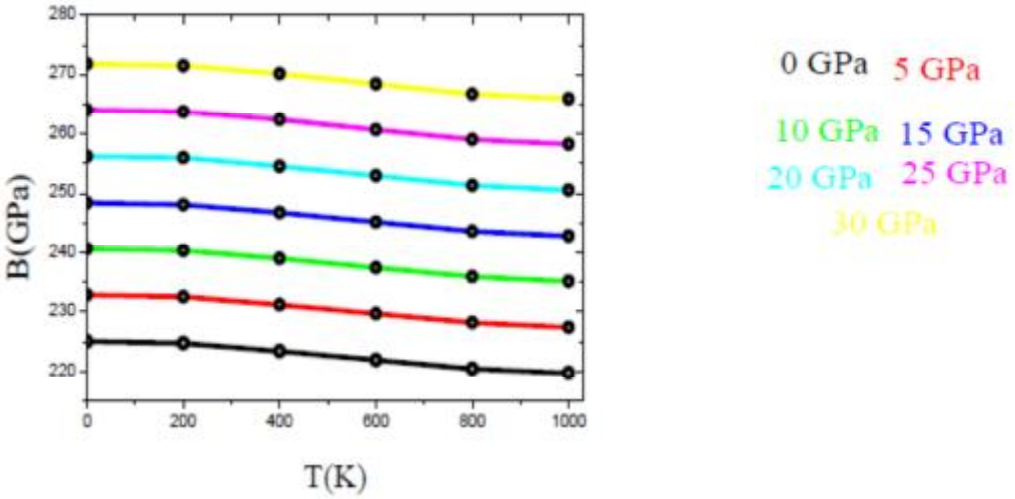
بثبوت الضغط P=0GPa حجم الخلية الأولية V في تزايد (459-462) كلما زادت درجة الحرارة، أما في درجة حرارة الغرفة T=300k فكلما زاد الضغط زاد حجم الخلية الأولية.



الشكل(IV-6):حجم الخلية الأولية بدلالة درجة الحرارة والضغط.

Ø الشكل (IV-7)يمثل معامل الإنضغاطية B بدلالة درجة الحرارة و الضغط حيث:

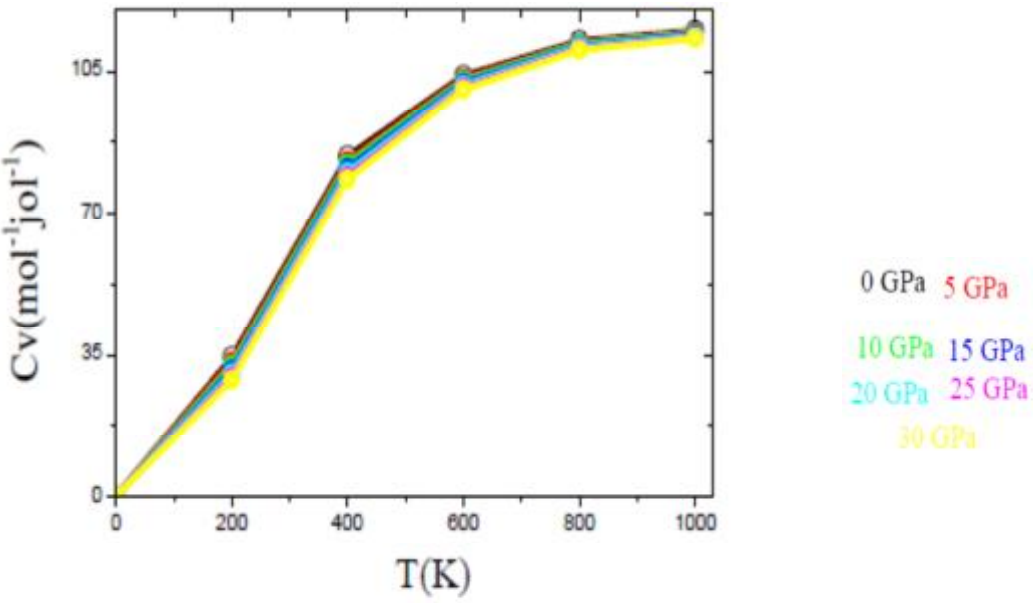
في درجة حرارة من 0Kإلى200K معامل الإنضغاطية يكون ثابت تقريبا وفي درجة حرارة أكبر من200K يتناقص تدريجيا ، أما بالنسبة لدرجة حرارة الغرفة T=300k وفي ضغط منخفض P=0GPa قيمة معامل الإنضغاطية B لمركب $RbNbO_3$ هي بالتقريب 223GPa



الشكل(IV-7): معامل الإنضغاطية B بدلالة درجة الحرارة و الضغط.

Ø الشكل (8-IV) يمثل تغيرات السعة الحرارية بثبوت الحجم C_v بدلالة درجة الحرارة و الضغط الموافقة لقيم الضغط 0، 5، 10، 15، 20، 25، 30 GPa حيث :

في درجات الحرارة أقل من 800K نلاحظ تزايد سريع في قيمة Cp و Cv امابالنسبة لدرجة حرارة من 800k إلى 1000K نلاحظ تزايد بطيء في درجات الحرارة العالية وتقترب من قيمة حدية [13].



الشكل(8-IV):تغيرات السعة الحرارية بثبوت الحجم C_v بدلالة درجة الحرارة والضغط.

قائمة مراجع الفصل الرابع :

[1]: H.J. Monkhorst, Spécial points for Brillouin-zone intégrations, J.D. Pack, Phys. Rev. B 13 (1976) 5188.

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

[3]: A. I. Lebedev , ferroelectric Properties of $RbNbO_3$ and $RbTaO_3$, Physics of the Solid State, 2015.57(2):P.332.

[4] :S. Piskunov, E. Heifets, R.I. Eglitis, and G. Borstel, Comput. Mater. Sci. 29,165 (2004).

[5] :A.A. Knizhnik, I.M. Iskandarova, A.A. Bagatur'yants, B.V. Potapkin, L.R.C. Fonseca, and A. Korkin, Phys. Rev. B 72, 235329 (2005).

[6] : M. Fischer, B. Bonello, A. Polian, and J.M. Leger, in Perovskite : A Structure of Great Interest to Geophysics and Materials Science, A. Navrotsky and D.J. Weidner (eds), AGU, Washington DC (1987) pp. 125-130.

[7]: G.J. Fischer, Z. Wang, and S.-I. Karato, Phys. Chem. Minerals 20, 97 (1993).

[8]:M.Sarwan, P. Shukla and S. Singh, Structural Stability, Electronic and Elastic Properties of cubic RbTaO3Perovskite Oxide, in AIP Conference proceedings.2020 AIP Publishing LLC , 462026.India,030341-2.

[9] : M.I.Hussain, Kh.Rma,R.AManzoor and other, Probing the Structural Electronic Mechanical Strength and Optical properties of Tantalum-based oxide Perovskite $ATaO_3$(A=Rb, Fr) for Optoelectronic application: First-principles Investigations, Optik ,2020.2019:P.165027.Ijleo 165027,6.

[10]: M. Brik, J. Phys.: Condensed Matter, 25 (2013) 345802.

[11]:A. I. Lebedev, Ferroelectric properties of RbNbO3and RbTaO3.Phys. Solid State57 (2), 331–336(2015).

[12]:M.Erzen, and H.Akkus, Computation of physical properties of ferroelectric $RbNbO_3$ under pressure,2018.526(1):P.120-139, 125.

[13] :A.T. Petit, P.L. Dulong, Ann. Chim. Phys. 10 (1819) 395.

خاتمـــــــة عامـــــة

خاتمـــــــــة عامـــــــــة:

في عملنا هذا قمنا بدراسة الخصائص البنيوية و الإلكترونية لمركب البيروفسكايت $RbNbO_3$معتمدين على طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP_LAPW المدمجة في برنامج Wien2k في الإطار العام لنظرية الكثافة الدالية DFT وذلك باستخدام كل من تقريب كثافة الموضع GGA وتقريب GGA_EV و تقريب mBj .

ونتائج عملنا على النحو التالي:

- بالنسبة لمركب $RbNbO_3$ فهو مركب نصف ناقل ويتميز بالمجموعة الفضائية $Pm\bar{3}m$ رقم (221) .معظم النتائج المتحصل عليها لثوابت (a(A°) في تقريب GGA متوافقة مع القيم المتوفرة أما بالنسبة لمعامل الإنضغاطية والمشتقة الأولى لم يثبت عليها أي دراسة تجريبية أو نظرية في الأعمال السابقة.
- أما بالنسبة للخصائص الإلكترونية لمركب $RbNbO_3$ فوجدنا بان طبيعة المركب نصف ناقل ذو مانع طاقي غير مباشر مساوية في كل تقريب إلي تقريب GGA(1.36eV) وتقريب GGA_EV (1.43eV) وتقريب mBj (1.73eV). وتقريب mBj هو الأقرب بالنسبة للدراسات السابقة.
- أما بالنسبة لتأثير الضغط على الخصائص الالكترونية فالمركب يتحول إلى مادة معدنية عند اقل قيمة لثابت الشبكة (a=4.10A°) .
- أما في الحالات الإلكترونية فيتم تحديدها عن طريق تحليل كثافة الحالات الإلكترونية الكلية والجزئية.
- في دراسة حجم الخلية الأولية بدلالة درجة الحرارة والضغط للمركب$RbNbO_3$بثبوت الضغط حجم الخلية الأولية V في تزايد كلما زادت درجة الحرارة.
- علاقة معامل الإنضغاطية B بدلالة درجة الحرارة والضغط فمعامل الإنضغاطيةB في درجة الحرارة 0Kإلى200K يكون ثابت تقريبا وفي درجة حرارة اكبر من T=300kيتناقص تدريجيا.
- تغيرات السعة الحرارية بثبوت الحجم C_v في درجات الحرارة الدنيا قيمة C_v تتزايد بسرعة على شكل T^3، كما تؤول في درجات الحرارة العالية بحيث تقترب من القيمة الحدية.
- من أهم تطبيقات مركب $RbNbO_3$ يعتبر خطوة مستقبلية هامة في المساهمة بشكل كبير في تحسين من مرد ودية الخلايا الشمسية.

ملخص:

في هذا العمل قمنا بدراسة نظرية للخصائص البنيوية والخصائص الإلكترونية لمركب $RbNbO_3$ الهدف هو تحديد ثابت الشبكة البلورية ومعامل الإنضغاطية والمشتقة الأولى وكذا حساب الخصائص الإلكترونية (بنية عصابة الطاقة و كثافة الحالات الكلية و الجزئية) وتأثير الضغط و الحرارة على الخصائص الفيزيائية (البنيوية والالكترونية).

ولهذا الغرض تم استخدام طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW المدمجة في برنامج Wien2k وذلك في إطار نظرية دالية الكثافة DFT حيث تم استعمال تقريب التدرج المعمم GGA للإيجاد كمون تبادل-ارتباط وكذا تقريب mBj modified Becke Johnson لتصحيح فجوة الطاقة وتقريب GGA-EV وقد توافقت نتائج البحث مع النتائج التجريبية والنظرية المتاحة

Résumé:

Dans ce travail, nous Nous avons une étude théorique des propriétés structurelles et électroniques du composé $RbNbO_3$.Le but du travail déterminée constante du réseau cristallin, le paramètre de compressibilité et la première dérivée, ainsi que de calculer les propriétés électroniques (structure des bandes (les gaps), la densité d'états totale et partielle).A cette fin, en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéaires a plein potentiel FP-LAPW qui est incorporée dans le code WIEN2K dans le cadre général de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)Le modèle de Debye quasi-harmonique a été utilisé pour explorer les dépendances en température et en pression de certains paramètres physiques macroscopiques pour le RbNbO3

Abstract:

In this paper, we present and discuss the results of first-principles calculations of the structural, electronic and thermodynamic properties of the $RbNbO_3$. The calculated band structure reveals a semiconductor character of $RbNbO_3$. The quasi-harmonic Debye model was used to explore the temperature and pressure dependencies of certain macroscopic physical parameters for $RbNbO_3$.