

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة الشهيد الشيخ العربي-التبسي-
كلية العلوم الدقيقة والعلوم الطبيعية والحياة
قسم: علوم المادة

مذكرة لنيل شهادة الماستر

تخصص: فيزياء المواد

تحت عنوان:

دراسة الخصائص البنوية ، الإلكترونية والضوئية للمركبات
الثلاثية باستخدام حسابات المبدأ الأول $XNaO$ ($X=K,Rb$)

من اعداد الطالب:

عشاب أسامة

أعضاء اللجنة:

مشرفة	جامعة الشيخ العربي تبسي	أستاذ محاضر "ب"	بلغيث هناء
رئيسا	جامعة الشيخ العربي تبسي	أستاذ محاضر "أ"	طق محمد الأمين
ممتحنة	جامعة الشيخ العربي تبسي	أستاذ محاضر "أ"	لحسانة أميرة

السنة الجامعية

2023/2022

2023

شكر و عرفان:

أشكر الله عز وجل بحق الشكر على وافر نعمه
نحمد الله تعالى على عونه و تيسيره لإتمام هذا العمل
وأسأله جل جلاله أن يرزقنا صلاح النية والسداد في القول والعمل.
أتقدم بأسمى الشكر والتقدير إلى أستاذتي الفاضلة
الأستاذة: بلخيرة هناء
كما أتقدم بجزيل الشكر إلى السادة الأفاضل
أعضاء لجنة المناقشة على قبولهم مناقشة هذا العمل .
وأرفع وافر الشكر والتقدير والعرفان إلى كل من أساتذة قسم علوم المادة كل بإسمه.
وإلى من وقف على المنابر وأعطى من حصيلة فكره لينير دربي
الأستاذ: بلخيرة رفيق و الأستاذ: منصر موسى.
لا يبقى لنا في نهاية المطاف إلا تلك الذكريات
والصور التي تجمعنا برفاق كانوا إلى جانبنا
فواجب علينا شكرهم

الإهداء:

إلى التي حملتني وهنا على وهن
وسقنتني من حنانها وعطفها الفيض
إلى من كان دعاؤها ورضاهها
أمي الغالية-حفظها الله-
إلى رمز الكفاح في الحياة ,
إلى الذي تعب من أجل تربيته إلى من غرس القيم والأخلاق في قلبي
أبي الغالي-رحمه الله-
الذي أمر الله ببرهما وطاعتها فقال جل وعلا:
(وَاحْفَظْ لَهُمَا جَنَاحَ الذُّلِّ مِنَ الرَّحْمَةِ وَقُلْ رَبِّ ارْحَمْهُمَا كَمَا رَبَّيَانِي صَغِيرًا).
إلى إخوتي وأخواتي
وإلى كل من ساعدني من قريب أو بعيد إلى كل طالب علم
إلى كل هؤلاء جميعاً أهدي هذه الثمرة من جهدي.

عشاب أسامة

ملخص

إن الهدف من عملنا هذا هو البحث عن الخصائص الفيزيائية للمركبات الثلاثية KNaO و RbNaO و لهذا الغرض تم الإستعانة بالطرق النظرية حيث أستعملت طريقة الأمواج المستوية و المتزايدة FP-LAPW و المندرجة تحت إطار نظرية دالية الكثافة DFT و هذا كله بإستعمال برنامج Wien2k. إقتصرت الدراسة على الخصائص البنيوية فالإلكترونية ثم الضوئية حيث كانت النتائج المتحصل عليها تتوافق مع النتائج سابقة الإيجاد في الأبحاث الأخرى بينما أكدت الخصائص الضوئية على أهمية هاته المواد كونها تمتلك تباين ضوئي و كذا يمكن استعمالها في المجال الفوق البنفسجي.

Résumé

Le but de notre travail est de rechercher les propriétés physiques des composés ternaires KNaO et RbNaO, et à cette fin, des méthodes théoriques ont été utilisées, comme la méthode FP-LAPW, qui tombe dans le cadre de la théorie fonctionnelle de densité DFT, et ce en utilisant le code Wien2k. L'étude a été soignée des propriétés structurales, électroniques et optiques, où les résultats obtenus étaient cohérents avec les résultats antérieurs qui ont fondé d'autres recherches, tandis que les propriétés optiques ont confirmé l'importance de ces matériaux car ils possèdent une anisotropie optique, et peut également être utilisé dans le champ ultraviolet.

Abstract

The aim of our work is to search for the physical properties of the ternary compounds KNaO and RbNaO, and for this purpose, theoretical methods were used, as the FP-LAPW method, which falls under the framework of density functional theory DFT, and this is by using the Wien2k code. The study was care of the structural, electronic and optical properties, where the obtained results were consistent with previous results that founded in other researches, while the optical properties confirmed the importance of these materials as they possess an optical anisotropy, and can also be used in the ultraviolet field.

الفهرس

02مقدمة عامة

الفصل الأول: نظرية دالية الكثافة DFT

05مقدمة	1.I
06معادلة شرود ينغر للبلورة	2.I
08مختلف التقريبات	3.I
08تقريب بورن او بنهايمر-Born	3.I.أ
Oppenheimer	
09طريقة هار تري Hartree	3.I.ب
11تقريب هار تري فوك	3.I.ج
11نظرية دالية الموجة DFT	4.I
11مقدمة	4.I.أ
12نظرية هوهنبرغ -كوهن	4.I.ب
13معادلات كوهن-شام	4.I.ج
14دالية تبادل ارتباط ECF	4.I.د
15تقريب كثافة الموضع LDA	4.I.هـ
16تقريب التدرج المعمم GGA	4.I.و
17حلول معادلات كوهن وشام لجسيم واحد	5.I
20قائمة المراجع	

الفصل الثاني: طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا LAPW

22طريقة الأمواج المستوية المتزايدة APW	1.II
25مبدأ طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا LAPW	2.II
26دور الطاقات الخطية EL	3.II
27بنية الدوال القطرية	4.II

27الدوال القطرية اللانسيية	5.II
29الدوال القطرية النسبية	6.II
30Blma وAlma تحديد المعاملات	7.II
31تمثيل كثافة الشحنة والجهد	8.II
32جهد كولومب	9.II
33جهد التبادل والترابط	10.II
33Wien2k برنامج	1.II
34Structure generator تحضير ملف البنية	أ.11.II
34برنامج الإعداد	ب.11.II

الفصل الثالث: مناقشة النتائج

40مقدمة	1.III
40طرق الحساب	2.III
41مناقشة النتائج	3.III
41الخصائص البنيوية	3.1.III
43الخصائص الإلكترونية	3.2.III
44عصابات الطاقة (علاقة التشتت)	أ.3.2.III
47كثافة الحالات	ب.3.2.III
47التوزيع الشحني	ج.3.2.III
51الخصائص الضوئية	3.3.III
58الخاتمة العامة	

	قائمة الجداول	
43	قيم كل من ثوابت الشبكة (A°) ومواقع الذرات ومعامل الإنضغاطية (B (GPa) والمشتقة الأولى له للحالات البلورية $RbNaO$ و $KNaO$.	جدول 1-III

قائمة الأشكال		
19	العملية الدورية لحلول معادلة كوهن -شام	شكل I.1.
22	مخطط تمثيلي للخلية الأساسية على شكل كرات والمنطقة الفراغية	شكل II.1.
37	بنية برنامج Wien2k	شكل II.2.
42	البنية البلورية للمركب KNaO و RbNaO	شكل III.1.
45	عصابات الطاقة وكثافة الحالات للمركب KNaO	شكل III.2.
46	عصابات الطاقة وكثافة الحالات للمركب RbNaO	شكل III.3.
48	كثافة الحالات الكلية والجزئية للمركب KNaO	شكل III.4.
49	كثافة الحالات الكلية والجزئية للمركب RbNaO	شكل III.5.
50	التوزيع الشحني لكلا المركبين KNaO و RbNaO	شكل III.6.
52	الجزء الحقيقي و التخيلي لدالة العزل لكلا المركبين RbNaO	شكل III.7.
53	دالة الامتصاص و الناقلية الضوئية للمركب KNaO	شكل III.8.
54	دالة الامتصاص و الناقلية الضوئية للمركب RbNa	شكل III.9.

مقدمة
عامه

مقدمة عامة

إن دراسة خصائص المواد تعتبر ميدانا جد مهم حيث تستعمل في مختلف مجالات الحياة. هاته الأهمية أدت إلى تسارع كبير في تحصيل النتائج سواء للخصائص أو لأنواع المواد المختلفة. لغرض هاته الدراسة قام الباحثون بابتكار عدة طرق تجريبية و طرق نظرية و طرق نصف أمبيرية ونظرا لأن الطرق التجريبية لدراسة جل الخواص الفيزيائية للمواد تأخذ وقتا طويلا وكذا تستهلك إمكانيات مادية كبيرة, فإن الطرق النظرية تعتبر بديلا جد مناسب للقيام بهاته الدراسة. في هذا العمل قمنا بدراسة بعض الخواص الفيزيائية للمادتين الثلاثية RbNaO و KNaO حيث تعتبر هاتين المادتين قليلتي الدراسة ولا يوجد أي مراجع تذكر خصائصهم ما عدا العمل التجريبي ل *Sabrowsky* [1] وكذا العملين النظريين الذي قام بهما *Bunnett* و *B. Rafik* [2-3] حيث أن العمل الأول أكد على أن هاتين المادتين تعتبران بديل جد مناسب للمركبات المضادة كهربائيا بينما العمل الثاني باشر عملية دراسة الخواص الفيزيائية الاساسية و و كان تركيزه منصبا على الخواص الميكانيكية. هذا ما دفعنا إلى دعم هاتين الدراستين والمضي قدما في دراسة خصائص أخرى لم يتم التطرق إليها. ولغرض القيام بهاته الدراسة ارتأينا الاعتماد على الطرق النظرية كما تم ذكره سابقا, حيث إتمدت دراستنا على نظرية دالية الكثافة *DFT* [3] والتي اعتمد في تطبيقها على البرنامج النمساوي *Wien2k* [4], هذا الأخير الذي يعتمد على طريقة الأمواج المستوية والمتزايدة *FP-LAPW* [4], حيث أن هاته النظرية تأخذ جل الإلكترونات بعين الاعتبار (الإلكترونات التكافؤ + إلكترونات القلب) عكس ما هو الحال عليه في حالة الكمون الكاذب (*Pseudo-potential*) الذي يعتمد عليه بعض البرامج مثل (*Abinit*) و (*Vasp*) وهذا ما يعطي ميزة إلى نتائجنا. إن عملنا هذا تم تقسيمه على الشكل التالي: بعد مقدمة ثم طرح الغرض من هاته الدراسة ثم التطرق إلى فصل يشرح فيه نظرية دالية الكثافة *DFT* مرورا بجل النظريات التي سبقتها, بعد ذلك تم كتابة فصل حول طريقة الأمواج المستوية المتزايدة والتفصيل في كل جزئياتها, ثم قمنا بتفصيل النتائج المتحصل عليها.

في فصل ثالث تم التركيز فيها على الخواص البنيوية فالإلكترونية فالضوئية ,هاته الأخيرة تعتبر الأهم في عملنا هذا. حيث أنه على حد علمنا لا يوجد نتائج سابقة تم التطرق فيها إلى كيفية تصرف وتفاعل هاتين المادتين مع الأمواج الضوئية, وهذا ما يجعل عملنا هذا كمرجع للأعمال المستقبلية وكذا حافز للأعمال التجريبية قصد التأكد والتصديق حول ما تم طرحه في مذكرتنا هاته.

في النهاية تم ختم هذا العمل بنتيجة عامة ثم تلخيص أهم النتائج المتحصل عليها و طرحها بشكل مقتضب.

المراجع

- [1] H. Sabrowsky, U. Schröer, Darstellung und Kristallstruktur von KNaO und RbNaO, Z. Naturforsch. B. 37 (1982) 818–819. doi:10.1515/znb-1982-0704.
- [2] J.W. Bennett, K.F. Garrity, K.M. Rabe, D. Vanderbilt, Orthorhombic ABC semiconductors as antiferroelectrics, Phys. Rev. Lett. 110 (2013) 1–5. doi:10.1103/PhysRevLett.110.017603.
- [3] R. Belghit, H. Belkhir, D. Heciri, M. Bououdina, M.T. Kadri, R. Ahuja, First principles study of structural, mechanical and electronic properties of the ternary alkali metal oxides KNaO and RbNaO, Chemical Physics Letters, 706,2018, <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.07.013>.
- [4] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, Phys. Rev. 136 (1964) 864–871. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.136.B864>.
- [5] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, Wien, Austria, 2001. citeulike-article-id:6205108.

الفصل الأول: نظرية دالية الكثافة DFT

الفصل الأول: نظرية دالية الكثافة DFT.

1.I. مقدمة:

إن فيزياء وكيمياء المادة المكثفة هو علم يهتم بدراسة وفهم الأنظمة التي يتفاعل فيها الإلكترونات مع النواة، وتستعمل معادلة شرودنغر لدراسة خصائص هذه الأنظمة دراسة كمية. لهذه المعادلة حلول تحليلية وعددية دقيقة في حالة الأنظمة العادية التي تحتوي على عدد قليل من الذرات أو الجزيئات. لكن لحساب الحالة الأساسية لنظام ذو N جسم، أي أن معادلة شرودنغر تحوي في هذه الحالة على $3(Z+1)N$ متغير، فهومن المستحيل إيجاد الحل الرياضي لمعادلة شرودنغر وهذا بسبب التفاعلات شديدة الارتباط بين الإلكترونات.

في ميكانيك الكم الحديث لا توجد أي طريقة عامة تحليلية أو عددية تسمح بإيجاد حل لهذه المسألة المحتواة على عدد كبير من الجسيمات، ولتبسيط هذه المعادلة حتى تصبح قابلة للحل تدخل العديد من التقريبات على مستويات مختلفة.

لأن كل جسيم يتفاعل مع كل الجسيمات الأخرى عموماً يتم إدخال ثلاثة تقريبات على ثلاث مستويات مختلفة. في دراستنا سنهتم ب (نظرية دالية الكثافة) Density functional Theory فقط. في سنة 1927 ظهرت الفكرة الأساسية لهذه النظرية على يد العالمان فارمي Fermi وتوماس Thomson ثم قام العالمان كوهن Kohn و هوهنبارغ Hohenberg بتطويرها سنة 1964، حيث تعتبر هذه الطريقة فعالة في إيجاد الخصائص الفيزيائية للأنظمة المدروسة، وفي سنة 1998 تحصل كوهن Kohn على جائزة نوبل لمساهمته في تطوير نظرية دالية الكثافة [1] DFT.

2.I. معادلة شرودنغر للبلورة:

تعتبر معادلة شرودنغر هي منطلق كل الدراسات الكمية للنظام الكوانتي للبلورات. يوصف نظام الجسيمات الخفيفة (الإلكترونات) والثقيلة (النوية) المتفاعلة بمعادلة شرودنغر في الحالة المستقرة التالية:

$$\hat{H} \Psi(r_i, R_\alpha) = E \Psi(r_i, R_\alpha) \quad (I.1)$$

حيث \hat{H} يمثل مؤثر الهاملتون للجملية المكونة من كل حدود الطاقة الحركية و كمون التفاعلات بين جسيمات هذا النظام.

E الطاقة الكلية للنظام

Ψ دالة الموجة للنظام والتي هي دالة في احداثيات مواضع الأنوية والالكترونات والتي تحوي كل المعلومات المحتملة حول النظام، يمكن صياغتها بالعلاقة:

$$\Psi = \Psi(r_1, r_2, \dots, r_{N_e}, R_1, R_2, \dots, R_{N_\alpha}) \quad (I.2)$$

حيث $r_i (i = 1, \dots, N_e)$ تمثل الاحداثيات العامة لمواضع الالكترونات، N_e يمثل عدد الالكترونات الكلي. بينما $R_\alpha (\alpha = 1, \dots, N_\alpha)$ فهي تمثل الاحداثيات العامة للأنوية المكونة للنظام حيث N_α هو العدد الكلي للذرات.

الهاملتون الكلي للجملية يكون مؤلف من الطاقة الحركية لكل الجسيمات وكمون التفاعل فيما بينهم وأحيانا طاقة التفاعل مع الوسط الخارجي.

عند غياب الحقل الخارجي يكتب الهاملتون على الشكل التالي:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_z + \hat{U}_e + \hat{U}_z + \hat{U}_{eZ} \quad (I.3)$$

حيث تشمل المقادير المكونة لهذا الهاملتون ما يلي:

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^{N_e} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \right)$$

$$\hat{T}_z = \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \left(-\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \Delta_\alpha \right)$$

$$\hat{U}_e = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}$$

$$\hat{U}_z = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|}$$

$$\hat{U}_{ez} = - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|}$$

حيث رمزنا ب m لكتلة الإلكترون و M_α لكتلة كل نوي مكون للنظام.

وبذلك يمكن كتابة معادلة شرودينغر على الشكل:

$$(\hat{T}_e + \hat{T}_z + \hat{U}_e + \hat{U}_z + \hat{U}_{ez})\Psi(r_i, R_\alpha) = E\Psi(r_i, R_\alpha) \quad (I.4)$$

المعادلة (I.4) تحوي على $3(Z + 1)N_\alpha$ متغير، وحيث أنه نجد على الأقل في وحدة ال cm^3 على ما

يقارب 10^{22} ذرة، إذن كما نلاحظ أنه لو فرضنا ان الحاسوب الحديث ينجز مليار عملية في الثانية

الواحدة فانه يجب علينا انتظار تقريبا مليون سنة حتى نجد النتيجة وهذا امر مستحيل.

لذلك نعتمد على طرق تقريبية وفعالة للحصول على النتائج الفيزيائية للنظام. ومن هذه التقريبات المعروفة

تقريب بورن اوبنهايمر [2] Born-Oppenheimer ويعتبرأهم تقريب حيث يقوم بفصل دالة الحالة

للأنوية عن دالة الحالة للإلكترونات، و توجد أيضا نظرية دالية الكثافة DFT التي تمكنا من حل معادلة

شرودينغر لدالة الحالة الإلكترونية.

I.3. مختلف التقريبات:

I.3. أ. تقريب بورن أوبنهايمر Born – Oppenheimer :

إن كتلة الأنوية ثقيلة بالنسبة لكتلة الإلكترونات وبالتالي نجد أن حركة الإلكترونات أسرع بكثير

من حركة الأنوية. وعليه كتقريب أولي عند دراسة حركة الإلكترونات يمكن اعتبار حركة الأنوية ثابتة ،

وكتنتيجة لتقريب بورن أوبنهايمر يمكن إهمال الطاقة الحركية للأنوية $\hat{T}_z = 0$ ويؤخذ حد تفاعل الأنوية

فيما بينها $\hat{U}_z = Cst$ كتابت.

يعتبرتقريب بورن أوبنهايمر فعال لأنه عند حساب النسبة بين كتلة الإلكترونات وكتلة الأنوية فنجدها

تقريبا $10^{-5} \approx \frac{m}{M}$ أي أن تأثير هذا التقريب شبه معدوم بالنسبة للنتائج المتحصل عليها.

يسمى هذا التقريب ب تقريب بورن أوبنهايمر [2].

لذلك فالهاملتون الجديد الناتج من هذا التقريب يكتب بالعلاقة:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{U}_e + \hat{U}_{eZ} \quad (I.5)$$

وبالتالي تبسط المعادلة شرودنغر الى النحو التالي:

$$\left[\sum_{i=1}^{N_e} \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha^0|} \right] \Psi_e(r, R_\alpha^0) \quad (I.6)$$

$$= E_e(R_\alpha^0) \Psi_e(r, R_\alpha^0)$$

تقريب بورن أوبنهايمر يساعد على تبسيط المسألة بشكل معمق وذلك بحذف حدين من الهاملتون الكلي لكن يبقى حلاً لمعادلة غير ممكنة تحليلياً ولارقمياً. ولحل معادلة شرودينغر متعددة الإلكترونات تطورت العديد من الطرق ونذكر منها طريقة هارترى، هارترى-فوك ونظرية دالية الكثافة DFT.

I.3. ب. طريقة هارترى *Hartree*:

هي طريقة اقترحها العالم هارترى [3] سنة 1927 وهي تسمح بحساب دالة الموجة متعددة الإلكترونات وذلك بكتابتها على شكل جداء لعدة دوال أمواج لإلكترون واحد. بحيث يكون لكل إلكترون مدار مرافق له وتكتب دالة الموجة الإلكترونية الإجمالية على شكل جداء لدوال أمواج لجسيم واحد، متعامدة فيما بينها:

$$\Psi_e = \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \dots \psi_N(r_N) \quad (I.7)$$

ويعتمد هذا التقريب، على نموذج الإلكترون الحر أي أن كل إلكترون يتحرك منفرد في الحقل المتوسط المتولد عن الأنوية وباقي الإلكترونات الأخرى، أي يتغير المشكل لدينا من عدد كبير من الإلكترونات إلى إلكترون وحيد، حيث تهمل التفاعلات بين الإلكترونات ومبدأ السبين لنظام الإلكترونات. مما نتج عنه ما يلي:

$$- \text{قيمة مبالغ فيها لمجموع قوى تنافر كولوم } V_{e-e}.$$

- عدم أخذ مبدأ باولي بعين الاعتبار.

النتيجة الثانية أكبر اشكالا من الأولى حيث هنا لم يعتمد مبدأ التناظر لدوال الموجة (مبدأ باولي)، اي لم يحدد نوع الجسيمات الداخلة في التفاعل (فرميونات أو بوزونات) والمعروف هنا ان الإلكترونات عبارة عن فرميونات.

يبين الحساب التبايني (إيجاد القيمة الأصغرية للطاقة المتوسطة $\langle H \rangle$) انه من أجل أخذ كل دالة موجة $\Psi_i(r)$ يجب ان تكون حلا لمعادلة تفاضلية من الدرجة الثانية والتي تمثل معادلة شرودينغر لجسيم وحيد التالية:

$$[-\nabla^2 + W(r) + U_i(r)]\Psi_i(r) = E_i\Psi_i(r) \quad (I.8)$$

حيث أخذنا الوحدات الذرية كما يلي $(\hbar=m_e=1)$ و 1 u.a. ذات طول 0.529177 \AA

و $1Ry=13.605814 \text{ eV}$

يمثل الحد الأول $W(r)$ تفاعل الإلكترون مع كل ايونات البلورة، الحد الثاني يمثل الجهد المتوسط لتنافر كولوم المطبق من طرف الكترون i على باقي الإلكترونات حيث $i \neq j$.

$$U_i(r) = \iiint \frac{q^2 \rho_i(r')}{|r - r'|} d^3 r' \quad (I.9)$$

حيث $\rho(r')$ تمثل الكثافة الإلكترونية عند نقطة r' وتعطى بالعلاقة:

$$\rho(r') = \sum_{j \neq i} |\Psi_j(r')|^2 \quad (I.10)$$

كما نلاحظ في المعادلة (I.8) فانه توجد N معادلة تفاضلية (واحدة لكل الكترون)، الفرق بينهما هو الارتباط بين هذه الإلكترونات والموجود في الكمون $U(r)$. ومنه لا نستطيع حل هذه المعادلات دون استخدام طرق تقريبية إضافية.

I.3.ج. تقريب هارتر-فوك:

اثبت فوك [4]Fock سنة 1930 ان طريقة هارتر-فوك لا تأخذ بعين الاعتبار مبدأ اللاتناظر لدالة الموجة فيما يخص الفرميونات والتي تنص، أنه لا يمكن لإلكترونين ان يكونا معا في نفس الحالة الكوانتية وهذا حسب مبدأ باولي.

تسمح طريقة هارتر-فوك [4] بإعطاء حل تقريبي لمعادلة شرودنجر لنظام مكون من N_e الكترون و N نواة و تكتب دالة الموجة Ψ_{HF} عندئذ على الشكل محدد سلاتر Slater الذي يأخذ بعين الاعتبار اللاتناظر لدالة الموجة :

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_1(r_2) & \dots & \dots & \Psi_1(r_N) \\ \Psi_2(r_1) & \Psi_2(r_2) & \dots & \dots & \Psi_2(r_N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \Psi_N(r_1) & \Psi_N(r_2) & \dots & \dots & \Psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (I.11)$$

I.4. نظرية دالية الموجة (DFT)

I.4.أ. مقدمة

يعتمد مبدأ نظرية دالية الكثافة (DFT) أساسا في التعبير على طاقة نظام متعدد الالكترونات بواسطة الكثافة الالكترونية $\rho(\vec{r})$ والتي بواسطتها يمكن تطبيق مبدأ الفعل الأصغري لهذا النظام. هذه الطريقة تعود فكرتها الأصلية الى اعمال توماس Thomas [5] و فرمي Fermi [6]، حيث يعبر عن جميع حدود الطاقة الكلية (طاقة حركية إلكتروستاتيكية) بدلالة كثافة الالكترونات. و يعتمد هذا التقريب على تحويل نظام غير متجانس الى نظام ذو سلوك متجانس بكثافة ثابتة.

بدأ استخدام كثافة الالكترونات كمتغير أساسي لكتابة خصائص نظام ما منذ اكتشاف البنية الالكترونية للمادة ولكن لم يتم اثباتها الا بعد النظريتين الاساسيتين لهوهنبرغ Hohenberg وكوهن Kohn سنة 1964 [7] ثم كوهن Kohn وشام Sham سنة 1965 [1] واللذان توضحان بدقة منهجية تطبيق DFT.

معادلات كوهن-شام تهتم بدراسة نظام ذو N جسم كنظام ذو جسم واحد في حقل فعال باستعمال معادلة شرودينغر، مع الأخذ بعين الاعتبار كل التفاعلات وتوفير قاعدة نظرية أساسية للقيام بالحسابات الخاصة ببنية المستويات الطاقوية.

I. 4. ب. نظرية هوهنبرغ-كوهن:

تتعلق نظريتي هوهنبرغ و كوهن [7] بأنظمة الإلكترونات (الفرميونات) في حقل خارجي $V_{ext}(r)$ مثل الذي تنتجه الأنوية، و تتمثل هاتين النظريتين في:

- النظرية الأولى:

من أجل أنظمة الإلكترونات التي تتفاعل فيما بينها يتم تحديد الكمون الخارجي $V_{ext}(\rho)$ بواسطة كثافة الإلكترونات للحالة الأساسية $E_0(\rho)$ فقط. تحسب كل خصائص النظام بدلالة كثافة الإلكترونات للحالة الأساسية ρ_0 .

- النظرية الثانية:

الطاقة الاجمالية للنظام يمكن ان تكتب كدالية لكثافة الإلكترونات، $E = E(\rho)$ ، حيث يتعلق الحد الأدنى للطاقة الكلية للنظام بكثافة معينة تميز الحالة الأساسية $\rho(r) = \rho_0(r)$ (مبدأ الفعل الأصغري). كما تعتبر أيضا بقية خصائص الحالة الأساسية دوال لكثافة الإلكترونات في الحالة الأساسية. يمكن تطبيق هذه الخصائص في نظام مغناطيسي، وتصبح دالية لعزمين مغناطيسيين:

$$E[\rho] = E[\rho_{\uparrow}, \rho_{\downarrow}] \quad (I.12)$$

تطبيق DFT يتعلق بشكل دالية الكثافة ρ ، من أجل هاتين النظريتين السابقتين فانها لا تعطي أي دلالة، و هذا ما يستوجب إيجاد تقريبات كافية (دقيقة) تسمح بدراسة ρ .

I. 4. ج. معادلات كوهن-شام:

في سنة 1965، نشرت معادلات كوهن وشام [1]. حيث تقدم هذه المعادلات طريقة عملية لحساب الكثافة الإلكترونية والطاقة الكلية لجملتنا الإلكترونية المتفاعلة فيما بينها داخل كموون خارجي. حيث تركز هذا لطريقة على فكرة تحويل مسألة جملة الإلكترونات المتفاعلة فيما بينها بوجود كموون خارجي ثابت إلى مسألة جملة إلكترونات غير متفاعلة فيما بينها والتي تتحرك في كموون فعال يتضمن الكموون الفعال الكموون الخارجي وتأثير بقية الإلكترونات على الإلكترون المعبر. لقد بينك وهن وشام أنه يمكن حساب كثافة الحالة الأساسية $\rho(r)$ لجملتنا مكونة من N إلكترونات متفاعلا بوجود كموون خارجي. تسمح بجعل DFT وسيلة تطبيقية من أجل حساب طاقة الحالة الأساسية لنظام الكموون، باعتمادها على الفكرة التالية:

يمكن التعبير عن الغاز الإلكتروني بدلالة الجسيمات الداخلة في التفاعل، والمعرفة بدالة موجة أحادية الجسيم $\Psi_i(r)$. تكون للجسيمات في الحالة الأساسية نفس الكثافة و منه نفس قيمة الطاقة $E[\rho]$ لغاز الكموون حقيقي:

$$H_{KS}\Psi_i = [T_e(r) + V_{eff}(r)]\Psi_i = \varepsilon_i\Psi_i \quad (I.13)$$

حيث $T_e(r)$ الطاقة الحركية للجسيمات، ε_i طاقة الحالة $\Psi_i(r)$. الكموون الفعال للجسيمات $V_{eff}(r)$ و هو مجموع ثلاثة كموونات:

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \quad (I.14)$$

$V_{ext}(r)$: الكموون الخارجي الذي تفرضه النواة.

$V_H(r)$: كموون هار تري أو كموون التفاعل الكولومبي الكلاسيكي بين جسيمات الغاز الإلكتروني.

$V_{xc}(r)$: كموون التبادل والترابط.

يعبر عن هذين الكمونين الأخيرين عن طريق دالية الكثافة:

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} d^3 r' \quad (I.15)$$

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc} \rho(r)}{\delta \rho(r)} \quad (I.16)$$

إن نظريتي هوهنبرغ وكوهن وكذلك التطور الذي أدى إلى معادلات كوهن وشام أحادية الجسيمات صارم للغاية ويتم الحصول عليهما دون اللجوء إلى التقريبات. ومع ذلك، فإن دالية تبادلية-ترابط $V_{xc}(r)$ التي تظهر في المعادلات تجعل أي حل دقيق مستحيلًا، نظرًا لأن شكله التحليلي غير معروف.

I.4. دالية تبادلية-ارتباط *Exchange – Correlation Functional*

طاقة تبادلية-ارتباط (*ECF*) هي بكل بساطة طاقة التفاعل الإلكتروني-إلكتروني بين الإلكترون وثقب التبادل والترابط الذي يحيط به، يتم استخدام ثقب التبادل والترابط لترجمة الانخفاض في كثافة الإلكترون في جميع أنحاء الفضاء مدفوعًا بوجود إلكترون في نقطة معينة، يتشكل ثقب التبادل والترابط عن طريق ثلاثة تأثيرات :

- تأثير التصحيح (التفاعل الذاتي)، وهو التفاعل الكلاسيكي الذي ينص على عدم تفاعل الإلكترون مع نفسه.

- مبدأ الاستبعاد لباولي الذي يميل إلى جعل كل الكترونين متماثلين العزم الدوراني المغزلي على بعد مسافة ممكنة من الفضاء.

- تنافر كولوم، توجد مسافة تفصل بين كل الكترونين.

بحيث تأثير التصحيح وتأثير مبدأ الاستبعاد لباولي مسؤولين على طاقة التبادل، أما تأثير تنافر كولوم فهو المسؤول على طاقة الارتباط.

لا يمكن إعطاء قيمة مضبوطة لكمون تبادل-ارتباط لذلك يتم اللجوء الى تقريبات تهتم بدراسة تأثير التبادل والارتباط الالكترونات فيما بينها، ومن اهم هذه التقريبات.

- تقريب الكثافة المحلية (*LDA, Local Density Approximation*).

- تقريب التدرج المعمم (*GGA, generalized gradient approximation*).

I. 4.5. تقريب كثافة الموضع LDA:

في تقريب كثافة الموضع LDA يتم اعتبار أن الكثافة الالكترونية للجسم المدروس تشبه محليا كثافة غاز الالكترونات المتجانس، هذا يعني أن تفاعلات التبادل والترابط لها تأثير محلي. في هذه الحالة، يمكن صياغة طاقة التبادل والترابط على الشكل التالي:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho]\rho(r)d^3r \quad (I.17)$$

حيث E_{xc}^{LDA} طاقة تبادل-ارتباط لجسيمات غاز الكتروني ذو كثافة منتظمة ρ . هذه الطاقة يمكن تركيبها على شكل مجموع لطاقة التبادل $\varepsilon_x[\rho]$ وطاقة الترابط $\varepsilon_c[\rho]$:

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho] = \varepsilon_x[\rho] + \varepsilon_c[\rho] \quad (I.18)$$

مساهمة طاقة التبادل $\varepsilon_x[\rho]$ يعبر عنها ديراك [8] بالعلاقة:

$$\varepsilon_x[\rho] = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}\rho^{\frac{4}{3}} \quad (I.19)$$

في حالة المواد المغناطيسية، فإن تقريب كثافة الموضع LDA يمدد الى LSDA أو التقريب المحلي لكثافة السبين، وذلك لأنه يجب ادخال حالات السبين للمواد المغناطيسية. أول من اقترح هذا التعديل هو العالم سلاتر [9] Slater والذي سمح بحل بعض الإشكالات في طريقة LDA. دالية طاقة التبادل في تقريب LSDA يعبر عنها بالعلاقة:

$$\varepsilon_x[\rho_\alpha, \rho_\beta] = -\frac{3}{4} \left(\frac{6}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \left(\rho_\alpha^{\frac{4}{3}} + \rho_\beta^{\frac{4}{3}}\right) \quad (I.20)$$

حيث المعاملات α و β تمثل السبين up و down.

طاقة الارتباط $\varepsilon_c[\rho]$ لغاز متجانس من الالكترونات يمكن تحديدها عموماً عن طريق محاكاة

مونتيكارلو الكوانتية (VQMC) Variational Quantum Monte Carlo

سيبرلاي [10,11] Ceperley وتحويلها الى عبارة تحليلية. توجد عدة عبارات أخرى لدالية طاقة الارتباط

نذكر منها بيردو Perdow و زانجر [12] Zunger و فوسكو ومساعديه [13] Vosko et al.

I.4. و.تقريباً التدرج المعمم GGA:

أدى نجاح تقريب الكثافة المحلية إلى تطوير تقريب التدرج المعمم (GGA)، مما يوفر تحسناً

واضحاً للأخير وبالتالي تكيفاً أفضل مع الأنظمة التي تمت دراستها. يعد تقريب التدرج المعمم بمثابة

اعتبار مصطلح التبادل والترابط ليس كدالة فقط للكثافة، ولكن بشكل عام كدالة للكثافة ρ وتدرجها المحلي

$|\vec{\nabla}\rho|$. أول تقريب ل (GGA) تم تقديمه من طرف كوهن وشام [1]، ومع ذلك، لا يمكن لهذا التقريب

أن يعطي التحسينات المتوقعة إلى LDA، مما يؤدي إلى نتائج خاطئة. تكمن فكرة تقريب التدرج المعمم

(GGA) في اختيار الدوال، مما يتيح التكيف بشكل أفضل مع الاختلافات الواسعة للحفاظ على

الخصائص المرغوبة.

يعبر عن الطاقة بصفة عامة في هذا التقريب على الشكل.

$$\begin{aligned} E_{xc}^{GGA}(\rho) &= \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r) \varepsilon_x^{hom}] d^3r \\ &\equiv \int \rho(r) \varepsilon_x^{hom}(\rho) F_{xc}[\rho|\vec{\nabla}\rho|] d^3r \end{aligned} \quad (I.21)$$

حيث ε_x^{hom} هي طاقة التبادل لنظام متجانس ذو كثافة $\rho(r)$. و توجد عدة اشكال ل F_{xc} ، و اكثرها

استعمالاً.

Becke [14] (B88), Perdew-Wang (PW) [15], Perdew et al. (mPW) [16]

5.I. حلول معادلات كوهن و شام لجسيم واحد:

تعتمد مختلف طرق حساب بنية عصابات الطاقة مبدئياً على DFT وترتب حسب استخدامها

للكثافة، الكمون ومدارات كوهن-شام. طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطياً FP-LAPW

تعتمد على مدارات كوهن-شام، وبالتالي دالة الموجة الأساسية هي:

$$\Psi_i(k, r) = \sum_j C_{ij} \varphi_j(k, r) \quad (I.22)$$

حيث C_{ij} هي معاملات النشر لدالة الموجة.

يتم حل معادلات KS بطريقة تكرارية باستخدام دورة تكرار الارتباط التلقائي الذي يوضحه المخطط

الانسيابي في الشكل (I.1).

نبدأ بإدخال كثافة الشحنة الأولية ρ_{in} من أجل تقطير المعادلة:

$$H - \varepsilon_i S = 0 \quad (I.23)$$

حيث H هاميلتون كوهن-شام و S مصفوفة التغطية. بعدها يتم إيجاد كثافة شحنة جديدة ρ_{out} وذلك بإيجاد

الاشعة الذاتية للمعادلة (I.23). نقوم بمقارنة كثافة الشحنة الجديدة مع كثافة الشحنة الأولية فاذا كان الفرق

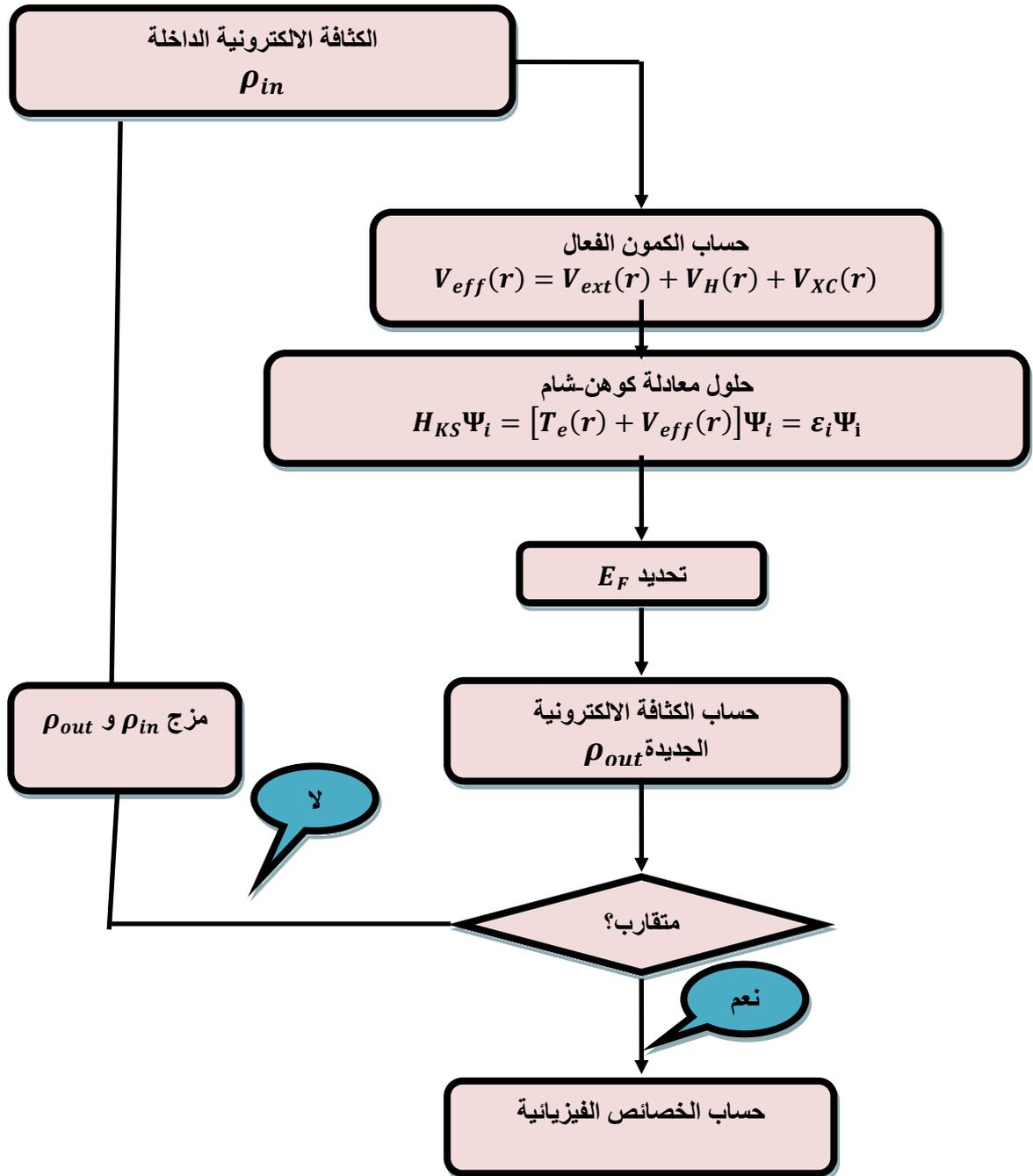
بينهما كبير نقوم بخلط بين هاتين الكثافتين حسب العلاقة:

$$\rho_{in}^* = (1 - \alpha)\rho_{in} + \alpha\rho_{out} \quad (I.24)$$

حيث α ثابت يتم اختياره عشوائياً بين القيم 0 و 1.

ثم نقوم بإعادة الكرة من جديد مع كثافة الشحنة الجديدة ρ_{in}^* ، وهكذا حتى نصل الى الحد الذي تكون فيه

كثافة الشحنة الداخلة هي نفسها تقريبا كثافة الشحنة الخارجة.



شكل 1.I. العملية الدورية لحل معادلة كوهن-شام.

قائمة المراجع:

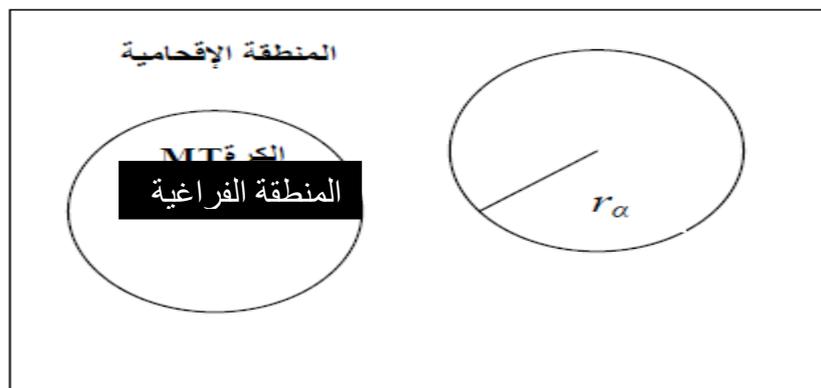
- [1]W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [2]M. Born and R. Oppenheimer, Annalen der Physik 389, 457 (1927).
- [3] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philo. Soc. 24, 89 (1928).
- [4] V. Fock, Z. Phys. 61. 126, 795 (1930).
- [5]L. H. Thomas, Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. 23, 542 (1927).
- [6]E. Fermi, Rend. Accad. Naz. Lincei 6, 602 (1927).
- [7] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [8]P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. 26, 376 (1930).
- [9]J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- [10]D. M. Ceperley, Phys. Rev. B 18, 3126 (1978).
- [11]D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [12]J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [13]S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, Can. J. Phys. 58, 1200 (1980).
- [14]A. D. Becke, Phys. Rev. A 38, 3098 (1988).
- [15]J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 33, 8800 (1986).
- [16]J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865(1996)

الفصل الثاني: طريقة الأمواج المستوية المترابطة خطياً LAPW

الفصل الثاني: طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا LAPW:**1.II. طريقة الأمواج المستوية المتزايدة APW:**

استخدمت هذه الطريقة سنة 1937 لأول مرة من طرف سلاتر[1]Slater، من اجل كتابتها كقاعدة لدالة الموجة الالكترونية الكلية وبذلك استنتاج حلول معادلة شرودينغر لإلكترون وحيد، والتي تشبه معادلة كوهن-شام (مع عدم اخذ كمون التبادل والترابط بعين الاعتبار) في طريقة *DFT*. قام اندرسون [2]Anderson باستخدام طريقة محسنة لطريقة الأمواج المستوية المتزايدة وسميت هذه الطريقة بطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا (Linearised Augmented Plane Wave) LAPW، وهذا كان في سنة 1969.

بعد ذلك عرض طريقة الكمون الكامل *FP - LAPW* وهي المستخدمة في هذه المذكرة. في طريقة الأمواج المستوية المتزايدة APW اعتمد سلاتر Slater على كتابة دالة الموجة الالكترونية على شكل دالة الالكترونيات الخاصة بكمون "*Muffin - tin*" (اختصارا *MT*) أو ما يسمى كمون (خلية النحل) والذي يقسم الفضاء المحيط بالذرات إلى منطقتين كما موضح في الشكل 1.II.



مخطط تمثيلي

شكل 1.II.

للخلية الأساسية على شكل كرات والمنطقة الفراغية.

المنطقة الأولى: وهي عبارة عن كرات نصف قطرها r_α تسمى MT حيث تشمل النواة والالكترونات شديدة الارتباط بها (الالكترونات القلب).

المنطقة الثانية: تسمى بالمنطقة الفراغية تحيط بالكرات وتشمل الالكترونات ضعيفة الارتباط بالأنوية (الالكترونات التكافؤ).

في المنطقة الفراغية يكون الالكترونون شبه حر وبذلك نعبر عن دالة موجته على أنها دالة موجة مستوية، بينما تكون دالة الموجة للإلكترونات داخل الكرة على شكل أمواج كروية للمدارات الالكترونية للذرة، وبذلك تعطى دالة الموجة بالعلاقة:

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

حيث:

$\varphi(r)$ دالة الموجة الكلية.

Ω يمثل حجم الخلية الوحودية.

$U_l^\alpha(r)$ الدالة القطرية.

Y_{lm} الدوال الهرمونية الكروية.

C_G معاملات النشر للأمواج المستوية.

\vec{K} شعاع الموجة في منطقة بريلوان الأولى (ZB).

\vec{G} الشعاع الاساسي للشبكة المعكوسة.

الدالة $U_l^\alpha(r)$ الموجودة داخل الكرة MT هي حلول معادلة شرودينغر للجزء القطري والتي تكتب من اجل النواة α على الشكل:

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

في حين $V(r)$ يمثل الجزء الخاص بالكمون الكروي المركزي داخل الكرة MT و E_l تمثل القيم الذاتية، فيحين أن الدالة القطرية المعرفة في العلاقة السابقة تكون متعامدة لكل الحالات الذاتية القلبية، تنتهي شروط التعامد عند حدود الكرة MT وذلك ما تبرهنه العلاقة التالية:

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (II.3)$$

حيث U_1 و U_2 الدوال القطرية الموافقة للقيم الذاتية E_1 و E_2 .

تحدد المعاملات U_{lm}^α عن طريق شروط الاستمرارية لدالة الموجة $\varphi(r)$ بين حدود سطح الكرة MT والمنطقة الفراغية، لذلك تكون بدلالة المعاملات C_G الخاصة بالأمواج المستوية. من أجل ذلك قام سلاتر Slater بنشر الدوال المستوية على شكل الدوال الكروية ل بيسال *Bessel*، بعد ذلك نساوي بين معاملات النشر لهذه الدوال مع A_{lm}^α فنجد:

$$A_{lm}^\alpha = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_l^\alpha(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|\vec{k} + \vec{G}| R_\alpha) Y_{lm}^*(\vec{k} + \vec{G}) \quad (II.4)$$

حيث $J_l(r)$ هي دوال بيسال الكروية.

الدوال الموجية الذاتية المعرفة بالمعامل G والتي تأخذ الشكلين، موجة مستوية في المنطقة الفراغية ودالة قطرية في المنطقة MT تسمى أمواج مستوية متزايدة APW_S .

ظهرت مجموعة من الصعوبات في طريقة الامواج المستوية المتزايدة , وذلك لأن في حالة المعاملات A_{lm}^α المعرفة بالعلاقة (II.4) تحوي على الحد $U_l^\alpha(R_\alpha)$ في المقام، فمن الممكن ايجاد قيم ذاتية للطاقة يكون فيها هذا الحد معدوم على سطح الكرة MT. وبالتالي الدوال القطرية تكون منفصلة عن دوال الموجة المستوية في المنطقة البينية، ولحل هذا المشكل أدخل كولينغ [3] Koelling وأندرسون [2] Anderson مجموعة من التغييرات على طريقة الأمواج لمستوية المتزايدة APW تركز أساسا على تمثيل الدالة الموجية $\varphi(r)$ داخل الكرة MT على شكل تدرج خطي ل $U_l^\alpha(r)$ ، أي أنه يوجد تركيب خطي بين

$U_l^\alpha(r)$ ومشتقاته بالنسبة للطاقة $\dot{U}_l^\alpha(r)$ ، سميت هذه الطريقة بطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا FP-LAPW.

2.II. مبدأ طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا LAPW :

في طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا LAPW (أو FP-LAPW حيث FP تعني الكمون الكامل) الدالة الأساسية داخل الكرة MT تكون على شكل تركيبات خطية للدوال القطرية $U_l^\alpha(r)$

ومشتقاتها بالنسبة للطاقة $\dot{U}_l^\alpha(r) = \frac{\partial U_l^\alpha(r)}{\partial E}$. اذن الدوال تكون ممثلة بالعلاقة:

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm}^\alpha U_l^\alpha(r) + B_{lm}^\alpha \dot{U}_l^\alpha(r)] Y_{lm} & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.5})$$

حيث الدوال القطرية $U_l^\alpha(r)$ تحقق نفس المعادلة القطرية (II.2) الخاصة بطريقة APW. بينما مشتقاتها بالنسبة للطاقة $\dot{U}_l^\alpha(r)$ تحقق المعادلة الغير متجانسة التالية:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l^\alpha(r) = r U_l^\alpha(r) \quad (\text{II.6})$$

حيث المعاملات U_{lm}^α المرافقة للمشتقات $\dot{U}_l^\alpha(r)$ لها نفس طبيعة المعاملات A_{lm}^α للذرة α .

الدوال LAPW_S تكون موجة مستوية في المنطقة الفراغية مثل حالة الطريقة APW.

داخل كرة MT الدوال LAPWS أفضل من الدوال APWS، باختلاف صغير في الطاقة E_l عن طاقة عصابة الطاقة E التركيبات الخطية تحسن في الدالة قطرية ل APW_S، كذلك الدالة القطرية $U_l^\alpha(r)$ يمكن ان تستنتج عن طريق النشر المحدود في جوار الطاقة E .

طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا FP-LAPW تضم باستمرار دالة الموجة على سطح كرة MT.

3.II. دور الطاقات الخطية E_l

تلعب الطاقة الخطية E_l دور مهم في طريقة FP-LAPW، لكن اختيار هذا المعامل ليس بالسهل دائما، عندما تكون الطاقة الخطية E_l تساوي طاقة العصابة E فان LAPW تختصر الى طريقة APW والاختفاء على دالة الموجة يكون في حدود $(E - E_l)^2$ وعلى عصابات الطاقة في حدود $(E - E_l)^4$ ، وللحصول على نتائج جيدة فان احسن اختيار للمعامل E_l يجب ان يكون في مركز العصابة. نقوم بحساب الطاقة الكلية للنظام من أجل قيم مختلفة للطاقة E_l ، ونختار المعامل الذي تكون فيه الطاقة دنيا.

في بعض الحالات هذا الشرط ليس محقق دائما وذلك بسبب ظهور حالات قلبية موسعة تسمى الحالات نصف قلبية والتي تؤثر بشكل معمق في الحساب.

من اجل الحالات القلبية المحتوات كليا داخل الكرات MT فإن الدوال القطرية U_l^α و \dot{U}_l^α تكون متعامدة، وهذا في حالة عدم وجود حالات قلبية لها نفس العزم الزاوي l ، واذا كان هذا الشرط غير محقق فإن هذالدوال القطرية تكون غير متعامدة. في بعض الأحيان عندما يكون هناك مشكل في الحالات القلبية فإنه تظهر ما يسمى عصابة شبح [4] في مستويات الطاقة والتي تؤكد ظهور حالات نصف قلبية. وحل هذا المشكل هو زيادة نصف قطر الكرة MT بحيث تحتوي هذه الحالات نصف قلبية.

4.II. بنية الدوال القطرية:

الدوال الأساسية لطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا FP-LAPW تكون موجة مستوية في المنطقة الفراغية، وتنتشر على شكل دالة قطرية داخل الكرة MT ، وهذا يكون تحت شرط أن الدوال الأساسية لها اشتقاق يكون مستمر على سطح كرة M.T فبنية الدوال الأساسية للطريقة FP-LAPW تصبح تحدد ب:

$$\text{أولاً: دوال قطرية } U_l^\alpha(r) \text{ لها مشتقة بالنسبة للطاقة } \dot{U}_l^\alpha(r).$$

ثانيا: المعاملات U_{lm} و B_{lm} تحقق الشروط الحدودية للاستمرار.

يوجد نوعين من الدوال الشعاعية.

5.II. الدوال القطرية اللانسيبية:

في الحالة اللانسيبية الدوال القطرية $U_l^\alpha(r)$ تكون حلول معادلة شرودنغر للكمون الكروي والطاقة الخطية E_l المعرفة بالعلاقة (II.2).

اين $V(r)$ هو جزء الكمون الكروي لكرة M.T في الحالة $l = 0$ ، عند اشتقاق العلاقة (II.2) بالنسبة ل E فان ذلك يؤدي الى المعادلة الغير متجانسة الخاصة بالمشترك $\dot{U}_l^\alpha(r)$ المعرفة بالعلاقة السابقة (II.6). كما هو معروف فان الحلول القطرية يجب ان تكون مقننة، في حالتنا هذه تكون مقننة داخل الكرة M.T باستعمال علاقة التنظيم:

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 [U_l^\alpha(r)]^2 dr = 1 \quad (II.7)$$

حيث ان U_l^α هو حل متجانس للمعادلة الغير متجانسة (II.6).

الدوال القطرية $U_l^\alpha(r)$ و مشتقاتها $\dot{U}_l^\alpha(r)$ تكونا متعامدتان، أي:

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^\alpha(r) \dot{U}_l^\alpha(r) dr = 0 \quad (II.8)$$

وكذاك الدالة $\dot{U}_l^\alpha(r)$ تكون مقننة، أي:

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 [\dot{U}_l^\alpha(r)]^2 dr = 1 \quad (II.9)$$

شروط التقنين في طريقة $FP - LAPW$ يمكن تعويضها بالمعادلة التالية :

$$R_\alpha^2 \left(\frac{\partial U_l^\alpha}{\partial r} \Big|_{r=R_\alpha} \dot{U}_l^\alpha(R_\alpha) - U_l^\alpha(R_\alpha) \frac{\partial \dot{U}_l^\alpha}{\partial r} \Big|_{r=R_\alpha} \right) = 1 \quad (II.10)$$

المعادلة (II.10) يمكن لها ان تحدد لنا قيم U_l^α و \dot{U}_l^α عدديا حيث نستخدم النشر المحدود ل U_l^α في جوار E_l من الدرجة الأولى على الشكل:

$$U_l^\alpha(E, r) = U_l^\alpha(E_l, r) + (E - E_l)\dot{U}_l^\alpha(E, r) + \dots \quad (II.11)$$

هذا الاختيار يشير لرتبة عرض الطاقة E_l على الطاقة الخطية يكون مقبول حسب اندرسون عندما يتحقق الشرط التالي:

$$\|\dot{U}_l^\alpha\| |E_l - E| \leq 1 \quad (II.12)$$

اذا كان هذا الاختيار غير ممكن فإنه توجد عدة خيارات منها:

- يقسم المجال الطاقوي إلى نوافذ طاقيوية ويعالج كل نافذة طاقيوية مفصولة، مع أخذ طاقة كل حالة.
- نستخدم النشر على المدارات المحلية.
- تقليص نصف قطر الكرة MT ، مما يؤدي الى نقصان في قيمة \dot{U}_l^α .

6.II. الدوال القطرية النسبية:

عندما تكون الطاقة الحركية للإلكترونات كبيرة تصبح التصحيحات النسبية مهمة .

بما أن عصابات الطاقة، والتي لديها أهمية في الجسم الصلب، تكون صغيرة، هذا يعني ان التأثيرات النسبية تأخذ بعين الاعتبار في المناطق حيث الكمون سلبي جدا (بالقرب من النواة). ومنه في طريقة FP-LAPW، التأثيرات النسبية تأخذ بعين الاعتبار داخل الكرة MT وتهمل في المنطقة الفراغية [5]. لأن التصحيحات النسبية يكون لها أثر فقط عندما تقترب سرعة الإلكترونات من سرعة الضوء، بينما في المنطقة الفراغية فان سرعة الإلكترونات محدودة ب القطع $cutoff$ في الفضاء k .

في الواقع، يتكون التعديل النسبي من استبدال المعادلتين (II.2) و (II.6) بالمعادلات النسبية لديراك Dirac ومشتقاتها فيما يتعلق بالطاقة، والاحتفاظ بالعبارات النسبية في وقت تطور مساهمة الكرة MT لعناصر مصفوفة هاملتون.

حيث قدم كل من كولينج Koelling وهارمون Harmon [3]، ماكدونالد ومساعدوه Maldt al. [6]، تقنية لحل معادلات ديراك هذه مع كمون كروي حيث تم إهمال تأثير مدار-سبين في بداية هذه التقنية ، ولكن يمكن إدراجها بعد ذلك.

7.II. تحديد المعاملات A_{lm}^α و B_{lm}^α :

تكون الدوال الأساسية ومشتقاتها مستمرة في حدود الكرة MT في طريقة FP-LAPW ، وهذا ما يسمح لنا بتحديد المعاملات A_{lm}^α و B_{lm}^α من أجل كل شعاع موجة مستوية و من أجل كل ذرة [7]. الدوال الأساسية هي عبارة عن أمواج مستوية في المنطقة الفراغية، أي من الشكل:

$$\varphi(r, k_n) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{ik_n \cdot r} \quad (\text{II.13})$$

Ω هو حجم الخلية العنصرية.

k_n هو شعاع من الشبكة المرافقة، حيث $k_n = k + G_n$.

حيث هنا k يمثل شعاع الموجة و k_n شعاع الشبكة المعكوسة.

بينما داخل الكرة فان الدوال الأساسية تكتب على شكل تركيب خطي من الشكل:

$$\varphi(r, k_n) = \sum_{lm} [A_{lm}^\alpha U_l^\alpha(r, E_l) + B_{lm}^\alpha \dot{U}_l^\alpha(r, E_l)] Y_{lm}(r) \quad (\text{II.14})$$

الشروط الحدية عند سطح الكرة تسمح باستعمال نشر الأمواج المستوية (II.13) لرايلي Rayleigh

$$\varphi(k_n, R_\alpha) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} \sum_{lm} i^l J(k_n, R_\alpha) Y_{lm}^*(k_n) Y_{lm}(R_\alpha) \quad (\text{II.15})$$

مع الاخذ بعين الاعتبار استمرارية العزم الزاوي نجد:

$$A_{lm}^{\alpha}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_{\alpha}^2 i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l^{\alpha}(k_n) \quad (II.16)$$

$$B_{lm}^{\alpha}(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_{\alpha}^2 i^l Y_{lm}^*(k_n) b_l^{\alpha}(k_n)$$

حيث ان :

$$\begin{cases} a_l^{\alpha}(k_n) = \frac{\dot{U}_l^{\alpha}(R_{\alpha}) \left(\frac{dJ_l(k_n, R_{\alpha})}{dr} \right) - \left(\frac{d\dot{U}_l^{\alpha}}{dr} \right) J_l(k_n, R_{\alpha})}{R_{\alpha}^2 \left[\left(\frac{dU_l^{\alpha}}{dr} \right) \dot{U}_l^{\alpha}(R_{\alpha}) - U_l^{\alpha}(R_{\alpha}) \left(\frac{d\dot{U}_l^{\alpha}}{dr} \right) \right]} \\ b_l^{\alpha}(k_n) = \frac{\left(\frac{dU_l^{\alpha}}{dr} \right) J_l(k_n, R_{\alpha}) - U_l^{\alpha}(R_{\alpha}) \left(\frac{dJ_l(k_n, R_{\alpha})}{dr} \right)}{R_{\alpha}^2 \left[\left(\frac{dU_l^{\alpha}}{dr} \right) \dot{U}_l^{\alpha}(R_{\alpha}) - U_l^{\alpha}(R_{\alpha}) \left(\frac{d\dot{U}_l^{\alpha}}{dr} \right) \right]} \end{cases} \quad (II.17)$$

حيث يؤخذ الاشتقاق بالنسبة ل r ويعوض من اجل $r = R_{\alpha}$ ، باستعمال علاقة النشر المحدود (II.11)

فان المعادلات (II.17) تصبح من الشكل:

$$\begin{cases} a_l^{\alpha}(k_n) = \dot{U}_l^{\alpha}(R_{\alpha}) \left. \frac{\partial J_l(k_n, r)}{\partial r} \right|_{r=R_{\alpha}} - \left. \frac{\partial \dot{U}_l^{\alpha}}{\partial r} \right|_{r=R_{\alpha}} J_l(k_n, R_{\alpha}) \\ b_l^{\alpha}(k_n) = \left. \frac{\partial U_l^{\alpha}}{\partial r} \right|_{r=R_{\alpha}} J_l(k_n, R_{\alpha}) - U_l^{\alpha}(R_{\alpha}) \left. \frac{\partial J_l(k_n, r)}{\partial r} \right|_{r=R_{\alpha}} \end{cases} \quad (II.18)$$

8.II. تمثيل كثافة الشحنة والجهد:

حلول معادلات كوهن وشام[8]، تحوي كمون التبادل والترابط، وحد الكمون الكولومبي للنواة

$V_H(r)$ والذي يمكن تمثيله على الشكل التالي:

$$V_H(r) = \begin{cases} \sum_k V_k e^{ikr} & r > R_{\alpha} \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_{\alpha} \end{cases} \quad (II.19)$$

يضمن هذا الشكل استمرارية الكمون على سطح الكرة MT ، كذلك يبسط تركيبة كثافة الشحنة وتخفيض مصفوفة الهاملتون وزمن الحساب.

في طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً $LAPW$ نعتبر ان كثافة الشحنة:

- تمتلك تناظر الموقع داخل الكرات MT .

- تمتلك تناظر مجموعة الفضاء في المنطقة الفراغية.

- لديها قيمة حقيقية.

- الكثافة داخل الذرات، المرتبطة بعمليات التناظر، متطابقة.

يشمل الجهد مصطلح الارتباط-التبادل، كولومبيان $H(r)$ ، والجهد النووي.

9.II. جهد كولومب:

معرف الجهد الكولومبي $V_C(r)$ بمعادلة بواسون انطلاقاً من كثافة الشحنة.

$$\nabla^2 V_C(r) = 4\pi\rho(r) \quad (II.20)$$

ولحل هذه المعادلة، اقترحها هامن $Hamenn$ [9] و وينارت $Weinert$ [10] طريقة تسمى "طريقة شبه الشحنة"، اعتماداً على ملاحظتين:

- كثافة الشحنة مستمرة، تتغير ببطأ في المنطقة الفراغية وبسرعة في المنطقة الكروية MT .

- جهد كولومب لا يرتبط فقط بالشحنات في المنطقة الفراغية ولكن متعلق كذلك بالشحن في المنطقة الكروية MT .

10.II. جهد التبادل و الترابط:

يمكن حل كمون التبادل والترابط باستخدام تقريب الكثافة المحلية LDA وتقريب التدرج المعمم GGA ، هذا الكمون مختلف عن الكمون الكولومبي، ومنه يجب حسابه في الفضاء الحقيقي حيث يتم تقطيره.

أما في حالة المواد المغناطيسية، نعم الطريقة باستخدام السبين المستقطب، هذه الطريقة تعتمد على تحويل كثافة السبين up والسبين $down$ الى الفضاء الحقيقي، نحسب المركبتين ل V_{XC} ونحوه بعد ذلك الى تمثيل $LAPW$.

يحسب كمون التبادل والترابط في كل نقطة من الخلية باستخدام تحويل فوريي السريع FFT لإيجاد الفضاء الحقيقي للكثافة الفراغية وبعد ذلك تحويل V_{XC} من الفضاء الحقيقي الى فضاء الاطوار للموجة المستوية.

نطبق نفس العملية داخل كرات MT ، مع أخذ قيم مختلفة لكثافة الشحنة ρ والكمون ذو التناظر الكروي.

11.II. برنامج $Wien2k$:

قمنا في حساباتنا هذه باستخدام طريقة الأمواج لمستوية المتزايدة خطيا مع الكمون الكامل ($LAPW -$) المدمجة في برنامج $Wien2k$. لقد تم تطوير هذا البرنامج في معهد كيمياء المواد في الجامعة التقنية فيفيينا من طرف بلاه او مساعده $Blaha et al$ [11]. يسمح هذا البرنامج بدراسة خواص البلورات.

تمت كتابة هذا البرنامج الحسابي بلغة الفورترون ($FORTRAN 90$) وهو عبارة عن مجموعة من البرامج الفرعية المرتبطة مع بعضها. دور البرامج المرتبطة ب $Wien2k$ موضحة في الشكل II. 2. لإجراء عمليات حسابية للبنية الإلكترونية باستعمال برنامج $Wien2k$ نتبع الخطوات التالية:

(أ) تحضير ملف البنية $Structure generator$:

نقوم في هذه المرحلة، بإنشاء الملف الرئيسي المسمى "case.struct" والذي يحوي جميع المعلومات المتعلقة بالبنية البلورية للمادة المراد دراستها مثل الزمرة الفضائية (space group) معاملات البنية البلورية) ثوابت الشبكة البلورية، مواقع الذرات (ونصف قطركرة ميفينتن (RMT) لكل ذرة.

ب) برنامج الإعداد:

هذا البرنامج يقوم بتحضير كل المقادير والمعطيات اللازمة لحل معادلة كوهن وشام بطريقة التماسك الذاتي ويتم ذلك بفضل استخدام سلسلة من البرامج الفرعية المساعدة:

- برنامج حساب البعد NN :

يقوم هذا البرنامج بحساب المسافات بين الذرات، انطلاقاً من مسافة الجوار الأقرب الأول، وكشرط أساسي يجب أن تكون مسافة الجوار الأقرب بين ذرتين أكبر من مجموع أنصاف قطريهما، وذلك من خلال استعمال ملف البنية.

- برنامج $LSTART$:

يسمح لنا هذا البرنامج بتوليد الكثافة الذرية؛ ويحدد كذلك كيف تعالج مختلف المدارات الذرية في حساب عصابات الطاقة.

- برنامج $SYMMETRY$:

يسمح لنا برنامج SYMMETRY بحساب عمليات التناظر لفضاء المجموعة (عمليات الانعكاس، الدوران... إلخ) باستخدام معلومات ملف البنية لأجل تقليص مدة الحساب، اعتماداً على عمليات التناظر.

- برنامج $KGEN$:

يقوم برنامج KGEN بتوليد الشبكة K في منطقة بريلوانا لأولى.

• برنامج **DSTART** :

يولد برنامج DSTART الكثافة الأولية لبداية دورات الحساب الذاتي SCF المنتجة من الكثافة

الذرية والمولدة من **LSTART**.

(ج) إعداد دورة **SCF** :

في هذه المرحلة، تحسب الطاقة والكثافة الإلكترونية للحالة الأساسية، وفق المعيار التقارب

(الطاقة، كثافة الشحنة والقوة). وذلك باستعمال البرامج الفرعية التالية:

LAPW0: يولد الكمون الفعال (كمون هارترى انطلاقا من معادلة بواسون وكمون التبادل-ترابط)

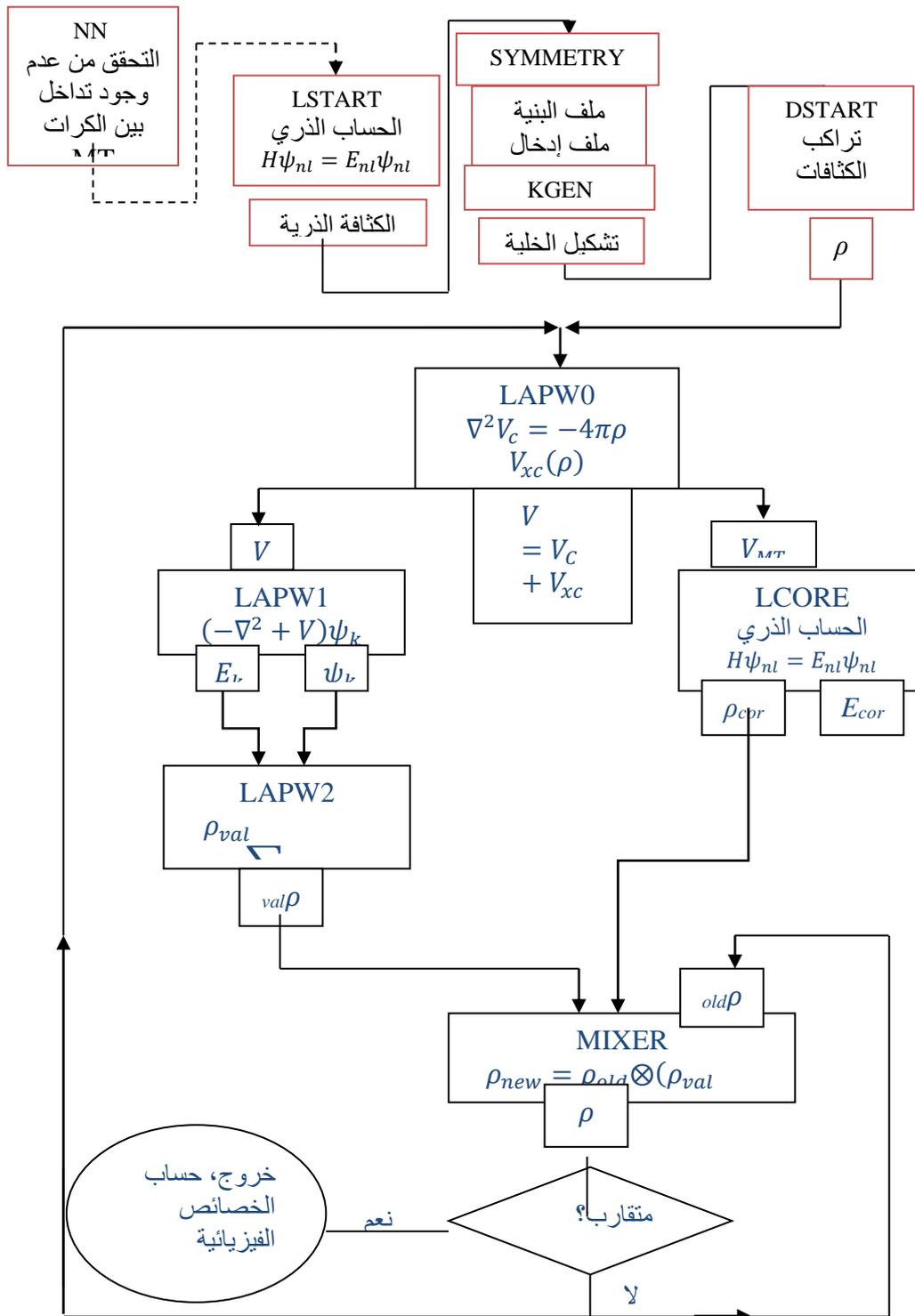
انطلاقا من الكثافة الإلكترونية.

LAPW1: حساب عصابات الطاقة لحالات التكافؤ (القيم الذاتية والأشعة الذاتية).

LAPW2: حساب كثافة التكافؤ من الأشعة الذاتية.

LCORE: حساب الحالات والكثافة القلبية.

MIXER: يمزج الكثافة الداخلية والخارجية.



شكل II.2. بنية برنامج WIEN2k

المراجع

- [1] C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [2] O. K. Anderson, Phys. Rev. B12, 3060 (1975).
- [3] D. D. Koelling and B. N. Harmon, J. Phys. C10, 3107 (1977).
- [4] P. Blaha, D. J. Snigh, P. I. Sorantin and K. Schwarz, Phys. Rev. B46, 1321 (1992).
- [5] P. Novak, Institute of physics, Cukrovanick 10, 16253 praha 6, Czech Republic.
- [6] A. H. Macdonald, W. E. Pickett and D. D. Koelling, J. Phys. C13, 2675 (1980).
- [7] T. L. Louks, The augmented plane wave method, (Benjamin, New York 1967).
- [8] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. B 140, 1133 (1965).
- [9] D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 42, 662 (1979).
- [10] M. Weinert, J. Math. Phys. 22, 2433 (1981).
- [11] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna, Austria (2008).

الفصل III مناقشة النتائج

الفصل III. مناقشة النتائج

1.III. مقدمة

إن هذا الفصل يهتم بدراسة كل من الخصائص البنيوية وكذا الكهروضوئية للمركبين الثلاثيين KNaO و RbNaO. حيث أنه تم التطرق بالتفصيل لهاته الخصائص أين تم التركيز على الثوابت البلورية وكذا معامل الإنضغاط بالنسبة للخصائص البنيوية, بينما تم دراسة كل من عصابات الطاقة وكثافة الحالات والتوزيع الشحني داخل البلورة كخصائص إلكترونية. بينما تم دراسة الخواص الضوئية, وكان جل تركيزنا منحصر على الجزء التخيلي والجزء الحقيقي لدالة العزل و كذا دالة الإمتصاص الضوئي للمواد المدروسة.

وفي نهاية هذا الفصل تم وضع خلاصة للنتائج المتحصل عليها .

2.III. طرق الحساب

لدراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية، والضوئية إستخدمنا طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل ($FP - LAPW$) والمدمجة في برنامج $Wien2k$ ، وتم اجراء الحسابات في إطار نظرية دالية الكثافة الإلكترونية [1,2] (DFT)، حيث أنه لحساب كمون تبادل – ترابط استخدمنا التقريب التدرج المعمم ($PBESol - GGA$) [3]، الذي يأخذ من الكثافة الإلكترونية كتدرج، بالنسبة للخصائص الإلكترونية والضوئية. [5,6].

كما اخترنا العزم الزاوي ($L_{max}=10$)، وتم اختيار أنصاف أقطار كرة MT على الشكل التالي:

$$2.5 (u. a): K \bullet$$

$$2.27 (u. a): Na \bullet$$

$$2.17 (u. a): O \bullet$$

وتم انتقاء اختباري للنقاط الخاصة $K_{max}, R_{mt} *$ وذلك حسب تقريب التدرج المعمم باستخدام الحساب الذاتي (Self Consistent).

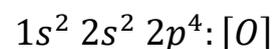
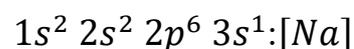
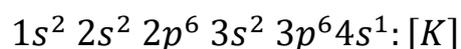
$$R_{mt} * K_{max} = 7 \text{ في كل من } (RbNaO, KNaO).$$

K_{point} معرف كالاتي :

❖ 150 بالنسبة للبنية $KNaO$.

❖ 200 بالنسبة للبنية $RbNaO$.

يعطي التوزيع الإلكتروني للعناصر كما يلي:



3.III مناقشة النتائج

1.3.III الخصائص البنيوية

إن المركب الثلاثي $KNaO$ يتبلور في الشروط العادية وفق النظام البلوري الرباعي القائم (*Tetragonal Cristal System*) ذو الزمرة البلورية $P4/nmm$ و هذا النظام يتميز بزوايا الثلاث القائمة ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) بينما ثوابت الشبكة البلورية يكون فيها ($a = b \neq c$) وبالنسبة لمركبنا فإننا قمنا بإعطاء شكل البلورة في الشكل (1.III أ) بينما في العمل النظري الذي تم نشره من طرف (Rafik B) [7-9] وفريقه قريبة جدا من النتائج التي تحصلنا عليها.

B'	B (GPa)	Z_A	Z_o	c/a	c(A°)	a(A°)	KNaO
5.7430	37.3399	0.7946	0.3630	1.5599	6.1897	3.968	نتائجنا
4.88	38.51	0.793	0.367	1.525	6.117	4.009	نتائج
-	-	0.794	0.364	1.553	6.214	4.002	أخرى
-	-	0.794	0.364	1.553	6.214	4.002	نتائج تجريبية
RbNaO							
4.7709	38.3886	0.8019	0.3609	1.5993	6.4726	4.0469	نتائجنا
4.61	32.51	0.805	0.357	1.604	6.498	4.051	نتائج
-	-	0.858	0.305	1.595	6.531	4.093	أخرى
-	-	0.858	0.305	1.595	6.531	4.093	نتائج تجريبية

الجدول (1-III): قيم كل من ثوابت الشبكة ومواقع الذرات ومعامل الإنضغاطية

B (GPa) والمشتقة الأولى له للحالات البلورية KNaO و RbNaO.

من خلال الجدول أعلاه يمكننا أن نستنتج ما يلي:

- ❖ نلاحظ أن معامل الإنضغاطية يكون أكبر في البلورة KNaO مقارنة ب البلورة RbNaO وهذا ما يتناسب عكسا مع حجم البلورة .
- ❖ إن النتائج المتحصل عليها في هذا العمل قريبة جدا من الأعمال التجريبية وكذا النظرية [6,7] التي سبقتنا, كما نلاحظ أن نسبة الخطأ في المعاملات البلورية لا تتجاوز (1.12%) وهذا ما يؤكد أن حساباتنا صحيحة وما يسمح لنا بدراسة باقي الخواص بأريحية.

2.3.III. الخواص الإلكترونية

إن النتائج المتحصل عليها بالنسبة للخصائص البلورية تم الإعتماد عليها في دراسة الخواص الإلكترونية هاته الأخيرة سنتطرق فيها إلى دراسة تصرف عصابات الطاقة وكذا كثافة الحالات خاتمين بدراسة التوزيع الشحني لكلا البلورتين المدروستين KNaO و RbNaO .

كما نعلم أن في الأونة الأخيرة هناك عدة تقريبات تم الإعتماد عليها في تحسين نتائج هاته الخواص خاصة المواد التي تحتوي على المدارات (*d* و *f*) ونحن في عملنا هذا إرتئينا إختيار التقريب PbESOL_GGA وهذا نظرا لقصر باقي التقريبات في دراسة المواد النصف الناقلة مثل تقريب LDA و GGA .

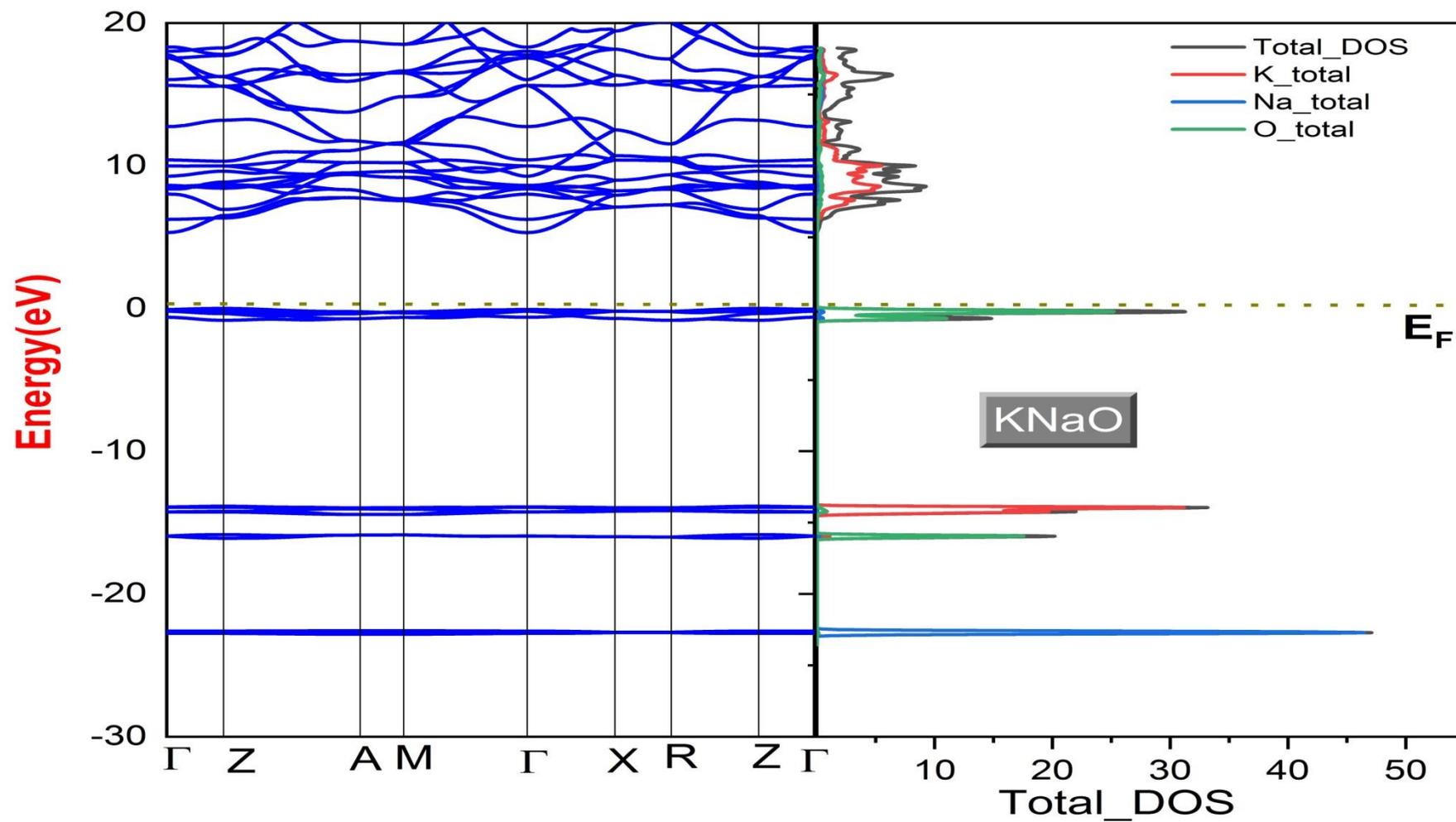
➤ عصابات الطاقة (علاقة التشتت):

إستهلينا الدراسة برسم بيان علاقة التشتت بالنسبة للمادتين المدروستين وذلك بالنسبة إلى منطقة بريلوان الأولى (المختزلة) وكذا كثافة الحالات والتي تعتبر وجهين لعملة واحدة .
من خلال البيانات الممثلة لعلاقة التشتت لكل من المادتين المدروستين نجد :

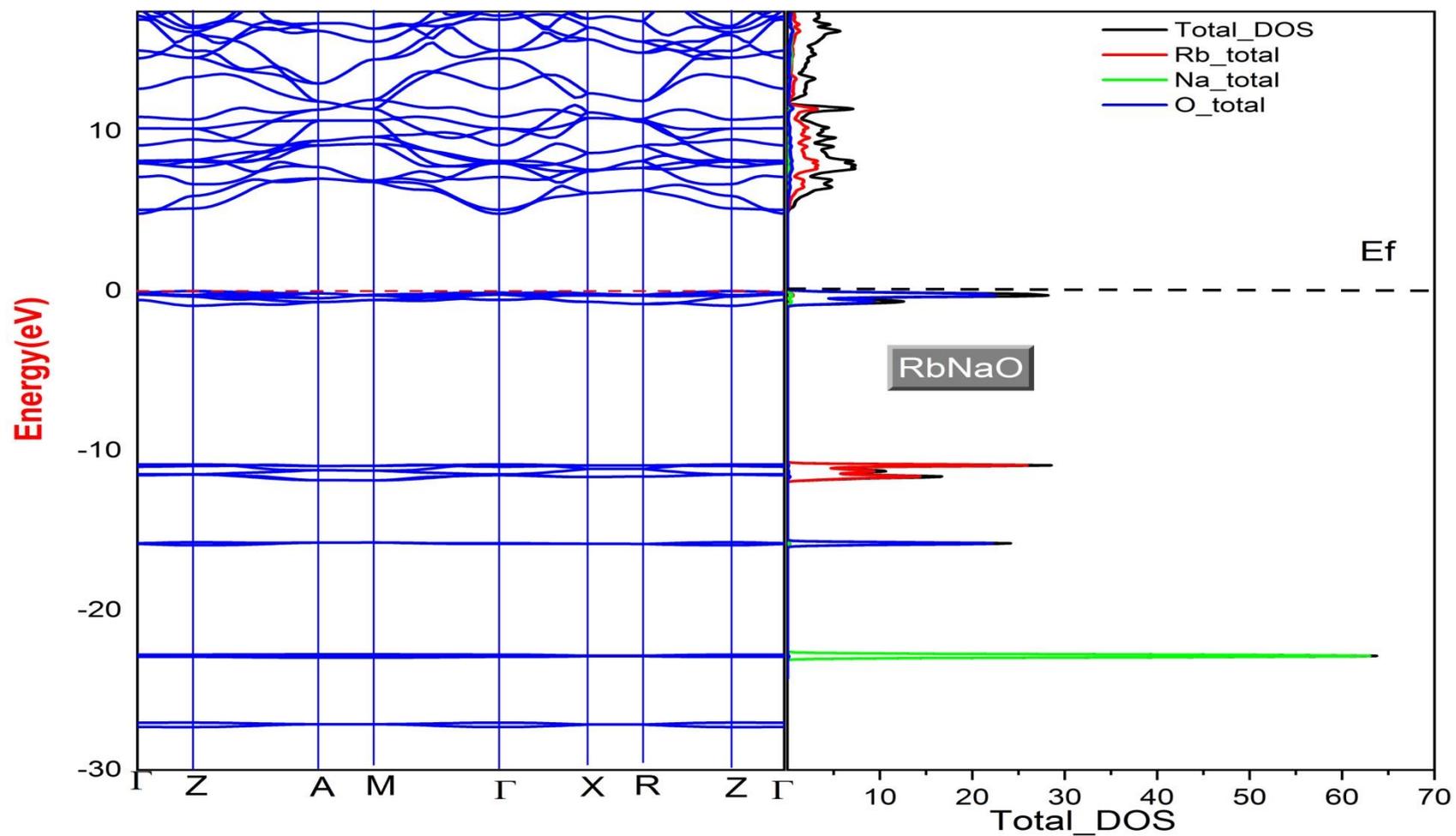
✓ وجود فجوة طاقوية GAP بين عصابة التكافؤ و عصابة النقل مما يدل على ان هاتين المادتين عبارة على أنصاف نواقل وكذا قيمة هاته الفجوة تكون على التوالي (2.55 eV و 2.48 eV) بالنسبة لكل من KNaO و RbNaO وهاته الفجوة تكون بين أعلى قيمة لعصابة التكافؤ والتي تتموضع في الاتجاه Z وأخفض قيمة في عصابة النقل التي تتموضع في الاتجاه Γ مما يجعلنا نقول أن هاتين المادتين عبارة عن أنصاف نواقل ذو فجوة طاقوية غير مباشرة .

✓ كما قمنا بوضع القيم المتحصل عليها في عملنا هذا وباقي الأعمال النظرية الأخيرة وتم إثبات أن نتائجنا تتوافق مع باقي الأعمال السابقة بالنسبة إلى هاته الخصائص.

✓ إن الملاحظ يرى وجود فجوة كبيرة داخل عصابة التكافؤ وهذا ما يدل على أن الروابط الأيونية هي الغالبة في موادنا المدروسة .



الشكل (III-2): عصابات الطاقة وكثافة الحالات للمركب $KNaO$



الشكل (III-3): عصابات الطاقة وكثافة الحالات للمركب $RbNaO$

➤ كثافة الحالات

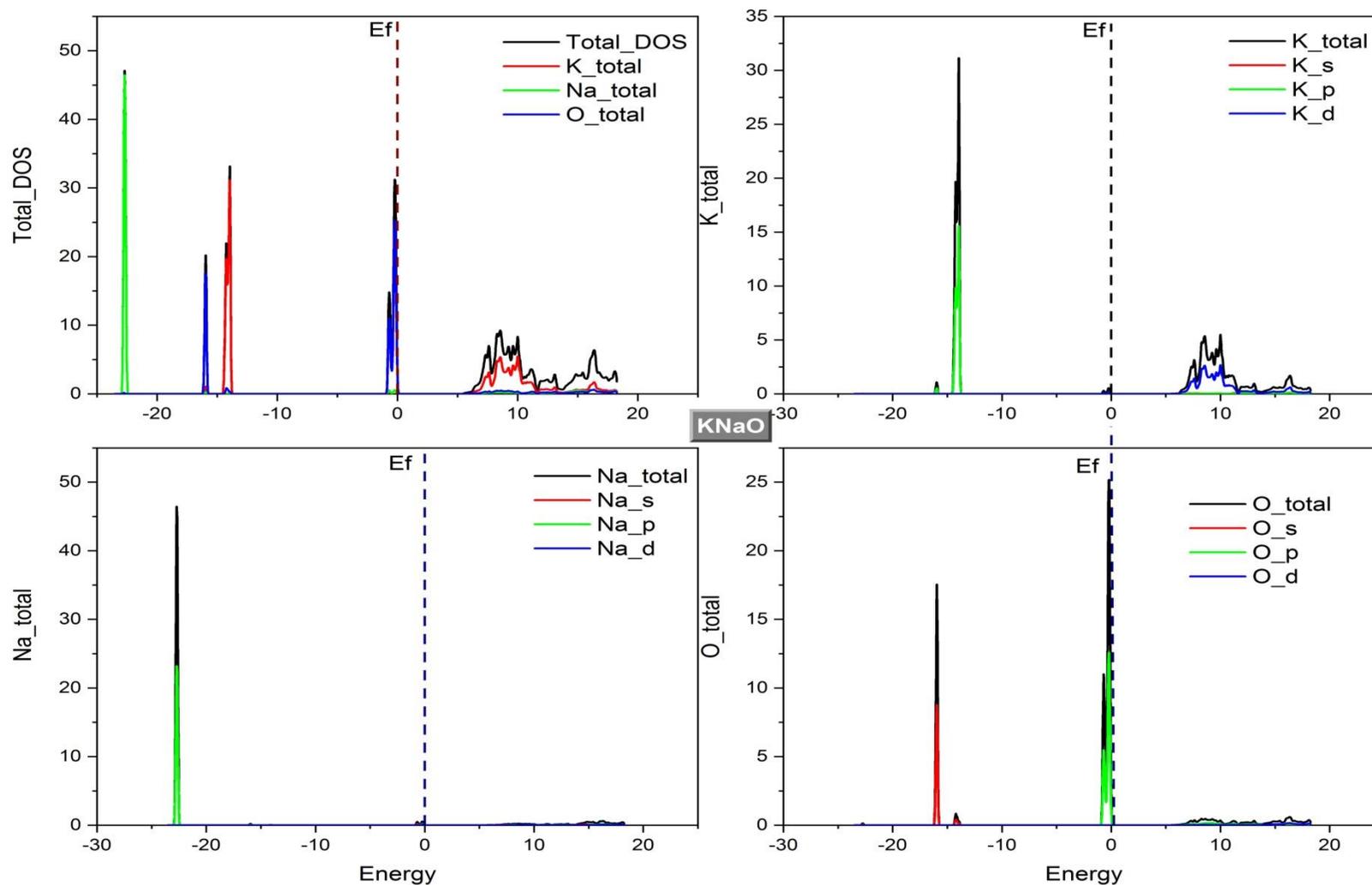
إن الدراسة العميقة للخواص الإلكترونية يمر بدراسة كثافة الحالات حيث تم عرضها في الشكلين

(III-4 و III-5). أين يمكن استخلاص النتائج التالية من هاته الدراسة :

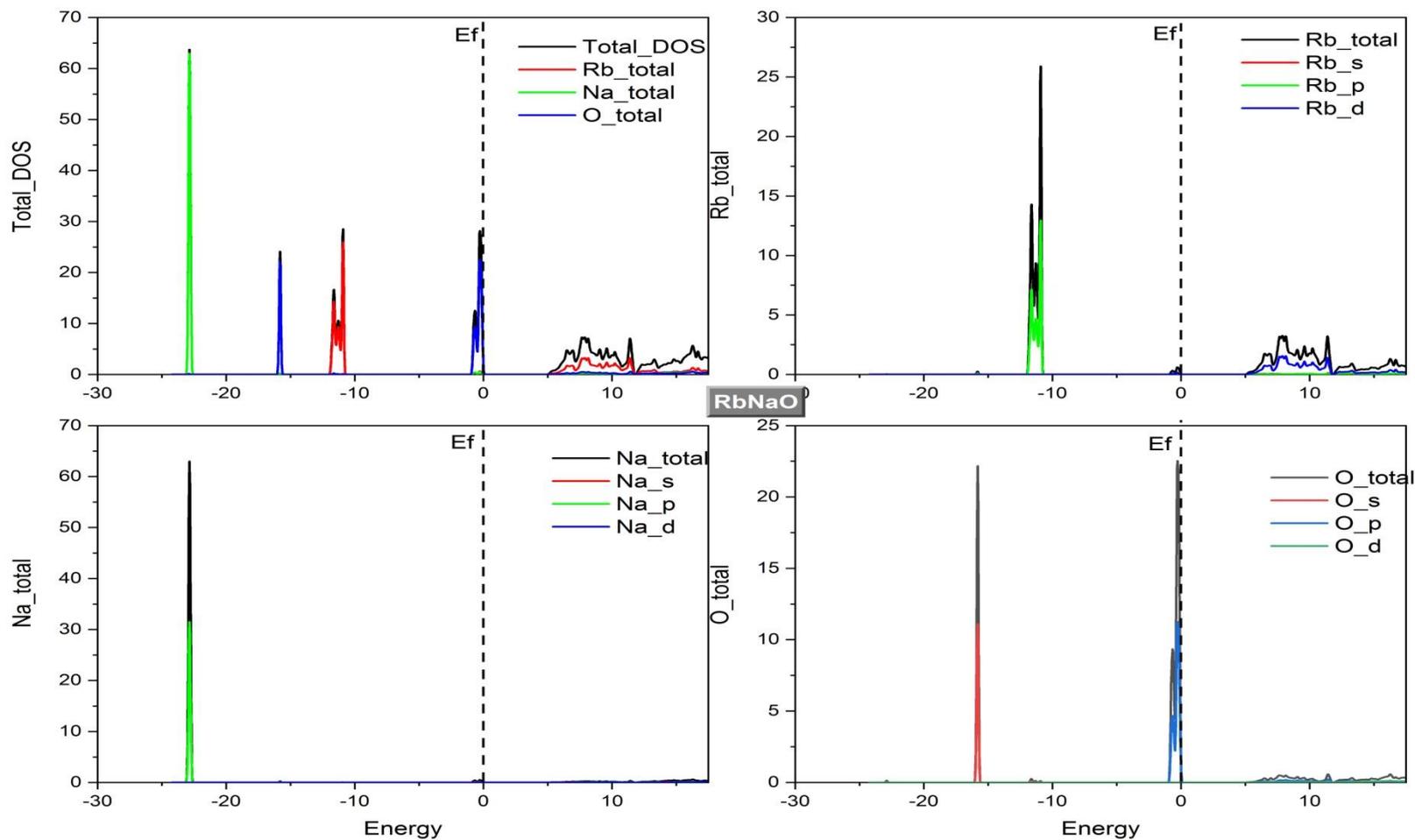
- ✓ تنقسم كثافة الحالات لكل من البلورتين المدروستين إلى 4 مجالات.
- ✓ [22- إلى 24- (eV)] وهذا المجال مكون أساس في الحالة "p" للصوديوم.
- ✓ المجال الثاني ينحصر في [13- إلى 17- (eV)] وهو ناشئ أساسا من الحالة "p" للـ K(Rb) و الحالة "s" للأكسجين.
- ✓ فيما يخص عصابة التكافؤ العليا فهي ناتجة أساسا من الحالة "p" للأكسجين ومساهمة جد صغيرة لكل من "s" و "p" للصوديوم.
- ✓ أما فيما يخص عصابة النقل فهي ناتجة من الحالة "d" لـ Rb(K) وكذا مساهمات لا تكاد تذكر لكل من "p" للصوديوم والأكسجين.

➤ التوزيع الشحني

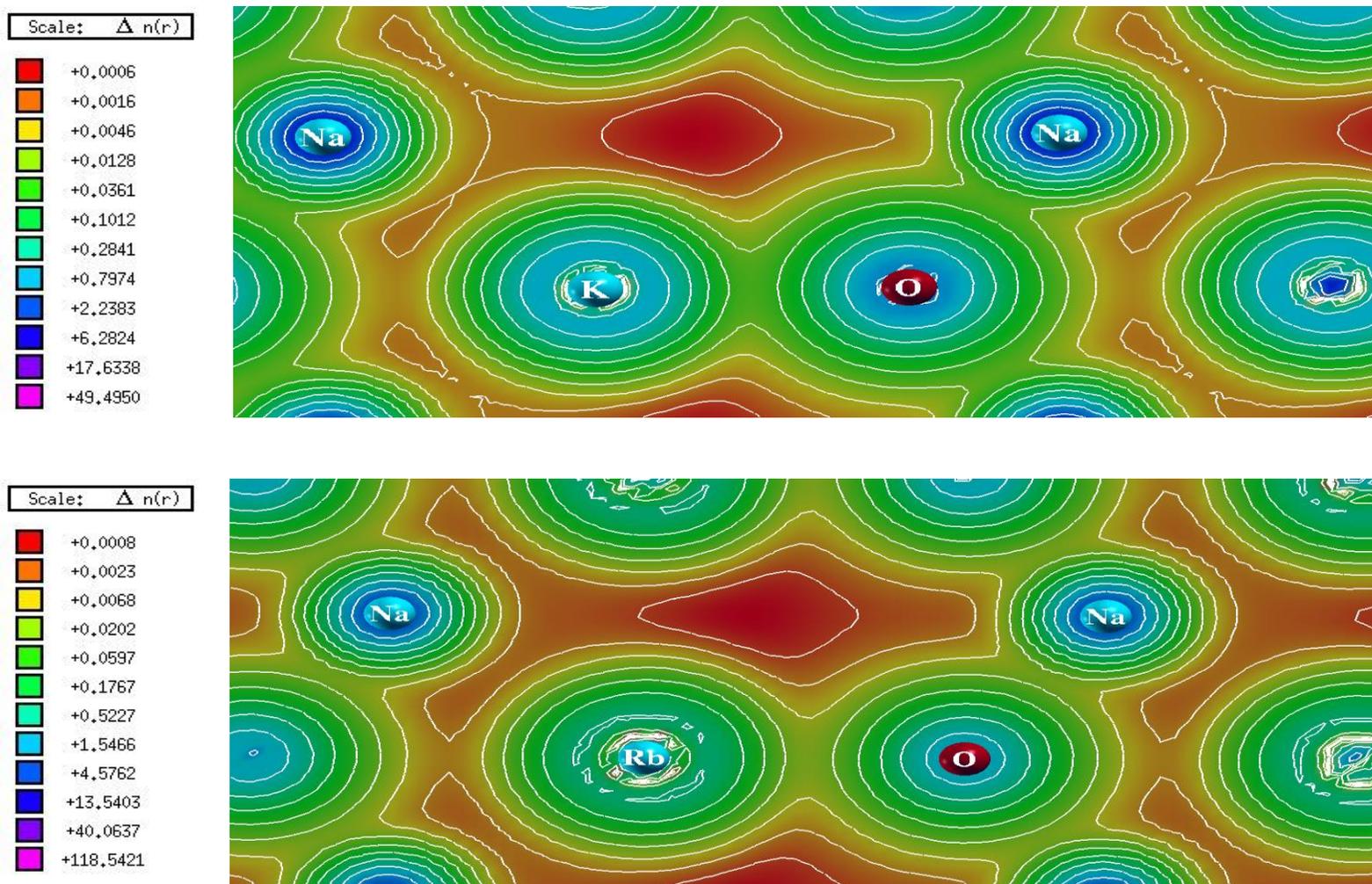
في نهاية هاته الدراسة كما تم ذكره سابقا ولدعم نتائجنا تم تمثيل التوزيع الشحني لكل من البلورتين. وتم الحصول على ما يلي من خلال الرسم الممثل أسفله , نلاحظ أن الروابط الأيونية غالبية بين الصوديوم والأكسجين وهذا راجع إلى الفرق بين الكهرو سلبية والكهرو جابية لكل من الأيونين وهذا النوع من الروابط نلاحظ أنه أقل درجة بين K(Rb) و O) وهذا راجع إلى نصف القطر الذري لكل من (Rb) و (K) وهاته النتيجة تؤكد ما تم إيجاده في العنصر السابق (علاقة التشتت) أن الروابط الأيونية هي الغالبة في هاته المواد.



الشكل (III-4): كثافة الحالات الكلية و الجزئية للمركب $KNaO$



الشكل (III-6): كثافة الحالات الكلية و الجزئية للمركب $RbNaO$



الشكل (III-7): التوزيع الشحني لكلا المركبين $KNaO$ و $RbNaO$

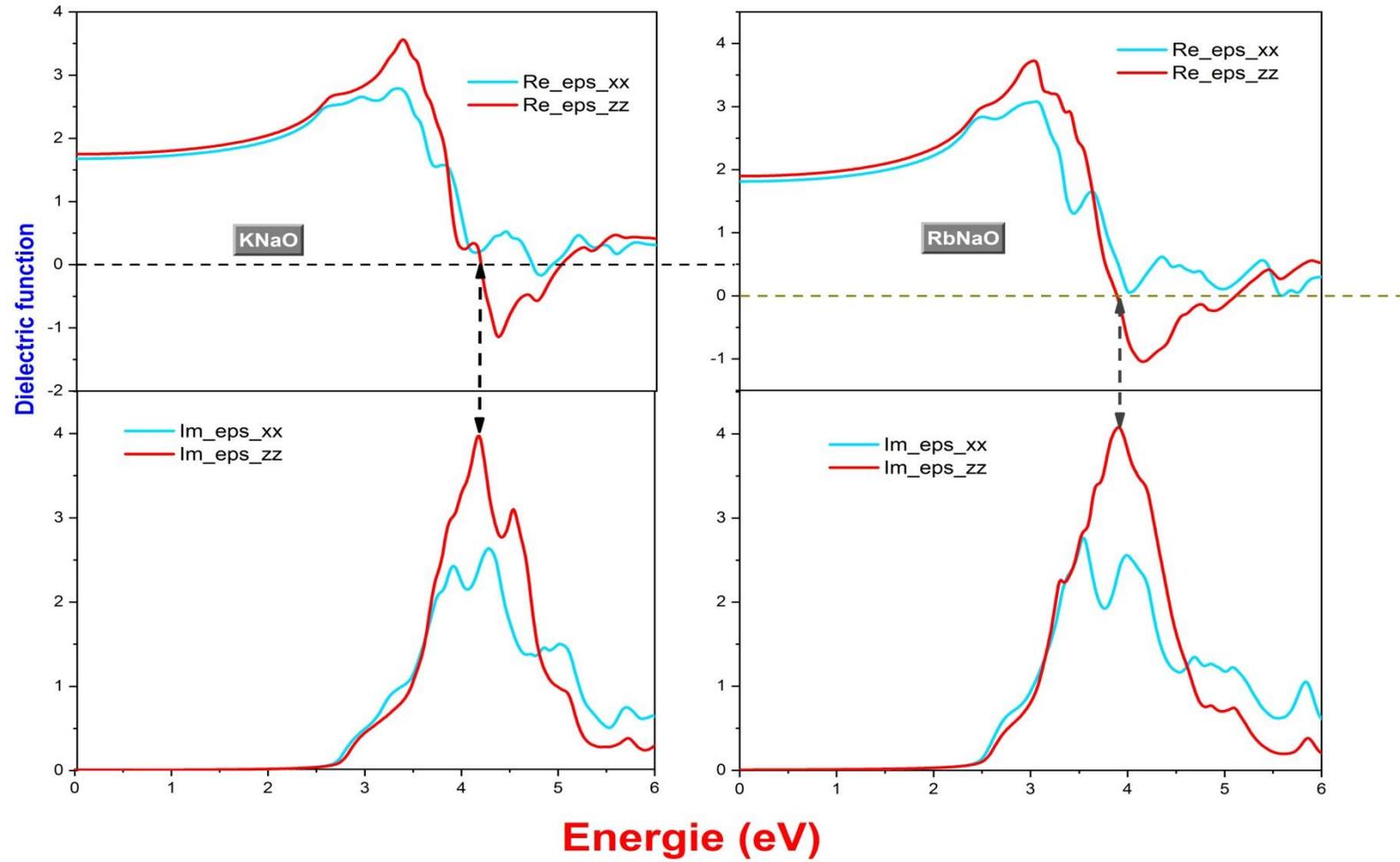
➤ الخصائص الضوئية

ان الخصائص الضوئية تعتبر جد مهمة اثناء دراسة المواد فهاته الأخيرة تمكننا من إعطاء تكهن مناسب في أي مجال يمكننا استعمال المواد المدروسة كما نشير إلى أن دراسة الخواص الضوئية للمواد الثلاثية RbNaO و KNaO لم يتم نشره سواء تجريبيا أو نظريا وهذا على حد علمنا مما يسمح لنا ان نعتبر عملنا هذا كعمل مرجعي للخواص الضوئية وكحافز للأعمال المستقبلية حول هاته المواد.

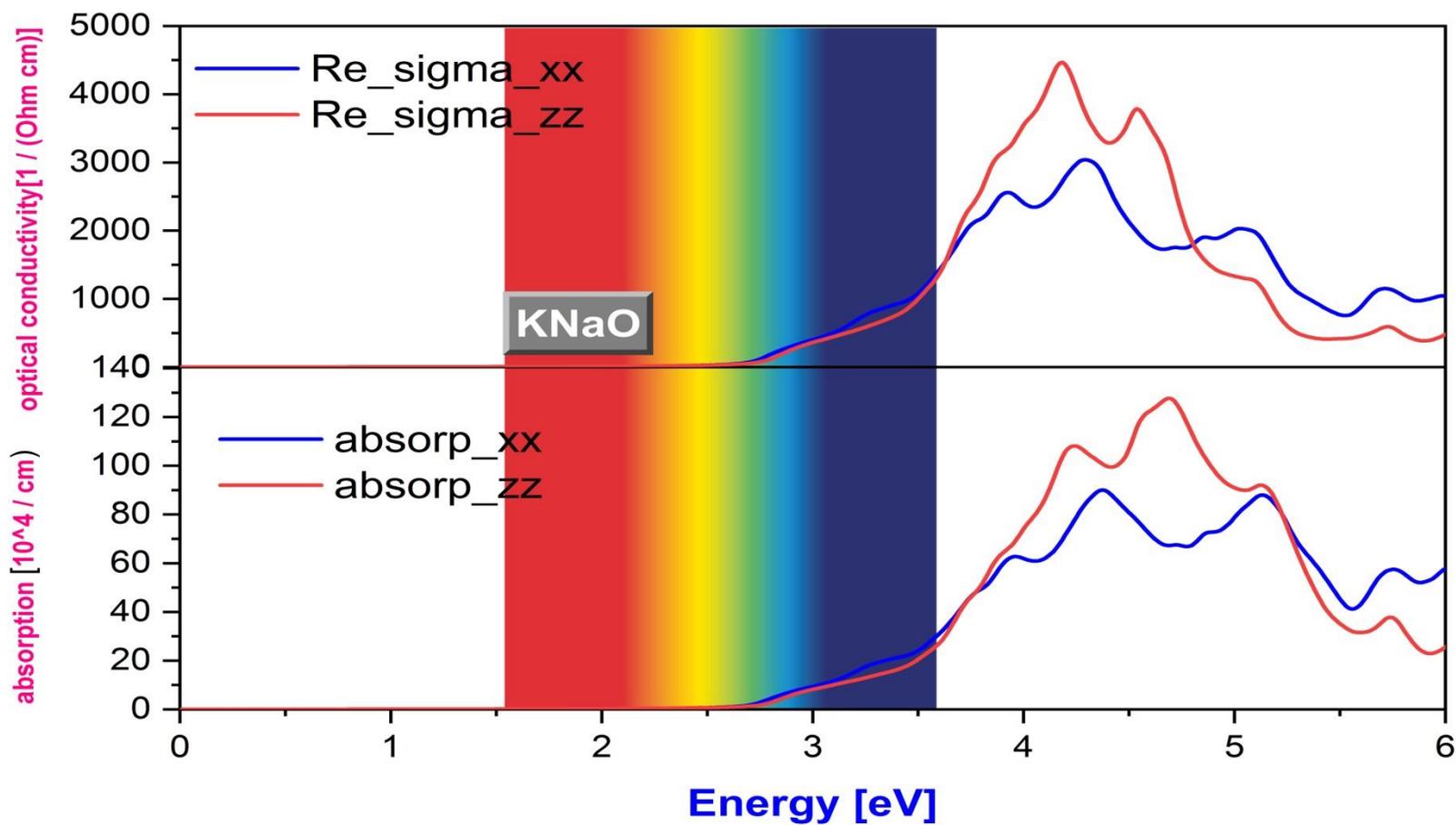
وبالنسبة لهاته الخصائص فهي تهتم بتفاعل هاته المواد مع الأمواج الكهرومغناطيسية والتي تعرف عادة بدالة العزل $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega)$. أما بقية الثوابت الضوئية كمعامل الامتصاص وكذا معامل الانعكاس و الانكسار وكذا دالة الضياع الطاقوي يتم حسابها انطلاقا من الجزء التخيلي لدالة العزل باستعمال تحويل Kramers [4,5]. بما أن المادتين KNaO و RbNaO يمتلكان بنية رباعية قائمة ذات زمرة بلورية $P4/nmm$ هناك معاملين للتمدد $\epsilon^{zz}(\omega)$ و $\epsilon^{xx}(\omega)$

إن النتائج المتحصل عليها تم مناقشتها في النقاط اسفلها:

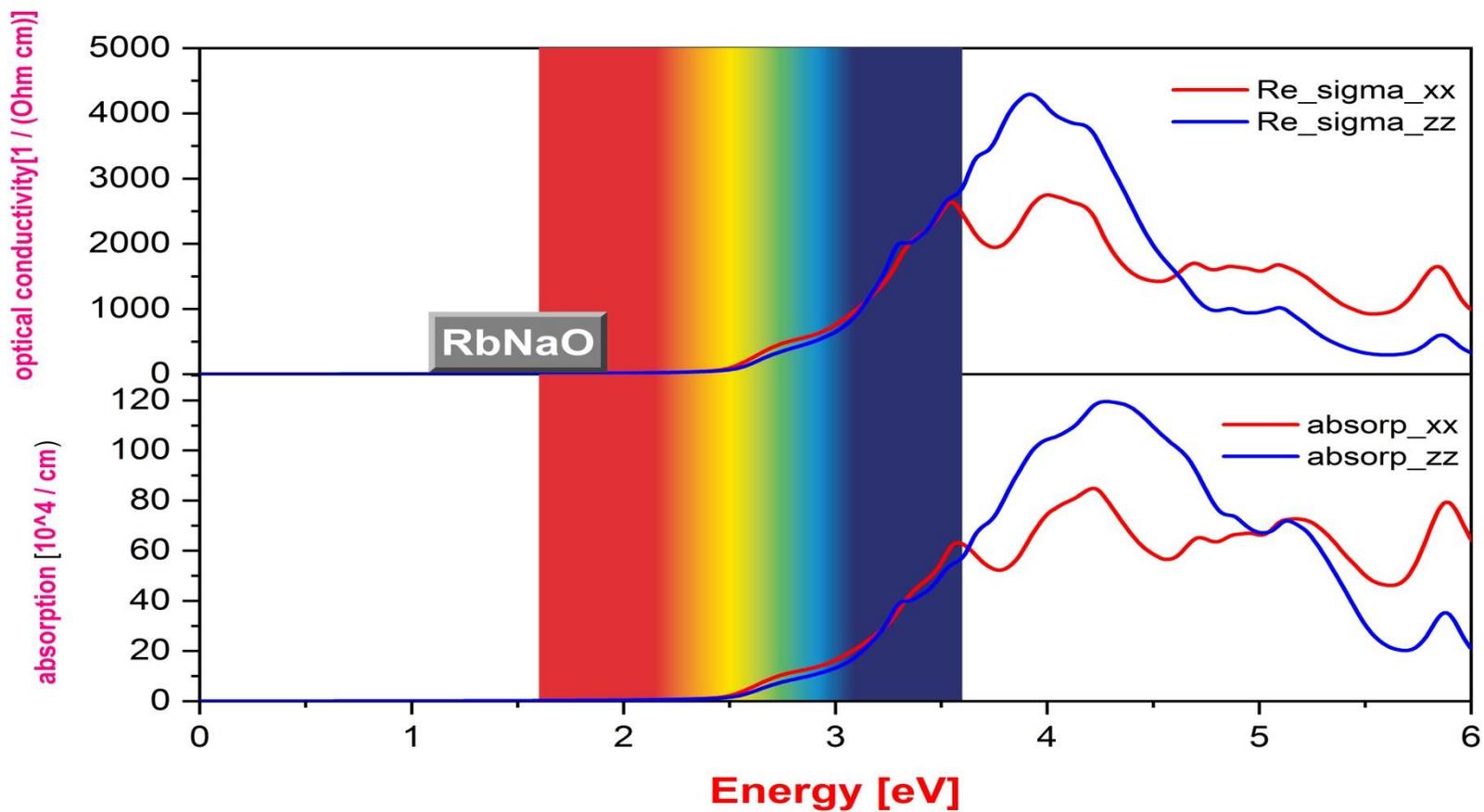
إن الشكل (III-8) تم فيه توضيح كل من الجزء التخيلي والحقيقي لدالة العزل بجزئيهما الحقيقي والتخيلي بدلالة طاقة الفوتونات كما تم تمثيل بيان الإمتصاص لهاتين المادتين في الشكل (III-9) و (III-10) في كلا اتجاهي البلورة xx و zz .



الشكل (III-8): الجزء الحقيقي و التخيلي لدالة العزل لكلا المركبين $RbNaO$



الشكل (III-8): دالة الامتصاص و الناقلية الضوئية للمركب $KNaO$



الشكل (III-8): دالة الامتصاص و الناقلية الضوئية للمركب RbNa

النتائج يمكن تلخيصها كمايلي:

✓ إن المركبة $\epsilon_1(0)$ للمادة RbNaO اكبر منه للمادة KNaO وهذا ما يوضح لنا أن

التباين في الخصائص الضوئية لـ RbNaO هو الأكثر ظهورا .

✓ في نفس المادة نلاحظ أن $\epsilon_1^{zz}(0)$ أكبر من $\epsilon_1^{xx}(0)$ وهذا ما يدل على أن التباين

في الاتجاه ZZ هو الأهم.

✓ إن المرور على القيمة 0 بالنسبة للجزء الحقيقي يتوافق مع أعلى قيمة للجزء التخيلي.

وهذا جد منطقي لأنه في حال التشتت اقل ما يكون الامتصاص أعلى ما يكون.

✓ ان طاقة العتبة للامتصاص تختلف مع طاقة الفجوة الإلكترونية وهذا منطقي لان الفجوة

غير مباشرة .

✓ في نفس المادة نلاحظ أن الامتصاص أعلى في الاتجاه ZZ من الاتجاه ,وهذا ما

يتوافق مع النتيجة السابقة إذ ان الاتجاه ZZ هو الأكثر تباينا.

✓ ان طاقة الفجوة الضوئية بالنسبة للمادتين KNaO و RbNaO هما على التوالي

2.58 و 2.51 eV.

كي نختم هذا الجزء يمكن القول ان المادة RbNaO تملك تباين و امتصاص اكبر من المادة

الأخرى

قائمة المراجع:

- P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, Wien, Austria, 2001. citeulike-article-id:6205108. [1]
- G.K.H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, L. Nordström, Efficient linearization of the augmented plane-wave method, Phys. Rev. B. 64 (2001) 1–9. doi:10.1103/PhysRevB.64.195134. [2]
- [3] Perdew, J. P., Ruzsinszky, A., Csonka, G. I., Vydrov, O. A., Scuseria, G, Constantin, L. A., Zhou, X., & Burke, K. (2008). Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces. Physical Review Letters, 100(13). https://doi.org/10.1103/physrevlett.100.136406
- W.C. Hinds, Optical Properties, Aerosol Technol. Prop. Behav. Meas. Airborne Part. (1982) 315–346. doi:10.1016/0165-1633(89)90057-9. [4]
- A. Delin, P. Ravindran, O. Eriksson, J.M. Wills, Full-potential optical calculations of lead chalcogenides, Int. J. Quantum Chem. 69 (1998) 349–358. doi:10.1002/(SICI)1097-461X(1998)69:3<349::AID-QUA13>3.0.CO;2-Y. [5]
- H. Sabrowsky, U. Schröer, Darstellung und Kristallstruktur von KNaO und RbNaO, Z. Naturforsch. B. 37 (1982) 818–819. doi:10.1515/znb-1982-0704. [6]
- R. Belghit, H. Belkhir, D. Heciri, M. Bououdina, M.T. Kadri, R. Ahuja, First principles study of structural, mechanical and electronic properties of the ternary alkali metal oxides KNaO and RbNaO, Chemical Physics Letters, 706,2018, https://doi.org/10.1016/j.cplett.2018.07.013 [7]

خاتمة عامة

الخاتمة

إن هاته المذكرة تم خطها من أجل التعرف على الخصائص الفيزيائية للمادتين RbNaO وKNaO, حيث تم إستعمال طريقة الأمواج المستوية المتزايدة FP-LAPW المندرجة تحت إطار نظرية دالية الكثافة التي تم إستعمالها في برمجة برنامج Wien2k. إن النتائج المتحصل عليها تلخص كمايلي:

✓ الخواص البنيوية

- بالنسبة إلى المعاملات البلورية المتحصل عليها تتوافق مع النتائج السابقة سواء كانت نظرية أو تجريبية, حيث أن نسبة الخطأ فيها % 1.12.
- إن معامل الانضغاط بالنسبة إلى المركب KNaO أكبر منه بالنسبة إلى المادة RbNaO وهذا يتناسب عكسا مع حجم البلورة.

✓ الخواص الإلكترونية

- كلا المادتين وجدا أنهما عبارة على أنصاف نواقل ذو فجوة طاقوية غير مباشرة ووجد فرق بين التقريبيين Pbesol-GGA و ال mBJ المستعمل في العمل السابق الوحيد النظري الذي درس هاتين المادتين وهذا الفرق لا يتم الفصل فيه إلا إذا تم عمل تجريبي حول هاته الخاصية.
- بالنسبة إلى الفجوة الطاقوية كان سببها الحالة "P" للصدوديوم بالنسبة لعصابة التكافؤ و الحالة "d", بالنسبة لكل من K (Rb) بالنسبة لعصابة النقل.
- فيما يخص التوزيع الشحني فإنه أكد أن الروابط الأيونية هي الغالبة في كلا البلوريتين.

✓ الخواص الضوئية

إن الخواص الضوئية درست كل من الجزء التخيلي والنظري لدالة العزل حيث أكدت:

- أن أعلى قيمة للامتصاص توافقت مع أقل قيمة للتشتت .
- وأكدت أن الامتصاص في الاتجاه zz أكبر منه في الاتجاه xx.
- أكدت جل النتائج أن التباين واضح بين الاتجاه xx والاتجاه zz هذا يعطي أفضلية لهاته المادة.
- كما تم توضيح أن أعلى قيمة للامتصاص تتوافق مع اللون البنفسجي و الفوق بنفسجي , وهذا ما يجعل هاته المادة جد ممتازة كالأستعمال كمادة منتجة LED.

نرجوا أن يكون عملنا هذا حافز للأعمال التجريبية المستقبلية و التأكيد على نتائجنا.