الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة الشهيد العربي التبسي - تبسة
كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة و الحياة
شعبة : الفيزياء
قسم : علوم المادة
تخصص: فيزياء المادة المكثفة

مذكرة تخرج لنيل شهادة الماستر

# دراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية والمرونية للمركبات الثنائية ScX(X=Se,Te) بأستخدام حسابات المبدأ الأول

**من إعداد الطالب : بكاكرية بوبكر**

**لجنة المناقشة:**

| | | |
|---|---|---|
| * شمـــــام فيصل | أستاذ تعليم عالي | رئيساً |
| * الحساسنة أميرة | أستاذ محاضر أ | مؤطراً |
| * طق محمد لمين | أستاذ محاضر أ | ممتحنا |

**العام الدراسي 2024 /2025**

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة الشهيد العربي التبسي - تبسة
كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة و الحياة
شعبة : الفيزياء
قسم : علوم المادة
تخصص: فيزياء المادة المكثفة

مذكرة تخرج لنيل شهادة الماستر

# دراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية والمرونية للمركبات الثنائية ScX(X=Se,Te) بأستخدام حسابات المبدأ الأول

**من إعداد الطالب : بكاكرية بوبكر**

**لجنة المناقشة:**

| | | |
|---|---|---|
| * شمـــــام فيصل | أستاذ تعليم عالي | رئيساً |
| * الحساسنة أميرة | أستاذ محاضر أ | مؤطراً |
| * طق محمد لمين | أستاذ محاضر أ | ممتحنا |

**العام الدراسي 2024 /2025**


بسم الله الرحمن الرحيم

# شكر وتقدير

الحمد لله الذي أنار لنا درب العلم والمعرفة وأعاننا على أداء هذا العمل

نتوجه بجزيل الشكر والإمتنان إلى كل من ساعدني من قريب أو من بعيد على إنجاز هذا العمل وفي تذليل ما واجهته من صعوبات وأخص بالذكر الأستاذة المشرفة :

- الدكتوره "حساسنة أمـــيرة"

كما أشكر كل أساتذة كلية علوم المادة وجامعة- تبسة-

- وجميع عمال الكلية والجميع دون إستثناء

- أختم بالشكر الخاص لأساتذة اللجنة المحترمـــة



# الإهـــــــداء

إلى كل من أضاء بعلمه عقل غيره أو هدى بالجواب الصحيح حيرة سائليه فأظهر بسماحته تواضع العلماء وبرحابته سماحة العارفين.

إلى كل عائلتي الحبيبة صغيرها وكبيرها وإلى كل إخوتي الكرام

أهدي هذا العمل المتواضع إلى أبي الذي لم يبخل علي يوماً بشيء لك كل العز والاحترام.

وإلى أمي ريحانة قلبي التي زودتني بالحنان والمحبة من تتسابق الكلمات لتخرج معبرة عن مكنون ذاتها من علمتني وعانت الصعاب لأصل إلى ما أنا فيه وعندما تكسوني الهموم أسبح في بحر حنانها ليخفف من آلامي.. أمي

إلى من كانت سندي في الحياة أختي الغالية نسأل الله أن يتغمدها برحمته وعظيم عفوه.

ثم إلى كل من علمني حرفاً أصبح سنا برقه يضيء الطريق أمامي.

إلى كل أساتذتي وإلى كل من علمني منذ طفولتي حتى الآن.

إلى زملائي وزميلاتي ومن رافقوني طيلة مشواري الدراسي و الجامعي

بكاكرية بوبكر



Congratulations!

**قائمة الرموز**

| | |
|---|---|
| H | المؤثر هاملتون. |
| E | الطاقة الكلية للنظام. |
| $E_c$ | الطاقة الحركية |
| $E_p$ | طاقة التفاعل |
| $T_e$. | الطاقة الحركية للإلكترونات |
| $\boldsymbol{T_n}$ | الطاقة الحركية للأنوية . |
| $\boldsymbol{v_{e-e}}$ | الطاقة الكامنة للتفاعل بين الإلكترونات فيما بينها |
| $\boldsymbol{v_{n-n}}$ | الطاقة الكامنة للتفاعل بين الأنوية فيما بينها |
| $\boldsymbol{v_{e-n}}$ | الطاقة الكامنة للتفاعل بين ا لإلكترونات والأنوية |
| $\boldsymbol{M\alpha}$ | تمثل كتلة نواة |
| $\boldsymbol{me}$ | تمثل كتلة إلكترون |
| $\boldsymbol{Ne}$ | عدد الإلكترونات الموجودة في النظام |
| $\boldsymbol{N\alpha}$ | عدد الذرات الكلية الموجودة في النظام |
| $\boldsymbol{\Psi}$ | الدالة الموجية |
| $\boldsymbol{He}$ | هاملتون الإلكترونات |
| $\boldsymbol{U_i(r_i)}$ | الطاقة الكامنة للإلكترون |
| **N !** | احتمالات |
| $\boldsymbol{\rho(\vec{r})}$ | دالية الكثافة الإلكترونية |
| **n** | عدد الإلكترونات |
| $\boldsymbol{\Psi_i(r)}$ | موجة أحادية الجسيم |
| $\boldsymbol{\varepsilon_i}$ | طاقة الحالة |

| | |
|---|---|
| $V_{eff}(r)$ | الكمون الفعال للجسيمات |
| $V_{ext}(\vec{r})$ | الكمون الخارجي |
| $V_H(\vec{r})$ | كمون هارتري |
| $V_{xc}(\vec{r})$ | كمون التبادل والترابط |
| $E_{XC}^{LDA}$ | طاقة التبادل -الارتباط لجسيمات غاز الالكتروني |
| $\varepsilon_X[\rho]$ | تمثل طاقة التبادل. |
| $\varepsilon_C[\rho]$ | تمثل طاقة الترابط. |
| $\nabla\rho(\vec{r})$ | التدرج الكثافة الالكترونية |
| $C_{i\alpha}$ | معالجات النشر لدالة الموجة $\varphi_\alpha(r)$ |
| S | المصفوفة التغطية |
| $E_f$ | قيمة مستوى فرمي |
| $\rho_{out}$ | كثافة الشحنة الجديدة جديدة |
| $R_\alpha$ | نصف قطر الكرة MT |
| $\varphi(\mathbf{r})$ | دالة الموجة الكلية |
| $\Omega$ | حجم الخلية الواحدة |
| $U_l^\alpha$ | الدالة القطرية |
| $Y_{im}$ | الدوال الهرمونية الكروية |
| $C_G$ | معاملات للأمواج المستوية |
| $V(r)$ | الكمون الكروي |
| $E_l$ | الطاقة الخطية |
| $J_l$ | دالة بيسال الكروية |
| $k$ | شعاع الموجة |
| $G_n$ | شعاع الشبكة المعكوسة |
| $K_n$ | شعاع الشبكة المرافقة |
| $V_C(r)$ | معادلة جهد كولومب |

| | |
|---|---|
| **MT** | اصغر قطر لكرة $R_{MT}$ |
| $\boldsymbol{K_{max}}$ | الشعاع النظامي للموجة المستوية. |
| Nkpt | عدد النقاط في منطقة بريلوان الاولى. |
| $\boldsymbol{E_0}$ | هي الطاقة الكلية للخلية عند التوازن |
| $\boldsymbol{V_0}$ | حجم الخلية الأساسية عند التوازن " الاستقرار." |
| $\boldsymbol{B_0}$ | يمثل معامل الانضغاطية. |
| $\boldsymbol{B_0'}$ | يمثل مشتق معامل الانضغاطية |
| $\boldsymbol{a_0}$ | ثابت الشيكة البلورية |



# الفهرس



# فهـــــــــرس المحتـــــــــويات


| الرقم | المحتـــويـــات | الصفحة |
|---|---|---|
| 01 | شكر وتقدير | |
| 02 | اهداء | |
| 03 | قائمة الاختصارات | |
| 04 | الملخص | |
| 05 | قائمة الأشكال | |
| 06 | مقدمة | 3-1 |
| الفصل الأول | نظرية دالية الكثافة | |
| 08 | 1.I معادلة شرودينغر | 4 |
| 09 | 2.I- تقريب بورن ابنهايمر Born-Oppenheimer | 5 |
| 10 | 3.I- تقريب هارتري وفوك Hartree et Fock | 6 |
| 11 | 4.I. نظرية دالية الكثافة DFT | 8 |
| 12 | I. 1.4 مبدا النظرية | 8 |
| 13 | I. 2.4 نظرية هوهنبرغ وكوهن Hohenberg et Kohn | 9 |
| 14 | I. 3.4 معادلات كوهن – شام | 10 |
| 15 | I.4.4. دالية تبادل – ارتباط Exchange-Correlation Functional | 11 |
| 16 | I. 5.4. تقريب الكثافة الموضع LDA | 12 |
| 17 | I.6.4 تقريب التدرج المعمم GGA | 12 |
| 18 | I. 7.4 حلول معادلات كوهن | 13 |
| 19 | المراجع | 15 |
| الفصل الثاني | طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياFP-LAPW | |
| 21 | II. 1. *طريقة الأمواج المستوية* APW | 16 |
| 22 | II. 2. *مبدأ طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا* LAPW | 17 |
| 23 | II. 3. *مبدأ الأمواج المستوية ومتزايدة خطيا والكمون الكامل* (Full-Pot FP-LAPW | 18 |
| 24 | II. 4. *بنية الدوال القطرية* | 19 |
| 25 | II. 1.4. *الدوال الشعاعية الغير نسبية* | 19 |
| 26 | II. 2.4. *الدوال الشعاعية النسبية* | 21 |
| 27 | II. 5. *تحديد المعاملات* $A_{lm}^{\alpha}$ و $B_{lm}^{\alpha}$ | 21 |
| 28 | II. 6. جهد كولومب | 23 |
| 29 | II. 7. *جهد التبادل والترابط*: (Exchange-Correlation Potential) | 24 |

# فهـــــــــرس المحتـــــــــويات


| | | |
|---|---|---|
| 30 | II .8. *برنامج* Wien2K | 24 |
| 31 | II .8.*1. تحضير ملف البنية* (Structure generator) | 24 |
| 32 | II .8.*2. برنامج الاعداد* (Initialization) | 25 |
| 33 | II .8.*3. استخدامات برنامج*: Wien2K | 25 |
| 34 | *المراجع* | 27 |
| **الفصل الثالث** | **النتائج والمناقشة** | |
| 36 | III .1. طرق الحساب | 28 |
| 37 | III .2. الخصائص البنيوية | 28 |
| 38 | III .3. الخصائص الإلكترونية | 31 |
| 39 | III .1.3. عصابات الطاقة | 31 |
| 40 | III .2.3. كثافة الحالة الالكترونية | 33 |
| 41 | III .4. الخصائص المرونية | 36 |
| 42 | المراجع | 37 |
| 43 | خـــــاتمـــــة | |
| 44 | فهرس المحتويات | |

# فهـــــــــرس المحتـــــــــويات


| قائمـــــــــــة الأشـــــــــــكال | | |
|---|---|---|
| الرقم | عنـــوان الشـكل | الصفحة |
| 01 | الحلول الدورية لمعادلة كوهن-شام | 14 |
| 02 | شكل كمون . MT | 16 |
| 03 | بنية البرنامج Wien2k | 26 |
| 04 | منحنى تغير الطاقة الكلية للمركب الثنائي ScSe بدلالة الحجم وفق تقريب WC-GGA | 28 |
| 05 | منحنى تغير الطاقة الكلية للمركب الثنائي ScSe بدلالة الحجم وفق تقريب LDA | 29 |
| 06 | منحنى تغير الطاقة الكلية للمركب الثنائي ScTe بدلالة الحجم وفق تقريب WC-GGA | 30 |
| 07 | منحنى تغير الطاقة الكلية للمركب الثنائي ScTe بدلالة الحجم وفق تقريب LDA | 30 |
| 08 | منحنى عصابات الطاقة للمركب ScSe وفق تقريب WC-GGA | 32 |
| 09 | منحنى عصابات الطاقة للمركب ScSe وفق تقريب LDA | 32 |
| 10 | منحنى عصابات الطاقة للمركب ScTe وفق التقريب WC-GGA | 33 |
| 11 | منحنى عصابات الطاقة للمركب ScTe وفق التقريب LDA | 33 |
| 12 | منحنى كثافة الحالة الجزئية للمركب ScSe وفق التقريب WC-GGA | 34 |
| 13 | منحنى كثافة الحالة الجزئية للمركب ScSe وفق التقريب LDA | 34 |
| 14 | منحنى كثافة الحالة الجزئية للمركب ScTe وفق التقريب WC-GG | 35 |
| 15 | منحنى كثافة الحالة الجزئية للمركب ScTe وفق التقريب LDA | 36 |

# فهـــــــــرس المحتـــــــــويات


| قائمـــــــــــة الجـــــداول | | |
|---|---|---|
| الرقم | عنـــوان الجدول | الصفحة |
| 01 | جدول يوضح نتائج الحساب للمركب ScSe | 29 |
| 02 | جدول يوضح نتائج الحساب للمركب ScTe | 31 |
| 03 | الجدول يوضح نتائج معاملات المرونة للمركب ScSe | 37 |
| 04 | الجدول يوضح نتائج معاملات المرونة للمركبScTe | 37 |



# مقدمة



ان التطور الهائل الذي تشهده صناعة التكنلوجية في مختلف المجالات خاصة الصناعات الالكترونية والميكانيكية والفضاء جعل مراكز البحث العلمي المتخصصة في فيزياء المواد تولي اهتماما بالغا لدراسة واستنباط خواص المواد على المستوى الذري لفهم سلوكياتها بهدف صنع مركبات تمتلك خواصا محددة توجه للتصنيع زنظرا للخصوصية بعض المواد فقد تم ابتكار نظم تحاكي التجارب المخبرية تعطي نتائج تقارب او تماثل القيم النظرية

في الاوينة الأخيرة شهدة بعض المركبات الفيزيائية اقبالا من قبل الباحثين والاكاديميين على دراستها بعد ان كانت تشهد نوعا من التهميش خاصة انها لم تكون مطلوبة في التصنيع او لندرتها او لقلة الإمكانيات لتحليلها من بين هذه المركبات نجد المركبات الهالوجينية الثنائية مثل ScS,ScSe,ScTe فهذه المركبات لا توجد دراسات كثيرة حولها من الناحية التجربية او حتى النظرية الا بعض الأبحاث البسيطة في مخابر الجامعية لكن النتائج التي استنبطت من هذه الأبحاث أظهرت ان هذه المركبات لها استعمالات قد تكون بديلة للبعض المواد الخالية او التي تتميز بصعوبة التصنيع نذكر من فوائها انها مواد واعدة في تطبيقات التحفيز غير المتجانس، والطلاءات ذات درجة الحرارة العالية، والتطبيقات فائقة التوصيل[01]

لهذا السبب ارتأينا في مكرتنا هذه دراسة نوعين نت هذه المركبات ScSe,ScTe بالستعمال المبدأ الأول في الحسابات بالستعمال نظام المحاكاة المتداول بالكثرة في الأوساط الأكاديمية Wient 2k وقد اخترناه لانه يتميز باعطاء قيم تقارب ان لم نقل تماثل التجربية [02]

لدراسة هذه الخصائص استخدمنا طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا *Lapw* وللقيام بهذه الحسابات في إطار نظرية دالية الكثافة الالكترونية *DFT* ضمن تقريب التدرج المعمم *GGA* وتقريب *LDA* [*03*]

اتبعنا في عملنا هذا الخطوات التالية:

**الفصل الأول** تطرقنا فيه الى نظرية دالة الكثافة *DFT* وتقريبات *GGA*و*LDA* مع مختلف التقريبات الأخرى مثل تقريب بورن ايزنهايمر وهارتري فوك ومعادلات كوهن-شام

**الفصل الثاني** قمنا بشرح طريقة الأمواج المستوية *APW* والمتزايدة خطيا *LAPW*والكمون الكامل

***FP-LAPW*** والمام بمبدئها وكذلك تطرقنا الى نضام المحاكاة والذي استعلته في مذكرتي *Wien2k* ومبدأ عمله

***الفصل الثالث*** درسنا فيه خصائص المركبين $S_cT_e$و$S_cS_e$ وفق النتائج المتحصل عليها:

الخصائص البنيوية الخصائص الالكترونية الخصائص المرونية وكانت هذه الدراسة على شكل منحنيات وجداول

المراجع

[01] Structural Properties of Scandium Chalcogenides via First Principal Calculations, vol. 1531, p. 012047 (2020).

[02] F. Elhaj Hassan, Doctoral thesis, Univ. Metz, France (2000).

[3] D. Singh, *Planes Waves, Pseudopotentials and the LAPW Method*, Kluwer Academic Publishers.



# الفصل الأول



## 1.I معادلة شرودينغر :

تعد معادلة شرودينغر هي منطلق كل الدراسات الكمية للنظام الكونتي للبلورات، يوصف نظام الجسيمات " الكترونات وأنوية " متفاعلة في حالة مستقرة بمعادلة شرودينغر [01] ونكتب:

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

حيث:

- ✓ H: يمثل المؤثر هاملتون.
- ✓ E: الطاقة الكلية للنظام.
- ✓ $\Psi$: دالة الموجة للنظام و تتعلق بمواقع الإلكترونات والأنوية.

الهاميلتون الكلي للجملة يكون مُؤلف من الطاقة الحركية$(E_c)$ لكل الجسيمات وطاقة التفاعل$(E_P)$ بين هاته الجسيمات حيث ان الهاملتون الكلي يكون من الشكل التالي

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_z + \hat{U}_e + \hat{U}_z + \hat{U}_{eZ} \qquad \textbf{(2.I)}$$

حيث

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

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

الطاقة الكامنة للتفاعل بين الإلكترونات فيما بينها $\hat{U}_e = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{|r_i - r_j|}$

الطاقة الكامنة للتفاعل بين الأنوية فيما بينها $\hat{U}_z = \frac{1}{2}\sum_{\alpha\neq\beta}\frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|}$

الطاقة الكامنة للتفاعل بين ا لإلكترونات والأنوية $\hat{U}_{ez} = -\sum_{i=1}^{N_e}\sum_{\alpha=1}^{N_\alpha}\frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|}$

مع العلم أن:

مؤثر لَّبلاسيان $\Delta_i = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

- ✓ $M_\alpha$ تمثل كتلة نواة
- ✓ $m_e$ تمثل كتلة إلكترون
- ✓ $N_e$ هو عدد الإلكترونات الموجودة في النظام
- ✓ $N_\alpha$ هو عدد الذرات الكلية الموجودة في النظام
- ✓ $|r_i - R_\alpha|$ البعد بين النواة $\alpha$ والإلكترون $i$
- ✓ $|R_\alpha - R_\beta|$ البعد بين النواة $\alpha$ والنواة $\beta$
- ✓ $|r_i - r_j|$: البعد بين الإلكترون $i$ والإلكترون $j$

تعطى الدالة الموجية $\Psi$، وضعا احتماليا لموقع الالكترونات والانوية المطلوبة دراستها ونعبر عنها بما يلي

$$\Psi = \Psi\,(r_1\ , r_2, , , , , r_{Ne}, , R_1, R_2, R_2, , , R_{N\alpha}) \qquad \textbf{(3.I)}$$

حيث:

- ✓ $R_1, R_2, R_{N\alpha}$: تمثل احداثيات الأنوية في النظام.
- ✓ $r_1, r_2, r_{Ne}$: تمثل احداثيات الإلكترونات في النظام.

ومنه يمكن كتابة معادلة شرودينغر بالصيغة التالية:

$$\left(\hat{T}_e + \hat{T}_z + \hat{U}_e + \hat{U}_z + \hat{U}_{eZ}\right)\Psi(r_i, R_\alpha) = E\Psi(r_i, R_\alpha) \textbf{(4.I)}$$

ان حل هذه المعادلة الكلية مستحيل من أجل نظام يحتوي على Nجسيم ولذلك وجدت عدة تقريبات تساعد على حل هذه المعادلة

### 2.I- تقريب بورن ابنهايمر Born-Oppenheimer :

لتبسيط معادلة شرودينغر نستخدم تقريب بورن ابنهايمر [02]، الذي يقوم بفصل حركة الالكترونات عن الانوية، بما ان كتلة النواة أثقل من كتلة الالكترونات نجد ان حركة الالكترونات أسرع من حركة الانوية وعليه اعتبر هذا التقريب أن النواة ساكنة والالكترونات متحركة وبالتالي:

اعتبر أن الطاقة الحركية للأنوية معدومة $\hat{T}_Z = 0$

اعتبر أيضا أن طاقة التفاعل بين الأنوية فيما بينها ثابتة $\hat{U}_Z = Cst$

ان الفرضية التي فرضناها تمكننا من اختزال معادلة شرودنجر بشكل كبير وواضح

ومنه يعطى الهاملتون $\hat{H}$ في هذه الحالة بالعبارة:

$$\hat{H}=\hat{H}_e+\hat{U}_Z \quad \textbf{(5.I)}$$

$$\psi = \psi_e\left(\vec{r}_i, R_i^0\right) \quad \textbf{(6.I)}$$

حيث: $\hat{H}_e$ يطلق عليه هاملتون الإلكترونات ويكتب بالعبارة التالية:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{U}_e + \hat{U}_{eZ} \quad \textbf{(7.I)}$$

تصبح معادلة شرودينغر وفق الهاملتوني الجديد تكتب كالآتي:

$$(\hat{T}_e + \hat{U}_e + \hat{U}_{eZ})\, \Psi(r_i,R_i)=E\, \Psi(r_i,R_i) \quad \textbf{(8.I)}$$

على رغم من أن هذا التقريب أزال حدين من عبارة الهاملتون إلّاَ أ نه لاً يزال حل معادلة شرودينغر غير ممكن ولهذا توجب السعي نحو تقريبات أخرى للوصول للحل.

### 3.1- تقريب هارتري وفوك Hartree et Fock:

في سنة 1927 اقترح العالم هارتيري Hartree [03] نموذج كمي يصف فيه الذرات ذات N الكترون و في سنة 1930 م قام العالم فوك Fock [04] بتطوير هذا النموذج وأبرز مفهوم جديد في الفيزياء الكمية " نموذج الإلكترون الحر "ومنه يكتب:

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N} \hat{H}_i \quad \textbf{(9.I)}$$

$$\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_i + U_i(r_i)+V_i(r_i) \quad \textbf{(10.I)}$$

حيث:

$\widehat{H}$ : الهاملتون الكلي

$V_i(V_i) = V_h(r_i)$ يمثل الكمون الفعال هارتري ويعطى بالعبارة:

$$V_i(r_i) = -\frac{1}{2}\sum_{i\neq j}\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0|r_i-r_j|} \qquad (11.I)$$

$U_i(r_i)$: يمثل الطاقة الكامنة للإلكترون i مع كل الأيونات K ويعطى بالعبارة:

$$V_i(r_i) = -\sum_{K\neq j}\frac{Z_K e^2}{4\pi|r_i-R_k|} \qquad (12.I)$$

تكتب دالة الموجة للنظام على شكل جداء دوال الحالة كما يلي:

$$\Psi(r_1,,r_2,,r_N)=\prod_{i=1}^{N}\psi(r_i) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2),,,\psi_N(r_n) \qquad (13.I)$$

أما الطاقة الكلية للنظام فتكتب على شكل مجموع الطاقات الموافقة لكل حالة الكترونية كما يلي:

$$E_e=\sum_{i=1}^{Ne}E_i \qquad (14.I)$$

ومنه نكتب معادلة شرودينغر:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2m_e}\Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i)\times\psi(r_i,R_\alpha)\right)=\varepsilon_I\times\psi(r_i-R_i) \qquad (15.I)$$

أدرج العالم فوك Fock تصحيحا لما طرحه العالم هارتري Hartree ويمكن التعبير عن فكرته فيما يلي:

تكتب دالة الموجة للنظام على شكل جداء دوال أمواج لجسيم منفرد متعامدة كما يلي:

$$\Psi(r_1,,r_2,,r_N)=\prod_{i=1}^{N}\psi(r_i) = \psi_1(r_1)\psi_2(r_2),,,\psi_N(r_N) \qquad (16.I)$$

للمعادلة(16,1)عدة احتمالات حيث توجد N! احتمال لتموضع N الكترون على N موضع وترجمت هاته الاحتمالات في محدد سلاتر Slater

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \ldots . r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_1(r_2) & \cdots & \cdots & \Psi_1(r_N) \\ \Psi_2(r_1) & \Psi_2(r_2) & \cdots & \cdots & \Psi_2(r_N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \Psi_N(r_1) & \Psi_N(r_2) & \ldots & \ldots & \Psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (17.\mathbf{I})$$

ومنه معادلة هارتري فوك تكتب كالتالي

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m}\Delta_i + V_{ext}(r) + \sum_{\substack{j=1 \\ i\neq j}}^{Ne} \int \frac{|\Psi_{(\vec{r})}|}{|r-\acute{r}|}\, d^3_{\vec{r}} + V_{HF}\right] \psi_i(r) = E_i \psi_i(r) (18.\mathbf{I})$$

$$V_{HF} = -\sum_{\substack{j=1 \\ i\neq j}}^{Ne} \delta_{\sigma_i \sigma_j} \int \frac{\Psi_j^0(r)\, \Psi_i(r)}{|r-\vec{r}|}\, d^3_{\vec{r}} \quad (19.\mathbf{I})$$

تسمح طريقة العالم فوك بحل معادلة شرودينغر لنظام متكون من N الكترون وN نواة، وهي مراعية لمبدأ الَّستبعاد لباولي الذي ينص على " أنه لاَّ يمكن لإلكترونين أنا يكونا معا في نفس الحالة الكونتية

لكن عند حساب بنية عصابات الطاقة نجد صعوبة في تحديد الكمون الداخلي للبلورة ولهذا نلجأ للاستعمال نظرية دالية الكثافة DFT

## 1.4- نظرية دالية الكثافة DFT:

### 1.1.4- مبدا النظرية:

يتمثل مبدا هاته النظرية في التعبير عن طاقة نظام متعدد الَّلكترونات باستخدام دالية الكثافة الإلكترونية $\rho(r^{\rightarrow})$ و يكمن الأساس في هذا التغيير في التنبؤ بطاقات الارتباط للذرات فيما بينها للنظام المراد دراسته

في سنة 1928م تمكن العالمان " توماس Thomas [05] وفرمي Fermi [06] " من إبراز إمكانية الاعتماد على دالية الكثافة الإلكترونية، للحصول على مقدار الطاقة الحركية أي حسابها لكن النتائج لم تكن

ملائمة وذلك لإهمالهم الارتباط بين الإلكترونات وفي سنة 1965 م وبواسطة العالمان هوهنبرغ Hohenberg وكوهن Kohn [07] تم وضع الفكرة لأساسية للنظرية " حساب خصائص النظام انطلاقا من استغلال الكثافة الثابتة " خاصة بعد اكتشاف البنية الإلكترونية للمادة وفي وقت لَّحق تابع كوهن Kohn ابحاثه لهاته الفكرة حتى وصل الى تطبيق عملي (DFT

### 1.2.4- نظرية هوهنبرغ وكوهن Hohenberg et Kohn:

اعتبر كل من العالمين هوهنبرغ وكوهن ان الطاقة الكلية لنظام الكترونات المتفاعلة في كمون خارجي هو دالة وحيدة لكثافة الالكترونات يمكن تطبيق هاته النظرية على أي نظام ذو N جسيم متفاعلة في وجود حقل خارجي ونميز وجود نظريتين أساسيتين للعالمين هوهنبرغ Hohenberg وكوهن Kohn [07]:

**النظرية الاولى:**

تتركز على أخذ الطاقة الكلية لنظام جسيمات متفاعلة في وجود كمون خارجي $Vext(r^{\rightarrow})$، هذا الأخير يتم تحديده بواسطة دالة كثافة الإلكترونات $\rho(r^{\rightarrow})$ وكذا تمكننا هاته الدالة من حساب خصائص النظام بدلالة دالة الكثافة الالكترونات للحالة الأساسية.

وتكتب عبارة الطاقة كالتالي:

$$E=E(\rho(r^{\rightarrow}) \qquad \textbf{(20.I)}$$

بحيث يعبر عن دالية الطاقة بـ:

$$\mathrm{E}[\rho] = T[\rho] + \hat{U}_z + \hat{V}_{ext} \qquad \textbf{(22.I)}$$

حيث: $\rho(r^{\rightarrow})$ تمثل كثافة الإلكترونات ويمكن ايجادها انطلاقا من التكامل على كل الفضاء:

$$\hat{V}_{ext} = \int \rho(r^{\rightarrow}) \times V_r \, d_r \, , \int \rho(r^{\rightarrow})^{\,d_{r=n}} \qquad \textbf{(23.I)}$$

حيث: n هو عدد الإلكترونات

**النظرية الثانية:**

تنص على ان الكثافة التي تعطي الحد الأدنى للطاقة هي الكثافة الحالة الأساسية للجسيمات وكل الخصائص المرتبطة بهذه الحالة هي دالة لكثافة الالكترونات وعبارتها كتالي:

$$E[\rho_0(r)]=Min\ [E\rho(r)] \qquad \textbf{(24.I)}$$

نظرية هوهنبرغ كوهن تؤكد وجود دالة الكثافة بدلالة طاقة النظام لكن لا تعطي أي معلومات على حل هذا المشكل وبالرغم من عدم وجود حل,DFT ومن هذا المنطلق حاول كوهن وشام إيجاد حل لهذه الإشكالية

### 1.3.4- معادلات كوهن – شام:

في عام 1965 ابرزت معادلات كوهن – شام [08] طريقة عملية لحساب كثافة الإلكترونات $\rho(r^{\rightarrow})$ وكذا الطاقة الكلية لنظام يتكون من N جسيم متفاعلة عند وجود كمون خارجي

تعتمد هذه الطريقة على تحويل مسألة جملة الالكترونات المتفاعلة فيما بينها عند وجود كمون خارجي ثابت الى مسألة جملة الكترونات غير متفاعلة فيما بينها والتي تتحرك في كمون فعال يتضمن الكمون الفعال الخارجي وتأثير بقية الالكترونات على الالكترون المعتبر بين كوهن شام وانه يمكن حساب كثافة الحالة الأساسية $\rho(r^{\rightarrow})$ لجملة متكونة من Nالكترون متفاعلا بوجود كمون خارجي الذي يسمح بجعل DFT كوسيلة تطبيقية من اجل حساب طاقة الحالة الأساسية لنظام الكتروني بحيث تعتمد على فكرة التالية

يمكن التعبير عن الغاز الالكتروني بدلالة الجسيمات الداخلة في التفاعل المعرفة بدالة موجة أحادية الجسيم $\Psi_i(r)$ تكون للجسيمات في الحالة الأساسية نفس الكثافة ومنه نفس قيمة الطاقة للغاز الحقيقي

$$H_{KS}\psi_i = E_i\psi_i \qquad \textbf{(25.I)}$$

$$H_{KS}\psi_i = \left[\hat{T}_e(\vec{r}) + \hat{V}_{eff}(\vec{r})\right]\psi_i = \varepsilon_i\psi_i \qquad \textbf{(26.I)}$$

حيث

$\hat{T}_e(r)$ : الطاقة الحركية للجسيمات

$\varepsilon_i$: طاقة الحالة

$\hat{V}_{eff}$ : الكمون الفعال للجسيمات ويكتب على الشكل التالي

$$V_{eff}(\vec{r}) = \hat{V}_{ext}(\vec{r}) + \hat{V}_H(\vec{r}) + \hat{V}_{xc}(\vec{r}) \qquad (27.I)$$

$\hat{V}_{ext}(\vec{r})$ : الكمون الخارجي الذي تفرضه النواة

$\hat{V}_H(\vec{r})$: كمون هارتري او كمون التفاعل الكولومبي الكلاسيكي بين الجسيمات الغاز الالكتروني

$\hat{V}_{xc}(\vec{r})$: كمون التبادل والترابط

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{\rho(\acute{r})}{|r-\acute{r}|} d^3\acute{r} \qquad (28.I)$$

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta\rho(r)} \qquad (29.I)$$

**4.4.I - دالية تبادل – ارتباط Exchange-Correlation Functional :**

ان تحديد دالية التبادل – الترابط هو اهم ما يجب معرفته من اجل إمكانية تطبيق نظرية دالية الكثافة وهي بكل بساطة طاقة التفاعل الالكتروستاتيكي بين الالكترون وثقب التبادل والترابط الذي يحيط به يتم استخدام ثقب التبادل والترابط لترجمة الانخفاض في كثافة الالكترون في جميع انحاء الفضـــاء مدفوعا بوجود الكترون في نقطة معينة يتشكل ثقب التبادل والترابط عن طريق ثلاث تأثيرات:

- تأثير التصحيح (التفاعل الذاتي) وهو تفاعل الكلاسيكي الذي ينص على عدم تفاعل الالكترون مع نفسه
- مبدأ الاستبعاد لباولي الذي يميل الى جعل كل الكترونين متماثلي العزم الدوراني المغزلي على ابعد مسافة ممكنة من الفضاء
- تنافر كولوم حيث توجد مسافة تفصل بين كل الكترونين

يعتبر التأثير الأول والثاني مسؤولين على طاقة التبادل واما التأثير الثالث فهو المسؤول على طاقة الارتباط بالرغم من هذا لم يتمكن من إعطاء قيمة مضبوطة لكمون تبادل -ارتباط لذلك يتم اللجوء الى تقريبات تهتم بدراسة تأثير التبادل والارتباط الالكترونات فيما بينها ومن اهم هذه التقريبات

### 5.4.I تقريب الكثافة الموضع LDA :

اعتبر هذا التقريب بالأساس أن الكثافة الإلكترونية للجسم المدروس تشبه محليا كثافة غاز الَّلكترونات المتجانس، وهذا يعني ان تفاعلات التبادل والترابط لها تأثير محلي [09].

أي ان طاقة التبادل-الارتباط تكون متعلقة فقط بالكثافة الإلكترونية $\rho(r^{\rightarrow})$ وباعتبار قيمتها ثابتة أو يكون تغيرها صغير جدا، لذا يتم اهماله ومنه يمكن صياغة طاقة التبادل والارتباط بالمعادلة التالية:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \varepsilon_{XC}^{LDA}[\rho]\rho(\vec{r})d^3\vec{r} \qquad (30.I)$$

$\varepsilon_{xc}^{LDA}$ :طاقة التبادل -الارتباط لجسيمات غاز الالكتروني ذو كثافة منتظمة $\rho$

يمكن كتابة الطاقة $E_{XC}^{LDA}[\rho(\vec{r})]$ على شكل مجموع كما هو موضح في المعادلة أدناه:

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})]=\varepsilon_X[\rho]+\varepsilon_C[\rho] \qquad (31.I)$$

حيث:

- ✓ $\varepsilon_X[\rho]$ : تمثل طاقة التبادل.
- ✓ $\varepsilon_C[\rho]$ : تمثل طاقة الترابط.

توزيع التبادل الارتباط يعطى بمعادلة ديراك [10] للغازات المتجانسة

$$\varepsilon_x^{LDA} = -\frac{3}{4}\left(\frac{4}{\pi}\right)^{1/3}\rho(r)^{1/3} = -\frac{3}{4}\left(\frac{9}{4\pi^2}\right)^{1/3}\frac{1}{r_s} \qquad (32.I)$$

يجب الإشارة الى أن تقريب كثافة الموضع LDAجيدة خاصة إذا كانت قيمة التغير في الكثافة ضعيفة حيث يطبق تقريب في حالة غاز الكتروني منتظم ولكن في الحقيقة تكون الكثافة الإلكترونية غير منتظمة في حدود منطقة معينة وبالتالي نلجأ الى استخدام تقريب التدرج المعمم GGA.

### 6.4.I تقريب التدرج المعمم GGA:

ركز تقريب التدرج المعمم GGA على اخذ مصطلح التبادل والترابط ليس كدالة كثافة فقط، ولكن كدالة للكثافة $\rho(r^{\rightarrow})$ وتدرجها المحلي $\nabla\rho(r^{\rightarrow})$ [11]. ومنه تكتب طاقة التبادل -الارتباط في تقريب التدرج المعمم GGA بصفة عامة بالمعادلة:

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int \rho(r)\varepsilon_{xc}[\rho(r)\varepsilon_x^{hom}]\, d^3r \equiv \int \rho(r)\varepsilon_x^{hom}(\rho)F_{xc}\left[\rho\left|\vec{\nabla}_\rho\right|\right] d^3r \quad (1{,}45)$$

$\nabla\rho(r^{\rightarrow})$ : يعبر عن التدرج الكثافة الالكترونية

**7.4.I حلول معادلات كوهن:**

لحل معادلات كوهن -شام نحتاج الى اختيار أساس للدوال الموجية التي يمكن اعتبارها مزيجا خطيا من المدارات التي تسمى مدارات كوهن -شام [12] المكتوبة على كالتالي:

$$\Psi_i(k,r) = \sum_j C_{ij}\varphi_j(k,r) \qquad (\mathbf{34.I})$$

حيث: $C_{i\alpha}$هي معالجات النشر لدالة الموجة $\varphi_\alpha(r)$

يتم حل معادلة كوهن - شام وفق طريقة تكرارية باستخدام دورة تكرارية متناسقة ذاتيا موضحة في الشكل $(1.I)$

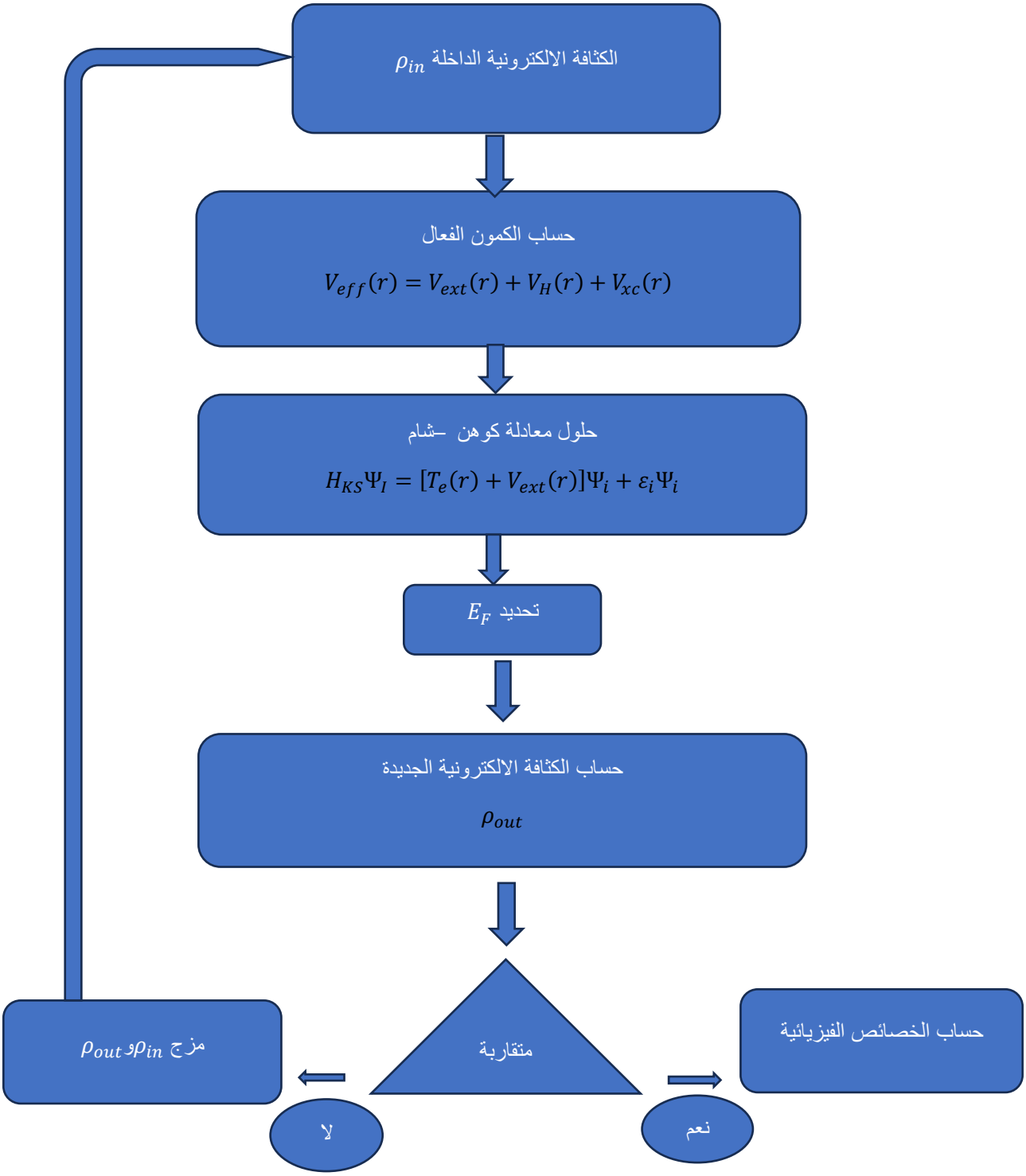
$$\text{H-}S\varepsilon_i = 0 \qquad (\mathbf{35.I})$$

حيث

H الهاملتون

S هي المصفوفة التغطية

بعد ذلك نبني كثافة شحنة كلية الابتدائية ونحسب الجهد لحل معادلات كوهن -شام وتحديد قيمة مستوى $E_f$ ثم حساب كثافة الشحنة الجديدة جديدة$\rho_{out}$ . تكرر الدورة حتى يتم التحقق من معايير التقارب




الشكل (1.I) الحلول الدورية لمعادلة كوهن-شام

## المراجع

[01] E. Schrödinger, *Ann. Phys.* **79**, 489 (1926).

[02] M. Born and R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **389**, 457 (1927).

[03] D. R. Hartree, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **24**, 89 (1928).

[04] V. Fock, *Z. Phys.* **61**, 126 (1930).

[05] L. H. Thomas, *Proc. Cambridge Philos. Soc.* **23**, 542 (1927).

[06] E. Fermi, *Rend. Accad. Naz. Lincei* **6**, 602 (1927).

[07] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).

[08] M. H. Cohen, D. Frydel, K. Burke, and E. Engel, *J. Chem. Phys.* **113**, 2990 (2000).

[09] A. Benmakhlouf, *Thèse de doctorat*, Univ. A. Mira Béjaïa (2017).

[10] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. B. Trickey, *Comput. Phys. Commun.* **59**, 399 (1990).

[11] P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. Lond. A* **123**, 714 (1929).

[12] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, *Can. J. Phys.* **58**, 1200 (1980).

[13] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).

[14] J. P. Perdew and A. Zunger, *Phys. Rev. B* **23**, 5048 (1981).

[15] F. Tran and P. Blaha, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 226401 (2009).

[16] A. D. Bracke and E. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* **124**, 226401 (2006).

[17] A. Boumaza, *Thèse de doctorat*, Univ. Annaba (2014).

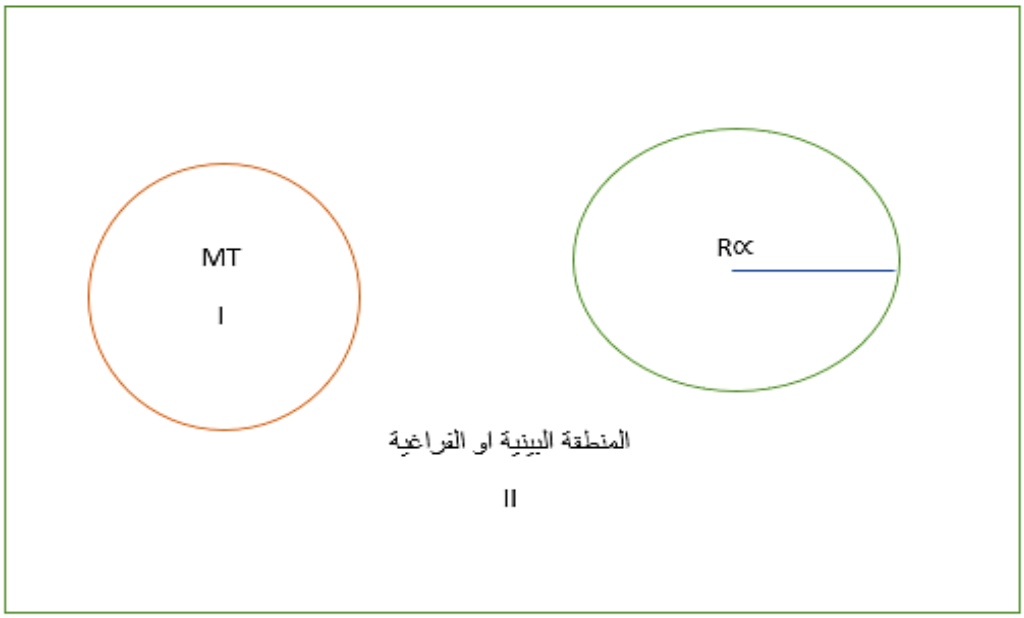


# الفصل الثاني



## II, 1 – طريقة الأمواج المستوية APW

اقترح العالم جون كلارك سلاتر 1937 سنة [01_02] هذه الطريقة من اجل تمكين من إيجاد حل لمعادلة شرودنجر لإلكترون وحيد حيث اعتمد مبدأ هذه الطريقة على ان الالكترونات القلبية تتصرف مثل النواة أما الالكترونات البعيدة فهي الكترونات حرة ومن هذه اساس تقسم الخلية الى منطقتين كما في شكل(II, 1) [03_04]




**الشكل(II, 1) : شكل كمون MT .**

$r_\alpha$ يمثل نصف قطر الكرة MT

المنطقة I MT : كرات نصف قطره $R_\alpha$ تحوي الأنوية والالكترونات القلبية

المنطقة II المنطقة البينية: وتسمى كذلك بالفراغية وتشمل الالكترونات التكافؤ وتكون خارج الكرة

تكون عبارة دالية الموجة للإلكترون شبه الحر بالعبارة التالية

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & R_\alpha < r \\ \sum_{im} A_{im}^{\alpha}\ U_{im}^{\alpha}(r) Y_{im}(\theta, \varphi) & R_\alpha \geq r \end{cases} \qquad (\mathbf{1.II})$$

حيث:φ(r): دالة الموجة الكلية

- ✓ Ω: حجم الخلية الواحدة
- ✓ $U_I^\alpha$ : الدالة القطرية
- ✓ $Y_{im}$: الدوال الهرمونية الكروية
- ✓ $C_G$ : معاملات للأمواج المستوية

$Ul\alpha(r)$ هي حلول شرودينغر القطرية داخل الكرة MT الخاصة بالنواة و التي تكتب على الشكل:

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

حيث:

$V(r)$ الكمون الكروي

$E_l$ الطاقة الخطية

نقوم بنشر المعاملات $A_{Im}^\alpha$ بدلّلة المعاملات $C_G$ وذلك بهدف مراعاة استمرارية دالة الموجة الكلية $\varphi(r)$ ومنه نكتب

$$A_{lm}^\alpha=\frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega}U_l^\alpha(R_\alpha)}\sum_G C_G J_l(\|\vec{K}+\vec{G}\|\vec{R}_\alpha)\,Y_{lm}^*(\vec{k}+\vec{G}) \qquad (3,\mathbf{II})$$

$J_l$ دالة بيسال الكروية

الدوال الموجية الذاتية المعروفة بالCG تكون

- في المنطقة البينية موجة مستوية

- في منطقة MTتكون دالة قطرية تحت مسمى بأمواج المستوية المتزايدة APWS

### II, 2 - مبدأ طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا LAPW

في سنة 1967 حدث العالم أندرسون طريقة LAPW استنادا على طريقة APW [05] الخاصة بالعالم سلاتر وتتميز طريقة LAPW بأن دالة الكرة MT تكون على شكل تنظيمات للدالة الشعاعية $u_l(r)Y_m^l(\hat{r})$ ومشتقاتها $u_l(r)\dot{Y}_m^l(\hat{r})$ بالنسبة للطاقة $E_i$

وتكون $u_l(r)$ شبيهة لدالة الطريقة APW حيث تخضع الدوال $u_l(r)$ للشرط التالي

$$\left[-\frac{h^2}{2m_e}\frac{d^2}{dr^2}+\frac{h^2}{2m_2}\frac{l(l+1)}{r^2}+V(r)-E_l\right]r\dot{u}_l(r)=ru_l(r) \qquad (4.II)$$

وتعطى عبارة الدوال الأساسية كالتالي

$$\varphi_{\vec{G}}^{\vec{k}}(\vec{r})(r)=\begin{cases}\frac{1}{\sqrt{\Omega}}\sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r<R_\alpha\\ \sum_{lm}\left[A_{im}^{\alpha}U_{lm}^{\alpha}(r)+B_{im}^{\alpha}\dot{U}_l^{\alpha}(r)\right]Y_{lm} & r>R_\alpha\end{cases}$$

- ان معاملات $A_{im}^{\alpha}$ المرافق لدالة $u_i(r)$

- ان معاملات $B_{im}^{\alpha}$ المرافق لدالة $\dot{u}_l(r)$

إذا قمنا بالحسابات الدالة القطرية $u_l(r)$ من اجل الطاقة $E_l$ فهي تختلف عن الطاقة العصابة $\varepsilon$ ويمكن استعمال نشر تايلر لإيجاد الطاقة المجاورة لها حيث تكون العبارة

$$u_l(r,\varepsilon)=u_l(r,E_l)+(\varepsilon-E_l)\dot{u}_l(\varepsilon-E_L)+0((\varepsilon-E_l)^2) \qquad (5.II)$$

حيث ان

$$\dot{u}_l(r-\varepsilon)=\frac{\partial_{ul(r,\varepsilon=EL)}}{\partial_\varepsilon} \qquad (6.II)$$

$0((\varepsilon-E_l)^2)$ مصطلح الخطأ الرباعي الطاقي [06].

### II, 3 - مبدأ الأمواج المستوية ومتزايدة خطيا والكمون الكامل *FP-LAPW*

طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل [ 08 _ 07 ]تقوم على أساس دمج وتركيب كل من $LAPW$ الكمون الكامل $FP$والكثافة الشحنات الالكترونية بلا أي عمليات تقريب في مستوى المجال البيني او داخل $M.T$وتكون العلاقة العامة هي الرابط بين المنطقة البينية $V$و $V_{MT}$ وعند نشر المعادلة بدالة التوافقية بالاستعمال سلاسل فوري في المنطقة الفراغية نجد أن

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\vec{G}} V_I^{\vec{G}}\, e^{\vec{G}\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} V_{MT}^{lm}(\vec{r}) Y_m^l(\hat{r}) & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \qquad (7.\text{II})$$

وكذلك يمكن التعبير عن $P(\vec{r})$بالعبارة التالية

$$P(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{\vec{G}} p_I^{\vec{G}}\, e^{\vec{G}\vec{r}} & \vec{r} \in I \\ \sum_{lm} p_{MT}^{lm}(\vec{r}) Y_m^l(\hat{r}) & \vec{r} \in S_\alpha \end{cases} \qquad (8.\text{II})$$

### II, 4 - بنية الدوال القطرية:

تكون مجموعة الدوال الأساسية لطريقة FP-LAPW على شكل موجة مستوية في المنطقة البينية ويكون انتشارها داخل الكرة على شكل دالة قطرية، مع تأكيد أن مشتقات الدوال الأساسية بالنسبة للطاقة تضمن استمراريتها على سطح الكرة. ومنه يمكن تمييز طريقة FP-LAPW بأن الدوال القطرية لها مشتقة بالنسبة للطاقة $\dot{U}_l^\alpha(r)$ وبأن المعاملات $A_{lm}$ و $B_{lm}$ تحقق الشروط مستمرة ومحدودة على سطح الكرة نميز وجود نوعين من الدوال الشعاعية[09]

### II, 5 - الدوال الشعاعية الغير نسبية

تكون حلول شرودنجر للكمون الكروي وطاقة من الشكل التالي

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{I(i+1)}{r^2} + V(r) - E_i\right) r U_I(r) = 0 \qquad (9.\text{II})$$

$V(r)$ هو الجزء الكمون الكروي لكرة مفرتين

الشروط الحدية $rU_I(0) = 0$ و $i=0$

بالاشتقاق بالنسبة لطاقة نجد ان

$$\left(-\frac{d^2}{dr^2}+\frac{I(i+1)}{r^2}+V(r)-E_i\right)r\dot{U}_I(r) = rU_I(R) \qquad (10.II)$$

وبما ان الدالة قطرية على سطح الكرة $MT$ وباستعمال شرط التنظيم تكون

$$\int_0^{R_\alpha} r^2[\,U_l^\alpha(r)]^2 dr = 1 \qquad (11.II)$$

حيث أن:

$U_l^\alpha(r)$ هو حل متجانس للمعادلة الغير متجانسة

$$h_i U_I - EU_I = U_I \qquad (12.II)$$

بما ان $\left(\dot{U}_I^\alpha\ (r)\right) \perp (\,U_I^\alpha\ (r))$:

$$\int_0^{R_\alpha} r^2\, U_l^\alpha(r)\, \dot{U}_l^\alpha(r) dr = 0 \qquad (13.II)$$

يتم تعويض شرط التنظيم في طريقة FP-LAPW بالمعادلة التالية:

$$\boldsymbol{R_\alpha^2\left(\frac{\partial U_i^\alpha}{\partial r}\left(\dot{U}_l^\alpha(r)\right) - \ (U_l^\alpha(r))\ \frac{\partial \dot{U}_l^\alpha}{\partial r}\right)|r = R_\alpha} \qquad (14.II)$$

يمكن حلها عدديا حيث ان الدوال $U_I$ و $\dot{U}_I$ ويمكن نشر الدالة الأخيرة على الشكل

$$U_I(E+\delta) = U_I + \delta\dot{U}_I\ (E) + \cdots \qquad (15.II)$$

انطلاقا من المعادلة يمكن تحديد قيم $U_l^\alpha$ و $\dot{U}_l^\alpha$ عدديا، وذلك باستخدام النشر المحدود في جوار الطاقة الخطية $El$ من الدرجة الأولى والمعرف بالمعادلة التالية:

$$U_l^{\alpha}(E,r) = (U_l^{\alpha}(E_l,r) + (E-E_l)\dot{E}_l^{\alpha}(E,r) + \cdots \qquad (16.II)$$

لكن هذه الدوال$U_I$و$\dot{U}_I$ تشير لرتبة عرض الطاقة $E_I$ حسب اندرسون [10]

**6, II - الدوال الشعاعية النسبية:**

في طريقة الأمواج المستوية المتزايدة FA-LAPW عند اقتراب سرعة الالكترونات من سرعة الضوء ضمن الكرة MT يصير في الحساب إلزاميا إدخال التأثيرات النسبية وهذا ويتم استبعادها في المنطقة الفراغية لان سرعة الالكترونات تكون محدودة بالقطع *CUT-OFFA* ضمن فضاء الشبكة $K$ [11]وبما ان طاقة الالكترونات عالية وان قيمة عصابة الطاقة تكون صغيرة توجب ادراج التصحيحات في الحسابات

**7, II - تحديد المعاملات $A_{lm}^{\alpha}$ و $B_{lm}^{\alpha}$ :**

لتحديد المعاملات $A_{lm}^{\alpha}$ و $B_{lm}^{\alpha}$ من اجل كل شعاع موجة مستوية وذرة في حدود الكرة MT. وجب أن تكون الدوال الأساسية ومشتقاتها في طريقة FP-LAPW مستمرة يعبر عن الدوال الأساسية في المنطقة الفراغية بالمعادلة التالية:

$$\varphi(r,k_n) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{ik_n r} \quad \text{حيث} \quad k_n = k + G_n \qquad (17.II)$$

حيث ان:

$\Omega$ حجم الخلية العنصرية

$k$ شعاع الموجة

$G_n$ شعاع الشبكة المعكوسة

$K_n$هو شعاع من الشبكة المرافقة

تكون الدوال الأساسية داخل الكرة MT على شكل تركيب خطي كالتالي:

$$\varphi(r,k_n)=\sum_{lm}\left[A_{lm}^{\alpha}U_l^{\alpha}(r,E_l) + B_{lm}^{\alpha}\dot{U}_l^{\alpha}(r,E_l)\right]Y_{lm} \qquad (18.II)$$

وتتيح الشروط الحدودية على سطح كرة MT بالتوظيف نشر الأمواج المستوية رايلي المستوية(9,2)

$$\varphi(r,k_n)=\sum_{lm}\left[A_{lm}^{\alpha}U_l^{\alpha}(r,E_l)+B_{lm}^{\alpha}\dot{U}_l^{\alpha}(r,E_l)\right]Y_{lm}(r) \qquad (19.II)$$

انطلاقا من استمرارية العزم الزاوي نجد:

$$A_{lm}^{\alpha}(k_n)=\frac{4\pi}{\Omega^{\frac{1}{2}}}R_{\alpha}^{2}i^{l}Y_{lm}^{*}(k_n)a_l^{\alpha}(k_n) \qquad (20.II)$$

$$B_{lm}^{\alpha}(k_n)=\frac{4\pi}{\Omega^{\frac{1}{2}}}R_{\alpha}^{2}i^{l}Y_{lm}^{*}(k_n)b_l^{\alpha}(k_n) \qquad (21.II)$$

حيث :

$$a_l^{\alpha}(k_n)=\frac{\dot{U}_l^{\alpha}(R_\alpha)\left(\frac{dJ(K_n,R_\alpha)}{dr}\right)-\left(\frac{d\dot{U}_l^{\alpha}}{dr}\right)J_l(K_n,R_\alpha)}{R_{\alpha}^{2}\left[\left(\frac{dU_l^{\alpha}}{dr}\right)\dot{U}_l^{\alpha}(R_\alpha)-U_l^{\alpha}(R_\alpha)\left(\frac{d\dot{U}_l^{\alpha}}{dr}\right)\right]} \qquad (22.II)$$

$$b_l^{\alpha}(k_n)=\frac{\left(\frac{dU_l^{\alpha}}{dr}\right)J(K_n,R_\alpha)-U_l^{\alpha}(R_\alpha)\left(\frac{dJ(K_n,R_\alpha)}{dr}\right)}{R_{\alpha}^{2}\left[\left(\frac{dU_l^{\alpha}}{dr}\right)\dot{U}_l^{\alpha}(R_\alpha)-U_l^{\alpha}(R_\alpha)\left(\frac{d\dot{U}_l^{\alpha}}{dr}\right)\right]} \qquad (23.II)$$

بالاشتقاق المعادلتين (23.II)و (22.II) بالنسبة ل $r$ وباستعمال علاقة النشر المحدود الموضحة في المعادلتين يصيران مع تعويض $r=R\alpha$ كما يلي:

$$\begin{cases} a_l^{\alpha}(k_n)=\dot{U}_l^{\alpha}(R_\alpha)\left(\frac{dJ(K_n,R_\alpha)}{dr}\right)-\left(\frac{d\dot{U}_l^{\alpha}}{dr}\right)J_l(K_n,R_\alpha) \\ b_l^{\alpha}(k_n)=\left(\frac{dU_l^{\alpha}}{dr}\right)J(K_n,R_\alpha)-U_l^{\alpha}(R_\alpha)\left(\frac{dJ(K_n,R_\alpha)}{dr}\right) \end{cases} \qquad (24.II)$$

تمثيل كثافة الشحنة والجهد:

في معادلاّت كوهن Kohn وشام Sham، يحتوي الحل على كمون التبادل والترابط إضافة الى كمون النواة الكولومبي $V_H(r)$ ويمكن صياغته معادلة الحل كما يلي

$$V_H(r) = \begin{cases} \sum_k V_k\, e^{ikr} & r > R \\ \sum_{lm}^{k} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R \end{cases} \qquad (25.II)$$

تضمن المعادلة (24,2) استمرارية الكمون على سطح كرة MT من أجل تبسيط تعقيد تركيبة كثافة الشحنة وتبسيط مصفوفة هاملتون وكذا الزمن المستغرق للحساب [12].

تتميز كثافة الشحنة في طريقة الأمواج المستوية المتزايدة ب:

- لها تناظر داخل الكرة MT.

- لها تناظر المجموعة الفضائية في المنطقة الفراغية.

- لها قيمة عددية حقيقية.

- كثافة الشحنة داخل الذرات.

**II, 8 - جهد كولومب:**

معادلة جهد كولومب $VC(r)$ اعتمادا على كثافة الشحنة بتعويض في معادلة بواسون

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \qquad (26.II)$$

وباعتماد طريقة شبه الشحنة الخاصة بالعالمين هامن وينارت [13] التي تستند الى:

في المنطقة الفراغية تتغير الكثافة الشحنية بالبطأ وتزداد في المنطقة الكروية

- كثافة الشحنة مستمرة، وتختلف بسرعة في مجال الكرة MT، وتباينها في المنطقة الفراغية بطيء.

-لا يرتبط جهد كولوم في المنطقة الفراغية على كل من الشحنة ويتعلق بالشحنة داخل الكرة MT

### II, 9 - جهد التبادل والترابط:(Exchange-Correlation Potential)

يمكن تحديد جهد التبادل والارتباط باستخدام تقريبي الكثافة المحلية (LDA) والتدرج المعمم (GGA). هذا الجهد مخالف للجهد الكولومبي حيث يمثل مبادرة التأثيرات الكمومية الناشئة عن تفاعل التبادل (exchange) والارتباط (correlation) بين الإلكترونات. يُحسب جهد التبادل والارتباط في الفضاء الحقيقي، حيث يتم تقويمه في كل نقطة على شبكة ثلاثية الأبعاد باستخدام تحويل فوريه (FFT)، بعد حساب الكثافة الإلكترونية في تلك النقاط. [14] بعد حساب جهد التبادل والارتباط في الفضاء الحقيقي، يتم تحويله إلى تمثيل موجي وذلك لاستخدامه في حل معادلة كوهن شام في المنطقة الفراغية أما داخل كراتMuffin-Tin ، فيتم إجراء العملية نفسها، ولكن مع أن الكثافة الإلكترونية والجهد يتم تمثيلهما باستخدام التوافقيات الكروية نظرًا للطبيعة الكروية للكرة. وتُستخدم في هذه الحالة كثافة شحنيه تختلف عن تلك الموجودة في المنطقة الفراغية، وبالتالي تختلف أيضًا قيم الجهد داخل الكرة.

### II, 10 - برنامج Wien2K

اعتمدنا في حساباتنا البرنامج Wien2K الذي هو برنامج غير مجاني طو في معهد كيمياء المواد بالجامعة التقنية في فيينا من طرف $(B, K\ Schwarz$ و $S\ Trickey$ و $BLaha\ P)$ [15] تمت برمجة أوامره باللغة الفولتون (FORTRAN 90 )ويعتمد على نظرية دالية الكثافة بدمج طريقة الأمواج المستوية المزادة خطيا و الكمون الكامل FP - LAPW ، وهو واحد اشهر واكفئ البرامج الفيزيائية المستعملة في الحسابات لمعرفة خصائص البلورات ،اول اصدار له كان سنة *1990*وهو وقد شهد عدده تطويرات نذكر منها (.... WIEN93, WIEN95, WIEN97, WIEN2000) وهو يعد من أكثر البرامج الأكاديمية المستعملة في الجامعات ومراكز البحث العلمي الخاصة بالفيزياء ومن اجل العمل عليه توجب اتباع الخطوات التالية:

#### II, 10. 1 - تحضير ملف البنية (*Structure generator*)

من اجل دراسة أي عينة في هذا البرنامج لابد من انشاء ملف أساسي والذي يشمل جميع المعلومات المتعلقة بالعينة مثل ثابت الشبيكة والزمرة الفضائية ومواقع الذرات الذرة الأساسية والفرعية ونصف قطر كرة *MT*لكل ذرة *RMT*

### II, 10. 2 - برنامج الاعداد (*Initialization*)

هذا البرنامج يقوم بجمع المعطيات الأساسية لحل معادلة كوهن-شام وذلك باعتماد على برامج فرعية مستقلة نذكر منها:

- NN :*يتيح تحديد المسافة بين الذرات وجوارها الأقرب*
- LSTART :*تبيان الكثافة الذرية ويحصي الفرق في طاقة المدارات يحسب عصابات الطاقة*
- KGEN: *يولد المكعبات في منطقة بريلوان ونصطلح على تسميته* K
- *DSTART* : يولد الكثافة الذرية الأولية لبداية دورات الحساب الذاتي *SCF*الناتجة من الكثافة الذرية المولدة من *LSTART*
- SYMMETR :*يولد* عمليات التناظر في الجملة ويحسب مجموعة النقطة لمواقع الخاصة بالذرات يولد المعامل الأساسي لهرمونية للشبكة وحساب مصفوفة الدوران الموضعي

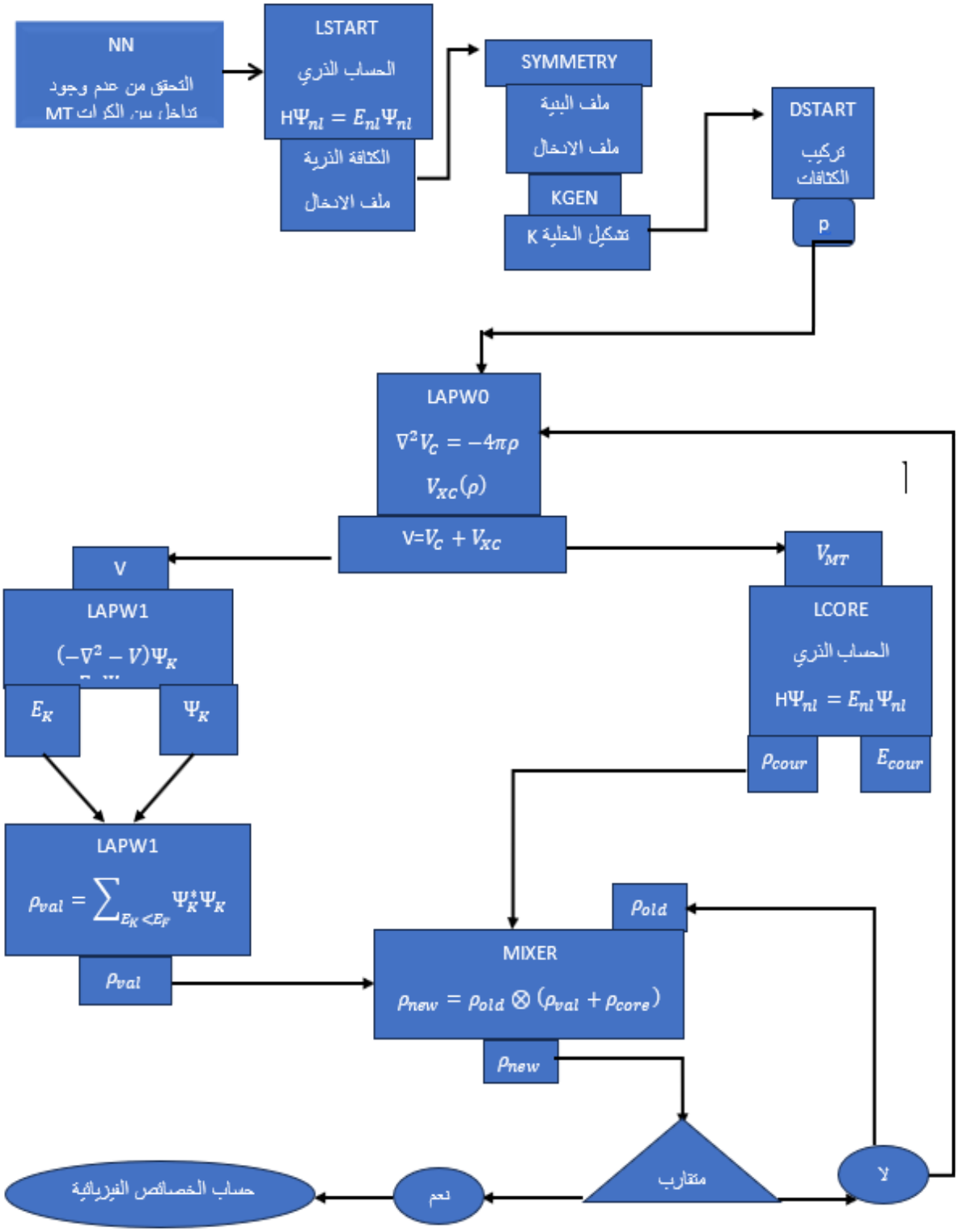
تكون حساب الذاتي SCF في المواضع التالية:

- $LAPW_0$ : يولد الكمون انطلاقا من الكثافة الالكترونية
- $LAPW_1$ : حساب عصابات الطاقة لمختلف حالات التكافؤ
- $LAPW_2$ : من الاشعة الذاتية يقوم باستخلاص كثافة التكافؤ
- LCORE: حساب الحالات ا والكثافة القلبية
- MIXER : يخلط الكثافة الداخلة والخارجة المقصود بها الكترونات التكافؤ والالكترونات القلبية

### II, 11 - استخدامات برنامج:Wien2K

- حساب عصابات الطاقة وكثافة الدوال لسطح فرمي.
- إيجاد الكثافة الالكترونية.
- معرفة معلومات حول الطاقة الإجمالية، القوى النووية، هندسة توازن الذرات في الفضاء التحسينات البنيوية
- تدرج الحقل الكهربائي.

- تحديد الخصائص المغناطيسية، البصرية، المرنة
- تحديد طاقة انبعاث وامتصاص الأشعة السينية $RX$




**الشكل: (2.II) بنية البرنامج Wien2k**

**المراجع**

[01] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **51**, 846 (1937).

[02] J. C. Slater, *Adv. Quantum Chem.* **1**, 35 (1964).

[03] D. J. Singh and L. Nordström, *Springer* (2006).

[04] S. Cottenier, *Ghent Univ.*, Belgium (2003).

[05] D. Singh, *Kluwer Acad. Publ.* (1994).

[06] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).

[07] G. K. H. Madsen, P. Blaha, K. Schwarz, E. Sjöstedt, and L. Nordström, *Phys. Rev. B* **64**, 195134 (2001).

[08] D. R. Hamann, *Phys. Rev. Lett.* **42**, 665 (1979).

[09] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman, *Phys. Rev. B* **24**, 864 (1981).

[10] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).

[11] P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).

[12] O. K. Andersen, *Phys. Rev. B* **12**, 3060 (1975).

[13] W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).

[14] R. C. Singleton, *IEEE Trans. Audio Electroacoust.* **AU-17**, (1969).

[15] F. Elhaj Hassan, Thèse de doctorat, Univ. Metz, France (2000).



# الفصل الثالث



### 1.III. طرق الحساب:

لدراسة الخصائص البنيوية، الالكترونية والمرونية استخدمنا طريقة الأَمواج المستوية المتزايدة خطيا FP-LAPW [01]، حيث أدرج عملنا في برنامج المحاكاةWien2k [02] ، وتم اجراء الحسابات في إطار نظرية دالية الكثافة**DFT. [3]** حيث انه من اجل حساب كمون التبادل والترابط استخدمنا تقريب التدرج المعمم WC-GGA [4] وتقريب كثافة الموضع LDA [05]كما قمنا باستخدام تصحيح mBJ [06]بالنسبة للخصائص الالكترونية.

يتبلور المركبان، ScSe وScTe في بنية كلوريد الصوديوم (NaCl)، تم اختيار أنصاف أقطار كرة MT لكل ذرة من ذرات المركبين حتى لا يحدث تداخل بين ذرات الركب على الشكل التالي:

Sc: 1,88 (a.u)

Se: 2,12 (a.u)

Te: 2,50 (a.u)

يعطى التوزيع الالكتروني للعناصر كما يلي:

$Sc$=[Ar]$4S^2 3d^1$

$Se$=[Ar]$3d^{10} 4S^2 4P^4$

$Te$=[Kr]$4d^{10} 5S^2 5P^4$

قمنا بتحديد قيم المعاملات $R_{MT}K_{max}$ وNkpt لكل من المركبين المدروسين باستخدام الحساب الذاتي حيث ان:

$R_{MT}$ اصغر قطر لكرة:MT .

$K_{max}$: الشعاع النظامي للموجة المستوية.

Nkpt : عدد النقاط في منطقة بريلوان الاولى.

وجدنا ان قيمة $R_{MT}$ $K_{max}$هي 8 وقيمة $N_{kpt}$هي 1331 في منطقة بريلوان الأولى بالنسبة لكل من المركبين المدروسين.

### 2.III. الخصائص البنيوية:

ان حساب الخصائص البنيوية مهم جدا لدراسة أي مادة، لأنها تمكننا من استخدام النتائج المتحصل عليها في تحديد باقي الخصائص الفيزيائية الأخرى. هذا الحساب يهدف الى تحديد حجم الخلية عند التوازن الموافق للحد الأدنى للطاقة، وكذلك حساب معامل الانضغاطية ومشتقه.

تعطى المعادلة Murnaghan كالتالي [07]

$$E(V)=E_0+\frac{B_0V}{B_0'}\left(\frac{\left(\frac{V_0}{V}\right)B_0'}{B_0'}+1\right)-\frac{B_0V_0}{B_0'-1} \quad (1.\mathbf{III})$$

$$B_0=-V\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_T \quad (2.\mathbf{III})$$

$$B_0'=\left(\frac{\partial B}{\partial P}\right)_T \quad (3.\mathbf{III})$$

حيث:

**$E_0$:** هي الطاقة الكلية للخلية عند التوازن

**$V_0$:** حجم الخلية الأساسية عند التوازن " الاستقرار."

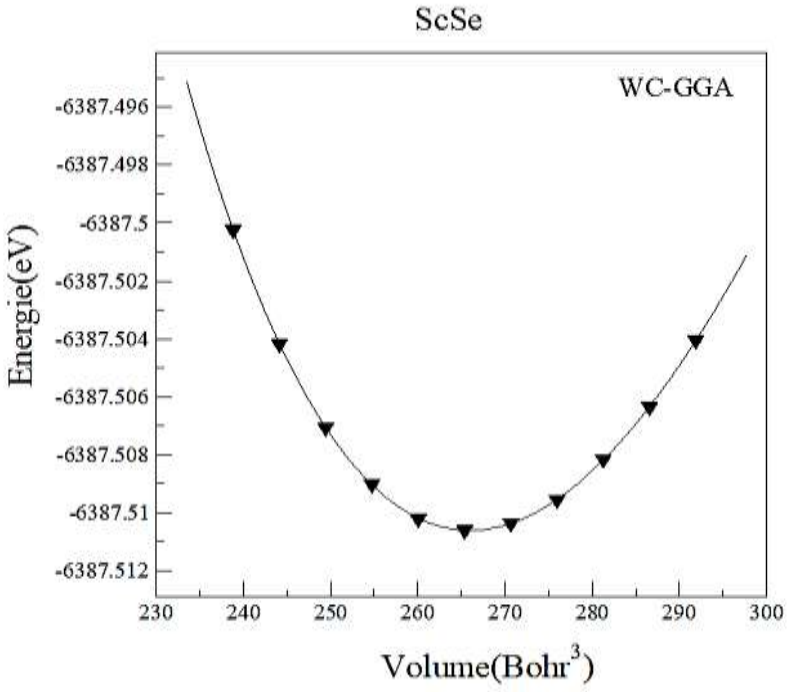
**$B_0$**: يمثل معامل الانضغاطية.

**$B_0'$:** يمثل مشتق معامل الانضغاطية .

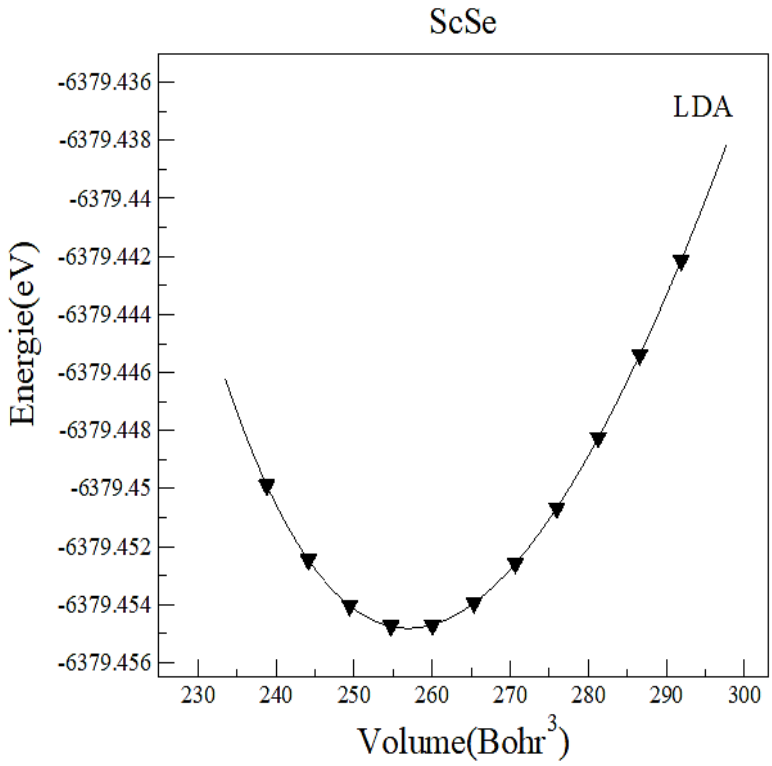
- **بالنسبة للمركب ScSe:**

لقد قمنا تحديد حجم الخلية عند التوازن لإيجاد ثابت الشبكة الموافق للحد الادنى للطاقة وكذلك حساب كل من معامل الانضغاطية ومشقة الأول باستعمال معادلة مراغان.

النتائج المتحصل عليها باستعمال التقريبين WC-GGA وLDA موضحة في الشكلين III.1 وIII.2 على التوالي




الشكل (1, III) يوضح تغير الطاقة الكلية للمركب الثنائي ScSeبدلالة الحجم وفق تقريب WC-GGA




الشكل (2, III) يوضح تغير الطاقة الكلية للمركب الثنائي ScSeبدلالة الحجم وفق تقريب LDA

الجدول (1, III) يمثل القيم المتحصل عليها لثابت الشبكة البلورية $a_0$،معامل النضغاطية $B_0$ والمشتق الاول لمعامل الانضغاطية $B'$ مرفقة بحسابات تجريبية ونظرية للأعمال سابقة.

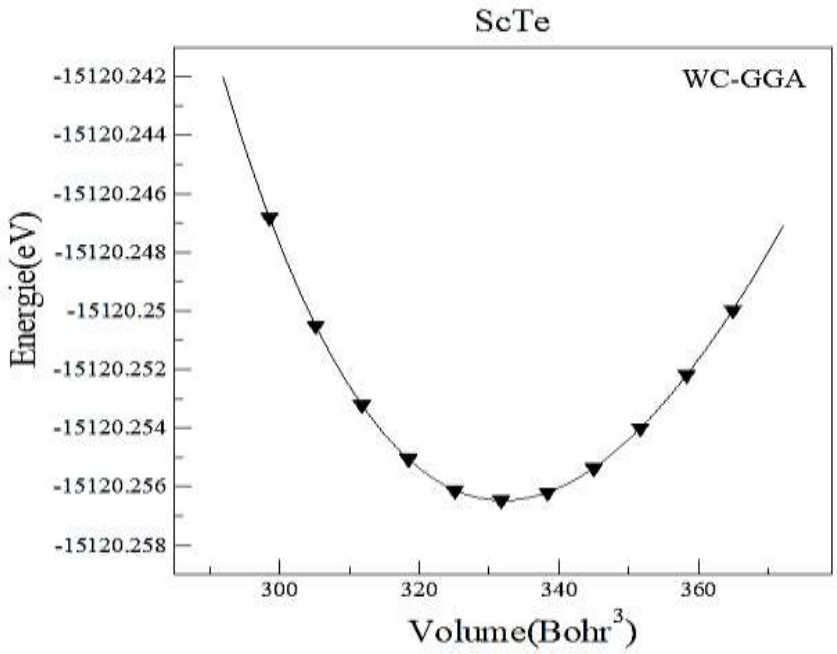
الجدول ( 1.III) جدول يوضح نتائج الحساب للمركب ScSe

| $B'$ | $B_0(GP_a)$ | $a_0(A)$ | *ScSe* |
|---|---|---|---|
| *4,357* | *90,035* | *5,398* | النتائج الحسابية *WC-GGA* |
| *4,439* | *98,970* | *5,389* | النتائج الحسابية *LDA* |
| - | - | *5,398*[08] | النتائج التجربة |
| - | *95,92*[09] | *5,385* [09] | نتائج اخرى |

من خلال النتائج المتحصل عليها في الجدول أعلاه نستنتج ان النتائج الحسابية باستعمال كل من التقريبين WC-GGAو LDAللثوابت البلورية ومعامل الانضغاطية جد متوافقة ومتقاربة مع تلك التي تم إيجادها في الأعمال السابقة التجريبية [8_9] أو النظرية الأخرى.

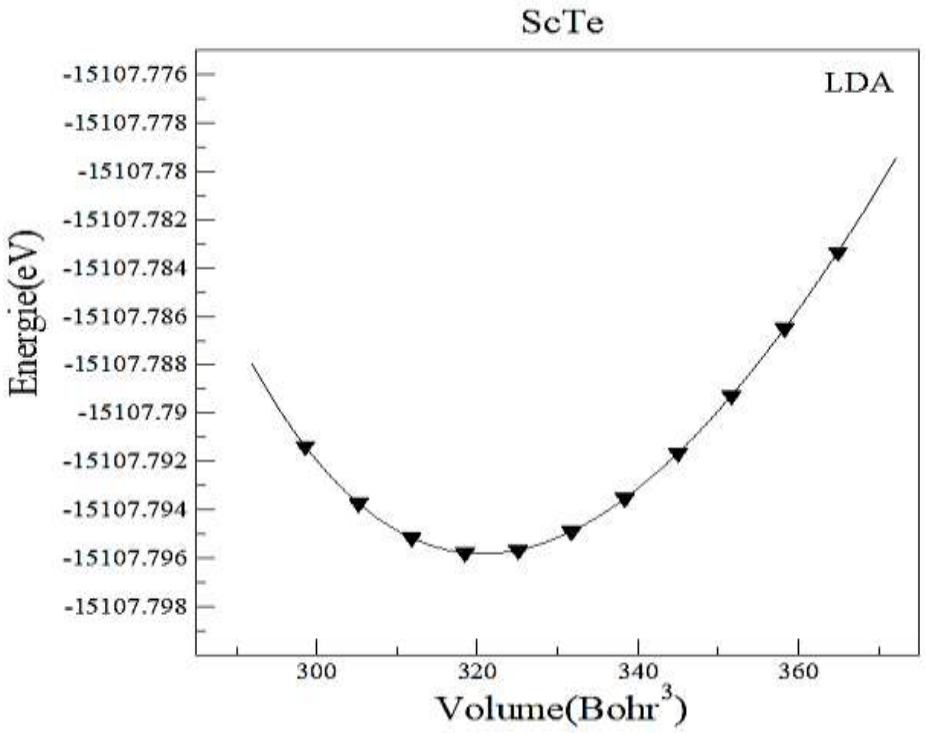
- **بالنسبة للمركب ScTe:**

النتائج المتحصل عليها باستعمال التقريبين WC-GGA وLDA موضحة في الشكلين 3III. و4 III.على التوالي.




.

الشكل (3. III) :يوضح تغير الطاقة الكلية للمركب الثنائي ScTeبدلالة الحجم وفق تقريب WC-GGA




الشكل (4,III) يوضح تغير الطاقة الكلية للمركب الثنائي ScTe بدلالة الحجم وفق تقريب LDA

الجدول (2, III) يمثل القيم المتحصل عليها لثابت الشبكة البلورية $a_0$،معامل النضغاطية $B_0$ والمشتق الاول لمعامل الانضغاطية $B'$ مرفقة بحسابات تجريبية ونظرية للأعمال سابقة.

جدول(2, III) يوضح نتائج الحساب للمركب ScTe

| $B'(GP_a)$ | $B_0(GP_a)$ | $a_0(A)$ | *ScTe* |
|---|---|---|---|
| 4,352 | *96,616* | *5,8168* | لنتائج الحسابية *WC-GGA* |
| *4,439* | *98,970* | *5,7495* | النتائج الحسابية *LDA* |
| _ | *69,62* [10] | _ | النتائج التجربة |

نلاحظ من خلال الجدول أن النتائج المتحصل عليها متقاربة مع النتائج التجريبية والنظرية السابقة.

### III.3. الخصائص الإلكترونية:

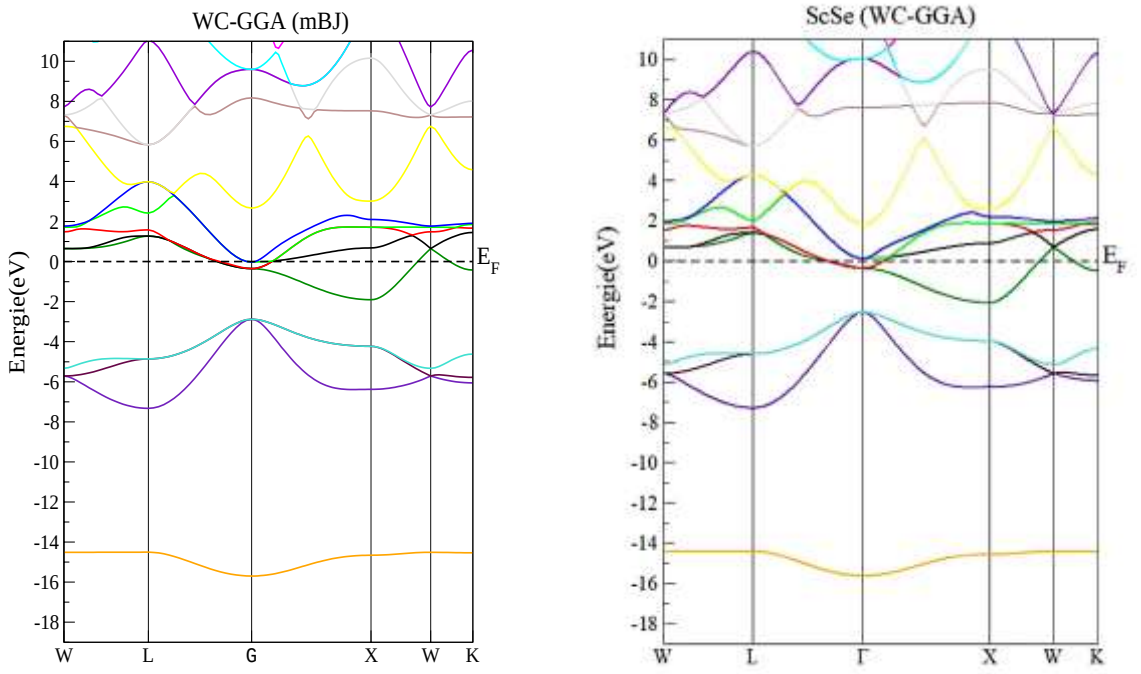
للخصائص إلكترونية دور مهم جدا نظرا لأنها تقوم بتزويدنا بعدة معلومات حول المواد المدروسة، تشمل هذه الخصائص (عصابات الطاقة، كثافة الشحنة وكثافة الحالة).

لقد قمنا في عملنا هذا بدراسة عصابات الطاقة وكثافة الحالة لكل من المركبين ScSe وScTe اللذان يتبلوران في بنية NaClباستعمال التقريبين WC-GGA وLDA كما قمنا باستخدام تقريب Becke-Johnson (mBJ) *من* اجل الحصول على نتائج ادق.

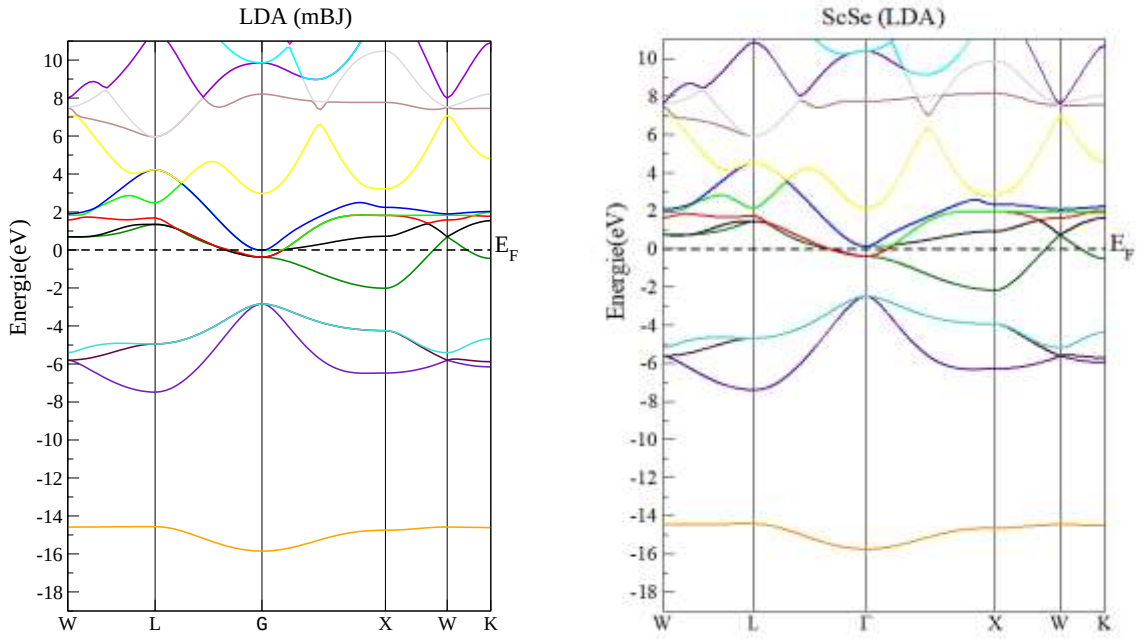
#### III.3.1. عصابات الطاقة:

- بالنسبة للمركب ScSe:

باستخدام النتائج المتحصل عليها في الخصائص البنيوية للمركب الثنائي ScSe قمنا برسم منحنيات عصابات الطاقة باستعمال كلا التقريبين WC-GGA وLDA وأيضا مع استخدام تصحيح (mBJ) *الموضحة* في الشكلين (III.5) و (III.6) على التوالي.




الشكل رقم (5.III)، منحنى عصابات الطاقة للمركب ScSe وفق تقريب WC-GGA

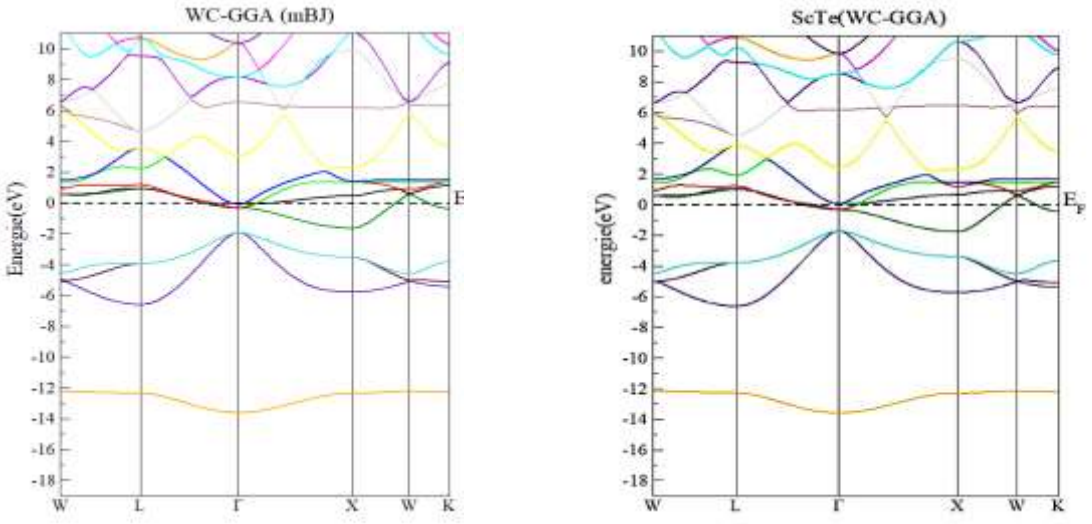



الشكل رقم (6.III)، منحنى عصابات الطاقة للمركب ScSe وفق تقريب LDA

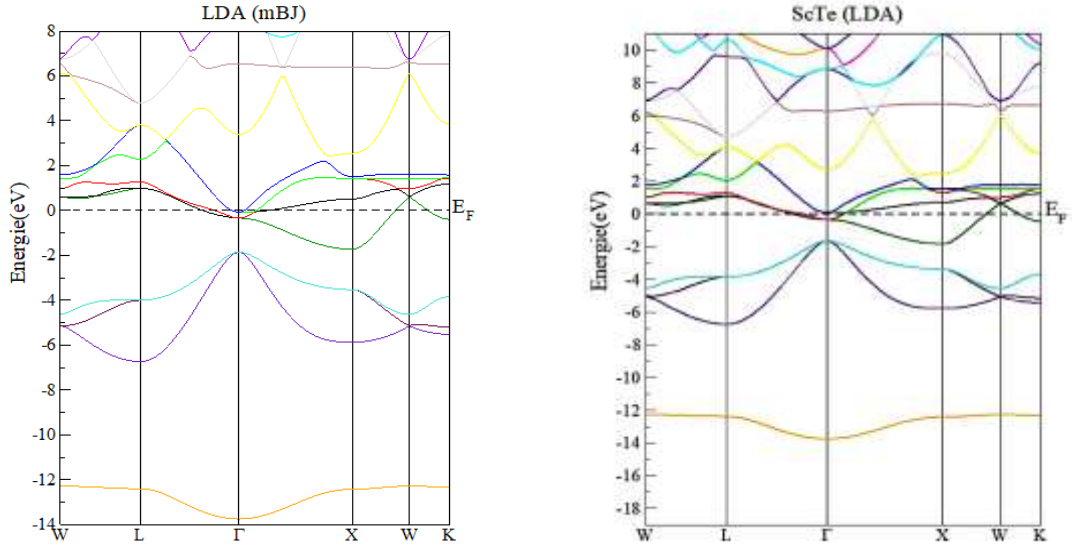
من خلال المنحنيات السابقة نلاحظ وجود تداخل في عصابات الطاقة تقطع مستوى فرمي و انعدام فجوة الطاقة ، هذا ما يدل على ان المركب الثنائي هو شبه- معدن، و بالرغم من استخدام تقريب (mBJ) نلاحظ ان المركب المدروس بقي لديه نفس الخاصية الشبه معدنية.

- **بالنسبة للمركب ScTe:**

الاشكال (7.III) والشكل (8.III) تبين منحنيات عصابات الطاقة للمركب الثنائي ScTe باستعمال التقريبين WC-GGA وLDA على التوالي مع استخدام تقريب mBJ.




الشكل رقم (7.III) منحنى عصابات الطاقة للمركب ScTe وفق التقريب -WC




الشكل رقم (8.III) منحنى عصابات الطاقة للمركب ScTe وفق التقريب LDA

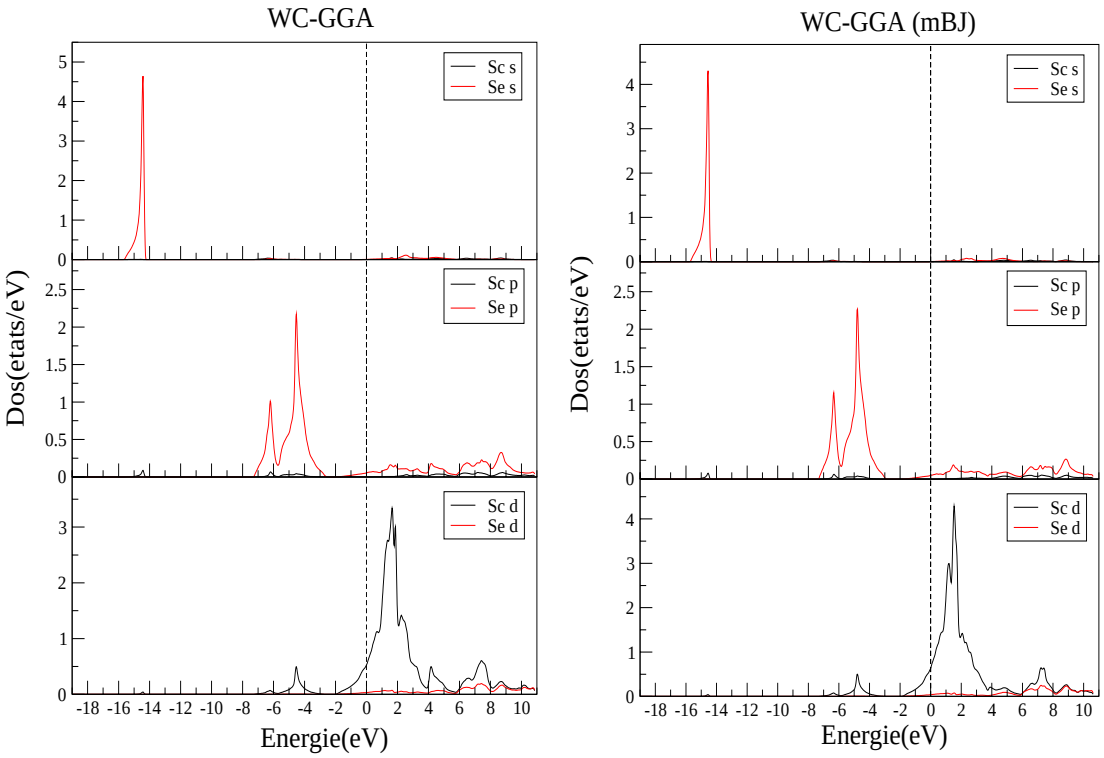
من خلال البيانات السابقة نلاحظ تداخل في عصابات الطاقة بالرغم من استعمال تقريب mBJ ومنه يمكن ان نستنتج ان المركب المدروس شبه-معدن.

### 2.3.III. كثافة الحالة الالكترونية:

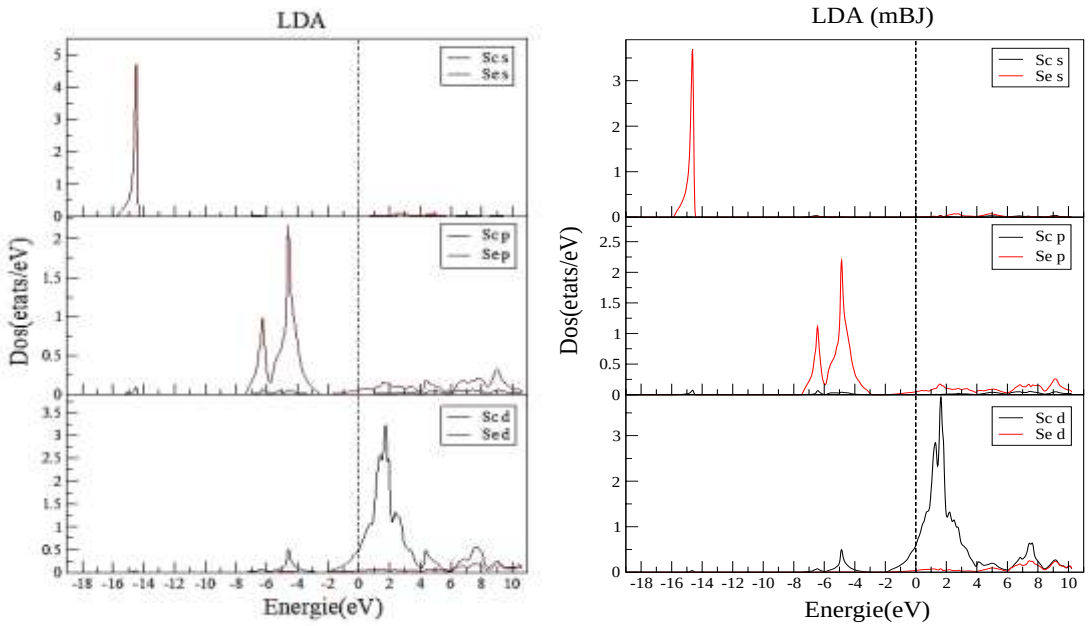
تعرف كثافة الحالة الإلكترونية " DOS " على أنها عدد الحالة لكل وحدة طاقة، وتستخدم للحصول على فهم ادق لتوزيع الحالة الإلكترونية للنظام.

- **بالنسبة للمركب ScSe:**

قمنا بحساب كثافة الحالة الجزئية للمركب ScSe باستخدام التقريبين WC-GGA وLDA على التوالي مع استخدام تقريب mBJ الموضحة في الاشكال (9.III) و (10.III) على التوالي.




الشكل رقم (9.III) منحنى كثافة الحالة الجزئية للمركب ScSe وفق التقريب WC-GGA




الشكل رقم (10.III) منحنى كثافة الحالة الجزئية للمركب ScSe وفق التقريب LDA

المنحنيات السابقة شبه متماثلة، عصابة التكافؤ و عصابة النقل.

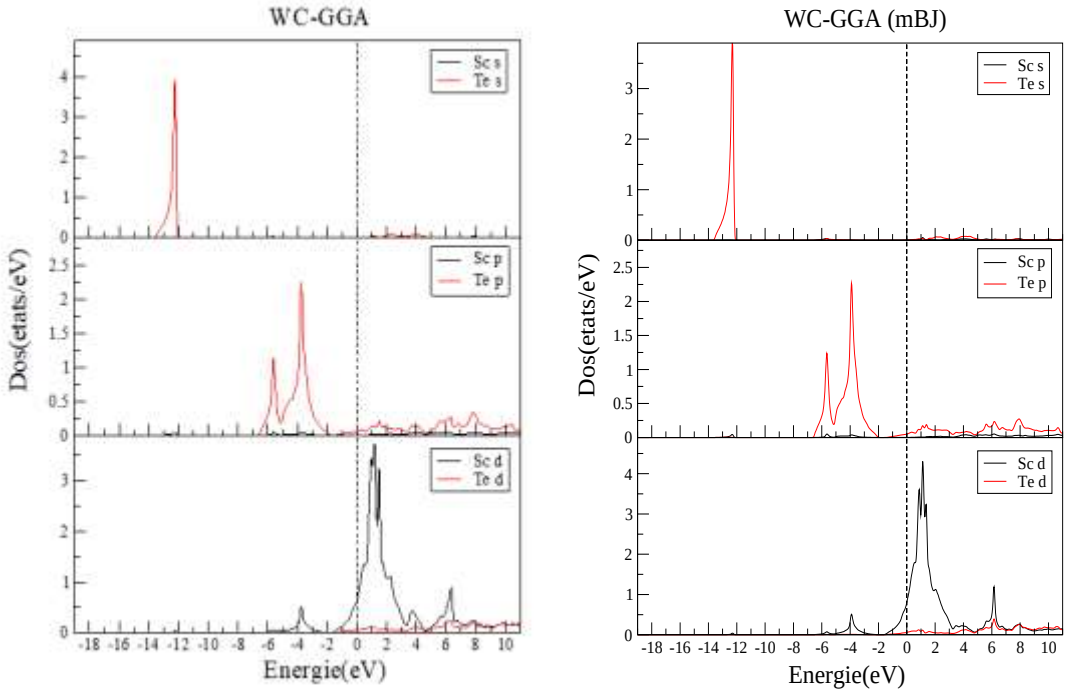
يمكن ان نجزئ عصابة التكافؤ الى ثلاث مناطق كالتالي:

- المنطقة الأولى تتمركز عند المجال الطاقي [-14$ev$ ; -16$ev$] وتتشكل أساسا من مساهمة الحالات الالكترونية للمدار s لذرة Se.
- المنطقة الثانية في المجال [-3$ev$ ; -8$ev$] وتخص مساهمة الحالات الالكترونية للمدار p لذرة Se مع مساهمة ضعيفة لإلكترونات المدار d لذرة Sc.
- المنطقة الثالثة تمتد من 2ev حتى مستوى فرمي تتشكل هذه المنطقة من مساهمة الحالات الالكترونية للمدارd لذرة $Sc$ بشكل كبير مع مشاركة ضعيفة للحالاتp و$d$ لذرة Se.

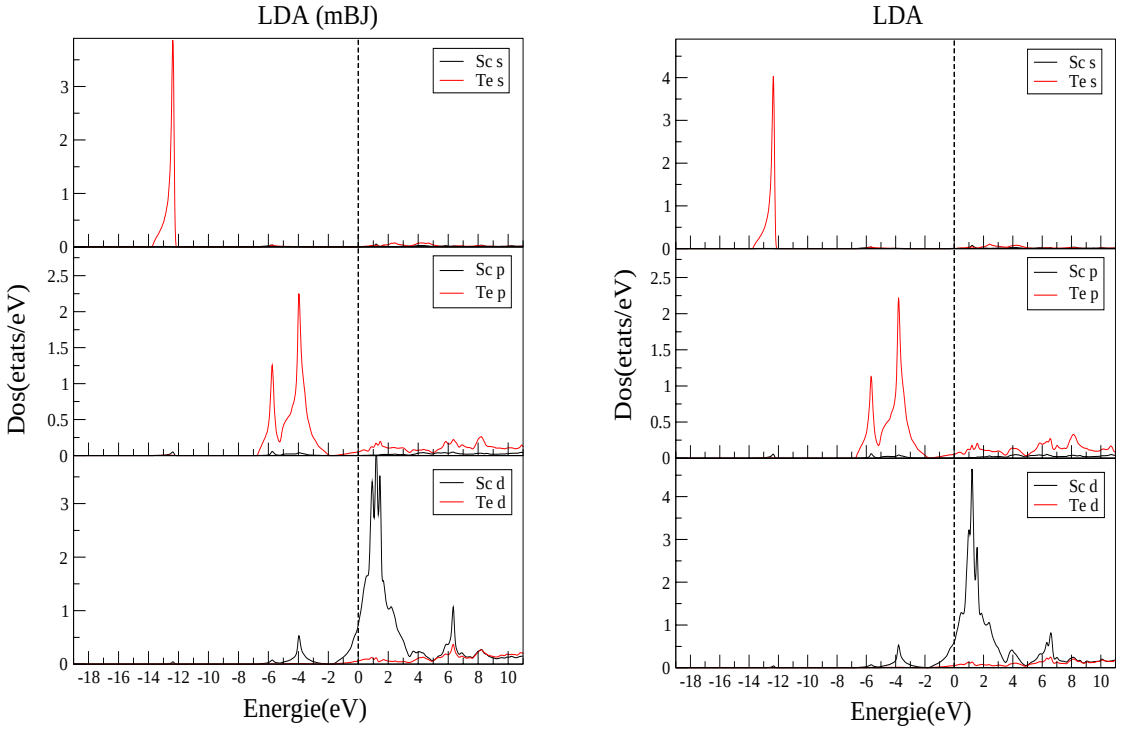
بالنسبة لعصابة النقل نلاحظ وجود منطقة واحدة مشكلة أساسا من مساهمة الحالات الالكترونية للمدارd لذرة Sc بشكل كبير مع مشاركة ضعيفة للحالات الالكترونية للمدارات p و$d$ لذرة Se.

- **بالنسبة للمركب ScTe:**

لقد قمنا ايضا بحساب كثافة الحالة الجزئية للمركب ScTe باستخدام التقريبين WC-GGA وLDA على التوالي مع استخدام تقريب mBJ الموضحة في الاشكال (11.III) و (12.III) على التوالي.




الشكل رقم (11.III) منحنى كثافة الحالة الجزئية للمركب ScTe وفق التقريب WC-GG




الشكل رقم (12.III) منحنى كثافة الحالة الجزئية للمركب ScTe وفق التقريب LDA

ان المنحنيات السابقة شبه متماثلة، عصابة التكافؤ وعصابة النقل.

يمكن ان نلاحظ ثلاث مناطق في عصابة التكافؤ كالتالي:

- المنطقة الأولى تتمركز عند المجال الطاقي [$-16ev$ ; $-14ev$] وتتشكل أساسا من مساهمة الحالات الالكترونية للمدار s لذرة Te.
- المنطقة الثانية في المجال [$-8ev$ ; $-3ev$] وتخص مساهمة الحالات للمدار p لذرة Te مع مساهمة ضعيفة جدا لإلكترونات المدار d لذرة Sc.
- المنطقة الثالثة تمتد من -2ev حتى مستوى فرمي تتشكل هذه المنطقة من مساهمة الحالات الالكترونية للمدار d لذرة $Sc$ بشكل كبير مع مشاركة ضعيفة للحالات p و$d$ لذرة Te.

اما بالنسبة لعصابة النقل نلاحظ وجود منطقة واحدة مشكلة أساسا من تداخلالحالات الالكترونية للمدار d لذرة Sc بشكل كبير مع مشاركة ضعيفة للحالات الالكترونية للمدارات p و$d$ لذرة Te.

### 4.III. الخصائص المرونية

تعد الخصائص المرونية من أبرز الخصائص للحالة الأساسية للجسم الصلب مثل " قساوة وليونة المواد، الاستقرار الميكانيكي، الإجهادات ...الخ

تم حساب معاملات المرونة $C_{44}$ و $C_{12}$, و $C_{11}$ للبنية المكعبة للمركبين ScSe وScTe باستعمال التقريبين WC-GGA وLDA.

- **بالنسبة للمركب ScSe:**

الجدول (3.III) يلخص قيم ثوابت المرونة ومعامل الانضغاطية المتحصل عليها بكلا التقريبين GGA-WC وLDA.

الجدول (4.III) يوضح نتائج معاملات المرونة للمركب ScSe

| ScSe | $C_{11}$(GPa) | $C_{12}$(GPa) | $C_{44}$(GPa) | B(GPa) |
|---|---|---|---|---|
| نتائج LDA | 272.510 | 44.882 | 39.900 | 120.75 |
| الحساب *WC*-GGA | 157.733 | 48.584 | 24.799 | 84.96 |

من النتائج اعلاه يمكننا أن نستنتج ما يلي:

معامل الانضغاط المحسوب من الثوابت المرونة للمركب الثنائي يتفق بشكل جيد مع معامل الانضغاط المحسوب من معادلة مورناغان.

- معامل الانضغاط يحقق الشرط $C_{12}<B<C_{11}$.

- ثوابت المرونة موجبة وتفي بمعايير الاستقرار الميكانيكي للبلورات المكعبة. ;0> $(C_{11}-C_{12})$.

$(C_{11}+2C_{12})>0$; $C_{11}>0$; $C_{44}<0$ ومنه يمكن القول إن المركب الثنائي المدروس مستقر ميكانيكيا.

- **بالنسبة للمركب ScTe:**

النتائج المتحصل عليها من حساب ثوابت المرونة ومعامل الانضغاطية باستعمال التقريبين WC-GGA وLDA ملخصة في الجدول (4.III).

الجدول (4.III) يوضح نتائج معاملات المرونة للمركب ScTe

| ScTe | $C_{11}$(GPa) | $C_{12}$(GPa) | $C_{44}$(GPa) | B(GPa) |
|---|---|---|---|---|
| نتائج LDA | 87.705 | 44.661 | 15.440 | 59.009 |
| الحساب *WC*-GGA | 175.882 | 17.848 | 37.324 | 70.526 |

من النتائج السابقة يمكننا أن نستنتج ما يلي:

- معامل الَانضغاطية المحسوب من ثوابت المرونة للمركب الثنائي يتفق بشكل جيد مع معامل الَّانضغاطية المحسوب من معادلة مورناغان.

- نلاحظ أيضا ان معامل الَّانضغاطية يحقق الشرط $C_{12}<B<C_{11}$.

- ثوابت المرونة موجبة وتفي بمعايير الاستقرار الميكانيكي للبلورات المكعبة. ;0> $(C_{11}-C_{12})$.

$(C_{11}+2C_{12})>0$; $C_{11}>0$; $C_{44}<0$ ومنه يمكن القول إن المركب الثنائي المدروس ScTe مستقر ميكانيكيا.

## المراجع

[01] H. J. F. Jansen and A. J. Freeman, Phys. Rev. B 30, 561 (1984).

[02] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, WIEN2k, Vienna University of Technology, Austria (2001).

[03] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).

[04] Z. Wu and R. E. Cohen, Phys. Rev. B 73, 235116 (2006).

[05] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 45, 13244 (1992).

[06] D. Koller, F. Tran, and P. Blaha, Phys. Rev. B 83, 195134 (2011).

[07] O. L. Anderson, Equations of State of Solids for Geophysics and Ceramic Science, p. 179 (1995).

[08] A. Svane, P. Strange, W. M. Temmerman, Z. Szotek, H. Winter, and L. Petit, Phys. Status Solidi B 229, 1459 (2002).

[09] A. Maachou, H. Aboura, B. Amrani, R. Khenata, S. Bin Omran, and D. Varshney, Comput. Mater. Sci. 50, 2205 (2011).

[10] S. N. Tripathi, V. Srivastava, H. Pawar et al., Indian J. Phys.93,1323 (2019).



# الخاتمة



## خاتمة عامة

تطرقنا في عملنا هذا الى دراسة الخصائص البنيوية والالكترونية والمرونية للمركبات الثنائية ScX (X=Se,Te) باستخدام حسابات المبدأ الأول والتي تتبلور في بنية كلوريد الصوديوم NaCl، قمنا باستعمال طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا FP-LAPW و التي تندرج تحت اطار نظرية دالية الكثافة DFT باستعمال برنامج المحاكاة Wien2k . استعملنا تقريب كثافة الموضع (LDA)وتقريب التدرج المعمم المطورمن طرف Wu-Cohen (WC-GGA) ثم تقريب Becke- Johnson (mBJ) لحساب الخصائص الالكترونية.

وقد تحصلنا على النتائج التالية:

### الخصائص البنيوية

تم فيها حساب مختلف العناصر كثابت الشبيكة ومعامل الانضغاط وكذلك مشتق معامل الانضغاطية حيث كانت النتائج جد متقاربة مع نتائج اخرى تجريبية ونظرية للمركبين المدروسين.

### الخصائص الالكترونية

انطلاقا من تحليل منحنيات عصابات الطاقة و كثافة الحالات الخاصة بكل مركب على حدا،وجدنا ان المركبين المدروسين عبارة عن اشباه معادن .

### الخواص المرونية

بعد حساب معاملات المرونة الأساسية $C_{11}$ ، $C_{12}$ و $C_{44}$ بالإضافة الى حساب معامل الإنضغاطية للمركبين شبه المعدنيين المدروسين وجدنا أن ثوابت المرونة تحقق شروط الَّستقرار الميكانيكي للبلورات المكعبة، أما بخصوص معامل الَّانضغاطية فهو يحقق الشرط $C_{12}<B<C_{11}$ و قيمته موافقة تقريبا لمعامل الإنضغاطية المتحصل عليه في الخصائص البنيوية .