

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الفيزياء



مذكرة

ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

فرع: فيزياء

تخصص: فيزياء الإشعاعات، كاشف وبصريات إلكترونية

من إعداد: سليمان نورالهدى

الموضوع

حساب الخصائص الإلكترونية من المبادئ الأولية لـ TiN

Calcul des propriétés électroniques ab-initio de TiN

تناقش يوم: 2014/06/09

أمام لجنة المناقشة المكونة من :

رئيسا	جامعة ورقلة	أستاذ تعليم عال	أ.د عيادي كمال الدين
مناقشا	جامعة ورقلة	أستاذ محاضر	أ.د داودي باحمد
مؤطرا	جامعة ورقلة	أستاذ تعليم عال	أ.د بوكراع عمر

السنة الجامعية: 2014/2013

الأهداء

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على خاتم الأنبياء والمرسلين

أهدي ثمرة جهدي المتواضع:

إلى من ربتني و أنارت دربي وأعانتني بالصلوات والدعوات

أُمِّي الحبيبة.

إلى من علمني معنى الصبر والكفاح أباي الغالي.

إلى كل إخوتي وأخواتي.

إلى كل عائلة سليمان.

إلى كل زملائي وزميلاتي.

إلى كل من نساه قلبي ولم ينسأه قلبي.

نور

تشكرات

الحمد لله الذي علم بالقلم ، علم الإنسان ما لم يعلم ، وأفضل الصلاة والسلام على معلم البشر ، وعلى اله وصحبه أجمعين .

أولا وقبل كل شيء الشكر لله الذي هداني ووفقني ويسر لي إنجاز هذا العمل أولا و أخيرا راجي من المولى عز وجل أن يجعل هذا العمل فيه نفعا للعباد .

أما بعد أتقدم بأخلص عبارات الشكر و أسمى عبارات العرفان و الإحترام إلى الأستاذ المؤطر **بوكراع عمر** لقبوله وتحمله أعباء الإشراف على ه ذا العمل وتوجيهه ونصحه لي ، كما أتوجه بالشكر الجزيل مع كل التقدير والإحترام للأستاذ **محمد لزهري** على كل ما قدمه لي من مساعدات وتوجيهات في إنجاز هذا العمل وعلى صبره علي .

كما أتوجه بالشكر الجزيل إلى الأستاذ **عيادي كمال الدين** لقبوله رئاسة اللجنة و الأستاذ **داودي باحمد** لقبوله مناقشة ه ذا العمل وعلى كل مساعداتهم المقدمة لي .

كما لا أنسى أن أتقدم بالشكر الخاص إلى الأستاذة **عياض زهية** على مساعدتها المقدمة لي، وإلى زملائي وزميلاتي في مخبر تطوير الطاقات الجديدة و المتجددة في المناطق الجافة والصحراوية . ولا يفوتني أن أشكر كل عماله الذين قاموا بمساعدتي .

وبأعمق وأسمى عبارات الشكر إلى من علمونا حروفا من ذهب و كلمات من درر وعبارات من أسمى و أجمل عبارات في العلم إلى من صاغوا لنا علمهم حروفا ومن فكرهم منارة تنير لنا سيرة العلم والنجاح أساتذتنا الكرام الذين اشرفوا على تكويننا بداتي من معلمي وإختتامها بأساتذة دفعة فيزياء الإشعاعات . 2014 .

والى كل زملائي دفعة ثانية ماستر 2014 ، إلى كل الأصدقاء الذين لم ييخلوا علي بنصائحهم ، ودعمهم ، إلى كل من ساعدني من قريب أو من بعيد ولو بكلمة طيبة لكل هؤلاء أقول جزاكم الله عني كل خير .

نور الهدى

الفهرس

الإهداء

التشكرات

قائمة الأشكال

قائمة الجداول

1

مقدمة عامة

2

قائمة المراجع

الفصل I: مدخل حول الأجسام الصلبة

4..... 1-I مقدمة

2-I المواد

4..... البلورية

3-I الشبكة

4..... البلورية

5..... 4-I شبكات براهيه

5-I خصائص مركب نتريد التيتانيوم

6..... TiN

8..... 6-I أهم إستخدامات نتريد التيتانيوم TiN

9..... قائمة المراجع

الفصل II: نظرية الكثافة التابعية

II-1 تاريخ بداية نظرية الكثافة

11..... التابعية (DFT) 11

II-2 الهدف الرئيسي لنظرية الكثافة التابعية..... 11

II-3 تقريب بورن -أوبنهايمر..... 12

II-4 تقريب هارترى- فوك..... 12

II-4-1 تقريب هارترى..... 13

II-4-2 تقريب هارترى-فوك..... 15

5- نظرية توماس -فيرمي..... 16

II

6- نظرية هوهينبارغ..... 17

II

7- معادلة كوهن شام..... 18

II

II-8 طاقة التبادل -الترايط..... 21

II-9 تقريب الكثافة المحلية..... 20

II-10 تقريب التدرج المعمم..... 22

II-11 الكمون الكاذب..... 22

25.....	12-II نظرية الكثافة التابعية
26.....	قائمة المراجع

الفصل III: برنامج WIEN2k

27.....	1-III تعريف المحاكاة
27.....	2-III تعريف عام لبرنامج المحاكاة WIEN2k
28.....	3-III خوارزمية برنامج WIEN2k
29.....	4-III خطوات الحساب
29.....	1-4-III إنشاء ملحق لـ TiN
33.....	2-4-III تهيئة الحساب
34.....	3-4-III حساب scf
35.....	4-4-III تهيئة حجم وحدة الخلية
36.....	5-4-III تمثيل عصابات الطاقة
36.....	6-4-III تمثيل كثافة الشحنة الإلكترونية
37.....	7-4-III تمثيل كثافة الحالة
38.....	قائمة المراجع

الفصل الرابع IV: النتائج ومناقشتها

40.....	1-IV الخصائص البنيوية
---------	-----------------------

40.....	1-1-IV خطوات الحساب
41.....	2-1-IV إختيار أفضل قيمة لـ $R_{mtmin} * K_{max}$
42.....	3-1-IV إختيار أفضل قيمة لـ nombre de k point
43.....	4-1-IV تحديد أفضل قيمة للحجم
44.....	5-1-IV مناقشة النتائج
44.....	2-IV الخصائص الإلكترونية
45.....	1-2-IV عصابات الطاقة
46.....	2-2-IV كثافة الشحنة الإلكترونية
47.....	3-2-IV كثافة الحالات DOS
49.....	قائمة المراجع
50.....	الخلاصة العامة

قائمة الأشكال

- 6..... الشكل I-4 البنية البلورية لمركب TiN
- 19..... الشكل II-1 يوضح مخطط لنظرية الكثافة التابعة
- 29..... الشكل III-1 مخطط يوضح بنية برنامج Wien2k
- 30..... الشكل III-2 إنشاء ملحق لـ TiN
- 31..... الشكل III-3 ملف فارغ "TiN. struct"
- 32..... الشكل III-4 نافذة يوضح المعطيات البنوية لـ TiN
- 32..... الشكل III-5 نافذة خطوات الحساب في برنامج Wien2k
- 33..... الشكل III-6 نافذة "SCF cycle" في Wien2k
- 34..... الشكل III-7 نافذة حجم وحدة الخلية في برنامج Wien2k
- 35..... الشكل III-8 نافذة خطوات تمثيل عصابات الطاقة في برنامج Wien2k
- 36..... الشكل III-9 نافذة توضح خطوات تمثيل كثافة الشحنة في برنامج Wien2k

- 36..... الشكل III-10 يمثل خطوات تمثيل كثافة الحالة في برنامج Wien2k
- 40..... الشكل IV-1 منحني يمثل تغيرات الطاقة بدلالة الحجم
- 41..... الشكل IV-2 منحني يمثل تغيرات الطاقة بدلالة $R_{mt} * K_{max}$
- 42..... الشكل IV-3 منحني يمثل تغيرات الطاقة بدلالة nombre de k piont
- 42..... الشكل IV-4 منحني يمثل تغيرات الطاقة بدلالة الحجم (9,5.800)
- 44..... الشكل IV-5 يوضح عصابات الطاقة لمركب TiN
- 45..... الشكل IV-6 يوضح كثافة الشحنة الإلكترونية لمركب TiN في المستوي $(0,0,\bar{1})$
- 47..... الشكل IV-7 يوضح كثافة الحالات DOS الكلية لمركب TiN والجزئية لذرتي N وTi
- 47..... الشكل IV-8 يوضح كثافة الحالات الجزئية لذرة Ti في الحالات d-eg , d-t2g في مركب TiN

قائمة الجداول

الجدول I-1 يوضح الأنظمة البلورية السبعة وشبكات برافيه الأربع عشر.....5

الجدول I-4 يوضح خصائص مركب TiN.....6

الجدول IV-1 يمثل القيم المحسوبة و قهي لدراسات سابقة لثابت الخلية a_0 , معامل الإنضغاطية B_0 , ومشتق معامل الإنضغاطية

B'.....43

مقدمة عامة

الفيزياء الصلبة أو فيزياء المواد تلعب دور كبيراً ومهماً في التطبيقات التكنولوجية الآنية بحيث يلاحظ تطورات عديدة في مجالات الحياة فمن خلالها يمكن البحث في الخصائص الفيزيائية للمواد الصلبة وتضم هذه الخصائص المغناطيسية، القوى الميكانيكية وتوصيل الكهرباء و الحرارة. إذ يحاول الفيزيائيون إستنتاج خواص المواد الصلبة عن طريق تنظيم حركة الذرات والإلكترونات التي تشكل المادة الصلبة. تكون الذرات و الجزيئات في المواد الصلبة منتظمة في أشكال متكررة تسمى البلورات [1].

ويعد ميكانيك الكم أداة ضرورية لدراسة فيزياء الأجسام الصلبة، بحيث تشكل الأساس لفهم تركيب الذرات والجزيئات و القوى التي تشدها وتلحمها إلى بعض مكونات البلورات. ولقد تطورت نظرية ميكانيك الكم إنطلاقاً من الميكانيك الكلاسيكي وذلك لصعوبة تفسير بعض الظواهر ودراسة خصائصها وبالتالي إهتم ميكانيك الكم بدراسة خصائص المواد وذلك بإستخدام معادلة شوذنغر و تكون حلول هذه المعادلة صالحة في حالة الظواهر البسيطة لعدد محدد من الذرات والجزيئات أما في حالة الأنظمة المعقدة فنلجأ إلى العديد من التقريبات حول هذه النظم [2].

الهدف من هذا العمل هو الوصول لمفهوم جيد بخصوص الخصائص البنوية والإلكترونية لمركب TiN . وقد درسنا هذه الخصائص مستعملين طرقاً مهمة تدعى بالطرق $ab-initio$ (تعتمد على المبادئ الأولية) التي تسمح لنا بوصف الخصائص الفيزيوكيميائية للحالة الأساسية.

و قد كان ذلك في إطار نظرية الكثافة التابعية (DFT) لإعادة حساب الحالة الأساسية للنظام وفق التقريبات التي قام بها كل من (بورن أبنهايمر، كوهن شام...) في سنوات 60 و 70 و برنامج المحاكاة WIEN2k [3]. العمل الذي قمنا به في هذه المذكرة تضمن أربعة فصول وقد كان ترتيب هذه الفصول كالآتي:

✓ الفصل الأول: مدخل حول الأجسام الصلبة .

✓ الفصل الثاني: نظرية الكثافة التابعية .

✓ الفصل الثالث: برنامج WIEN2k .

✓ الفصل الرابع: عرض النتائج المتعلقة بالخصائص البنيوية والإلكترونية ومناقشتها.

قائمة المراجع

[1] د سعود بن حميد اللحياني، فيزياء الجوامد، جامعة أم القرى 2012.

[2] د سعود بن حميد اللحياني، ميكانيكا الكم، جامعة أم القرى 2012.

[3] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. A **1133**, 140, (1965).

الفصل I

مدخل حول الأجسام الصلبة

1-I مقدمة:

الأجسام الصلبة وتدعى أيضا في الفيزياء المواد المكثفة هي عبارة عن ذرات مترابطة تشكلت بعد تكتفها مع بعضها البعض بقوى رابطة بين الذرات. هذه القوى الرابطة هي المسؤولة عن الخصائص الميكانيكية للمادة الصلبة مثل الصلابة المرنة، والخصائص الحرارية المغناطيسية، الحرارية الكهربائية و البصرية واعتمادا على نوع المادة والظروف التي أنشئت فيها يمكن أن نصنف الذرات إما إلى ذرات ذات نمط هندسي منتظم (المواد البلورية والتي تشمل المعادن, الجليد المصنوع من الماء العادي) أو ذرات ذات نمط غير منتظم (المواد الصلبة غير البلورية مثل زجاج النوافذ المستخدم في المنازل)[1].

القسم الأكبر من علم الجوامد والأبحاث يتركز على دراسة البلورات. يرجع هذا بنسبة كبيرة إلى أن تواتر الذرة في البلورة (التواتر هو خاصية مميزة للذرة) يسهل النديجة الرياضية. فهو أيضا من أسباب تركر الأبحاث على البلورات لأن المواد البلورية لها غالبا خواص كهربائية أو بصرية أو ميكانيكية أو مغناطيسية يمكن إستغلالها لأغراض تكنولوجيا[1].

2-I المواد البلورية:

وفيها ينتظم ترتيب الذرات في الفراغ بحيث تشكل نمطا هندسيا في الأبعاد الثلاثة, ويتميز بحالة مستقرة ناتجة عن الترتيب المنتظم و الدوري لذرات و جزيئات البلورة على المدى الطويل. من أهم خصائص البلورة هو طول أضلاع الخلية (a,b,c) والزوايا بين أضلاع الخلية (α, β, γ) . تلعب البنية البلورية دورا هاما في تحديد خصائص البلورة مثل قابليتها على الإنشقاق (الإنفلاق البلوري)، التوصيل الكهربائي، نطاق الطاقة خصائص بصرية وخصائص مغناطيسية [2].

3-I الشبكة البلورية :

هي نوع من التمثيل الرياضي لنمط ترتيب الوحدة البنائية الأساسية للمادة البلورية ويتم هذا التمثيل في بعد لانهائي من النقاط الهندسية المرتبة ترتيبا شبكيا متوازيا يتميز بالتماثل والتكرار المنتظم (الدورية) في الفراغ. ويتكون التركيب البلوري بإضافة الوحدة البنائية الأساسية أو القاعدة لكل نقطة من نقاط الشبكة[3].

4-I شبكات برافيه :

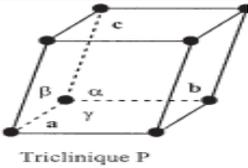
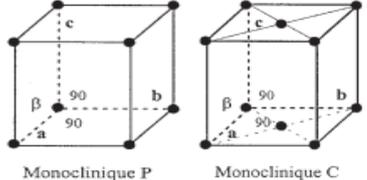
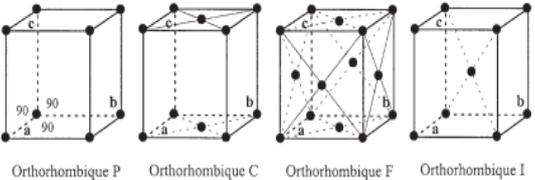
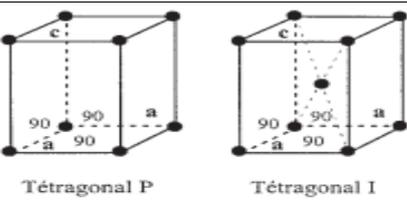
تصنف الشبكات البلورية إلى أربع عشرة شبكية موزعة على سبعة أنظمة بلورية Crystal Systems يوضحها

الجدول (3-I)، عدد شبكات برافيه الأربع عشر والنظم البلورية السبعة محدودة بعدد الطرق الممكنة لترتيب النقاط الشبكية

بحيث تكون البيئة المحيطة بأي نقطة منها مماثلة تماما للبيئة المحيطة بأي نقطة أخرى. وتكون "شبكة برافيه" بسيطة إذا كانت

نقاطها عند القمم فقط، وعندما تشتمل على نقاط إضافية في مواضع خاصة فإنها تكون ممرزة الأوجه (F)، أو ممرزة الجسم

(I)، أو ممرزة القاعدة (C)[3][2].

النظام البلوري	شبكات برافيه	خصائص خلية الوحدة	أشكال شبكات برافيه
ثلاثي الميل Triclinique	P	$a \neq b \neq c$ $\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	
أحادي الميل Monoclinique	C P.	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	
مستطيلي متعامد Orthorhombique	P, C, I, F,	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = 90^\circ = \beta$	
مربعي Tetragonal	P, I	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	

<p>Cubique P Cubique I Cubique F</p>	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	P, I, F	مكعب Cubic
<p>Trigonal R</p>	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma < 120^\circ, \neq 90^\circ$	P	ثلاثي الميل Trigonal
<p>Hexagonal P</p>	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ,$ $\gamma = 120^\circ$	P	سداسي Hexagonal

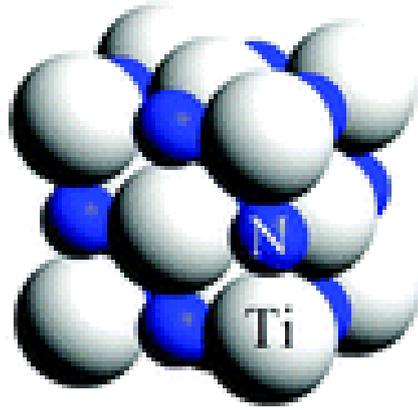
الجدول I-1: يوضح الأنظمة البلورية السبعة وشبكات برافيه الأربعة عشر

5-I خصائص مركب نتريد التيتانيوم TiN:

نتريد التيتانيوم مركب كيميائي يتركب من عنصري النيتروجين (الآزوت) هو عنصر كيميائي لا معدني، رمزه N وعدده الذري 7 توزيعه الإلكتروني $1s^2 2s^2 2p^3$ ، ويكون على شكل جزيء يتكون من ذرتين. وهو عديم اللون والطعم والرائحة. التيتانيوم هو عنصر كيميائي في الجدول الدوري ورمزه Ti ورقمه الذري 22 توزيعه الإلكتروني $[Ar] 3d^2 4s^2$ معدن انتقالي خفيف الوزن، قوي، ذو لمعان ومقاوم للصدأ (بما فيه ماء البحر والكلور)، ولونه معدني أبيض فضي [4].

TiN هو عبارة عن بلور بنظام مكعب ممرکز الأوجه (fcc) من نوع NaCl، زمرة الفضاءية $Fm\bar{3}m$ (255)،

ذرة التيتانيوم تشكل شبكة ممركرة الأوجه أما ذرة النتريد فتحتل المواقع الثمانية كما في الشكل I-4



الشكل-I-4: البنية البلورية لمركب TiN

و هو مركب صلب في درجة حرارة الغرفة له خاصية البريق الذهبية بل هو مركب سيراميكي يتميز بصلابة عالية ومقاومة للتآكل أيضا وهو ما يفسر التطبيقات الصناعية الهامة له. الجدول الموالي يوضح بعض الخصائص [5]:

TiN	الخصائص والمميزات
NaCl نوع cfc	البنية البلورية
225 رقم $Fm\bar{3}m$	الزمرة الفضائية
61,874g/mol	الكتلة المولية الجزيئية
3200K	درجة حرارة الانصهار
5,22g/cm ³	الكتلة الحجمية
18-21 GPa	ثابت الصلابة
251GPa	معامل المرونة
4,249Å	ثابت الخلية
20 $\mu\Omega cm$	المقاومية
29,1Wm ⁻¹ K ⁻¹	النقلية الحرارية

الجدول-I-4: يوضح خصائص مركب TiN

6-I أهم إستخدامات نتريد التيتانيوم TiN:

هناك العديد من الإستخدامات لنتريد التيتانيوم من بينها [6][7]:

- ✓ يستخدم في الطلاء وذلك للحفاظ على عمر الأدوات من أجل مقاومة التآكل، كما يتم إستخدامه أيضا في مجال المجوهرات وأغراض الزينة.
- ✓ يستخدم في طلاء في الطائرات العسكرية أو لحماية الأسطح المنزلية وفي الدراجات النارية.
- ✓ يستخدم في زراعة الأطراف الصناعية .
- ✓ تستخدم الأغشية الرقيقة من نتريد التيتانيوم في الإلكترونيات الدقيقة، حيث أنه يمكن أن يكون بمثابة موصل حاجز ، وفي هذا السياق يصنف نتريد التيتانيوم بأنه "معدن حاجز" ، يستخدم أيضا في أجهزة الإستشعار.
- ✓ صفة البريق الذهبية تفسر إستخدامه في المواد الخزفية و المجوهرات.

قائمة المراجع

- [1]C . Kittel, Introduction to Solid State Physics (Wiley: New York, 2004).
- [2]:د.إسكندر منيف،بنية المادة الكثيفة: البلورات،دمشق 2013 .
- [3]:د سعود بن اللحياي،فيزياء الجوامد، جامعة أم القرى 2012.
- [4]J.Jacques, Rousseau, Alain Gristallographie Géométrique et Radiocristallographie, Dunod , Paris, 2000,2007,ISBN 978-2-10-050198-4.
- [5] J. Droese: Titannitrid-beschichtete HSS-Spiralbohrer. Leistungsfähigkeit und Verschleißmechanismen. (Thèse de doctorat de l'Université Technique d'Aix-la-Chapelle, (1987).
- [6]M. Moriyama, Hiroo Aoki, Yoshikazu Kobayashi, Kiichiro Kamata: The Mechanical Properties of Hot-Pressed TiN Ceramics with Various Additives. In: Journal of the Ceramic Society of Japan. vol. 101, no 3 = no 1171, 1993, (ISSN 0914-5400), p. 279–284.
- [7] R. Gehrke: Reaktionen des Titan-Nitrid bei hohen Temperaturen. Clausthal 1967 (thèse de doctorat de l'Université de Clausthal, 1967).

الفصل II

نظرية الكثافة التابعة

II - 1 تاريخ بداية نظرية الكثافة التابعية (DFT):

تعود جذور DFT للنموذج الذي وضعه لويلين توماس و انريكو فيرمي في أواخر 1927 حيث إعتبر كثافة الإلكترون كمتغير أساسي في حين أنها كانت تعتبر ثابتة ,هذا النموذج تم تطويره من طرف ديراك في سنة 1930 بشكل آخر, وأخيرا وفي سنة 1951 إقترح سلاتر نموذج يعتمد على دراسة الغاز المنتظم هذا النموذج يدعى نموذج هارترى — فوك — سلاتر إستعمل في الفيزياء الصلبة في السبعينيات [1].

و كان أول تطبيق في مجال البحث في البنية الإلكترونية الجزئية في سنة 1990 [2][3].

II - 2 الهدف الرئيسي لنظرية الكثافة التابعية:

هو استبدال الدالة الموجية بالدالة ال تابعية للكثافة ذات ثلاثة متغيرات فقط و جعلها كقاعدة للحساب، لذلك فالتعامل معها كمفهوم رياضي أو فيزيائي هو أسهل بكثير ، فمبدأ DFT هو إعادة صياغة للمسألة الكمومية وتحويلها من مسألة لنظام متعدد الجسيمات إلى مسألة أحادية الجسيمة [4].

المعادلة الأساسية التي يتعين حلها لوصف نظام يتكون مثلا من العديد من الجزيئات أو الذرات هي معادلة إرفين شرودنغر (1887-1961) المعروفة بمعادلة شرودنغر وتكتب على الشكل التالي:

$$H\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = E\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) \quad (\text{II-1})$$

H : مؤثر هاملتون للجسملة المدروسة.

Ψ : الدوال الموجية.

E : الطاقة الكلية للجسملة.

ويكتب الهاملتوني على الشكل التالي:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\Delta_{R_j}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\Delta_{r_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \dots \quad (II-2)[5]$$

حيث:

m_e : كتلة الإلكترون ذات الدليل e

M_i : هي كتلة النواة ذات الدليل i

✓ يمثل الحد الأول والثاني في المعادلة السابقة الطاقة الحركية للنوى والإلكترونات على الترتيب.

✓ بقية الحدود تمثل الطاقة الكولونية الناتجة عن تنافر أيون-أيون، تجاذب أيون-إلكترون، تنافر إلكترون-إلكترون على الترتيب.

المعادلة على هذا الشكل تكون عويصة على الحل ولهذا تستعمل عدة تقريبات لتبسيطها وهي كالتالي:

II - 3- تقريب بورن -أوبنهايمر:

لا يمكن تطبيق معادلة شرودنغر كما هي على الأنظمة الجزيئية، وذلك لأن الذرات تختلف عن الجزيئات وأنها تمتلك تماثلاً في المجال النووي، لذلك يعتمد في الحل على تقريب بورن-أوبنهايمر الذي ينص على أن كتلة النواة أكبر (1836) مرة من كتلة الإلكترونات، إذن نتوقع أن الإلكترونات تمتلك سرعة أضعاف مضاعفة لسرعة النواة، لذلك يمكن عد الإلكترونات وبصورة تقريبية تتحرك في مجال كهربائي لنوى ثابتة في الفراغ، وبما أن الدالة الموجية تعتمد على مواقع النوى فقط وليس على سرعتها، إذن يمكن كتابة الدالة الموجية الكلية كما يلي [7]:

$$\Psi_{tot} (nuclei, electron) = \Psi(electron) \cdot \Psi(nuclei) \quad (II-3)$$

معناه إهمال الطاقة الحركية للنواة بحيث تعتبر ساكنة أمام الإلكترونات ويكون حد الأنوية بينها ثابت [8]:

$$T_{NN} = 0V_{NN} = cte \quad (II-4)$$

أي يصبح الهاملتوني الكلي للحملة مؤلف من هاملتوني إلكتروني وهاملتوني نووي على الشكل:

$$H = V_{NN} + H_e \quad (II-5)$$

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{eN} \quad (II-6)$$

H_e : يسمى الهاملتوني الإلكتروني.

إذن معادلة شرودنغر للإلكترونات هي:

$$H_e \Psi_e (r, R) = [T_e + V_{ee} + V_{eN}] \Psi_e (r, R) = E \Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (II-7)$$

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

II 4- تقريب هارترتي - فوك:

II 1-4- تقريب هارترتي:

يعتمد تقريب هارترتي فوك على نموذج الإلكترون المستقل في البداية وذلك بإهمال حد التفاعل إلكترون- إلكترون أي تكتب

الدالة الموجية الكلية للحملة كجداء لدوال الحالة لكل إلكترون على الشكل:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots) = \prod_{i=1}^N \psi_i(r_i) \quad (II-8)$$

و الطاقة الكلية كمجموع الطاقات الموافقة لكل حالة الكترونية كالتالي [8]:

$$E = \sum E_i \quad (\text{II-9})$$

إذن معادلة شرودنجر تصبح:

$$H\Psi_i(r, R) = E\Psi_i(r, R) \quad (\text{II-10})$$

و بمأخذ الإلكترونات في حالة تفاعل دائم و بإدخال حد التفاعل إلكترون-إلكترون يصبح الهاملتوني على الشكل :

$$H_e = -\sum \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{ij} -\frac{Z_e e^2}{|r_i - R_I|} + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - R_j|} \quad (\text{II-11})$$

$$H_e = H_i + H_{ij} \quad (\text{II-12})$$

$$H_e |\Psi_n^e\rangle = E_n^e |\Psi_n^e\rangle \quad (\text{II-13})$$

وتعطي الطاقة الكلية للحملة ب:

$$E_n = \frac{\langle \Psi_n^e | H_e | \Psi_n^e \rangle}{\langle \Psi_n^e | \Psi_n^e \rangle} \quad (\text{II-14})$$

وبعد إدخال حد التعامد نجد:

$$E_n = \sum_i \langle \Psi_i | H_i | \Psi_i \rangle + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum \left\langle \Psi_i \Psi_j \left| \frac{1}{|r_i - r_j|} \right| \Psi_i \Psi_j \right\rangle \quad (\text{II-15})$$

هذه الحلول تمثل القيمة المتوسطة للطاقة لاختيار كفي ل Ψ_i حسب مبدأ التغير.

ملاحظة: مبدأ التغير هو أحسن اختيار Ψ_i والتي تجعل القيمة E أصغر. إذن معادلة شرودنجر (معادلة هارترتي) يصبح

الإلكترون j في الموضع I_j يخضع لكمون الشبكة U_j زائد الكمون الكولومي و الدالة الموجية للنظام.

II-4-2 تقريب هارتري-فوك:

تنص طريقة هارتري-فوك بأن يقع كل إلكترونين في مدار جزئي واحد و تحتل الإلكترونات المدارات الجزئية ذات المستوى الطاقة الأقل و ما تبقى من المدارات غير المشغولة تدعى بالمدارات الافتراضية ويوصف كل مدار جزئي بوصفه جمعا خطيا للمدارات الذرية كما في المعادلة [9]:

$$E_{HOF} = T_0 + (V_H + V_x) \quad (II-16)$$

ومن أجل إيجاد أقل طاقة يجب عد الحركة الإلكترونية المغزلية في الحساب, وذلك بفرض أن الإلكترون في مدار الغزل (X_i) موجود في مجال النوى وبقية المدارات نعدّها ثابتة كما في المعادلة الآتية:

$$\left[H^{core} (1) + \sum_{j=1}^N (J_j (1) - K_j (1)) \right] X_i (1) = \sum_{j=1}^N \epsilon_{ij} X_j (1) \quad (II-17)$$

يمثل القوس الكبير عامل فوك ($f_i (1)$ Fock-Operator) للطاقة الكلية للإلكترون

وتكتب معادلة القيمة الذاتية "معادلة هارتري-فوك" بالشكل الآتي:

$$f_i x_i = \epsilon_i x_i \quad (II-18)$$

قام فوك بحساب تقريب هارترى وذلك بإدخال مبدأ سبين لنظام الإلكترونات بحيث توجد N_i احتمال لوضع N إلكترون موضع N .

$$\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N \quad (II-19)$$

مثلا أول إمكانية هي:

$$\Psi_{1(r_1)} \Psi_{2(r_2)} \Psi_{3(r_3)} \dots \Psi_{N(r_N)} \quad (\text{II-20})$$

ثاني إمكانية:

$$\Psi_{1(r_1)} \Psi_{3(r_3)} \Psi_{2(r_2)} \dots \Psi_{N(r_N)} \quad (\text{II-21})$$

عند تطبيق كل التبادلات نحصل على N_i حد لنفس النوع. دالة الموجة هي مجموع كل الحدود مع الأخذ بعين الاعتبار الإشارتين (+) و (-) لتصبح بشكل محدد يدعى محدد سلاتر.

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_{1(r_1)} & \Psi_{N(r_1)} \\ \Psi_{1(r_2)} & \Psi_{N(r_2)} \\ \vdots & \vdots \\ \Psi_{1(r_N)} & \Psi_{N(r_N)} \end{vmatrix} \quad (\text{II-22})$$

المعامل $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ هو ثابت النظامية.

II-5 نظرية توماس - فيرمي:

في عام 1927 صاغ توماس - فيرمي الطاقة الكلية لغاز الإلكترونات المتجانسة كدالة لكثافة الإلكترونات لغاز

متجانس و ذلك بإجراء عدة تقسيمات عنصرية على منطقة برليون حيث أحر تقسيم إعتبر الكثافة الإلكترونية ثابتة في كل منطقة من المناطق المقسمة إذن تكتب الطاقة الكلية لنظام [10]:

$$E = \int \varepsilon_i [\rho(r)] dr \quad (\text{II-23})$$

نظرية توماس و فيرمي هي تقريب موضعي لكثافة الإلكترونات لا يأخذ بعين الإعتبار إرتباط الإلكترونات في توماس - فيرمي نأخذ الشكل التالي:

$$E_{TF} = \frac{3}{2} \frac{h^2}{2m} (3\pi^2)^{\frac{3}{2}} \int \rho^{\frac{5}{3}} dr + \int v(r) \rho(r) dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r) \rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (\text{II-24})$$

كما أجريت تحسينات لهذه النظرية:

أولا فعل التبادل المقترح من طرف ديراك.

$$E_{TFD} = E_{TF} - C_x \int \rho^{\frac{3}{4}} dr \quad (\text{II-25})$$

ثانيا فعل الارتباط.

$$E_c [\rho] = \frac{0,056 \rho^{\frac{4}{3}}}{0,079 + \rho^{\frac{1}{3}}} \quad (\text{II-26})$$

II-6 نظرية هوهينبارغ:

عمل هذان العالمان على أخذ الطاقة الكلية لنظام الإلكترونات المتفاعلة في الكمون الخارجي (كمون الأنوية) هو

دالة وحيدة لكثافة $\rho(r)$ حيث [10]:

$$E = E_{(\rho)} \quad (\text{II-27})$$

حيث قاما بالبرهان على أن الكثافة التي تعطي الحد الأدنى هي لكثافة الحالة الأساسية التي بالشكل التالي:

$$(\text{II-28})$$

$$E_{(\rho_0)} = \text{Min} E_{(\rho)}$$

حيث يعبر عن دالة الطاقة:

$$E_{(\rho)} = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (\text{II-29})$$

$$= F_{HK}(\rho) + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr \quad (\text{II-30})$$

كمون الطاقة الحركية وكمون التفاعل للإلكترونات على الترتيب . باستخدام تقريب هارترى:

$$F_{HK(\rho)} = \frac{1}{2} \rightarrow \iint 2. \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + G(\rho) \quad (II-31)$$

$G(\rho)$ تمثل الطاقة الحركية للإلكترونات زائد الفرق بين طاقة التفاعل الحقيقية وطاقة تفاعل هارترى.

كما أثبت هوهنبارغ- كوهن أن كثافة الحالة الأساسية هي كثافة الحد الأدنى F_{HK} .

II-7 معادلة كوهن شام:

في سنة 1965 عمل كون-شام على تغيير جملة إلكترونات ضمن كمون حقيقي إلى جملة إفتراضية غير متفاعلة

تتحرك الإلكترونات فيها ضمن كمون كوهن-شام الناشئ عن جسيم وحيد مع البقاء على نفس الكثافة للنظامين للحصول

على طاقة الحالة الأساسية حيث تعطى كثافة احتمال تواجد الشحنة ب[11][12]:

$$\rho_{(r)} = \sum \Psi_i^*(r)\Psi_i(r) \quad (II-32)$$

الطاقة الكلية للإلكترونات $E_{(\rho)}$ و $E_{HK(\rho)}$ طاقة هارترى — فوك تعطى ب:

$$E_e = T + V \quad (II-33)$$

$$E_{HOF} = T_0 + (V_H + V_x) \quad (II-34)$$

حيث T الطاقة الحركية للجسيمات في حالة التفاعل.

V كمون التفاعل إلكترون — إلكترون.

V_H كمون هارترى.

T_0 الطاقة الحركية للإلكترونات الحرة.

V_x كمون التبادل للإلكترونات والذي يعرف كالتالي:

$$V_x = V - V_H \quad E_i = E_i^{(0)} + \lambda^1 E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \lambda^3 E_i^{(3)} + \dots = \sum_{n=0} \lambda^n E_i^{(n)} \quad (\text{II-35})$$

V_c كمون الترابط والمعرف كالتالي:

$$V_c = T - T_0 \quad (\text{II-36})$$

إذن الدالة F_{HK} تصبح:

$$F_{HK} = V + T + T_0 - T \quad (\text{II-37})$$

$$= T_0 + V_x + (V_x + V_c) \quad (\text{II-38})$$

$V_{xc} = V_x + V_c$ هو كمون التبادل — الترابط وبالتالي دالة الطاقة الكلية هي:

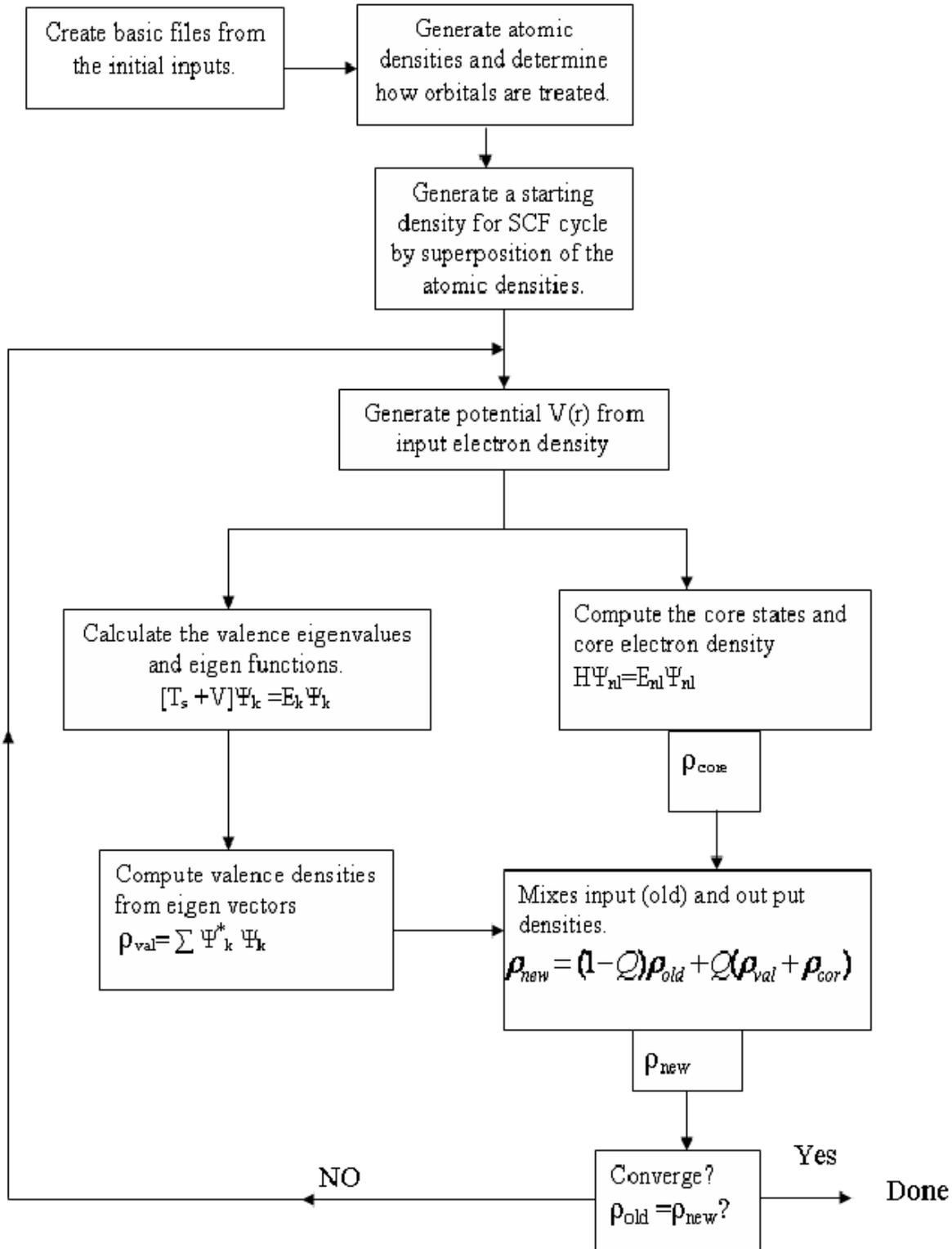
$$E(\rho) = T_0(\rho) + V_H + V_{xc} + V_{ext}(\rho) \quad (\text{II-39})$$

معادلة كون — شام:

$$[T + V_{ei}(r) + V_{xc}(r)] \Phi_i(r) = \varepsilon_i \Phi_i(r) \quad (\text{II-40})$$

مادامت صيغة كون-شام تقودنا إلى كثافة الجملة الحقيقية نفسها فهي دقيقة جدا. لكننا نحتاج إلى تقريبات تخلصنا من كون

تابع طاقة التبادل-إرتباط في معادلة كون-شام غير معرف.



الشكل II-1: يوضح مخطط لنظرية الكثافة التابعية [13].

8-II طاقة التبادل - الترابط:

استعملت العديد من الطرق لتحسين طريقة هارتي — فوك التي تقترح بأن الإلكترونين لهما احتمال الوجود نفسه في الفضاء، وهذا الاقتراح خاطئ لذلك عند استعمال مقدار واسع من عناصر القاعدة سنصل إلى مقدار الطاقة يسمى بحد هارترتي — فوك وهو مقدار الطاقة الأقرب إلى القيمة التجريبية ولا يمكن تجاوزه.

في الواقع أن الإلكترونين في المدار الجزيئي يتحركان بطريقة تحافظ على أكبر مسافة تفصلهما عن بعض و لا ينفصلان (الاقتراب من بعضهما). يدعى هذا التأثير بتأثير الارتباط، وأن فرق الطاقة بين القيمة التجريبية وقيمة الطاقة حد هارترتي فوك هي طاقة الارتباط [14].

$$E_{(correlation)} = E_{exact} + E_{H.F.L} \quad (II-41)$$

9-II تقريب الكثافة المحلية LDA :

هو التقريب الذي يستبدل في ذلك الموضع (الطاقة التبادلية — الترابطية الحقيقية) بأخرى تتضمن غازا إلكترونيا متجانسا يتمتع بالكثافة نفسها (لان الغاز المتجانس هو الجملة الوحيدة التي تحدد فيها الطاقة التبادلية-الترابطية بشكل تام) وتعطي بالعلاقة التالية [15]:

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho(r)) dr \quad (II-42)$$

ويستخدم مبدأ مدار سبين تكتب طاقة التبادل- الترابط :

$$E_{xc}^{LDA}(\rho \uparrow \rho \downarrow) = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)) dr^3 \quad (II-43)$$

مع العلم أن طاقة التبادل-الترابط تقسم إلى قسمين:

$$\epsilon_{xc}(\rho) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho) \quad (II-44)$$

ولحساب كثافة الإلكترونات يتم الجمع على كل المدارات المشغولة أي:

$$\rho(r) = \sum \Psi_r^*(r) \Psi_i(r) \quad (\text{II-45})$$

10-II تقريب التدرج المعمم:

تصحیحات LDA المستخدمة حالياً أخذت بعين الإعتبار تغير كثافة الإلكترونات $\rho(r)$ عبر التدرج $\nabla\rho(r)$ أي أن النتيجة المحصل عليها في تقريب لكثافة الملعبة تعاد ترجمتها كسلسلة لمنشور تايلور في تقريب التدرج المعمم GGA. إذن طاقة التبادل- الترابط تكتب على الشكل [16]:

$$E_{xc}^{GGA} = (\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)) = \int f(\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla\rho \uparrow, \nabla\rho \downarrow) dr^3 \quad (\text{II-46})$$

11-II الكمون الكاذب:

قدمت هذه الطريقة من طرف فرمي في 1934 أثناء دراسة للحالة الذرية الرقيقة، وبعدها بسنوات قام هيلمان بإستخدام الطريقة في حساب مستويات الطاقة للألكانات، وفي سنة 1950 تحديد خواص أنصاف النواقل، إن طريقة الكمون الكاذب تعطي الدالة Ψ_K كمجموع لدوال الموجة للحالات الذرية المشغولة [16].

$$\Psi_k = \Phi_k^v + \sum_c b_c \Phi_k^c \quad (\text{II-47})$$

دالة الموجة Φ يمكن أن تكون متعامدة مع كل الحالات القلبية Φ_k^c .

$$\langle \Phi_k^v | \Psi_k \rangle = 0 \quad (\text{II-48})$$

$$\Rightarrow \Psi_k = \Phi_k^v - \sum_c \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c \quad (\text{II-49})$$

حيث Ψ_k تحقق معادلة شرودنغر

$$H\Psi_k = E_k \Psi_k \quad (\text{II-50})$$

بتعويض نحصل على:

$$H\Phi_k^c - H \sum_c \langle \Phi_k^c | \Phi_k^c \rangle \Phi_k^c = E_k \Psi_k \quad (II-51)$$

أيضا نعرف:

$$H\Phi_k^c = E_k^c \Phi_k^c \quad (II-52)$$

إذن:

$$H\Phi_k^c - E_k^c \sum_c \langle \Phi_k^c | \Phi_k^c \rangle \Phi_k^c = E_k \Psi_k = E_k \left[\Phi_k^c + \sum_{c-} \langle \Phi_k^c | \Phi_k^c \rangle \right] \quad (II-53)$$

$$H\Phi_k^c + \sum_c (E_k - E_k^c) \langle \Phi_k^c | \Phi_k^c \rangle \Phi_k^c = E_k \Phi_k^c \quad (II-54)$$

مع أن:

$$V_R \Phi_k^c = \sum_c (E_k - E_k^c) \langle \Phi_k^c | \Phi_k^c \rangle \Phi_k^c \quad (II-55)$$

إذن تكتب المعادلة بشكل مختصر كالتالي:

$$(H + V_R) \Phi_k^c = E_k \Phi_k^c \quad (II-56)$$

$$\left(\frac{P^2}{2m} + V_e + V_R \right) \Phi_k^c = E_k \Phi_k^c \quad (II-57)$$

$$V_P = V_c + V_R \quad (II-58)$$

V_c : كمون جذب القلب السالب.

V_R : كمون التدافع الموجب.

II-12 نظرية الكثافة التابعة:

تتضمن الطريقة تقريب في الترتيب الإلكتروني للذرات والجزيئات التي شهدت إهتماماً أكثر منذ أواخر الثمانينات القرن الماضي وحتى وقتنا الحاضر. ومن المهم الإطلاع إلى التشابه و الإختلاف بين نظرية الكثافة ال تابعة DFT ونظرية هارترتي فوك، ففي الأخيرة يعبر عن الدالة الموجة متعددة الإلكترونات محدد سلاتر التي تتكون من مجموعة دوال موجية أحادية الإلكترون بعدد N ، وكذلك بالنسبة لنظرية الكثافة الوظيفية DFT التي تستعمل دوال موجية أحادية الإلكترون. إن الفرق هو أن نظرية الكثافة ال تابعة تستعمل كثافة الإلكترون في وصف مميزات النظام بدلا من الدالة الموجية المستعملة في نظرية هارترتي-فوك، وتوصف طاقة النظام الدنيا بوصفها دالة الكثافة $\rho(\mathbf{r})$ كما يأتي [17]:

$$E_{[\rho(r)]} = \sum_{i=1}^N \int \Psi_i(r) \left(-\frac{\nabla^2}{2} \right) \Psi_i(r) dr - \sum_{A=1}^M \int \frac{Z_A}{|r-R_A|} \rho(r) dr + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1-r_2|} dr_1 dr_2 + E_{xc}[\rho(r)] \quad (\text{II-59})$$

حيث:

(الحد الأول) يمثل الطاقة الحركية للإلكترونات.

(الحد الثاني) يمثل تأثيرات التجاذب بين (الإلكترون-نواة)

(الحد الثالث) يمثل طاقة التنافر الإلكترونية.

(الحد الرابع) يمثل الدالة لطاقتي (الارتباط- تبادل) والمعرفة من العالمين كون-شام

$$E_{xc}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc} \rho(r) dr \quad (\text{II-60})$$

$$\Psi_i(r) = \sum_v^k c_{vi} \phi_v \quad (\text{II-61})$$

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(r)|^2 \quad (\text{II-62})$$

قائمة المراجع

- [1] C. Adamo et al, Journal of Molecular Structure, Theochem, 493, (1999), 145.
- [2] H. Chermette , Coordination Chemistry Reviews 178-180 ,(1998), 699.
- [3] Z. AYAT., thèse de magister, université d'Ouargla 2006.
- [4] M. Roger, L. Belkhiri, P. Thuéry, Thérèse. Arliguie, M. Fourmigué, A. Boucekkine, M. Ephritikhi ne Organometallics. 24, (2005), 4941.
- [5] D.R Hartree, Proc. Cambridge philos. Soc . 24, 89(1928).
- [6] F. L. Cran , J. American College of Nutrition, 20, 6, 591 (2001).
- [7] D.R. Hartree, Proc. Cambridge philos . Soc . 24, 89(1928).
- [8] M. Born, and J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 79, 361 (1927).
- [9] V. Fock, Z. Phys. 61, 126(1930), 62, 795(1930) .
- [10] Density Functional Theory . S . Cottenier . August 6 , (2004).
- [11] J.C. Slater , Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [12] Engel E , Voskos H. Phy Rev B, 47: 13164. (1993).
- [13] C.W. Bauschlier and H. Partidge, J. Chem. Phy. 103, 1788(1995).
- [14] M.C. Holthausen and W. Kouh , A Chemist's Guide to Density Functional Theory. Wiley-VCH, Weinheim (Allemagne) (2000).
- [15] John P. Perdew, Kieron Burk , and Mattias Ernzerhof . Generalized gradient approximation made simple. Phy. Rev. Lett, 77(18):3868, oct 1996. doi: 10.1103/phys-Revlett.77.3865.
- [16] Huberti , Thèse de doctorat , Université , de Poitiers , France ,(2006)
- [17] E. Wimmer, "Electronic Structure Methods", Dordrecht, Kluwer (1997).

III الفصل

برنامج WIEN2k

III-1 تعريف المحاكاة:

المحاكاة هي عملية تقليد (محاكاة) لشيء أو ظرف ما حقيقي أو عملية واقعية, وهي تتضمن بصفة عامة بعض الخصائص الأساسية لسلوكيات النظام المادي المجرد المعينة به. تستخدم أيضا في العديد من السياقات المهمة التي تخدم الإنسان حيث تتضمن محاكاة نماذج النظم الطبيعية و الإنسانية لتوسيع المدارات والفهم حول وظائف تلك النظم. [1]

وتعرف أيضا على أنها عملية تقليد لظاهرة حقيقية في وجود مجموعة من المعاملات الحسابية (الرياضية) ضمن برامج الكمبيوتر المتقدمة من أجل الدراسة والتقييم, بحيث تحاول المحاكاة أن تمثل وتقدم الصفات المميزة لسلوك نظام مجرد أو فيزيائي بواسطة سلوك نظام آخر يحاكي الأول. [2]

III-2 تعريف عام لبرنامج المحاكاة WIEN2k:

برنامج المحاكاة WIEN تطور بمعهد كيمياء المواد بجامعة التكنولوجيا ب vienne, تأسس من طرف Schwarz K Blaha P, Sorintin P et Trickey S, وكان أول إصدار له سنة 1990 تطور البرنامج عدة مرات و أجريت له عدة تحسينات وسمي حسب العام الموافق منها WIEN93, WIEN95, WIEN97 سنستعمل برنامج WIEN2k (لسنة 2013) الذي يعمل بواجهة تطبيقية سريعة وصغيرة أخرى تعمل مباشرة على الإنترنت [3].

برنامج WIEN2k يكتب بـ FORTAN90 ويعمل في نظام تشغيل UNIX (LINUX) بحالة أخرى, هو إصدار من نظام تشغيل UNIX متاحة على أجهزة الكمبيوتر الشخصي Pc بمعالجات دقيقة intel. [4]

يتشكل من عدة برامج مستقلة تنفذ هيكل حسابات إلكترونية للأحسام اعتمادا على نظرية الكثافة التابعية.

الكثير من خصائص المواد تحسب بالبرنامج منها :

- ✓ عصابات الطاقة, كثافة الحالة ومساحات فيرمي.
- ✓ كثافة الإلكترون, كثافة السبين ومعامل البنية للأشعة X.

- ✓ الطاقة الكلية، القوى الذرية، هندسات التوازن، الخصائص البنيوية.
- ✓ تدرج الحقل الكهربائي.
- ✓ إستقطاب السبين، تزاوج سبين مدار.
- ✓ طيف إصدار وإمتصاص أشعة X.
- ✓ الخصائص البصرية.

3-III خوارزمية برنامج WIEN2k:

مختلف إستخدامات برنامج WIEN2k موضحة في (الشكل III-1)

المرحلة الأولى من الحساب هو التهيئة التي تتكون في تنفيذ سلسلة من البرامج الإضافية الصغيرة التي تنتج داخل البرامج الرئيسية.

نبدأ في دليل فرعي بحالة أخرى (دراسة مادية) ونعرف البنية بحالة، نقوم بالتنفيذ بإستعمال الأوامر في خط `init lapw`، ونتبع الخطوات التالية :

✓ **NN** : يعدد المسافات بين أقرب الجيران إلى حد معين (يعرف بمعامل المسافة f وعادة ما يعادل 2) يساعد في تحديد قيمة نصف قطر المجال الذري.

✓ **SGROUP** : يحدد الزمرة الفضائية (spacegroup) للبنية، يعرف في الملف `cas.struct`، يجعل من ملف الإخراج الملف `cas.struct-sgroup`.

✓ **SYMMETRY** : برنامج يعدد عمليات التناظر للمجموعة الفضائية للبنية من المعلومات المحتواة في الملف `cas.struct` (نوع الشبكة، موقع الذرة) ويحدد المجموعة المنتظمة لمختلف مواضع الذرات، المصفوفات و عمليات الدوران الموافقة.

✓ **LSTART** : تنتج الكثافة الإلكترونية للذرات الحرة، تحدد الكيفية المدارية المختلفة لحساب بنية العصابة يعني نختار الطريقة 5 (Perdew et Wang92, LSDA, Perdew et al) 13,14, deux GGAs

96) على التوالي. بالإضافة إلى ذلك هذا البرنامج يطلب طاقة الفصل التي تفصل حالات القلب و التكافؤ عادة

تأخذ $6 R_y$ - [5].

✓ KGEN: ينتج شبكة نقاط K في منطقة بريليون الأولى الغير قابلة للإختزال (IBZ) و هي تحدد عدد النقاط K

في جميع أنحاء منطقة بريليون الأولى.

✓ DSTART: تنتج كثافة ابتدائية للدورات SCF لأول تطابق للكثافة الذرية الناتجة عن البرنامج

.LSTART

بداية الحساب تصاحب كذلك كتابة كل المدخلات للدورة SCF, التقدم أيضا معروف حتى تقارب الحل. هذه الدورة يمكن

أن تكون متمسكة بالأوامر في خط `run_lapw`, و تتألف من 5 خطوات في هذا البرنامج هي:

▪ `LAPW0(POTENTIEL)`: هذا البرنامج يقوم بحساب الكمون مثل مجموع كمونات كولومب V_C و

كمونات طاقة التبادل الترابط V_{XC} يستعمل الكثافة الإلكترونية الكلية مثل إدخال المعطيات . `LAPW0` يقسم

فضاء إلى مجال `MT(muffin-tin)` ومنطقة خلائية وحساب كمون التبادل الترابط عدديا على الشبكة .

▪ `LAPW1(BANDES)`: هذا البرنامج يجد الهاملتوني, مصفوفة التشابك والقيمة المميزة والشعاع المميز (هذه

الإنطلاقة تحفظ في الملف `(cas.vector)` بطريقة الإنحراف. هذه الأخيرة تامة أيضا تأخذ أكبر جزء لزم

الحساب.

▪ `LAPW2(RHO)`: نستعمل ملف `(cas.vector)` لحساب طاقة فيرمي, لتوسيع (تمديد) كثافة إلكترون

التكافؤ المنتظمة و كثافة الإلكترون الداخلية لكل فضاء `MT` (تشرح بتوفيقات كروية) في منطقة خلائية (يعبر عنها

بسلسلة فورييه).

▪ `LACOR`: حساب حالة القلب في الجزء الكروي للكمون.

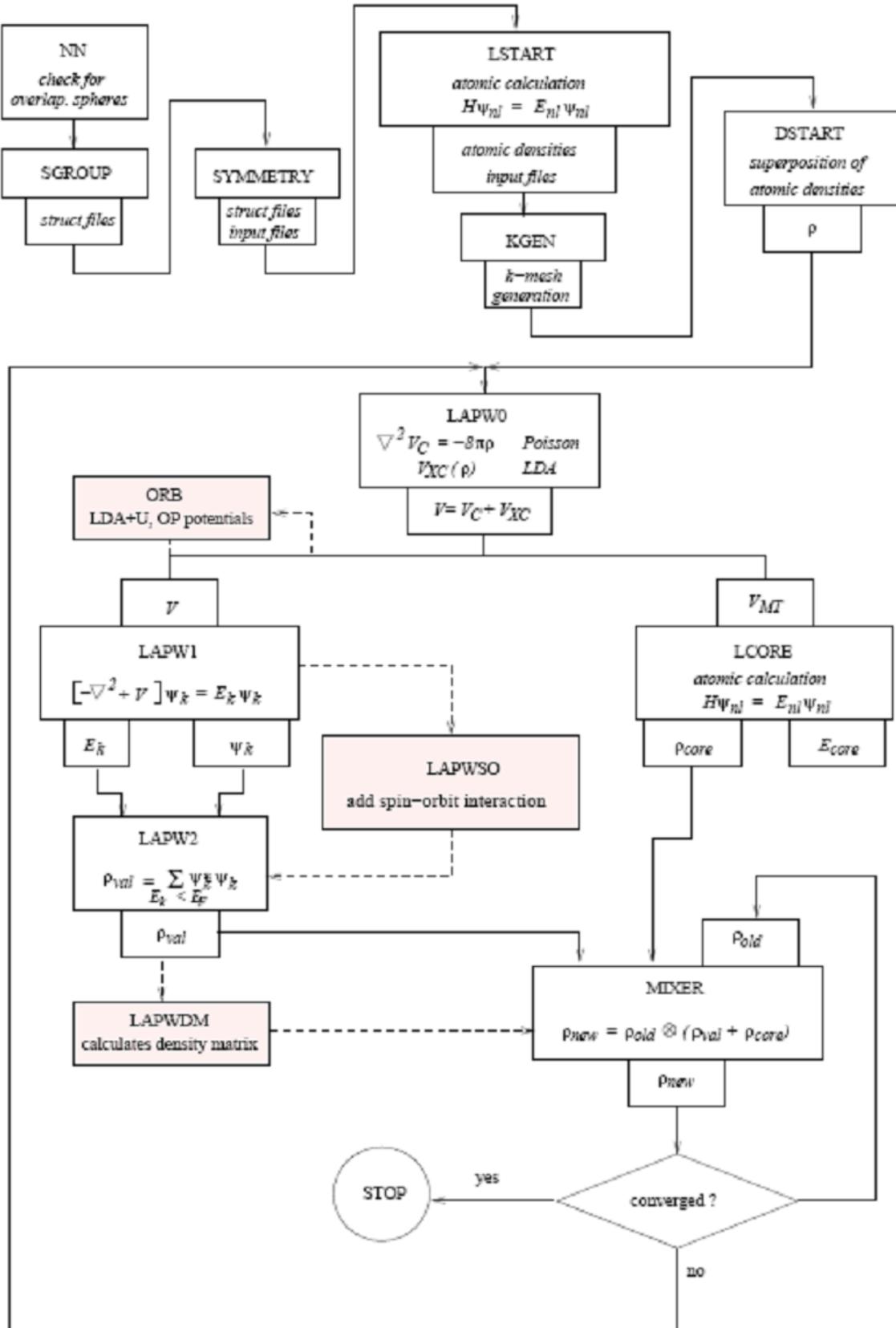
▪ `MIXER`: (الخلاط) يحتوي هذا البرنامج على الكثافات الإلكترونية للقلب و حالات نصف القلب (الشيء

الأساسي في التحميل محصورة داخل مجال الكرة و لكن بعض النسب المؤوية تضاف من أجل النتائج الجديدة

للكثافات الكلية بإستعمال الأوامر التالية, عادة المعالج يعرف جزء صغير فقط يطبق في هذا البرنامج: `LAPW0`

`LAPW1, LAPW2, LACOR, MIXER`, أغلب الأزمنة المطبقة التي تمر في البرنامج

ملف cas.scf ينتج بعد تقارب دورات scf للطاقة الكلية المحسوبة (في نهاية الملف).

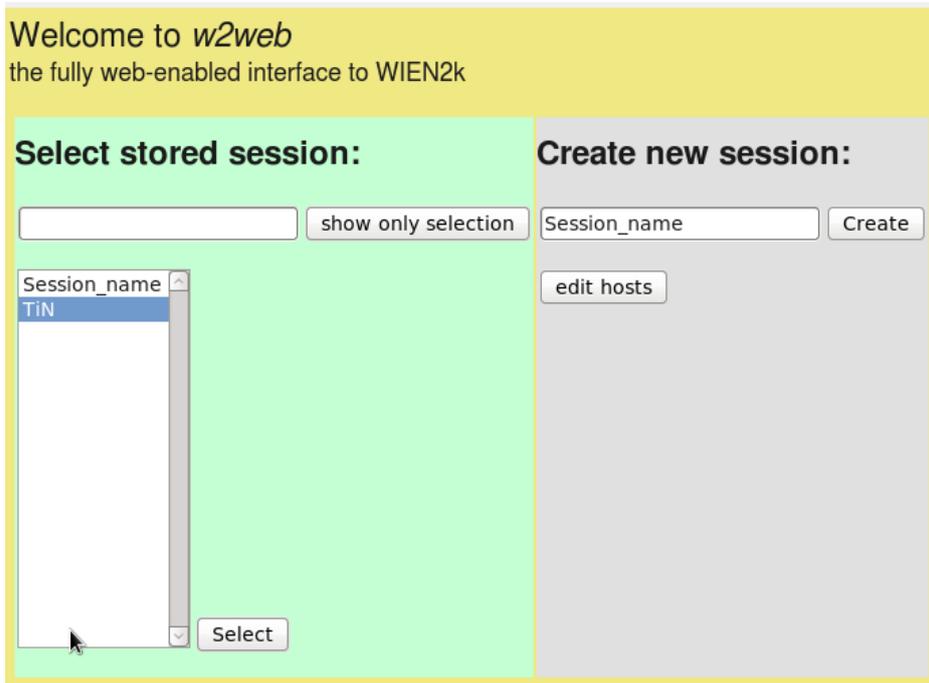


الشكل III-1: مخطط يوضح بنية برنامج Wien2k [3].

III-4 خطوات الحساب:

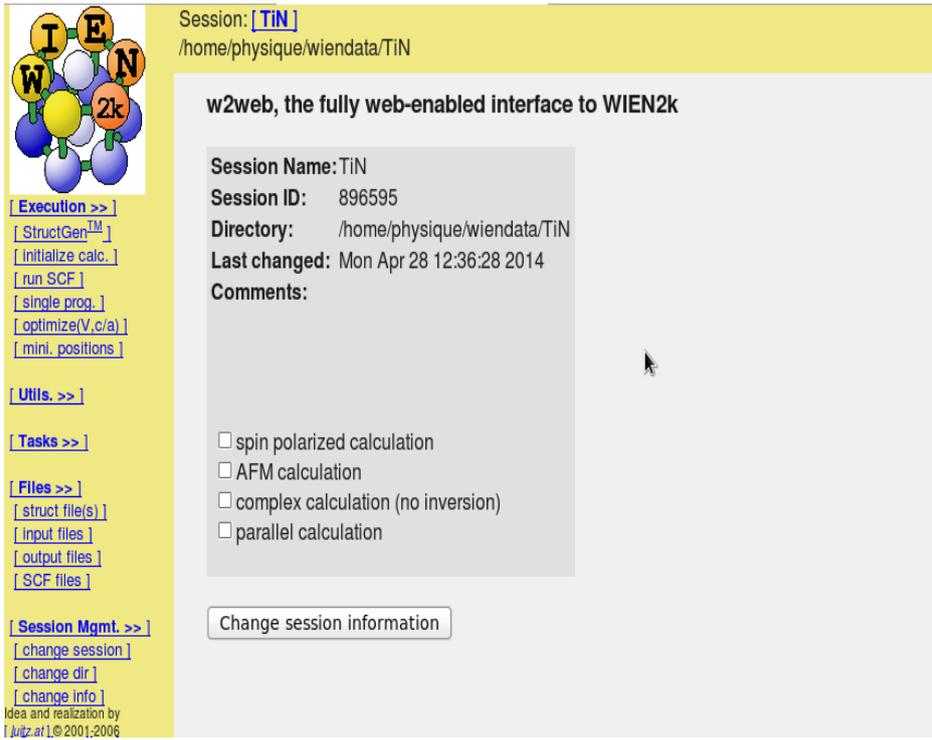
III-4-1 إنشاء ملحق لـ TiN :

نشئ جولة في هذه الحالة تحت اسم TiN (شكل III-2)



الشكل III-2: إنشاء جولة لـ TiN

بعد ذلك نقوم بإنشاء ملف آخر فارغ يسمى "TiN.struct" شكل III-3



Session: [\[TiN\]](#)
/home/physique/wiendata/TiN

w2web, the fully web-enabled interface to WIEN2k

Session Name: TiN
Session ID: 896595
Directory: /home/physique/wiendata/TiN
Last changed: Mon Apr 28 12:36:28 2014
Comments:

spin polarized calculation
 AFM calculation
 complex calculation (no inversion)
 parallel calculation

[Change session information](#)

[\[Execution >>\]](#)
[\[StructGen™\]](#)
[\[initialize calc.\]](#)
[\[run SCF\]](#)
[\[single prog.\]](#)
[\[optimize\(V,c/a\)\]](#)
[\[mini_positions\]](#)

[\[Utils. >>\]](#)

[\[Tasks >>\]](#)

[\[Files >>\]](#)
[\[struct file\(s\)\]](#)
[\[input files\]](#)
[\[output files\]](#)
[\[SCF files\]](#)

[\[Session Mgmt. >>\]](#)
[\[change session\]](#)
[\[change dir\]](#)
[\[change info\]](#)

Idea and realization by
J.Jiz ar 1 © 2001-2006

الشكل III-3: ملف فارغ "TiN. struct"

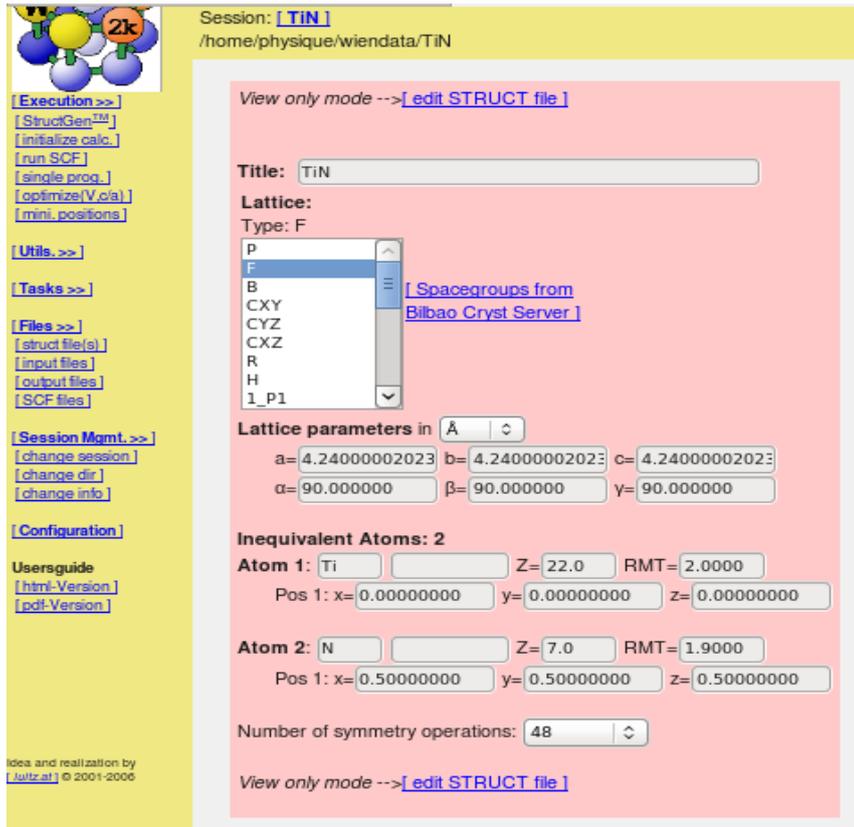
نختار: "Execution  StructGen"

نتحصل على الواجهة الموضحة في الشكل III-4 ونقوم بإدخال المعطيات التالية:

العنوان TiN, نوع الخلية مكعب ممرکز الأوجه cfc, ثابت الخلية المكعبة $a=4,24\text{\AA}$, الزوايا قائمة $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, العدد الذري بالنسبة ل Ti ($Z=22$), نصف القطر الذري RMT=2 Bohr, أما بالنسبة ل N ($Z=7$), نصف القطر الذري RMT=1,9 Bohr, مواضع الذرات ضمن وحدة الخلية بالنسبة ل Ti (0,0,0) و بالنسبة ل N (0,5,0,5).

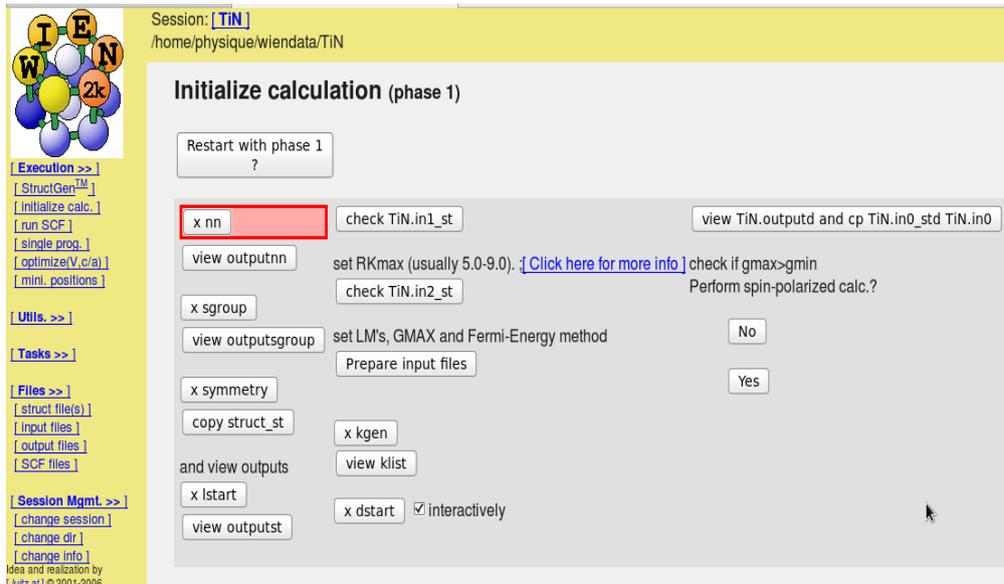
عند الضغط على زر save structure نحصل آليا على ملف TiN. struct. الملف الأساسي لهذا البرنامج موضح في

الشكل III-4:



الشكل III-4: نافذة يوضح المعطيات البنوية لـ TiN

III-4-2 تهيئة الحساب : بعد إنشاء الملف الأساسي "TiN.struct" تتبع الخطوات التالية :



الشكل III-5: نافذة خطوات الحساب في برنامج Wien2k

خطوات الحساب تبدأ ب x nn وتنتهي ب x dstart ومبينة في الخوارزمية. نلاحظ بعض التفاصيل الأخرى في الخطوات التالية:

❖ عند x symmetry نختار No.

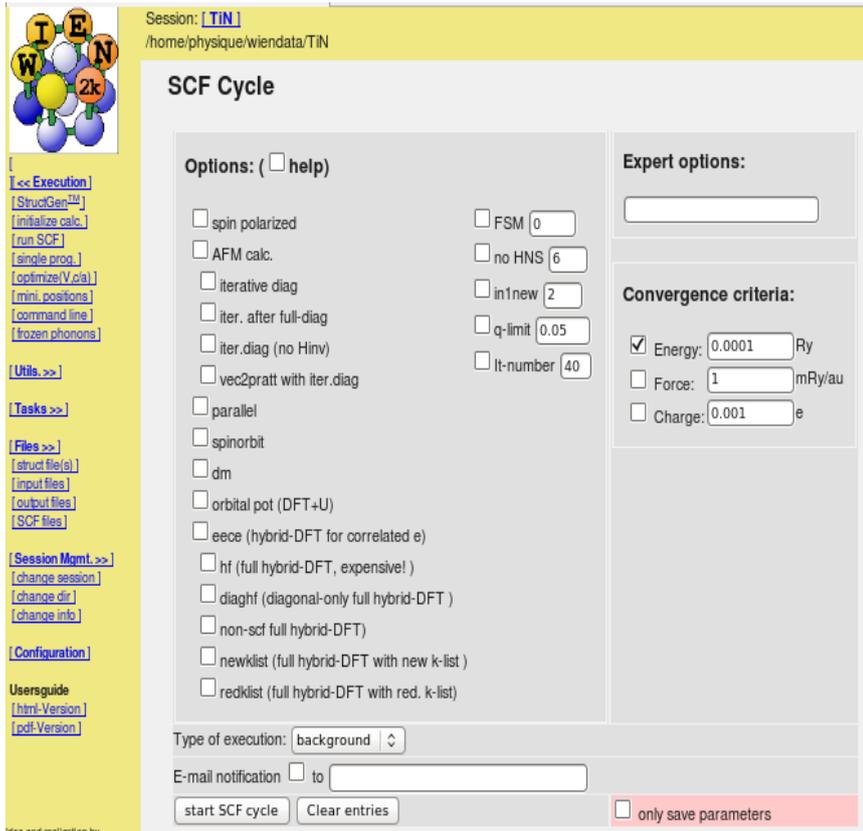
❖ x lstart نختار طريقة LSDA.

❖ x kgen نختار عدد النقاط $K=500$.

❖ Wien TiN. outputd نختار No من أجل حساب إستقطاب -سبين.

III-4-3 حساب scf: بعد التهيئة نختار "continue with run scf" نتحصل على دورات scf كما في

الشكل III-6 بحيث تأخذ دقة حساب الطاقة $0,0001$ Ry. لبداية تطبيق دورات scf نضغط على start scf sycle.

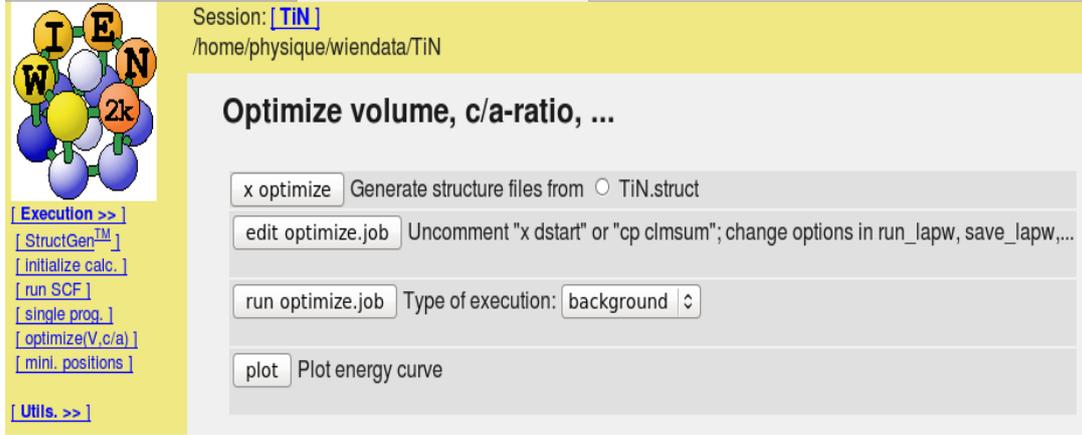


الشكل III-6: نافذة "SCF cycle" في Wien2k

لا نغير أي شيء في النافذة.

III-4-4 تهيئة حجم وحدة الخلية: نقوم بتهيئة حجم الخلية بتغيير في حجم الضغط بإستعمال نسب مئوية في نافذة

xoptimize (2,0,-5,-10) مثلا, و نتبع الخطوات الموالية في الأخير نضغط على plot.



الشكل III-7: نافذة حجم وحدة الخلية في برنامج Wien2k

بعد التهيئة نتحصل على النتائج التالية :

- منحني الطاقة بدلالة الحجم ($V=a^3$).
- ملف مورناغن يوضح مختلف المعاملات.

وهي قيمة معاملات الخلية في وضع التوازن a_0 ومتوسط الإنضغاطية (B) لتقييم الحد الأدنى للطاقة. بإستخدام معادلة مورناغن التالية:

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B_0'} V \left[\frac{(V_0/V) B_0'}{B_0' - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B_0' - 1} \quad \text{(III-1) [4]}$$

وهي تتعلق بأربعة من المعاملات:

E_0 : الطاقة عند التوازن.

V_0 : يمثل حجم الخلية عند التوازن.

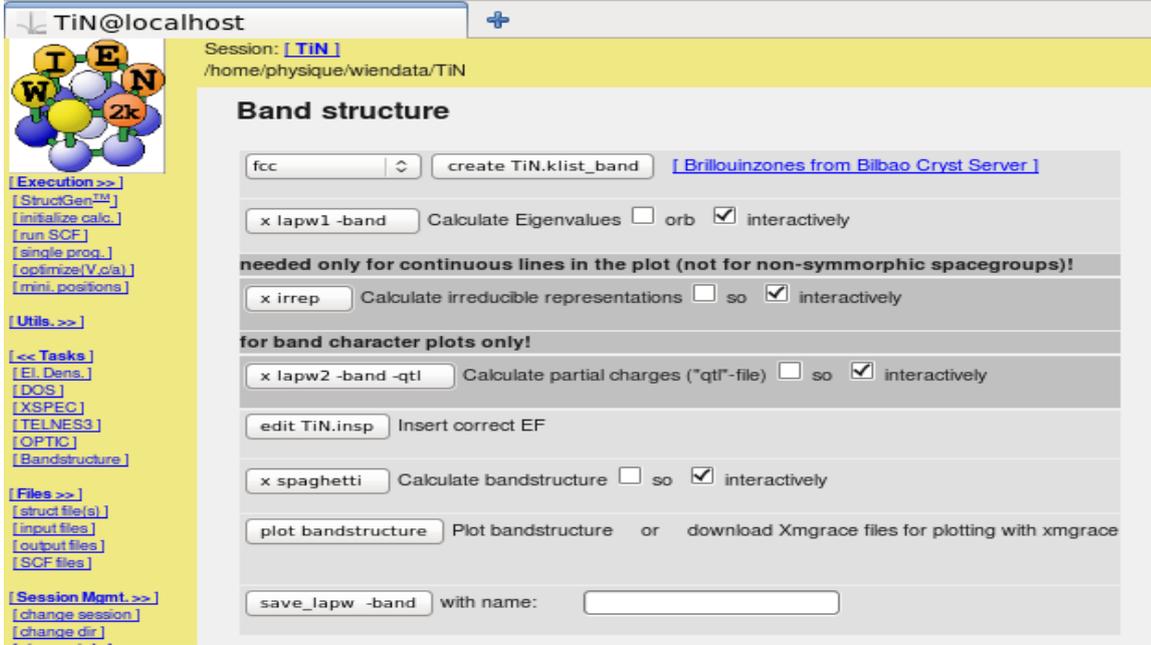
B_0 : يمثل متوسط الإنضغاطية عند التوازن.

B_0' : مشتق متوسط الإنضغاطية بالنسبة للضغط.

III-4-5 تمثيل عصابات الطاقة: تمثل عصابات الطاقة بالقيام بالضغط على Tasks, نقوم بإختيار band

structure ثم ننقر على الأزرار بالترتيب عند الوصول إلى TiN. Edit. ندرج طاقة فيرمي في ملف TiN.insp نكمل

الخطوات كما هو موضح في الشكل الموالي نتحصل على مخطط لعصابات الطاقة.

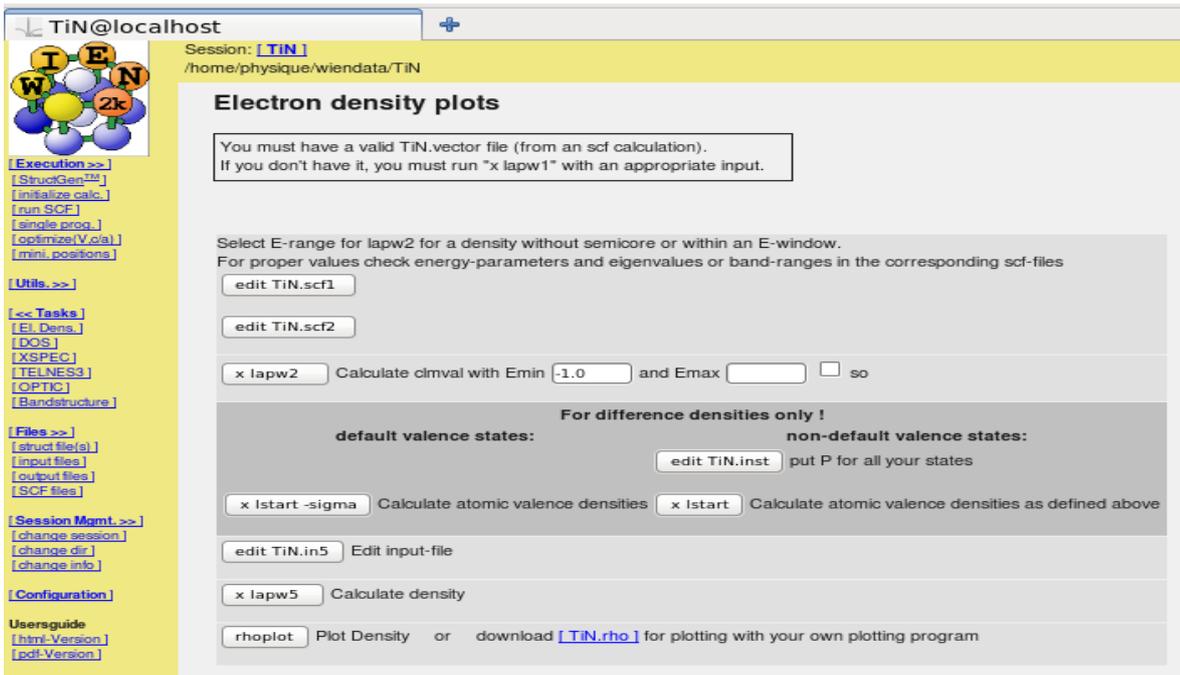


الشكل III-8: نافذة خطوات تمثيل عصابات الطاقة في برنامج Wien2k

III-4-6 تمثيل كثافة الشحنة الإلكترونية: نختار Electron density plots من Tasks ضمن القائمة

ونضغط على الأزرار واحدة تلوى الأخرى بالترتيب, عند الوصول إلى edit TiN ندخل المصفوفة المناسبة للمستوي

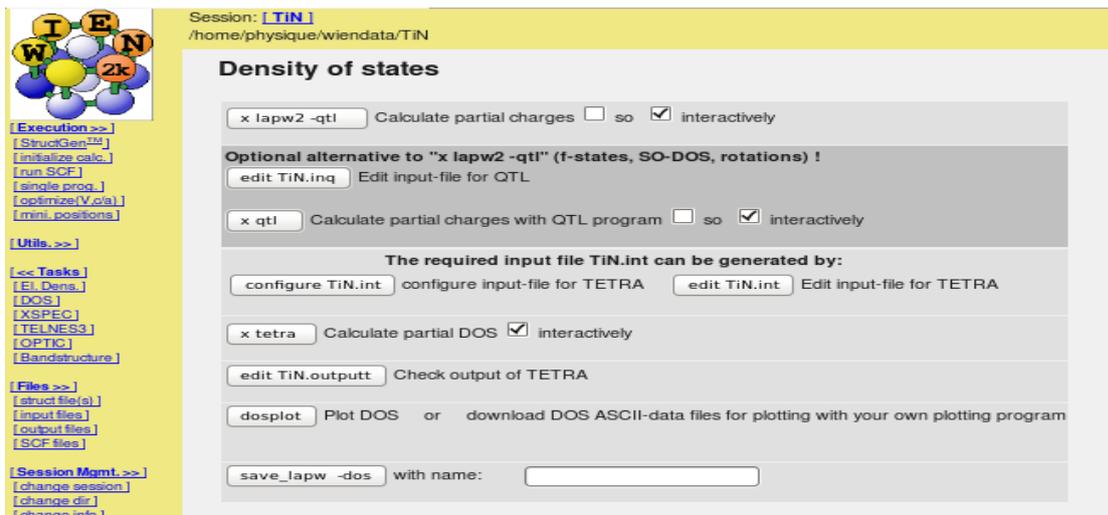
المختار تتبع الخطوات وفي الأخير نتحصل على مخطط كثافة الشحنة .



الشكل III-9: نافذة توضح خطوات تمثيل كثافة الشحنة في برنامج Wien2k

III-4-7 تمثيل كثافة الحالة: نرشد Density of state من Dos إنطلاقاً من قائمة Tasks نقوم بتتبع

الخطوات الموضحة في الشكل نتحصل على مخطط كثافة الحالة في الأخير.



الشكل III-10: نافذة توضح خطوات تمثيل كثافة الحالة في برنامج Wien2k

قائمة المراجع

[1] إسماعيل، الموسوعة العربية لمصطلحات التربية و تكنولوجيا التعليم، الرياض (2001).

[2] الصوفي، معجم التقنيات التربوية عمان (1997).

[3] P. Blaha, K. Schwarz, and J. Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna, (1997).

[4] Z. AYAT., Calcul des propriétés électroniques de quelques dihydrides de terres rares déterminées par le code WIEN2k . Thèse de magister, université d'Ouargla 2006.

[5] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, Wien2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Techn. Universität, Vienna, Austria, 2001, ISBN 3-9501031-1-2.

[6] Z. Aboub; Etude ab-initio de propriétés structurales et électronique de système (Sr, La) (Ti, Ni) O₃, thèse de magister; Université d' Ouargla 2012.

الفصل IV

النتائج ومناقشتها

في ظل التطورات الحديثة في فيزياء المواد المكثفة الكثير من الجهود بدلت لفهم أفضل لسلوك المواد. فهم فيزياء المواد يتطلب المعرفة الأساسية للخصائص البنيوية والإلكترونية لها. المحاكاة تلعب دورا هاما في تحديد هذه الخصائص. هذا الأخير يقلل من نفقات تجريبية باهضة الثمن. حيث لا يمكن الوصول إليها بل وخطيرة في المختبرات، ندجمة الظواهر التي يصعب أو يستحيل تحقيقها تجريبيا فيما بين النموذج والمحاكاة. [1][2][3]

نركز في دراستنا على البحث عن الخصائص البنيوية و الإلكترونية لمركب TiN في حين هذه المعرفة تؤدي إلى فهم الخصائص الأساسية للمادة الصلبة. في الواقع كل الخصائص الفيزيائية ترتبط مباشرة بالخصائص الإلكترونية، وهذه الأخيرة ترتبط إرتباطا وثيقا بالخصائص البنيوية. [4].

والهدف من هذا العمل هو دراسة الخصائص الفيزيائية، و تحديد الخصائص البنيوية والإلكترونية.

في هذه المذكرة تم إجراء العمليات الحسابية بإستعمال برنامج $WIEN2k$ الذي يستخدم نظرية الكثافة التابعة (DFT) [4].

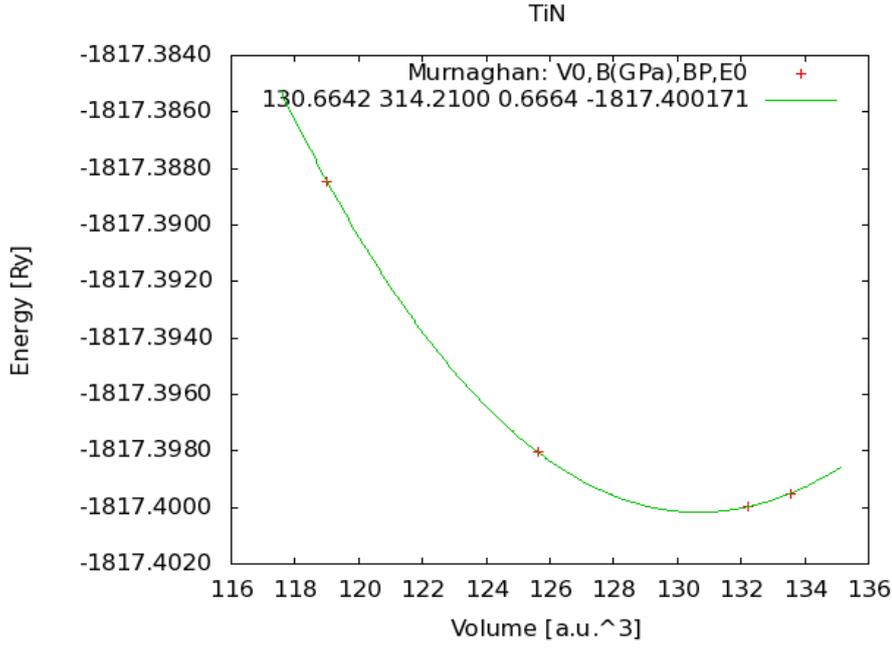
1-IV الخصائص البنيوية:

كما وضحنا سابقا في برنامج $WIEN2K$ نبدأ بتكوين ملف البنية ($struct$) وكتابة كل المعطيات الجوهرية للعناصر التي تتألف منها الخلية العنصرية للمادة مع المعطيات البنيوية (نصف القطر الذري، الزمرة الفضائية...).

بعد تعريف البنية نذهب الى الحساب و نختار افضل قيمة ل $R_{mt} * K_{max}$ و k_{point} منها نقوم بتمثيل منحني الطاقة بدلالة الحجم وتحديد الخصائص البنيوية منه .

1-1-IV خطوات الحساب:

أول خطوة نقوم بالبحث عن حالة الإستقرار للمركب TiN ونغير في قيمة a ، نصل إلى هذه حالة بعد تمثيل عدة منحنيات للطاقة بدلالة الحجم المخطط الموالي يوضح المخطط المناسب:



الشكل 1-IV: منحنى يمثل تغيرات الطاقة بدلالة الحجم

وتأخذ قيمته $a=4,2626 \text{ \AA}$

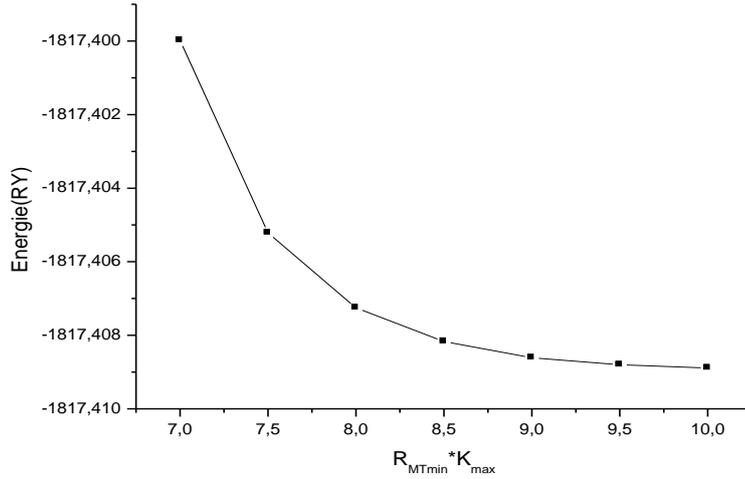
2-1-IV إختيار أفضل قيمة لـ $R_{mt_{min}} * K_{max}$:

سنقوم بتمثيل المنحنى الطاقة بدلالة $R_{mt_{min}} * K_{max}$ (بحيث $R_{mt_{min}}$ يعرف على انه الحد الأدنى لنصف

قطر الكرة, K_{max} شعاع الموجة الأعضمي في الفضاء المعكوس).

نغير في قيمة $R_{mt_{min}} * k_{max}$ من 7 الى 10 ونثبت في قيم $\text{nombre de } k \text{ p\^ont}$ وتأخذ قيمته 500 و النتائج

المحصل عليها ممثلة في المنحنى الموالي:



الشكل 2-IV: منحنى يمثل تغيرات الطاقة بدلالة R_{mt}*K_{max}

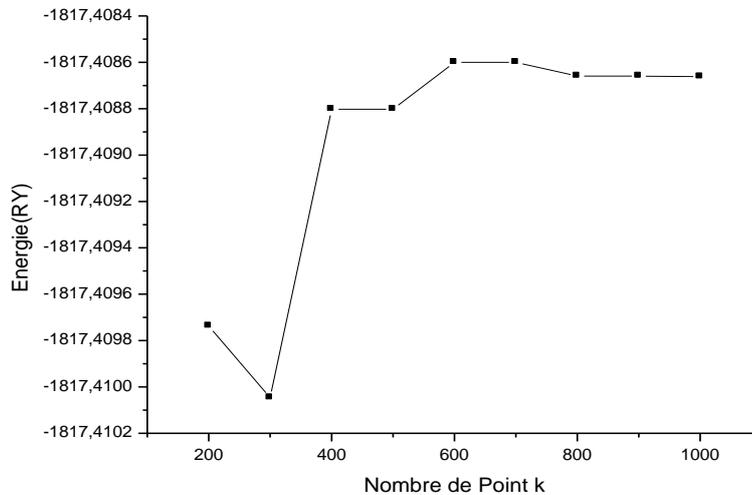
نجد أن قيمة الحد الأدنى من مجموع الطاقات التي تكون فيها الطاقة أكثر إستقرار مناسبة للعدد 9,5 إذن نختار هذه القيمة.

3-1-IV إختيار أفضل قيمة لـ nombre de k point :

نثبت في قيمة R_{mt_{min}}*K_{max} و نأخذ القيمة 9,5 , ونغير في قيمة nombre de k point من 200

إلى 1000 بحيث يجب أن يكون عدد النقاط في منطقة بريلوان الأولى (في الفضاء المعاكس) للحصول على دقة جيدة وتقليل

وقت الحساب [5]. والنتائج المحصل عليها ممثلة في المنحنى الموالي :



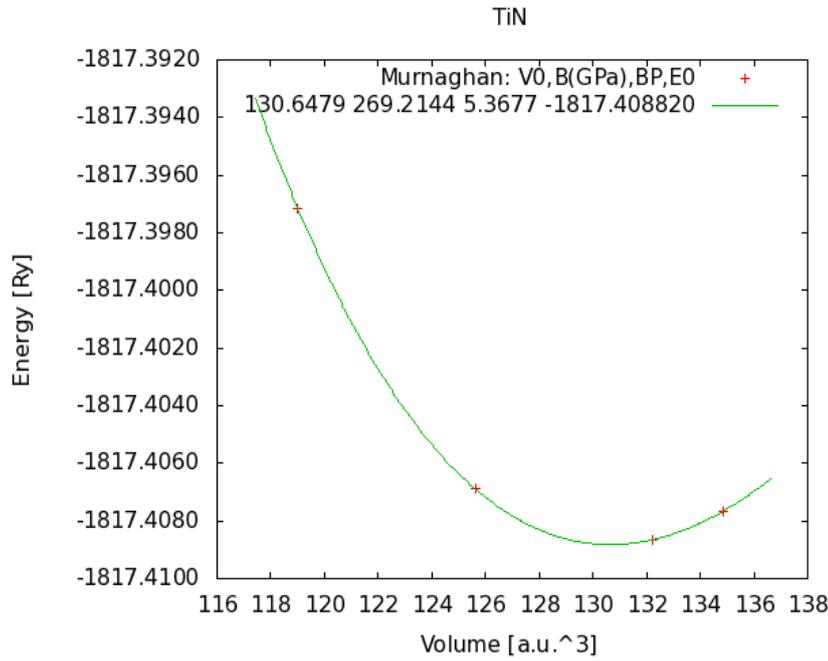
الشكل 3-IV: منحنى يمثل تغيرات الطاقة بدلالة nombre de k point

نجد أن قيمة الحد الأدنى من مجموع الطاقات التي هي أكثر إستقرار مناسبة لعدد 800 إذن نختار هذه القيمة .

4-1-IV تحديد أفضل قيمة للحجم:

(بحيث $V=a^3$) بعد اختيار القيمة $k = 800$ وقيمة $\text{Rmt}_{\min} * K_{\max} = 9,5$ نقوم بتمثيل

منحنى تغيرات الطاقة بدلالة الحجم.



الشكل IV-4: منحنى يمثل تغيرات الطاقة بدلالة الحجم (9.5,800)

بعد تمثيل المنحنى نتحصل على قيمة الحجم:

$$V=130,6479 [a.u.^3]$$

بحيث:

$$1au=1 bohr=0,529117\text{\AA} / a_0^3 (bohr)=V_0 * 4 \Rightarrow a_0 (\text{\AA}) = (V_0 * 4)^{1/3} * 0,529117 [6]$$

إذن قيمة ثابت الخلية:

$$a_0=8,0548 bohr = 4,2624\text{\AA}$$

وقيمة الطاقة عند التوازن:

$$E_0 = -1817,408820 \text{ Ry}$$

IV-1-5 مناقشة النتائج:

الجدول IV-1: يمثل القيم المحسوبة و قيم لدراسات سابقة لثابت الخلية a_0 , معامل الإنضغاطية B_0 , ومشتق معامل الإنضغاطية B' .

القيم المحسوبة	قيم لدراسات سابقة	
$*4,2624 \text{ \AA}$	$^a 4,255 \text{ \AA} . 4,260 \text{ \AA}^b$	a_0
$*269,2144 \text{ (GPa)}$	$^a 282 \text{ (GPa)}$	B_0
$*5,3677$	$^a 4,89$	B'

a: المرجع [7] , b: المرجع [8] * : نتائجننا

نلاحظ أن القيم المتحصل عليها قريبة من القيم التجريبية و الدراسات السابقة مع إختلاف صغير يعود سببه لتقريبات نظرية الكثافة التابعة.

IV-2 الخصائص الإلكترونية:

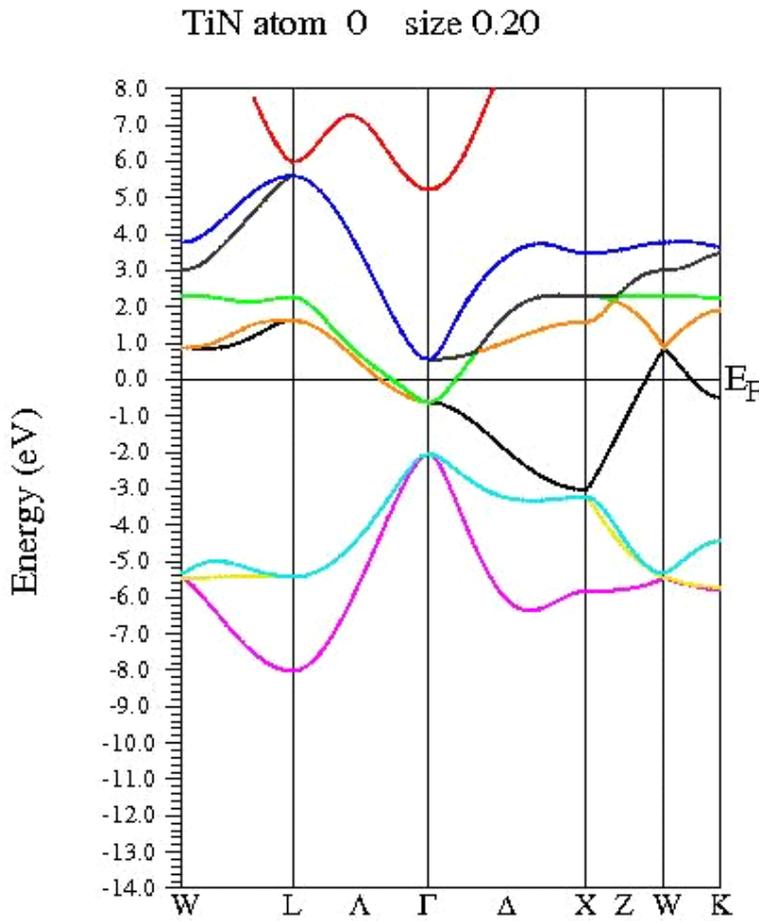
تكمن أهمية الخصائص الإلكترونية للمادة في تحليل وفهم طبيعة الروابط بين مختلف العناصر التي تدخل في تركيب

هذه المادة، وبالتالي في مختلف الظواهر التي تلعب دورا مهما في تعريف الخصائص الفيزيائية وتحتوي هذه الأخيرة عصابات

الطاقة كثافة الحالة وكثافة الشحنة الإلكترونية.

1-2-IV عصابات الطاقة:

تحدد الطاقات الممكنة للإلكترون بدلالة شعاع الموجة إنطلاقاً من طاقة فيرمي المتحصل عليها من حساب SCF (بعد حدوث التقارب بين التكرارات المتوالية في الحلقة SCF نتحصل على الطاقة الكلية وطاقة فيرمي) بحيث:
 $E_F = 0.9058349091 \text{ Ry}$ هذه الطاقات ممثلة في الفضاء العكسي (في منطقة بريلوان الأولى).



الشكل IV-5: يوضح عصابات الطاقة لمركب TiN

نلاحظ أن عصابات الطاقة المتحصل عليها متطابقة (عصابة التكافؤ و عصابة التوصيل) إبتداءاً من الطاقة الدنيا نحو الطاقة الأعلى, نستنتج من ذلك أن المركب TiN عبارة عن معدن لأن عصابات الطاقة لا تحتوي على عصابات ممنوعة (Gap=0).

تمثل النقاط (Z.K.X.W...) نقاط خاصة للتناظر في منطقة بريلوان الأولى.

Γ : يمثل المركز

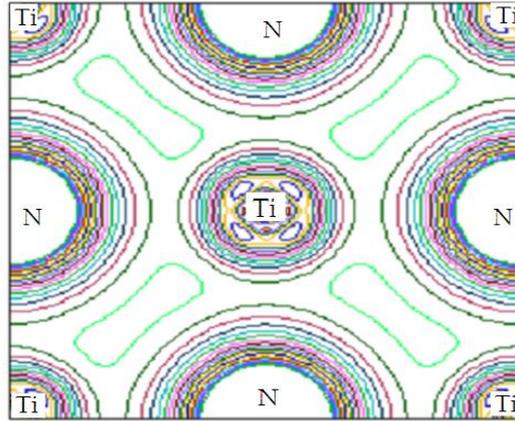
تمثل الخطوط داخل العصابة مسارات للإلكترونات ، بحيث تمثل المسارات تحت مستوى فيرمي (عصابة التكافؤ) الإلكترونات في حالة إستقرار أما فوق مستوى فيرمي (عصابة التوصيل) فتمثل الحالات الممكنة للإلكترونات (إحتمال وجود الإلكترون).

بالمقارنة بالنتائج السابقة لاحظنا أن نتائجنا متطابقة مع نتائج [9].

2-2-IV كثافة الشحنة الإلكترونية:

هي الكثافة التي من خلالها يمكن معرفة طبيعة الروابط بحيث نأخذ المستوي الذي يمثل الذرة $(0,0,0)$ بالنسبة لTi

و $(1/2,1/2,1/2)$ بالنسبة N والمحدد بالشعاع $(0,0,1)$.



الشكل IV-6: يوضح كثافة الشحنة الإلكترونية لمركب TiN في المستوي $(0,0,1)$.

من خلال الشكل يتبين أن الروابط عبارة عن روابط معدنية.

3-2-IV كثافة الحالات DOS:

هو مقدار فيزيائي يؤدي إلى فهم الحالات الإلكترونية في المادة و تأثيرها على الخصائص الفيزيائية. أكبر جزء من خصائص النقل الإلكتروني مبني على أساس معرفة كثافة الحالات و هي تسمح لنا كذلك بمعرفة طبيعة الروابط الكيميائية في المادة و إنتقالات الشحنة بين المدارات .

✚ في المجال $[-8, -2]$ (قبل مستوى فيرمي) بالنسبة لمنحن الكثافة الكلي DOS total لمركب TiN نلاحظ أن الحزمة عريضة وبالتالي احتمال وجود الإلكترونات و احتمالها يؤدي إلى احتمال وجود روابط أكثر تدل على إستقرار المركب .

✚ في المجال $[-2, 0]$ كثافة الحالات ضعيفة جدا و هذا يدل على نسبة وجود الإلكترونات ضعيفة وبالتالي ضعف تشكل روابط.

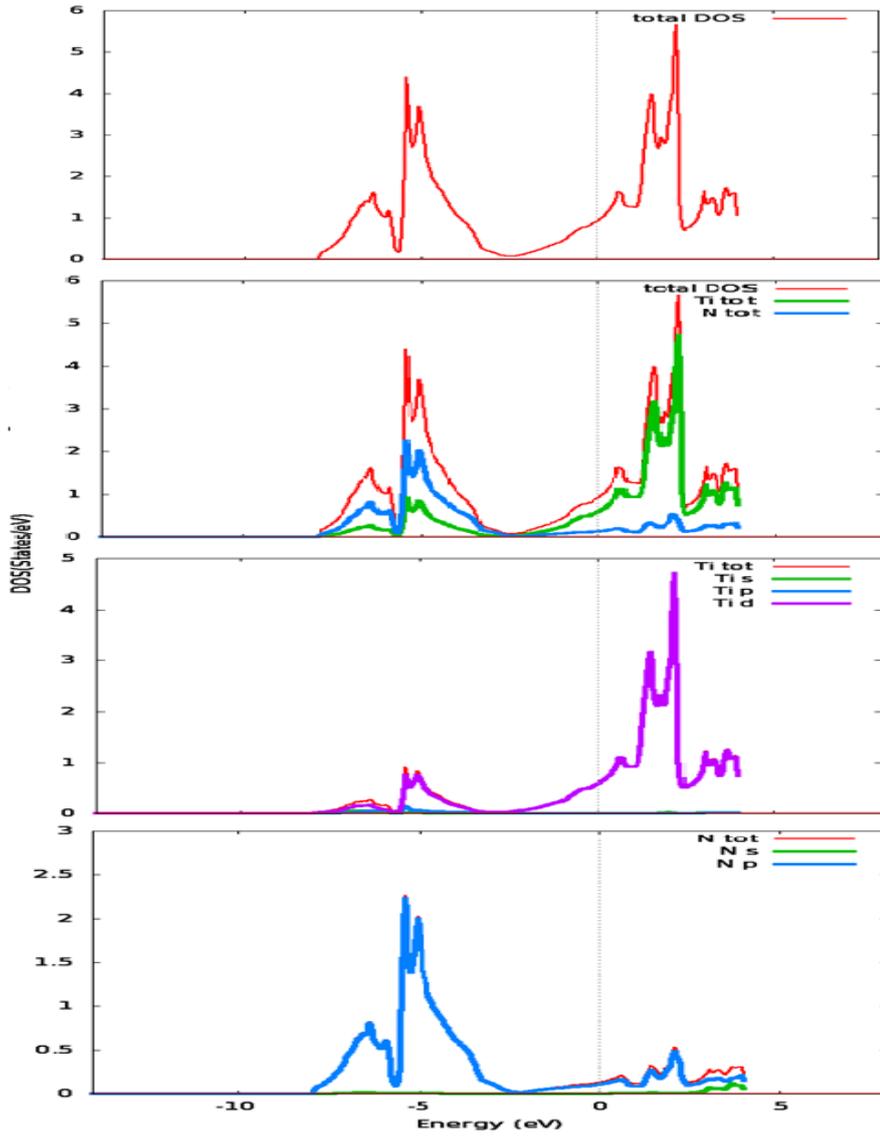
✚ في المجال $[0, 4]$ (بعد مستوى فيرمي) الحزمة عريضة احتمال وجود إلكترونات.

✚ بالنسبة لكثافة الحالة لذرة Ti (التيتانيوم) نلاحظ في المجال $[-8, -2]$ (قبل مستوى فيرمي) الحزمة ضعيفة إذن تشكل الروابط ضعيف.

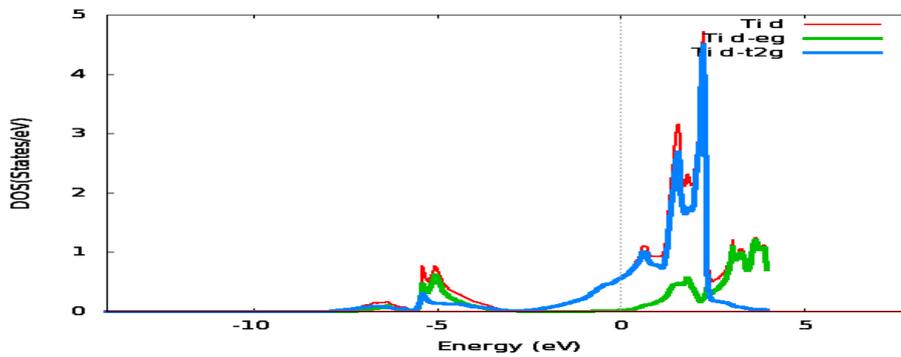
✚ في المجال $[4, 0]$ الحزمة عريضة (بعد مستوى فيرمي) احتمال وجود إلكترونات نستنتج من ذلك أن ذرة التيتانيوم تشارك في الناقلية.

✚ بالنسبة لكثافة الحالة لذرة N (النتريد) في المجال $[-8, -2]$ الحزمة عريضة احتمال (قبل مستوى فيرمي) وجود إلكترونات إذن تشكل روابط نستنتج من ذلك أن ذرة النتريد تشارك في التكافؤ (حالة الإستقرار).
✚ في المجال $[0, 4]$ (بعد مستوى فيرمي) الحزمة ضعيفة.

النتائج المتحصل عليها قريبة من النتائج السابقة في [9] .



الشكل IV-7: يوضح كثافة الحالات DOS الكلية لمركب TiN والجزئية لذرتي Ti و N.



الشكل IV-8: يوضح كثافة الحالات الجزئية لذرة Ti في الحالات d-eg , d-t2g في مركب TiN

قائمة المراجع

- [1] O. K. Andersen, Phys. Rev. B **12**, 3060 (1975).
- [2] K. Schwarz and P. Blaha, Lecture notes chemistry, **67**, 139 (1996).
- [3] S. H. Wei, H. Krakauer, and M. Weinert, Phys. Rev. B **32**, 7792 (1985).
- [4] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2K, an augmented plane-wave + local orbitals program for calculating crystal properties (Karlheinz Schwarz, Techn. Universitat Vienna, Austria), ISBN 3-9501031-1-2. (2001).
- [5] A. Ouahab, Thèse de Doctorat, Université Elhadj Lakhdar Batna, Algérie, 2006.
- [6] Z. AYAT., Calcul des propriétés électroniques de quelques dihydrides de terres rares déterminées par le code WIEN2k . thèse de magister, université d'Ouargla 2006
- [7] Bo Zhu, Yan-Hong Li, Jun Zhu ,Yan-Jun Hao,Gang Xiang,Bai-Ru Yu,Wei Li ;Phase transition and elastic properties of TiN under from first-principles calculations ;Computation Materials Science 86 200-205 (2014).
- [8] K.Y.Chen , M. Bielawski. Surf. Coat. Technol. 203 598-601 (2008).
- [9] Ritu Joshi,K.C.Bhamu,alpa dashora,B.L.Ahuja*. High energy Compton scattering study of TiC and TiN.Applied.and Isotopes 69 756-761 (2011).

الخلاصة العامة

المحاكاة العددية أداة جد مهمة في دراسة خصائص المادة، هناك العديد من البرامج المستخدمة في المحاكاة وكل برنامج يتميز بإيجابيات مختلفة في الإستعمال عن الآخر.

نريد التيتانيوم TiN (المركب المدروس) لديه العديد من التطبيقات في مجال الفيزياء الصلبة لأنه يمتلك خصائص مهمة صناعيا و الهدف من هذه الدراسة تحديد الخصائص البنيوية و الإلكترونية لـ TiN.

في هذا العمل إستخدمنا برنامج WIEN2k الذي يعتمد أساسا على نظرية الكثافة التابعية (DFT) و تقريبات الكثافة المحلية و تقريب التدرج المعمم. قمنا بحساب الخصائص البنيوية لـ TiN التي تعتبر كخطوة أولية لحساب مختلف الخصائص الأخرى (الإلكترونية ... الضوئية) لأن هذه الأخيرة لا يمكن أن تحسب إلا في حالة التوازن أو الحالات المستقرة للمادة المدروسة.

توصلنا إلى الهدف وذلك بتحديد مختلف الثوابت البلورية (الخصائص البنيوية) وكذلك عصابات الطاقة، كثافة الشحنة الإلكترونية

و كثافات الحالة (الخصائص الإلكترونية).

نتائجنا المتحصل المتعلقة بالخصائص البنيوية في حالة التوازن متوافقة مع النتائج التجريبية الأخرى مع إختلاف صغير .

أما بالنسبة للخصائص الإلكترونية فالنتائج كانت متوافقة مع النتائج التجريبية الأخرى .

تعلمنا كيفية إستخدام برنامج WIEN2k بطريقة بسيطة، تحصلنا على معلومات من جانب واسع لفيزياء المواد.

ملخص

للبنية الإلكترونية لتتريد التيتانيوم TiN أهمية أساسية وتكنولوجية بالغة. بإستعمال برنامج المحاكاة WIEN2k قمنا بحسابات معتمدة على المبادئ الأولية ab- initio للخصائص الإلكترونية لـ TiN، و بإستعمال نظرية الكثافة التابعية (DFT) في تقريب الكثافة المحلية LDA وتقريب التدرج المعمم GGA قمنا بتحديد الثوابت البلورية، معاملات الإنضغاطية، كثافة الحالات، كثافة الشحنة الإلكترونية وبنية عصابات الطاقة. النتائج المتحصل عليها كانت متوافقة مع النتائج التجريبية الأخرى.

الكلمات المفتاحية: TiN، WIEN2k، حسابات بالمبادئ الأولية ab- initio، نظرية الكثافة التابعية DFT، تقريب الكثافة المحلية LDA، تقريب التدرج المعمم GGA.

Résumé

La structure électronique de TiN est fondamentalement intéressante et technologiquement importante. Avec le code de simulation WIEN2k, nous avons effectué des calculs (ab- initio) des propriétés électroniques de TiN en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans l'approximation LDA et dans l'approximation de gradient généralisé GGA. Avec cette méthode, nous avons déterminé les paramètres de maille, les modules de compressibilité, la structure de bande d'énergie, la densité de charge électronique et la densité d'état.

Les résultats obtenus sont en accord avec les résultats expérimentaux disponibles.

Mots-clés : TiN, calculs ab-initio, théorie de la fonctionnelle de densité, WIEN2k, LDA, approximation de densité locale; approximation de gradient généralisé GGA.

Abstract

The electronic structure of TiN is fundamentally interesting and technologically important. With the use of WIEN2k simulation; we have performed ab-initio calculations of electronic properties for TiN within the density functional theory (DFT), local density approximation LDA and in the generalized gradient approximation GGA. By this method, we have determined the lattice parameters, bulk modulus, density of states, electronic charge density and energy band structures.

The results are found to agree with the available experimental data.

Key-words: TiN, WIEN2k, ab-initio calculations, density functional theory, DFT, LDA, local density approximation, generalized gradient approximation GGA.