جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية الرياضيات و علوم المادة

قسم: الفيزياء

مذكرة ماستر اكاديمي

الميدان : علوم المادة

التخصص : فيزياء اشعاعية كاشف بصريات و الكترونيك

يحضر من طرف الطالبة : رفيقة بالطيب

الموضوع :

حساب الخصائص الإلكترونية من المبدأ الأول لعينة نتريد الزركونيومZrN

Calcul des propriètès èlectronique ab-initio de ZrN

يناقش علنا في 2014/06/09

أمام اللجنة المتكونة من :

أ. د رشيد غرياني	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	رئيسا
د. لزهر محمدي	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	مناقشا
أ. د. باحمد داودي	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	مقررا

السنة الدراسية 2014/2013

شكر و تقدير

الحمد لله على نعمه و الشكر له على امتنانه و توفيقه

وبعد نتقدم بالشكر الجزيل و فائق التقدير و الاحترام

إلى الأستاذ المشرف داودي باحمد على كل ما منحه لنا من جهد

ووقت في إنجاز هذا العمل لأنه كان الموجه و المساند في عملنا هذا.

كما لا أنسى شكري الجزيل للأساتذة محمدي لزهر و عمار بوكراع

و الأستاذة عياط زهية على كل ما قدموه لنا من نصائح و ارشادات لإتمام هذا العمل

كما لا يفوتنا أن نعبر عن بالغ الشكر

و عرفاننا لكل أستاذ رافقنا في مسيرتنا الدراسية.

و الى جميع طلاب دفعة 2014 وكل من ساعدنا

في إنجاز هذا العمل من قريب أو من بعيد

رفيقة

الإهداء

الحمد لله الذي وفقنا لهذا ولم نكن لنصل إليه لو لا فضل الله علينا **أما بعد:**

أهدي هذا العمل المتواضع **الى** اللذان سهرا وتعبا على تعليمي **أمي و أبي** العزيزين حفظهما الله لي

إلى أفراد أسرتي ، سندي في الدنيا ولا أحصي لهم فضل

إلى كل أقاربي من قريب أو من بعيد

إلى كل الأصدقاء و الأحباب من دون استثناء

إلى أساتذتي الكرام و كل رفقاء الدراسة

وفي الأخير أرجوا من الله تعالى أن يجعل عملي هذا نفعا يستفيد منه جميع الطلبة المتربصين المقبلين على التخرّج

رفيقة

الفهرس

الاهداء.....i

كلمة شكر.....ii

الملخص.....iii

قائمة الأشكال.....vi

قائمة الجداول.....xi

مقدمة عامة 01

الفصل الأول :خصائص العينة و تطبيقاتها

I-1 تعريف المحاكاة و أهميتها في علوم المادة ص03

I-1-1 مقدمة.....ص03

I-1-2 المحاكاة المادية أو الفيزيائية Simulation phsical.....ص03

I-2 الأنظمة البلورية و شبكات برافيه ص03

I-3 البنية البلورية..... ص06

I-4 خصائص نتريد الزركونيوم.....ص07

I-5 تطبيقات نتريد الزركونيوم.....ص09

الفصل الثاني : نظرية الكثافة التابعية

Π- 1 التعريف بالنظرية.....ص11

Π-2 معادلة شرودنجر.....ص11

Π-3 نظرية هوهانبرغ وكوهان ص13

Π-4 معادلات كوهان- شام.....ص15

Π-5طاقة التبادل و الارتباط.....ص16

Π-6 حلول معادلة كوهان- شام.....ص17

Π-7 ملاحظة.....ص20

الفصل الثالث: وصف واستخدام برنامج Wien2K

III -1 مفهوم المحاكاة.....ص22

III-2 برنامج Wien2K.....ص22

III -3 مميزات برنامج Wien2K.....ص23

III- 4 خوارزمية WIEN2K ص24

الفصل الرابع:تحليل النتائج و المناقشة

IV-1 مقدمة ص28

IV-2 الخصائص البنيوية.....ص28

IV-2-1انشاء دليل case-directory.....ص28

IV-2-2 انشاء ملف case.struct.....ص29

IV-2-3 تهيئة الحساب ص31

IV-2-4 حساب SCF..ص32

IV-2-5 رسم المنحنى ص33

IV-2-6 تهيئـة عامـل $R_{MTmin}{*}K_{max}$ ص34

IV-2-7 تهيئــــة عـدد النقــاط K ص35

IV-3 الخصائص الإلكترونية ص37

IV-3-1 عصابات الطاقة..ص37

IV - 3-2 كثافة الشحنة..ص39

IV-3-3 كثافة الحالات..ص40

IV-4 تحليل النتائج و المناقشة..ص42

IV-4-1 مستوى فيرمي..ص42

IV-4-2 كثافات الحالة حسب مجالات الطاقة...ص42

IV-4-2-1 المجال الطاقي الأول $-16ev$, $-14ev$ ص42

IV-4-2-2 المجال الطاقي الثاني $-7ev$, $-2ev$ ص43

IV-4-2-3 المجال الطاقي الثالث $-20ev$, $-14ev$ $-16ev$, $-4ev$ ص43

قائمة الأشكال:

شكل (I- 1): الشبكات الأساسية ص05
شكل (I- 2): البنية البلورية لنتريد الزركنيوم .....ص 06
شكل (Π - 1): مخطط التكرار لحلول معادلات كوهان شان.....ص07
شكل (III - 1): خوارزمية عمل wein2k.....ص22
شكل (IV - 1): النافذة الرئيسية لw2wab.....ص23
شكل (IV - 2): واجهة انشاء ملف ZrN Structeur.....ص24
شكل (IV - 3):نافذة ادخال البيانات ص25
شكل (IV - 4): نافذة حفظ ملف ZrN Structeur ص25
شكل (IV - 5):نافذة تهيئة حساب wein2k.....ص26
شكل (IV - 6):نافذة حلقة SCF.....ص27
شكل (IV - 7):نافذة برنامج Optimizmeلرسم المنحنيات..... ص28
شكل (IV - 8):منحنى بياني لتغير الطاقة بدلالة الحجم.....ص29
شكل (IV - 9):منحنى بياني يوضح الطاقة الكلية بدلالة $R_{MTmin} * K_{max}$.....ص30
شكل(IV - 10):منحنى الطاقة بدلالة عدد نقاط point K ص31
شكل(IV - 11):منحنى بياني يوضح الطاقة بدلالة الحجم حالة الاستقرار..... ص32
شكل(IV - 12):عصابات الطاقة لنتريد الزركونيوم.....ص34
شكل(IV - 13):يوضح كثافة الشحنة لنتريد الزركونيوم.....ص35
شكل(IV - 14):يوضح منحنيات بيانية لكثافات الحالة لعينة نتريد الزركونيوم.....ص36
شكل (IV - 15): يوضح كثافة الحالة الحالة الجزئية d-eg و d-t2g للنتريد...ص39

قائمة الجداول:

جدول (I- 1):تصنيف شبكات برافي.....ص02

جدول (I- 2):الأنظمة السبعة للخلية الوحدة و العلاقة بين ثوابت الشبيكة و الزوايا المحورية.....ص04

جدول (I- 3):مميزات و خصائص نتريد الزركونيوم.....ص07

مقدمة عامة:

احتلت المعادن أهمية كبيرة في مختلف نواحي الحياة منذ العصور القديمة , و زادت الحاجة إليها مع تطور المجتمعات , و دفع اكتشاف المعادن المختلفة العلماء الى اختراعات جديدة و أحدثت ثورة في عالم المواصلات و الاتصالات و التصنيع , ساهمت في تقدم البشرية نحو حياة عصرية , و زيادة رفاهية الإنسان فالمعادن تدخل في جميع الصناعات الخفيفة و الثقيلة .

نسلط الضوء في هذه الدراسة على أهم وسائل الدراسة النظرية للمعادن و هي نظرية الكثافة التابعية.

هدفنا من استعمال هذه الطريقة هو تحديد الخصائص البنيوية و الخصائص الإلكترونية لعينة نتريد الزركونيوم ومقارنتها بالنتائج النظرية و الدراسات السابقة، و ذلك باستخدام نظام التشغيل Lunix بإستعمال برنامج WIEN2k حيث تطرقنا الى أربع فصول:

- الفصل الأول : عموميات لعينة نتريد الزركونيوم (البنية البلورية، خصائص العينة, تطبيقاتها.....)

- الفصل الثاني : الدراسة النظرية باستعمال نظرية الكثافة التابعية

- الفصل الثالث: مميزات و خوارزمية WIEN2k .

- الفصل الرابع: تحليل النتائج و المناقشة, تحديد الخصائص البنيوية و الخصائص الإكترونية (كثافة الحالات، كثافة الشحنة و عصابات الطاقة) لنتريد الزركونيوم .

I-1 تعريف المحاكاة و أهميتها في علوم المادة:

I-1-1 مقدمة:

يوجد العديد من المشاكل التي يصعب وضعها في قالب رياضي سهل الحل و ذلك بسبب تعدد و كثرة المتغيرات و القيود فيها, لذلك يستخدم أسلوب المحاكاة لإيجاد الحل لمثل هذه الحالات.و المحاكاة عملية تمثيل أو إنشاء مجموعة من المواقف تمثيلا أو تقليدا لأحداث من واقع الحياة يتم من خلالها إيجاد صورة طبق الأصل لنظام ما دون محاولة الحصول على النظام الحقيقي نفسه تبدأ عملية المحاكاة ببناء نموذج للمعضلة قيد البحث ثم تنفيذ التجارب و الحلول للنموذج المعقد في الحاسبات الرقمية.

و قد شاع استخدام المحاكاة في كثير من المجالات في الفيزياء و المجال العسكري و الطب وغيرها .

I-1-2 المحاكاة الفيزيائية:

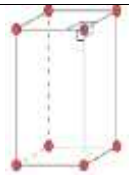
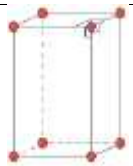
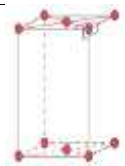
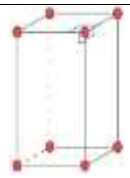
- تتعلق بمعالجة نماذج فيزيائية بغرض استخدامها كالتجارب يتم إجراءها في المعمل مثل بناء نموذجا صغيرا للسيارة أو الطائرة لدراسة تأثير سريان الهواء عليها, تشغيل جهاز الفولتمتر، قيادة الطائرة، استخدام الأدوات و الكيماويات.
- هي دراسة مناسبة لتوضيح الروابط الكيميائية لكون الكيمياء الفراغية مجردة و يصعب مشاهدتها إلا بشكل افتراضي فبرامج المحاكاة بالكمبيوتر بما تتضمنه من حركة و رسوم و صور بأشكالها و مستوياتها المختلفة تهيئ فرصا مناسبة للتعرف على شكل و طبيعة تركيب الأيزومرات العضوية، و بالتالي تمكننا من رؤية هذه الأيزومرات و كأنها في الواقع ، و إدراك البعد الثالث لهذه المركبات و كيفية ارتباط جزيئات هذه الأيزومرات بعضها البعض.
- تكون تكاليف المحاكاة عموما أقل بكثير من التجربة و تسمح بتجنب المخاطر ؛ كما أنه يمكن الحصول على النتائج بسرعة أكبر و إجراء تجارب الفيزياء بالمحاكاة يؤدي إلى تطوير قدرات البحث و يقوي حب الاستطلاع و الاستكشاف.

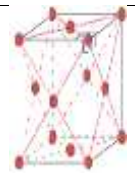
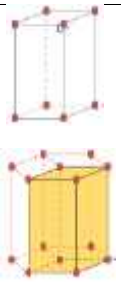
I-2 الأنظمة البلورية و شبكات برافيه:

تعرف البلورة على أنها جسم متجانس لها تركيب كيميائي، تكونت بفعل عوامل طبيعية، تحت ظروف مناسبة من الضغط و درجة الحرارة، تكون الحدود الخارجية لها كأسطح مستوية تسمى أوجه بلورية تعكس الترتيب الذري الداخلي المنتظم, الشبكة البلورية هي نوع من التمثيل الرياضي لنمط ترتيب الوحدة الأساسية البنائية للمادة البلورية

و تصنف الشبكات البلورية إلى أربع عشرة شبكة موزعة على سبعة أنظمة بلورية موضحة في الجدول أسفله و تنسب إلى عالم البلورات الفرنسي برافيه (Bravais)

الجدول(I -1): تصنيف شبكات برافي [1]

الفئة البلورية	بسيطة **Simple**	ممركزة القاعدة **Base centrée**	ممركزة الجسم **Corps centrée**	ممركزة الأوجه **Face centrée**	خلية الوحدة ثوابت الاصطلاحية
ثلاثية الميل Triclinique					$a \neq b \neq c \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq \pi/2$
أحادية الميل Monoclinique					$a \neq b \neq c$ $\alpha = \gamma = \pi/2 \neq \beta$
المعينية المستقيمة Orthorhombique					$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$
الرباعية Quadratique					$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$

المكعبة Cubique					$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = \pi/2$
متساوية ثلاثية الأحرف Rhomboédrique					$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma$ $\neq \pi/2, <120^\circ$
السداسية Hexagonal					$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \pi/2,$ $\gamma = 120^\circ$

جدول (I-2): الأنظمة السبعة للخلية الوحدة و العلاقات بين ثوابت الشبكة و الزوايا المحورية [2]

م	اسم النظام	العلاقة بين الثوابت	العلاقة بين الزوايا المحورية	أمثلة عن بعض المركبات
1	cube مكعبي	a=b=c	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	Nacl
2	رباعي الزوايا و الأضلاع Tetragonal	a=b≠c	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	SO_2
3	Orthrhombic معيني	a≠b≠c	$\alpha = \beta = \gamma = 90$	KNO_3
4	أحادي الميل Monoclinic	a≠b≠c	$\alpha = \beta = 90 \neq \gamma$	Na_2SO_4
5	Triclinic ثلاثي الميل	a≠b≠c	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90$	$CaSO_4$

6	ثلاثي السطوح Trigonal	a≠ b=c	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90$	كالسيت
7	Hexagonalسداسي	a=b≠c	$\alpha = \beta = 90$	ZnO

- تكون شبكة برافيه بسيطة إذا كانت نقاطها عند الأركان فقط و يرمز لها بالرمز P

- عندما تشتمل على نقاط إضافية في مواقع خاصة فإنها تكون ممركزة الأوجة و يرمز لها بالرمز F

- ممركز الجسم و يرمز له بالرمز I

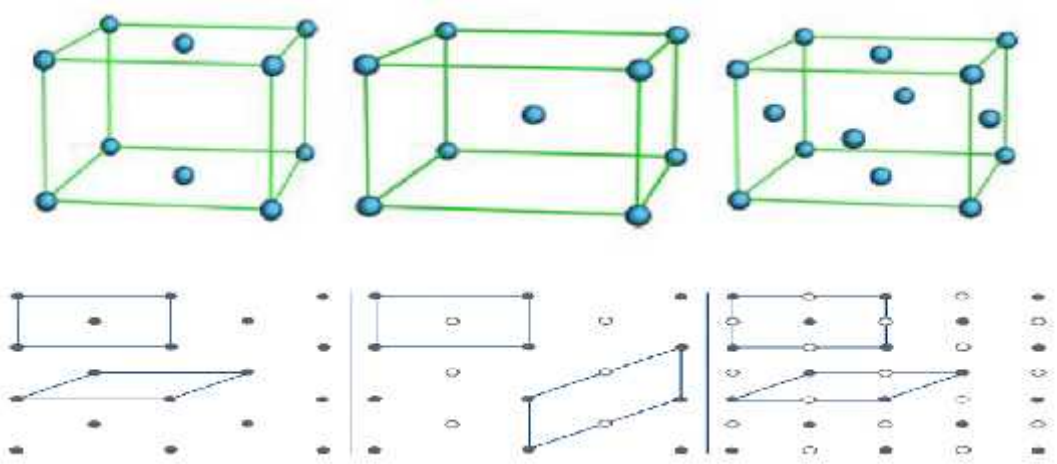
- ممركز القاعدة و يرمز له بالرمز C

على هذا الأساس في حالة النظام البلوري التكعيبي توجد ثلاث شبكات فراغية و هي:

- شبكة المكعب البسيط P

- شبكة المكعب متمركز الجسم I

- شبكة المكعب متمركز الأوجه F



C I F

شكل (I-1): الشبكات البلورية الاساسية

I-3 البنية البلورية:

بلورات نتريد الزركونيوم تنتمي الى نظام مكعب ممركز الأوجه (cfc), من نوع كلوريد الصوديوم (NaCl) بمجموعته في الفضاء Fm3 m (225) طول حرف الخلية a بالتقريب (a=0.4575nm) يتكون معدن نتريد الزركونيوم من عنصرين [8]:

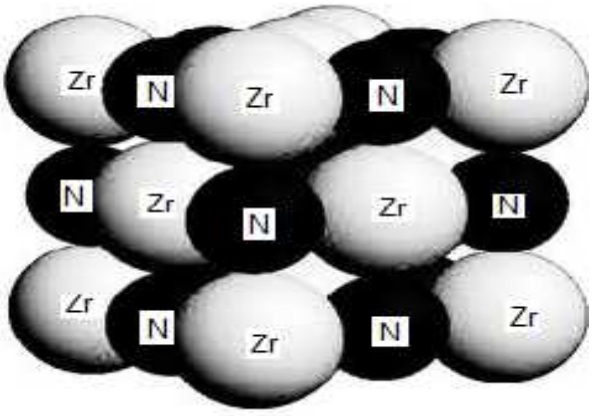
النتريد:

عنصر كيميائي يكون على شكل جزيء يتكون من ذرتين يرمز له ب N عدده الذري Z=7، و توزيعه الالكتروني $He= 2s^2\ 2p^5$ حيث يشكل النيتروجين 78 بالمائة من الغلاف الجوي للأرض، كما أنه يدخل في تركيب جميع الأنسجة الحية.

الزركونيوم:

عنصر كيميائي يرمز له ب Zr, عدده الذري Z= 40, توزيعه الإلكتروني $He=5s^24d^2$, يتواجد في الطبيعة بنسبة توافر تبلغ 28 من الألف كما أن له عدة نظائر من أهمها Zr^{91} و Zr^{92} و Zr^{93} و Zr^{94} و Zr^{90} يكون مسحوق الزركونيوم شديد الاشتعال أكثر منه في الحالة الصلبة و هو شديد المقاومة للتآكل.

❖ يتم توضع ذرات الزركونيوم على رؤوس المكعب و ذرات النتريد في المنتصف كما هو موضح في الشكل (I-1).



شكل (I-2): البنية البلورية لنتريد الزركونيوم

I-4 خصائص نتريد الزركونيوم:

يستحصل نتريد الزركونيوم بتسخين ثنائي الأكسيد مع الكربون في جو من الآزوت، و هو مركب ثابت جدا و ذو ناقلية جيدة للكهرباء، لنتريد الزركونيوم العديد من المميزات و الخصائص مثل درجة الانصهار، الصلابة و المقاومة الكهربائية....

يبين الجدول (I -1) ملخص لبعض الخصائص .

الجدول (I-3): مميزات و خصائص نتريد الزركونيوم [10].

الخصائص	نتريد الزركونيوم
الصيغة الجزيئية	ZrN
الكتلة المولية	105.23g/mol
الكثافة	7.09g/cm^3
المظهر	بلورات بلون أصفر و بني
التنسيق	هندسة ثماني السطوح
درجة الانصهار	2980C°
قابلية الذوبان في الماء	غير قابل للذوبان في الماء
التركيب البلوري	مكعب CFC
المجموعة في الفضاء	(225) Fm3m
المقومة الكهربائية درجة حرارة الغرفة	12,0 μ Ω
معامل درجة حرارة المقاومة	5.6× 10^{-8} Ω cmK^{-1}
درجة حرارة التحول فائق التوصيل	22.7± 1.7GB
معامل المرونة	450Gpa
الصلابة	22.7 Gpa

I-5 تطبيقات نتريد الزركونيوم:

ZrN يمتلك درجة حرارة ترسيب منخفض جدا، مما يجعله أكثر ملائمة للركائز حساسة للحرارة.و مقاومة للتآكل و الصلابة.

- يستخدم ZrN في الأجهزة الطبية الخارجية و الداخلية التي تتلامس مع العظام و الجلد و الأنسجة أو الدم و ذلك نظرا لخصائصه في مقاومة التآكل.
- يتم استخدامه بكميات صغيرة في صناعة السبائك لتكنولوجيا المعلومات و الاتصالات.
- يستخدم تطبيق طلاءZrN عند ارتفاع درجات الحرارة في الصناعة الزخرفية مثل المجوهرات و الساعات.....كما يستخدم في طلاء الأجهزة الطبية، الأجزاء الصناعية ، مكونات السيارات و الطيران و أجزاء أخرى.
- يستخدم الزركونيوم نتريد كمثابة بطانة خزان الوقود بيروكسيد الهيدروجين للصواريخ و الطائرات .
- تصنيع الآلات من الألياف الزجاجية، و النايلون و معظم المواد البوليمر .

II نظرية الكثافة التابعية(DFT) :

II-1 التعريف بالنظرية:

نعطى بهدف إيجاد- بمساعدة المعلوم الوحيد و هو الكثافة الالكترونية- خصائص الحالة الأساسية للنظام المكون من عدد محدد من الالكترونات في حالة تفاعل كولومبي مع أنوية نقطية، العديد من الكتب اهتمت بشرح هذه النظرية. هذه النظرية تعتمد على نظريتين أساسيتين وجدتا عام 1964 من طرف هوينهانبرغ وكوهان[3].

II-2 معادلة شرودنجر:

في منتصف العشرينات من القرن الماضي (1926) استنبط شرودنجر معادلته الشهيرة Schrödinger في ميكانيك الكم, حيث أن لكل جسيم دالة موجية تصف حالته الكمومية.

وتعطى هذه المعادلة كالتالي :

$$\hat{H}\Psi\left(\vec{R}_1 \ldots \vec{R}_N, \vec{r}_1, \ldots \vec{r}_n, t\right) = i\hbar \frac{\partial\Psi\left(\vec{R}_1, \ldots \vec{R}_N, \vec{r}_1, \ldots \vec{r}_n, t\right)}{\partial t} \qquad (1.\text{II})$$

و هي معادلة تفاضلية من الدرجة الثانية لنظام أحادي الالكترونات أو متعدد الالكترونات حيث:

$\hat{H}$:المؤثر الهاملتوني للنظام.

$\Psi\left(\vec{R}_i, \vec{r}_i, t\right)$: الدالة الموجية التي تصف الحالة الكمومية.

$\vec{R}_i$: المسافة (البعد) بين الانوية.

$\vec{r}_i$: المسافة بين الالكترونات.

في حالة ذرة أو جزئ معزول(عدم وجود حقل خارجي متغير بدلالة الزمن، قوى الجاذبية ضعيفة أو معدومة التفاعل بين الالكترونات لاتؤخذ بعين الاعتبار) القوى التي هي في المبدأ كمون لا تتعلق بإحداثيات الجسيمات ، في هذه الحالة حلول $\Psi\left(\vec{R}_i, \vec{r}_i, t\right)$ يمكن أن تكتب:

$$\Psi \left(\vec{R}_i , \vec{r}_i , t\right) = f(t)\, \psi \left(\vec{R}_i , \vec{r}_i , t\right) \quad (2.\Pi)$$

$$f(t) = e^{-i\frac{Et}{\hbar}} \quad 3.\Pi$$

$$\Psi = \psi \left(\vec{R}_i , \vec{r}_i , t\right) e^{-i\frac{Et}{\hbar}} \quad 4.\Pi$$

$$\hat{H}\psi = E\psi \quad (5.\Pi)$$

المعادلة (5.Π) هي معادلة شرودنجر المستقلة عن الزمن (معادلة تفاضلية ذات وسيط E) .

E:الطاقة الكلية للحالات المستقرة.

الحالات المستقرة فيزيائيا هي الحالات التي يكون فيها مؤثر هاملتون لايتعلق بالزمن .

$$\hat{H} = \hat{T} + V \quad ; \quad (V = V) \quad (6.\Pi)$$

$$\hat{H} = \hat{T}_e + V_{ne} + V_{ee} + V_{nn} + \hat{T}_n \quad (7.\Pi)$$

$$\hat{T}_e = \frac{\hat{p}_1^2}{2m_1} + \frac{\hat{p}_2^2}{2m_2} + \frac{\hat{p}_3^2}{2m_3} \ldots + \frac{\hat{p}_n^2}{2m_n} = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{n} \Delta_i \quad 8.\Pi$$

$$\hat{P}_i = \frac{\hbar \nabla_i}{i} \quad (9.\Pi)$$

$$\Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1^2} \quad (10.\Pi)$$

$$\hat{T}_I = \frac{-\hbar^2}{2M_1} \Delta_I - \frac{\hbar^2}{2M_2} \Delta_{II} - \frac{\hbar^2}{2M_3} \Delta_{III} \ldots - \frac{\hbar^2}{2M_N} \Delta_N = \frac{\hbar^2}{2M_I} \sum_{I=1}^{N} \Delta_I \quad (11.\Pi)$$

$$\hat{T}_t = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^{n} \Delta_i - \frac{\hbar^2}{2M_I} \sum_{I=1}^{N} \Delta_I \quad (12.\Pi)$$

- $\hat{T}_I$ و $\hat{T}_e$: هي الطاقة الحركية للأنوية و للالكترونات.

- V_{nn} و V_{ee} : الطاقة الكامنة للتفاعل بين الأنوية و التفاعل بين الالكترونات.

- V_{ne} : الطاقة الكامنة للتفاعل بين الأنوية و الالكترونات.

$$V = \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\bar{r}_1 - \bar{r}_2|} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|\bar{r}_1 - \bar{r}_3|} \dots + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\,\bar{r}_i - \bar{r}_j} + \cdots \qquad (13.\Pi)$$

$$V = \sum_{i=1}^{n}\sum_{j>i}^{n} \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0\,\bar{r}_i,\bar{r}_j} + \sum_{I=1}^{N}\sum_{J>I}^{N} \frac{Z_I Z_J e^2}{4\pi\varepsilon_0\,\bar{R}_I - \bar{R}_J} + \sum_{I=1}^{N}\sum_{i=1}^{n} \frac{-e^2 Z_I}{4\pi\varepsilon_0\,\bar{r}_i - \bar{R}_I} \qquad (14.\Pi)$$

- r_i , r_j : المسافة بين الالكترون i و الإلكترون j

- $R_I - R_J$:المسافة بين النواة I و النواة J

- $r_i - R_I$:المسافة بين الالكترون i و النواة I

Π-3 نظرية هوهانبرغ وكوهان:

تستخدم نظرية هوهانبرغ و كوهان لحساب البنية الالكترونية في الأجسام الصلبة البلورية باستعمال الميكانيك الكوانتي من أجل تفاعلات N إلكترون (إلكترون واحد أو مجموعة الكترونات) مع الكمون الخارجي V_{ext} حيث تحدد هذه النظرية :

- الطاقة في الحالة الأساسية و هي دالة للكثافة الالكترونية.

- الكمون ext يتعلق بعدد الالكترونات N_e المعطاة و الطاقة الكلية الدنيا للنظام تتناسب تماما مع الحالة الأساسية (القيمة الدنيا للدالة هي الطاقة الكلية الأساسية للنظام).

تعتمد نظرية هوهانبرغ وكوهان على نظريتين أساسيتين:

النظرية الأولى: تتعلق بالكمون الخارجي (ext) و الكثافة الالكترونية (ρ_e) في الحالة الأساسية 1 تكتب عبارة الكثافة الالكترونية كالتالي :

$$\rho_e = \psi\ \vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots, \vec{r}_n\ ^2 d\vec{R}_1 d\vec{R}_2 \dots d\vec{R}_N \qquad (15.\Pi)$$

المتغير الأساسي من خلال هذه النظرية ليست الدالة الموجية بل الكثافة الالكترونية(ρ_e) لذلك نلجأ إلى النظرية الثانية لهوهانبرغ و كوهان .

النظرية الثانية: نظرية هوهانبرغ و كوهان (F_{HK}) لنظام متعدد الالكترونات حيث E_{Vext} تأخذ أقل قيمة (قيمة دنيا للطاقة في الحالة الأساسية) من أجل كثافة الحالة الابتدائية تتوافق مع الكمون الخارجي المعطى(V_{ext}) 4 نكتب:

$$\hat{H}\,\psi\ \vec{r}_i, \vec{R}_i = E\,\psi\ \vec{r}_i, \vec{R}_i \qquad (16.\Pi)$$

$$\psi^{\square}\ \vec{r}_i, \vec{R}_i\ \hat{H}\,\psi\ \vec{r}_i, \vec{R}_i = E\,\psi\ \vec{r}_i, \vec{R}_i\ \psi^{\square}\ \vec{r}_i, \vec{R}_i \qquad (17.\Pi)$$

تقريب بورن أوبن هايمر: باعتبار الأيونات ثقيلة فهي ساكنة و بالتالي فان الطاقة الحركية للأنوية تكون معدومة ($\hat{T}_n$ = 0) و قيمة الطاقة الكامنة للتفاعل بين الأنوية ثابتة ($V_{nn} = cst$).

بتكامل المعادلة (Π . 17) على الأيونات نجد العبارة التالية:

$$\psi^{\square}\ \vec{r}_i, \vec{R}_i\ \hat{H}\,\psi\ \vec{r}_i, \vec{R}_i\ d\vec{R}_1 d\vec{R}_2 \dots d\vec{R}_N = E\rho_e \qquad (18.\Pi)$$

$$\hat{H}\ \rho_e = E\rho_e \qquad 19.\Pi$$

$$\hat{H} = \hat{T} + V_{ee} + V_{ext} \qquad 20.\Pi$$

V_{ext} : الطاقة الكامنة لتفاعل الالكترونات مع الأيونات (ion-è)

$$F_{hk} = \hat{T} + V_{ee} \qquad 21.\Pi$$

$$F_{hk}\ \rho_e + V_{ext}\ \rho_e = E\ \rho_e \qquad 22.\Pi$$

حيث $F_{hk}\ \rho_e$ هي دالة معرفة بالشكل:

$$F_{hk}\,\rho_e = \psi^{*}\ \vec{r}_i,\vec{R}_i\ \ \hat{T} + V_{ee}\ \psi\ \ \vec{r}_i,\vec{R}_i\ \ d\vec{R}_1 d\vec{R}_2 \ldots d\vec{R}_N \qquad 23.\Pi$$

$$E\ \rho_e = \psi\,\hat{H}\,\psi = \psi\,(T + V + V_{ext})\ \psi \qquad 24.\Pi$$

$$= \psi\,(T + V)\,\psi + \psi\,(V_{ext})\,\psi \qquad 25.\Pi$$

$$E = E\ \rho = F\ \rho + \ \rho\ r\ V_{ext}\ \vec{r}\ \ d\vec{r} \qquad 26.\Pi$$

بهذه النظرية هوهانبرغ وكوهان حلا مشكلة معادلة شرودرينغر متعددة الالكترونات.في نظرية الكثافة الوظيفية إذا استطعنا تشكيل الدالة يسهل إيجاد الحالة الأساسية للنظام في كمون خارجي معطى، إذن كل عوائق تكوين الدالة $F(\rho)$ حلت ، في الواقع لا توجد عبارة تحليلية لدالة كثافة الطاقة $T\ (\rho)$ الحركية لنظام مكون من N إلكترون في حالة تفاعل[5].

Π-4 معادلات كوهان- شام:

في سنة 1965, قام كوهان و شام بكتابة الكثافة الإلكترونية عن طريق جمع الكثافات في الجزئ, لتحديد الحالة الأساسية الحقيقية لأي جزئ, (تستعمل مبدأ حقيقي) 6

كوهان و شام بينا القيمة الحقيقية للكثافة مع إعطاء حلول لمجموع معادلات شرودنجر في الجزئ 5 . تعطى المعادلة كالتالي:

$$\hat{H}_{ks}\Phi_i = \xi_i\,\Phi_i \qquad 29.\Pi$$

$\Phi_i(\vec{r})$: دالة الموجة في الجزيئات

ξ_i: طاقة الجزيئات

$$\hat{H}_{ks} = \hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{XC} + \hat{V}_{ext} \qquad 30.\Pi$$

$$\hat{H}_{ks} = \frac{-\hbar^2}{2m_e}\Delta_i + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\ \frac{\rho\ \vec{r}`}{|\vec{r}-\vec{r}`|}d\vec{r}` + \hat{V}_{ext} + \frac{\delta E_{xc}\ \rho}{\delta\rho} \qquad 31.\Pi$$

$\hat{T}_0$: مؤثرالطاقة الحركية للإلكترون.

$\hat{V}_H$: مؤثر الطاقة الكامنة لتقريب هارتر - فوك للالكترون.

$\hat{V}_{XC}$: مؤثر الطاقة الكامنة للتبادل و الإرتباط .

$$E_{xc}\,\rho = F_{HK}\,\rho - T_0\,\rho - V_H\,\rho \qquad \Pi.32$$

الكثافة الالكترونية هي مجموع لكل الحالات المشغولة 5 .

$$\rho(r) = \sum_{occ} \Phi_i^{*}(\vec{r})\,\Phi_i(\vec{r}) \qquad 33.\Pi$$

Π- 5 طاقة التبادل و الارتباط:

طاقة التبادل و الإرتباط E_{xc} المبينة في المعادلة Π.32 غير محددة, نستعمل اذن عدة تقريبات .

تقريب الكثافة المحلية LDA (Local Density Approximation) يعتمد على تقسيم أو تجزأة الحجم الكلي على الحجم الأصغري المعطى في غاز متجانس إلكترونيا Cottenier S. 2002 .

أي أن هذا التقريب يعتمد على تشكيل غاز متجانس إلكترونيا في حالة تفاعل, و يكون دقيقا في حالة خاصة و التي يكون فيها النظام متعلقا بغاز منتظم إلكترونيا ما يعني أن الإلكترونات توجد في منطقة من الفضاء بكمون خارجي منتظم مختار ليحافظ على استقرار النظام.

في هذه الحالة دالة الكثافة متعلقة بطاقة التبادل و الارتباط لجسيمة غاز منتظم الكثافة الإلكترونية.

طاقة التبادل و الارتباط الكلية E_{xc} تعطى بالشكل التالي Cottenier S. 2002 :

$$E_{XC}^{LDA}\,\rho\,r = \int \rho\,r\,\xi_{xc}\,\rho\,r\,dr \qquad 34.\Pi$$

حيث ξ_{xc} تمثل كثافة طاقة التبادل و الإرتباط في الجزئ المغمورة فرضا في غاز متجانس الكترونيا.

[Singh D. J. 1994].

المشكلة في تقريب الكثافة المحلية هو أنه غير مناسب لأنظمة تتكون من توزع غير منتظم للإلكترونات, نقول بأن الكثافة الإلكترونية ليست منظمة محليا من أجل ذلك نفضل تقريب التدرج المعمم Generalized Approximation Gradient (GGA), محتوى الحد التكميلي لتدرج الكثافة الإلكترونية [Cottenier S. 2002] .

الحد $\xi_{xc}(\rho)$ يغير الى $\xi_{xc}(\rho,\Delta\rho)$ يدرج هذا علما أنه سيحدث تغيير في الكثافة المحلية المقدرة و المتجانسة في شكل LDA Singh D. J. 1994 .

Π-6 حلول معادلة كوهان- شام:

معادلة كوهان و شام تكتب بالشكل التالي :

$$\underbrace{\frac{-\hbar^2}{2m_e}\vec{\nabla}_m^{\,2} + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\int\frac{\rho(\vec{r}`)}{|\vec{r}-\vec{r}`|}d\vec{r}` + V_a + V_{ext}}_{\hat{H}_{SP}}\Phi_m(\vec{r}) = \xi_m\Phi_m(\vec{r})$$

Π.35

حيث:

H_{SP}: مؤثر هاملتون للجزئ (جزئ واحد) لتقريب هارتر- فوك.

$\hat{V}_a$: مؤثر التبادل.

$\Phi_m(\vec{r})$: مدار في الجزيئات.

في DFT :

$\hat{V}_a$: مؤثر التبادل و الإرتباط.

$\Phi_m(\vec{r})$:المدار في الجزيئات. دالة اللف في الجزيئات

معادلات هارتر- فوك و كوهان- شام هي متشابهة, نفس التقنيات الرياضية نستعملها لإيجاد الحلول. في هذه الحالة نبين المدار بالنسبة لكوهان- شام في هذه المعادلة:

$$\Phi_m(\vec{r}) = \sum C_{ma}\,\Phi_a\ \vec{r} \qquad 36.\Pi$$

حيث أن :

$\Phi_a\ \vec{r}$ دالة الحالة الأساسية و C_{ma}معامل التقدم. حلول معادلة كوهان و شام محققة باستخدام المعامل C_{ma} من أجل أفضلية الطاقة (طاقة أقل). [Haroun M. 2002].

حساب المعاملC_{ma} يغير في تحويل المعادلة السابقة من أجل تحقيق قيمة أصغرية للطاقة الكلية :

$$H - \xi_m S\ C_m = 0 \qquad 37.\Pi$$

H: هاملتون كوهان شام

S: مصفوفة التداخل

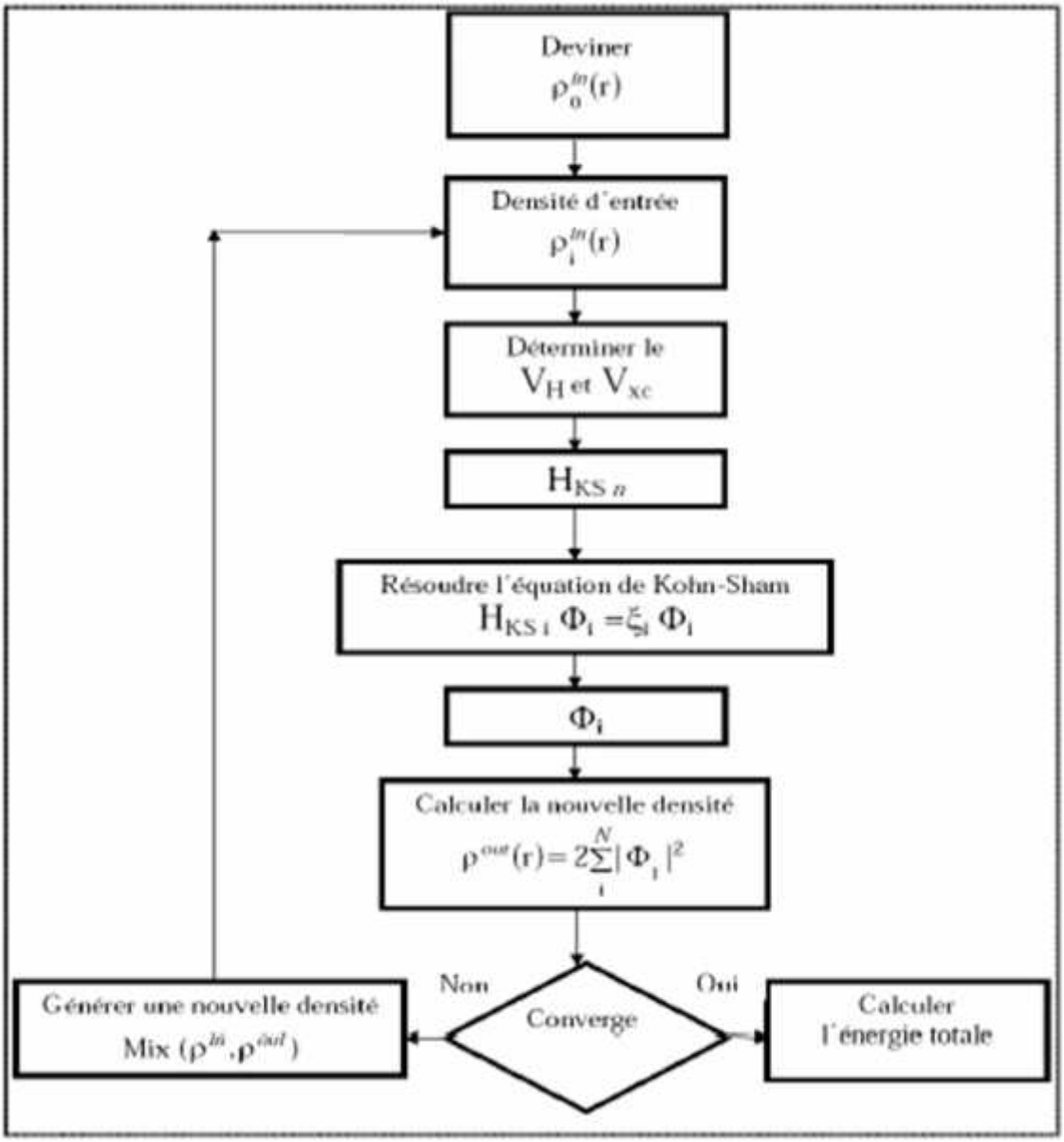
الكثافة الجديدة ρ^{out} تعطى كالتالي [Singh D. J. 1994]:

$$\rho^{out}\ \vec{r} = 2 \sum_i |\Phi_m|^2 \qquad 38.\Pi$$

$$\rho_{in}^{i+1} = 1-\beta\ \rho_{in}^{i} + \beta\rho_{in}^{i} \qquad 39.\Pi$$

حيث i يمثل عدد مرات التكرار و β معامل المزج.

الدالة الموجية Φ_i معلومة القيمة هي نفسها مدار كوهان و شام



شكل(Π . 1):مخطط التكرار لحلول المعادلات هارتري-فوك أو كون الشام [Cottenie 2002].

معادلة كوهان و شام تعطى كالتالي:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m_e}\vec{\nabla}_m^{\,2} + V_{ext}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r},\sigma) + \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}\,d\vec{r}'\right]\Phi_{m\sigma}(\vec{r}) = \xi_m \Phi_{m\sigma}(\vec{r}) \quad (40.\Pi)$$

II- 6 ملاحظة:

نظرية هوهانبرغ وكوهان المطبقة على نظام غير مستقطب عدد اللف، ولكن يمكن تطبيقها على أنظمة مستقطبة الحالة الأساسية ،تصبح دالة مكونة من كثافتي لف [Singh D. J. 1994]:

$$E = E\,\rho_{\uparrow},\rho_{\downarrow} \qquad \text{II.41}$$

III وصف واستخدام برنامج Wien2K :

III -1 مفهوم المحاكاة:

تعرف المحاكاة بأنها نموذج لنظام أو مشكلة موجودة في الواقع, حيث يبرمج هذا الواقع داخل الحاسب الآلي على شكل معادلات تمثل بدقة العلاقات المتبادلة بين مكوناتها المختلفة. و بالتالي يصبح الحاسب مختبرا له القدرة الفائقة على التنويع في مجال التعليم المبني على التجريب 8 .

و تعرف المحاكاة على أنها عبارة عن برامج حاسوبية تتصف بالديناميكية و التفاعلية مع مستخدميها, و يتم تصميمها لتكون نموذجا مماثلا لأصل المعلومات و التجارب التعليمية ليدرسها المتعلم من خلال المشاركة و اكتساب الجوانب المعلوماتية 9 .

تستخدم المحاكاة بالحاسب لدراسة المعلومات التي يصعب دراستها و التعرف على خصائصها الواقعية في طبيعتها, فيتم محاكاتها باستخدام برامج الحاسوب لدراستها دون التعرض للأخطار المرتبطة بالعالم الواقعي لها. و بأنها تقليد محكم لظاهرة أو نظام يتيح الفرصة للمتعلم أن يتدرب دون مخاطرة أو تكاليف عالية 10 .

تتفق أغلب التعاريف السابقة بأن المحاكاة عملية تقريب محكم لظاهرة أو موقف من الحياة الواقعية يتم تبسيطه و نقله عن طريق الحاسب الآلي, و ذلك لفهم و تفسير النظام الحقيقي دون التعرض لخطر المشاركة الفعلية. إضافة الى توضيح الأشياء الدقيقة التي لا يمكن رؤيتها بالعين المجردة.

III-2 برنامج Wien2K:

هو برنامج مؤسس من طرف p.Blaha , K. Schwarz, G. Madsen, D.Kvasnicka and J. Luitz بجامعة فينا يعتمد هذا البرنامج بشكل أساسي على نظرية الكثافة التابعية بطريقة full-potential (linearized) augmented plane-wave LAOW و local orbitals)، واحدة من أحسن الطرق الحسابية لحساب عصابات الطاقة. أول إصدار للبرنامج كانت سنة 1990 م و منذ ذلك الوقت تطور تطورا سريع وأضيفت له تحسينات عديدة WIEN93، WIEN95 وWIEN97).. التي شهدت تحسنا كبيرا، و لا سيما من حيث

السرعة و العالمية (منصة متعددة)، و سهولة الاستخدام (واجهة المستخدم) [P. بلاها و آل 2001].

و يعمل برنامج WIEN2k تحت نظام التشغيل Lunix يتكون من عدة برامج مستقلة كإجراء العمليات الحسابية التي تخص البنية الإلكترونية في المواد الصلبة باستخدام نظرية الكثافة التابعية (DFT). العديد من الخصائص المادية

III - 3 مميزات برنامج Wien2K:

- يتم العمل على wien2k بإدخال معاملات البنية البلورية و مواقع الذرات في البلورة و نوعها, ثم نقوم بتحديد بعض الاختيارات على طريقة الحساب كشبه الكمون المستعمل و دقة الحساب, نشغل دورة SCF ونباشر في حساب الخصائص البنيوية و الإلكترونية للمادة.
- يمكن إضافة برامج مرفقة ل Wien2K كبرنامج XCeysDen الذي يسمح بمشاهدة ثلاثية الأبعاد لبنية المادة و الكثافة الإلكترونية وغيرها.
- يقوم البرنامج برسم بعض المنحنيات تلقائيا مع وضع البيانات اللازمة لذلك و استنتاج بعض المعاملات الفيزيائية تلقائيا بفضل قاعدة بياناته التي تحوى معلومات حول عناصر الجدول الدوري .
- برنامج wien2k يحسب الكثير من خصائص المواد 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 الكهربائية.

III- 4 خوارزمية WIEN2K:

يعرض أشكال تخطيطية ,أول خطوة تعليمية في الحساب إستخدام سلسلة من البرامج الصغيرة المساعدة على إدخال البرامج الرئيسية, يبدأ بدليل فرعي يسمح بتحديد ملف الإدخال cas.struct كما أنه يدير البرامج الفرعية بواسطة init_lapw.

❖ NN (**أبعاد الجوار الأقرب**): يستعمل هذا البرنامج ملف cas.struct ، والذي تكون فيه المواقع الذرية في الخلية الوحدة محددة، من أجل حساب أبعاد الجوار الأقرب لكل الذرات، و يتحقق من أنها لا تتجاوز أنصاف الأقطار الذرية المرافقة.

إذا كان هناك تجاوز، فإن رسالة خطأ تظهر على الشاشة.بالإضافة إلى هذا، فإن أبعاد الجوار الأقرب الموالي الأعلى بـــــ f مرة من بعد الجوار الأقرب f ،لابد أن تكون محدد تلقائيا تُكتب في ملف مخرجات يسمّى.case.outputnn

❖ SGROUP:يستخدم معلومات case.struct (نوع الشبكة،ثابت الخلية، الذرات المركبة) و يحدد فضاء المجموعات و كذلك الفضاءات النقطية ذات المواقع الاتناظرية حيث يستخدم الشحنات النووية لإنتاج الاختلافات للذرات الاستثنائية،كما يمكنه إيجاد أصغر خلية الوحدة، ويستطيع أيضا إنتاج ملف البنية الجديد case.struct sgroup اعتمادا على الملف السابق case.struct

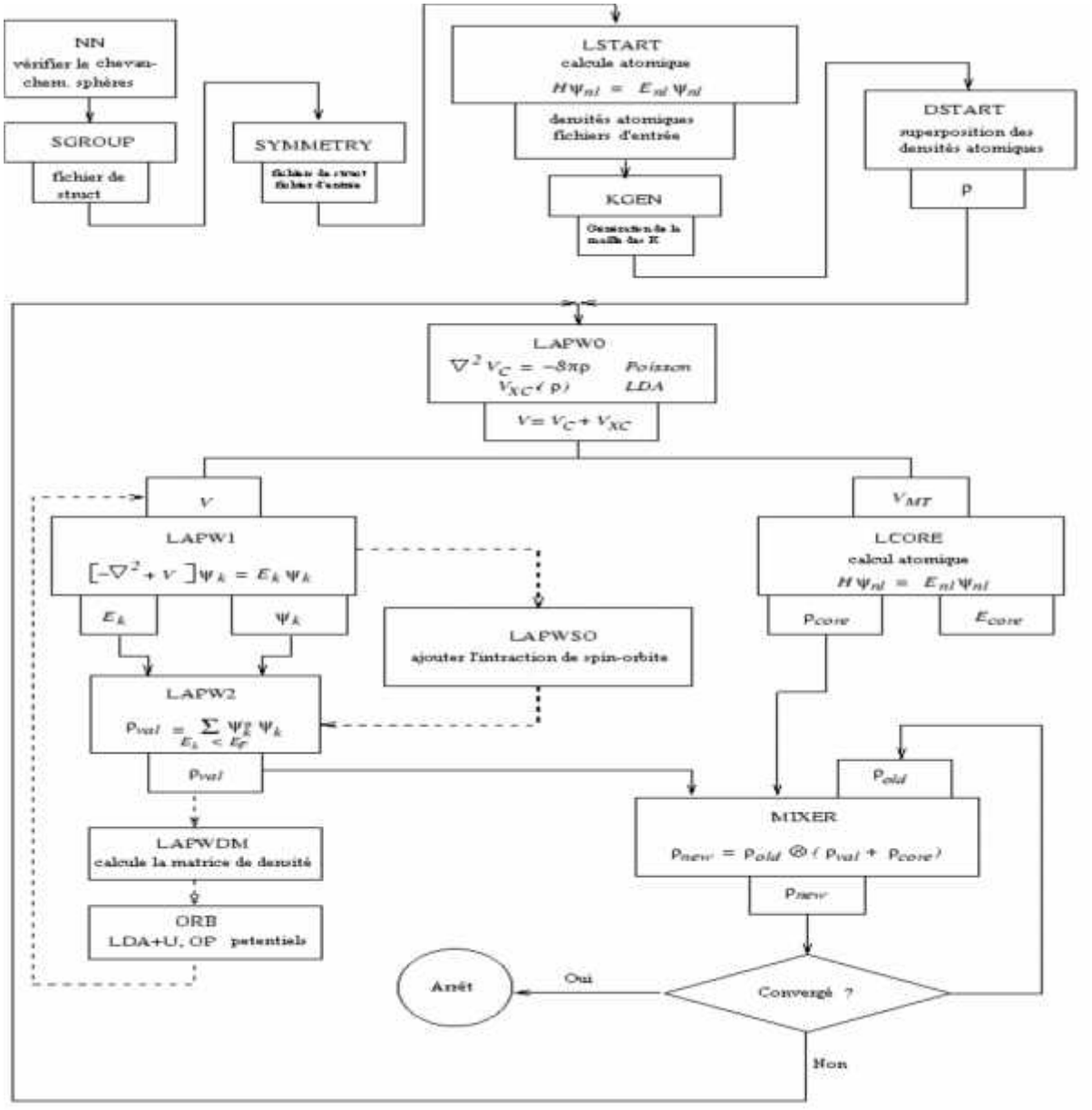
❖ SYMMETRY: هو نظام يقوم بحساب عمليات التناظر للمجموع الفضائي،لأن أهم ما يميز الشبكة البلورية هي عمليات التماثل التي بإجرائها يعود البناء البلوري لوضعه الأصلي (عملية الانقلاب، الانعكاس، الدوران حول المحور...الخ).و هو برنامج يستخدم كل ما يتعلق بالشبكة (نوع الخلية،العدد الذري، ثابت الخلية...) الموجودة في case.struct.

❖ LSTART:يسمح بإدخال الكثافة الإلكترونية للذرات الحرة و تحديد التعامل مع المدارات المختلفة لحساب بنية العصابة تختار الطريقة 5(LSDA,Perdew et Wang92) 13,14 (GGAs Perdew al 96 et) Perdew al 96).يعمل هذا البرنامج أثناء وقف إنتاج المواد الإنشطارية للحالات القلبية 3

- KGEN: يولد شبكة في نقطة K غير القابل للاختزال من المنطقة بريلوين الأولى(Z.B) وهي تحدد عدد العناصر في جميع أنحاء ZB K الأولى .
- DSTART: يتكون من خمسة برامج فرعية يصدر الكثافة الأولية لحلقة SCF من خلال تراكب كثافة ذرية تنتج في Lstart.كما يسمح بتهيئة حساب ثم إنشاؤه باستخدام كل القوائم لحلقة SCF ثم تبدأ العملية مع التكرار حتى ملاقاة الحل.هذه الحلقة يتم استدعاؤها بواسطة run_lapw و.[Blaha P. et al 2001]:
- LAPW0 (**الكمون**): هو برنامج يقوم بحساب الكمون الكلي عن طريق جمع كمون كولومبيان V_c و كمون التبادل و الإرتباط V_{xc} المختملين يستخدم عند بداية عمله مجموع كثافات الإلكترونات. يقوم بتقسيم الفضاء الى دائرة MT والى منطقة أخرى (منطقة خلالية) كما أنه يحسب كمون التبادل و الإرتباط عدديا في الشبكة. [ر Dohmen وآخرون 2001].
- LAPW1(**العصابات**): عبارة عن برنامج فرعي تتداخل فيه مصفوفة هاملتون, القيمة الذاتية للأشعة الذاتية (تظهر الطاقة في ملف cas.vector) باستخدام طريقة diagonalization هذه الأخيرة تأخذ أكبر قدر من وقت.
- LAPW2(RHO) : يستخدم ملف cas.vector لحساب طاقة فيرمي, توسعات الكثافة الإلكترونية للتكافؤ تشكل كثافة إلكترونية داخل كل الفضاءMT (التي عبر عنها بواسطة التوافقيات الكروية) و المنطقة الخلالية (التي عبرت عنها بسلاسل فوريه).
- LCORE: حساب الحالات القلبية للكمون في الجزء الكروي [P. بلاها وآخرون2001]
- MIXER: برنامج فرعي يستخدم الكثافة الإلكترونية القلبية, حالات النصف قلبية (معظمها محصورة ضمن مجال و نسبة ضئيلة تكون خارج هذا المجال) و حالات التكافؤ ستضاف من أجل انتاج كثافة كلية جديدة تستخدم عادة في التكرير.

المعالج عادة ينفق جزء صغير من وقته في تنفيذ الوظائف الفرعية LAPW0، وMIXER LCORE؛ أكثر من مرة وينفق التنفيذ في الوظائف الفرعية وLAPW1 LAPW2 .[Blaha P. et al 2001].

و ينتج ملف cas.scf بعد التقريب من حلقة SCF الذي يحتوي على الطاقة الإجمالية المحسوبة (في نهاية الملف).



شكل(III -1): خوارزمية عمل برنامج Wien2K .[Blaha P. et al 2001]

IV-1 مقدمة:

قمنا في هذا الفصل بدراسة الخصائص البنيوية لعينة نتريد الزركونيوم (ZrN), يتم تحديد أبعاد البلورة لهذا التركيب (طول حرف الخلية، قساوة المادة، طاقة الربط.....الخ) و الخصائص الالكترونية (بنية العصابات، كثافة الحالات،و كثافة الشحنة) من أجل شرح و تبين أهم الخطوات نبدأ بحساب و تنفيذ في شكل حلقة متماسكة بشكل دقيق باستعمال برنامج Wein2k و بطريقة نظرية الكثافة التابعية باستعمال تقريب التدرج المعمم (GGA) .

IV-2 الخصائص البنيوية:

IV-2-1انشاء دليل case-directory:

كخطوة أولى نقوم بانشاء دليل case-directory الذي يتم فيه تحديد عدد ذرات العينة و إسم العينة حيث يتم إستدعاء الواجهة الرسومية للمستخدم من خلال W2web على سطر الأوامر أو كإختصار من سطح المكتب الشكل (IV-2) .

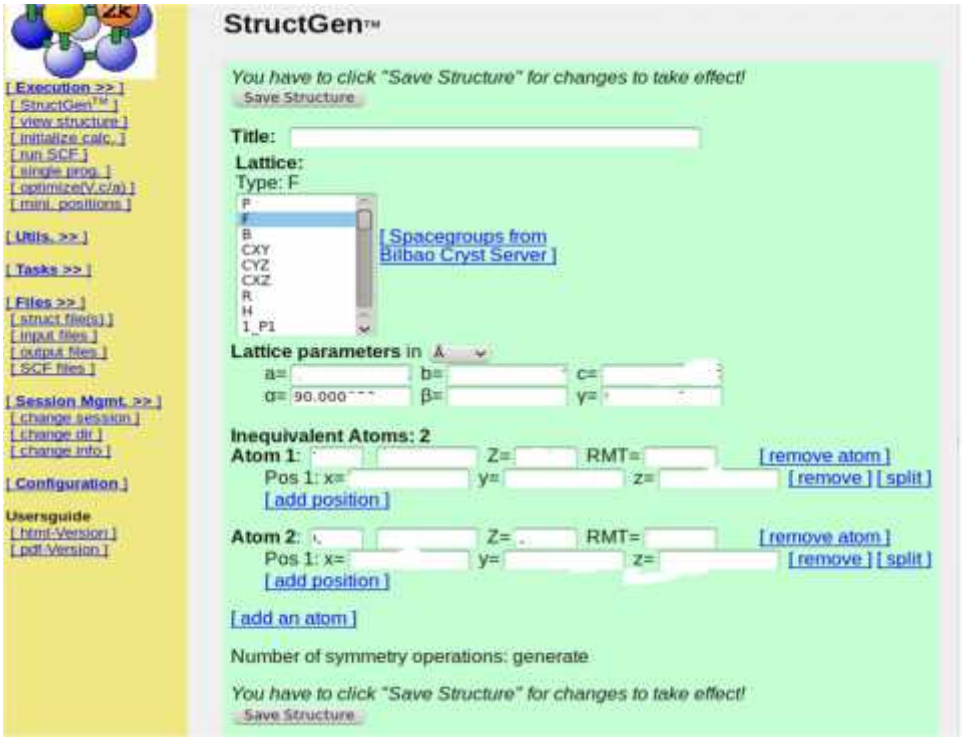
الشكل(IV - 1): النافذة الرئيسية لw2web

IV-2-2 انشاء ملف case.struct:

نقوم بانشاء ملف "ZrN struct " نستخدم البرنامج الفرعي "StructGen" كما هو موضح في الشكل (IV - 2)

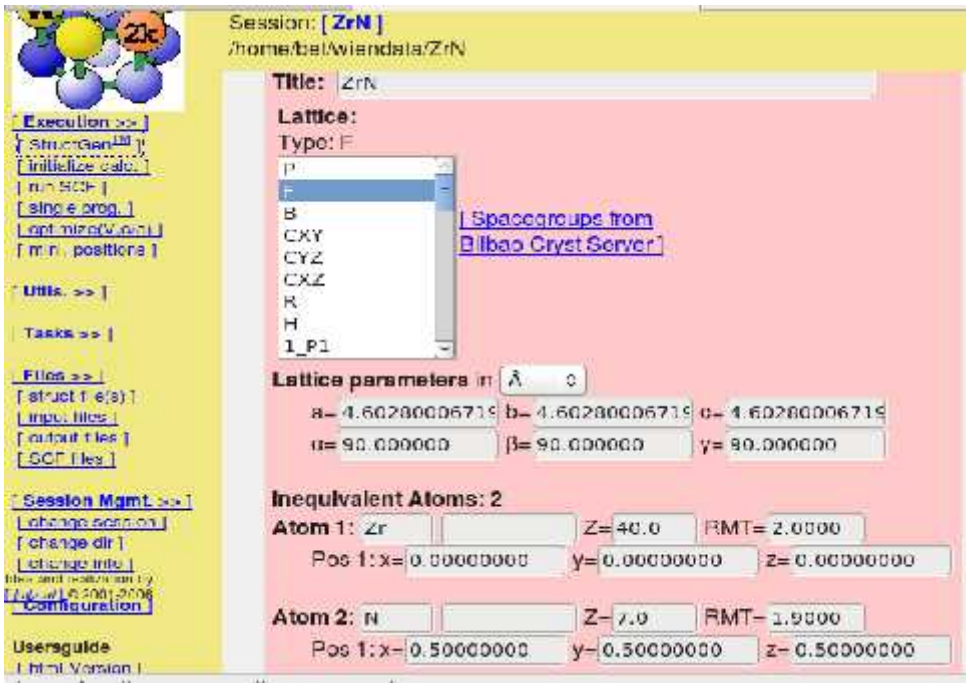
الشكل (IV - 2): واجهة انشاء ملف ZrN struct

يتم ملأ البيانات كثابت طول حرف الخلية A° a=4.6077 الزوايا α, β , γ و التي تكون قائمة, نوع الشبكة هي cfc, العدد الذري للزركونيوم Z= 40 و للأزوت Z=7, نصف القطر الذري للزركونيوم R_{MT} = 2,0 أما بالنسبة للأزوت R_{MT} = 1.9, المواضع في وحدة خلية الزركونيوم (0,0,0) و الأزوت (0,5,0,5, 0,5) شكل(IV-3).



شكل (IV-3): نافذة ادخال البيانات

بالضغط على save structure يتم حفظ هذه المعلومات حيث يبقى نفس العرض تغير فقط في لون الخلفية.شكل (IV-4)



شكل(IV- 4):نافذة حفظ ملف ZrN struct

IV-2-3 تهيئة الحساب:

بعد إنشاء ملف قاعدة البيانات ZrN struct ننتقل الى خطوة أخرى هي تهيئة حساب Wein2k

خطوات التهيئة تبدأ من البرنامج الفرعي x nn الى غاية dStart و التي تم التطرق اليها في الفصل السابق, نضيف فقط بعض الملاحظات[4]:

- نختار NO في حالة x symmetry.
- X lstart يختار طريقة واحدة في الحساب و هي طريقة LSDA.
- X KGen عدد النقاط k points هو 500.
- نختار NO خلال عرض ZrN.outputd لحساب الاستقطاب .

بعد الإنتهاء من هذه الخطوات ننقر على continue with run Scf لمواصلة الحساب.

شكل(IV - 5):نافذة تهيئة حساب Wein2k

IV-2-4 حساب SCF:

بعد التهيئة يظهر البرنامج امكانية بدأ حلقة SCF نختار start scf cycle (بداية الحلقة).

خطوات الحساب في حلقة SCF تبدأ من LAPW0 الى غاية MIXER

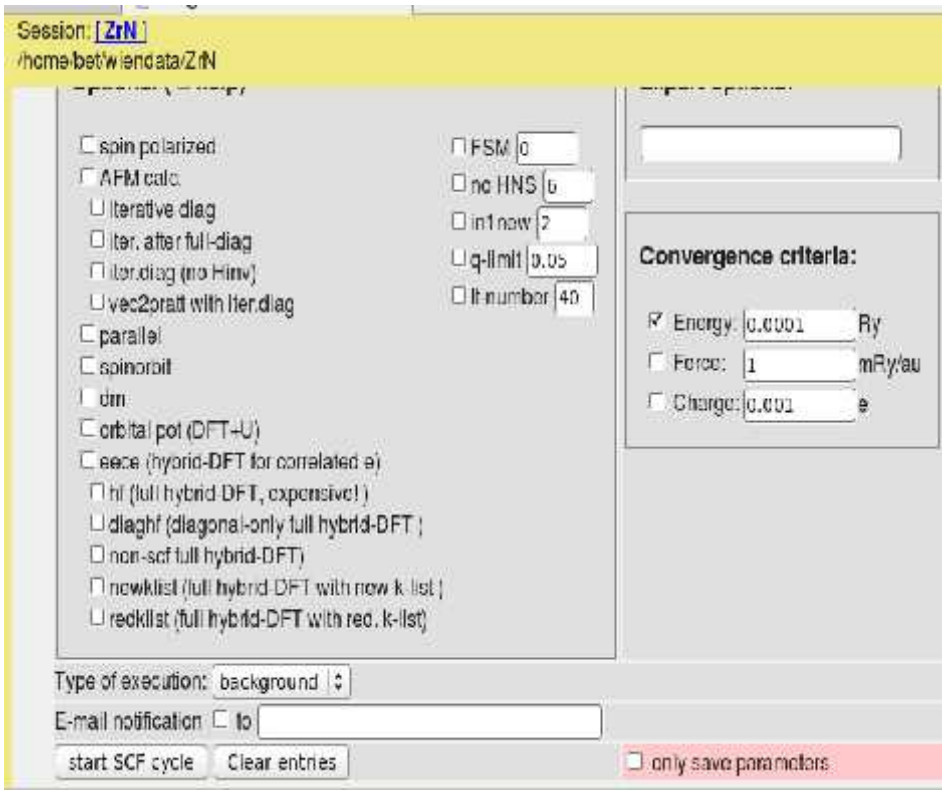
LAPW0 (المختملة) حساب الكمون الكلي

LAPW1 (عصابات) يحسب عصابة التكافؤ (القيم الذاتية والمتجهات الذاتية)

LAPW2 (RHO) يحسب توسعات الكثافة الإلكترونية للتكافؤ

LCORE يحسب الالكترونات القلبية

MIXER خلط المدخلات و المخرجات



شكل(IV- 6):نافذة حلقة SCF

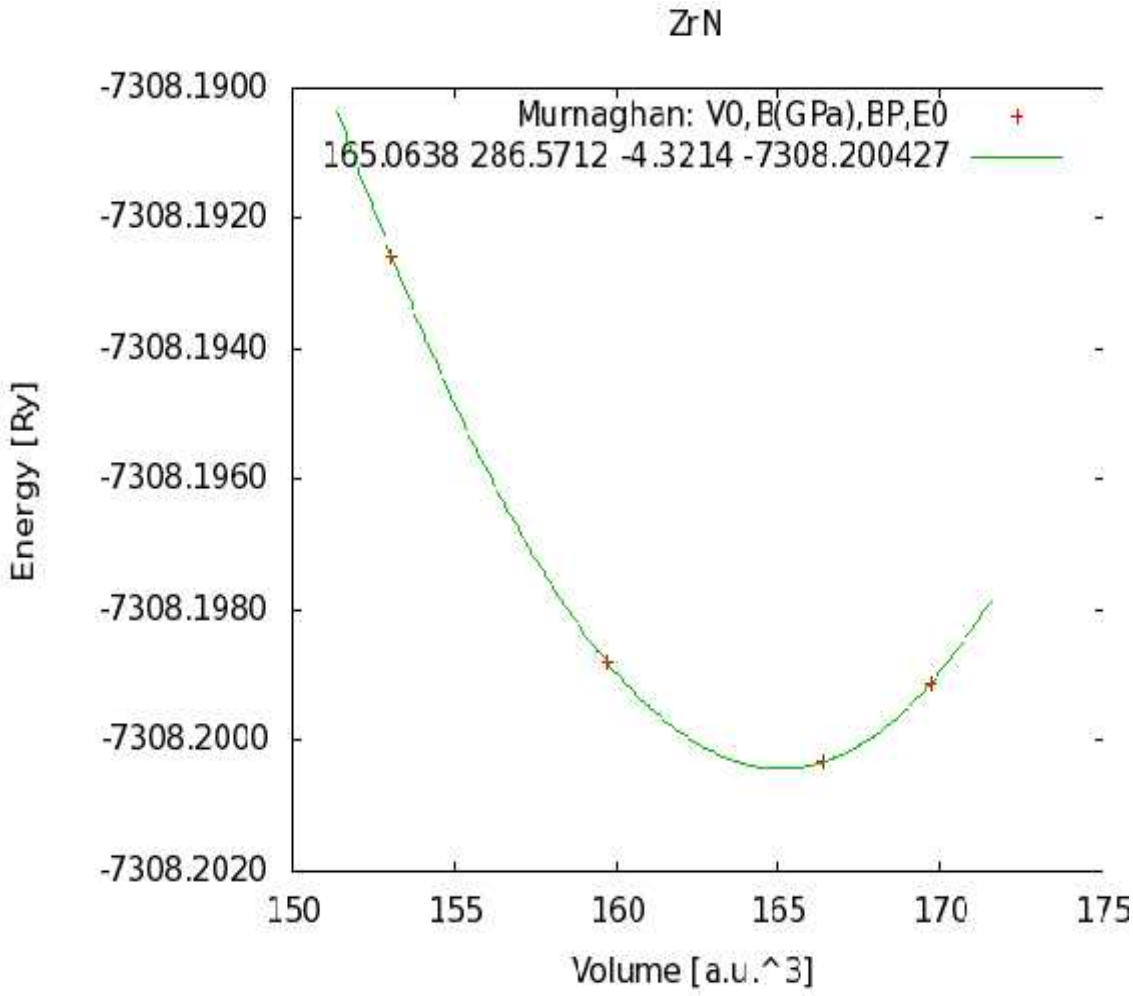
بالضغط على start SCF cycle يبدأ تشغيل الحلقة أثناء تشغيل الحساب يمكننا مراقبة انتهاءه عن طريق الزاوية العليا على يمين النافذة.

IV-2-5 رسم المنحنى:

يتم رسم المنحنى البياني بالدخول الى برنامج "Optimize"و الذي يحتوي على خمس خطوات للعمل نقوم بادخال القيم التالية: 2 ,0 , 4-, 8- يقوم البرنامج بمجموعة من العمليات الحسابية شكل (IV -7)

شكل (IV -7): نافذة برنامج optimizme لرسم المنحنيات.

- بالضغط على plot يقوم البرنامج برسم المنحنى كما هو موضح في الشكل (IV - 8).



شكل (IV - 8): منحنى بياني لتغير الطاقة بدلالة الحجم

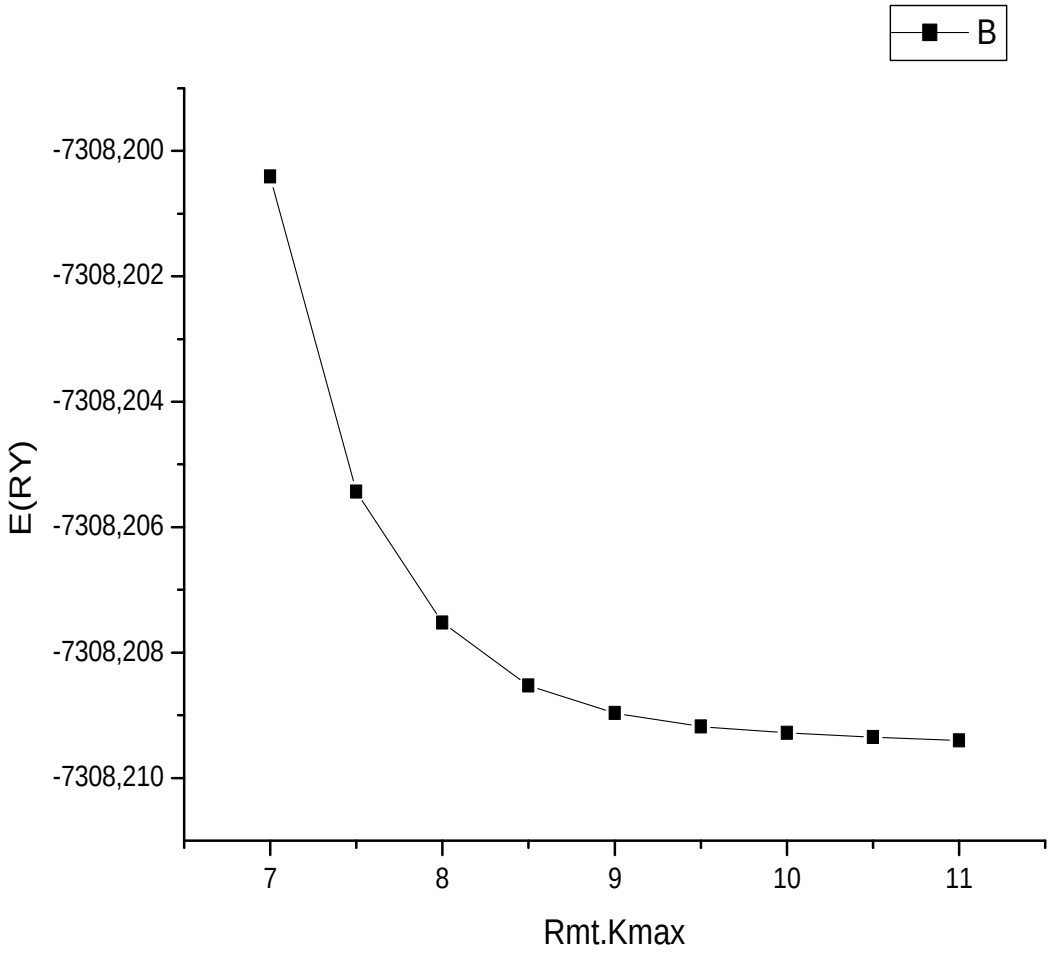
IV-2-6 تهيئــــــــــــة عامــــــــــــــل

$R_{MTmin} * K_{max}$:

لايجاد قيمة $R_{MTmin} * K_{max}$ نختار الطاقة تساوي -6.0 Ry، عدد النقاط K في منطقة بريليون الأولى يساوي 500 نقطة , R_{MTmin} هو أصغر نصف قطر ذري للخلية المدروسة و K_{max} يمثل القيمة الأعظمية للشعاع الموجي في أساس الأمواج المستوية المستخدمة ضمن مجموعة الأنظمة الالكترونية في الفضاء داخل المجال الذري

الطاقة الكلية لكل قيمة ناتج $_{MTmin} * K_{max}$ تكون في نهاية تنفيذ ملف ZrN.scf

النتائج المتحصل عليها موضحة في المنحنى التالي:

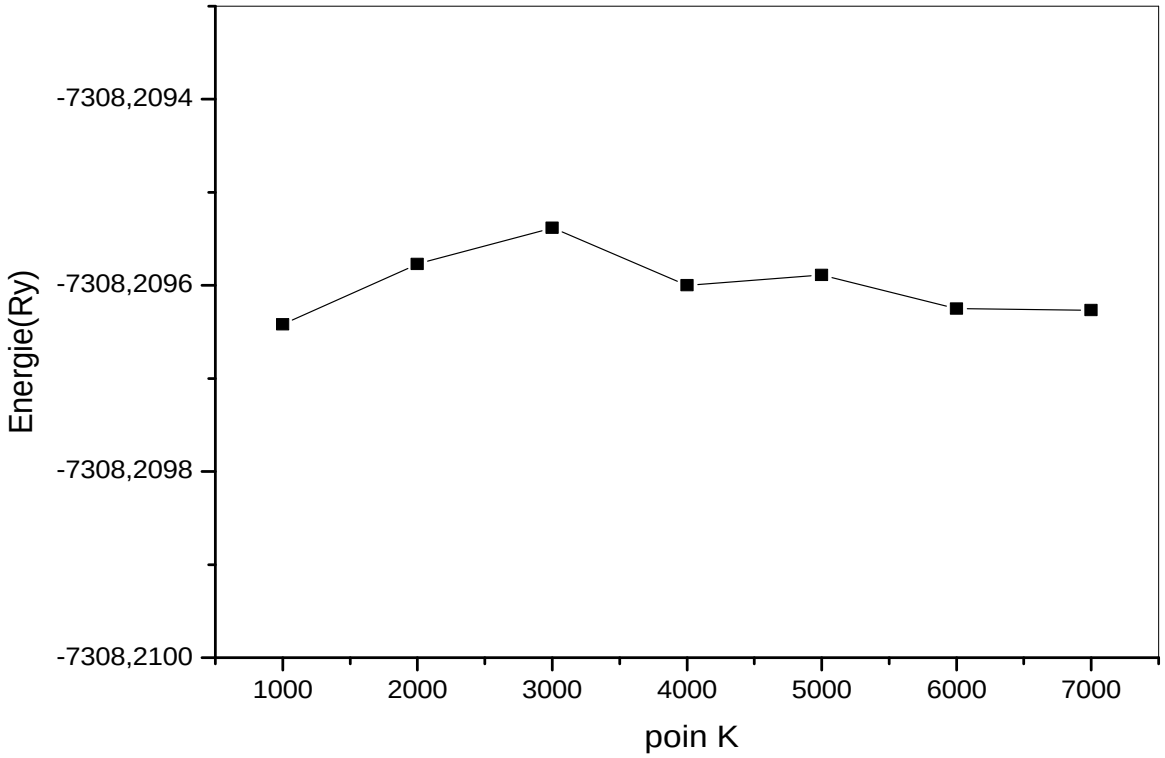


شكل (IV- 9): منحنى بياني يوضح الطاقة الكلية بدلالة $R_{MTmin} * K_{max}$

- من خلال المنحنى نلاحظ أنه يثبت عند القيمة $R_{MTmin} * K_{max}$= 9.5 .

IV -2-7 تهيئة عدد النقاط K:

عدد النقاط K في منطقة بريليون الأولى تهيئ من أجل أحسن حد و أقصر وقت حسابي نغير عدد النقاط K و نحتفظ بقيمة ناتج $R_{MTmin} * K_{max}$ ثابت في هذه الحالة التفصيلات الحسابية تكون متقاربة القيم.النتائج موضحة في المنحنى التالي:



شكل(IV- 10): منحنى الطاقة بدلالة عدد النقاط point K.

نلاحظ أنه المنحنى يثبت عند القيمة point K = 6000 .

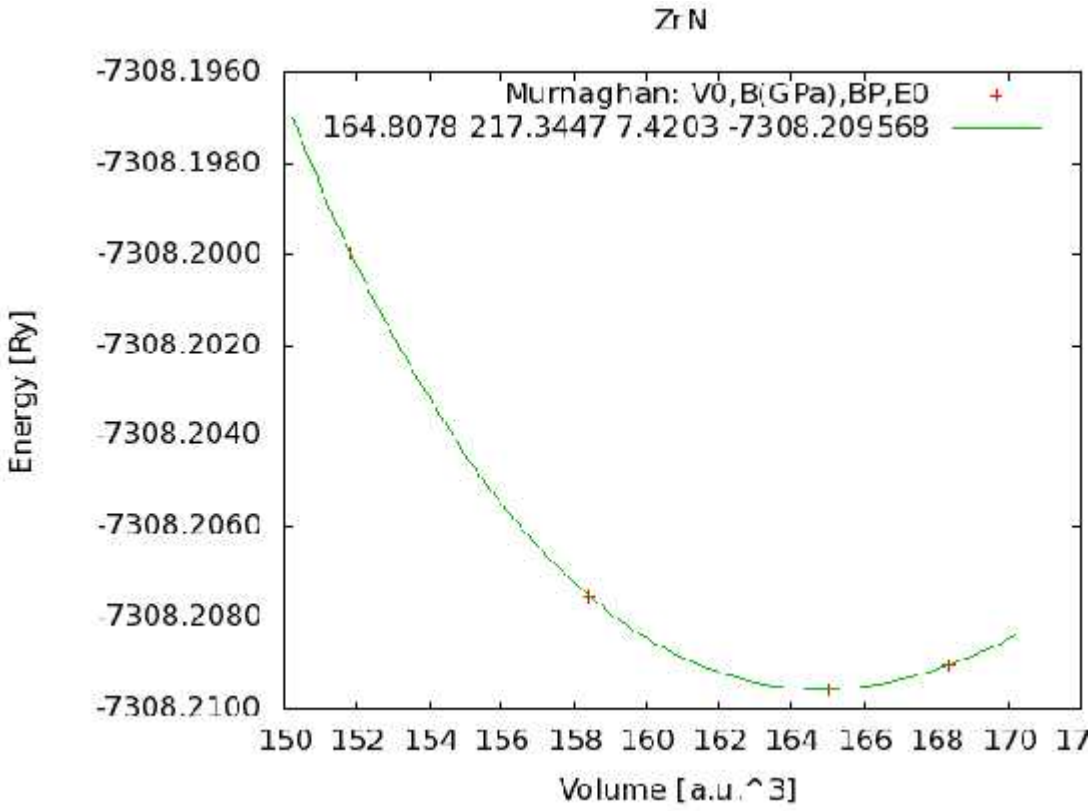
لايجاد حالة الإستقرار:

- نقوم بادخال نفس القيم السابقة لكل من ثابت وحدة الخلية و R_{MT}

- نختار القيمة $R_{MTmin} * K_{max}$= 9.5 و قيمة point K=6000

- نقوم برسم المنحنى بإتباع نفس الخطوات السابقة

نتحصل على المنحنى التالي:



الشكل (IV -11): منحنى بياني يوضح الطاقة بدلالة الحجم حالة الإستقرار

- تتغير قيمة ثابت وحدة الخلية $a_{Muraghan}$=4.6028A° بشكل طفيف حيث تمثل حالة الإستقرار .

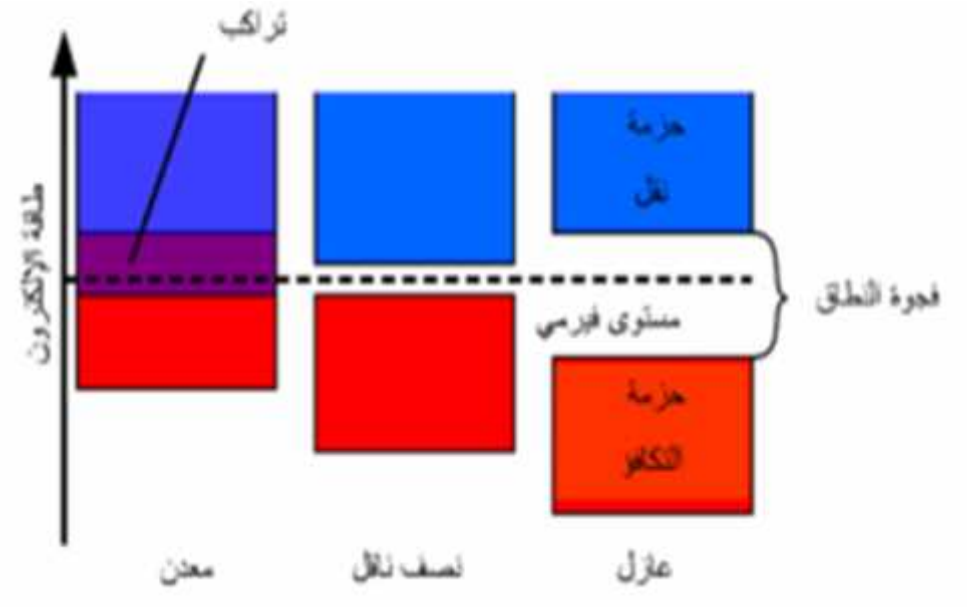
IV-3 الخصائص الإلكترونية:

نقوم في هذا الجزء بحساب بعض الخصائص الإلكترونية, حيث نستخدم النتائج المتحصل عليها في الجزء السابق كثابت طول الخلية في حالة الاستقرار، و قيم كل من R_{MTmin}* K_{max} =9,5 و point K =6000 الناتجين.

IV-3-1عصابات الطاقة:

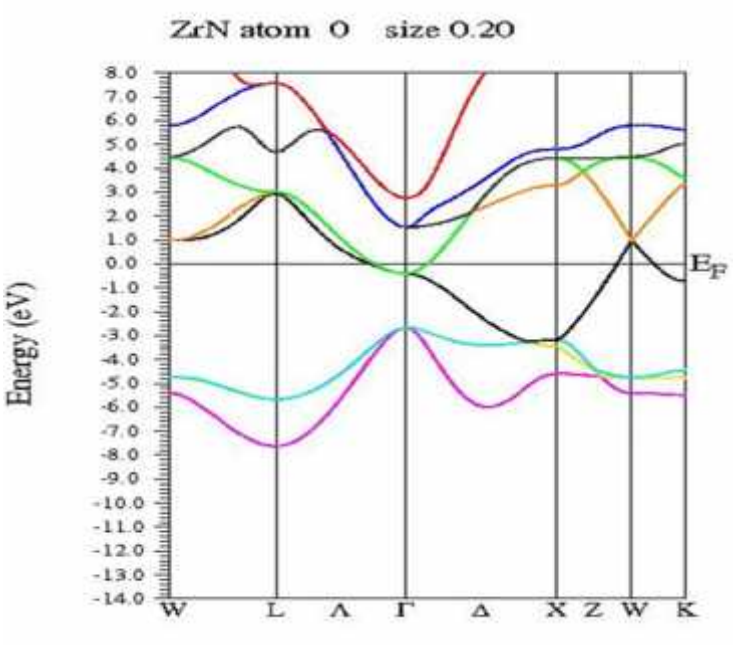
نظريا ممكن للذرة أن تمتلك العديد من المستويات الطاقية, حيث يختلف عرض عصابات الطاقة من عصابة الى أخرى حسب المدار الذي تنتمي اليه الالكترونات يكون للعوازل و أنصاف النواقل عصابة طاقة سفلى تكون مشغولة كليا بالالكترونات تكون مستقرة تسمى هذه العصابة بعصابة التكافؤ, بينما العصابة العليا بها الكترونات حرة تدعى بعصابة النقل, يكمن الفرق

بين العوازل و أنصاف النواقل في فجوة الطاقة أي بين عصابة النقل و عصابة التكافؤ و التي تكون أكبر في المواد العازلة منها في أنصاف النواقل .في حالة المعادن تتداخل عصابة النقل و عصابة التكافؤ و لا يكون بينهما فجوة طاقة ولهذا تمتاز بناقلية عالية.



شكل(IV -11):عصابات الطاقة في العوازل, النواقل و المعادن

عصابات الطاقة تعطـــــينا الطاقة الممكنة للإلكترون بدلالة شعاع الموجة، هذه الأمواج ممثلة في الفضاء العكسي (réciproque) لنتحصل على شكل عصابة الطاقة في برنامج wein2k نضغط على Tasks ثم Bandstructure.يتم رسم هذه العصابة باتباع المسارات حسب النقاط الخاصة في الفضاء المعاكس أي منطقة بريلوان الأولى و هي تمثل مستويات الطاقوية تبدأ من الطاقة الدنيا نحو الطاقة العليا.

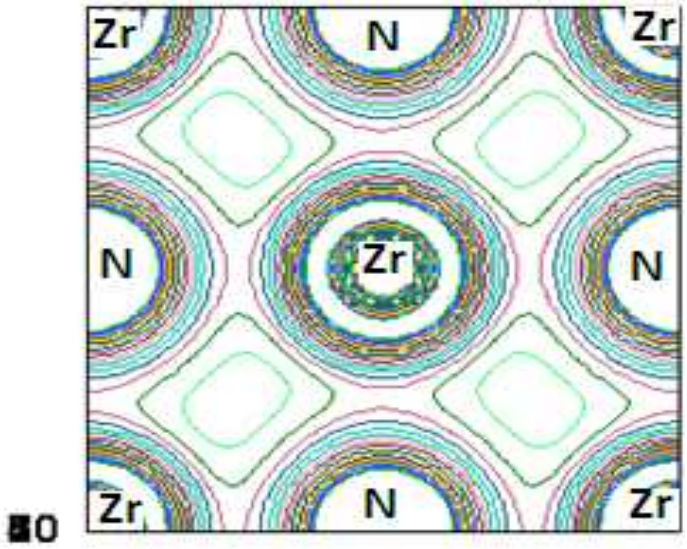


شكل(IV -12): عصابة الطاقة لنتريد الزركونيوم

عند مقارنة عصابة الطاقة لمجالات النقاط الخاصة في هذه الدراسة و الدراسة التجريبية[12] نلاحظ أن الطيف مميز بوجود عصابتين للطاقة عصابة التكافؤ و عصابة النقل مع غياب العصابة الممنوعة و هذا يدل على أن نتريد الزركونيوم عبارة عن معدن.

IV -3-2 كثافة الشحنة:

حساب كثافة الشحنة الالكترونية الموجودة عموما في مستوي محدد انتقالات الشحنة وفق اتجاه معين, يعطينا معلومات حول طبيعة الروابط, من أجل ملاحظة مميزات روابط نتريد الزركونيوم, قمنا بحساب كثافة الشحنة المتوضعة في المستوي الذي يحتوي على الرابطة (0. 0. 0) (1/2. 1/2. 1/2) موضحة في الشكل التالي:



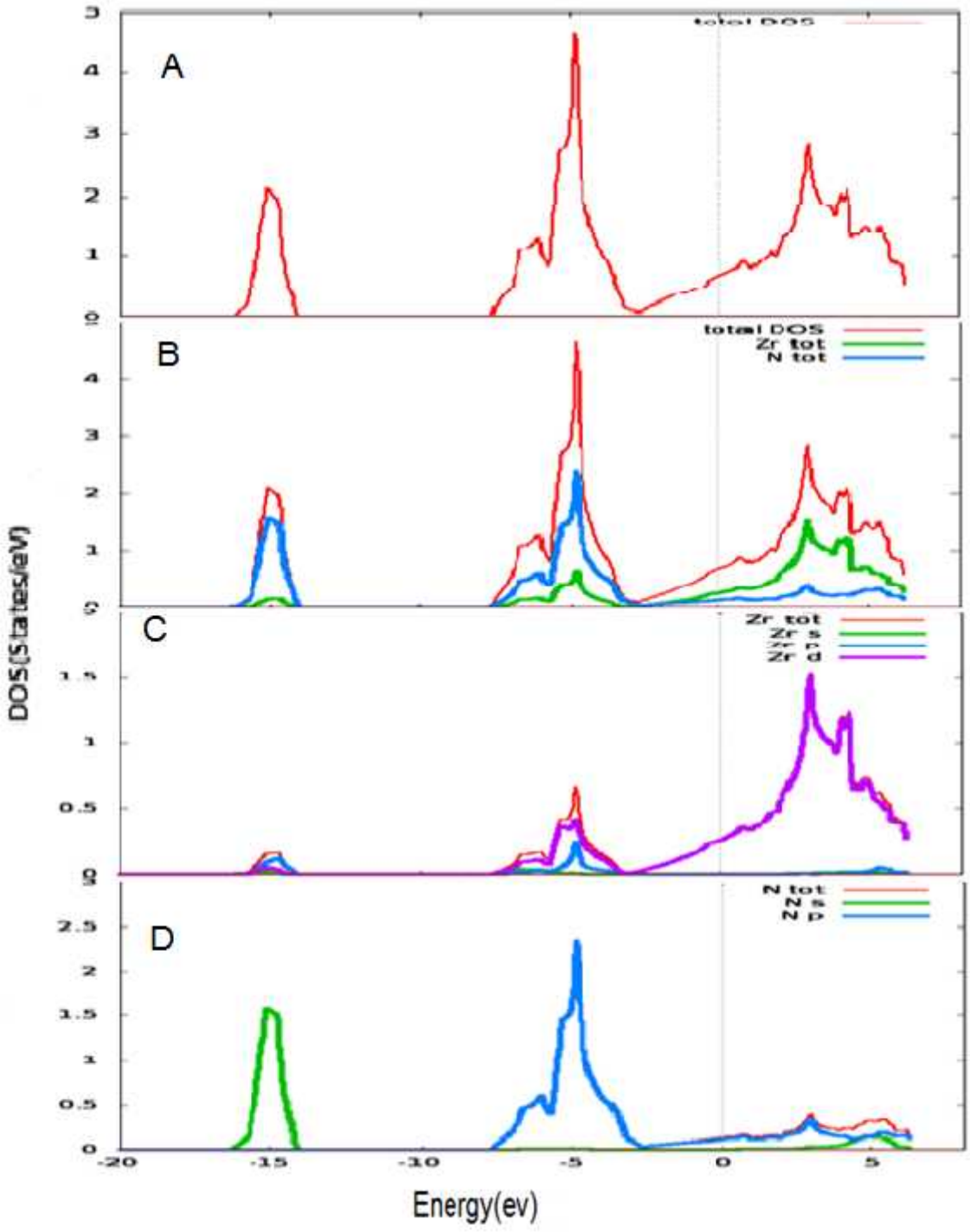
الشكل (IV - 13): يوضح كثافة الشحنة لنتريد الزركونيوم

نلاحظ تمركز الشحنات حول ذرات الزركونيوم و ذرات النتريد و هذا يدل على أن الروابط الموجودة في هذا المركب هي روابط معدنية أو روابط أيونية.

IV-3-3 كثافة الحالات:

كثافة الحالات (DOS) هو مقدار فيزيائي مهم من أجل فهم الحالات الالكترونية في المادة وتأثيرها على الخصائص الفيزيائية.

أكبر جزء من خصائص النقل الالكتروني توجد على أساس معرفة كثافة الحالات و هي تسمح لنا كذلك بمعرفة طبيعة الروابط الكيميائية في مادة (حساب نسبة الشغل لكل حالة الكترونية) و انتقالات الشحنة بين المدارات. كثافات الحالة لمركب نتريد الزركونوم موضحة في الأشكال التالية:



شكل (IV - 14):يوضح منحنيات بيانية لكثافات الحالة لعينة نتريد الزركونيوم

حيث:

A: يمثل كثافة الحالة الكلية للمركب

B: كثافة الحالة الكلية للمركب, الزركونيوم, النتريد

C: يوضح كثافة الحالة الكلية و الحالة الجزئية s,p,d للزركونيوم

D: يوضح كثافة الحالة الكلية و الحالة الجزئية s,p للنتريد

IV-4 تحليل النتائج و المناقشة:

IV-4-1 مستوى فيرمي:

و هو يمثل أعلى مستوى للطاقة يمكن أن يشغله الإلكترون عند درجة الحرارة صفر كلفن في هذه الحالة لا تكتسب الإلكترونات أي طاقة حرارية تساعدها على التحرك, يتم ملء مستويات الطاقة الأدنى أولا ثم الأعلى، فالأعلى "تجمعات الذرات " ، مشكلة بحرا من الإلكترونات يدعى بحر فيرمي .يمثل سطح هذا البحر " طاقة فيرمي " عند ارتفاع درجة الحرارة فوق الصفر لا تتزحزح طاقة فيرمي عن مكانها لأنها حد معين مميز للمادة، و لكن الإلكترونات التي تكتسب طاقة تتعدى هذا الحد ، فهي تتوزع فوقه .

في حالة المعادن و هي الحالة المدروسة تتداخل عصابة التكافؤ و عصابة التوصيل حيث يقع مستوى فيرمي بينهما. عند الصفر كلفن ستكون جميع الإلكترونات أسفل طاقة فيرمي، و رغم ذلك فان بعضها سيكون في عصابة التوصيل, مما يجعلها توصل الكهرباء هذه الإلكترونات لاتشكل روابط كيميائية.

بعد0 كلفن أي بعد مستوى فيرمي لا ينطبق طيف العصابة على محور الطاقات و هو ما يبين الغياب التام لفجوة الطاقة.

IV-4-2 كثافات الحالة حسب مجالات الطاقة:

يمكننا تحليل و مناقشة أطياف عصابة الطاقة حسب توزيعها الطاقي وذلك قبل مستوى فيرمي فيتم تقسيمها الى ثلاث مجالات موضحة كالأتي:

IV-4-2-1 المجال الطاقي الأول $-16ev$, $-14ev$:

تساهم العصابات المتواجدة في هذا المجال في الزيادة من استقرار المركب أكثر من المجالات الأخرى.

- المنحنى A: يحتوي على عصابة طاقة واحدة ذات كثافة معتبرة .

- المنحنىB: يتكون من ثلاث عصابات للطاقة, عصابة الطاقة لذرة النيتروجين ذات كثافة عالية مقارنة مع ذرة الزركونوم و بالتالي فذرات النيتروجين تشارك في تشكيل الروابط الكيميائية أكثر من ذرات الزركونيوم .

- المنحنى C: عصابات الطاقة لكثافة الحالة الكلية و الجزئية للزركونيوم مهملة في هذا المجال فهي ذات كثافة ضئيلة جدا.

- المنحنى D: يحتوي على عصابة واحدة تشكل فيها الطبقة S الروابط الكيميائية لذرة النتريد.

IV-4-2-2 المجال الطاقي الثاني $-7ev$, $-2ev$:

تتميز عصابات الطاقة في هذا المجال بعرض كبير نسبيا مقارنة مع المجال السابق مما يدل على زيادة كثافة الالكترونات و بالتالي الزيادة في تشكيل الروابط الكيميائية.

بالنسبة لكثافات الحالة الجزيئية تتشكل الروابط الكيميائية حسب المحطات الطاقية لكل مركب (الزركونيوم, النتريد) بنسبة أكبر من المحطات المتواجدة في المجال السابق.

- المنحنى A: يحتوي على عصابة طاقة واحدة ذات كثافة عالية للمركب.

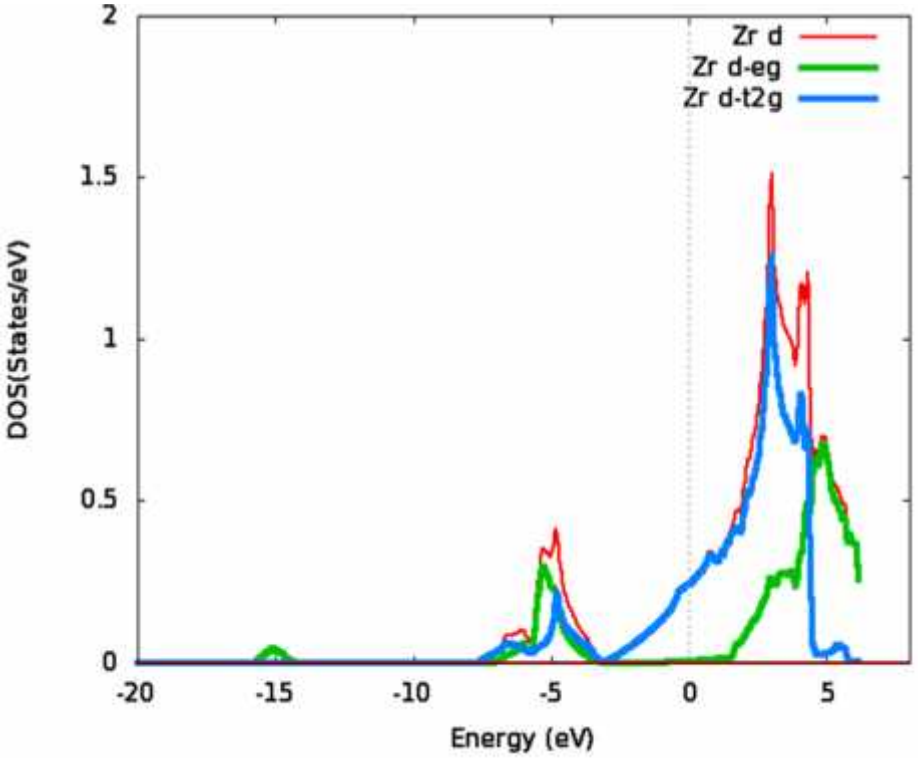
- المنحنىB: في هذا المجال كذلك تتغلب ذرة النتروجين على ذرة الزركونوم في تشكيل الروابط وهذا نظرا لكثافتها العالية.

- المنحنى C: يتم تكوين الروابط الكيميائية لإلكترونات الطبقة d أكثر منه في الطبقتين S و p لذرة الزركونيوم.

- المنحنى D: عكس المجال الطاقي السابق فتتشكل الروابط الكيمائية لإلكترونات الطبقة p مع غياب عصابة الطاقة لإلكترونات الطبقة S لذرة النتريد.

IV-4-2-3 المجال الطاقي الثالث $-20ev$, $-14ev$ $-16ev$, $-4ev$:

لا تتشكل الروابط الكيميائية في هذا المجال في كل المنحنيات وهذا راجع لغياب الإلكترونات.



شكل (IV - 15): يوضح كثافة الحالة الحالة الجزئية d-eg و d-t2g للنتريد

نتائج الدراسة التي قمنا بها فيما يخص عينة نتريد الزركونيوم في حالة رسم الأطياف لكثافات الحالة الإلكترونية الكلية للمركب تتوافق مع الحالات المدروسة تجريبيا و المدروسة مسبقا

الخاتمة:

للمعادن أهمية كبيرة في وقتنا الحالي نظرا لما تكتسيه من أهمية كبرى في مختلف المجالات. لهذا و في إطار هذه الدراسة اهتممنا بدراسة الخصائص الفيزيائية (البنيوية والإلكترونية) لمعدن نتريد الزركونيوم وذلك باستعمال تقريبات نظرية الكثافة التابعية.

دراستنا سمحت لنا بوصف مفصل للخصائص البنيوية والالكترونية مثل استنباط البنية, بنية العصابات, كثافة الحالات, وكثافة الشحنة لنتريد الزركونيوم.

- الخصائص البنيوية: كانت النتائج الخاصة بإيجاد الخصائص البنيوية قريبة من نتائج الحسابات السابقة و النتائج النظرية.

- الخصائص الالكترونية: عصابة الطاقة لنتريد الزركونيوم مميزة بوجود عصابة التكافؤ و عصابة النقل مع غياب العصابة الممنوعة. نوع الروابط هي روابط معدنية

نتائج الدراسة التي قمنا بها فيما يخص عينة نتريد الزركونيوم في حالة رسم الأطياف لكثافات الحالة الإلكترونية الكلية للمركب تتوافق مع الحالات المدروسة تجريبيا و المدروسة مسبقا

قائمة المراجع:

1 مدخل الى الفيزياء الصلبة , سلسلة دروس و محاضرات , أ.مبروك غوقالي,أ. سفيان بن حميدة.

2 فيزياء الجوامد الجزء الأول د.عبد الفتاح أحمد الشاذلي .

[3]-N. V. « Investigation théorique du mécanisme de physisorption: application d'une méthode de partition fondée sur

la fonctionnelle de la densité» ; 'Université de Genève ; 2000

[4] Cottenier S., Density functional. Theory and the family of (LAPW-methods): a step-bystep introduction, 2002.

[5]-XANES :approche monoéléctctronique Delphine cabart.Aussois,juin2006.

[6] Zahia AYAT, thèse de magister, université d'Ouargla 2006.

[7] User's guide, wien2k 12.1 (release 30.08.2012) Peter BLAHA, Karlheinz SCHWARZ, Georg MADSEN, Dieter KVASNICKA, Joachim LUITZ.

[8] زيتون, أساليب تدريس العلوم. عمان (2001)

[9] اسماعيل (2001) الموسوعة العربية لمصطلحات التربية و تكنولوجيا التعليم .الرياض

[10] الصوفي (1997) معجم التقنيات التربوية. عمان

[11] http://en.wikipedia.org/wiki/Zirconium_nitride

[12] Electronic structure, phonons, and thermal

properties of ScN, ZrN, and Hf N: A first-principles

study, Bivas Saha (Purdue University - Main Campus, bsaha@purdue.edu)

. Jagaran Acharya(Tribhuvan University), Timothy D. Sands(Purdue

University, tsands@purdue.edu), Umesh Waghmare(Jawaharlal Nehru

Centre for Advanced Scientific Research)

ملخص

للبنية الالكترونية لنتريد الزركونيوم أهمية أساسية و تكنولوجية,باستعمال برنامج المحاكاة WIEN2K قمنا بحسابات متعددة للخصائص الالكترونية ل ZrN باستعمال نظرية دالية للكثافة (DFT) في قاعدة الأمواج المستوية مزادة و خطية مع كمون كامل (Fp-LABE) في تقريب التدرج المعمم (GGA) بهذه الطريقة قمنا بتحديد الثوابت البلورية, كثافات الحالات و بنى عصابات الطاقة لZrN .

كلمات مفتاحية: ZrN نظرية دالية للكثافة WIEN2K, DFT, تقريب الكثافة المحلية للسبين LSDA.

Résumé

La structure électronique des Nitrure de zirconium est fondamentalement intéressante et technologiquement importante. Avec le code de simulation WIEN2k, nous avons effectué des calculs de propriétés électroniques ZrN en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans une base d'ondes plans augmentées et linéarisées, avec un potentiel complet (FPLAPW)

dans l'approximation de gradient généralisé (GGA). Les paramètres de maille, les densités d'états et les structures des bandes d'énergie dans ces composés ont ainsi été déterminés. Les résultats obtenus sont en accord avec la littérature et les résultats expérimentaux disponibles.

Mots-clés: ZrN, théorie de la fonctionnelle de densité,

WIEN2k. densité locale approximation LSDA Spin

Abstract

The electronic structure of Nitrure de zirconium is fundamentally interesting and technologically important. With the WIEN2k simulation code, we have performed ab initio calculations of electronic properties for ZrN

using the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) approach within the density functional theory (DFT) in the generalized gradient approximation (GGA). Lattice parameters, density of states and energy band structures in these compounds have been determined. The results are found to agree with the literature and available experimental data.

Keywords: ZrN, Density Functional Theory (DFT), local density approximation LSDA Spin.