

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة محمد بوضياف - المسيلة



ميدان: علوم المادة
فرع: الفيزياء.
تخصص: فيزياء المواد

كلية: العلوم.
قسم: الفيزياء.
رقم: PH/MAT/18/2021

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالب(ة): رشيدة جمعي

تحت عنوان

دراسة نظرية للخصائص الإلكترونية والحرارية لمركب

البيروفسكيت $RbTaO_3$

تمت المناقشة يوم / / 2021/ أمام اللجنة المكونة من:

رئيسا
مشرفا و مقرا
مناقشا

جامعة المسيلة
جامعة المسيلة
جامعة المسيلة

الأستاذ ابرير الميلود
الأستاذ بري السعدي
الأستاذة مفاق نفيسة

السنة الجامعية: 2021/2020

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

شكر

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات وفضلته تنزل الخيرات

والبركات وتوفيقه تحقق المقاصد والغايات.

للاستغنى في هذا المقام إلا أن أقدم بالشكر الجزيل للاستاذ

"بري السعدي" للإشراف على هذا العمل، وأحمي فيه

روح التواضع والمعاملة الحسنة فجزاه الله عنا كل خير.

كما أتوجه بجزيل الشكر للاستاذ "إبراهيم الملو" والاستاذة

"مفاتيح نبيمة" على قبولهما مناقشة هذا العمل المتواضع.

الإهداء

أهدي عملي هذا

إلى الوالدین الكريمین: علي وعقيلة

إلى إخوتي وأخواتي

إلى أمة عيني

جميع

رسيرة

تشكرات

الإهداء

قائمة الأشكال

قائمة الجداول

01.....مقدمة عامة

03.....مراجع المقدمة العامة

الفصل الأول

مركبات البيروفسكيت

04.....1. مقدمة

05.....2. البيروفسكيت

05.....3. بنية البيروفسكيت

07.....4. شروط استقرار بنية البيروفسكيت

07.....1-4. معامل التحمل

10.....2-4. أيونية الروابط أنيون- كاتيون

10.....5. التطبيقات التكنولوجية لمركبات البيروفسكيت

11.....6. خاتمة

12.....7. مراجع الفصل الأول

الفصل الثاني

نظرية دالية الكثافة

14.....1. مقدمة

15.....2. معادلة شرودينغر

17	3. تقريب بورن- أوبنهايمر.....
17	4. تقريب هارترى- فوك.....
19	5. نظرية دالية الكثافة.....
19	1-5. نظرية هوهانبرغ - كوهن.....
20	2-5. معادلات كوهن - شام.....
24	3-5. تقريب كثافة الموضوع.....
25	4-5. تقريب التدرج المعمم.....
26	5-5. تقريب التدرج المعمم لأونقل- فوسكو.....
26	6-5. التقريب المعدل ل <i>Becke</i> و <i>Johnson</i>
27	6. خاتمة.....
28	7. مراجع الفصل الثاني.....

الفصل الثالث

الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل

30	1. مقدمة.....
31	2. طريقة الموجة المستوية المتزايدة.....
33	3. طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل.....
35	4. برنامج <i>Wien2k</i>
36	1-4. تحضير ملف البنية أو التهيئة.....
36	2-4. برنامج الإعداد.....
37	3-4. حساب مجال الاتساق الذاتي <i>SCF</i> في برنامج <i>Wien2K</i>
39	5. مراجع الفصل الثالث.....

الفصل الرابع
النتائج والمناقشة

1. مقدمة.....40
2. الخصائص البنيوية.....41
3. الخصائص الإلكترونية.....43
- 1-3. بنية عصابة الطاقة الإلكترونية.....44
- 2-3. كثافة الحالات الكلية والجزئية.....47
4. الخصائص التارموديناميكية.....49
- 1-4. تغيرات الحجم مع درجة الحرارة والضغط.....49
- 2-4. تغيرات معامل الانضغاطية مع درجة الحرارة والضغط.....50
- 3-4. تغيرات السعة الحرارية بثبوت الحجم مع درجة الحرارة والضغط.....51
5. مراجع الفصل الرابع.....53
- خاتمة عامة.....54

الملخص

قائمة الأشكال

الفصل الأول

الشكل (1- I): (a) ترتيب ثماني الأوجه في خلية البيروفسكيت المثالية ABO_3 . (c-b) الخلية الأولية لمكعب

البيروفسكيت البسيط ABO_306

الشكل (2- I): الحصول على التعبير عن عامل التسامح لبنية بسيطة للبيروفسكيت.....08

الفصل الثاني

الشكل (1- II): مخطط الحلقة SCF التكرارية.....23

الفصل الثالث

الشكل (1-III): تمثيل الكمون "Muffin-Tin".....31

الشكل (2-III): بنية البرنامج $Wien2K$38

الفصل الرابع

الشكل (1-IV): الهيكل البلوري للمركب $RbTaO_3$41

الشكل (2-IV): الطاقة الكلية للنظام بدلالة الحجم.....42

الشكل (3-IV): بنية عصابة الطاقة لمركب $RbTaO_3$ في تقريبات $GGA-PBE$ و $GGA-EV$ و mBJ45

الشكل (4-IV): يمثل بنية عصابة الطاقة لمركب $RbTaO_3$ بدلالة ثابت الشبكة $a(A^\circ)$46

الشكل (5-IV): كثافة الحالات الكلية والجزئية لمركب $RbTaO_3$48

الشكل (6-IV): تغيرات الحجم للمركب $RbTaO_3$ بدلالة درجة الحرارة عند ضغوط مختلفة.....50

الشكل (7-IV): تغيرات معامل الانضغاطية للمركب $RbTaO_3$ بدلالة درجة الحرارة عند ضغوط مختلفة.....51

الشكل (8-IV): تغيرات السعة الحرارية للمركب $RbTaO_3$ بدلالة درجة الحرارة عند ضغوط مختلفة.....52

قائمة الجداول

الفصل الأول

الجدول (1-I): تطور البنية البلورية وفق قيمة معامل التحمل09

الفصل الرابع

الجدول (1-IV): ثابت الشبكة (A°)، معامل الانضغاطية B والمشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية B'

43 للمركب $RbTaO_3$

الجدول (2-IV): قيمة المانع الطاقوي باستعمال تقريبات $GGA-PBE$ و $EV-GGA$ و mBJ لمركب

45 للمركب $RbTaO_3$

مقدمة عامة

General Introduction

مقدمة عامة

تعد فيزياء المواد أحد أهم فروع العلوم الفيزيائية لما لها من دور فعال في مجالات الحياة المختلفة، فهي تعتبر مفتاحاً أساسياً للتطور العلمي والتكنولوجي، وذلك من خلال فهم ودراسة الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمركبات الكيميائية والتحكم فيها على مستوى الذرات والجزيئات.

وقد شهدت الدراسات الكوانتية والحسابية باستعمال المحاكاة العددية تقدماً كبيراً في السنوات الأخيرة، حيث اكتسبت مكاناً بارزاً في البحث العلمي وذلك لما تقدمه من معلومات قيمة ودقيقة عن مختلف المواد الكيميائية مقارنة بمختلف النتائج التجريبية، فمختلف الحسابات تستند أساساً على ميكانيك الكم الذي يهتم بدراسة خصائص بعض المواد وذلك بحل معادلة شرودينغر^[1]. فهي نجحت في كثير من الأنظمة المعقدة وبالإستعانة بأجهزة الكمبيوتر تستخدم بعض التقريبات التي تعتمد على نظريات محددة من أجل الحصول على معلومات دقيقة للمركب المدروس.

من بين هذه النظريات نجد نظرية دالية الكثافة (*Density Functional Theory*)^[2,3] التي يستعان بها في إيجاد الخصائص الفيزيائية والكيميائية للأنظمة من خلال معرفة البنية الإلكترونية لها، حيث بنيت العديد من الطرق الحسابية ضمن إطار هذه النظرية والتي أثبتت قدرتها على التنبؤ بالعديد من الخصائص الفيزيائية للمواد نذكر من بينها طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً مع الكمون الكامل

(*Full - Potential Linearized Augmented Plane Wave*)^[4] والمدمجة ضمن البرنامج الحسابي

Wien2k^[5]، وقد اعتمدنا في دراستنا على هذه الطريقة من أجل تحديد الخصائص البنيوية، الإلكترونية

والحرارية لمركب $RbTaO_3$ الذي ينتمي إلى ما يعرف بمركبات البيروفسكيت (*Perovskites*).

وقد لفتت أكاسيد البيروفسكيت اهتمام الباحثين كل من وجهة نظره فأتاحت النتائج التي تم الحصول عليها

تطورات وابتكارات في مختلف المجالات، وبالرغم من حقيقة أن خصائص بعض هذه المواد معروفة منذ

القدم إلا أن البحث يستمر في التقدم عاماً بعد عام.

ولأهمية هذا الموضوع حاولنا في مذكرتنا هذه إجراء دراسة نظرية للخصائص الفيزيائية (البنوية، الإلكترونية والحرارية) لمركب البيروفسكيت $RbTaO_3$ (Rubidium tantalumoxide) وذلك دون غض الطرف عما سبق من دراسات حول هذا المركب.

المذكرة تحتوي بالإضافة إلى المقدمة العامة والخاتمة على أربعة فصول، حيث: قدمنا في الفصل الأول معلومات عامة حول مركبات البيروفسكيت وذلك من خلال الوصف العام لبنيتها بالإضافة إلى أهم تطبيقاتها.

أما الفصل الثاني فإنه يضم مبادئ نظرية دالية الكثافة DFT وتقريباتها المختلفة. وقد خصصنا الفصل الثالث للتكلم عن طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا مع الكمون الكامل ($FP-LAPW$).

بينما يعرض الفصل الرابع النتائج الحسابية ومناقشتها وذلك من خلال مقارنتها مع النتائج النظرية والتجريبية المتوفرة حول المركب المدروس. وفي الأخير نحصل ما قمنا به في خلاصة عامة نقدم فيها أهم النتائج المتوصل إليها والتي قد تكون منطلقا لأعمال ودراسات أخرى.

مراجع المقدمة العامة

- [1] E. Schrödinger, *Ann. Phys.* 79.(1926). 361.
- [2] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136.(1964). 684.
- [3] W. Kohn, L.J. Sham, *Phys. Rev. A* 140.(1965). 1133.
- [4] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman, *Full potential selfconsistent Linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces: O₂ molecule*, *Phys. Rev. B* 24, 864-875 (1981).
- [5] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *Wien2k, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*. Karlheinz Schwarz, *Techn. Universität Wien, Austria*, (2001).

الفصل الأول

مركبات البيروفسكيت

Perovskites

1. مقدمة

يزداد البحث عن إمكانية وجود أكاسيد تمتلك خصائص مميزة من الناقلية الفائقة، الناقلية الأيونية والعديد من الخصائص العازلة ذات الأهمية الكبيرة في الإلكترونيات الدقيقة والاتصالات السلكية واللاسلكية^[1،2]، ويعد أهم تلك الأكاسيد أكسيد البيروفسكيت. حيث أثارت المواد ذات الهيكل البيروفسكيتي ولسنوات عديدة اهتمام المجتمع العلمي فهي كانت ولا تزال موضوعا للدراسات النظرية والتجريبية المتنوعة والمتعلقة بالخصائص الفيزيائية والتي أعطت بعدا آخر للتطور العلمي والتكنولوجي، وذلك نظرا للتنوع الكبير في التراكيب الكيميائية والتمثيلات الهيكلية التي تؤدي إلى حدوث تغيير في الخواص الجوهرية للمادة وبالتالي إنتاج خواص فيزيائية جديدة وفقا للطبيعة الكيميائية والإلكترونية للذرات المكونة للبيروفسكيت ما يجعلها مواد ممتازة متعددة الوظائف وقابلة للتطبيق في مجالات متنوعة.

لذلك سنحاول في هذا الفصل التعرف على مركبات البيروفسكيت وبنيتها بالإضافة إلى أهم تطبيقاتها.

2. البيروفسكيت (Perovskite)

يستخدم مصطلح *Perovskite* لوصف فئة من المركبات التي تتشارك بنفس الصيغة العامة لمركب تيتانات الكالسيوم $CaTiO_3$ ^[1]، والذي اكتشف لأول مرة عام 1839م في جبال الأورال الروسية من طرف العالم *Gustav Rose*. وقد تمت تسمية البيروفسكيت على اسم المعادن الروسي *Lev Aleksevich Von Perovski*^[3].

تم العمل على الابتكار الهيكلي للبيروفسكيت من قبل العالم *Goldschmidt* في عام 1920م، حيث تم تحضير أول بيروفسكيت في جامعة أوسلو (النرويج) عام 1926م^[1]. كما تم تحديد البنية البلورية للبيروفسكيت عام 1945م إذ تمت دراسة بلورة $BaTiO_3$ بواسطة بيانات الأشعة السينية من طرف عالم البلورات الايرلندي *Megaw*^[4].

3. بنية البيروفسكيت (Perovskite Structure)

وصفت التركيبة البنيوية للمركبات البيروفسكيتية ببنية بلورية مكعبة أو شبه مكعبة تنتمي إلى المجموعة الفضائية $Pm\bar{3}m$ ، وهي تأخذ الصيغة الكيميائية العامة ABO_3 حيث^[1]:

A: أيونات معدنية موجبة (*Cations*) وهي عناصر قلبية أو ترابية لها درجات أكسدة مختلفة (أحادية أو ثنائية أو ثلاثية).

B: أيونات معدنية موجبة (*Cations*) وهي عناصر انتقالية لها درجات أكسدة مختلفة (ثلاثية أو رباعية أو خماسية).

O: أيونات غير معدنية سالبة (*Anions*).

بنية البيروفسكيت عبارة عن بنية ثلاثية الأبعاد كما هو موضح في الشكل (a-1-I) يكون فيها:

- الكاتيون الأصغر *B* الذي يتميز بعدد تناسقي (جوار أقرب) يساوي 6 موجودا في بنية ثماني الوجوه، حيث ترتبط ثمانيات الوجوه مع بعضها البعض عن طريق القمم.

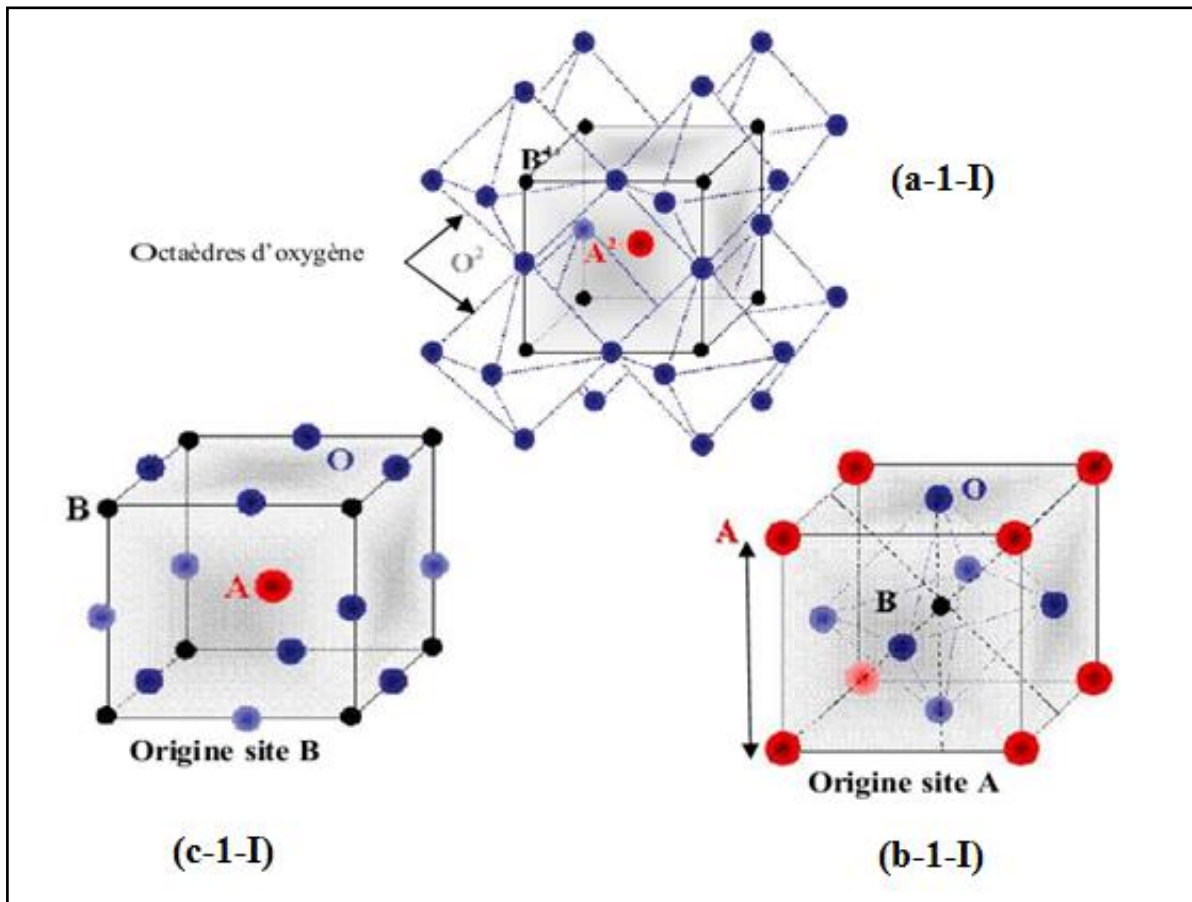
- الكاتيون الأكبر A الذي يتميز بعدد تناسقي (جوار أقرب) يساوي 12 موجودا في مركز متعدد الوجوه المكون من 12 ذرة من الأوكسجين (O) يتميز بعدد تناسقي (جوار أقرب) يساوي 6).

هناك طريقتان لوصف بنية البيروفسكيت وذلك من خلال اختيارنا للمبدأ^[5]:

أولاً: تكون الكاتيونات A في المبدأ في الموضع $(0,0,0)$ والكاتيونات B في وسط المكعب في الموضع $(1/2,1/2,1/2)$ والأنيونات O في منتصف كل وجه $(1/2,1/2,0)$. كما هو موضح في الشكل (b-1-I).

ثانياً: ينزاح المبدأ بالشعاع $(1/2,1/2,1/2)$ مما يجعل الكاتيونات A في الموضع $(1/2,1/2,1/2)$ والكاتيونات B في الموضع $(0,0,0)$ والأنيونات O في منتصف كل ضلع $(1/2,0,0)$. كما هو موضح في

الشكل (c-1-I).



الشكل (1-I) : (a) ترتيب ثماني الأوجه في خلية البيروفسكيت المثالية ABO_3 .

(c-b) الخلية الأولية لمكعب البيروفسكيت البسيط ABO_3 .

من أجل تشكيل بنية البيروفسكيت يجب أن يكون مجموع حالات تكافؤ الكاتيونات A و B يساوي إلى (+6) وهذا من أجل أن تكون الشحنة الكلية معدومة، حيث تختلف حالات التكافؤ للكاتيونات A و B من بيروفسكيت إلى آخر فتؤدي إلى التكوينات التالية: $(A^{+1}B^{+5}O_3^{-2}; A^{+2}B^{+4}O_3^{-2}; A^{+3}B^{+3}O_3^{-2})$.

كما تنقسم بنية البيروفسكيت استناداً إلى أنواع الذرات التي تحتل المواضع A و B إلى فئتين^[7,6]:

• بنيات بيروفسكيتية بسيطة: في هذه البنية يكون الموضعين A و B مشغولان من طرف نوع واحد

من الذرات مثل: $CaTiO_3, BaTiO_3, NaTaO_3, PbTiO_3 \dots$

• بنيات بيروفسكيتية معقدة: في هذه البنية يشغل نوعان من الذرات أحد الموضعين A أو B ويكون

توزيع الكاتيونات عشوائياً أو مرتباً، نذكر على سبيل المثال المركبات المستخدمة في تصنيع المكثفات:

$Na_{0.5}Bi_{0.5}TiO_3, PbSc_{0.5}Ta_{0.5}O_3, PbMg_{0.33}Nb_{0.66}O_3$ ^[8].

4. شروط استقرار بنية البيروفسكيت

(Conditions for the stability of the perovskite structure)

من شروط استقرار بنية البيروفسكيت نذكر مايلي:

4-1. معامل التحمل (Tolerance factor)

درس *Goldschmidt* استقرار البنيات البيروفسكيتية سنة 1928 م^[9] باستخدام معايير هندسية، حيث اعتمد

على أن البنى البيروفسكيتية تتمتع بمرونة عالية ينشأ عنها مقدار بعدي يتعلق بأبعاد الخلية يسمى معامل

التحمل (التسامح) t والذي يعرف بأنه معامل يسمح بتقدير درجة التشوه للبنى البلورية فهو يعتمد على

أنصاف الأقطار الأيونية إذا هو مقياس الانحراف عن البنية المكعبة المثالية للبيروفسكيت.

إن المسافة بين الذرات من نفس النوع أي AA و BB في البنية البيروفسكيتية التي يعبر عنها ب a ، كما

هو موضح في الشكل (I-3) تخضع لشروط محددة من أجل تحقيق الاستقرار وهذا يعود أساساً إلى حجم

الكاتيونين A و B في الخلية، ففي حالة البنية المكعبة المثالية طول الرابطة ($B - O$) هو $\frac{a}{2}$ وطول

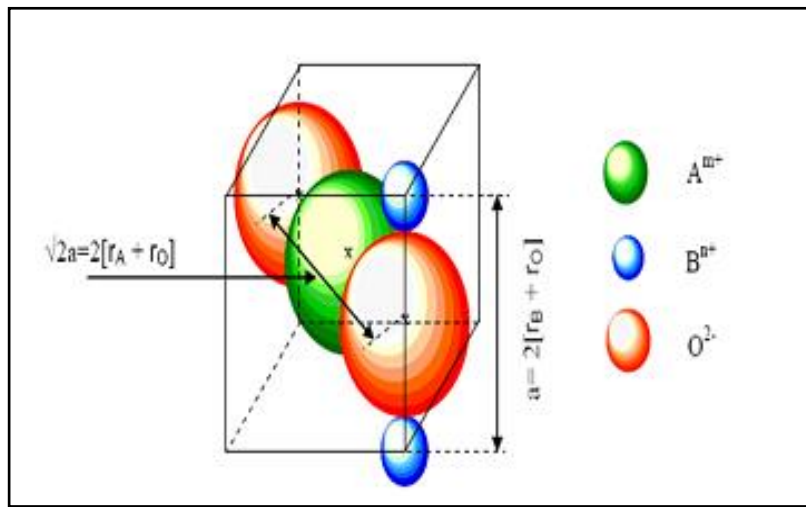
الرابطة ($A - O$) هو $\frac{a}{\sqrt{2}}$ ، مما يؤدي إلى المساواة التالية:

$$r_A + r_O = \sqrt{2} (r_B + r_O) \quad (1-I)$$

أو

$$r_A + r_O / \sqrt{2} (r_B + r_O) = 1 \quad (2-I)$$

حيث: r_O, r_B, r_A : أنصاف أقطار الذرات O و B و A على الترتيب.



الشكل (2-I): الحصول على التعبير عن عامل التسامح لبنية بسيطة للبيروفسكيت.

بصفة عامة النسبة $r_A + r_O / \sqrt{2} (r_B + r_O) = 1$ محققة في حالة البنية المكعبة المثالية للبيروفسكيت،

وهي تتعلق بأبعاد الخلية وبالتالي فإنها تختلف من بنية إلى أخرى ويمكن التعبير عنها بالشكل التالي:

$$\frac{r_A + r_O}{\sqrt{2} (r_B + r_O)} = t \quad (3-I)$$

كما يمكن كتابتها أيضا بالشكل التالي:

$$\frac{d_{A-O}}{\sqrt{2} d_{B-O}} = t \quad (4-I)$$

حيث:

d_{A-O} : البعد بين الكاتيون A والأيون O .

d_{B-O} : البعد بين الكاتيون B والأيون O .

يمكن اعتبار معامل التسامح t كمؤشر لمعرفة نوع الخلية، حيث بالاعتماد على قيمته يمكننا التمييز بين عدة

بنى بلورية كما هو موضح في الجدول (1-I):

• تستقر البنية البيروفسكيتية من أجل: $0.75 < t < 1.06$ [11,10].

• من أجل $t < 1$ تكون البنية معينة مستقيمة (*Orthorhombique*)، حيث يكون الكاتيون A أصغر

من القيمة المثالية ونتيجة لذلك سوف يميل ثماني الأسطح لأجل ملء الفضاء وبالتالي انخفاض في تناظر

التركيب البلوري.

• من أجل $t > 1$ تكون البنية سداسية (*Hexagonal*) في هذه الحالة إما كبر الكاتيون A أو صغر

الكاتيون B مما يؤدي إلى تشارك ثمانية الأسطح أوجهها.

$t < 0.75$ <i>Ilménite</i>	
$0.75 < t < 1.06$ <i>Pérovskite</i>	$0.75 < t < 0.96$ <i>Distorsion Orthorhombique</i>
	$0.96 < t < 0.99$ <i>Distorsion Rhomboédique</i>
	$0.99 < t < 1.06$ <i>Distorsion Cubique</i>
$t > 1.06$ <i>Hexagonal</i>	

الجدول (1-I): تطور البنية البلورية وفق قيمة معامل التحمل [11].

2-4. أيونية الروابط أنيون- كاتيون (Ionic anion-cation bonds)

إن الاختلاف في الكهروسالبية بين الكاتيونات A و B والأنيونات O المكونة لبنية البيروفسكيت تسمح باستقرار بنيته، حيث كلما كان الطابع الأيوني للروابط قويا كانت البنية أكثر استقرارا. ويتم قياس الطابع الأيوني لتكوين ال ABO_3 وفقا لمقياس $Pauling$ المعتمد حول الاختلاف في الكهروسالبية^[12]:

$$\Delta E = \frac{\chi_{A-O} + \chi_{B-O}}{2} \quad (5-I)$$

حيث:

χ_{A-O} : الاختلاف في الكهروسالبية بين الكاتيون A والانيون O .

χ_{B-O} : الاختلاف في الكهروسالبية بين الكاتيون B والانيون O .

5. التطبيقات التكنولوجية لمركبات البيروفسكيت

(Technological applications of Perovskites)

مركبات البيروفسكيت أو الحرياء الكيميائية^[13] كما سماها البعض بإمكانها تغيير خصائصها في حدود واسعة جدا ما يجعلها تمتلك إمكانات عالمية للاستخدام، فهي مفيدة للغاية في التطبيقات التكنولوجية المختلفة نذكر منها: التكنولوجيا الكهروضوئية كالخلايا الشمسية والثنائيات الباعثة للضوء، والترانزيستور^[14]، الليزر^[15]، الاحتواء البيئي والمتمثل في حاويات النفايات المشعة، الاتصالات (المواد الرنينية العازلة)^[16]، فائقة التوصيل في درجات الحرارة نسبيا، تحويل الضغط الميكانيكي أو الحرارة إلى كهرباء، المحفزات (تسريع التفاعلات الكيميائية)^[17]، أجهزة الميكروويف^[18]، الأصباغ غير الملوثة^[19]، أكاسيد النقل المختلطة لفصل الغازات^[20]، المكثفات^[21]، الكهرباء الصلبة^[22]، السيراميك الشفاف^[23]، أجهزة قياس الضغط والإلكترونيات فائقة السرعة^[24]، الكاشف الضوئي^[25]، الكهرباء الحديدية^[26]، مستشعر الهيدروجين^[27]، خلايا الوقود، المعالجة الكهروضوئية للماء لإنتاج الهيدروجين^[28,29].

6. خاتمة

في هذا الفصل قدمنا عموميات حول مركبات البيروفسكيت التي تعتبر من أكثر المركبات تنوعا من حيث الخصائص الفيزيائية، حيث سنحاول في عملنا هذا التعرف على خصائص إحدى هذه المركبات وهو $RbTaO_3$ (*Rubidium tantalum oxide*) وذلك باستعمال طرق ونظريات النمذجة العددية التي تعتمد على المحاكاة والتي سوف نتطرق إليها في الفصول التالية.

7. مراجع الفصل الأول

- [1] أحمد كلزية، منار حسن وعلا أمير الخوجه، اصطناع ودراسة الخواص الفيزيائية للبيروفسكيت $(Sr_{2-x}/Gd_x)(Co_{1-y}/Cu_y)O_4$ المنتمي لسلسلة رادلسدين وبوبير (RUDDLESDEN-POPPER)، مجلة جامعة تشرين العلوم الأساسية، (2020)، المجلد (42)، العدد (2)، ص 97.
- [2] A. Kulkarni. and et al, "Mixed ionic electronic conducting perovskite anode for direct carbon fuel cells", Australia. (2012). 19092-19102.
- [3] E. C. C. d. Souza and R. Muccillo, "Properties and applications of perovskite proton conductors," *Materials Research*. Vol. 13. (2010). 385-394.
- [4] H. D. Megaw, *Proc. Roy. Soc.* Vol 189. (1947). 261.
- [5] S. C. Miller and W. F. Love, *Tables of Irreducible Representations of Space Groups*, (1967).
- [6] J. C. Mage, *Les résonateurs diélectriques*, *Revue technique Thomson-CSF*, Vol.14, N°1. (1982).
- [7] F. S. Galasso, *Structure properties and preparation of perovskite-type compounds*, *physical review*, B.59. (1969).
- [8] M. A. Hentati, "Effets des inhomogénéités locales et des contraintes extérieures sur les propriétés diélectriques et structurales des monocristaux PZN-x% PT", *Ecole Centrale Paris*, (2013).
- [9] V. M. Goldschmidt, *Skifter Norske Videnskaps -Akad. Oslo I. mathemat. Naturwiss. Klasse* N°8. (1926).
- [10] J.M. Haussonne, *Céramiques pour l'Electronique et l'Electrotechnique*, 272, (2002). 114.
- [11] J. B. Philipp, P. Majewski, L. Alff, et all, *Structural and doping effects in the half metallic double perovskite A_2CrWO_6 (A = Sr, Ba, and Ca)*, *Physical Review . B* 68, (2003). 13.
- [12] L. Pauling, *The nature of chemical bonds*. New York: Cornell University Press, (1967) 267.
- [13] A. Reller, T. Williams, *Chemistry in Britain*, 25. (1989). 1227.
- [14] Naveen Kumar Elumalai, Md Arafat Mahmud, Dian Wang et all. *Perovskite Solar Cells: Progress and Advancements. Energies*, 9. 861. (2016). doi:10.3390/en9110861.

[15] Xiang Li, Yabo Dan, Rongzhi Dong, Zhuo Cao, et al . *Computational Screening of New Perovskite Materials Using Transfer Learning and Deep Learning. Appl. Sci*, 9, 5510. (2019).
doi:10.3390/app9245510

[16] حيدر محمد جواد حيدر، تأثير طرائق التحضير على الخصائص التركيبية والكهربائية للمواد فائقة التوصيل عالية الحرارة، أطروحة دكتوراه، جامعة بغداد، (2019)، ص 41.

[17] Fatih Dogan, et all; *Focus on properties and applications of perovskites; IOP publishing National Institute for Materials Science; vol 16.n°2*. (2015).

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

[19] J. G. Mc Carty and H. Wise, *Catal. Today* 8. (1990). 231.

[20] H. M. Christen, et al, *Applied Physics Lett.*70. (1997). 2147-2149.

[21] H. Bali, and B. Raveau, *Mat. Chem.and Phys.* 8. (1983). 469.

[22] M. Feng and J. B. Goodenough .31. (1994). 663-672.

[23] Ph. Courty et al , *Powder Technology*. 7. (1973). 21.

[24] M. Ghedira, et al. *Sol.* 47. (1983). 113.

[25] P. Ramasamy, D-H. Lim, B. Kim, et al, *Chem. Commun.* 52. (2016). 2067-2070.

[26] C. B. Samantaray, H. Sim. Hwang, *Physica B: Condensed Matter*. 351. (2004). 158-162.

[27] H. Iwahara, et al , *Journal of The Electrochemical Society*. 135. (1988). 529-533.

[28] R. D. Shannon, *Acta Cryst. A* 32. (1976). 751.

[29] E. A. Kraut, T. Wolfram, and W. E. Hall, *Phys. Rev. B* 6. (1972). 1499.

الفصل الثاني

نظرية دالية الكثافة

Density Functional Theory

1. مقدمة

اهتم ميكانيك الكم بدراسة خصائص بعض المواد باستخدام معادلة شرودينغر، والتي تصف أحوال الأنظمة الكمية إلا أنه لا يمكن الوصول إلى الحلول الدقيقة عند القيام بحل هذه المعادلة إلا في حالات معدودة من الأنظمة التي تحتوي على إلكترون وحيد مثل ذرة الهيدروجين. بينما تتصف مسألة النظام الكمي متعدد الإلكترونات بالتعقيد نظراً لوجود تفاعلات بينية وكهروستاتيكية بين الإلكترونات بالإضافة إلى أن هذه الإلكترونات عبارة عن جسيمات متماثلة لا يمكن التمييز بينها^[1]. لذلك نلجأ إلى استخدام العديد من النظريات والطرق الحسابية للحصول على معلومات جد دقيقة من بينها نظرية دالية الكثافة (*DFT*)، والتي تعد من بين أنجح الطرق البديلة لحل معادلة شرودينغر من خلال معرفة البنية الإلكترونية للأنظمة متعددة الإلكترونات بغية إيجاد الخصائص الفيزيائية والكيميائية لهذه الأنظمة.

من خلال هذا الفصل سنقوم بوصف الأساس الذي بنيت عليه نظرية دالية الكثافة وذلك بطرح مختلف التقريبات المستعملة في فك كل القيود لمعادلة شرودينغر من أجل إيجاد طرق لحساب بنية عصابات الطاقة للمركبات.

2. معادلة شرودينغر (Schrödinger equation)

تعتبر معادلة شرودينغر البنية الرئيسية للفيزياء الكمية والكيمياء النظرية، تمت صياغتها من قبل العالم

أروين شرودينغر عام 1925 م^[2]، وهي تصف حالة الجسيم الكمية وتتص على أنه لكل جسيم دالة موجة مصاحبة له.

فهي نقطة الانطلاق لدراسة الخصائص الإلكترونية في فيزياء الكم، حيث تصف حالة النظام الكوانتي للبلورات والجسيمات المتفاعلة من إلكترونات وأيونات بالمعادلة التالية:

$$H\psi = E\psi \quad (1 - II)$$

حيث:

ψ : دالة الموجة للنظام، وهي دالة لإحداثيات الأنوية والإلكترونات تحتوي على جميع المعلومات عن النظام.

E : طاقة النظام.

H : الهاملتونيان الذي يمثل جميع التفاعلات بين الجسيمات المكونة للبلورة^[3]، وفي غياب الحقل

الخارجي يعطى بالعلاقة:

$$H = \underbrace{\frac{-\hbar^2}{2m_i} \sum_i \nabla_i^2}_{T_e} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \sum_\alpha \nabla_\alpha^2}_{T_n} + \underbrace{\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}}_{V_{ee}} - \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 z_e}{|r_i - R_\alpha|}}_{V_{en}} + \underbrace{\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha,\beta} \frac{e^2 z_\alpha z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|}}_{V_{nn}} \quad (2 - II)$$

حيث:

T_e : الطاقة الحركية للإلكترونات.

T_n : الطاقة الحركية للأنوية.

V_{ee} : طاقة تفاعل إلكترون-إلكترون.

V_{en} : طاقة تفاعل إلكترون- نواة.

V_{nn} : طاقة تفاعل نواة - نواة.

m_i : كتلة الإلكترون i .

M_α : كتلة النواة α .

$Z_e e$: شحنة النواة.

Z_β, Z_α : الأعداد الذرية للأنوية α و β على الترتيب.

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

$|r_i - R_\alpha|$: المسافة بين النواة α والإلكترون i .

$|r_i - r_j|$: المسافة بين الإلكترون i والإلكترون j .

∇_i^2 : مؤثر لابلاس ويعرف بالعلاقة:

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

لقد حلت معادلة شرودينغر الكثير من الأنظمة الصغيرة والتي اشتملت على معالجة متكاملة للتركيب الإلكتروني كنظام ذرة الهيدروجين والذرات المشابهة لها من خلال الحل الكامل والدقيق لمعادلة شرودينغر والحصول على دالات موجة واصفة لهذه الأنظمة، ولكن لا يمكن تحقيق مثل هذا النجاح بسهولة لأي ذرة أخرى غير ذرة الهيدروجين والذرات المشابهة لها، ففي حالة تواجد أكثر من إلكترون حول النواة (نظام متعدد الإلكترونات) وبسبب التفاعلات الإلكترونية (ظهور قوى التنافر بين الإلكترونات) فإنه لا يوجد حل دقيق لمعادلة شرودينغر، ومن أجل إيجاد حلول تقريبية مقبولة نحن بحاجة إلى إجراء عدة تقريبات لتبسيطها وتسهيل حلها نذكر منها:

- تقريب بورن- أوبنهايمر (*Born - Oppenheimer*).
- تقريب هارترى- فوك (*Hartree - Fock*).
- نظرية دالية الكثافة (*DFT*).

3. تقريب بورن-أوبنهايمر (Born – Oppenheimer)

في عام 1927 م اقترح العالمان ماكس بورن و روبرت أوبنهايمر حلا تقريبا لتبسيط معادلة شرودينغر استنادا إلى حقيقة أن النوى أثقل بكثير من الإلكترونات ($\frac{m_e}{m_p} = \frac{1}{1836}$)، في حين سرعة الإلكترونات أكبر بكثير من سرعة النواة^[4]، لذا يمكن اعتبار الإلكترونات متحركة في مجال من الأنوية الثابتة وبذلك تصبح الطاقة الحركية للأنوية معدومة ($T_n = 0$) وطاقة تفاعل (نواة- نواة) ثابتة ($V_{nn} = Cte$)^[5].

وبالتالي تصبح معادلة شرودينغر للإلكترونات معرفة كالتالي^[6]:

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (3 - II)$$

حيث:

يسمى H_e بهاملتونيان الإلكترونات ويعطى بالعلاقة:

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{en} \quad (4 - II)$$

يوصف تقريب بورن أوبنهايمر بالتقريب الأدياباتيكى (ثابت الحرارة)^[4]، حيث سهل حل المشكلة وذلك

باختصار متغيرات النظام من $3(Z + 1)N$ جسيم إلى ZN جسيم^[7]، ومع ذلك فإن الإلكترونات لا تتحرك بشكل مستقل عن بعضها البعض بسبب وجود تفاعلات (إلكترون- إلكترون)، وهذا ما يجعل حل المعادلة مستحيلا بالطرق الرياضية المعروفة لذلك نلجأ إلى تقريبات أخرى كالتقريب الذي يعتمد على دالة الموجة والمسمى بتقريب هارترى- فوك.

4. تقريب هارترى- فوك (Hartree – Fock)

يعرف هذا التقريب أيضا بتقريب الحقل المتوسط، ففي عام 1928 م تمكن العالم هارترى من وضع طريقة تسمح بحساب تابع الموجة للذرات متعددة الإلكترونات، حيث يقلل هذا التقريب نظام الجسيم ZN إلى نظام جسيم واحد من خلال اعتبار الإلكترون مستقل في حقل متوسط خلقته الإلكترونات والأنوية الأخرى حيث يتطابق الإلكترون مع المدار^[5].

يعطى هاملتونيان النظام ب:

$$H = \sum_i H_i \quad (5 - II)$$

حيث:

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (6 - II)$$

$U_i(r_i)$ هي الطاقة الكامنة للإلكترون i في حقل الأنوية K .

$$U_i(r_i) = - \sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi |r_i - R_k^0|}$$

R_k^0 : يمثل موضع الأنوية.

$V_i(r_i)$: الكمون الفعال لهارتري.

$$V_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi \epsilon_0 |r_i - r_j|}$$

تكتب معادلة شرودينغر للإلكترون الواحد بالعبارة التالية:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \right] \psi_i(r) = E_i \psi_i(r) \quad (7 - II)$$

غير أن فوك عام 1930 م بين أن دالة الموجة لهارتري تتعارض ومبدأ الاستبعاد لباولي ولذلك قام

بتطوير نموذج هارتري وذلك بإدخال مبدأ السبين لنظام الإلكترونات^[9,8]، حيث يوجد $N!$ احتمال لتوزيع

الإلكترونات على N موضع وبالتالي يتم استبدال دالة الموجة الكلية بمحدد سلتز^[10] *Slater*:

$$\psi = \psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_n) \quad (8 - II)$$

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \dots & \psi_1(\vec{r}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \dots & \psi_2(\vec{r}_N) \\ \psi_N(\vec{r}_1) & \psi_N(\vec{r}_2) & \dots & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (9 - II)$$

حيث: يسمى الثابت $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ ثابت التعامد.

يستخدم تقريب هارتري فوك على نطاق واسع في كيمياء الكم لدراسة الذرات والجزيئات إلا أنه يهمل

تفاعلا كمي هاما وهو طاقة الارتباطات بين الإلكترونات ذات السبينات المتعاكسة، كما أنه أقل دقة في

حساب الخصائص الفيزيائية للجسم الصلب ولذلك ظهرت نظرية بديلة فعالة واعدة للغاية وأكثر دقة للتغلب

على هذه الصعوبات هي نظرية عملية تعرف بنظرية دالية الكثافة (*DFT*).

5. نظرية دالية الكثافة (Density Functional Theory)

يتم التعبير عن خصائص الحالة الأساسية (دالة الموجة) لنظام بلوري باستعمال نظرية دالية الكثافة وذلك بالتعبير عن طاقة النظام الإلكتروني بدلالة كثافته الإلكترونية $\rho(\mathbf{r})$ قصد تقليل إحداثيات المتغيرات وإعادة صياغة مشكلة الكم N جسيم إلى مشكلة جسيم واحد أو ثنائي باعتبار السبين ("أعلى" أو "أسفل")، حيث تكتب الطاقة الكلية E للنظام على الشكل^[11]:

$$E = E(\rho) \quad (10 - II)$$

أخذت ال DFT أساساً من نموذج إحصائي لتقريب التوزيع الإلكتروني حول الذرات وضع من طرف توماس فيرمي (Thomas - Fermi) عام 1927 م^[12,13]، لكن هذا النموذج أعطى نتائج ضعيفة لأنه أهمل الهدف الرئيسي للنظرية وهو التنبؤ بطاقات الارتباط الموجودة بين الذرات مما دعا لنظريات أخرى منها: نظرية هوهانبرغ - كوهن.

1-5. نظرية هوهانبرغ - كوهن (Hohenberg-Kohn)

قام كل من هوهانبرغ و كوهن بإعادة صياغة نظرية دالية الكثافة المقترحة من قبل توماس فيرمي، وذلك بوضع القاعدة الأساسية للنظرية سنة 1964 م^[14] والقابلة للتطبيق على أي نظام من الجسيمات، والتي تعتمد أساساً على:

أولاً: أخذ الطاقة الكلية E لنظام الإلكترونات المتفاعلة في الحالة الأساسية بوجود كمون خارجي V_{ext} للأنوية بأنها دالية وحيدة للكثافة الإلكترونية، حيث يمكن معرفة جميع خصائص النظام إذا عرفت كثافته الإلكترونية.

- يتم التعبير عن دالية الطاقة ب:

$$E = E(\rho) = F(\rho) + \int V_{ext} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (11 - II)$$

حيث:

$$F(\rho) = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad (12 - II)$$

$F(\rho)$: دالة هوهانبرغ - كوهن وهي دالة شاملة للكثافة الإلكترونية.

$T[\rho(r)]$: الطاقة الحركية.

ثانياً: أخذ الحد الأدنى للطاقة الكلية للنظام يتوافق مع الكثافة الإلكترونية للحالة الأساسية:

$$E[\rho_0(r)] = \min E[\rho(r)] \quad (13 - II)$$

ρ_0 : كثافة الحالة الأساسية.

- يعبر عن دالية الطاقة ب:

$$E(\rho) = \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (14 - II)$$

- يعبر عن دالية كثافة الحد الأدنى ب:

$$F(\rho) = \langle \psi | T + V | \psi \rangle \quad (15 - II)$$

بالرغم من أهمية هذه نظرية التي تؤكد وجود دالية الكثافة بدلالة طاقة النظام لكنها لا تتوفر على

إجراءات حساب الطاقة E_0 انطلاقاً من ρ_0 ولا كيفية تحديدها، لذا قام العالمان كوهن - شام بوضع طريقة

تقريبية مساعدة.

2-5. معادلات كوهن - شام (Kohn-Sham)

عرفنا أن كثافة الحالة الأساسية لجسيم واحد تحوي كل المعلومات حول النظام لكن ليس جليا كيفية

حسابها ولتحقيق هذه الغاية اقترح كوهن وشام سنة 1965 م^[15] مخططاً عملياً لحساب كثافة الحالة الأساسية

لجسيم واحد وطاقة الحالة الأساسية... الخ، وذلك باستخدام نظام وهمي غير تفاعلي تتحرك فيه الإلكترونات

ضمن كمون كوهن- شام الناشئ عن جميع الأنوية والإلكترونات الأخرى $V_{eff}(r)$ والذي له نفس الكثافة

الإلكترونية للنظام الحقيقي $\rho(r)$.

وبالتالي تعطى طاقة كوهن- شام بالعلاقة:

$$E[\rho(r)] = T_0[\rho(r)] + V_H[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] \quad (16 - II)$$

حيث:

$T_0[\rho(r)]$: الطاقة الحركية للجزيئات الوهمية دون تفاعل.

$V_H[\rho(r)]$: كمونات هارترى وتعطى ب:

$$V_H = e^2 \int \frac{\rho(r)}{|r-r'|} d^3r' \quad (17 - II)$$

$V_{ext}[\rho(r)]$: كمون الأنوية (طاقة التفاعل الكولومبي للإلكترونات مع النوى).

$V_{xc}[\rho(r)]$: كمون التبادل والترابط ونحصل عليه من مشتق طاقة التبادل والارتباط E_{xc} بالنسبة

للكثافة:

$$V_{xc} = \frac{\partial E_{xc}}{\partial \rho(r)} \quad (18 - II)$$

تكتب معادلة كوهن- شام بالشكل:

$$H_{ks} \phi_i(r) = \epsilon_i \phi_i(r) \quad (19 - II)$$

حيث:

$$H_{ks} = T_0 + V_{eff} \quad (20 - II)$$

$$V_{eff} = V_H + V_{xc} + V_{ext} \quad (21 - II)$$

إن معادلة شرودينغر الإلكترونية حسب مقاربة كوهن- شام تكتب على الشكل:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{eff} \right] \psi_i(r) = E_i \psi_i(r) \quad (22 - II)$$

حيث:

$\psi_i(r)$: تعطي حالة الجسيم الواحد لكثافة الإلكترون.

$\rho(r)$: مجموع المدارات المعطاة بالشكل:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^n |\psi_i(r)|^2 \quad (23 - II)$$

نحصل أخيرا على معادلة كوهن- شام مماثلة لمعادلة شرودينغر حيث نعوض الكمون الخارجي بالكمون الفعال:

$$(T + V_{eff} + V_H + V_{xc}) \phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (24 - \text{II})$$

❖ إن حلول معادلة كوهن- شام تعتمد على:

أولاً: الاختيار على أساس دالة الموجة التي يمكن اعتبارها مزيجا خطيا من المدارات تسمى مدارات كوهن-

شام والتي تعطى بالشكل:

$$\psi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (25 - \text{II})$$

حيث:

$C_{i\alpha}$: معاملات النشر لدالة الموجة.

ϕ_α : مدارات كوهن- شام.

ثانياً: استخدام الدورات التكرارية الممثلة بالشكل (II - I) التي تسمى مجال المتسق الذاتي *SCF*

(*Self Consistent Field*)، وهذا انطلاقا من كثافة الشحنة الأولية ρ_{in} ، وتعطى الحلول ب:

$$(H - \varepsilon_i S) C_i = 0 \quad (26 - \text{II})$$

حيث:

H : مصفوفة الهاملتونيان.

S : مصفوفة التراكب.

يتم بناء كثافة الشحنة الجديدة ρ_{out} مع الاتجاهات الذاتية لهذه المعادلة وذلك من خلال الجمع على جميع

المدارات المشغولة من المعادلة (II - 22) والتي تمثل كثافة الشحنة الكلية.

من أجل تحقيق تطابق الحسابات نستعمل خلط الكثافتين ρ_{in} و ρ_{out} باستعمال العلاقة:

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (27 - \text{II})$$

حيث:

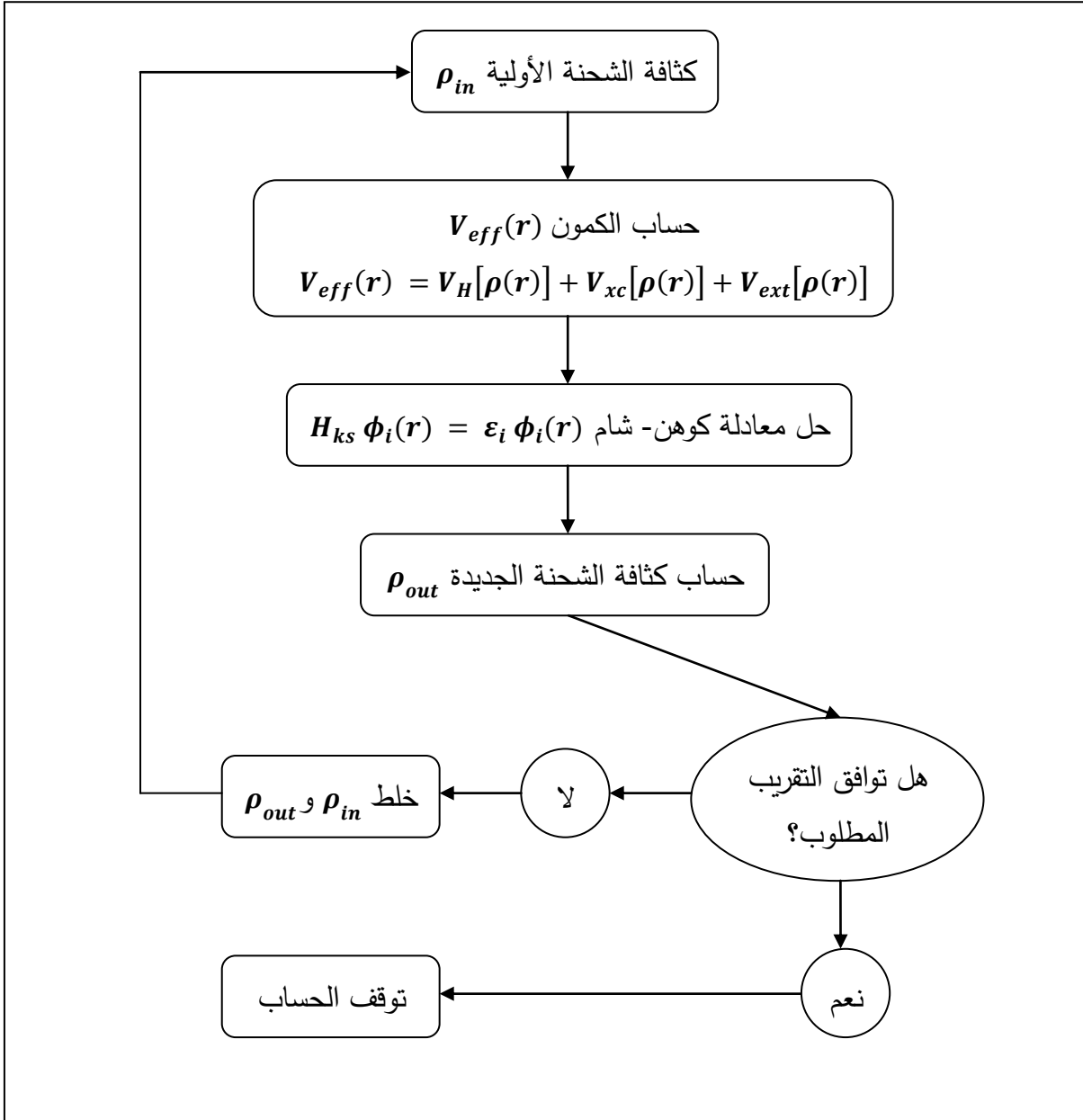
i : يمثل التكرارات.

α : إعدادات الخط (معامل المزج) التي يجب أن تكون صغيرة بما يكفي للوصول إلى التقارب حيث:

$$(i \geq \alpha > 0) \text{ ويحدث ذلك عند: } (\rho_{out} = \rho_{in}).$$

يصبح التقارب أسرع عندما يزيد حجم الخلية الأولية خاصة بالنسبة للأنظمة المعدنية و/ أو المغناطيسية

وبالتالي فإن الكثافة التي يتم الحصول عليها عند التقارب تتوافق مع طاقة الحالة الأساسية للنظام.



الشكل (II - 1): مخطط الحلقة SCF التكرارية.

إن طريقة كوهن- شام تجعل من الممكن تحديد كثافة الإلكترون إذا كان احتمال الارتباط التبادلي معروفا

فهي تعتمد على مدى دقة كمون تبادل- ارتباط V_{xc} ، حيث إذا كانت قيمة الطاقة E_{xc} محددة فإن الكثافة والطاقة الكلية تكون بقيمة دقيقة محددة.

لكن ولسوء الحظ فإن الطاقة E_{xc} غير معلومة العبارة أو القيمة أي غموض عبارة الكمون V_{xc} وهذا ما يجعل حل معادلة كوهن- شام بالأمر الصعب مما يجبرنا على استخدام تقديرات تقريبية للتوصل إلى الشكل التحليلي الدقيق لهذا الكمون نذكر منها: تقريب كثافة الموضع LDA .

3-5. تقريب كثافة الموضع (*Local Density Approximation*)

يعتبر تقريب كثافة الموضع LDA أبسط تقريب لطاقة التبادل- ارتباط^[16]، حيث يركز على فكرة الغاز المتجانس أي اعتبار النظام غير المتجانس على أنه متجانس موضعياً^[17] وذلك بافتراض أن شروط التبادل-

ارتباط تعتمد فقط على القيمة الموضعية لـ $\rho(\mathbf{r})$ ، فالفكرة الرئيسية لهذا التقريب هي افتراض صيغة E_{xc} كالتالي:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) \rho(\mathbf{r}) d^3r \quad (28 - II)$$

حيث:

$\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$: تمثل طاقة تبادل - ارتباط لجسيمات غاز الإلكترون المتجانس (المنتظم)، وتنقسم إلى طاقة التبادل ϵ_x وطاقة الارتباط ϵ_c :

$$\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) = \epsilon_x(\rho(\mathbf{r})) + \epsilon_c(\rho(\mathbf{r})) \quad (29 - II)$$

في الأنظمة المغناطيسية يتم تمديد التقريب LDA إلى تقريب كثافة الموضع للسبين $LSDA$

(*Local Spin Density Approximation*)، حيث من الضروري التمييز بين إلكترونين يملكان نفس الطاقة

التي تعين كثافة الإلكترونات المرتبطة في حالة سبين أعلى (*Spin up*) وسبين أسفل (*Spin Down*).

وتعطي طاقة تبادل - ارتباط في هذه الحالة بالعلاقة^[19,18]:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho_{\downarrow}, \rho_{\uparrow}] = \int \epsilon_{xc}(\rho_{\downarrow}(r), \rho_{\uparrow}(r)) \rho(r) d^3r \quad (30 - II)$$

نعلم أنه في الأنظمة الحقيقية الكثافة الإلكترونية لا تكون منتظمة موضعياً وهذا التقريب لا يستعمل إلا

في حالة غاز إلكتروني منتظم لهذا السبب يستعمل تقريب آخر يأخذ بعين الاعتبار عدم التجانس في الكثافة الإلكترونية يعرف بتقريب التدرج المعمم *GGA*.

5-4. تقريب التدرج المعمم (*Generalized Gradient Approximation*)

أدخل تقريب التدرج المعمم *GGA*^[20] الذي يطلق عليه أيضاً اسم الطريقة غير الموضعية لتحسين كثافة

الموضع *LDA*. فهو لا يعتمد على كثافة الإلكترونات الموضعية فقط $\rho(r)$ بل يعتمد أيضاً على تدرجها

$\nabla\rho(r)$ ، وبالعودة إلى النتيجة المحصل عليها في تقريب كثافة الموضع للسبين *LSDA* (30 - II) فإن

الطاقة E_{xc} في هذا التقريب تتم ترجمتها كسلسلة لمنشور تايلور لتأخذ الشكل التالي:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho_{\downarrow}(r), \rho_{\uparrow}(r)] = \int f(\rho_{\downarrow}, \rho_{\uparrow}, \nabla\rho_{\downarrow}, \nabla\rho_{\uparrow}) d^3r \quad (31 - II)$$

حيث:

$\nabla\rho(r)$: التدرج في الكثافة الإلكترونية.

E_{xc}^{GGA} : طاقة تبادل- ارتباط في نظام غير منتظم.

f : دالة الكثافة المحلية (عامل تحسين يعتمد أساساً على *GGA* المستعملة).

تتعدد الاختلافات في تقريب *GGA* من بينها الاختلاف في الدالية $f = \epsilon_{xc}[\rho(r), \nabla\rho(r)]$.

إن تقريبات كثافة الموضع *LDA* وتقريب التدرج المعمم *GGA* تعطي قيمة الفاصل الطاقي أقل بكثير من

القيم التجريبية، لذلك نلجأ إلى تقريبات أخرى لتصحيح الفجوة الطاقية نذكر منها:

EV-GGA و *TB-mBJ*

5-5. تقريب التدرج المعمم لأونقل - فوسكو (EV-GGA)

من المعروف أن LDA و GGA يقللان من فجوات الطاقة، ويرجع ذلك أساسا إلى أنها تحتوي على

أشكال بسيطة ليست مرنة بدرجة كافية للحصول على الشكل الدقيق لكمون التبادل والارتباط.

لذلك تم تحسين تقريب التدرج المعمم حيث أعطى النهج المسمى $Vosko - Engel$ [21] شكلا جديدا من مزايا

الدالية GGA من أجل إيجاد أفضل صيغة لكمون تبادل-ارتباط والتي تكون فيها قيمة طاقة التبادل أقل

وبالتالي توفير فجوة أفضل.

إلا أنه ومن ناحية أخرى في هذا التقريب وجدت الكميات التي تعتمد على الوصف الدقيق للطاقة التبادلية

E_{xc} مثل حجم التوازن ومعامل الانضغاطية B لا تتوافق مع التجربة.

5-6. التقريب المعدل ل $Becke$ و $Johnson$ (TB-mBJ)

التقريب المشار إليه هنا $TB-mBJ$ هو النسخة المعدلة من تقريب $Becke$ و $Johnson$ [22] حيث تم

تصميمها لإعادة إنتاج الشكل المحتمل للتبادل الدقيق من طرف العالمين $Blaha$ و $Trans$ [23] سنة 2009 م.

أثبت هذا التقريب بسرعة نجاعته وفعالته في حساب فجوة الطاقة مقارنة بطرق الحساب الأكثر استعمالا

LDA و GGA ، وذلك بالتغيير في كمون $Becke$ و $Johnson$ على الشكل التالي:

$$V_{X\sigma}^{mBJ}(r) = cE_X^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2\tau_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (32 - II)$$

حيث:

$E_X^{BR}(r)$: طاقة كمون تبادل ل $Becke-Roussel$ [24].

$\rho_{\sigma}(r)$: الكثافة الإلكترونية.

$\tau_{\sigma}(r)$: كثافة الطاقة الحركية ل $Blaha - Trans$.

c : ثابت مختار يتعلق خطيا مع الجذر التربيعي ل $\frac{|\nabla\rho(r)|}{\rho(r)}$.

والشكل المقترح للثابت c يكون:

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int \frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho(r)} d^3 r \right)^{1/2} \quad (33 - II)$$

حيث:

α و β : ثوابت.

V_{cell} : حجم الخلية العنصرية للنظام.

6. خاتمة

في هذا الفصل تطرقنا إلى حل المشاكل التي يواجهها ميكانيك الكم في دراسة الأنظمة الفيزيائية، حيث فصلنا في دراستنا نظرية دالية الكثافة التي شكلت خطوة مهمة في فهم الخواص الفيزيائية للمواد الصلبة، حيث تغلبت على العديد من الصعوبات التي واجهتها التقريبات والنظريات التي سبقتها وبالرغم من أنها مازالت تعاني بعض المشاكل من خلال استعمال التقريبات في وصف الأنظمة الكمية المعقدة إلا أنها تعتبر الأساس والأحسن من بين التقريبات المعروفة وهي دائما في تطور مستمر للتغلب على هذا القصور.

7. مراجع الفصل الثاني

- [1] Friedrich, H. *Theoretical Atomic Physics, Fourth Edition, Springer.* (2016).
- [2] عيسى زين العابدين حسن، سفيان محمد نايف، دراسة حسابية لتأثير الليثيوم الممتز على سعة خزن الهيدروجين في الحالة الصلبة على الغرافين النقي والمطعم بالبورون، مجلة جامعة كركوك- الدراسات العلمية (KUJSS)، (2020)، المجلد 15، العدد 4، ص 23.
- [3] G. C. Fletcher, *Manash University, Clayton. Australia.* (1971). 260.
- [4] M. Born, J.R. Oppenheimer, *On the quantum Theory of Molecules. Ann. Phys.* 87 (20) (1927). 457-484.
- [5] D. R. Hartree, *The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. Proc. Cambridge philos. Vol 24.* (1). (1928). 89-110.
- [6] M. Born et, R. Oppenheimer, *Zur Quantentheorie der Molekeln, Annalen der Physik,* 389.(1927). 457.
- [7] N.Richard, *CEA/DAM-Direction Ile de France.* (2002).
- [8] V. Fock, *Z. Phys.* 61. (1-2). (1930). 126-148.
- [9] W. Pauli Jr, *Z. Physik,* 31, (1925), 765.
- [10] J. C. Slater, *A Simplification of the Hartree - Fock Method, Phys, Rev* 81, (1951). 385-390.
- [11] K. Schawarz, *Density functional theory (DFT) an the concepts of the augmented plan-wave plus local orbital (L) APW +lometod , Institute for material chemistry,* 2010.
- [12] E. Fermi, *Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschafte des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. Z. Phys. Vol 48,* (1-2). (1928), 73-79.
- [13] L. H. Thomas, *The calculation of atomic fields. Pro. Cambridge Philos. Vol 23,* (5) (1927), 542-548.
- [14] P. Hohenberg, W. Kohn, *Inhomogeneous electron gas, Physical Review.* 136. (1964). 864 - 871 , DOI: 10.1103/PhysRev.136.B864.
- [15] W. Kohn, L. J. Sham. *Phys. Rev.* 140. (1965). 1133.
- [16] R.M. Ceperly and B.J.Provincia, *Plenum, New York* (1985).

- [17] J. P. Perdew, W. Wang, *Accurate and simple analytic representation of The electron gas correlation energy. Phys. Rev. B* 45. (23). (1992). 13244-13249.
- [18] P. M. Marcus, *Int. J. Quant. Chem. Symp.* 1, 567(1967).
- [19] N. Elyashar and D.D. koelling, *Phys. Rev. B.* 13, 5362 (1976).
- [20] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, *Generalized Gradient Approximation Made Simple. Phys. Rev. Lett.* 77. (18). (1996). 3865-3868.
- [21] E. Engel, S. H. Vosko, *Phys. Rev. B* 47. (1993). 13164.
- [22] A. D. Becke, E R. Johnson, *J. Chem. Phys.* 124, 221101 (2006).
- [23] F. Trans ,P. Blaha, *Phys Rev. Lett* 102, (2009), 226401.
- [24] A. D. Becke and M. R. Rouseel, *Phys. Rev. A* 39, 3761. (1989).

الفصل الثالث

الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون

الكامل

*Full-Potential Linearized
Augmented Plane Wave*

1. مقدمة

أدى البحث عن إيجاد طريقة فعالة لحل معادلة كوهن- شام إلى تطوير العديد من الطرق الحسابية الأكثر دقة وفعالية لحساب البنية الإلكترونية للمواد الصلبة والجزيئات وبالتالي التنبؤ بخواصها البنوية، الإلكترونية، الميكانيكية، الضوئية، المغناطيسية وغيرها، والتي تستمد دقتها وفعاليتها من دقة وفعالية نظرية دالية الكثافة. نذكر من بين الطرق:

• طريقة الموجة المستوية مع الكمون الكاذب (*Pseudo-Potential Plane -Wave Method (PP-PW)*)

من المعروف أن معظم الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد تعتمد على إلكترونات التكافؤ أكثر من الإلكترونات القلبية القريبة من النواة شديدة الارتباط لأنها لا تشارك بشكل مباشر في الروابط الكيميائية ولا تتأثر بتعديلات الوسط الذري، ومن هذا المنطلق تأسست فكرة طريقة الكمونات الكاذبة أو الزائفة والتي تتألف من اختزال النظام (نواة + جميع الإلكترونات) إلى نظام إلكترون التكافؤ، وبالتالي الحصول على حالات التكافؤ لنظام (ذرة، جزيء، بلورة) دون الحاجة إلى حساب حالات القلب.

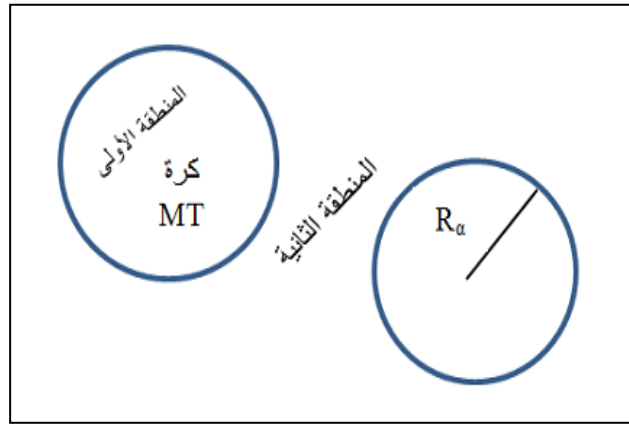
• طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا مع الكمون الكامل (*FP-LAPW*)

(*Full - Potential Linearized Augmented Plane Wave Method*) على عكس الكمون الكاذب الذي يختص بالإلكترونات التكافؤ فقط فإن الكمون الكامل يأخذ كل إلكترونات النظام في الحساب، حيث تستخدم هذه الطريقة من أجل إيجاد المعلومات المحتواة حول منطقة النواة المتعلقة بالحقول فائقة الدقة وإثارة المستويات الداخلية، فتعتبر من بين الطرق الأكثر دقة لحساب البنية الإلكترونية للمواد البلورية الصلبة. في دراستنا الحالية تم استعمال طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا مع الكمون الكامل *FP-LAPW*

والمدمجة في برنامج *WIEN2k*.

2. طريقة الموجة المستوية المتزايدة (Augmented Plane Wave)

تم تطوير طريقة الموجة المستوية المتزايدة APW بواسطة Slater عام 1937 م^[2,1]، حيث يعتمد مبدأ هذه الطريقة على فكرة أن الإلكترونات تتصرف بالقرب من الأنوية تصرفا مشابها لتصرفاتها داخل الذرات الحرة وتتصرف تصرفا مشابها للإلكترونات الحرة في المناطق البعيدة نسبيا عن الأنوية داخل المادة. اعتبر سلاتر أنه في محيط النواة الذرية تكون كمونات ودوال الموجة على شكل الكمون "Muffin-Tin" MT المسمى كمون خلية النحل الذي يقسم الفضاء المحيط بالذرات إلى منطقتين كما هو موضح في الشكل (1-III)، حيث تختلف حلول معادلة شرودينغر حسب المنطقة.



الشكل (1-III): تمثيل الكمون "Muffin-Tin".

• **المنطقة الأولى:** تشغلها كرات غير متداخلة فيما بينها تسمى كرات ميفنتين (MT)

حيث تصف المجالات التي تركز على المواقع الذرية (كل ذرة α تحيط بها كرة نصف قطرها R_α ويرمز له

كذلك بـ R_{MT}) وتشمل كل من الأنوية والإلكترونات شديدة الارتباط بها.

تعطى الحلول الشعاعية لمعادلة شرودينغر داخل الكرة MT بالعلاقة:

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(\mathbf{r}) \quad r < R_\alpha \quad (1-III)$$

حيث:

$Y_{lm}(\mathbf{r})$: الدالة الهرمونية (التوافقية) الكروية.

A_{lm} : معاملات النشر.

$U_l(r)$: هي الحلول المنتظمة لمعادلة شرودينغر للجزء الكروي تكتب كالتالي:

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

حيث:

E_l : الطاقة الخطية.

$V(r)$: الكمون الكروي داخل كرة MT .

الدالة الشعاعية المعرفة في العلاقة (2-III) تكون معامدة لكل الحالات الذاتية القلبية، حيث تنتهي شروط التعامد

عند حدود كرة MT ^[3].

• **المنطقة الثانية:** وهي المنطقة المحددة بالفضاء غير المشغول بالكرات حيث تصف المجالات البينية

المحيطة بكرات MT وتشمل إلكترونات المدارات الخارجية ضعيفة الارتباط بالأنوية.

أمواج مستوية في المنطقة البينية:

$$\varphi(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} \quad r > R_\alpha \quad (3-III)$$

حيث:

Ω : حجم الخلية.

C_G : معاملات النشر.

في طريقة الموجة المستوية المتزايدة APW ولضمان استمرارية الدالة $\varphi(r)$ على سطح الكرة MT تنتشر

المعاملات A_{lm} بدلالة المعاملات C_G الخاصة بالأمواج المستوية في المنطقة البينية:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_l(R_l)} \sum_G C_G J_l(|K+g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K+G) \quad (4-III)$$

تصبح الدوال الذاتية المعرفة ب G متوافقة مع الدوال الشعاعية في كرة MT وبالتالي نتحصل على دالة

أساسية APW التي تعتبر حل لمعادلة شرودينغر داخل الكرة MT الموافقة للطاقة E_l .

تعرض طريقة الموجة المستوية المتزايدة بعض الصعوبات المتعلقة بالدالة $U_l(R_\alpha)$ ، ففي حالة نقصان المعاملات A_{lm} يمكن أن تصبح قيمة الدالة $U_\alpha(R_\alpha)$ صفرا على سطح الكرة MT مما يؤدي إلى فصل الدوال الشعاعية عن دوال الموجة المستوية في المنطقة البينية.

تجدر الإشارة إلى أن طريقة ال APW بصيغتها هذه غير مستعملة في البرامج الحسابية وذلك لبطئها وتكلفتها الزمنية، ولحل هذا المشكل أدخل $Koelling$ ^[4] و $Anderson$ ^[3] مجموعة من التغييرات على طريقة الأمواج المستوية المتزايدة التي تركز أساسا على تمثيل الدالة الشعاعية $\varphi(r)$ داخل كرة ميغنتين MT بترتيبات خطية للدالة القطرية $U_l(r)$ ومشتقاتها بالنسبة للطاقة E_l ، سميت بطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا (*Linearized Augmented Plane Wave*).

3. طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل

(*Full - Potential Linearized Augmented Plane Wave Method*)

في طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل $FP-LAPW$ ^[5] تكون الدالة الأساسية في مجالات كرات ميغنتين MT على شكل مجموعات خطية للدالة القطرية $U_l(r, E)$ ومشتقاتها $\dot{U}_l(r, E)$ بالنسبة للطاقة E_l ، حيث يكون لهذه الدوال $U_l(r, E) Y_{lm}(r)$ نفس الصيغة المعروفة في طريقة APW (المعادلة (2-III))، لكن الطاقة E_l تكون ثابتة، وتخضع الدوال $U_l(r, E)$ للشرط التالي:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r, E) = r U_l(r) \quad (5-III)$$

والدوال الأساسية تعطى ب:

$$\varphi(r) = \begin{cases} \sum_{lm} \{ A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \} Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (6-III)$$

حيث:

B_{lm} المعاملات الموافقة للدالة $\dot{U}_l(r)$ ولها نفس طبيعة المعاملات A_{lm} .

في طريقة $FP-LAPW$ نستعمل الموجة المستوية في منطقة الفراغات البينية (خارج MT) كما هو الحال في طريقة الموجة المستوية المتزايدة APW ، بينما نستعمل في منطقة كرة ميفنتين الموجة المستوية المتزايدة خطيا $LAPW$.

يمكن نشر الدوال $U_l(r, E)$ وفقا لمشتقتها $\dot{U}_l(r, E)$ والطاقة E_l التي تختلف عن عصابة الطاقة E حسب العلاقة:

$$U_l(r, E) = U_l(r, E_l) + (E - E_l)\dot{U}_l(r, E) + O((E - E_l)^2) \quad (7-III)$$

حيث:

$$O((E - E_l)^2): \text{يمثل الخطأ الرباعي الطاقوي.}$$

تضمن طريقة $FP-LAPW$ استمرارية دالة الموجة على سطح كرة MT لكنها تفقد دقة الحسابات مقارنة مع طريقة الموجة المستوية المتزايدة APW ، بينما تسبب هذه الطريقة خطأ في دوال الموجة بترتيب $(E - E_l)^2$ وآخر في عصب الطاقة بترتيب $(E - E_l)^4$.

على الرغم من ذلك فإن الدوال $LAPW$ تشكل أساسا جيدا يسمح بالحصول على جميع عصب التكافؤ في مناطق عالية الطاقة وفي حالة التعذر يمكن تقسيم الطاقة إلى جزأين.

الدوال الأساسية لطريقة $FP-LAPW$ هي موجات مستوية في المنطقة البينية والدوال الشعاعية الرقمية داخل الكرات MT بشرط استمرار الدوال الأساسية ومشتقاتها على سطح الكرة MT ، وبالتالي فإن بناء الدوال الأساسية لطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل يحدد:

- الدوال الشعاعية $U_l(r, E)$ ومشتقاتها بالنسبة للطاقة E_l .

- الشروط الحدودية ومعاملات A_{lm} و B_{lm} .

إن توفير الشروط الحدودية تسمح بتحديد قطع العزم الزاوي l_{max} والممثل للكرات في حدود معاملات الأمواج المستوية، القطع G_{max} هو أكبر طول موجة في الكرة MT ذات نصف القطر R_{MT} .

اختيار القطع المغلق ب $l_{max} = G_{max} R_{MT}$ ملائم في الحسابات نظرا لأن التقارب مضمون في طريقة $FP-LAPW$ إذا كان $G_{max} R_{MT}$ يتغير بين 7 و 9.

يحدث أحيانا أن تكون لحالات إلكترونية تكافئية نفس العدد الكمي الزاوي l ولكن لها عددين كميين رئيسيين n مختلفين. أي طاقة $E_{1,l}^{\alpha}$ يجب أن نختار في هذه الحالة؟.

في هذه الحالة يتم دعم ال $LAPW$ بأساس جديد حيث قام $Singh^{[6]}$ بتعديل هذا النهج من خلال إضافة مدارات محلية في القاعدة (LO local orbital)، والذي يعطى كما يلي:

$$\Phi_{lm} = \begin{cases} 0 & r > R_{\alpha} \\ |A_{lm}U_l(r, E_{1,l}^{\alpha}) + B_{lm}U_l(r, E_{1,l}^{\alpha}) + C_{lm}U_l(r, E_{2,l}^{\alpha})|Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (8-III)$$

حيث:

$E_{1,l}^{\alpha}$ هي أعلى طاقة و $E_{2,l}^{\alpha}$ هي أخفض طاقة للحالات الإلكترونية للذرة α التي أدخل من أجلها

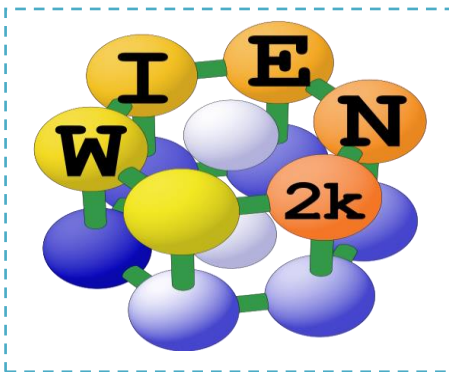
المدارات (LO).

المعاملات C_{lm} من نفس طبيعة المعاملات A_{lm} و B_{lm} .

تحدد المعاملات بفرض الشرطين:

- يجب أن تكون المدارات الموضعية (LO) مقننة.
- يجب أن تكون للمدارات الموضعية (LO) قيمة وميل مساويان للصفر عند حدود كرة ميفنتين.

4. برنامج WIEN2k



برنامج $Wien2K$ عبارة عن برنامج حاسوبي يسمح بدراسة

خواص البلورات، حيث يستعمل لإجراء الحسابات التي تخص البنية

الإلكترونية والعديد من الخصائص الأخرى للمادة الصلبة تحت إطار

نظرية دالية الكثافة DFT ، وذلك بإعتماد طريقة كل الإلكترونات وباستعمال التقريبات المذكورة سابقا.

استخدمنا في حساباتنا طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا مع الكمون الكامل *FP-LAPW* والمدمجة في برنامج *Wien2K* المكتوب بلغة الفورتران (*FORTRAN90*)، والذي تم تطويره في معهد كيمياء المواد في الجامعة التقنية في فيينا من طرف العالم *Blaha* ومساعدوه^[7].

لإجراء عمليات حسابية للبنية الإلكترونية نتبع تسلسل البرامج الفرعية المرتبطة ببعضها البعض ل

Wien2K والممثلة في الشكل (2-III):

1.4. تحضير ملف البنية أو التهيئة (*Structure generator*)

من الضروري إنشاء بيانات البدء في الملف الرئيسي "case.struct" الذي يحتوي على جميع المعلومات المتعلقة بالبنية البلورية للمادة المراد دراستها مثل الزمرة الفضائية (*space group*)، معاملات البنية البلورية (ثوابت الشبكة البلورية، مواقع الذرات... الخ) ونصف قطر كرة ميفنتين R_{MT} لكل ذرة.

2.4. برنامج الإعداد (*Initialization*)

يقوم بتحضير كل المعطيات والمقادير اللازمة لحل معادلة كوهن وشام بطريقة التماسك الذاتي *SCF* ويتم ذلك بفضل استخدام سلسلة من البرامج الفرعية المساعدة التالية:

1-2.4. برنامج حساب البعد *NN*

يعطي المسافات بين الذرات انطلاقا من مسافة الجوار الأقرب الأول (يجب أن تكون مسافة الجوار الأقرب بين ذرتين أكبر من مجموع أنصاف قطريهما).

2-2.4. برنامج المجموعة الفضائية (*SGROUP*)

يحدد الزمرة الفضائية للبنية المعطاة في ملف "case.struct".

3-2.4. برنامج التناظر (SYMMETRY)

يسمح بحساب عمليات التناظر لفضاء المجموعة (الدوران، الانعكاس،... الخ)، وذلك باستعمال معلومات ملف البنية من أجل تقليص مدة الحساب اعتمادا على التناظر.

4-2.4. برنامج (LSTART)

يولد الكثافة الذرية ويحدد كيفية معالجة المدارات الذرية المختلفة في حساب شرائط الطاقة (أي حساب بنية العصب في حالة القلب والتكافؤ، مع أو بدون مدارات موضعية... الخ).

5-2.4. برنامج (KGEN)

يقوم بتوليد الشبكة K في منطقة بريليون الأولى.

6-2.4. برنامج (DSTART)

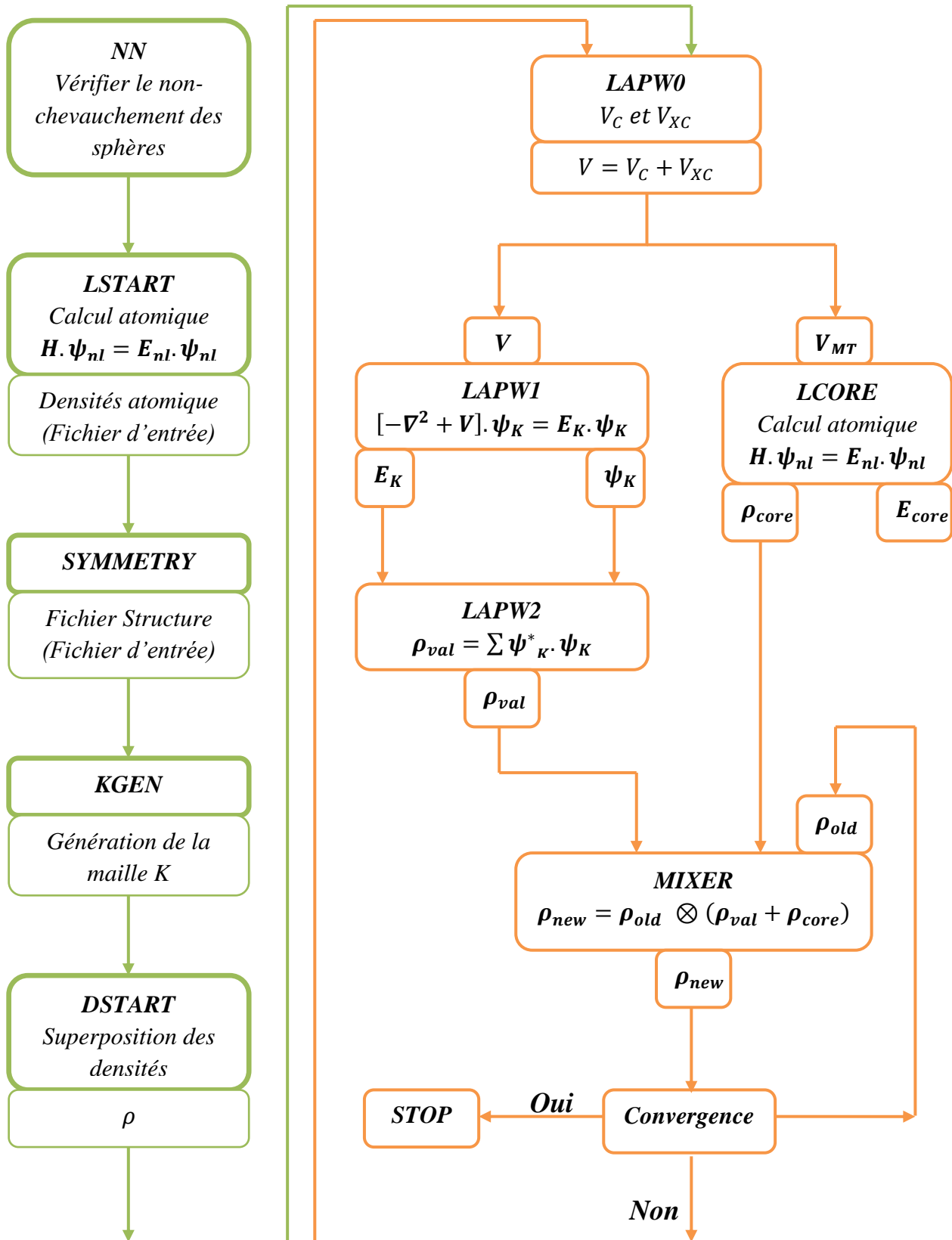
يولد الكثافة الأولية لبدية دورات الحساب الذاتي SCF عن طريق تراكم الكثافة الذرية المتولدة من

LSTART

3.4. حساب مجال الاتساق الذاتي SCF في برنامج $Wien2K$

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

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



الشكل (2-III): بنية البرنامج Wien2K.

5. مراجع الفصل الثالث

[1] يسرى مصطفى، فيزياء الحالة الصلبة (ج 2)، طرابلس (ليبيا)، الدار الأكاديمية للطباعة والتأليف

والترجمة والنشر، (2007)، ص68.

[2] J. Slater, "Wave functions in a periodic potential," *Physical Review*, vol. 51, (1937). 846.

[3] O. K. Anderson, *Linear methods in band theory*. *Phys. Rev. B* 12. (1975). 3060-3083.

[4] D. Koelling and G. O. Arbman, "Use of energy derivative of the radial solution in anaugmented plane wave method: application to copper," *Journal of Physics F: Metal Physics*, vol. 5.(1975). 2041.

[5] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman, *Full potential self consistent Linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces: O2 molecule*, *Phys. Rev. B* 24, 864-875 (1981).

[6] D. Singh, *Ground-state properties of lanthanum: Treatment of extended-core states* *Phys. Rev. B*, vol 43. (1991). 6388.

[7] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *Wien2k, an Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Karlheinz Schwarz, Techn. University at Wien, Austria, ISBN 3 9501031.1.2. (2001).

الفصل الرابع

النتائج والمناقشة

Results and discussion

1. مقدمة

يهدف هذا الفصل إلى دراسة الخصائص الفيزيائية (البنوية، الإلكترونية والحرارية) لمركب $RbTaO_3$ (*Rubidium Tantalum Oxide*) وذلك باستعمال طرق ونظريات النمذجة العددية التي تعتمد على المحاكاة والتي تطرقنا إليها في الفصول السابقة، حيث تمت كل الحسابات المنجزة في عملنا هذا باستعمال البرنامج الحسابي *Wien2k* المعتمد على طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً مع الكمون الكامل *FP-LAPW* والمؤسسة على نظرية دالية الكثافة *DFT* [1].

الجدير بالذكر أن دقة نتائج الحسابات باستعمال هذه الطريقة تتعلق بحسن اختيار عدد من معاملات ومدخلات الحسابات، نذكر منها الشروط الحدودية التالية:

$$\bullet \quad G_{max} = 12$$

$$\bullet \quad l_{max} = 10 : \text{العزم الزاوي.}$$

$$\bullet \quad K_{point} = 3000 : \text{عدد النقاط المختارة في منطقة بريلوان الأولى.}$$

$$\bullet \quad R_{MT}K_{max} = 8 : \text{عدد الأمواج المستوية لنشر الدوال الموجية.}$$

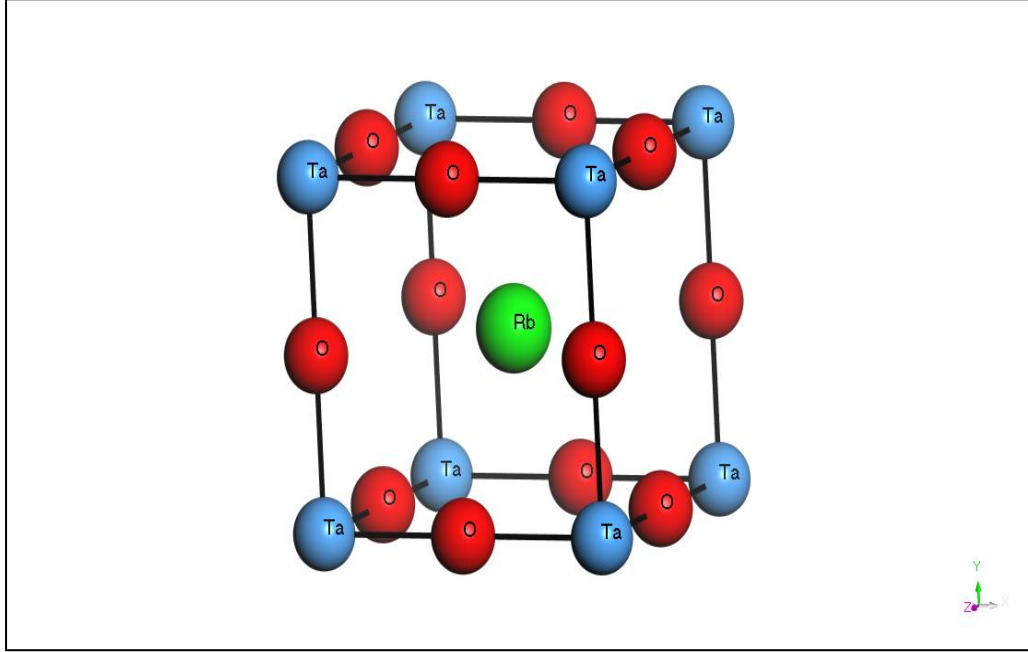
$$R_{MT} \text{ نصف قطر كرات } \text{Muffin-Tin} :$$

$$R_{MT}(O) = 1.88 \text{ u. a} \quad , \quad R_{MT}(Ta) = 2.5 \text{ u. a} \quad , \quad R_{MT}(Rb) = 2.5 \text{ u. a}$$

2. الخصائص البنيوية (Structural Properties)

المركب المدروس $RbTaO_3$ ذو بنية بلورية مكعبة، يندرج ضمن المجموعة الفضائية $Pm - 3m$

(221)، حيث تتموضع الذرات كما هو موضح في الشكل (1-IV).



الشكل (1-IV): الهيكل البلوري للمركب $RbTaO_3$.

من أجل تحديد الخصائص البنيوية (ثابت الشبكة a (A°)، معامل الانضغاطية B والمشتقة الأولى

لمعامل الانضغاطية B') للمركب $RbTaO_3$ نستخدم معادلة الحالة ل $Murnaghan$ ^[2] والتي تكتب كالتالي:

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

حيث:

$E(V)$: الطاقة الكلية للنظام بدلالة الحجم V .

E_0 : الطاقة الكلية في حالة التوازن.

B : معامل الانضغاطية (*bulk modulus*) المعرف بالمعادلة:

$$B = V_0 \left(\frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \right) \quad (2-IV)$$

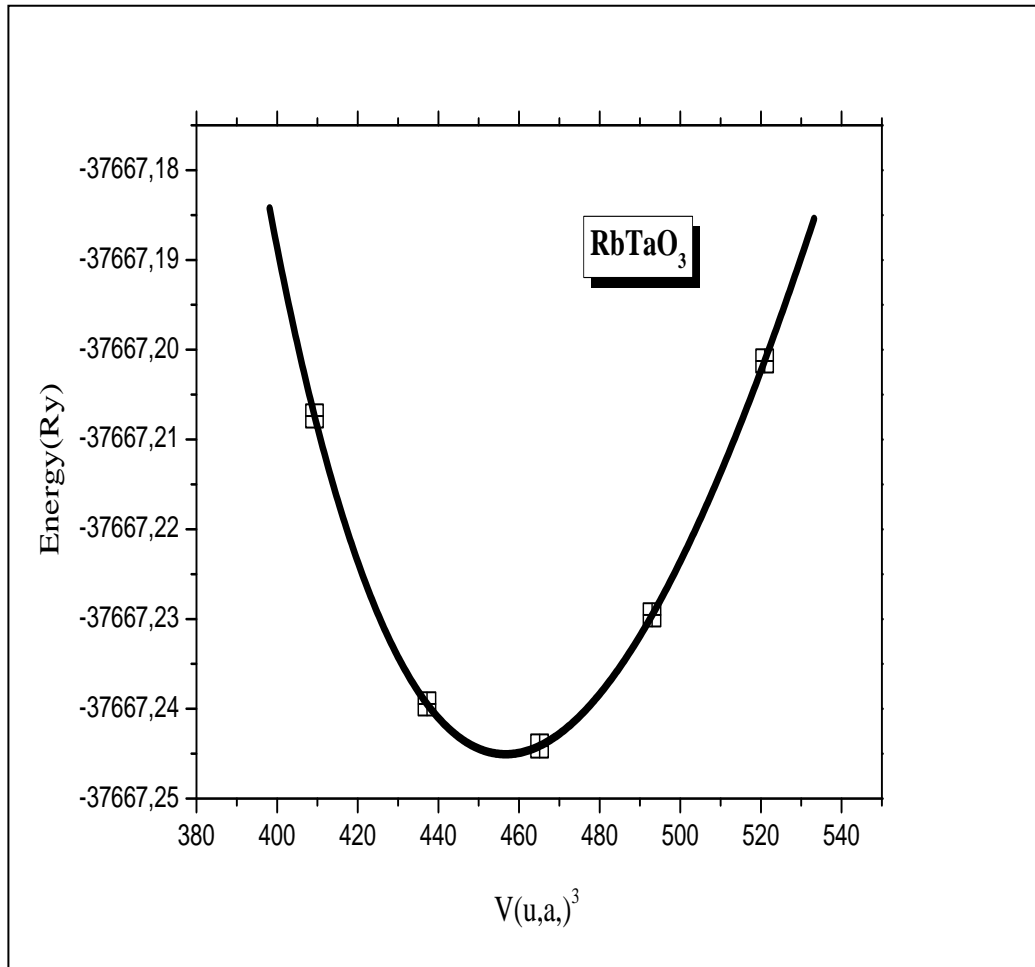
B' : المشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية B يعطى بالعلاقة:

$$B' = \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right) \quad (3-IV)$$

V_0 : قيمة حجم الخلية عند التوازن والموافق للحد الأدنى من الطاقة E_{min} المبينة في الشكل (2-IV).

حيث يمكن إيجاد الثابت a بتطبيق العلاقة:

$a = 4.073 \text{ \AA}$. $a = \sqrt[3]{V_0} = 7.697 \text{ bohr}$ ومنه $V_0 = a^3 \approx 456 (u.a.)^3$



الشكل (2-IV): الطاقة الكلية للنظام بدلالة الحجم.

يلخص الجدول (1-IV) القيم المتحصل عليها للمعاملات البنوية (ثابت الشبكة a (A°), معامل الانضغاطية B والمشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية (B') باستعمال التقريب $GGA-PBE$ برفقة القيم الموجودة في بعض المنشورات العلمية الخاصة بالمركب المدروس قصد المقارنة، حيث نلاحظ التوافق الجيد والكبير بين نتائج حساباتنا والنتائج المتوفرة.

	a (A°)	B (GPa)	B'
نتائج عملنا الحالي	4.07	181.923	4.713
نتائج متوفرة	4.0721 ^[4]	177.6252 ^[4]	4.4846 ^[4]
	4.088 ^[5]	180.75 ^[5]	4.47 ^[5]
	3.9846 ^[6]	—	—
	4.071 ^[7]	—	—

الجدول (1-IV): ثابت الشبكة a (A°), معامل الانضغاطية B والمشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية B' للمركب $RbTaO_3$.

3. الخصائص الإلكترونية (*Electronic Properties*)

تعرف فجوة الطاقة (مانع الطاقة) بأنها الطاقة اللازمة لنقل الإلكترونات من قمة شريط التكافؤ (*Valence band maximum*) إلى أسفل شريط النقل (*Conduction band minimum*) حيث تعد من أهم الثوابت التي تحدد الخواص الإلكترونية للمركبات فقيمتها تسمح بتصنيف المواد إلى عوازل، أنصاف نواقل، أنصاف معادن، معادن ونواقل. وسنقوم هنا بعرض ومناقشة الخصائص الإلكترونية (عصابات الطاقة وكثافة الحالات الكلية والجزئية) مع تحديد الطبيعة الإلكترونية لمركب $RbTaO_3$.

1-3. بنية عصابة الطاقة الإلكترونية (*Electronic band structure*)

تمثل عصابة الطاقة كل حالات الطاقة الممكنة للإلكترونات بدلالة شعاع الموجة k في الشبكة المعكوسة وللتبسيط يتم التعامل فقط مع الاتجاهات ذات التناظر العالية المختارة في منطقة *Brillouin* (K, X, Γ, L, W)

الشكل (3-IV) يوضح بنية عصابة الطاقة لمركب $RbTaO_3$ باستعمال التقريبات: $GGA-PBE$ ^[3]

و $EV-GGA$ ^[8] و $TB-mBJ$ ^[9] في المجال الطاقوي من -8 eV إلى 8 eV ويكون مستوى سطح *Fermi* عند

الصفير، حيث يظهر من خلال الشكل أن المركب $RbTaO_3$: عبارة عن مركب نصف ناقل وهو يمتاز بانتقال

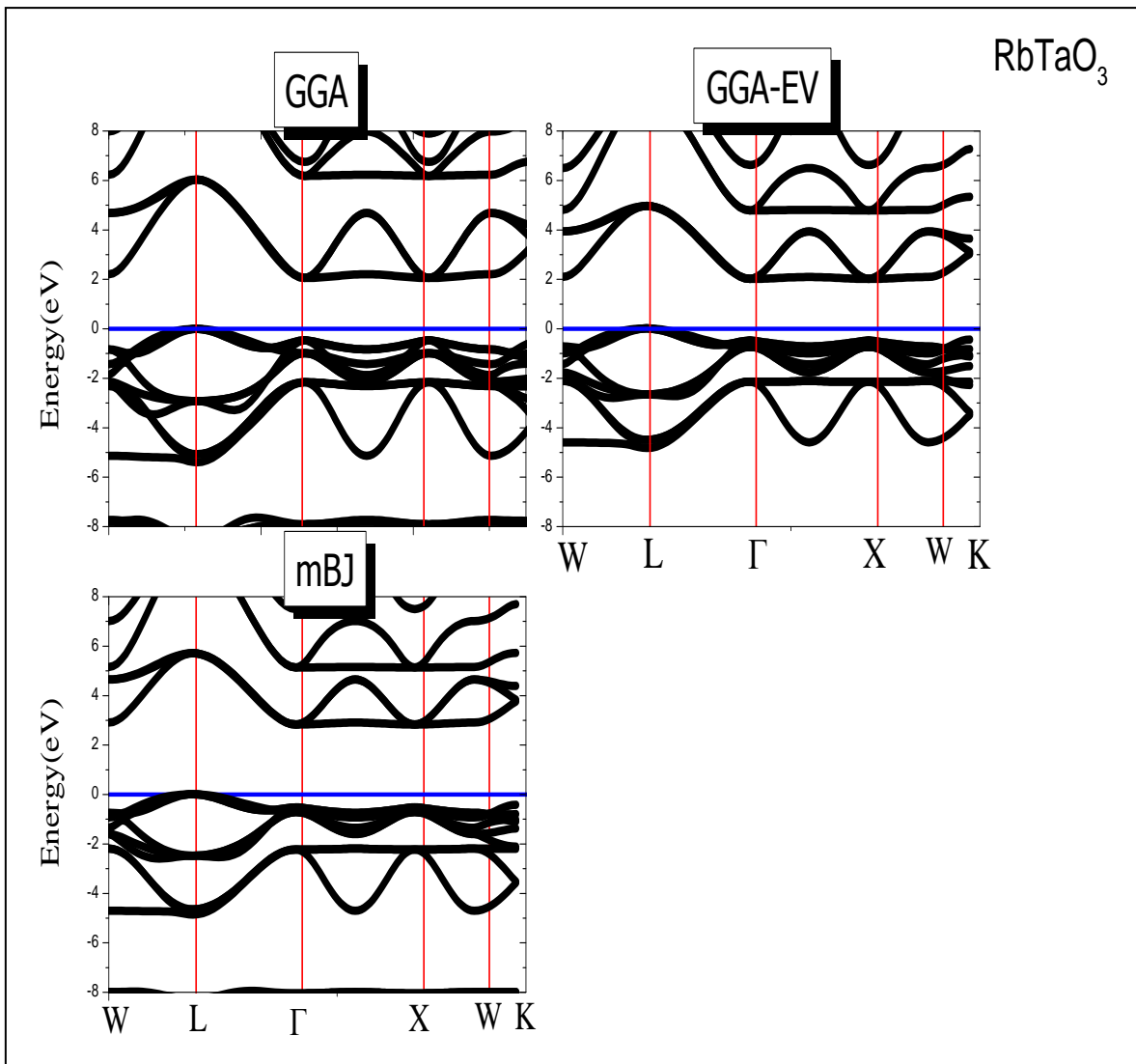
إلكتروني من النوع غير المباشر ($L - \Gamma$). إن قيمة المانع الطاقوي للمركب المتحصل عليها في التقريبات

المستعملة هي: $Eg = 1.93eV$ في تقريب $GGA-PBE$ و $Eg = 2.06eV$ في تقريب $EV-GGA$

و $Eg = 2.75eV$ في تقريب $TB-mBJ$. وقد قمنا بمقارنة هذه النتائج مع نتائج أعمال أخرى متوفرة كما

يوضحه الجدول (2-IV)، حيث لاحظنا أن نتائج المانع الطاقوي المحسوبة باستعمال التقريبات السابقة

مقاربة بشكل جيد مع النتائج المتوفرة باختلاف التقريبات المستعملة.



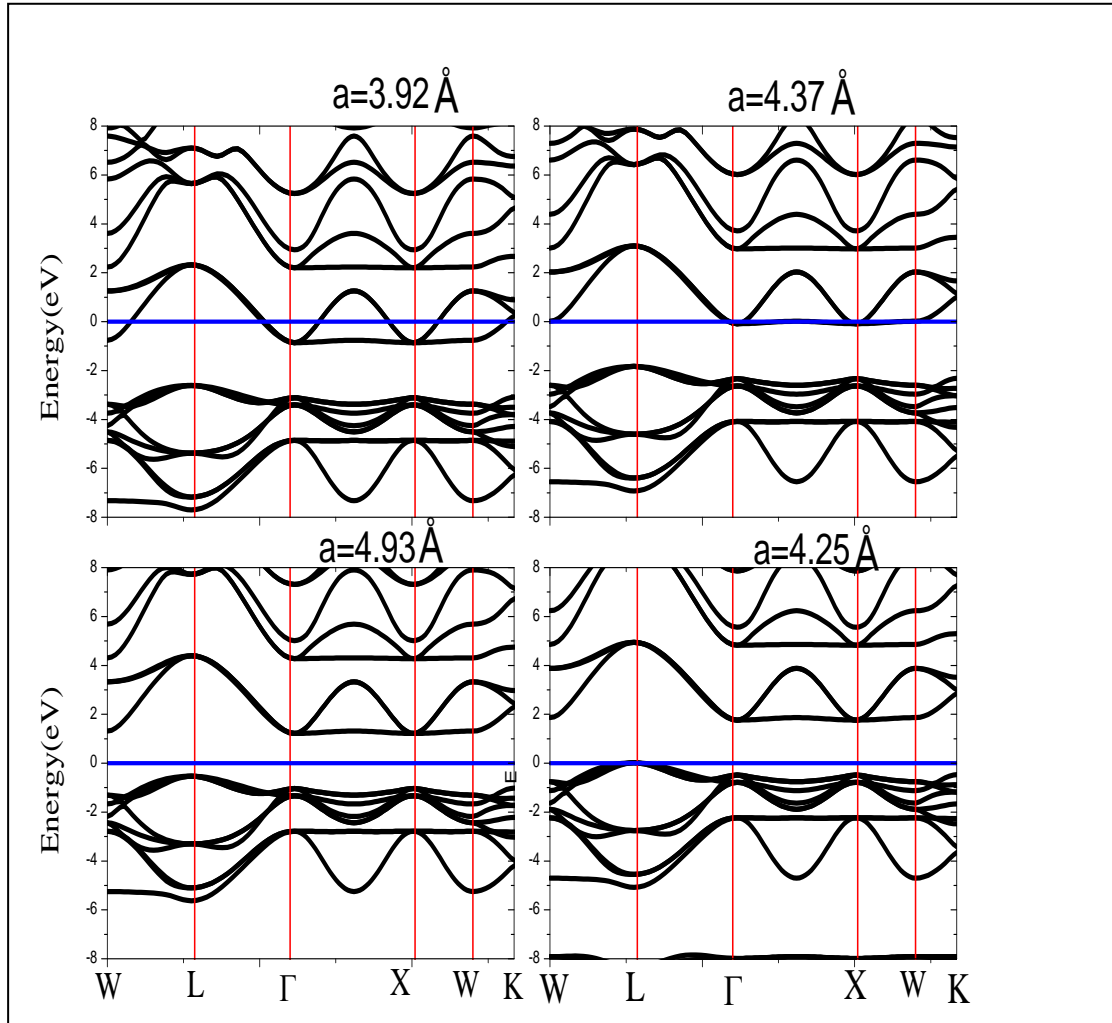
الشكل (IV-3): بنية عصابة الطاقة لمركب $RbTaO_3$ في تقريبات $GGA-PBE$ و $EV-GGA$ و mBJ .

التقريب	$E_g(eV)$ نتائج عملنا الحالي	$E_g(eV)$ نتائج متوفرة
$GGA-PBE$	1.93	1.56 ^[4] 2.10 ^[5] 2.01 ^[7]
$EV-GGA$	2.06	—
mBJ	2.75	2.08 ^[4]

الجدول (IV-2): قيمة المانع الطاقي باستخدام تقريبات $GGA-PBE$ و $EV-GGA$ و mBJ لمركب

$RbTaO_3$.

الشكل (4-IV) يمثل بنية عصابة الطاقة لمركب $RbTaO_3$ بدلالة ثابت الشبكة a (A°)، حيث نلاحظ التغير الواضح لمستوى $Fermi$ من جهة ومن جهة أخرى نلاحظ أنه عندما نقوم بعملية التمدد يزداد ثابت الشبكة إلى القيم: $a = 4.25 A^\circ$ ، $a = 4.37 A^\circ$ ، $a = 4.93 A^\circ$ مع محافظة المركب على طبيعته كنصف ناقل، بينما عند القيام بعملية الضغط يتناقص ثابت الشبكة عن القيمة $a = 4.0717 A^\circ$ فنلاحظ من خلال الشكل أن عصابة التوصيل تقطع مستوى $Fermi$ وهو ما يظهر بوضوح أن للمركب طبيعة معدنية عند القيمة $a = 3.92 A^\circ$.



الشكل (4-IV): يمثل بنية عصابة الطاقة لمركب $RbTaO_3$ بدلالة ثابت الشبكة a (A°).

2-3. كثافة الحالات الكلية والجزئية (Total and Partial Density Of States)

تعرف كثافة الحالات DOS على أنها عدد الحالات الإلكترونية التي يمكن شغلها ولديها طاقة، ولتحديد أصل الحالات التي شكلت عصابات التكافؤ وعصابات التوصيل مع فهم طبيعة التجاذبات التي تحدث بين ذرات المركب المدروس $RbTaO_3$ نقوم بتحليل كثافة الحالة الكلية والجزئية ($TDOS$ و $PDOS$) الممثلة في الشكل (IV-5) لمجال تغير الطاقة eV $[-20; 20]$.

من خلال مخطط الكثافة الكلية ($TDOS$) نلاحظ وجود تطابق لمنحنى الكثافة على محور الطاقة أي وجود فجوات خالية من الإلكترونات في المجالات: eV $[-15.5; -8.9]$ ، eV $[-7.5; -5.5]$ و eV $[0; 2]$ ، حيث يوافق هذا الأخير طاقة الفجوة الموجودة في عصابات الطاقة المذكورة سابقا والتي تبين أن المركب $RbTaO_3$ نصف ناقل، والطاقة صفر توافق مستوي $Fermi$ الفاصل بين عصابتي التوصيل والتكافؤ. إذا يمكن تقسيم مخطط الكثافة الكلية ($TDOS$) الموضح في الشكل (IV-5) إلى أربع بنيات مختلفة تفصل بينها الفجوات الخالية من الإلكترونات، حيث:

- تقسم عصابة التكافؤ (VB) إلى ثلاث مناطق هي:

• المجال eV $[-15.5; -17.4]$: توجد بها قمم مختلفة (eV -17 ، eV -16.5 ، eV -16)، وهي

المنطقة الأخفض طاقة تتشكل من مساهمة الحالات الإلكترونية $Ta-p$ و $O-s$ مع مشاركة ضعيفة

للحالات $Rb-p$ و $Ta-s$.

• المجال eV $[-7.5; -8.9]$: تتمركز هذه المنطقة عند (eV -8) وهي أكبر قمة تتشكل من مساهمة

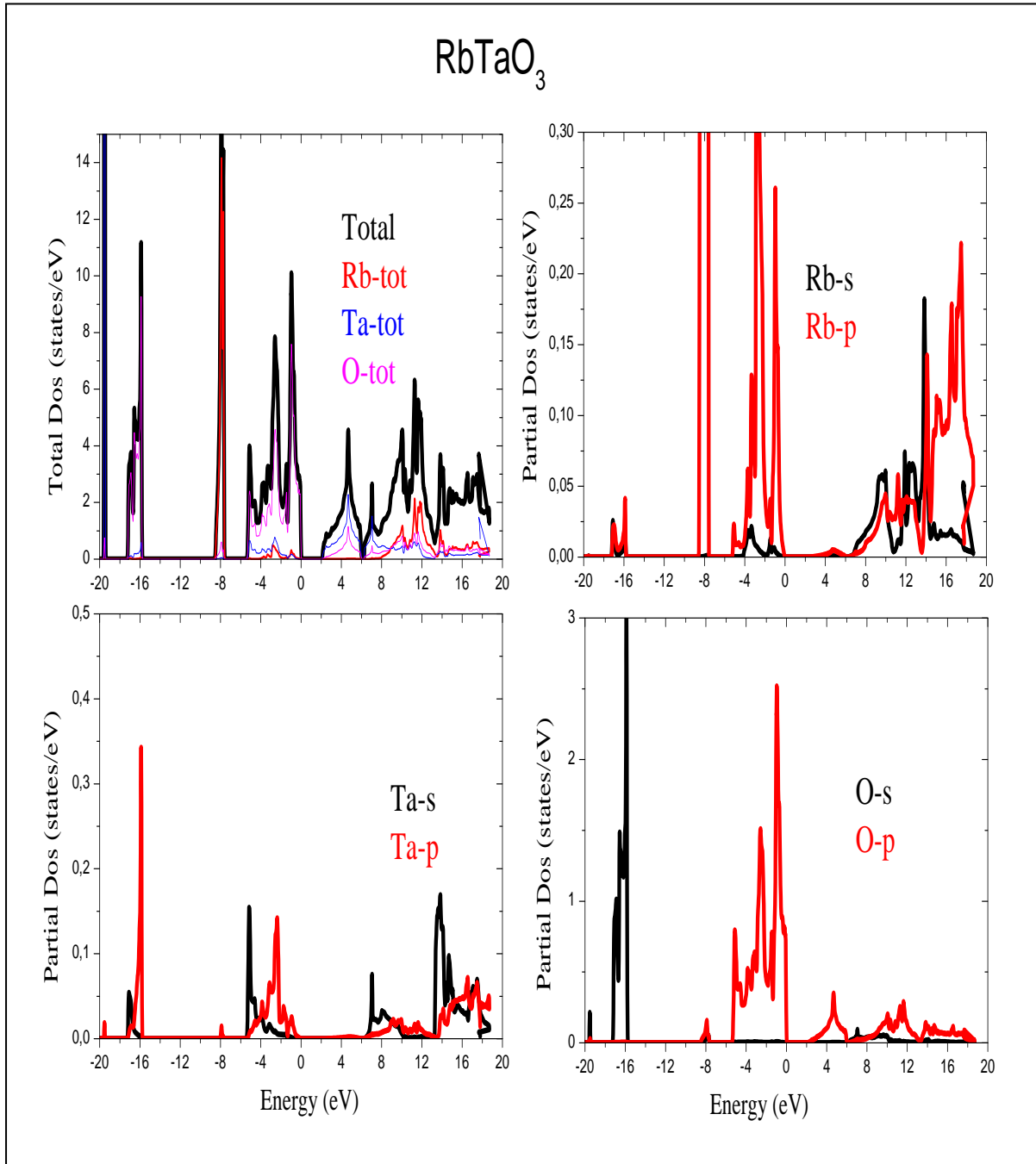
الحالات الإلكترونية $Rb-p$ مع مساهمة قليلة جدا للحالات $O-p$.

• المجال eV $[-5.5; 0]$: تمتاز هذه المنطقة باتساع عرضها مقارنة بالبنيتين السابقتين، توجد بها قمم

مختلفة (eV -5 ، eV -2.3 ، eV -0.9)، الحالات الإلكترونية المساهمة فيها $O-p$ و $Rb-p$ مع بعض

المساهمة من مدارات Ta (s و p).

- وتمثل عصابة التوصيل (CB) البنية الرابعة الممتدة على طول المجال $[2; 19] eV$: أي بعد العصابة الممنوعة (فجوة الطاقة)، الحالات الإلكترونية المساهمة فيها تأتي من الذرات Rb و Ta (p و s) مع بعض المساهمة من ذرة O (p).



الشكل (IV-5): كثافة الحالات الكلية والجزئية لمركب $RbTaO_3$.

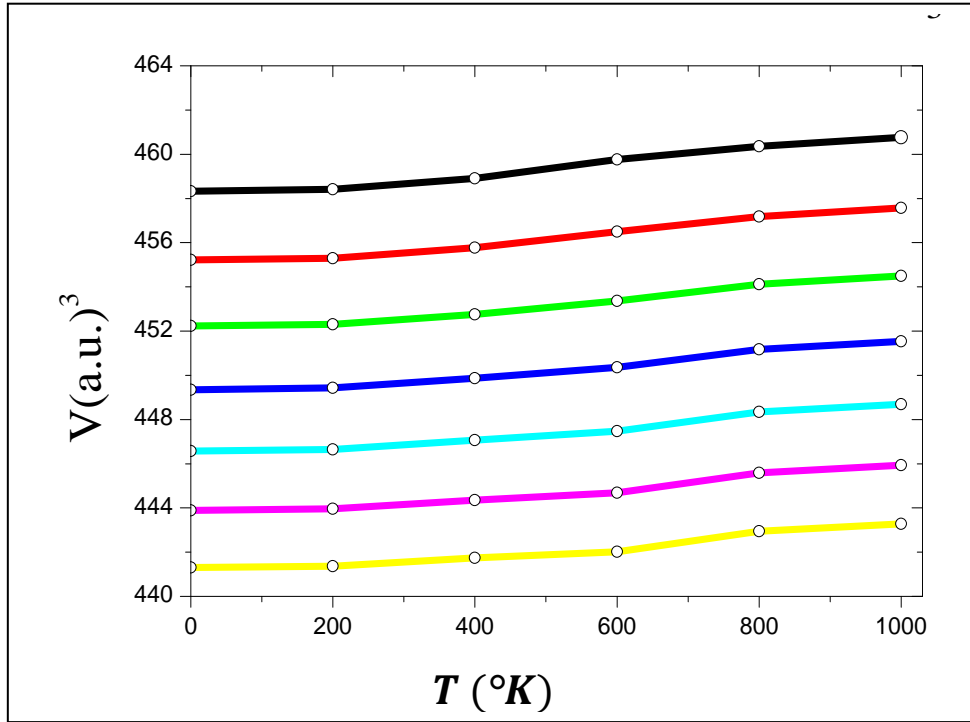
4. الخصائص التارموديناميكية (Thermodynamic Properties)

سنقوم هنا بدراسة تأثير درجة الحرارة T والضغط P على كل من حجم الشبكة البلورية V ومعامل الانضغاطية B والسعة الحرارية بثبوت الحجم C_V ، حيث من أجل تحديد الخواص التارموديناميكية لمركب $RbTaO_3$ استخدمنا النموذج شبه التوافقي (الهرموني) لـ $Debye$ والمدمج في برنامج $Gibbs$ ^[10]، حيث يتيح هذا النموذج حساب الكميات الديناميكية الحرارية في جميع درجات الحرارة والضغط. من البيانات $E-V$ التي تم الحصول عليها $T = 0$ و $P = 0$ تم حساب التغير في الحجم، معامل الانضغاطية والسعة الحرارية كدالة للضغط في المجال (0 GPa إلى 30 GPa) ودرجات الحرارة (0 °K إلى 1000 °K).

4-1. تغيرات الحجم مع درجة الحرارة والضغط

يبين الشكل (6-IV) تغيرات الحجم V مع تغيرات درجة الحرارة T تحت ضغوط مختلفة للمركب $RbTaO_3$ ، حيث نلاحظ أنه من أجل ضغط ثابت ($P = Cte$) يزداد الحجم ببطء مع تزايد درجة الحرارة، ومن أجل درجة حرارة ثابتة ($T = Cte$) يتناقص الحجم مع تزايد الضغط. عند درجة حرارة الغرفة ($T = 300 \text{ °K}$) والضغط ($P = 0 \text{ GPa}$) يكون الحجم V للمركب $RbTaO_3$:

$$V = 258.9 (a.u.)^3 \text{ (أي ثابت الشبكة } a = 4.08 \text{ \AA)}$$



الشكل (6-IV): تغيرات الحجم V للمركب $RbTaO_3$ بدلالة درجة الحرارة T عند ضغوط مختلفة

(0 GPa ، 5 GPa ، 10 GPa ، 15 GPa ، 20 GPa ، 25 GPa ، 30 GPa).

2-4. تغيرات معامل الانضغاطية مع درجة الحرارة والضغط

يبين الشكل (7-IV) تغيرات معامل الانضغاطية B مع تغيرات درجة الحرارة T تحت ضغوط مختلفة

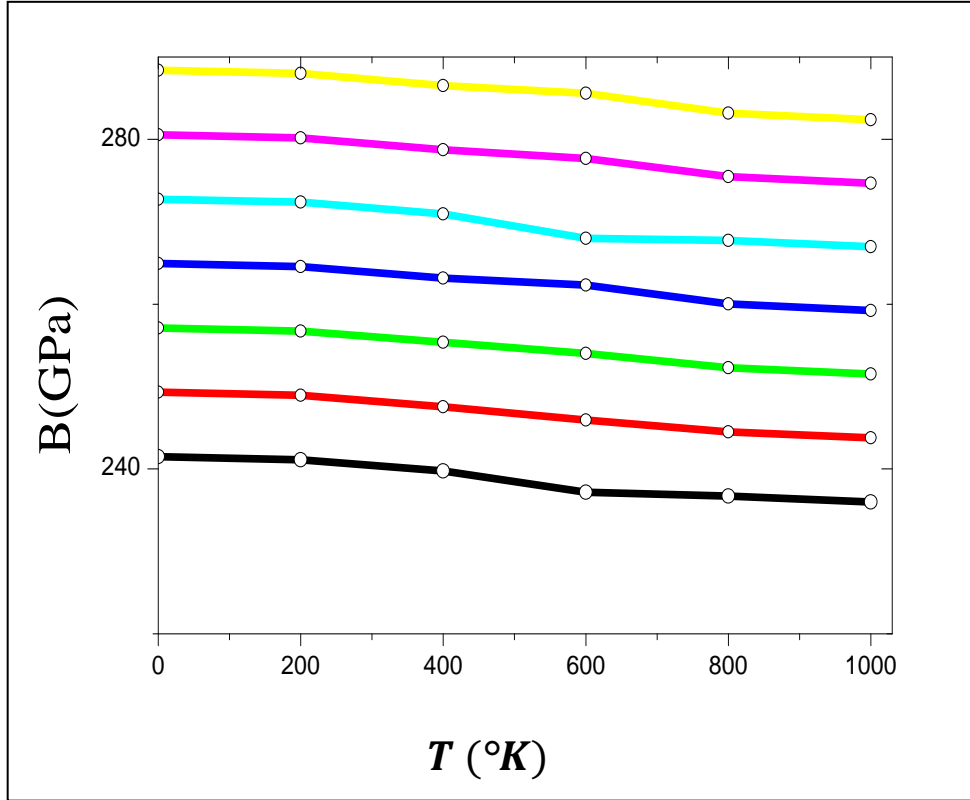
للمركب $RbTaO_3$ ، حيث نلاحظ أنه من أجل درجة حرارة ثابتة ($T = Cte$) يتزايد معامل الانضغاطية مع

تزايد الضغط، ومن أجل ضغط ثابت ($P = Cte$) يكون معامل الانضغاطية ثابتا في درجات الحرارة

المنخفضة ($T < 200 \text{ °K}$) ثم يتناقص ببطء مع تزايد درجة الحرارة.

عند درجة حرارة الغرفة ($T = 300 \text{ °K}$) والضغط ($P = 0 \text{ GPa}$) يكون معامل الانضغاطية B للمركب

$$B = 240 \text{ GPa} : RbTaO_3$$



الشكل (7-IV): تغيرات معامل الانضغاطية B للمركب $RbTaO_3$ بدلالة درجة الحرارة T عند ضغوط مختلفة (0 GPa، 5 GPa، 10 GPa، 15 GPa، 20 GPa، 25 GPa، 30 GPa).

3-4. تغيرات السعة الحرارية بثبوت الحجم مع درجة الحرارة والضغط

يبين الشكل (8-IV) تغيرات السعة الحرارية بثبوت الحجم C_V مع تغيرات درجة الحرارة T تحت ضغوط

مختلفة للمركب $RbTaO_3$ ، والتي يمكن تقسيمها من حيث درجة الحرارة إلى مجالين:

- درجة الحرارة من $0^\circ K$ إلى $600^\circ K$: أين نلاحظ أن السعة الحرارية C_V تتزايد بسرعة كبيرة مع تزايد

درجة الحرارة ($C_V \sim T^3$) حتى تبلغ القيمة $C_V = 105 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ عند درجة حرارة ($T = 600^\circ K$).

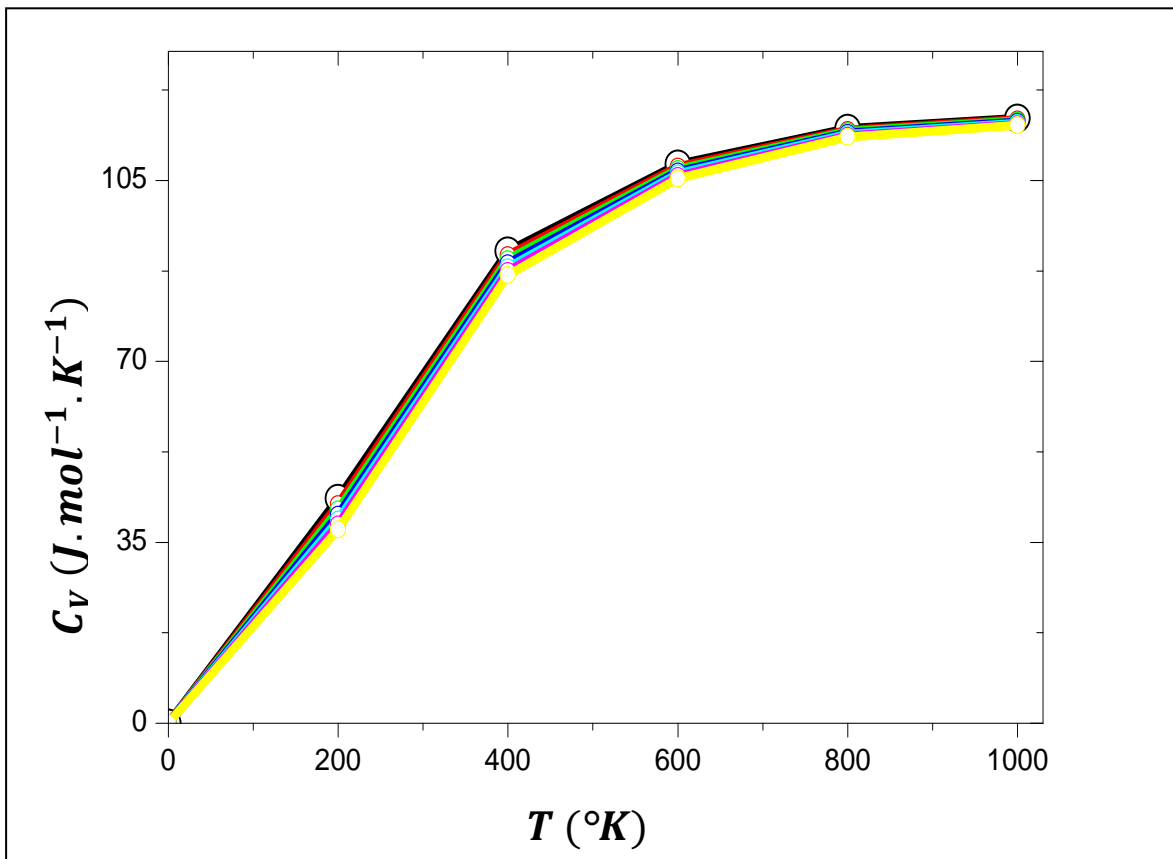
- درجة الحرارة $T > 600^\circ K$: نلاحظ أن السعة الحرارية C_V تتزايد ببطء مع درجات الحرارة العالية لتقترب

تدريجياً من قيمة حدية ($Dulong - Petit \text{ limit}$)^[11] تبلغ القيمة $C_V = 115.5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$.

من جهة أخرى يظهر من خلال الشكل (8-IV) أن السعة الحرارية C_V تزداد بتناقص الضغط، إلا أنها تتعلق بدرجة الحرارة أكثر من تعلقها بالضغط.

عند درجة حرارة الغرفة ($T = 300 \text{ }^\circ\text{K}$) والضغط ($P = 0 \text{ GPa}$) يكون السعة الحرارية للمركب

$$C_V = 70 \text{ J.mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1} : \text{RbTaO}_3$$



الشكل (8-IV): تغيرات السعة الحرارية C_V للمركب RbTaO_3 بدلالة درجة الحرارة T عند ضغوط مختلفة

(0 GPa، 5 GPa، 10 GPa، 15 GPa، 20 GPa، 25 GPa، 30 GPa).

5. مراجع الفصل الرابع

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *Wien2K, An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*, Karlheinz Schwarz, Techn Universität Wien, Austria, 2001.
- [2] F. D. Murnaghan, *The Compressibility of Media under Extreme Pressures*, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 30 (1944) 244. <https://doi.org/10.1073/pnas.30.9.244>.
- [3] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Generalized Gradient Approximation Made Simple*, *Phys. Rev. Lett.* 77 (18) (1996) 3865-3886. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.77.3865>.
- [4] Muhammad Iqbal Hussain, R.M. Arif Khalil, Fayyaz Hussain et al, *Probing the Structural, Electronic, Mechanical Strength and Optical properties of Tantalum-based oxide perovskites ATaO₃(A=Rb, Fr) for Optoelectronic Applications: First-Principles Investigations*, *Journal Pre-proof, Optik* (2020). <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2020.165027>.
- [5] Madhu Sarwan, Pushplata Shukla and Sadhna Singh, *Structural Stability, Electronic and Elastic Properties of cubic RbTaO₃ Perovskite Oxide*, *AIP Conference Proceedings* 2265, 030341 (2020). <https://doi.org/10.1063/5.0017058>.
- [6] A. I. Lebedev, *Ferroelectric Properties of RbNbO₃ and RbTaO₃*, *Physics of the Solid State* . 57(2) (2015) 331–336. <https://doi.org/10.1134/S1063783415020237>.
- [7] K. Yang, et al. *High-Throughput Design of Two-Dimensional Electron Gas Systems Based on Polar/Nonpolar Perovskite Oxide Heterostructures*. *Sci. Rep.* 6, 34667(2016); [doi: 10.1038/srep34667](https://doi.org/10.1038/srep34667).
- [8] E. Engel, S. H. Vosko, *Phys. Rev. B* 47 (1993) 13164.
- [9] F. Tran, P. Blaha, *Accurate Band Gaps of Semiconductors and Insulators with a Semilocal Exchange-Correlation Potential*, *Phys. Rev. Lett.* 102 (2009) 226401 1-4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.102.226401>.
- [10] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, *Comput. Phys. Commun.* 158 (2004) 57.
- [11] A.T. Petit, P.L. Dulong, *Ann. Chim. Phys.* 10 (1819) 395.

خاتمة عامة

General Conclusion

خاتمة عامة

إن الهدف من هذا العمل هو تحديد الخصائص الفيزيائية لمركب البيروفسكيت $RbTaO_3$ ، حيث قمنا بدراسة نظرية للخصائص البنيوية، الإلكترونية والحرارية، وذلك باستعمال طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا مع الكمون الكامل $FP-LAPW$ المدمجة في برنامج $Wien2K$ في إطار نظرية دالية الكثافة DFT ، حيث:

- دراسة الخصائص البنيوية تمت باستعمال تقريب $GGA-PBE$ ، وقد بينت أن الثوابت البنيوية المحسوبة (ثابت الشبكة a ، معامل الانضغاطية B والمشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية B') للمركب المدروس تتفق جيدا مع النتائج المتوفرة.

- دراسة الخصائص الإلكترونية (بنية عصابات الطاقة وكثافة الحالات) مع تحديد الطبيعة الإلكترونية للمركب تمت باستعمال التقريبات: $GGA-PBE$ و $EV-GGA$ و $TB-mBJ$ ، حيث أظهر تحليل بنية العصابة الإلكترونية المحسوبة وكثافة الحالات الكلية والجزئية أن:

- المركب $RbTaO_3$ نصف ناقل ذو فجوة طاقة غير مباشرة من النوع $(L - \Gamma)$.

- القيم المحسوبة لمانع الطاقة باستعمال التقريبات المذكورة تتوافق مع النتائج المتوفرة لنفس الطرق الحسابية.

- مصدر الحالات الإلكترونية لعصابة التكافؤ والنقل تم تحديدها انطلاقا من تحليل كثافة الحالات الكلية الإلكترونية والجزئية، والتي تؤكد وجود الفجوة الطاقية مما يثبت الخاصية شبه الناقلة للمركب.

- المركب $RbTaO_3$ يحافظ على طبيعته كنصف ناقل عند القيام بعملية التمدد، بينما عند القيام بعملية الضغط يصبح للمركب طبيعة معدنية.

- تحديد الخصائص التارموديناميكية تم باستخدام النموذج شبه التوافقي ل $Debye$ والمدمج في برنامج $Gibbs$ ، حيث قمنا بدراسة تأثير درجة الحرارة T والضغط P على كل من حجم الشبكة البلورية V ومعامل الانضغاطية B والسعة الحرارية بثبوت الحجم C_V ، وقد كانت النتائج المتحصل عليها كالتالي:

خاتمة عامة

- من أجل ضغط P ثابت يزداد الحجم V مع تزايد درجة الحرارة T .
 - من أجل درجة حرارة T ثابتة يتناقص الحجم V مع تزايد الضغط P .
 - من أجل ضغط P ثابت يكون معامل الانضغاطية B ثابتا في درجات الحرارة المنخفضة ($T < 200 \text{ }^\circ\text{K}$) ثم يتناقص ببطء مع تزايد درجة الحرارة.
 - من أجل درجة حرارة T ثابتة يتزايد معامل الانضغاطية B مع تزايد الضغط P .
 - السعة الحرارية بثبوت الحجم C_V تتزايد مع تزايد درجة الحرارة T ، حيث يكون التزايد بسرعة كبيرة مع درجات الحرارة المنخفضة ($T > 600 \text{ }^\circ\text{K}$) وببطء مع درجات الحرارة العالية لتقترب من قيمة حدية.
 - السعة الحرارية بثبوت الحجم C_V تزداد بتناقص الضغط P .
- من خلال ما تقدم من عرض لعملنا ونتائجه ونظرا لأهمية الموضوع نأمل استكمال هذه الدراسة في مراحل متقدمة من البحث العلمي من أجل اكتشاف خصائص جديدة للمركب، والتي يمكن أن تكون مفيدة على نطاق واسع للتطبيقات التكنولوجية خاصة التطبيقات التكنولوجية الكهروضوئية مثل الخلايا الشمسية.

ملخص

قمنا في هذه المذكرة بدراسة نظرية للخصائص البنيوية، الإلكترونية والتارموديناميكية لمركب البيروفسكيت $RbTaO_3$ باستخدام طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا مع الكمون الكامل (FP-LAPW) المدمجة في برنامج Wien2k في إطار نظرية دالية الكثافة DFT، وذلك باستعمال تقريبات مختلفة للتدرج المعمم GGA. الحساب أظهر التوافق الجيد ل ثابت الشبكة البلورية، معامل الانضغاطية والمشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية مع النتائج المتوفرة. تحليل بنية عصابات الطاقة وكثافة الحالات أظهر الطبيعة نصف الناقلة للمركب. دراسة تأثير درجة الحرارة والضغط على حجم الشبكة البلورية، معامل الانضغاطية والسعة الحرارية بثبوت الحجم تمت باستخدام النموذج شبه التوافقي ل Debye المدمج في برنامج Gibss. الكلمات المفتاحية: بيروفسكيت، Wien2k، FP-LAPW، DFT، GGA.

Abstract

In This study, we have theoretically studied the structural, electronic and thermodynamic properties of the perovskite compound $RbTaO_3$ by using the full potential linearized augmented plane wave method (FP-LAPW) integrated in the Wien2k program within the framework of the density functional theory DFT, using different approximations of the generalized gradient GGA. The calculation showed good agreement of the crystal lattice constant, the compressibility modulus and the first derivative of the compressibility modulus with the available results. Analysis of the structure of the energy bands and the density of states revealed the semiconductor nature of the compound. The study of the effect of temperature and pressure on the crystal lattice size, compressibility modulus and heat capacity in constant volume was carried out using Debye quasi-harmonic model integrated in Gibss program.

Key words: Perovskite, Wien2k, FP-LAPW, DFT, GGA.

Résumé

Dans cette note, nous avons étudié théoriquement les propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques du composé pérovskite $RbTaO_3$ en utilisant la méthode des ondes planes linéairement incrémentées à plein potentiel (FP-LAPW) intégrées dans le programme Wien2k dans le cadre de la théorie de la fonction de densité DFT, en utilisant différentes approximations du gradient généralisé GGA. le calcul a montré un bon accord de la constant de réseau cristallin du module de compressibilité et de la dérivée première du module de compressibilité avec les résultats disponibles. L'analyse de la structure des bandes d'énergie et de la densité d'états a révélé la nature semi-conductrice du composé. L'étude de l'effet de la température et de la pression sur la taille du réseau cristallin, le module de compressibilité et la capacité calorifique à volume constant a été réalisée à l'aide du modèle quasi-harmonique de Debye intégré à Gibss. Mots clés: pérovskite, Wien2k, FP-LAPW, DFT, GGA.