

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة محمد بوضياف - المسيلة

ميدان: علوم المادة

فرع: الفيزياء.

تخصص: الفيزياء التطبيقية



كلية: العلوم.

قسم: الفيزياء.

رقم: Ph/APP/13/2021

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالب(ة): أميرة مقران

تحت عنوان

تأثير الضغط والحرارة على الخصائص الفيزيائية لمركب

$CsTaO_3$

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

رئيسا  
مشرفا و مقررا  
مناقشا

جامعة المسيلة  
جامعة المسيلة  
جامعة المسيلة

مقاق نفيسة  
بري السعدي  
إبرير الميلود

السنة الجامعية: 2021/2020

## شكر وعرفان

الحمد له الذي أنار لي درب العلم و المعرفة و أعانني على إنجاز هذه المذكرة  
أتوجه بجزيل الشكر و الإمتنان إلى كل من ساعدني من قريب أو من بعيد على إنجاز هذه  
المذكرة و أخص بالذكر الأستاذ المشرف

بري السعدي

الذي لم يبخل علي بتوجيهاته و نصائحه القيمة و تعبته لأجل تميز هذا العمل

كما أشكر الأساتذة الأفاضل أعضاء لجنة المناقشة

شكر خاص إلى كل من والدي و أخوتي وأخواتي

زوجي و ابنتي

زوج أختي

أفراد أسرتي صغيرها وكبيرها و كل من ساعدني و كل من دعاني

## الفهرس

شكر و عرفان

1.....مقدمة عامة

### الفصل الأول

مركبات البيروفسكايت

4.....1-I مقدمة

4 .....2-I تعريف مركبات البيروفسكايت

5 .....3-I تصنيف مركبات البيروفسكايت

5.....4-I البنية البلورية لمركبات البيروفسكايت

7.....5-I تطبيقات البيروفسكايت

7.....6-I آفاق حول البيروفسكايت

8.....1-6-I خلايا البيروفسكايت الشمسية الكهروضوئية

8 .....2-6-I بيروفسكايت لمحاربة السرطان

8.....7-I الخاتمة

9 .....المراجع

### الفصل الثاني

نظرية دالية الكثافة DFT

11.....1-II تمهيد

11 .....1-2-II معادلة شرودنغر للبلورة

12 .....2-2-II التقريب الادياباتيكى (بورن – اوينهيمر)

13 .....3-2-II تقريب هرترى فوك

14 .....3-II نظرية دالية الكثافة DFT

14 .....1-3-II نظرية توماس – فيرمي

15	..... 2-3-II نظريتي كوهنبارغ – كوهن
16	..... 3-3-II معادلة كوهن-شام
17	..... 4-3-II حلول معادلة كوهن- شام
19	..... 5-3-II تقريب كثافة الموضع (LDA)
19	..... 6-3-II تقريب التدرج المعمم GGA
20	..... 7-3-II تقريب التدرج المعمم EV-GGA
20	..... 8-3-II التقريب المعدل لبريك جونسن TB- mBj
21	..... المراجع

### الفصل الثالث

#### طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل

23	..... 1-III-مقدمة
23	..... 2-III- طريقة الأمواج المستوية المتزايدة (PAW)
24	..... 3-III-مبدأ طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا LAPW
25	..... 4-III- مبدأ طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل FP-LAPW
25	..... 5-III-برنامج Wien2k
26	..... 1. تحضير ملف البنية
26	..... 2. برنامج الإعداد
28	..... المراجع

### الفصل الثالث

#### النتائج و المناقشة

30	..... 1-IV مقدمة
30	..... 2-IV. ثوابت الحساب
31	..... 3-IV الخواص البنيوية للمركب CsTaO <sub>3</sub>
33	..... 4-IV الخصائص الإلكترونية للمركب CsTaO <sub>3</sub>
33	..... 1-4-IV عصابات الطاقة

35	..... 4-IV 2- تأثير الضغط و التمدد على الخصائص الإلكترونية لمركب
36	..... 5-IV كثافة الحالات الإلكترونية
38	..... 6-IV الخصائص الترموديناميكية
38	..... 1-6-IV معامل الإنضغاطية
39	..... 2-6-IV السعة الحرارية Cv بثبوت الحجم
40	..... المراجع
42	..... الخلاصة العامة
	المخلص

- 4.....CaTiO<sub>3</sub> الشكل (1-I) بيروفسكايت تيتانات الكالسيوم
- 5 ..... الشكل (2-I): البنية المثالية للبيروفسكايت ABX<sub>3</sub> و التي تشكل شبكة من ثماني وجوه
- 6 ..... الشكل (3-I): بنية البيروفسكايت بطريقة ذرات A تقع في الأصل (0,0,0)
- 6 ..... الشكل (4-I): بنية البيروفسكايت بطريقة ذرات B تقع في الأصل (0,0,0)
- 18..... الشكل (1-II) : مخطط لنظرية دالية الكثافة DFT
- 23 ..... الشكل (1-III):شكل كمون MT
- 27 ..... الشكل (2-III): بنية برنامج Wien2k
- 31..... الشكل (1-IV) البنية البلورية لمركب CsTaO<sub>3</sub>
- 32..... الشكل (2-IV): تغير الطاقة الكلية بدلالة الحجم لمركب CsTaO<sub>3</sub>
- 33 ..... الشكل (3-IV):مخطط لعصابة الطاقة
- الشكل (4-IV):عصابات الطاقة للمركب CsTaO<sub>3</sub> في تقريبات (GGA) (GGA-EV)
- 34 ..... و (mBJ)
- 35 ..... الشكل (5-IV) : عصابات الطاقة للمركب CsTaO<sub>3</sub> بالإختلاف في قيم a
- 36..... الشكل (5-IV): كثافة الحالة الكلية للمركب CsTaO<sub>3</sub>
- 37..... الشكل (6-IV): كثافة الحالات الجزئية للمركب CsTaO<sub>3</sub>
- 38 ..... الشكل (7-IV): تغيرات الحجم بدلالة درجة الحرارة و الضغط
- 39..... الشكل (8-IV):تغيرات معامل الإنضغاطية بدلالة درجة الحرارة و الضغط
- 39 ..... الشكل (8-IV): تغيرات السعة الحرارية بدلالة درجة الحرارة و الضغط

الجدول (1-IV): ثوابت الشبكة  $a(A^\circ)$  ، معامل الانضغاطية B و مشتقة ' B لمركب  $CsTaO_3$ .....33

الجدول (2-IV) : قيم الفجوة الطاقوية للمركب  $CsTaO_3$ .....35

# مقدمة عامة

يعتبر علم المواد من أهم العلوم لدى الدول الصناعية المتقدمة و هو علم متجدد تكثر فيه الأبحاث و الدراسات للحصول على مواد جديدة بخواص مميزة، و لقد برع العلماء المسلمون قديما في هذا العلم و خصوصا علم المعادن و بالنظر إلى متطلبات الصناعة الحالية تتجه جميع الأبحاث إلى التركيز على إيجاد مواد مركبة أكثر كفاءة و أقل تكلفة و ترتبط الخواص الفيزيائية و الكيميائية للمواد الصلبة ارتباطا وثيقا ببنيتها الإلكترونية لذلك أولى العلماء أهمية كبيرة لتحديد البنية الإلكترونية و معرفتها لتفسير النتائج التجريبية و لمعرفة خواصها الفيزيائية و الكيميائية .

وقد حاول العلماء تحديد البنية الإلكترونية بواسطة ميكانيك الكم التي ابتكرها العالمين هايزنبرغ و شرودنغر خلال السنوات 1923 – 1926 و طبقها بنجاح على ذرة الهيدروجين و لكن حل معادلات ميكانيك الكم معقد للذرات الأخرى و أكثر تعقيدا في حالة الجزيئات لذلك لجأ العديد من الباحثين لتطوير طرق لحل معادلة شرودنغر لذرات و الجزيئات و لقد أصبحت من الطرق المفضلة لفهم النتائج التجريبية بل أنها استطاعت في كثير من الأحيان أن تحل محل التجربة التي يصعب القيام بها و من بين الطرق الأكثر دقة لحساب البنية الإلكترونية للمواد الصلبة في وقتنا الحالي التي أثبتت قدرتها على التنبؤ بالعديد من الخواص نجد طريقة الحسابات في إطار نظرية دالية الكثافة DFT و أساس هذه النظرية هو أن الطاقة الكلية لنظام تكون دالية الكثافة لإلكترون .

لدراسة الخصائص البنيوية الإلكترونية نجد طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا مع الكمون الكامل و التي أثبتت قدرتها على التنبؤ بالعديد من الخواص البلورية .

نحن مهتمون بأنصاف النواقل التي أثارت اهتماما شديدا في كل من تحليلها التجريبي و تطورها النظري، أتاحت أنصاف النواقل بديلا للإلكترونيات الحديثة، و الواقع أن الطبيعة المباشرة لفجوة الطاقة لمعظم هذه المواد هي التي تمنحنا مكانا متميزا في مجال الإلكترونيات الضوئية، من بين المواد النصف ناقلة أثارت البيروفسكيت اهتماما كبيرا لأكثر من عقدين بسبب خصائصها الكهربائية و المغناطيسية الفريدة و كذلك سلوكها البصري الخاص

وقد اخترنا لهذه الدراسة مركبا من عائلة البيروفسكيت ( $CsTaO_3$ ) و لإنجاز هذه الدراسة تم تقسيم هذا البحث إلى أربعة فصول

الفصل الأول بدأناه بمعلومات حول البيروفسكيت كتعريفها و نبذه تاريخية حول اكتشاف هذه المادة بالإضافة إلى أهم التطبيقات التي تستعمل فيها هذه المواد

■ الفصل الثاني تطرقنا فيه إلى معادلة شرودنغر لبلورات ثم لبعض التقريبات المختلفة كالتقريب الأديباتيكي و تقريب هارترى فوك يليها نظرية دالة الكثافة (DFT) بتقريباتها تقريب كثافة الموضع LDA و تقريب التدرج

المعجم GGA و تقريب EV-GGA

- الفصل الثالث جعلناه لطريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل (FP-LPAW)
  - الفصل الرابع و الذي ندرس فيه ثابت الشبكية  $a(A^\circ)$ ، معامل الإنضغاطية  $B$  و المشتقة الأولى لهذا المعامل 'B'، الخصائص الإلكترونية ( بنية عصابات الطاقة ، كثافة الحالات الكلية و الجزيئية) و الخصائص الترموديناميكية .
- و في الأخير نختم المذكرة بخاتمة تحتوي على ملخص عام لمختلف النتائج المتحصل عليها.

الفصل الأول  
مركبات البيروفسكيت

## 1-I مقدمة

تلعب فيزياء المواد دورا مهما في التطبيقات التكنولوجية و قد تطورت هذه الأهمية في العديد من مجالات الإلكترونيات الدقيقة و النانوية ، إن المعرفة الجديدة لخصائص المواد أمر بالغ الأهمية من ناحية التحكم في تصنيع الأجهزة الإلكترونية ومن ناحية أخرى لإكتشاف مواد جديدة ذات خصائص مثيرة للإهتمام .

## 2-I تعريف مركبات البيروفسكايت

اكتشفت مادة البيروفسكايت لأول مرة عام 1839 في جبال الأورال في روسيا من قبل الجيولوجي غوستاف روز، و سميت بهذا الاسم تيمنًا بعالم الفلزات الروسي ليف بيروفسكي وقد تم حجز مصطلح بيروفسكايت أصلا للمعدن  $CaTiO_3$  [1].



الشكل (1-I): بيروفسكايت تيتانات الكالسيوم  $CaTiO_3$

البيروفسكايت بصفة عامة هي فئة من المواد ذات بنية معينة وذات صيغة  $ABX_3$  ، حيث تشير A إلى الكاتيون بحجم كبير نسبيا و شحنة منخفضة و B هي كاتيون صغير، وغالبا ما يكون X عبارة عن أنيون بسيط مثل الأكسجين ، الهيدروجين و الهالوجين . هناك نوعان رئيسيان من مواد البيروفسكايت [2] :

1. البيروفسكايت البسيط: حيث يتم احتلال المواقع A و B التي يشغلها نوع واحد من الكاتيون

مثل:  $CaTiO_3$  ،  $BaTiO_3$  ،  $PbTiO_3$  .

2. البيروفسكايت المعقدة : حيث يتم احتلال موقعي A و B في نفس الوقت من قبل اثنين على الأقل

من الكاتيونات المختلفة مثل :  $(Na_{1/2}Bi_{1/2})TiO_3$  ،  $(O_3Mg_{1/3}Nb_{2/3})$

### 3-I تصنيف مركبات البيروفسكايت

تصنف مواد البيروفسكايت إلى عائلة الأكاسيد و الهالوجينات على أساس العنصر الذي يحتل الموقع

$ABX_3$  في الصيغة الكيميائية

● عائلة الأكاسيد : المتمثلة في الصيغة الكيميائية  $ABO_3$  و تحتوي عائلة البيروفسكايت على عدد كبير من الأكاسيد

● عائلة الهالوجينات : تمثل عائلة الهالوجينات عناصر العمود السابع من المجموعة A من

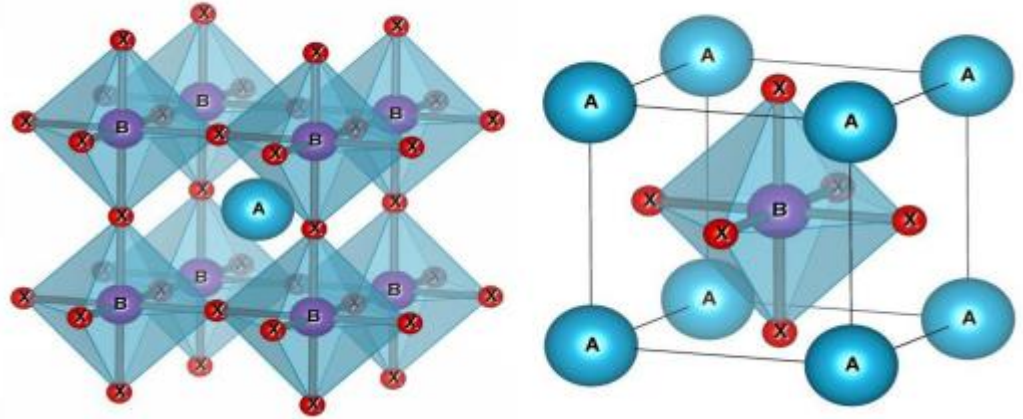
الجدول الدوري ( الفلور F، الكلور Cl، البروم Br ، اليود I ) [3]

### 4-I البنية البلورية لمركبات البيروفسكايت

هو عبارة عن مكعب بسيط ينتمي إلى المجموعة الفضائية  $Pm\bar{3}m$  رقم (221) يتم وصفها بواسطة شبكة

مكونة من كومة ثلاثية الأبعاد من ثماني الأسطح ( $BX_6$ ) مرتبطة ببعضها البعض عن طريق ربط ذرات

X كما هو موضح في الشكل (2-I) فالشكل البلوري للبيروفسكايت يحتوي على 5 ذرات [4]

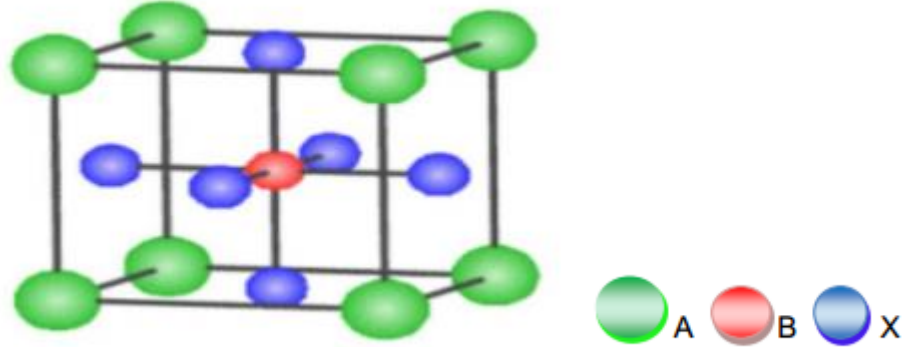


الشكل (2-I): البنية المثالية للبيروفسكايت  $ABX_3$  و التي تشكل شبكة من ثماني وجوه

- الكاتيون A محاط ب 12 ذرة من الأنيون X
- الكاتيون B محاط ب 6 ذرات من الأنيون X
- الأنيون X محاط ب 4 ذرات من الكاتيون A و ذرتين من الكاتيون B

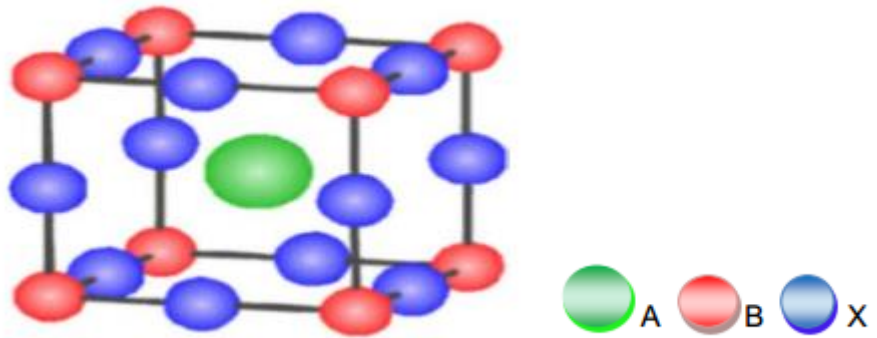
هناك طريقتان لوصف بنية البيروفسكيت اعتمادا على اختيار المنشأ

- الطريقة الأولى هي أن يكون الكاتيون A في الأصل في الموضع (0,0,0) كما هو في الشكل (3-I).



الشكل (3-I): بنية البيروفسكيت بطريقة ذرات A تقع في الأصل (0,0,0)

- الطريقة الثانية تعتمد على تحريك الأصل بشعاع (1,2,2) فيصبح A في الموضع (1,2,2) و B في الموضع (0,0,0) الشكل (4-I) [5]



الشكل (4-I): بنية البيروفسكيت بطريقة ذرات B تقع في الأصل (0,0,0)

**5-I تطبيقات البيروفسكيت**

تكمُن أهمية البيروفسكيت في استخدامها في التكنولوجيا الصناعية فهي عنصر هام في تركيب بعض العناصر الإلكترونية مثل المكثفات و الترونزستور و أيضا في بعض الأجهزة و أيضا بعض الأجهزة كاجهزة الميكروويف [6] . اما في الجانب الطبي فتدخل في تصنيع لوحات التصوير الشعاعي للأشعة السينية .

**6-I آفاق حول البيروفسكيت****1-6-I خلايا البيروفسكيت الشمسية الكهروضوئية**

لا يزال السعي مستمر للتوصل إلى تكنولوجيا آمنة و زهيدة الثمن للخلايا الشمسية، يعد السيلكون البلوري هو الأساس في صنع حوالي 90% من الألواح الكهروضوئية التجارية التي تستخدم أشباه الموصلات لتحويل الضوء إلى طاقة كهربائية ، لكن معالجة الألواح الكهروضوئية المصنوعة من السيليكون لا تزال باهضة الثمن، كما يتخلف عن تصنيعها منتجات ثانوية سامة .

يمكن لخلايا البيروفسكيت التغلب على هذه العوائق فتلك المواد لها بنى بلورية تقوم على ترتيبات للذرات أو الجزيئات ذات سطوح رباعية هرمية الشكل تبين أيضا أن خلايا البيروفسكيت التي ظلت خاضعة للدراسة لفترات طويلة باعتبارها أشباه موصلات أو موصلات فائقة محتملة وكذلك من أجل خواصها البصرية و المغناطيسية .

تتميز خلايا البيروفسكيت الكهروضوئية أيضا بأنها زهيدة التكلفة و سهلة التجميع، لكن هناك تحديات كبرى تواجه استخدام خلايا البيروفسكيت على نطاق تجاري يتمثل التحدي الرئيسي في استقرار الخلايا، فعمر الخلايا في الوقت الراهن يصل إلى عدة أشهر فقط خارج المنازل ، في حين أن الألواح الشمسية المصنوعة من السيلكون عادة ما تكون مضمونة لمدة لا تقل عن 25 عاما فبعض العوامل مثل تغيرات الطقس و مستويات الإضاءة العالية جدا و درجة الحرارة و الرطوبة جميعها تؤدي إلى تلف و تحلل خلايا البيروفسكيت ، وتعد الرطوبة أسوأ تلك المشكلات فالتفاعلات مع الماء تؤدي إلى تكون هيدرات تغير بنية البلورات ، وخلال العقد الماضي زادت عمر الخلية من بضع دقائق إلى 6 أشهر و لكن مازالت هناك حاجة إلى مزيد من العمل.

**2-6-I بيروفسكيت لمحاربة السرطان**

أثبتت جسيمات النانو المكونة من مركبات البيروفسكيت مثل  $\text{KNbO}_3$  و  $\text{BiFeO}_3$  قدرتها على الارتباط النوعي بالخلايا السرطانية السطحية و بالتالي تشكل لنا منحى جديد في مجال العلاج .

**7-I الخاتمة**

في هذا الفصل تم تقديم لمحة عن البيروفسكيت وبنيتها وأنواعها و أهم تطبيقاتها ، كما قدمنا بعض الطموحات التي يراهن عليها العلماء حيث يتوقع ان تكون أساس التكنولوجيا في المستقبل في جميع المجالات .

## المراجع

- [1]:Wenk, Hans-Rudolf; Bulakh, Andrei (2004). Minerals: Their Constitution and Origin. New York, NY: Cambridge University Press. ISBN 978-0-521-52958-7 .
- [2]: Kao, Wen Hong; Haberichter, Sandra L.; Bullock, Kathryn R.J. Electrochemical Soc. 139, L105-L107
- [3]: R. H. Mitchell, Perovskites modern and ancient. ISBN 0-9689411-0-9,(2002) Almaz Press.
- [4]:A. Soukiassian, W. Tian, V. Vaithyanathan, J.H. Haeni, L.Q. Chen, X. X. Xi, D. G. Schlom, D.A. Tenne, H.P. Sun, X.Q. Pan, K.J. Choi, C.B. Eom, Y.L. Li, Q.X. Jia, C. Constantin, R.M. Feenstra, M. Bernhagen, P. Reiche, R. Uecker. J. Mater. Res. 23(2008).
- [5]: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
- [6]:G. Demazeau, J. Développements Technologiques et Scientifiques, 12 (2009) 933

الفصل الثاني

DFT نظرية دالية الكثافة

## 1-II تمهيد

تعود جذور DFT للنموذج الذي وضعه لويلين توماس وانريكو فيرمي في أواخر 1920 ومع ذلك فإنه لم يمكن بالإمكان استعمالها حتى منتصف 1960 ومنذ ذلك الوقت وهي في تطور متصاعد مع تطور قوة البرامج المعلوماتية وسرعة تطبيق العمليات الحسابية.

بواسطتها نستطيع أن نحدد خصائص نظام متعدد الجسيمات (الطاقة الكلية للنظام ، الكثافة الإلكترونية للمدارات ، المعاملات الفيزيائية و الضوئية للمادة.....) وهي واحدة من أكثر الطرق استخداما في العمليات الحسابية بسبب إمكانية تطبيقها على أنظمة متنوعة وبتكلفة أقل وسرعة عالية.

### 1-2-II معادلة شرودنغر للبلورة

كل الأجسام البلورية نستطيع اعتبارها كنظام واحد يتكون من جسيمات خفيفة (الإلكترونات) و الثقيلة (الأنوية) توصف بمعادلة شرودنغر [1]

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

$\Psi$  هي الدالة الموجية وتتعلق بكل احداثيات (أنوية + إلكترونات)،  $E$  هي طاقة النظام،  $H$  مؤثر هاملتونيان للبلورة حيث يكون مؤلفا من الطاقة لحركية لكل الجسيمات وطاقة التفاعل فيما بينهم، حيث تكتب في غياب الحقل الخارجي على الشكل التالي :

$$H = T_e + T_N + V_{eN} + V_{NN} + V_{ee} \quad (2.II)$$

أين:

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

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

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

$$V_{eN} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} -\frac{e^2 Z_{\alpha}}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} \quad (6.II)$$

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

المعاملات  $i$  و  $j$  خاصة بالإلكترونات

المعاملات  $\alpha$  و  $\beta$  خاصة بالأنوية

$M$  و  $m$  كتل الإلكترونات و الأنوية على الترتيب

$Z\alpha$  و  $e$  شحنة الأنوية

$|R_\alpha - R_\beta|$  المسافة بين النواتين  $\alpha$  و  $\beta$

$|r_i - R_\alpha|$  المسافة بين النواة  $\alpha$  و الإلكترون  $i$

$|r_i - r_j|$  المسافة بين الإلكترونين  $i, j$ .

$$\nabla_i^2 = \frac{\delta^2}{\delta y^2} + \frac{\delta^2}{\delta z^2} + \frac{\delta^2}{\delta x^2} \quad (8. II)$$

في حالة السكون معادلة شرودينغر تكون مستقلة عن الزمن و تعطى بالعلاقة التالية

$$H\psi(r,R) = E\psi(r,R) \quad (9. II)$$

بحيث تمثل  $\psi$  دالة الموجة و تتعلق بكل احداثيات الجسيمات (الإلكترونات+ الأنوية) ،  $E$  تمثل القيم الذاتية الموافقة .

معادلة شرودينغر ل  $N$  ذرة تحتوي  $3(Z+1)N$  متغير ، مثلا عندما  $Z=14$  في  $1 \text{ سم}^3$  يصبح لدينا  $2.10^{24}$  مجهول تقريبا ، أي أن معادلة شرودينغر بهذه الكيفية مستحيلة الحل، لذلك وضعت عدة تقريبات لتبسيط هذه المعادلة نذكر منها.

## II-2-2 التقريب الادياباتيكي (بورن – اوبنهيمر)

هذا التقريب ينص على إمكانية إهمال حركة النواة مقارنة مع حركة الإلكترونات وذلك راجع لكتلة النواة العالية وسرعتها البطيئة مقارنة بكتلة وسرعة الإلكترونات [2] ، هذا يمكننا من عزل حركة الإلكترونات عن حركة النوى و تكون النتيجة الإبقاء على الحدود التي تمثل طاقة الإلكترون الحركية و الوضعية بالإضافة إلى طاقة الوضع الناتج عن تفاعل الإلكترون مع النواة .

$$(T_N = 0 , V_{NN} = \text{cte})$$

$$H_e = T_e + V_{eN} + V_{ee} \quad (10. II)$$

ويسمى  $H_e$  بهاملتونيان الإلكترونات .

إذن معادلة شرودينغر الإلكترونية هي :

$$H_e \psi_e(r,R) = [T_e + V_{eN} + V_{ee}] \psi_e(r,R) \quad (11. II)$$

هذه المسألة الأخيرة لا يمكن حلها بالطرق الرياضية المعروفة لذلك نستخدم تقريب آخر يسمى تقريب هرتري فوك

### II-2-3 تقريب هرتري فوك

في عام 1928 كان هرتري أول من اقترح تقريبا يعتمد فيه على نموذج الإلكترون المستقل [3] ، أي أن كل إلكترون يتحرك منفردا في الحقل المتوسط المتولد عن الأنوية و باقي الإلكترونات الأخرى، وبالتالي يقلل هذا التقريب من مشكلة العدد الكبير للإلكترونات إلى مشكلة إلكترون وحيد. وهذا يجعل من الممكن وصف دالة الموجة للنظام الإلكتروني بجداء دوال الموجة الأحادية الإلكترونية .

بحيث:

$$\Psi_e (r_1, r_2, \dots, r_N) = \prod_{i=1}^N \psi_i(r_i) = \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \dots \psi_N(r_N) \quad (12.II)$$

N: العدد الكلي للإلكترونات

الطاقة الكلية لنظام تكتب على شكل مجموع الطاقات الموافقة لكل حالة الكترونية وتكتب :

$$E_e = \sum_{i=1}^N E_i \quad (13.II)$$

ويكتب هاملتونيان الجملة على شكل مجموع هاملتونيات

$$H_e = \sum_{i=1}^N H_i \quad (14.II)$$

$H_i$  الهاملتونيان المطابق للإلكترون  $i$ .

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + u_i(\vec{r}_i) + V_i(\vec{r}_i) \quad (15.II)$$

و كما أن الطاقة الكامنة للإلكترون  $i$  في حقل كل الأنوية  $K$  هي .

$$u_i(\vec{r}_i) = - \sum_k \frac{Z_K}{|\vec{r}_i - \vec{R}_K^0|} \quad (16.II)$$

$R_K^0$ : يمثل موضع الأنوية .

و الكمون الفعال لهارثري هو:

$$V_i(\vec{r}_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (17.II)$$

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

$$(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\mathbf{r}_i) \quad (18. II)$$

أما الطاقة فهي مجموع الطاقات الموافقة لكل حالة إلكترونية و نكتب:

$$E = E_1 + E_2 + \dots + E_n \quad (19. II)$$

نكتب معادلة شرودينغر للإلكترون الواحد بالشكل التالي:

$$\left[ \frac{-\hbar}{2m} \nabla_i^2 + u_i(\vec{r}_i) + V_i(\vec{r}_i) \right] \psi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (20. II)$$

أضاف فوك تحسين على تقريب هرتري وذلك بإضافة مبدأ السبين لنظام إلكتروني، بحيث يوجد ! N احتمال لوضع N إلكترون على N موضع وبالتالي يتم استبدال دالة الموجة الكلية بمحدد سلايتر. [4]

$$\psi_e(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) \psi_1(\vec{r}_2) \dots \dots \psi_1(\vec{r}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1) \psi_2(\vec{r}_2) \dots \dots \psi_2(\vec{r}_N) \\ \psi_N(\vec{r}_1) \psi_N(\vec{r}_2) \dots \dots \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (21. II)$$

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

يستعمل هذا التقريب بكثرة في كيمياء الكم لدراسة الذرات و الجزيئات ، بينما في الجسم الصلب نستعمل طرق أخرى من بينها نظرية دالية الكثافة DFT. [5]

### 3-II نظرية دالية الكثافة DFT

الفكرة الرئيسية في نظرية دالية الكثافة هي التخلي عن التعامل مع الدوال الموجية و الإستعاضة عنها بدالات الكثافة الإلكترونية ، و الدافع وراء هذا هو تقليل عدد المتغيرات التي تدخل في الحساب . أي أنه للتعبير عن طاقة النظام الكلية E بواسطة الكثافة الإلكترونية  $\rho(\mathbf{r})$  و التي تكون كدالة للإحداثيات (x, y, z). أي نكتب الطاقة الكلية E لنظام الإلكترونات بالشكل:

$$E = E(\rho) \quad (22. II)$$

### 1-3-II نظرية توماس – فيرمي

في 1927 صاغ توماس – فيرمي الطاقة الكلية لغاز الإلكترونات اللامتجانسة كدالة لكثافة الإلكترونات المعروفة لغاز متجانس ، وذلك بإجراء عدة تقسيمات عنصرية على منطقة بريلوين ، حيث أنه عند آخر تقسيم تعتبر الكثافة الإلكترونية ثابتة في كل منطقة من مناطق بريلوين المقسمة. [6; 7]

إذن تكتب الطاقة الكلية للنظام E على الشكل:

$$E = \int \varepsilon_i[\rho(r)]dr \quad (23.II)$$

تعطى كثافة غاز متجانس ب:

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2} \left( \frac{2m_e}{h^2} \right)^{\frac{2}{3}} E_f^{\frac{2}{3}} \quad (24.II)$$

الطاقة الحركية لغاز متجانس هي:

$$T = \frac{3}{5} \rho E_f \quad (25.II)$$

من المعادلتين السابقتين نجد :

$$E_f = \frac{\rho^{\frac{3}{2}}}{2m_e} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} ; T = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{5}{3}} \quad (26.II)$$

الطاقة الحركية لتوماس- فيرمي هي:

$$T_{TF} = \int T dr \Rightarrow T_{TF} = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2) \int \rho^{\frac{5}{3}} d_r \quad (27.II)$$

إذن الطاقة الكلية لنظام الإلكترون في تقريب توماس – فيرمي هي:

$$E_{TF} = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2)^{\frac{2}{3}} \int \rho^{\frac{5}{3}} d_r + \int V(r)\rho(r)d_r + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d_r \quad (28.II)$$

### II-3-2 نظريتي كوهنبارغ – كوهن

تعرف فيها الطاقة الكلية لنظام الإلكترونات المتفاعلة في كمون خارجي  $V_{ext}(r)$  للأنوية ، على أنها دالة وحيدة للكثافة الإلكترونية  $\rho(r)$  [8] بالشكل التالي:

$$E(\rho) = F(\rho) + \int V_{ext} \rho(r)d_r \quad (29.II)$$

حيث

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

$$F(\rho) = T[\rho(r)] + V_{ee}[\rho(r)] \quad (30.II)$$

$T(\rho)$  : الطاقة الحركية .

$V_{ee}$  : طاقة التفاعل إلكترون- إلكترون.

### النظرية الثانية:

تنص هذه النظرية على أن الحد الأدنى للطاقة الكلية لنظام يتوافق مع الكثافة للحالة الأساسية .

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (30.II)$$

$\rho_0$  : كثافة الحالة الأساسية.

$$E(\rho) = \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (31.II) \quad \text{بحيث يعبر عن دالية الطاقة ب}$$

$$F_{H,K}(\rho) = \langle \psi | T + V | \psi \rangle \quad (32.II) \quad \text{ودالية كثافة الحد الأدنى ب}$$

$T$ : الطاقة الحركية للإلكترونات .

$V$ : كمون تفاعل الإلكترونات .

### 3-3-II معادلة كوهن-شام

تكتب كثافة الإلكترونات على شكل مجموع كثافة الجسيمات ومن أجل الحصول على طاقة الحالة الأساسية [9]. تعطى

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (33.II) \quad \text{الكثافة ب:}$$

$\phi_i$  : الحالة المشغولة للإلكترون  $i$

$$E_e = T + V \quad (34.II) \quad E_e(\rho) \text{ دالية الطاقة الكلية للإلكترونات}$$

$T$ : الطاقة الحركية للجسيمات في حالة التفاعل

$V$ : كمون تفاعل إلكترون- إلكترون.

$$E = T_0 + V = T_0 + (V_H + V_X) \quad (35.II) \quad E_{H,K}(\rho) \text{ طاقة هرتري-فوك}$$

حيث  $T_0$  الطاقة الحركية للإلكترونات الحرة.

$V_H$  كمون ارتباط الإلكترونات و  $V_X$  كمون تبادل الإلكترونات

$$F_{H,K} = T - T_0 + T_0 + V \quad (36.II) \quad \text{دالية } F_{H,K} \text{ هي}$$

$$V_c = T - T_0 \quad (37.II) \quad \text{هو كمون ارتباط الإلكترونات.}$$

$$(38.II) \quad F_{H,K} = (V_c + V_X) + T_0 + V_H$$

$$V_{cx} = V_c + V_x \quad (39.II)$$

ومنه دالية الطاقة الكلية

$$E(\rho) = T_0(\rho) + V_H(\rho) + V_{xc}(\rho) + V_{ext}(\rho) \quad (40.II)$$

$$(T + V_{ext} + V_H + V_{xc})\phi_i(r) = \varepsilon_i\phi_i(r) \quad (41.II) \quad \text{معادلة كوهن-شام}$$

### II-3-4 حل معادلة كوهن-شام

نظرية دالية الكثافة DFT هي الركيزة الأساسية لمختلف طرق حساب بنية عصابات الطاقة وترتب حسب استخدامها للكثافة و الكمون ومدارات كوهن – شام [10]. من بين الطرق التي تعتمد على مدارات كوهن-شام طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل FP-LAPW حيث تكون دالة الموجة الأساسية كالتالي:

$$\psi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha \quad (42.II)$$

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

لحساب المعاملات  $C_{i\alpha}$  يجب حل المعادلات الأساسية بطريقة الدورات التكرارية المتمثلة في الشكل (II-1) بحيث تؤخذ طاقة النظام أصغرية

حل معادلة كوهن – شام هي :

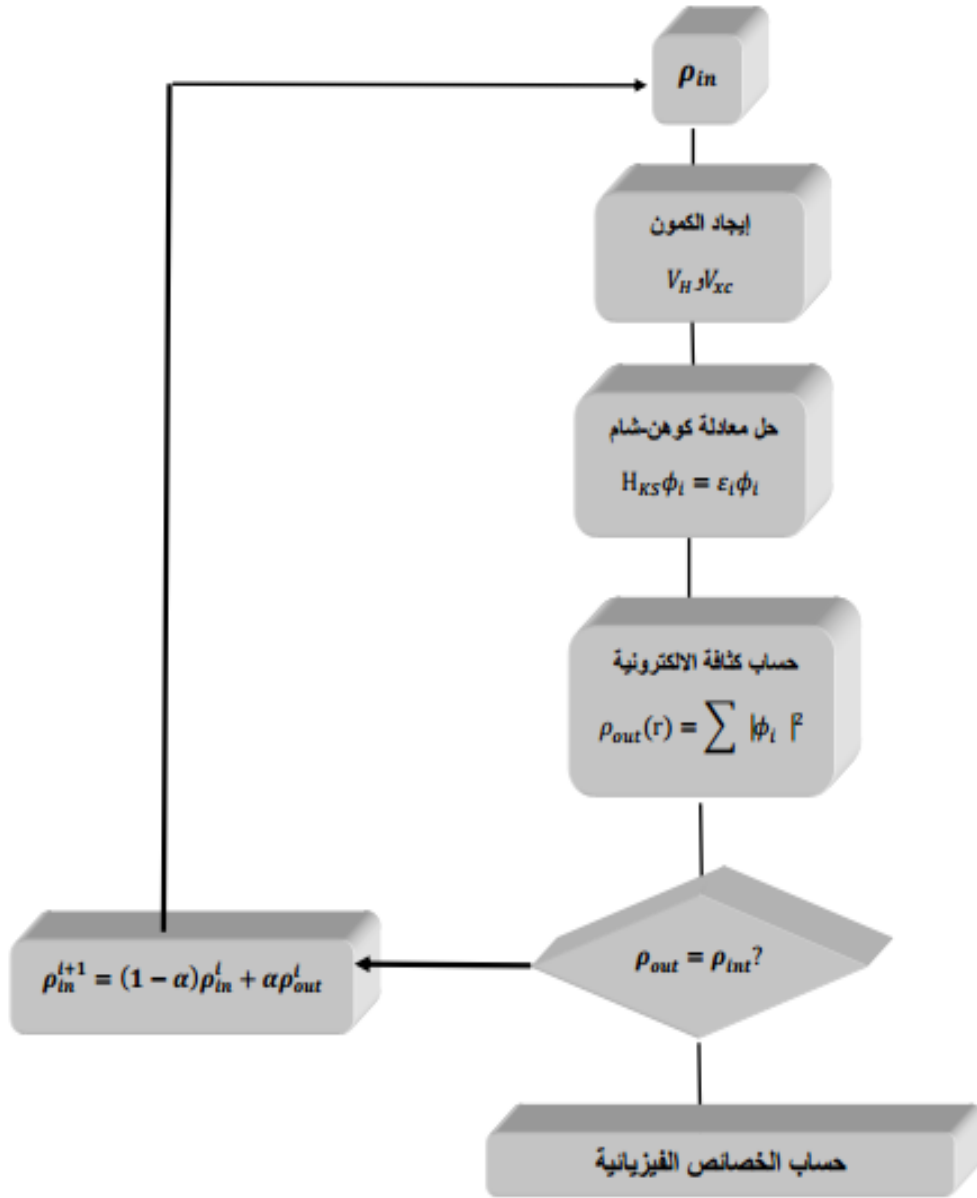
$$(H - \varepsilon_i O)C_i = 0 \quad (43.II)$$

$H$  هاميلتونيان كوهن-شام

$O$  مصفوفة التغطية

$\varepsilon_i$  قيم الطاقة

$C_i$  معاملات النشر لدالة الموجة



الشكل (1-II) : مخطط لنظرية دالية الكثافة DFT

### II-3-5 تقريب كثافة الموضع (LDA)

تقريب كثافة الموضع هو تقريب لنظام الإلكترونات اللامتجانسة بإعتباره موضعيا متجانسا ، بحيث تعطى طاقة تبادل-ارتباط في هذا التقريب [10] ب:

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr^3 \quad (44.II)$$

وباستخدام مبدأ سبين تكتب طاقة تبادل-ارتباط ب:

$$E_{xc}^{LDA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)) dr^3 \quad (45.II)$$

مع العلم أن طاقة تبادل-ارتباط تقسم إلى قسمين

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (46.II)$$

طاقة التبادل هي  $\varepsilon_x = -0,4582/r_s$  وذلك باستخدام الوحدات الذرية  $\rho = \left(\frac{4\pi r_s^3}{3}\right)^{-1}$

$$\varepsilon_c = \frac{-0,44}{r_s+7,8} \text{ هي طاقة الارتباط}$$

ولحساب كثافة الإلكترونات يتم الجمع على كل المدارات المشغولة أي:

$$\rho(r) \sum \psi_i^*(r) \psi_i(r) \quad (47.II)$$

### II-3-6 تقريب التدرج المعمم GGA

وهو تعديل لتقريب الكثافة الموضعية LDA وأكثر منه دقة ، يأخذ بعين الإعتبار تغيرات الكثافة الإلكترونية  $\rho(r)$  عبر تدرج الكثافة الإلكترونية  $\nabla(r)$  [11; 12]

تكتب عبارة الطاقة تبادل-ارتباط على الشكل التالي:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(r), \nabla\rho(r)] dr^3 = \int f[\rho(r), \nabla\rho(r)] dr^3 \quad (48.II)$$

f : عامل تحسين يعتمد أساسا على GGA المستعملة.

### 7-3-II تقريب التدرج المعمم EV-GGA

إن التقريبان LDA و GGA يقللان من فجوات الطاقة، ويرجع ذلك أساسا إلى أن لديهم أشكالا بسيطة غير مرنة بما يكفي للحصول على الشكل الدقيق لكمون التبادل والإرتباط. [13]

تم تحسين التدرج المعمم من قبل أونقل و فوسكو Engel and vosko مما أعطى شكلا جديدا من مزايا الدالية GGA والهدف توفير احتمال أفضل للتبادل والإرتباط وبعض الخصائص الأخرى التي تعتمد على الوصف الدقيق للطاقة التبادلية  $E_{xc}$  مثل حجم التوازن ومعامل الإنضغاطية B .

### 8-3-II التقريب المعدل لبريك جونسن TB- mBj

أثبتت فعاليته من خلال المقارنة بالتقريبات الأكثر استخداما في الحساب مثل LDA و GGA التي تكتب بالشكل :

$$V_{x\sigma}^{mBj} = CV_{x\sigma}^{BR}(r) + (3C - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{15}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}} \quad (49.II)$$

حيث:

$$\rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\psi_{i,\sigma}|^2 \quad (50.II) \quad \text{كثافة الإلكترونات}$$

$$t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_{\sigma}} |\varphi_{i,\sigma}^* \nabla \varphi_i|^2 \quad (51.II) \quad \text{الكثافة الحركية للإلكترون}$$

$V_{x\sigma}^{mBj}$  : كمون بيك روسيل

نشير إلى أنه إذا اخترنا  $c=1$  لدالية بريك جونسن [14] هذا الثابت المختار يتعلق خطيا مع الجذر التربيعي

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

الشكل المقترح ل  $c$  كالتالي:

$$c = \alpha + \beta \left( \left( \frac{1}{V_{cell}} \int \frac{|\nabla \rho(r')|}{\rho(r')} dr^3 \right) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (52.II)$$

$\alpha$  و  $\beta$  ثوابت  $V_{cell}$  حجم الخلية العنصرية لنظام

- [1] : E. Schrodinger, Quantisierung als Eigenwertproblem (Dritte Mitteilung), Ann. Phys. (Leipzig) 385, 437-490, (1926); E. Schrodinger, Quantisierung als Eigenwertproblem (Vierte Mitteilung), Ann. Phys. (Leipzig) 386, 109-139 (1926).
- [2] : M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87 (1927) 457
- [3]:D.R.Hartree, Proc.combridge philos. Soc.24(1928) 89
- [4] : V. Fock, Z. Physik, 61 (1930) 126
- [5] : L.H. Thomas. Proc. Cambridge Philos. Soc 23,542 (1928).
- [6] : E.Fermi.Z.Phys48.73(1922)
- [7] : P.Hohenberg .W.kohn.Phy.Rev../36,(1964)B864
- [8]:S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods : a stepbystep  
introduction BelguimAugust 6, 2004
- [9] :d.j.singh.plane waves ,prendo –potententials,and lapw method,kluwer academic publisher,boston,1994.
- [10] :j.p.perdew.w.wang.phys.Rev.B45(13)(1992)244 ;Blaha.K.schwarz,P.sorant in.S.B.Tricky.chem.phys,lett(1990)399.
- [11] : j.p.perdew,S.Burke and M.Ernzerhof,Phys.Rev.Let.77 (1996) 3865.
- [12] :Z.Wu,R.E.Cohen,Phys.Rev.B73(2006) 235116.
- [13] :E.Engel, S.H.Vosko ,Phys.Rev.B47(1993),P.1316
- [14]: A.D.Bracke and E.R. Johnson ,J.Chem .Phys.124,226401(2006).

## الفصل الثالث

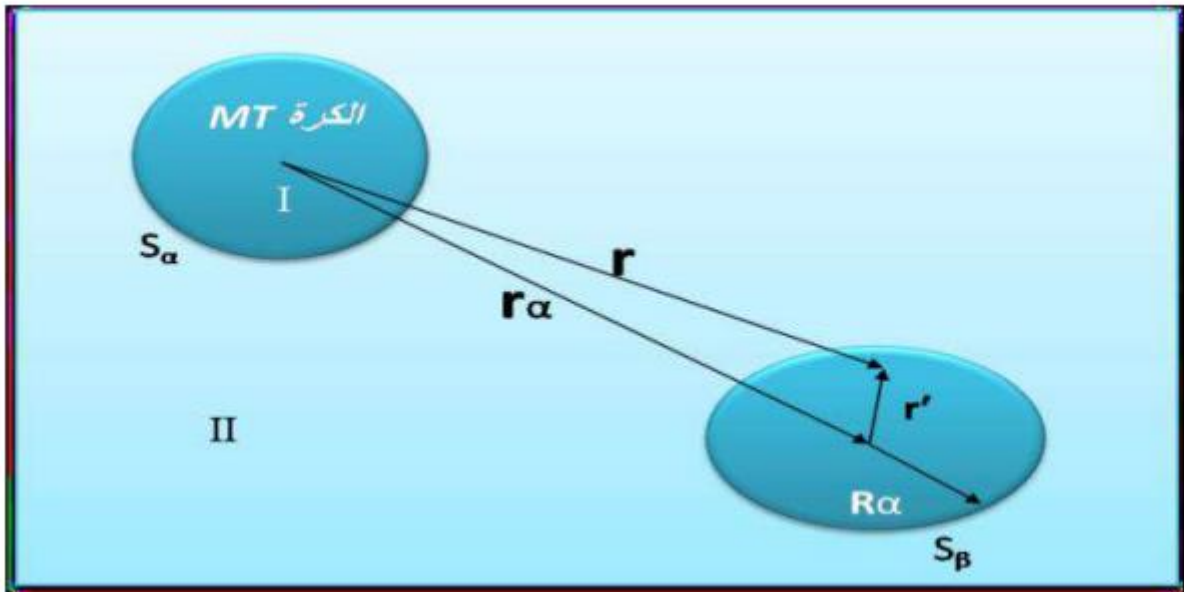
طريقة الأمواج المستوية  
المتزايدة خطيا و الكمون  
الكامل

### III-1- مقدمة

في الفصل السابق تكلمنا على الحلول لمشاكل طاقة التبادل بين الإلكترونات مع بعضها البعض و النواة ، أما في هذا الفصل سنحاول شرح معنى الأمواج المستوية المتزايدة و سبب دمجها مع الكمون الكلي ومبدأ عمل هذه الطريقة .

### III-2- طريقة الأمواج المستوية المتزايدة ( PAW ) :

اقترح سلاتر [1-2] هذه الطريقة من أجل إيجاد حل لمعادلة شرودنغر لإلكترون وحيد ، اعتمد مبدأ هذه الطريقة على أن الإلكترونات المجاورة للنواة ( الإلكترونات القلبية ) تتصرف مثل النواة أما الإلكترونات البعيدة نسبيا فهي تتصرف تصرف إلكترونات حرة. ولكتابة دالة الموجة للإلكترونات أخذ سلاتر شكل دالة الإلكترونات الخاصة بكمون MT أو ما يسمى كمون خلية النحل و الذي يقسم خلية الوحدة إلى منطقتين [3-4] كما هو موضح في الشكل (III-1)



الشكل (III-1): شكل كمون MT

المنطقة الأولى I : تشمل كل من الأنوية و الإلكترونات شديدة الارتباط بها داخل كرة MT

المنطقة الثانية II: المنطقة البينية تحيط بالكرات و تشمل الإلكترونات ضعيفة الارتباط بالأنوية

حيث  $r_\alpha$  يمثل نصف قطر MT

وتعطى دوال الموجة بالعلاقة التالية :

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

أين

$\Omega$ : تمثل حجم الخلية الموحدة.

$Y_{lm}$ : الدالة الهرمونية ( التوافقية ) الكروية

$C_G$ : معاملات النشر

وحلول معادلة شرودنغر تكون:

• أولا حلول شعاعية داخل الكرة MT

• ثانيا موجة مستوية في المنطقة الإقحامية

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

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

### III-3- مبدأ طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا LAPW

طور أندرسون طريقة LAPW استنادا على طريقة APW الخاصة بالعالم سلاتر [5] وتتميز هذه الطريقة بأن دالة الكرة

MT تكون على شكل ترتيبات خطية للدالة الشعاعية  $U_l(r) Y_m^l$  و مشتقاتها  $U_l(r) \dot{Y}_m^l$  بالنسبة لطاقة  $E_i$  ،  $U_l(r)$

ماتلة الصيغة و شبيهة لدالة الطريقة APW حيث تخضع الدوال  $U_l(r)$  لشرط التالي :

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\hbar^2}{2m_e} \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (3 - III)$$

و تعطى عبارات الدوال الأساسية كالتالي:

$$\varphi_{\vec{G}}^{\vec{K}}(r) = f(x) = \left\{ \sum_{lm} \Omega^{-1/2} e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}}, \vec{r} \in I \right. \left. \left[ A_{lm}^{\vec{K}+\vec{G}} u_l(r) + B_{lm}^{\vec{K}+\vec{G}} \dot{u}_l(r) \right] Y_m^l(r), r \in S_\alpha \right. \quad (4 - III)$$

أين المعاملات  $B_{lm}^{\vec{K}+\vec{G}}$  الموافقة للدالة  $\dot{u}_l(r)$  لها نفس طبيعة المعاملات  $A_{lm}^{\vec{K}+\vec{G}}$  إذا حسبت الدالة القطرية  $u_l(r)$  من أجل  $E_l$  التي تختلف قليلا عن طاقة العصابة  $\epsilon$  يمكن استعمال نشر تايلر لإيجاد الطاقة المجاورة لها حيث تكتب العبارة من الشكل

$$u_l(r, \epsilon) = u_l(r, E_l) + (\epsilon - E_l) \dot{u}_l(r, \epsilon) + 0(\epsilon - E_l)^2 \quad (5 - III)$$

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

$0(\epsilon - E_l)^2$  هو الخطأ الرباعي الطاقوي

### 4-III- مبدأ طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل FP-LAPW

هي دمج بين LAPW و الكمون الكامل FP وكثافة الشحنات الإلكترونية ، بدون أي تقريبات في المجال البيئي أو داخل الكرة MT هذه العلاقة العامة ترتبط بكمون المنطقة البيئية  $V_I$  و العلاقة الخاصة بالكرة (MT)  $V_{MT}$  [6-7] تنشر المعادلة بدالة توافقية داخل الكرة MT وباستعمال سلاسل فوري في المنطقة البيئية :

$$V(r) = \left\{ \begin{array}{l} \sum_G V_I^{\vec{G}} e^{\vec{G}\vec{r}} \\ \sum_{lm} V_{MT}^{lm}(\vec{r}) Y_m^l(\hat{r}), \vec{r} \in S_\alpha \end{array} \right. \quad \vec{r} \in I \quad (6 - III)$$

و بالمثل يمكن التعبير عن  $\rho$  و ذلك باستبدال فقط  $V$  ب  $\rho$  :

$$\rho(r) = \left\{ \begin{array}{l} \sum_G \rho_I^{\vec{G}} e^{\vec{G}\vec{r}} \\ \sum_{lm} \rho_{MT}^{lm}(\vec{r}) Y_m^l(\hat{r}), \vec{r} \in S_\alpha \end{array} \right. \quad \vec{r} \in I \quad (7 - III)$$

**III-5-برنامج Wien2k :**

استخدمنا في حساباتنا البرنامج Wien2k الذي يعتمد على نظرية دالية الكثافة بدمج طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل [8] و هو واحد من أحسن البرامج لمعرفة خصائص البلورة حيث أضيفت له تحسينات متنوعة فهو يحتوي على مجموعة من البرامج الفرعية المنفصلة التي تساهم في إجراء العمليات الحسابية للخواص الفيزيائية تتبع الخطوات التالية:

**1- تحضير ملف البنية**

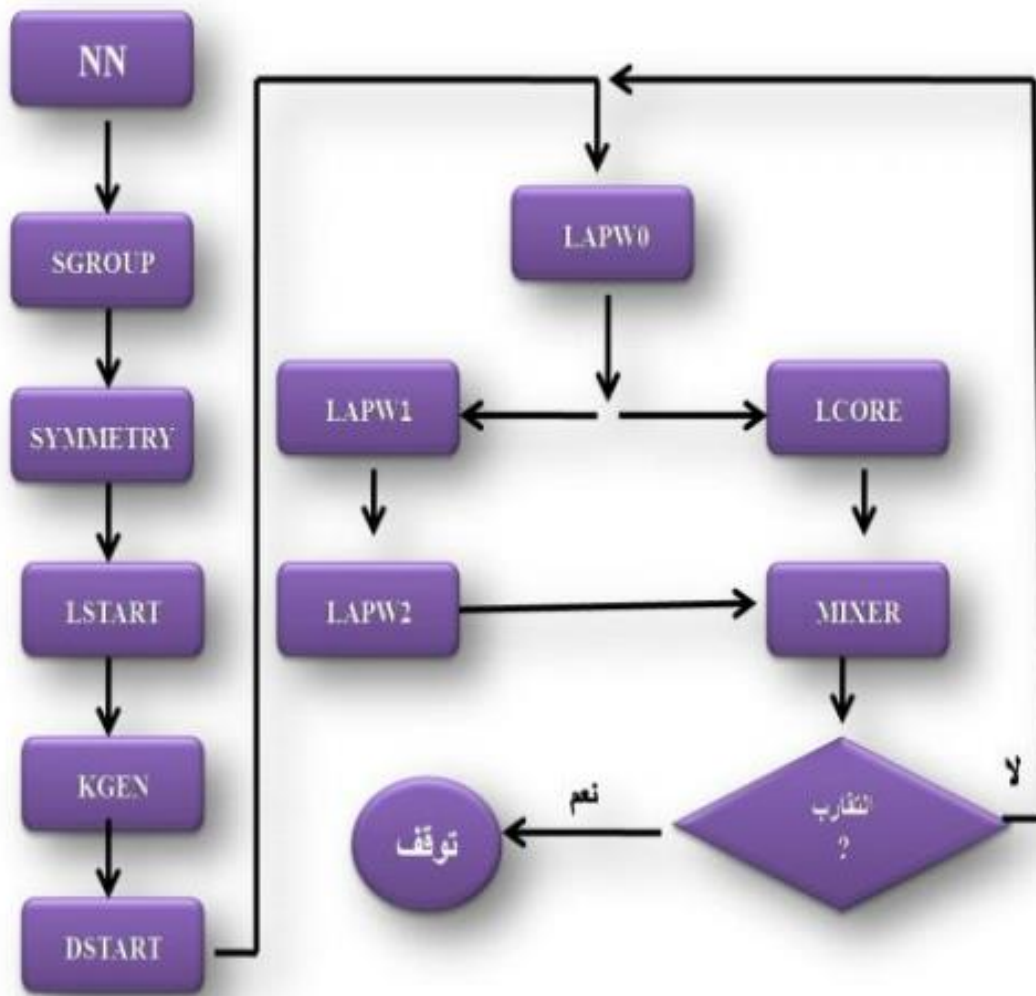
من أجل تحضير ملف البنية يجب إنشاء ملف أساسي و الذي يحوي جميع المعلومات المتعلقة بالبنية منها ثابت الشبكة البلورية التجريبي، الزمرة الفضائية، مواقع الذرات ونصف قطر كرة MT لكل ذرة  $R_{MT}$

**2- برنامج الإعداد**

يقوم هذا البرنامج بوضع جميع المعطيات لحل معادلة كوهن-شام وذلك بالإستناد على عدة برامج فرعية مستقلة منها :  
 NN: يحدد هذا البرنامج المسافة بين كل ذرة و جوارها الأقرب كما يساعد في تحديد أقطار الذرات.  
 LSTART : يبين هذا البرنامج الكثافة الذرية و يحصي الفرق في طاقة المدارات و بالتالي يحسب بنية عصابات الطاقة.

KGEM: يولد المكعبات في منطقة بريليون K

DSTART: يولد الكثافة الذرية الأولية لبداية دورات الحساب الذاتي SCF الناتجة من الكثافة الذرية المولدة من LSTART .



الشكل (III-2): بنية برنامج Wien2k

- [1]: J. C. Slater, *Wave Functions in a Periodic Potential*, Phys, Rev. 51,846-851 (1937).
- [2] : J. C. Slater, *Energy Band Calculation by the Augmented Plane Wave Method*, Advances in Quantum Chemistry 1, 35-58 (1964).
- [3]: D. J. Singh, L. Nordstrom, *Planewaves, Pseudopotentials, and the LAPW Method*, 2nd Ed, Springer Science + Business Media, Inc., USA, 2006
- [4]: T. L. Loucks, *The Augmented plane wave Method*, W. A. Benjamin, Inc., New York, 1967.
- [5]: O. K. Andersen, *Linear methods in band theory*, Phys. Rev. B 12,3060-3083(1975).
- [6]: D. R. Hamann, *Semiconductor Charge Densities with Hard-core and SoftCore Pseudopotentials*, Phys. Rev. Lett. 42, 665 (1979).
- [7]: 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: O<sub>2</sub> molecule, Phys. Rev. B 24, 864-875 (1981).
- [8]: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 و المناقشة

## 1-IV مقدمة

الهدف من عملنا هو دراسة الخصائص البنيوية ( ثابت الشبكية  $a(A^\circ)$ ، معامل الإنضغاطية  $B$  و المشتقة الأولى لهذا المعامل  $B'$ ، الخصائص الإلكترونية (بنية عصابات الطاقة، كثافة الحالات الكلية و الجزئية) إضافة إلى الخصائص الترموديناميكية. المركب الذي تناولناه في دراستنا هو  $(CsTaO_3)$  تم الحصول على النتائج في سياق نظرية دالية الكثافة DFT و ذلك بإستخدام طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل FP-LAPW حيث أنه لحساب كمون تبادلي – ارتباطنا استخدمنا تقريب التدرج المعمم GGA و تقريب EV – GGA و لتحسين الفجوة الطاقوية استخدمنا تقريب TB-MBJ.

## 2-IV ثوابت الحساب

للحصول على الدقة المرجوة في الحسابات التي تأثر بالوقت و التقريب المستعمل فإننا نركز على الخطوات التالية:

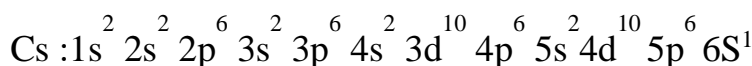
نحدد قيم المعاملات الهامة

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

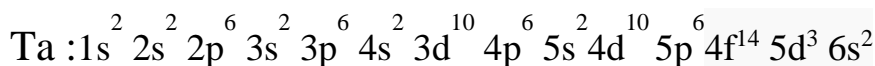
$$K_{point} = 3000 \quad K_{MT} \quad K_{max} = 8$$

يعطى التوزيع الإلكتروني للعناصر الكيميائية بالشكل

بالنسبة لذرة Cs التوزيع الإلكتروني هو



بالنسبة لذرة Ta التوزيع الإلكتروني هو

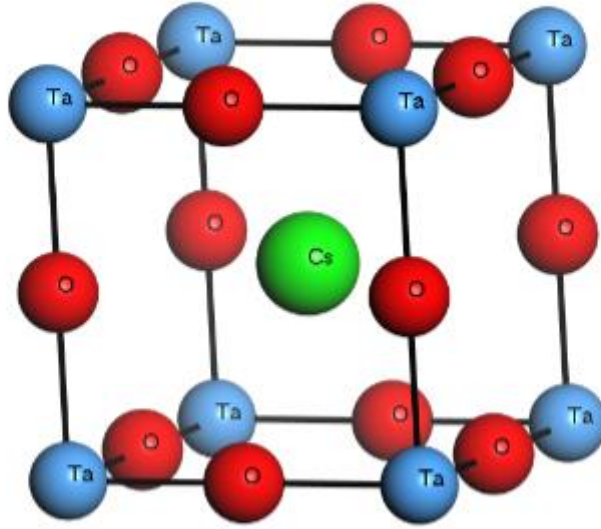


بالنسبة لذرة O التوزيع الإلكتروني هو  $O : 1S^2 2S^2 2P^4$

المركب  $CsTaO_3$  يتبلور في هيكل مكعب ينتمي إلى المجموعة الفضائية  $pm\bar{3}m$  رقم 221 حيث

تتموضع ذرات السيزيوم (Cs) في مركز المكعب و ذرات التانتالوم (Ta) في رؤوس المكعب و

الأوكسجين في أنصاف أضلاع المكعب كما هو موضح في الشكل (1-IV)



(1-IV) : البنية البلورية لمركب CsTaO<sub>3</sub>

### 3-IV الخواص البنيوية للمركب CsTaO<sub>3</sub>

هذا الحساب يهدف إلى تحديد حجم الخلية الموافق لحد الأدنى من الطاقة  $E$  وكذا حساب معامل الإنضغاطية  $B$  و المشتقة الأولى بالنسبة للضغط .

ولقد تم حساب طاقة الحالة الأساسية كدالة لحجم الخلية لمركب CsTaO<sub>3</sub> مبينة في الشكل ، ولحساب ثوابت الشبكة البلوري  $\alpha$  (A°) و معامل الإنضغاطية  $B$  و المشتقة الأولى لهذا المعامل  $B'$  استعملنا معادلة لمرنقان التالية :

$$E(V) = E_0 - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{B'_0} \frac{B'_0}{B'_0 - 1} + 1 \right] \quad (1 - IV)$$

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

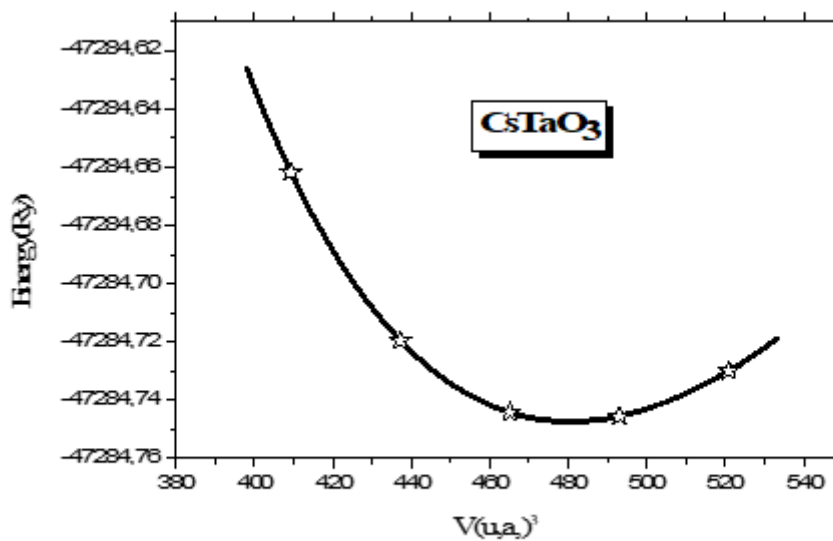
$E_0$ : الطاقة الكلية في حالة التوازن (الضغط و درجة الحرارة عند الصفر)

$V_0$  : حجم توازن الشبكة الأولية

$B$ : معامل الانضغاط المعرف بالمعادلة  $B = V_0 \left( \frac{\delta^2 E}{\delta V^2} \right)$

$B'$ : مشتق وحدة الإنضغاط و يتم الحصول عليه من خلال :  $B' = \frac{\delta B}{\delta P}$

يمثل الشكل (2-IV) تغير الطاقة الكلية بدلالة الحجم لمركب  $\text{CsTaO}_3$



الشكل (2-IV): تغير الطاقة الكلية بدلالة الحجم لمركب  $\text{CsTaO}_3$

حيث لاحظنا أن منحنى تغيرات الطاقة يتناقص إلى قيمة سفلى ثم يزداد (أي هناك قيمة حدية سفلى  $E_{\min}$  توافق حجم معين) هذه القيمة توافق مع قيمة كثافة الحالة الأساسية لجسيمات حيث ترتبط جميع الخصائص الفيزيائية بهذه الحالة

$$E[\rho_0(r)] = \min E[\rho(r)]$$

النتائج المتحصل عليها لثابت الشبكة  $a(A^\circ)$  ، معامل الإنضغاطية  $B$  و المشتقة الأولى لمعامل الإنضغاطية لهذا المركب مرفقة بالقيم النظرية في الجدول

الجدول (1-IV): ثوابت الشبكة  $a(A^\circ)$  ، معامل الانضغاطية B و مشتقة B' لمركب  $CsTaO_3$

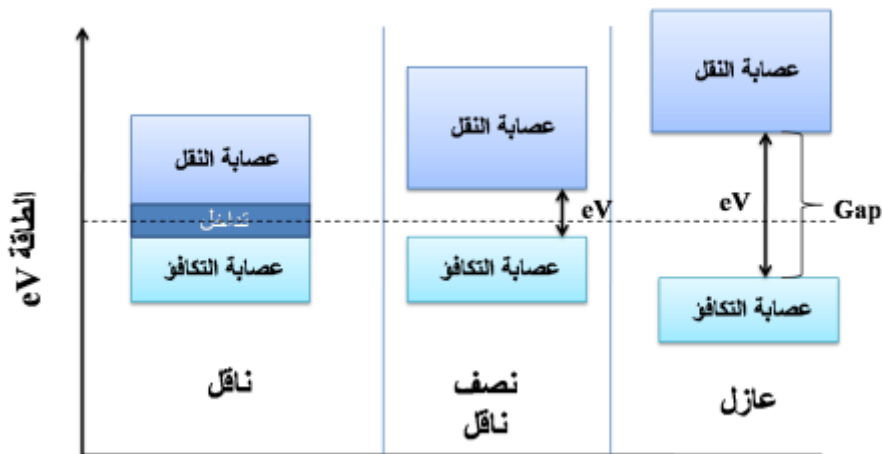
$CsTaO_3$		$a(A^\circ)$	B(GPA)	B'
نتائج عملنا الحالي	GGA-PBE	4,14	174,978	4 ,579
نتائج متوفرة	GGA-PBE	<sup>[1]</sup> 4,100 <sup>[2]</sup> 4,09	<sup>[1]</sup> 195,72	<sup>[1]</sup> 5,000

بالنسبة للقيم المتحصل عليها ل  $a,B,B'$  في تقريب GGA –PBE متوافقة مع القيم المتوفرة

#### 4-IV الخصائص الإلكترونية للمركب $CsTaO_3$

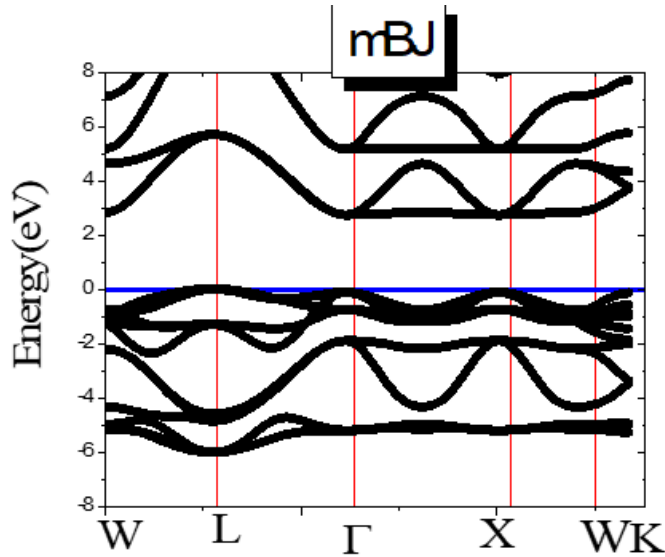
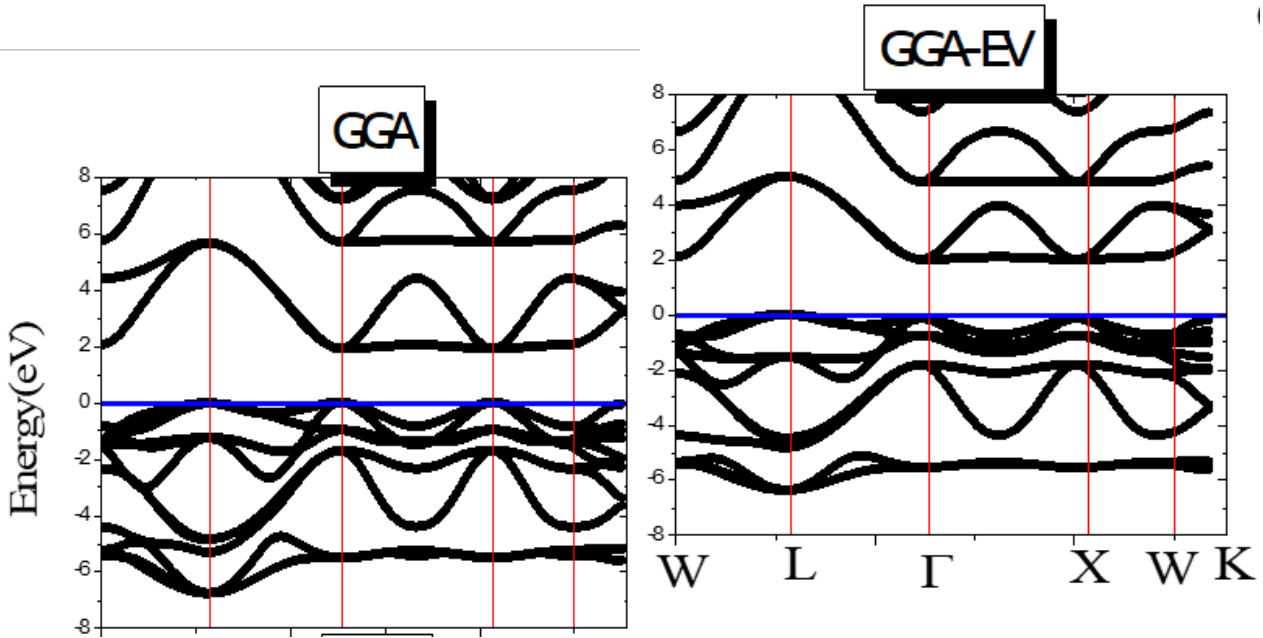
##### 4-IV1- عصابات الطاقة :

تصنف المواد الصلبة حسب ناقليتها إلى ثلاثة أصناف رئيسية و هي مواد ناقلة ، مواد نصف ناقلة و مواد عازلة . و اعتمد هذا التصنيف على أساس تركيب الحزم للمادة المدروسة و على مقدار الطاقة (فجوة) هذه الأخيرة التي تفصل حزمة التوصيل عن حزمة التكافؤ



الشكل (3-IV): مخطط لعصابة الطاقة

نلاحظ من خلال بنية عصابة الطاقة التي حصلنا عليها بتقريب (GGA-PBE) و (GGA-EV) و (mBJ) الشكل (4-IV) وجود مانع طاقي مباشر بين أعلى قيمة لعصابة التكافؤ و أدنى قيمة لعصابة النقل إذ يمكن تصنيف المركب CsTaO<sub>3</sub> كنصف ناقل بفجوة مباشرة .



الشكل (4-IV):عصابات الطاقة للمركب CsTaO<sub>3</sub> في تقريبات (GGA) (GGA-EV) و

(mBJ)

الجدول (2-IV) : قيم الفجوة الطاقوية للمركب CsTaO<sub>3</sub>

عملنا الحالي	القيم النظرية	القيم التجريبية	Eg (ev)
2,83	[1]2,90	[3]3,15	Eg (ev)
		[4]3,51	

#### 4-IV2- تأثير الضغط و التمدد على الخصائص الإلكترونية لمركب

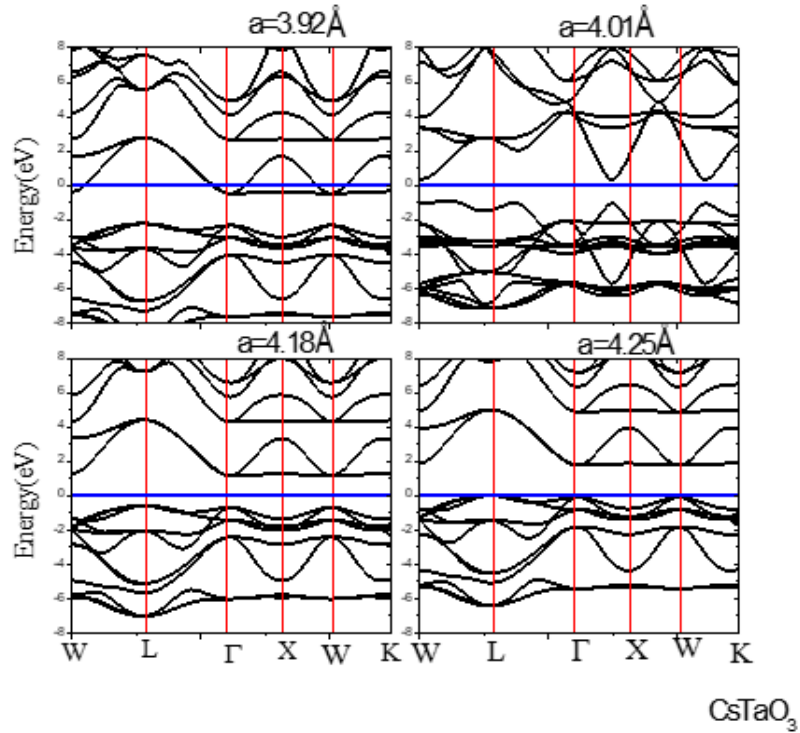
نقوم بالتغيير في قيمة ثابت الشبكية ودراسة تأثيره على عصابة الطاقة لمركب مع المحافظة على هيكله المكعب الشكل

(5-IV)

•  $a = 3,98 \text{ \AA}$  و هي أقل من قيمة ثابت الشبكية في الحالة الأساسية المقدرة ب  $a = 4,14 \text{ \AA}$  حسب

النتائج التجريبية للمركب CsTaO<sub>3</sub> المركب يسلك سلوك معدن

• أما باقي القيم فالمركب لا يغير من خصائصه اي يبقى عبارة عن نصف ناقل



(5-IV) : عصابات الطاقة للمركب CsTaO<sub>3</sub> بالإختلاف في قيم a

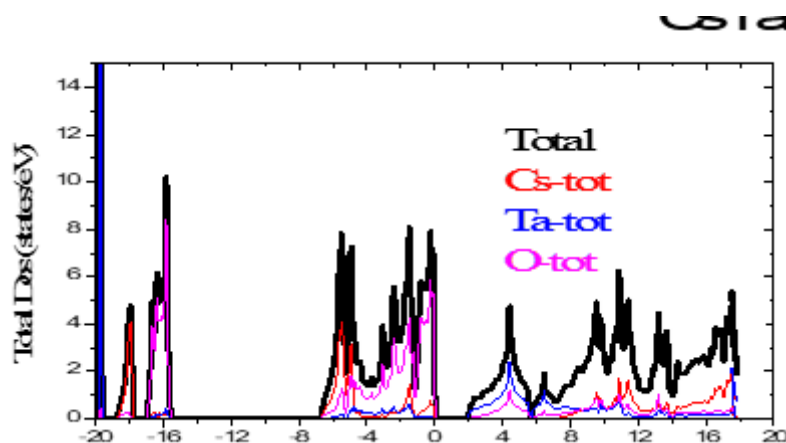
#### 5-IV كثافة الحالات الإلكترونية

تعرف كثافة الحالات بعدد الحالات الإلكترونية لطاقة معينة ، فهي تسمح بتحديد خصائص التوصيل الإلكتروني للمادة بالإضافة من أجل كل ذرة نعرف كرة ذات قطر من الداخل بحيث نسقط الكثافة الإلكترونية على التوافقية الكروية من نوع s , p , d نحصل كذلك على كثافة الحالة الجزئية التي تسمح بتحديد بنية الروابط الكيميائية بين ذرات البلورة أو الجزيئ . تعتمد إسقاطات كثافة الحالة الإجمالية على نصف قطر الكرة التي تسقط عليها الكثافة الحالة الجزئية

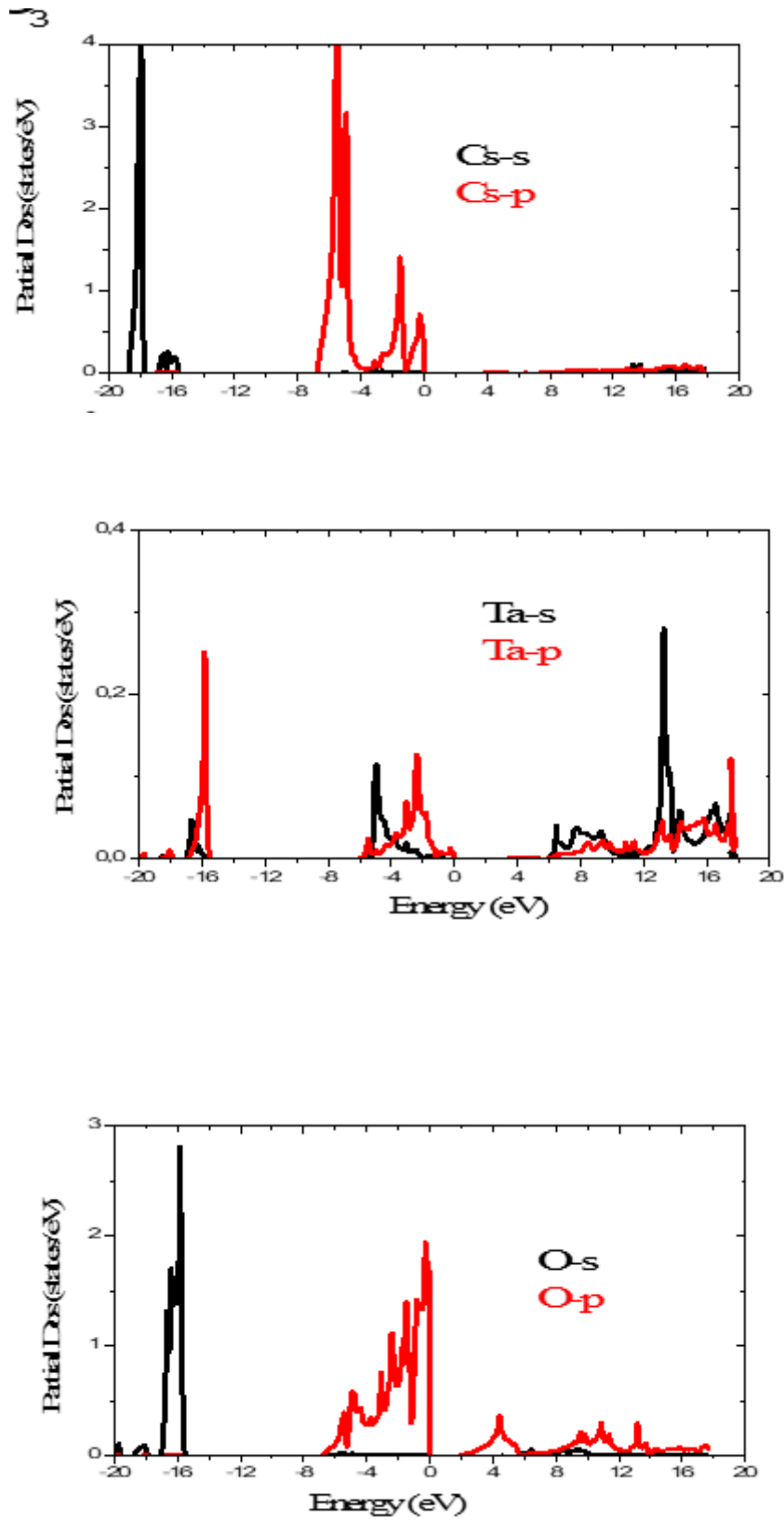
قمنا بحساب كثافة الحالة الكلية و الجزئية و الممثلة في الشكل الشكل (5-IV) . من خلال تمثيل الحالات يمكن ملاحظة النتائج التالية

أولا عصابة التكافؤ تكون من 3 مجموعات

- المجموعة الأولى من -18ev إلى -17ev ناتجة عن الحالات Cs-s
  - المجموعة الثانية من 16,5ev إلى -16ev مجموعة ناتجة عن خليط من O-s و Ta-p
  - المجموعة الثالثة من -7ev إلى مستوى فيرمي تشكلت أساسا من الحالات المهجنة p بين الذرات Ta,O,Cs مع توزيع ضئيل للمدارات Ta- s .
- ثانيا بالنسبة لعصابة النقل فنلاحظ وجود منطقة تقع في المجال الطاقى من 2ev إلى 18 ev وهي متشكلة أساسا من O-P و T-p و Ta-s



الشكل (5-IV): كثافة الحالة الكلية للمركب CsTaO<sub>3</sub>



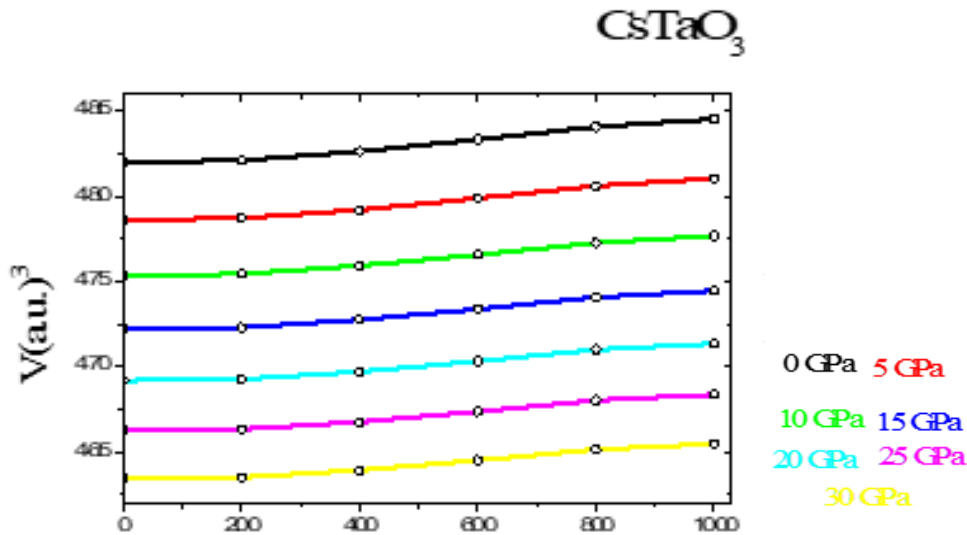
الشكل (6-IV): كثافة الحالات الجزئية للمركب CsTaO<sub>3</sub>

#### 6-IV الخصائص الترموديناميكية

في الشكل (7-IV) قمنا بعرض البيان  $V(P,T)$  حيث  $V$  هو حجم الخلية الأولية بدلالة درجة الحرارة و الضغط للمركب  $CsTaO_3$

✓ حيث لاحظنا أنه عند ضغط ثابت حم الخلية يتزايد بتزايد درجة الحرارة و عند درجة حرارة ثابتة ينقص الحجم بزيادة الضغط

✓ قيمة الحجم عند  $T=300\text{ K}$  و  $P=0\text{ GPa}$  هي  $482,5(\text{au})^3$



الشكل (7-IV): تغيرات الحجم بدلالة درجة الحرارة و الضغط

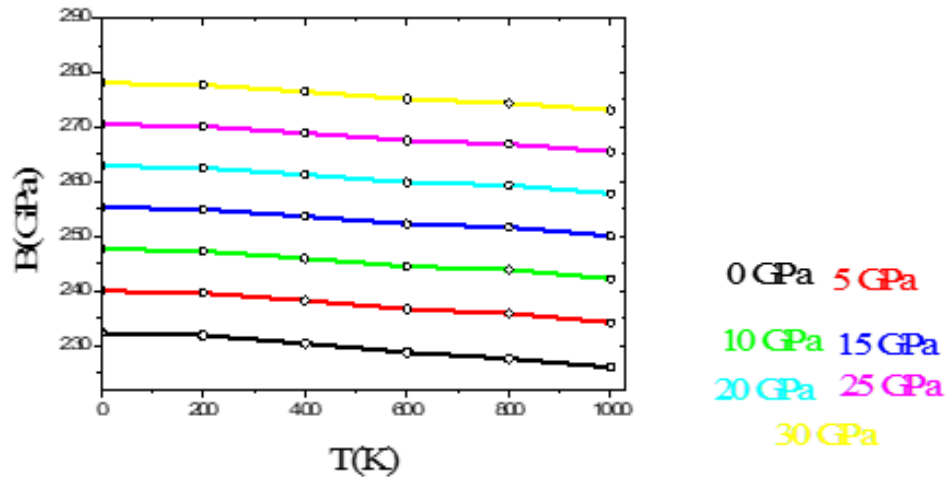
#### 1-6-IV معامل الإنضغاطية

يمثل أساسا تغيرات حجم الخلية بدلالة الحرارة و الضغط حيث يكون عكسيا مع تغيرات الحجم

✓ عند ضغط ثابت يتناقص قيمة المعامل بالزيادة في درجة الحرارة

✓ عند درجة حرارة ثابتة يزداد معامل الإنضغاطية بزيادة الضغط

✓ قيمة المعامل عند  $T=300\text{ K}$  و  $P=0\text{ GPa}$  هي  $232\text{ (GPa)}$

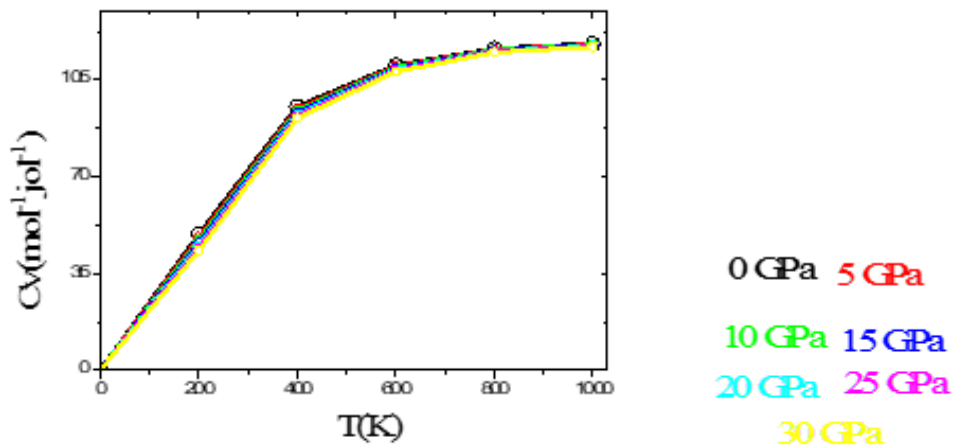


الشكل (8-IV): تغيرات معامل الإنضغاطية بدلالة درجة الحرارة و الضغط

#### IV- 6-2 السعة الحرارية $C_v$ بثبوت الحجم

تتعلق السعة الحرارية  $C_v$  بدرجة الحرارة حيث تزداد من 0 K إلى 600 K من قيمة معدومة إلى حوالي 105 jol/mol و تكون هذه الزيادة بوتيرة سريعة و كبيرة لتثبت السعة في درجات الحرارة العالية

✓ عند  $T = 300\text{ K}$   $C_v = 70\text{ jol/mol}$  و  $P = 0\text{ GPa}$



الشكل (9-IV): تغيرات السعة الحرارية بدلالة درجة الحرارة و الضغط

## المراجع

- [1]:B. Sabir, G. Murtaza, R.M. Arif Khalil, Q. Mahmood, First principle study of electronic, mechanical, optical and thermoelectric properties of CsMO<sub>3</sub> (M = Ta, Nb) compounds for optoelectronic devices, Journal of Molecular Graphics and Modelling (2018), doi: <https://doi.org/10.1016/j.jmglm.2018.09.01>
- [2] :I. E. Castelli, J. M. García-Lastra, F. Hüser, K. S. Thygesen, K. W. Jacobsen, New Journal of Phy. 15 (2013) 105026
- [3]:. J.E. Saal, S. Kirklin, M. Aykol, B.Meredig, C. Wolverton, Materials design and discovery with high-throughput density functional theory: the open quantum materials database (OQMD), JOM 65 (11) (2013) 1501-1509.
- [4]:I. E. Castelli, K. W. Jacobsen, K.S. Thygesen, (2013). Computational Screening of Materials for Water Splitting Applications. Kgs. Lyngby: Technical University of Denmark (DTU).

خلاصة عامة

تطرقنا في هذا العمل إلى دراسة الخصائص البنيوية ، الإلكترونية و الترموديناميكية لمركب  $CsTaO_3$  معتمدين على طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل FP-LAPW المدمجة في برنامج Wien2K في الإطار العام لنظرية الكثافة الدالية و مع اعتماد تقريب التدرج المعمم GGA و -GGA EV

يمكن تلخيص النتائج كالتالي :

- فيما يخص الثوابت البنيوية المحسوبة ( ثابت الشبكية ، معامل الإنضغاطية و المشتقة الأولى لمعامل الإنضغاطية ) لمركب تتفق جيدا مع النتائج النظرية المتوفرة
- تحليل بنية العصابة بينت أن المركب نصف ناقل ذو فجوة طاقة مباشرة
- يسلك المركب سلوك معدن عند قيمة  $a = 3,98 \text{ \AA}$  بعملية الضغط دون تغيير بنيته المكعبة
- مصدر الحالات الإلكترونية لعصابات التكافؤ و النقل تم تحديدها عن طريق تحليل كثافة الحالات الإلكترونية الكلية و الجزئية
- قمنا بدراسة الخصائص الترموديناميكية ( حجم الخلية الأولية ، معامل الإنضغاطية ، و السعة الحرارية Cv بثبوت الحجم كدالية لدرجة الحرارة و الضغط لم يعطي نتائج خاصة للمركب .

في هذا العمل قدمنا دراسة نظرية للخصائص البنيوية ، الإلكترونية و الترموديناميكية للمركب  $CsTaO_3$  ذي البنية المكعبة باستخدام الأمواج المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل في إطار نظرية دالية الكثافة DFT في تقريب GGA و EV-GGA و TB-mBJ المدمجة في برنامج Wien2K. تم حساب ثابت الشبكية و معامل الإنضغاطية و مشتق معامل الإنضغاطية النتائج المتحصل عليها توافق مع المعطيات المتوفرة . بالنسبة لخصائص الإلكترونية وجدنا أن لمركب سلوك نصف ناقل ذو فجوة طاقوية مباشرة . بالإضافة إلى ذلك تم التحقق من تأثير درجة الحرارة و الضغط على الخصائص الفيزيائية مثل ( الحجم ، معامل الإنضغاطية و السعة الحرارية بثبوت الحجم )

**الكلمات المفتاحية :** DFT ، wein2K ، نصف ناقل ، ترموديناميكية

### Abstract

In this work, we present a theoretical study of the structural, electronic and thermodynamic properties of cubic  $CsTaO_3$  using linearly increasing plane waves and full potential within the framework of density function theory DFT in approximation of GGA, EV-GGA and TB-mBJ integrated in Wien2K software. The retina constant and compressibility factor were calculated and the compressibility parameter derivative, the obtained results are in agreement with the available data. Regarding the electronic properties, we found that the compound has a direct energy gap semiconductor behavior. In addition, the effect of temperature and pressure on physical properties such as (volume, compressibility modulus and heat capacity at constant volume) was verified.

**Keywords :** DFT , Wien2K , semi-conducteur , thermodynamic

### Résumé

Dans ce travail, nous présentons une étude théorique des propriétés structurales, électroniques et thermodynamiques du  $CsTaO_3$  cubique en utilisant des ondes planes linéairement croissantes et le plein potentiel dans le cadre de la théorie de la fonction de densité DFT en approximation de GGA, EV-GGA et TB-mBJ intégrés dans Logiciel Wien2K. La constante de rétine et le facteur de compressibilité ont été calculés et la dérivée du paramètre de compressibilité, les résultats obtenus sont en accord avec les données disponibles. En ce qui concerne les propriétés électroniques, nous avons constaté que le composé a un comportement semi-conducteur à bande interdite directe. De plus, l'effet de la température et de la pression sur les propriétés physiques telles que (le volume, le module de compressibilité et la capacité calorifique à volume constant) a été vérifié.

**Mots-clefs :** DFT , Wien2K , semi-conducteur ,thermodynamique