

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة محمد بوضياف - المسيلة



ميدان: علوم المادة
فرع: الفيزياء.
تخصص: فيزياء المواد

كلية: العلوم.
قسم: الفيزياء.
رقم: MAT/PH/25/2021

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالبة : لقلطي مروة

تحت عنوان

دراسة الخواص الكهرو حرارية والترموديناميكية للمركب
 $CsVO_3$

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

رئيسا	جامعة المسيلة	حمريط سمير
مشرفا و مقررا	جامعة المسيلة	ساعد السعود صابر
مناقشا	جامعة المسيلة	فتاح صباح

السنة الجامعية: 2021/2020

تشكرات

أولاً أشكر الله على توفيقه لي بإنجاز هذا العمل المتواضع الذي يعد من الفيض ذرة، راجين من المولى عزوجل التوفيق والنجاح لمن يطلب العلم لينير به أمة

من منطلق من لم يشكر الناس لم يشكر الله واعترافاً منا بالفضل لأصحابه فإني أتوجه بجميل شكري لأستاذي المشرف " صابر ساعد السعود " على عونه لي وتوجيهه لي طيلة مراحل انجازي لهذا العمل. كما أتوجه بالشكر الجزيل إلى الأستاذ حمريط سمير على تفضله برئاسة لجنة المناقشة

والأستاذة فتاح صباح على قبولها تقييم هذا العمل المتواضع.

الإهداء :

الحمد لله الذي وفقنا لهذا حمدا كثيرا

أهدي هذا العمل الى الوالدين الكريمين

والى إخوتي

كما أخص بالذكر الأستاذ المشرف "ساعد السعود صابر"

وأشكره على مجهوداته المبذولة وإرشاداته لنا طوال فترة

انجاز هذا العمل

الفهرس

01 مقدمة عامة

الفصل الأول

الدراسة النظرية لنظام بلوري

05 معادلة شرودينغر	1
06 Born-Oppenheimer التقريب الأديباتيكي لبورن اوبنهايمر	2
07 Hartree-Fock تقريب هارترى-فوك	3
08 DFT نظرية دالية الكثافة	4
08 Hohenberg-kohn نظرية هوهانبارغ-كهون	1-4
09 Kohn-Sham معادلة كوهن-شام	2-4
11 حلول معادلة كوهن-شام	3-4
14 LSDA تقريب كثافة الموضع	4-4
14 GGA تقريب التدرج المعمم	5-4
15 APW طريقة الأمواج المستوية	5
16 FP-LAPW طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا للكمون الكامل	1-5
17 WEIN2K شرح برنامج الحساب	2-5
18 النمودج الشبه كلاسيكي لبولتزمان	6
18 BOLTZTRAP2 برنامج الحساب	1-6
18 نمودج الشبه توافقى لديباي	7
20 قائمة المراجع	8

1. الفصل الثاني النتائج و المناقشة

24	مقدمة	1
24	تفاصيل الحساب للمركب $CsVO_3$	2
25	الخواص البنيوية للمركب $CsVO_3$	3
29	الخواص الالكترونية للمركب $CsVO_3$	4
29	عصابات الطاقة	1-4
29	كثافة الحالات DOS	2-4
32	الخواص المغناطيسية	5
36	الخواص الترموديناميكية (الحرارية)	6
36	السعات الحرارية	1-6
38	الانتروبيا	2-6
39	معامل التمدد الحراري	3-6
40	الخواص الكهروحرارية	7
40	معامل سيبياك	1-7
42	التوصيل الكهربائي	2-7
42	التوصيل الحراري الالكتروني	3-7
43	السعة الحرارية الالكترونية	4-7
44	المعامل ZT	5-7
46	المراجع	8
49	خلاصة عامة	

قائمة الأشكال

الصفحة	العنوان	الشكل
13	المخطط التكراري لحل معادلة كوهين شام في اطار نظرية الدالة الوظيفية للكثافة DFT	الشكل (1. I)
14	شرح تقريب Muffin-Tin	الشكل (2. I)
17	وظيفة اهم البرمجيات التي يتضمنها برنامج wien2k	الشكل (3. I)
25	البنية البلورية لمركبين منجزة باستخدام برنامج VESTA	الشكل (1. II)
28	تغيرات الطاقة الكلية للمركب $CsVO_3$ بدلالة تغيرات الحجم باستعمال تقريب GGA	الشكل (2. II)
28	تغيرات الطاقة الكلية للمركب $CsVO_3$ بدلالة تغيرات المعاملين c/a و b/a باستعمال تقريب GGA	الشكل (3. II)
30	الخواص الالكترونية للمركب $CsVO_3$ (بنية عصابة الطاقة لكلا حالتي السبين)	الشكل (4. II)
31	الخواص الالكترونية للمركب $CsVO_3$ (كثافة الحالة الكلية و الجزئية)	الشكل (5. II)
32	العزوم المغناطيسية للالكترونون	الشكل (6. II)
33	العزوم المغناطيسية للذرة	الشكل (7. II)
37	تغيرات السعات الحرارية « C_p » و « C_v » للمركب $CsVO_3$ بدلالة درجة الحرارة	الشكل (8. II)
37	تغيرات السعات الحرارية « C_p » و « C_v » للمركب $CsVO_3$ بدلالة الضغط	الشكل (9. II)
38	تغيرات الانتروبيا « S » للمركب « $CsVO_3$ » بدلالة الضغط و درجة الحرارة	الشكل (10. II)
39	تغيرات معامل التمدد الحراري « α » للمركب $CsVO_3$ بدلالة الضغط و درجة الحرارة	الشكل (11. II)
41	تغيرات معامل سيبك للمركب $CsVO_3$ عند درجات حرارة مختلفة بدلالة تغيرات الكمون الكيميائي	الشكل (12. II)
42	التوصيل الكهربائي للمركب $CsVO_3$ عند درجات حرارة مختلفة بدلالة تغيرات الكمون الكيميائي	الشكل (13. II)

- 43 التوصيل الحراري الالكتروني للمركب $CsVO_3$ عند درجات حرارة مختلفة بدلالة
تغيرات الكمون الكيميائي الشكل (14. II)
- 44 السعة الحرارية الالكترونية للمركب $CsVO_3$ عند درجات حرارة مختلفة بدلالة
تغيرات الكمون الكيميائي الشكل (15. II)
- 47 التوصيل الكهربائي للمركب $CsVO_3$ عند درجات حرارة مختلفة بدلالة تغيرات
الكمون الكيميائي الشكل (16. II)

قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	الجدول
26	احداثيات مواقع الذرات المشكلة للمركب $CsVO_3$ المحسوبة باستعمال التقريب GGA	الجدول (1.II)
27	قيم الخواص البنيوية للمركب $CsVO_3$ باستعمال تقريب GGA	الجدول (2. II)
35	قيم العزم المغناطيسي الكلي و العزم المغناطيسية الجزئية للمركب $CsVO_3$ باستعمال تقريب GGA	الجدول (3. II)

مقدمة عامة

1- مقدمة عامة

يعد البحث عن موارد جديدة للطاقة أحد أهم مجالات البحث في وقتنا الراهن حيث تركز هاته الأبحاث أساسا على طرق تحويل طاقات أخرى متجددة الى طاقات ذات استغلال واسع كالتقنية الكهربائية خصوصا. تعد الطاقة الحرارية من بين أهم مصادر الطاقة في حياتنا اليومية نظرا لتعدد مواردها كالمنبعثة من الشمس او من محركات الأجهزة والتي تعتبر في كثير من الأحيان طاقة ضائعة يمكن استرجاعها وتحويلها الى طاقة كهربائية حيث أصبح هذا المجال محور بحث العديد من الورشات العلمية التجريبية والنظرية على حد سواء.

من بين أهم الطرق في استرجاع وتحويل الطاقة لحرارية الى كهربائية نذكر على وجه الخصوص المولدات الكهروحرارية حيث تعتمد هاته الأخيرة على مفعول سيباك الذي تم اكتشافه سنة 1821 حين لاحظ "توماس يوهان سيباك" تولد فرق الكمون بين طرفي مادتين مختلفين عند تعريضهما الى درجتي حرارة مختلفتين من خلال حركة الكترولونات المادتين تحت تأثير الفعل الحراري فينتج عنه تيار كهربائي. تعد أكاسيد الفناديوم من بين المواد الصلبة التي لها خواص كهروحرارية جيدة وهو الأمر الذي أثبتته الدراسات تجريبية اجراها الباحث Kulkarni حول الخواص الكهروحرارية لمجموعة من المواد ومن بينها أكاسيد الفناديوم [1]. تجدر الإشارة إلى أن أكاسيد الفناديوم $CsVO_3$ لها أيضا استعمالات أخرى واسعة ومهمة جدا أهمها استعمالاته كثنائي الباعثة للضوء الأبيض « white light emitting diode » (LED) [2,3]. من الطبيعي أن تخضع هاته المركبات خلال استعملها لعوامل مؤثرة كالضغط والحرارة اللتان تؤثران على بنيتها وكذا حالتها المغناطيسية وسلوكها الإلكتروني، الحراري، الضوئي والكهروحراري، ويختلف هذا التأثير حسب طبيعة المادة وقيمة العامل المؤثر، لهذا السبب خصصنا هذا العمل لدراسة أهم عاملين في الطبيعة "الحرارة والضغط" على مركب $CsVO_3$ من أجل المساهمة في فهم الظواهر الحرارية والكهروحرارية لهذا المركب ومن ثم تحديد المجال الأنسب لاستخدام هذا المركب وكذا تحديد أفضل الظروف من الضغط ودرجة الحرارة المناسبة للمركب حتى يعطي مردود عمل أفضل.

توجد العديد من الطرق التجريبية والنظرية التي تهتم بدراسة مميزات المواد، فمن بين الطرق النظرية التي لاقت انتشارا واسعا في دراسة مركبات أكاسيد الفناديوم $CsVO_3$ تلك التي تعتمد على أسس الميكانيك الكوانتي حيث يتم في كثير من الأحيان تحويل حل المعادلات الى خوارزميات يتم معالجتها بطرق المحاكاة باستعمال الكمبيوتر.

العمل المنجز في هاته المذكرة يتمثل في حساب باستعمال طرق الحساب الاولي للخواص الترموديناميكية والكهروحرارية للمركب $CsVO_3$ ولتحقيق هذا العمل ركزنا على فصلين رئيسيين حيث تناولنا في الفصل الأول دراسة نظرية لنظام بلوري متعدد الذرات والمعبر عنه بالمعادلة الموجية لشرودينغر المستقلة عن الزمن، بعد ذلك سلطنا الضوء على أهم

التقريبات التي تم اعتمادها في تبسيط حل معادلة شرودينغر كتقريب بورن-أوبنهايمر وتقريب هار تري و تقريب هار تي-فوك ونظرية دالية الكثافة « DFT » ، إضافة الى ذلك قمنا بعرض أهم تقريبين لتقدير تفاعل التبادل-الارتباط بين الالكترونات ثم قدمنا شرحا لطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا للكمون الكامل FP-LAPW. في نهاية هذا الفصل قدمنا بإيجاز لمحة عن النموذج الشبة كلاسيكي لبولتزمان المستعمل في دراسة الخواص الكهروحرارية وكذا النموذج الشبة التوافقي لديباي المستعمل في دراسة الخواص الترموديناميكية.

في الفصل الثاني قمنا بتطبيق ما تم تناوله في الفصل الأول وهذا باستعمال برنامج wien2k [4] حيث قمنا بحساب الخواص البنيوية مستعملين في ذلك التقريب GGA [5] حيث تم حساب ثوابت الخلية الثلاث للخلية الابتدائية، معامل الانضغاطية وطاقة التماسك ، ثم قمنا بدراسة السلوك الالكتروني للمركب حيث حددنا قيمة الفجوة الطاقوية لكل منهما وكذا المدارات الالكترونية المساهمة في كل عصابة طاقوية من خلال دراسة منحنيات كثافة الحالة في كلا حالتي اتجاه السبين (الى الأعلى او الأسفل)، أما فيما يخص الخواص المغناطيسية فقد حددنا الطبيعة لمغناطيسية للمركب المدروس بعد حساب العزم المغناطيسي الكلي للمركب وكذا العزوم المغناطيسية الذرات المكونة له، بعد ذلك وباستعمال برنامج GIBBS2 [6,7] المعتمد على النموذج الشبه توافقي لديباي [8] قمنا بدراسة تأثير كل من درجة الحرارة والضغط على مختلف المعاملات الترموديناميكية كالسعة الحرارية ومعامل التمدد الحراري والانتروبي. في الأخير وبالاعتماد على برنامج BOLTZTRAP2 [9] قمنا بتحليل نتائج حساب كل من معامل سيبك والناقلية الإلكترونية والناقلية الحراري الإلكترونية وغيرها من الخواص الكهروحرارية وفي الأخير نقدم خلاصة عامة لمختلف النتائج المتحصل عليها.

المراجع :

- [1] A.J. Kulkarni, S.P. Rasal, T.S. Magdum, S.H. Chavan, Thermoelectric power of ferroelectric potassium vanadate, cesium vanadate, lithium vanadate and their solid solutions, *Bull. Mater. Sci.* 16 (1993) 297–302.
- [2] E. Pavitra, G.S.R. Raju, L.K. Bharat, J.Y. Park, C.H. Kwak, J.W. Chung, Y.-K. Han, Y.S. Huh, Evolution of highly efficient rare-earth free Cs (1- x) Rb x VO 3 phosphors as a single emitting component for NUV-based white LEDs, *J. Mater. Chem. C.* 6 (2018) 12746–12757.
- [3] T. Nakajima, M. Isobe, Y. Uzawa, T. Tsuchiya, Rare earth-free high color rendering white light-emitting diodes using CsVO 3 with highest quantum efficiency for vanadate phosphors, *J. Mater. Chem. C.* 3 (2015) 10748–10754.
- [4] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *Wien2k*, (2001).
- [5] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868.
<https://doi.org/10.1103/physrevlett.77.3865>.
- [6] V.L. A. Otero-de-la-Roza, D. Abbasi-Pérez, *Gibbs2: A new version of the quasiharmonic model code. II. Models for solid-state thermodynamics, features and implementation*, *Comput. Phys. Commun.* 182(10) (2011) 2232–2248.
- [7] V.L. A. Otero-de-la-Roza, *Gibbs2: A new version of the quasi-harmonic model code. I. Robust treatment of the static data*, *Comput. Phys. Commun.* 182(8) (2011) 1708–1720.
- [8] P. Debye, Einige Bemerkungen zur Magnetisierung bei tiefer Temperatur, *Ann. Phys.* 386 (1926) 1154–1160. <https://doi.org/10.1002/andp.19263862517>.
- [9] G.K. Madsen, D.J. Singh, BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities, *Comput. Phys. Commun.* 175 (2006) 67–71.

الفصل الأول

الفصل الأول:

الدراسة النظرية لنظام بلوري

- 1- معادلة شرودينغر: 5
- 2- التقريب الادياباتيكى لبورن-أوبنهايمر Born-Oppenheimer 6
- 3- تقريب هارترى-فوك Hartree-Fock : 7
- 4- نظرية دالية الكثافة DFT : 8
- 1-4 نظرية هوهانبارغ-كوهان hohenberg-Kohn 8
- 2-4 معادلات كوهن - شام 9
- 3-4 حلول معادلة كوهن - شام 11
- 4-4 تقريب كثافة الموضع LSDA : 13
- 5-4 تقريب التدرج المعمم GGA : 13
- 5- طريقة الأمواج المستوية APW 14
- 1-5 طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا للكمون الكامل FP-LAPW 15
- 2-5 شرح برنامج الحساب WEIN2K 16
- 6 - لنموذج الشبه كلاسيكي لبولتزمان 18
- 1-6 برنامج الحساب BOLTZTRAP2 18
- 7-نموذج الشبه توافقي لديباي 18
- 8- قائمة المراجع : 20

في هذا الجزء سنذكر بإيجاز أهم المفاهيم والنظريات والطرق المستعملة في حساب الخواص البلورية، الالكترونية، المغناطيسية، الكهرو حرارية والتر وديناميكية .

1- معادلة شرودينغر:

بداية دراسة الأنظمة التي تحوي عدد كبير من الجسيمات الميكروسكوبية كان في سنة 1926 حين اقترح العالم الفيزيائي Erwin Schrodinger [1] -في اطار نظرية الكم- معادلة تفاضلية جزئية عرفت آنذاك باسم **معادلة شرودينغر** . يسمح حل هاته المعادلة بوصف الحالة الكوانتية اللحظية للنظام من خلال دالتها الموجية التي تضم في طياتها كل المعلومات عن النظام المدروس [2,3] . تعطى عبارة معادلة شرودينغر بالعلاقة الرياضية التالية:

$$H\Psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i) = E\Psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i)$$

حيث يمثل H هاملتوني النظام المكون من N جسيم

Ψ الدالة الموجية تتعلق بكل إحداثيات الجسيمات.

E القيم الذاتية الموافقة.

يتعلق هاملتوني النظام المكون من أنوية والكترونات بالطاقة الحركية للإلكترونات والانوية و النوى، وكذلك طاقات

التفاعل (الكترون-إلكترون، الكترون-نواة، نواة-نواة) حيث تعطى عبارة مؤثر الهاملتوني الكلي للنظام H بالعلاقة التالية :

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN}$$

حيث:

$$T_e = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} = \sum -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_i^2) \text{ الطاقة الحركية للإلكترونات.}$$

$$T_N = \sum_\alpha \frac{p_\alpha^2}{2M_\alpha} = \sum -\frac{\hbar^2}{2M} (\nabla_\alpha^2) \text{ الطاقة الحركية للأيونات.}$$

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

$$V_{eN} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} -\frac{e^2 Z e}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \text{ طاقة الكامنة للتفاعل إلكترون - نواة.}$$

$$V_{NN} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} - \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|}$$

طاقة الكامنة تفاعل نواة - نواة.

يمثل الرمزين i, j عبارة عن معاملات خاصة بالالكترونات، بينما تمثل الرموز α و β معاملات خاصة بالأنوية، $m_j m_i$ كتل الالكترونات و M_α كتل الأنوية.

$$|R_\alpha - R_\beta| \text{ هي المسافة بين النواتين } \alpha \text{ و } \beta.$$

$$|r_i - R_\alpha| \text{ هس المسافة بين النواة } \alpha \text{ والإلكترون } i.$$

$$|r_i - r_j| \text{ هي المسافة بين الالكترونين } i \text{ و } j.$$

باعتبار النظام مكون من N_{el} من الالكترونات و N_{noy} من الأنوية، يتم تحديد كل جسيم -سواء كان الكترون او نواة- بواسطة ثلاث مركبات لشعاع موضعه وثلاث مركبات لشعاع سرعته وهو ما يجعل معادلة شرودينغر صعبة الحل من الناحية العملية حيث لا يمكن لحصول على حل دقيق لها خاصة وانما حلولاً تقريبية نتيجة لأدراج تبسيطات وتقريبات بهدف الحصول على حل تقريبي يكون اقرب ما يمكن الى الحل الحقيقي . التقريب الأول الذي تم استعماله في تبسيط معادلة شرودينغر هو تقريب بورن- اوبنهايمر

2- التقريب الادياباتيكى لبورن-أوبنهايمر Born-Oppenheimer

تقريب Born-Oppenheimer [4] الذي اجراه العالمان ماكس بورن ووروبرت اوبنهايمر سنة 1927 مكن من فصل دراسة حركة النوى عن حركة الالكترونات (استقلالية في الدراسة فك الارتباط بينهما) حيث يعتمد على حقيقة أن كتلة النواة أكبر بكثير من كتلة الالكترونات، فبسبب هذا الاختلاف تتحرك النوى بشكل ابطاً بكثير من حركة الالكترونات حيث اعتبر ان النواة بالرغم من حركتها الا انها تبقى بشكل قريب جداً من وضع توازنها مقارنة بالالكترونات التي تعتبر سريعة جداً و بالتالي فمن الممكن اهمال الطاقة الحركية للأنوية مقارنة بالطاقة الحركية للالكترونات واعتبار طاقة التفاعل نواة-نواة كمقدار ثابت

$$(V_{nn} = \text{Constante})$$

مكن تطبيق تقريب بورن-اوبنهايمر على معادلة شرودينغر من انجاز تقدم معتبر في حل معادلة شرودينغر حيث كانت ابرز نتائجه كالاتي :

ا- الدالة الموجية الكلية للنظام $\Psi(\vec{R}_I^0, \vec{r}_i)$ أصبحت تكتب على شكل جداء بين دالة الموجة الالكترونية

$$\Psi_e(\vec{R}_I^0, \vec{r}_i) \text{ ودالة الموجة النووية } \Psi_n(\vec{R}_I^0)$$

$$\Psi(\vec{R}_I^0, \vec{r}_i) = \Psi_n(\vec{R}_I^0) \Psi_e(\vec{R}_I^0, \vec{r}_i)$$

ج- يمكن فصل حركة الإلكترونات عن حركة الانوية وبالتالي تكتب معادلة شرودينغر بعد تطبيق تبسيط بورن

او بنهايمر على الشكل:

$$\begin{cases} [T_e + V_{ee} + V_{en}] \Psi_e(\vec{R}_I^0, \vec{r}_i) = E_e(\vec{R}_I^0) \Psi_e(\vec{R}_I^0, \vec{r}_i) \\ [T_n + V_{nn} + E_e(\vec{R}_I^0)] \Psi_n(\vec{R}_I^0) = E \Psi_n(\vec{R}_I^0) \end{cases}$$

3- تقريب هارترى-فوك Hartree-Fock :

تقريب هارترى فوك تم طرحه لتعديل وتصحيح لعيوب تقريب هارترى حيث تتمثل فكرة التي قدمها هارترى سنة 1928 [5-7] معتمدا على مبدأ الجسيمات المستقلة معتبرا كل الإلكترونات متماثلة وكل الكترون يتحرك باستقلالية عن غيره ودون تفاعل مع الجسيمات الأخرى داخل حقل متوسط ناتج عن تأثير بقية الجسيمات الأخرى وهذا باعتماده على تقريب الجسيمات المستقلة [8,9]. خلال هذا لتقريب تم معالجة التفاعلات بين الإلكترونات على أساس شحنات متماثلة دون سببين أي تفاعلات تنافر كولومبي مع إهمال كل من حدي الارتباط والتبادل، إضافة إلى أن دالة الموجة لم تأخذ بعين الاعتبار مبدأ الإستثناء لباولي وبالتالي فهي ليس 'ضد تناظريه'.

من عيوب تقريب هارترى أنه لم يأخذ بعين الاعتبار سبين الإلكترون ولمبدأ الاستثناء لباولي [3,10]. لكن الشيء الإيجابي في هذا التقريب هو تبسيطه لمعادلة شرودينغر حيث انتقل من دراسة عدد كبير من الإلكترونات إلى دراسة الكترون واحد حيث بحيث يكون الهاميلتوني الكلي H للإلكترونات عبارة عن مجموع الهاميلتونيات الخاصة بكل إلكترون h_i بينما الدالة الموجية الكلية للنظام الإلكتروني تمثل بجداء الدوال الموجة الفردية لكل إلكترون وفي الأخير تكون الطاقة الكلية للنظام الإلكتروني كمجموع الطاقات الفردية للإلكترونات [3,10]. تعطى معادلة الهاميلتوني للإلكترون الواحد وفقا لتقريب هارترى كمايلي :

$$H = \sum_i h_i$$

$$h_i = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i - \sum_I \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I^0|} + \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

في حين الدالة الموجية للنظام الإلكتروني وكذا الطاقة الكلية للنظام فتعطى بالعبارات التالية:

$$\Psi_e = \prod_i \Psi_i$$

$$E_e = \sum_i \varepsilon_i$$

أهم تعديل أدخله العالم فوك [3,8,10,11] سنة 1930 على طريقة هارترى تمثل في استبدال دوال الموجة للإلكترون بمحدد سلاتر [12] وهو ما مكنه من الاخذ بعين الاعتبار لحد التبادل الذي وسبق وأن أهمله هارترى حيث أصبح التفاعل بين الإلكترونات يأخذ بعين الاعتبار حد التفاعل الكولومبي بين الشحن السالبة للإلكترونات [3,10] وكذلك التبادل وبالتالي عوضت الدوال السابقة بدوال ضد تناظرية ، وبالتالي عمل فوك على ادخال عامل السبين في معالجته للتفاعلات بين الإلكترونات واستبدال دالة الموجة للنظام الإلكتروني بمحدد سلاتر [12] المعبر عنه بالعلاقة:

$$\Psi_{HF}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{bmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1) & \psi_N(\vec{r}_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{bmatrix}$$

حيث يمثل المقدار $\frac{1}{\sqrt{N_e!}}$ معامل التنظيم للدالة الموجية.

رغم التطور الحسن الذي نتج عن استعمال تقريب هارترى فوك من ناحية النتائج إلا ان هذا التقريب بقي عاجزا عن حل مشكل الارتباط بين الإلكترونات والذي هو عبارة عن فعل كوانتي إضافة الا ان معادلة شرودينغر بقيت صعبة الحل وهو ما جعل الدراسات التي تلت أعمال هارترى-فوك تبحث عن طريقة أبسط وأكثر دقة من ناحية النتائج ألا وهي نظرية دالية الكثافة .DFT

4- نظرية دالية الكثافة DFT :

الفكرة الأساسية التي تدور حولها هاته النظرية هي كتابة معادلة شرودينغر للإلكترون بدلالة الكثافة الإلكترونية عوضا عن الدوال الموجية. ظهرت وتطورت نظرية الدالة الوظيفية للكثافة سنة 1927 بناء على ما قدمه العالمان توماس وفيرمي [13,14] من فكار حيث اعتبرا جملة الإلكترونات كغاز إلكتروني متجانس ومنتظم وتوصلا الى علاقيتين رياضيتين تعبران عن كثافة الغاز الإلكتروني المتجانس وكذا طاقته الحركية على التوالي كمايلي:

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

$$E_c = \frac{3}{5} \left(\frac{h^2}{2m_e} \right) (3 \pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{5}{2}}$$

4-1 نظرية هوهنبارغ-كوهان hohenberg-Kohn

تعتبر النظريتين الأولى والثانية التي تقدم بها العالمان هوهنبرغ وكوهين أساس نظرية دالية الكثافة [15-17] حيث اعتبر في النظرية الأولى الطاقة الكلية لنظام إلكتروني موجودة داخل كمون خارجي $V(\vec{r})$ كدالة للكثافة الإلكترونية بحيث يمكن من خلالها معرفة جميع خصائص النظام عند تحديد كثافته الإلكترونية

$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V(\vec{r})\rho(\vec{r})dr^3$$

حيث $F[\rho(\vec{r})]$ هي دالة شاملة للكثافة الإلكترونية للنظام حيث تمثل مساهمات الطاقة الحركية والتفاعلات بين الإلكترونات [10,18] حيث تعطى بالعلاقة:

$$F[\rho] = T[\rho] + U[\rho]$$

بالنسبة للكُمون الخارجي المتولد بفعل تأثير الأنوية فيعطى بالعلاقة :

$$V_{ext}(\vec{r}_i) = - \sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}}$$

بينما بين في النظرية الثانية شرط الحصول على الطاقة الكلية للحالة الأساسية للنظام الإلكتروني من خلال ايجاد الكثافة الإلكترونية الموافقة التي تجعل من دالية الكثافة في قيمتها الدنيا.

$$E(\rho_0(\vec{r})) \leq E[\rho(\vec{r})]$$

$$E(\rho_0) = \text{Min} E(\rho) \lim_{\rho \rightarrow N} \langle \Psi | \hat{T} + \sum_i V_{ext} + V_{ee} | \Psi \rangle$$

لحصول على الكثافة الإلكترونية الموافقة للحالة الأساسية تطبق مبدأ التغيرات [19] الذي يعبر عن تفاضل الطاقة الكلية بدلالة الكثافة الإلكترونية والمعطاة بالعلاقة الرياضية بدلالة كل من الدالة الشاملة $F[\rho(\vec{r})]$ والكُمون الخارجي $V(r)$ [10]:

$$\frac{dF[\rho(r)]}{d\rho(r)} + V(r) = 0$$

2-4 معادلات كوهن - شام

معالجة نظام إلكتروني للإلكترونات التي في حالة حركة وتفاعل فيما بينهم صعب الحل رياضياً لأن وصف كل من الطاقة الحركية والتفاعلات إلكترون-إلكترون-الكثافة الإلكترونية ليس بالأمر السهل. كان بداية حل هاته المشكلة في سنة 1965 بناء على أفكار قدمها كل من العالمين كوهن وشام [20] تمثلت في تعويض النظام الإلكتروني الحقيقي بأخر خيالي يكون فيه سلوك إلكترون مستقل وغير مرتبط وغير متفاعل مع غيره من الإلكترونات بل يتأثر فقط بكُمون فعال (كُمون كوهن-شام) الذي يضم الكُمون الخارجي الناتج عن تأثير الأنوية إضافة إلى الكُمون الناتج عن تأثير بقية الإلكترونات على هذا الإلكترون [10]. تكون عبارة الطاقة الحركية للنظام الخيالي هي الطاقة الحركية للإلكترونات الغير مترابطة مع غيرها من الإلكترونات بينما الطاقة الحركية في النظام الحقيقي « T_R » هي مجموع الطاقة الحركية للنظام الخيالي « T_f » وحد تصحيحي يعبر عن تأثير الارتباط « T_c » على الطاقة الحركية للإلكترونات [10] ولتي يمكن ان تكب بالكل التالي :

$$T_R = T_f + T_c$$

$$T_c = \langle \Psi | T | \Psi \rangle - \langle \varphi | T_s | \varphi \rangle$$

أما فيما يخص التفاعل V_{ee} بين الإلكترونات في النظام الحقيقي فتم كتابته بالعلاقة التالية [10]:

$$\langle \Psi | V_{ee} | \Psi \rangle = U_H + U_x + U_c$$

حيث تمثل الحدود

U_H : طاقة التنافر الكولومبي بين الإلكترونات ذات الشحنة السالبة او ما يسمى (كمون هارترى)

U_x : طاقة التبادل بين الإلكترونات التي لها نفس السبين.

U_c : طاقة الارتباط بين الإلكترونات.

معادلة كوهن-شام للنظام الإلكتروني تعطى بدلالة كل من الطاقة الحركية للإلكترون : طاقة الكمون الخارجي ، تفاعل

هارترى وطاقة التبادل-الارتباط حيث تمثل الحدود:

• $T_s[\rho]$ الطاقة الحركية للإلكترون في النظام الخيالي

$$T_s[\rho] = \left\langle \varphi_i \left| -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \right| \varphi_i \right\rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \int \varphi_i \nabla^2 \varphi_i^* dr_i$$

• $V_{NE}[\rho]$ الكمون الخارجي المتولد عن تأثير الأنوية (التفاعل الأنوية-إلكترون)

$$V_{NE}[\rho] = - \int \sum_{I,i} \frac{Z_I \rho(\vec{r})}{|\vec{R}_I - \vec{r}|} dr$$

• $U_H[\rho]$ تفاعل هارترى (تفاعل كولومبي بين الإلكترونات)

$$U[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r}) \rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dr dr'$$

• $E_{xc}[\rho]$ طاقة التبادل-الارتباط وهي عبارة عن مجموع حدي الارتباط والتبادل وليس لهاته الطاقة

عبارة رياضية دقيقة انما يتم تقديرها عن طريق تقريبات

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho]$$

وبالتالي فمعادلة كوهن شام تكتب كمايلي [21-23]:

$$H_{KS} \varphi_i(\vec{r}) = [T_s[\rho] + V_{KS}(\vec{r})] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon^{KS} \varphi_i(\vec{r})$$

$$V_{KS}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r})$$

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{NE}[\rho] + U_H[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

3-4 حلول معادلة كوهن - شام

حل معادلة كوهن -شام يتطلب إيجاد العبارات التحليلية او التقديرية لجميع حدود الكمون الفعال لكوهن - شام $V_{KS}(\vec{r})$ خصوصا كمون التبادل-الارتباط $E_{xc}[\rho]$ حيث ان هذا الحد ليس له صيغة رياضية انما يتم تقديره عن طريق تقريبات معروفة ، إضافة إيجاد الدوال الموجية لتي تمثل حلول لمعادلة كوهن شام والتي تعطى بالعلاقة [10]:

$$\varphi_{KS}(\vec{r}) = \sum_j C_{ij} \varphi_j(\vec{r})$$

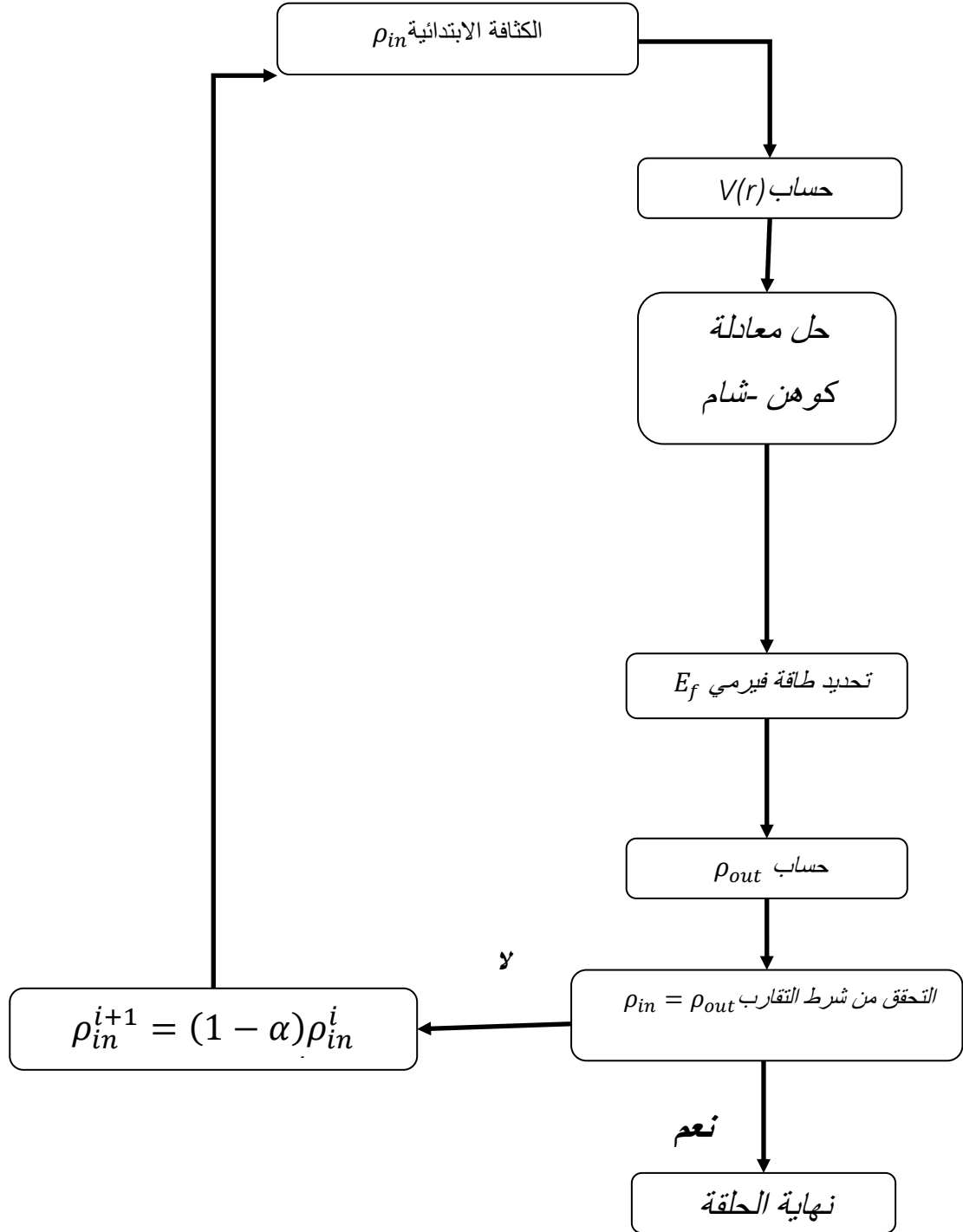
حيث C_{ij} تمثل معاملات النشر لدالة الموجة و φ_j هي دوال موجية. بعد تبسيط هاته العلاقتان، وبالتعويض في معادلة كوهن-شام نحصل على:

$$\begin{aligned} \sum_j C_{ij} H_{KS} |\varphi_j\rangle &= \sum_j C_{ij} \varepsilon_{KS} |\varphi_j\rangle \\ \langle \varphi_k | \sum_j C_{ij} H_{KS} |\varphi_j\rangle &= \langle \varphi_k | \sum_j C_{ij} \varepsilon_{KS} |\varphi_j\rangle \\ \sum_j ((\langle \varphi_k | H_{KS} | \varphi_j \rangle - \varepsilon_{KS} \langle \varphi_k | \varphi_j \rangle) C_{ij} &= 0 \end{aligned}$$

وبالتالي يتم حل معادلة كوهن-شام من خلال إيجاد المعاملات C_{ij}

يتم حل معادلة كوهن شام وفقا لحلقات تكرارية تخضع لشروط التقارب وهي موضحة في الشكل (1.I) ، حيث تبدأ الحلقة التكرارية انطلاقا من كثافة ابتدائية ρ_{in} ثم يقوم الجهاز الحاسب بإنجاز الحلقة التكرارية الأولى بتنفيذه لخوارزميات وهذا لحل معادلة كوهن-شام وبعدها يتم حساب الكثافة الجديدة ρ_{out} ثم يجرى اختبار لشروط التقارب فإذا تحقق الشرط يتوقف الحساب أما إذا لم يتحقق شرط التقارب فسنكرر الحلقة مرة أخرى بعد مزج كثافتي الإلكترونيتين لمرحلتين متتاليتين ρ_{in} و

ρ_{out} .



الشكل (1.1): المخطط التكراري لحل معادلة كوهن-شام في اطار نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT).

4-4 تقريب كثافة الموضع LSDA :

استعمل هذا التقريب لعدم معرفتنا للعبارة التحليلية الرياضية لطاقة الارتباط التبادلي بين الالكترونات وهذا ما أدى بنا الى ادخال الاساليب التقريبية. التقريب المستخدم على نطاق واسع هو ما يسمى تقريب كثافة الموضع المعتمد على حالة السبين LSDA وهو التقريب الذي تقدم به كل من العالمين كوهن شام سنة 1964 [24] لعبارة طاقة الارتباط التبادلي وكذا الكمون الموافق لها بدلالة الكثافة الالكترونية على النحو التالي:

$$E_{XC}^{LSDA} = \int \rho(\vec{r}) E_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r}$$

$$V_{xc} = \frac{dE_{XC}^{LSDA}[\rho]}{d\rho} = \varepsilon_{XC}^{LSDA} + \rho(\vec{r}) \frac{d\varepsilon_{XC}^{LSDA}}{d\rho}$$

عند الاخذ بعين الاعتبار حالة السبين سواء الى الأعلى او الى الأسفل تكون الكثافة الإلكترونية الكلية مساوية لمجموع كثافتي الإلكترونيتين $\rho(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r})$ ويصبح لدينا معادلتين حل معادلة كوهن شام تبعاً لكل حالة سبين [10]:

$$\begin{cases} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}^{\uparrow}(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_{KS}^{\uparrow} \varphi_i(\vec{r}) \\ \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}^{\downarrow}(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_{KS}^{\downarrow} \varphi_i(\vec{r}) \end{cases}$$

بينما تعطى عبارة الكمون الفعال تعطى عبارته كمايلي [10]:

$$\begin{cases} V_{\text{eff}}^{\uparrow}(\vec{r}) = V_{\text{ext}} + V_{\text{xc}}^{\uparrow} = V_{\text{ext}} + \frac{d\varepsilon_{XC}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]}{d\rho_{\uparrow}(\vec{r})} \\ V_{\text{eff}}^{\downarrow}(\vec{r}) = V_{\text{ext}} + V_{\text{xc}}^{\downarrow} = V_{\text{ext}} + \frac{d\varepsilon_{XC}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]}{d\rho_{\downarrow}(\vec{r})} \end{cases}$$

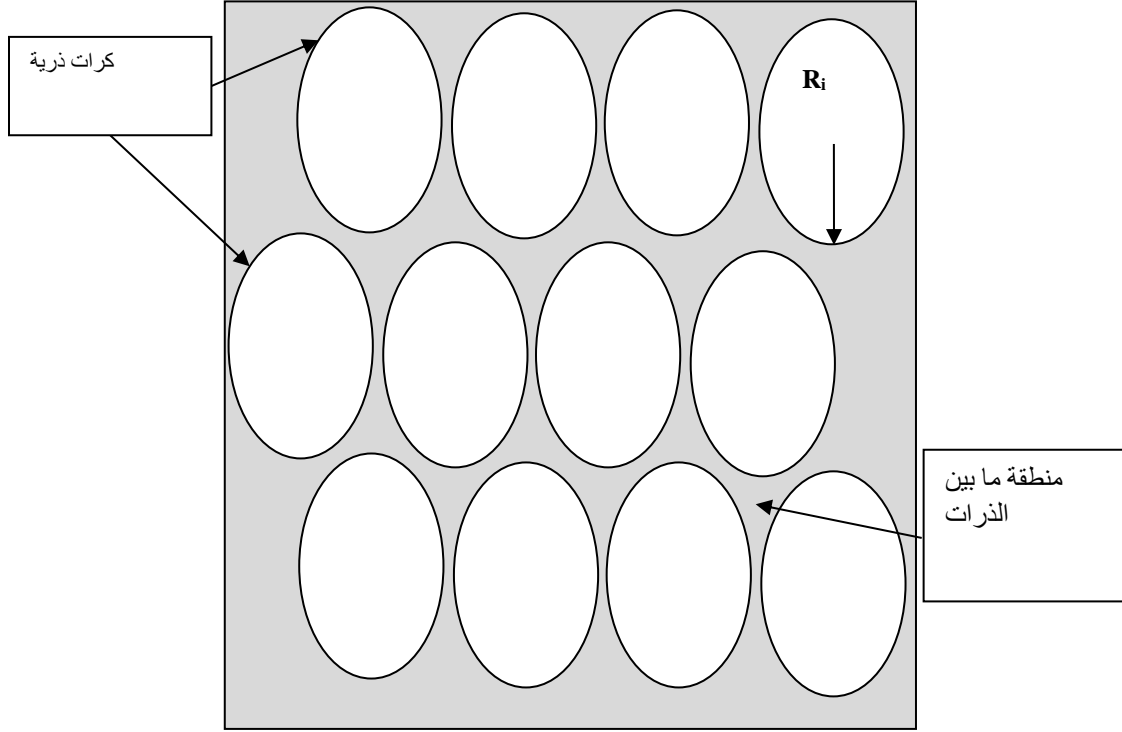
5-4 تقريب التدرج المعمم GGA :

من عيوب التقريب السابق هو اعتباره للكثافة الإلكترونية موزعة بانتظام وهو امر غير صحيح خصوصاً في المواد المغناطيسية وهذا لكون التفاعلات بين الالكترونات تأخذ بعين الاعتبار كل من الشحنة وحالة السبين في آن واحد. أعطى التقريب الجديد تفكيراً مغايراً للطريقة الأولى حيث اعتبر الكثافة الإلكترونية الموضعية غير متجانسة وتم اعتبار دالية الطاقة الكلية للنظام الإلكتروني تتعلق بالكثافة الإلكترونية وبالتدرج أيضاً و بالتالي طاقة GGA وظيفية تعتمد فقط على الكثافة و تدرجها عند نقطة معينة و نكتب على الشكل:

$$E_{xc}^{GGA} = \int dr^3 e_{xc}^{GGA}[\rho(r), \nabla, \rho(r)]$$

5- طريقة الأمواج المستوية APW

اعتمد العالم سلاتر [12] على تقريب Muffin-Tin [25] حيث قسم الفضاء البلوري إلى قسمين كما هو موضح في الشكل 2.I ، ففي هذا التقريب مثلت الذرات بكرات غير متداخلة أنصاف أقطارها R_i يتواجد داخلها الإلكترونات القلبية والتي يكون ارتباط الإلكترونات بنواة ذرتها قويا وبين هاته الكرات منطقة بيئية تضم الإلكترونات الحرة البعيدة عن انوية ذراتها.



الشكل (2. I) : شرح تقريب Muffin-Tin

الكمون الذي تخضع له الإلكترونات الموجودة داخل الكرات يختلف عن الكمون الذي تخضع له الإلكترونات الموجودة في المنطقة الفراغية بين الذرات وهذا بطبيعة الحال يعود الى اختلاف القوى التي خضع اليه كل منهما وكذا اختلاف بعدهم عن الانوية الموجبة. بحسب التقريب الذي وضعه سلاتر يكون الكمون داخل الكرات متناظر بينما يكون الكمون في المنطقة الفراغية ثابتا كما وفقا للعبارتين التاليتين:

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} V(r) & r \leq R_0 \\ 0 & r > R_0 \end{cases}$$

كذلك، تختلف الأمواج التي تصف سلوك الإلكترونات في المنطقة داخل الكرات عن تلك الموجودة في المنطقة الفراغية حيث تكون الدوال الموجية في المنطقتين مختلفتين، فهي تأخذ شكل أمواج مستوية داخل المنطقة الفراغية بينما تكون داخل الكرات بشكل جداء بين دوال شعاعية ودوال هرمونية كروية كما هو موضح في المعادلة:

$$\varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{-m}^m A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \leq R_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} & r > R_0 \end{cases}$$

حيث الدوال الشعاعية $U_l(r)$ هي الحلول المنتظمة لمعادلة شرودينغر [26]

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

1-5 طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا للكمون الكامل FP-LAPW

العيب الذي نتج عن تطبيق الطريقة السابقة يكمن في بطء عمليات الحساب وهو ما جعل اندرسون [27] يجري تغييرات تحسينية على طريقة الأمواج المستوية APW [28] فاستعمل نشر تايلور لكتابة الدوال الشعاعية $U_l(r)$ كالآتي:

$$U_l(r, E) = U_l(r, E_l) + (E_l - E) \left. \frac{dU_l(r, E)}{dE} \right|_{E=E_l} + \mathcal{O}(E_l - E)^2$$

ومن ثم حصل على عبارة الكمون داخل وخارج كرات Muffin-Tin كالآتي :

$$V(r) = \begin{cases} \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm} & r \leq R_0 \\ \sum_{lm} V_k(r) e^{ikr} & r > R_0 \end{cases}$$

وكذلك الدوال الموجية في داخل الكرات بدلالة الدوال الشعاعية ومشتقاتها. حيث تكتب الدوال الموجية كمايلي [29,30]:

$$\Phi_{\vec{K}+\vec{G}}(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} (A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)) Y_{lm}(r) & r \leq R_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} & r > R_0 \end{cases}$$

حيث \vec{K} الشعاع الموجي، \vec{G} شعاع الشبكة العكسية والمعاملين A_{lm} و B_{lm} .

A_{lm} معامل مرتبط بالدوال الشعاعية

$$A_{lm} = \frac{4\pi r_0^2 i^L}{\sqrt{\Omega}} Y_{lm}^*(K+G) a_l(K+G)$$

B_{lm} معامل مرتبط بمشتق الدوال الشعاعية

$$B_{lm} = \frac{4\pi r_0^2 i^L}{\sqrt{\Omega}} Y_{lm}^*(K+G) b_l(K+G)$$

أعطت طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا نتائج باهرة وصارت فيما بعد كأفضل الطرق المعتمدة في دراسة المركبات خصوصا وأنها تستعمل كمون الكامل.

2-5 شرح برنامج الحساب WEIN2K

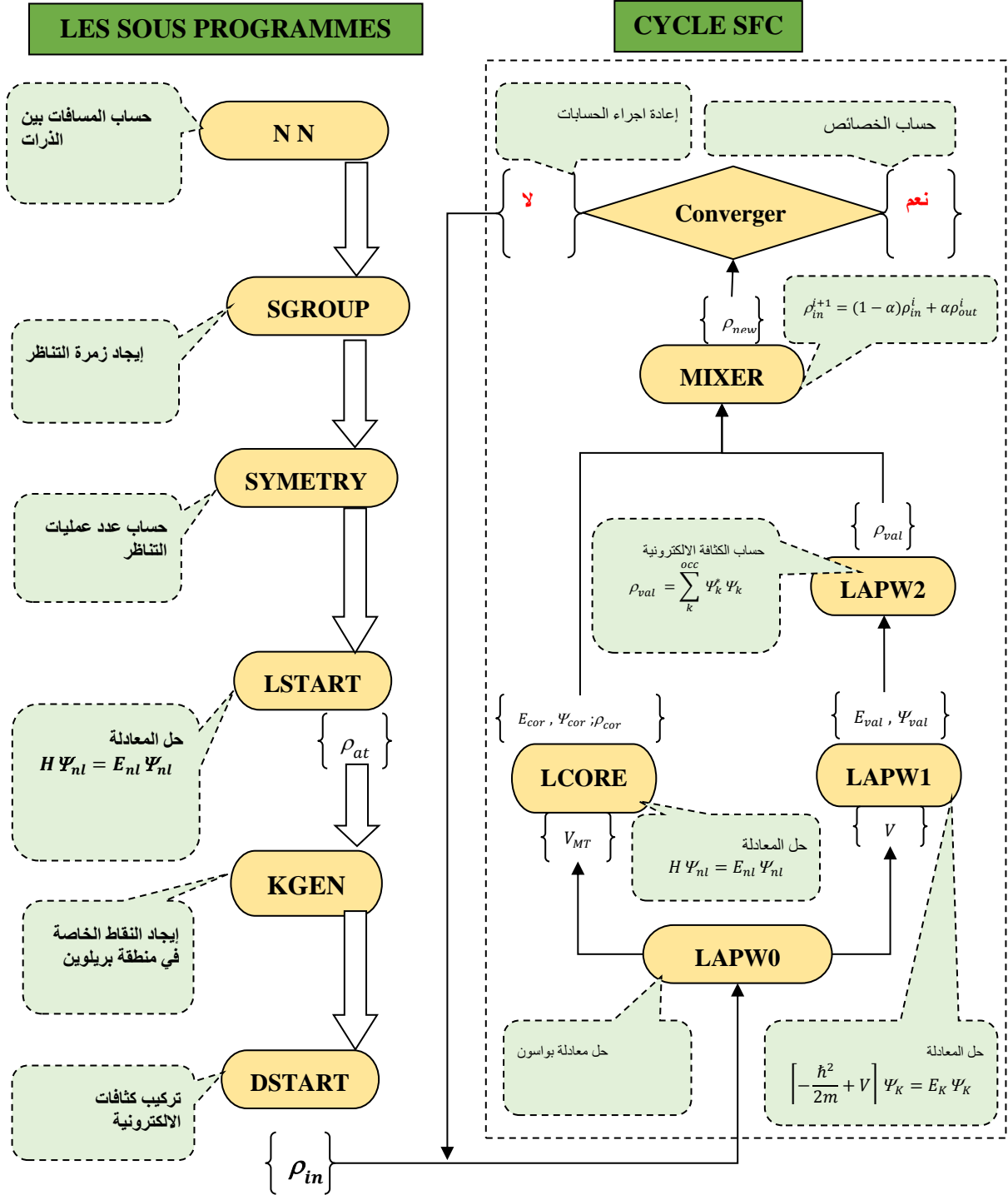
مع التطور التكنولوجي وخصوصا لغات البرمجة تمكن الباحثون في معهد كيمياء المواد في فيينا [31] من تصميم برنامج wien2k والذي يعتبر احد أهم البرامج المستعملة في دراسة خواص المواد الصلبة. يتألف هذا البرنامج من عديد البرمجيات المدمجة والمرتببة والمكتوبة بلغة فورتران Fortran ، وهي عبارة عن خوارزميات لمعادلات النظام البلوري المعالج وفقا لنظرية الكثافة الوظيفية (DFT) التي تعتمد طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا للكمون الكامل FP-LAPW كطريقة لحساب إلى خوارزميات من اجل دراسة خواص المركبات [10].

أهم البرمجيات ووظيفتها في برامج Wien2k المختلفة هي موضحة في المخطط المبين في الشكل I. 3 وهي كالآتي [10]:

- NN: يعمل هذا البرنامج على حساب المسافات بين الذرات المتجاورة مما يساعد على تحديد قيمة نصف قطر الكرة الذرية المناسبة كما انه يتحقق من عدم وجود تداخل بين الذرات [10].
- SGROUP: مهمة هذا البرنامج هي تحديد زمرة المجموعة الفضائية التي ينتمي إليها المركب.
- SYMMETRY: يقوم هذا برنامج بحساب عدد عمليات التناظر لمجموعة الفضاء الخاصة بالمركب.
- LSTART: يقوم هذا البرنامج بحساب كثافة إلكترونية للذرات الحرة ويحدد كيفية معالجة المدارات المختلفة في حسابات بنية النطاق.
- KGEN: يولد شبكة من النقاط K في الجزء غير القابل للاختزال من منطقة Brillouin الأولى (Z.B).
- DSTART: يقوم بحساب كثافة أولية لدورة SCF عن طريق تركيب الكثافات الذرية.

إضافة الى برمجيات أخرى ، كما أن هذا البرنامج يقبل دمج برمجيات أخرى عليه كبرنامج Boltztrap

[32] وxcrysden [33] وغيره من البرامج .



الشكل (3.I): وظيفة اهم البرمجيات التي يتضمنها برنامج wien2k [10]

6- النموذج الشبه كلاسيكي لبولتزمان

استعملت نظرية بولتزمان [34] لحساب خواص الناقلية للمواد تحت تأثير حقل كهربائي E او مغناطيسي B أو تدرج الحراري ΔT تخضع له المادة ، يمكن كتابة التيار الكهربائي J بدلالة مؤثرات الناقلية وفقا للعلاقة :

$$J_i = \sigma_{ij} E_j + \sigma_{ijk} E_j B_k + v_{ij} \nabla_j T + \dots$$

من خلال هذا نموذج بولتزمان يمكن الحصول على عبارات الخواص الكهروحرارية كالناقلية الكهربائية σ والناقلية الحرارية الالكترونية بالعلاقتين:

$$\sigma(T, u) = \frac{1}{\Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon) \left[-\frac{\partial f_u(T, u)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon$$

$$k(T, u) = \frac{1}{e^2 T \Omega} \int \sigma_{\alpha\beta}(\varepsilon) (\varepsilon - u)^2 \left[-\frac{\partial f_u(T, u)}{\partial \varepsilon} \right] d\varepsilon$$

حيث f هي دالة توزيع بولتزمان ، u هو الكمون الكيميائي.

1-6 برنامج الحساب BOLTZTRAP2

برنامج BOLTZTRAP2 [34] تم تصميمه باستعمال لغة البرمجة بايثون من اجل حساب معاملات النقل للإلكترون الحر بالاعتماد على النموذج الشبه الكلاسيكي لبولتزمان شبه الكلاسيكية، ويمكن تثبيت ذا البرنامج على عديد البرامج ذات لحساب الاولي مثل abinit wien2k, وغيرها من البرامج. وقد ساهم هذا البرنامج في تطور الأبحاث لاسيما فيما يخص دراسة المواد التي لها تطبيقات في مجال الكهروحرارية

يمكن هذا البرنامج من حساب عديد الخواص وتغيراتها بدلالة كل من درجة الحرارة وكذا الكمون الكيميائي، من بين الخصائص التي يمكن لهذا البرنامج حسابها نذكر: معامل سيبالك، الناقلية الالكترونية، الناقلية الحرارية الالكترونية، السعة الحرارية الالكترونية وكذا السماحية المغناطيسية.

7- نموذج الشبه توافقي لديباي

البرنامج المستعمل في حساب الخواص الترموديناميكية هو برنامج GIBBS2 [35,36] يعتمد هذا البرنامج على الأساس النظري لنموذج ديبياي ، وهو نموذج اقترحه بيتر ديبياي عام 1912 من اجل إيجاد تفسير وشرح للعديد من الظواهر الحرارية للمواد للصلبة كالسعة الحرارية للمواد الصلبة والتمدد الحراري [37]، حيث اعتبر أن حركة الذرة بحركة تتأثر باهتزاز الذرات أخرى وقام بتعويض نبض الاهتزاز الذي قدمه سابقا أينشتاين من خلال طيف من النبضات:

$$g_{\text{Debye}}(\omega) = \begin{cases} \frac{9n\omega^2}{\omega_D^3} & \text{si } \omega < \omega_D \\ 0 & \text{si } \omega \geq \omega_D \end{cases}$$

وعليه يمكن استعمال دالة جيبس لدراسة جملة من الذرات تهتز تحت تأثير درجة الحرارة بحيث تكون هاته الجملة في حالة استقرار عندما يكون مشتق دالة جيبس بالنسبة للحجم عند قيمتها الدنيا

$$\left(\frac{\partial G^*(V, P, T)}{\partial V} \right)_{P, T} = 0$$

حيث تعطى عبارة دالة جيبس للنظام المهتز الغير مستقر بالصيغة :

$$G^*(x, V; P, T) = E_{sta}(x, V) + PV + A^*_{vib}(x, V; T) + F^*_{el}(x, V; T)$$

حيث تعطى كل من الدالتين A^*_{vib} و $F^*(x, V; T)$ بالعبارتين :

$$A^*_{vib} = \int_0^{\infty} \left[\frac{\omega}{2} + k_B T \ln(1 - e^{-\frac{\omega}{k_B T}}) \right] g(\omega) d\omega$$

$$F^*(x, V; T) = E_{sta}(x, V) + A^*_{vib}(x, V; T)$$

مكن استعمال النموذج الشبه هرموني من تفسير عدة ظواهر كما مكن أيضا من تقدير بعض المعاملات الحرارية مثل :

• الانتروبيا

$$S = -3nk_B \ln(1 - e^{-\Theta_D/T}) + 4nk_B D(\Theta_D/T)$$

• السعة الحرارية

$$C_v = 12nk_B D(\Theta_D/T) - \frac{9nk_B \Theta_D/T}{e^{\Theta_D/T} - 1}$$

• معامل التمدد الحراري

$$\alpha = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P = \frac{\gamma C_v}{V B_T}$$

8- قائمة المراجع :

- [1] E. SCHROEDINGER, Quantization as a Problem of Proper Values (Part I), Ann. Phys. (1926). <https://ci.nii.ac.jp/naid/10022177951/en/>.
- [2] S.S. Essaoud, M. Imadalou, D.E. Medjadi, Microscopic Study of Correlations in Finite Fermionic Systems by Breaking the Axial Symmetry, Int J Mod. Theo Phys. 5 (2016) 8–21.
- [3] S. Saad Essaoud, Etude microscopique des corrélations dans les systèmes fermioniques finis en brisant la symétrie axiale, 2013. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.19283.71203>.
- [4] M. Born, R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln, Ann. Phys. 389 (1927) 457–484. <https://doi.org/10.1002/andp.19273892002>.
- [5] D.R. Hartree, The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods, Сборник Статей К Мультимедийному Электронному Учебно-Методическому Комплексу По Дисциплине «физика Атома И Атомных Явлений» от Ред Шундалов МБ БГУ Физический Факультет. (1928).
- [6] D.R. Hartree, The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Part II. Some results and discussion, in: Math. Proc. Camb. Philos. Soc., Cambridge University Press, 1928: pp. 111–132.
- [7] D.R. Hartree, The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part iii. term values and intensities in series in optical spectra, in: Math. Proc. Camb. Philos. Soc., Cambridge University Press, 1928: pp. 426–437.
- [8] G. Shadmon, I. Kelson, Multi-determinantal hartree-fock theory, Nucl. Phys. A. 241 (1975) 407–428. [https://doi.org/10.1016/0375-9474\(75\)90395-4](https://doi.org/10.1016/0375-9474(75)90395-4).
- [9] J.F. Berger, Approches de champ moyen et au-delà, (1991).
- [10] S. Saad Essaoud, Les composés à base de manganèse: investigation théorique des propriétés structurales électroniques et magnétiques, 2020. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.30742.68169>.
- [11] V. Fock, „Selfconsistent field “mit Austausch für Natrium, Z. Für Phys. 62 (1930) 795–805.
- [12] J.C. Slater, Damped Electron Waves in Crystals, Phys. Rev. 51 (1937) 840–846. <https://doi.org/10.1103/physrev.51.840>.
- [13] L.H. Thomas, The calculation of atomic fields, Math. Proc. Camb. Philos. Soc. 23 (1927) 542. <https://doi.org/10.1017/s0305004100011683>.

- [14] E. Fermi, Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente, *Z. Für Phys.* 48 (1928) 73–79.
- [15] A. Görling, Density-functional theory beyond the Hohenberg-Kohn theorem, *Phys. Rev. A.* 59 (1999) 3359.
- [16] T.L. Gilbert, Hohenberg-Kohn theorem for nonlocal external potentials, *Phys. Rev. B.* 12 (1975) 2111.
- [17] J. Riess, W. Münch, The theorem of Hohenberg and Kohn for subdomains of a quantum system, *Theor. Chim. Acta.* 58 (1981) 295–300.
- [18] R.M. Dreizler, E.K.U. Gross, *Density Functional Theory*, (1990).
<https://doi.org/10.1007/978-3-642-86105-5>.
- [19] R.M. Dreizler, Providência, *Density Functional Methods In Physics*, (1985).
<https://doi.org/10.1007/978-1-4757-0818-9>.
- [20] W. Kohn, L.J. Sham, Self-consistent equations including exchange and correlation effects, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133.
- [21] C. Fiolhais, F. Nogueira, M.A. Marques, *A primer in density functional theory*, Springer Science & Business Media, 2003.
- [22] F.M. Bickelhaupt, E.J. Baerends, Kohn-Sham density functional theory: predicting and understanding chemistry, *Rev. Comput. Chem.* 15 (2000) 1–86.
- [23] J.A. Pople, P.M. Gill, B.G. Johnson, Kohn—Sham density-functional theory within a finite basis set, *Chem. Phys. Lett.* 199 (1992) 557–560.
- [24] W. Kohn, L.J. Sham, Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects, *Phys. Rev.* 140 (1965) A1133–A1138. <https://doi.org/10.1103/physrev.140.a1133>.
- [25] O.K. Andersen, T. Saha-Dasgupta, Muffin-tin orbitals of arbitrary order, *Phys. Rev. B.* 62 (2000) R16219.
- [26] D D Koelling and G O Arbman, Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper, *J. Phys. F Met. Phys.* 5 (1975) 2041.
- [27] O.K. Andersen, Linear methods in band theory, *Phys. Rev. B.* 12 (1975) 3060–3083.
<https://doi.org/10.1103/physrevb.12.3060>.
- [28] M. Petersen, F. Wagner, L. Hufnagel, M. Scheffler, P. Blaha, K. Schwarz, Improving the efficiency of FP-LAPW calculations, *Comput. Phys. Commun.* 126 (2000) 294–309.

- [29] D.R. Hamann, Semiconductor Charge Densities with Hard-Core and Soft-Core Pseudopotentials, *Phys. Rev. Lett.* 42 (1979) 662–665.
<https://doi.org/10.1103/physrevlett.42.662>.
- [30] M. Weinert, Solution of Poisson's equation: Beyond Ewald-type methods, *J. Math. Phys.* 22 (1981) 2433–2439. <https://doi.org/10.1063/1.524800>.
- [31] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *Wien2k*, (2001).
- [32] G.K.H. Madsen, P. Novák, Charge order in magnetite. An LDA+ U study, *EPL Europhys. Lett.* 69 (2005) 777.
- [33] A. Kokalj, XCrySDen—a new program for displaying crystalline structures and electron densities, *J. Mol. Graph. Model.* 17 (1999) 176–179.
- [34] G.K. Madsen, D.J. Singh, BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities, *Comput. Phys. Commun.* 175 (2006) 67–71.
- [35] A. Otero-de-la-Roza, D. Abbasi-Pérez, V. Luaña, Gibbs2: A new version of the quasi-harmonic model code. II. Models for solid-state thermodynamics, features and implementation, *Comput. Phys. Commun.* 182 (2011) 2232–2248.
<https://doi.org/10.1016/j.cpc.2011.05.009>.
- [36] A. Otero-de-la-Roza, V. Luaña, Gibbs2: A new version of the quasi-harmonic model code. I. Robust treatment of the static data, *Comput. Phys. Commun.* 182 (2011) 1708–1720.
<https://doi.org/10.1016/j.cpc.2011.04.016>.
- [37] P. Debye, Einige Bemerkungen zur Magnetisierung bei tiefer Temperatur, *Ann. Phys.* 386 (1926) 1154–1160. <https://doi.org/10.1002/andp.19263862517>.

الفصل الثاني

الفصل الثاني : النتائج والمناقشة

24	1-مقدمة
24	2-تفاصيل الحساب
25	3- الخواص البنيوية
29	4-الخواص الإلكترونية
29	1-4 عصابات الطاقة
29	2-4 كثافة الحالات DOS
32	5- الخواص المغناطيسية
36	6- الخواص الترموديناميكية (الحرارية)
36	1-6 السعات الحرارية:
38	2-6 الانتروبيا
39	3-6 معامل التمدد الحراري
40	7-الخواص الكهرو حرارية
40	1-7 معامل سيباك
42	2-7 التوصيل الكهربائي
42	3-7 التوصيل الحراري الإلكتروني
43	3-7 السعة الحرارية الإلكترونية
44	4-7 معامل ZT
46	8-المراجع

1- مقدمة

كإضافة لما تم الحصول عليه في دراسات تجريبية أجريت على المركب CsVO_3 الذي حضي بدراسة واسعة بسبب تطبيقاته الواسعة قمنا في هذا الجزء بدراسة المركب CsVO_3 لمعرفة خواصه البنيوية وتحليل سلوكه الإلكتروني والمغناطيسي عند الحالة الأكثر استقراراً، ثم واصلنا دراستنا وركزنا خلالها على تأثير كل من الحرارة على خواصه الكهرو حرارية ومن جهة أخرى تأثير كل من الضغط والحرارة على خواصه الحرارية.

2- تفاصيل الحساب

بالاعتماد على نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT, Density Functional Theory) [6–1] وهذا باستخدام طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً والكمون الكامل FP-LAPW [12–7] المدمجة في برنامج المحاكاة Wien2K [13] قمنا بحساب الخواص البنيوية والإلكترونية والمغناطيسية للمركب CsVO_3 حيث استخدمنا في حساب كمون الارتباط – التبادل (exchange-correlation) تقريب التدرج المعمم (GGA) [14] في تقدير خصائص الهيكلية والإلكترونية والمغناطيسية.

لمعالجة إلكترونات القلب والكروونات التكافؤ قمنا بتقسيم الفضاء اعتماداً على تقريب muffin-tin (MT) [15] إلى منطقتين: الأولى: اعتبرنا فيها الذرات ككرات ذات أنصاف أقطار R_{mt} حيث توصف دالة الموجة بداخلها بدوال توافقية كروية ذات عزم زاوي أعظمي $I_{max}=10$ حيث كانت القيم 2.2 ، 1.5 و 1.3 a.u هي انصاف الأقطار للذرات Cs ، V و O على الترتيب ، حيث تم اختيار هاته القيم بطريقة تضمن تواجد كل الإلكترونات الداخلية "إلكترونات القلب" داخل هاته الكرات مع عدم حدوث تداخل بين هاته الكرات. أما في المنطقة الثانية والتي تمثل المنطقة البينية التي تمثل الفضاء المتبقي من المنطقة الأولى فتكون فيه دالة الموجة كأموج مستوية بمعامل قطع $R_{MT}K_{max}$ حيث R_{MT} هو متوسط نصف قطر كرات Muffin-Tin و K_{max} هي القيمة القصوى لمعامل متجه الموجة لشبكة العكسية. تم اختيار القيمة الأمثل للمعامل القطع $R_{MT}K_{max}$ بطريقة إختبارية وهذا بحساب الطاقة الكلية للخلية البلورية لعدد القيم المحصورة ما بين 5-9.5 ثم رسم منحنى تغيرات الطاقة الكلية بدلالة تغير معامل القطع $R_{MT}K_{max}$ باستعمال التقريب GGA حيث وجدنا أن القيمة الأمثل لقيمة معامل القطع 7.5 وفقاً لمعيار وشرط تقارب على الطاقة الذي لا يتجاوز $Ry\ 0.0001$. وبنفس الطريقة قمنا باختبار التقارب بغية تحديد العدد الأمثل للنقاط ذات التناظر الأعلى في منطقة بريلووان الأولى « kpoint » لمجموعة من النقاط في المجال 100-1100 نقطة حيث تبين من خلال الصورة 1.II أن الطاقة الكلية تبدأ في التقارب انطلاقاً من قيمة k_{point} تساوي 600. نشير ألي أن معيار وشرط التقارب للطاقة الكلية في كل الحسابات المنجزة في الحسابات وباستعمال كلا التقريبيين يساوي $Ry\ 10^{-4}$.

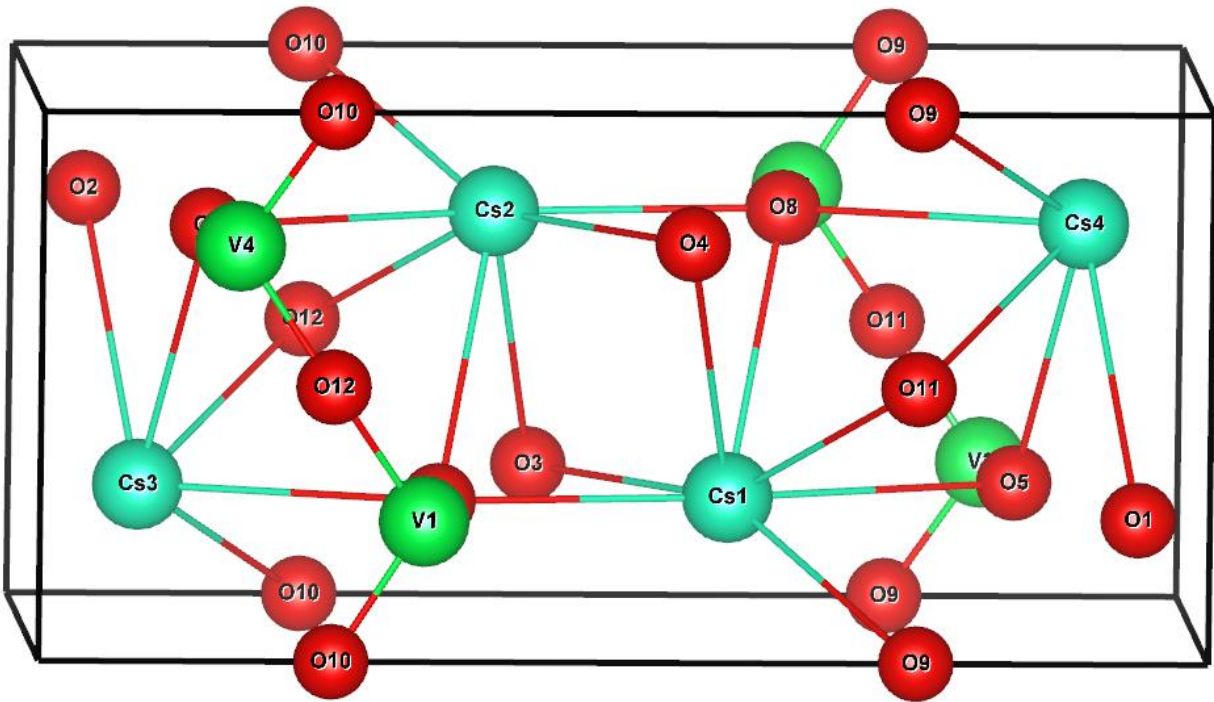
التوزيع الإلكتروني للذرات المشكلة للمركب CsVO_3 كان على النحو التالي:



لحساب خصائص النقل الكهرو حراري، استخدمنا برنامج BoltzTraP [16]، والذي يعتمد على نظرية بولتزمان شبه الكلاسيكية اما لدراسة تأثير درجة الحرارة والضغط على الخصائص الديناميكية الحرارية مثل السعة الحرارية، إنتروبيا درجة حرارة ديبياي، إلخ. فقد تم تقديرها باستخدام التقريب شبه التوافقي المدمج في برنامج GIBBS2 [17,18].

3- الخواص البنوية

يتبلور المركب $CsVO_3$ في بنية مكعبة من النوع «orthorhombic» كما هي مرسومة في الشكل 1.II باستخدام برنامج التصور ثلاثي الأبعاد VESTA [19–22] حيث تتشكل الخلية الأولية من 5 ذرات وفقا للزمرة التناظر الفراغي Pbcm رقم 57، حيث تكون ثوابت الخلية غير متماثلة $a \neq b \neq c$ في حين تكون الزوايا متساوية $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$.



الشكل (1.II): البنية البلورية للمركبين منجزة باستخدام برنامج VESTA.

حساب الخواص البنوية للمركب $CsVO_3$ باستعمال تقريب GGA تم من خلال الخطوات التالية:

1- الخطوة الأولى: تحديد المواضع الذرية الأكثر ملاءمة للذرات المكونة للمركب $CsVO_3$ وذلك باستخدام طريقة Broyden [23]. مواقع ذرات السيزيوم، الفناديوم والاكسجين التي تحصلنا عليها مدرجة في الجدول 1.II. نلاحظ من خلال قيم المواضع الذرية التي تحصلنا عليها باستعمال تقريب GGA أنها تتفق مع النتائج النظرية والتجريبية الأخرى [24].

الذرات	النتائج التي تحصلنا عليها	نتائج الأبحاث الأخرى
Cs	(0.4216 ; 0.3992 ; 0.2500)	[24](0.42062 ; 0.40086 ; 0.2500)
V	(0.0464 ; 0.6692 ; 0.2500)	[24] (0.05010 ; 0.67018 ; 0.2500)
O	(0.0984 ; 0.0519 ; 0.2500)	[24] (0.10278 ; 0.05843 ; 0.2500)
O	(0.6522 ; 0.1477 ; 0.2500)	[24] (0.64683 ; 0.14992 ; 0.2500)
O	(0.0485 ; 0.2500 ; 0.0000)	[24] (0.044170 ; 0.2500 ; 0.0000)

الجدول (1.II): احداثيات مواقع الذرات المشكلة للمركب CsVO₃ المحسوبة باستعمال التقريب GGA.

ب- **الخطوة الثانية:** تحديد حجم التوازن الذي يتوافق مع الحالة الأكثر استقراراً حيث أجرينا حساباً ذاتياً للطاقة الكلية لأحجام مختلفة من الخلية الابتدائية وعن طريق ملائمة الطاقة الكلية للمركب بدلالة تغيرات الحجم باستخدام معادلة Murnaghan [25] قمنا برسم المنحنى E-V (لاحظ الشكل (2.II)) واستخراج مختلف مميزات هاته البنية كمعامل الانضغاطية والمشتق الأول لمعامل الانضغاطية وتم تدوينها في **الجدول (2.II)**. حيث تعطى عبارة معادلة مورنغان بالعلاقات التالية:

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

بحيث تمثل المعاملات:

V₀: حجم الخلية عند حالة التوازن.

E₀: الطاقة الكلية للخلية الابتدائية في حالة التوازن.

B: معامل الانضغاطية.

B': مشتق معامل الانضغاطية بالنسبة إلى الضغط.

تعطى عبارة معامل الانضغاطية بالعلاقة:

$$B = -V \frac{\partial P}{\partial V} = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2}$$

تم حساب حجم الخلية البلورية بالعلاقات الرياضية التالية:

$$V = a \times b \times c$$

$$V = a^3 \times \left(\frac{b}{a} \right) \times \left(\frac{c}{a} \right)$$

نعوض قيم المعاملات التجريبية $\left(\frac{c}{a} \right)_{exp}$ et $\left(\frac{b}{a} \right)_{exp}$ من أجل إيجاد ثابت الخلية « a ».

$$a = \sqrt[3]{\frac{V}{\left(\frac{b}{a}\right)_{exp} \times \left(\frac{c}{a}\right)_{exp}}}$$

ج- الخطوة الثالثة: من أجل تحديد ثوابت الخلية البلورية قمنا بحساب تغيرات الطاقة الكلية بدلالة تغيرات المعاملين c/a و b/a وبعد رسم المنحنيات (لاحظ الشكل (3.II) قمنا بتحديد ثوابت الخلية الابتدائية وتدوينها في الجدول (2.II) مع مقارنتها مع غيرها من النتائج التي أجريت مسبقا على هذا المركب. النتائج التي تحصلنا عليها باستعمال التقريب GGA كانت متوافقة الى حد كبير مع غيرها من النتائج المحسوبة سابقا [24].

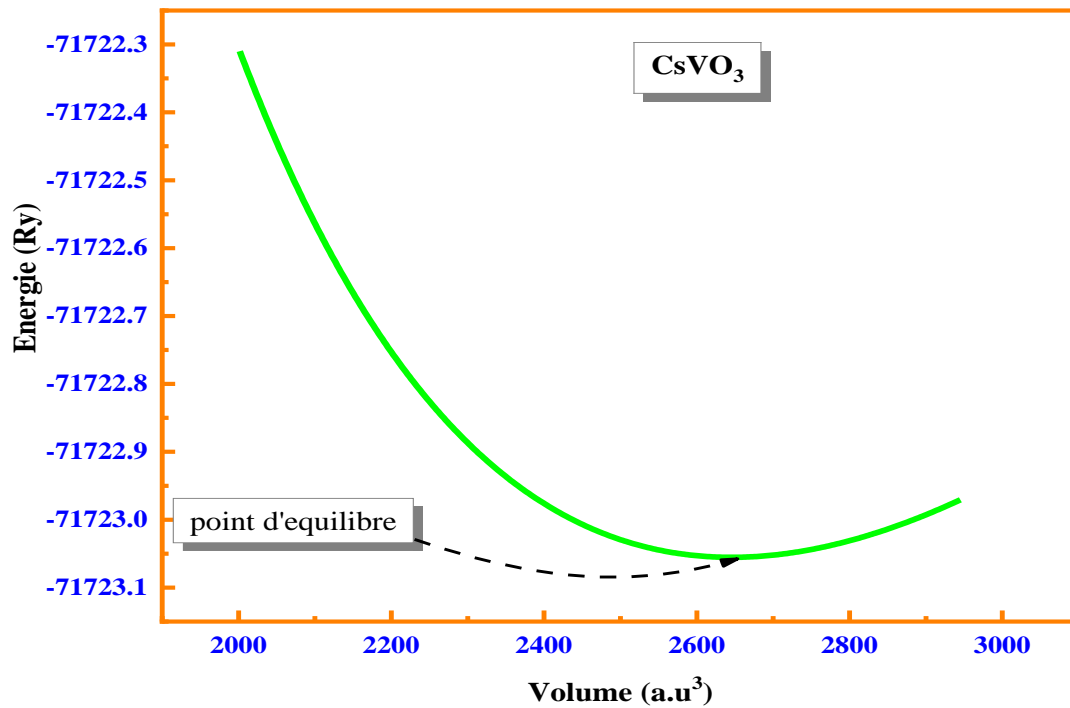
الجدول (2.II): قيم الخواص البنيوية للمركب $CsVO_3$ باستعمال تقريب GGA.

النتائج المتحصل عليها في الدراسات الأخرى	الخواص البنيوية المحسوبة	
[24] 5.4128	5.409	ثابت الخلية $a(A^\circ)$
[24] 12.291	12.278	ثابت الخلية $b(A^\circ)$
[24] 5.8056	5.800	ثابت الخلية $c(A^\circ)$
	86.992	معامل الانضغاط $B(GPa)$
	3.871	المشتق الأول لمعامل الانضغاط $B'(GPa)$
	4.886	طاقة التماسك (eV/atom)

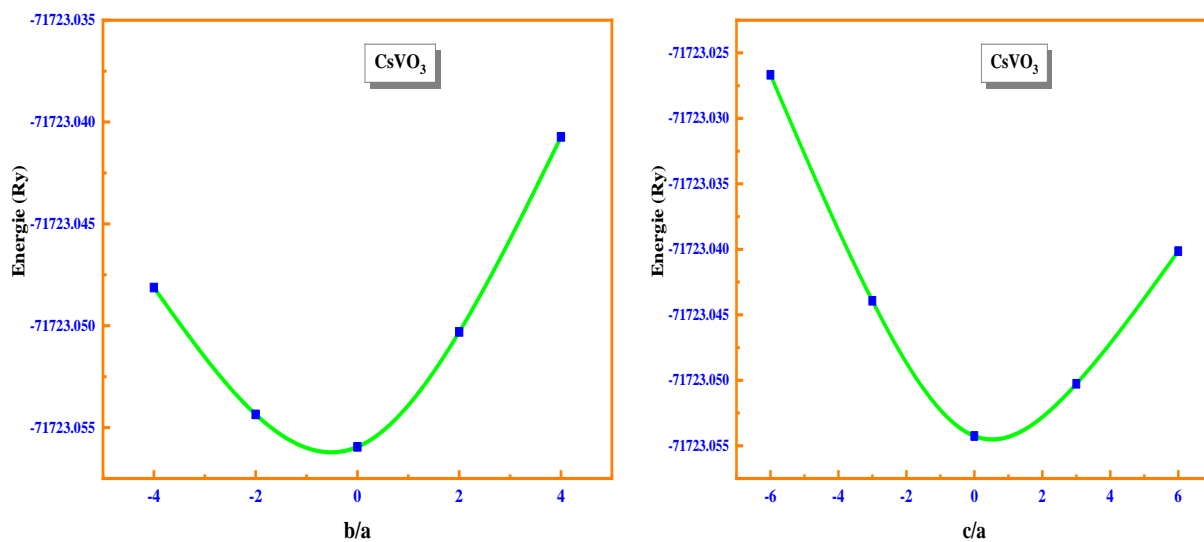
قمنا أيضا بحساب طاقة التماسك التي تعبر عن مقدار الطاقة المطلوبة لفصل مادة صلبة إلى مكوناتها الحرة المختلفة كما يمكن اعتبارها مقدار الطاقة المنبعثة عند تكسير مادة صلبة بلورية إلى مكوناتها [26–29]. يعتمد التماسك على طبيعة وعدد الروابط التي تشكل المادة والقوى والتفاعلات بين الذرات. تعطى عبارة الطاقة المتماصلة للمركب $CsVO_3$ فقد تم حسابها باستخدام الصيغة التالية:

$$E_{coh} = \frac{(E_{atom}^{Cs} + E_{atom}^V + 3 \times E_{atom}^O) - E_{tot}^{CsVO_3}}{N_{Cs} + N_V + N_O}$$

حيث تمثل $E_{tot}^{CsVO_3}$ ، E_{atom}^O ، E_{atom}^V و E_{atom}^{Cs} كل من الطاقة الكلية للجزيء $CsVO_3$ ، طاقة ذرة الأكسجين، طاقة ذرة الفناديوم و طاقة السيزيوم على الترتيب، أما المجموع $N_{Cs} + N_V + N_O$ فهو تمثل مجموع ذرات في الجزيء. نلاحظ من خلال الجدول ان المركب $CsVO_3$ له طاقة تماسك متوسطة كما أن معامل الانضغاطية ذو قيمة متوسطة.



الشكل (2.II): تغيرات الطاقة الكلية للمركب CsVO₃ بدلالة تغيرات الحجم باستخدام تقريب GGA



الشكل (3.II): تغيرات الطاقة الكلية للمركب CsVO₃ بدلالة تغيرات المعاملين b/a و c/a باستخدام تقريب GGA

4- الخواص الإلكترونية

في هذا الجزء قمنا بتسليط الضوء على الخواص الإلكترونية للمركب $CsVO_3$ وهذا بالاعتماد على معيارين مهمين ألا وهما عصابة الطاقة وكثافة الحالة الكلية والجزئية.

4-1 عصابات الطاقة

بسبب التفاعل الحاصل داخل الشبكات البلورية بين الجسيمات المكونة للجزيء سواء كانت الكترولونات او انوية، يحدث تهجين وانقسام لمستويات الطاقوية إلى مستويات قريبة من بعضها البعض فيتشكل طيف مستمر للطاقة يسمى نطاق طاقي. تمت دراسة عصابات الطاقة للمركب $CsVO_3$ في الحالة الأكثر استقرارًا في منطقة بريلوين الأولى.

من خلال دراسة ما جاء في الشكل 4.II الذي يمثل عصابات الطاقة المرسومة للمركب والمحسوبة باستعمال التقريب GGA في كلا حالتي السبين « up or down » لاحظنا ان غياب التداخل بين عصابة التكافؤ وعصابة التوصيل عند مستوى فيرمي أي ان كلا العصابتين مفصولتين بفجوة طاقوية في كلا حالتي السبين أي أن السلوك الإلكتروني للمركب $CsVO_3$ هو "نصف ناقل" "semiconductor" في كلا حالتي السبين « up or down » حيث تبلغ قيمة الفجوة في كلا الحالتين eV 2.88 في كلا حالتي السبين « up or down »

4-2 كثافة الحالات DOS

تحليل وفهم منحنيات بنية عصابات الطاقة يتطلب تحديد الالكترولونات المساهمة في تشكيل كل عصابة طاقية لذا قمنا باستعمال منحنيات كثافة الحالة الكلية والجزئية حيث حددنا المجال الطاقي لمساهمة كل مدار ذري للذرات المشكلة للمركب $CsVO_3$. تعبر كثافة الحالة (TDOS) لنظام بلوري عن عدد الحالات الإلكترونية الممكن تواجدها في مجال طاقي محدد. يعبر عن كثافة الحالة (DOS) للطاقات المحصورة في المجال $[\varepsilon, \varepsilon + \delta\varepsilon]$ بحيث يمثل $g(\varepsilon)d\varepsilon$ عدد الحالات الطاقية المتواجدة في هذا المجال بالنسبة لكل وحدة حجم بمجموع كل الحالات الممكنة التي لها طاقات محصورة في المجال الطاقي $[\varepsilon, \varepsilon + \delta\varepsilon]$ وفقا للصيغة الرياضية التالية:

$$g(\varepsilon) = \sum_i 2 \int \frac{dk}{(2\pi)^3} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i,k}) = \frac{1}{\Omega} \sum_i 2 \sum_k \langle \varphi_{i,k} | \varphi_{i,k} \rangle \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i,k})$$

حيث Ω يمثل حجم الجسم الصلب و $|\varphi_{i,k}\rangle$ هي الحالات الخاصة لحلول معادلة كوهن – شام الموافقة للقيم الخاصة $\varepsilon_{i,k}$ بالنسبة لكثافة الحالات الجزئية المرتبطة بالمدارات الذرية يتم الحصول عليها بإسقاط كثافة الحالة الكلية (TDOS) على المدارات للحصول على المساهمة الجزئية لكل مدار ذري [40] حيث تعطى بالعلاقة:

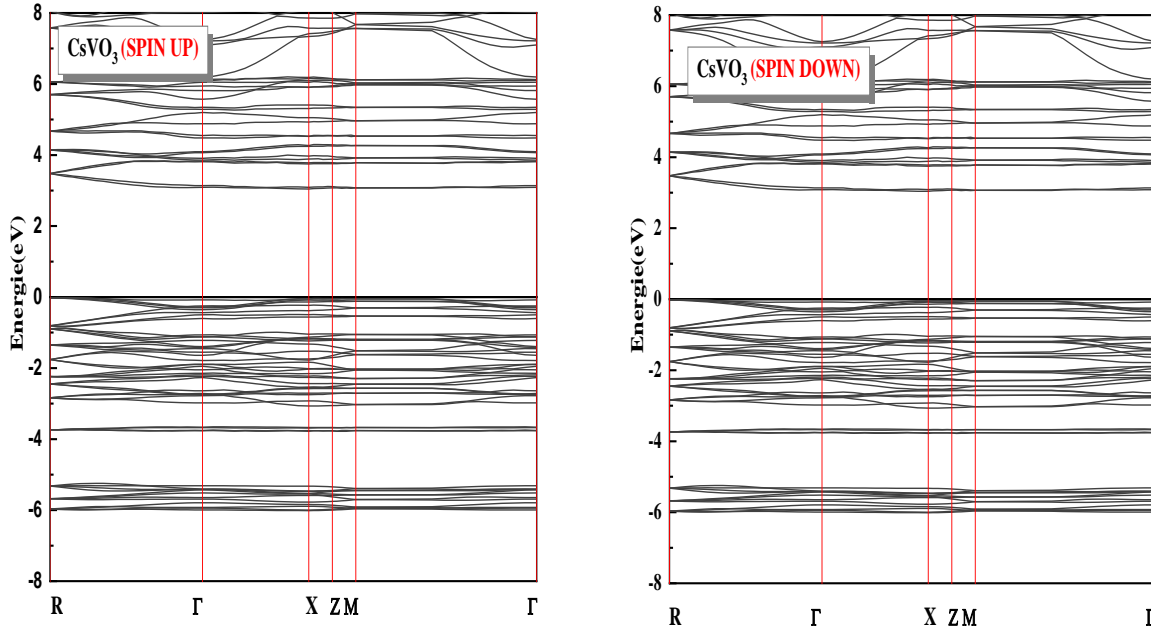
$$n_i(\varepsilon) = \sum_n \delta(\varepsilon - \varepsilon_n) |P_{ni}^a|^2$$

فيما يخص توزيع مساهمات المدارات الذرية في تشكيل العصابات الطاقوية فقد تم حسابها باستعمال تقريب GGA ورسمها في الشكل (5.II). استناد الى هذا الشكل وبمقارنه مع منحنيات بنية العصابات الطاقوية سجلنا النقاط التالية:

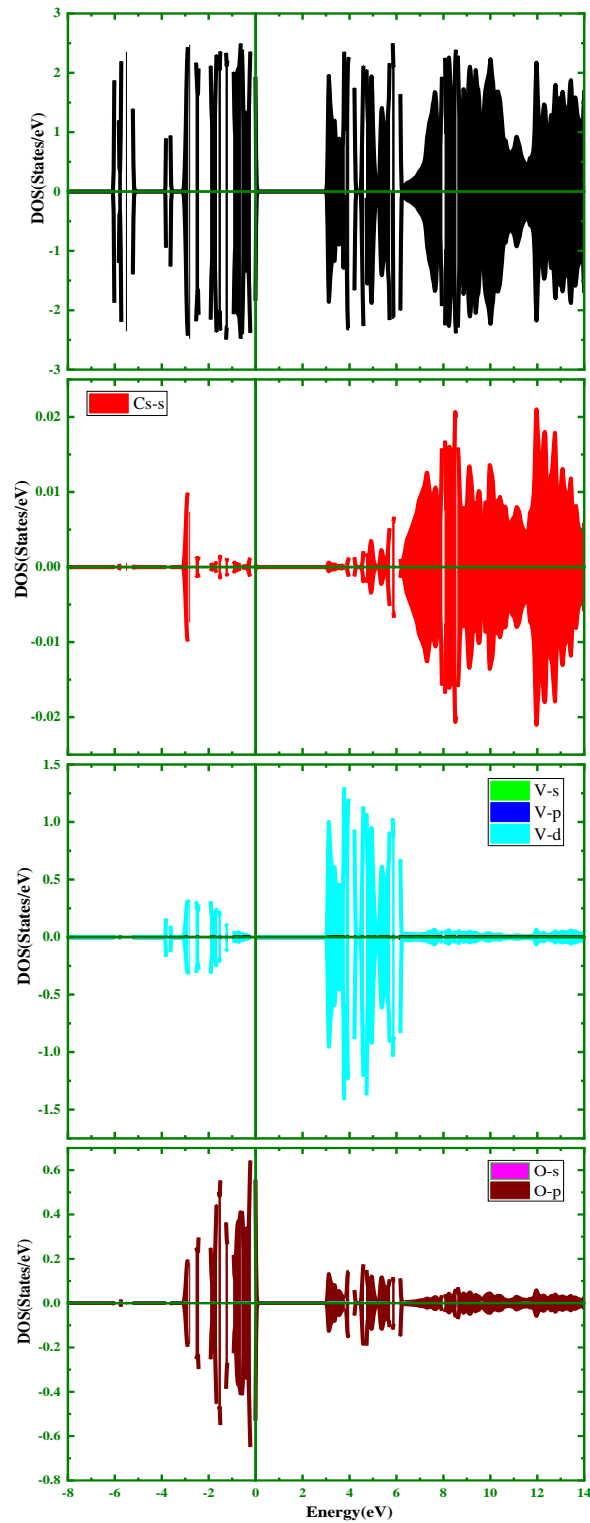
ا- انعدام قيم كثافة الحالة الكلية بجوار مستوى فيرمي في كلا اتجاهي السبين (الى الأعلى والى الأسفل) يعزز ما توصلنا اليه في دراسة عصابات الطاقة وبالتالي السلوك النصف ناقل للمركب.

ب- مساهمات المدارات الذرية لذرات الاوكسجين، السيزيوم والفضاديوم كانت على النحو التالي:

- ✓ كثافات الحالة الكلية للمركب في حالة السبين الى الأعلى والى الأسفل متناظرة بشكل تام .
- ✓ النطاق $[eV 2- \Leftarrow 4-]$ مساهمات ضعيفة لإلكترونات المدار « s » للذرة « Cs » وإلكترونات المدار « d » للذرة « V » .
- ✓ النطاق $[eV 0 \Leftarrow 2-]$ مساهمات الكترونيات المدار « p » للذرة « O » وإلكترونات المدار « d » للذرة « V » .
- ✓ النطاق $[eV 6 \Leftarrow 3]$ مساهمات ضعيفة لإلكترونات المدار « p » للذرة « O » وقوية لألكترونات المدار « d » للذرة « V » .
- ✓ النطاق $[eV 14 \Leftarrow 6]$ مساهمات غالبية لإلكترونات المدار « s » للذرة « Cs » .



الشكل (4.II): الخواص الالكترونية للمركب CsVO₃ (بنية عصابة الطاقة لكلا حالتي السبين)

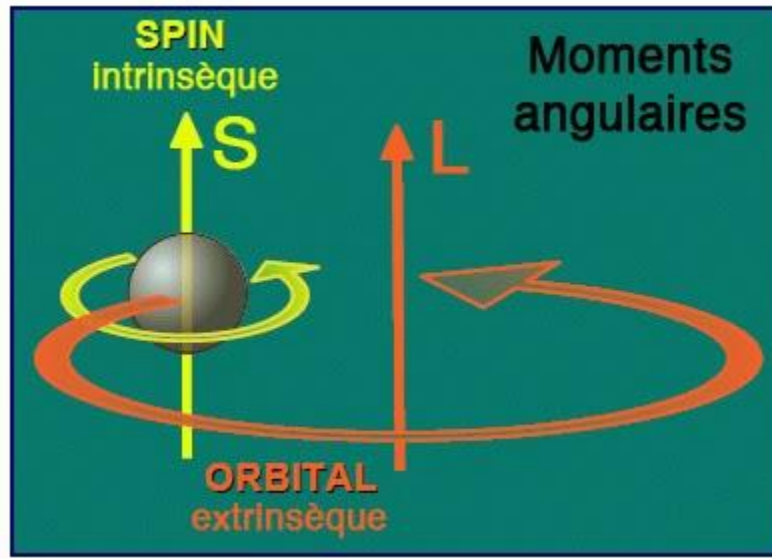


الشكل (5.II): الخواص الالكترونية للمركب CsVO₃ (كثافة الحالة الكلية والجزئية)

5- الخواص المغناطيسية

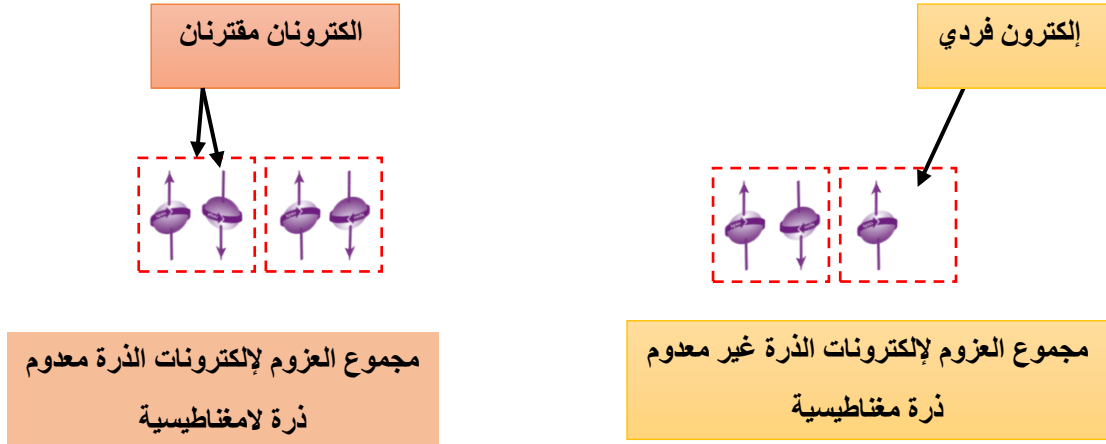
شرح الخواص المغناطيسية للمواد الصلبة ليس بالأمر السهل لذا وقبل الخوض والحديث عن الخواص المغناطيسية علينا أولاً التذكير بأصل السلوك المغناطيسي داخل المركبات الصلبة [27-35]. سنقوم بتقديم لمحة عن أصل السلوك المغناطيسي على ثلاث مستويات. فبداية من المستوى الأول "مستوى الإلكترون" فالعزم المغناطيسي للإلكترون هو نتيجة لدوران الإلكترون حول نفسه وحول النواة يتولد عن هذا الدوران نوعين من العزوم المغناطيسية، عزم مغناطيسي سبيني يعطى بالعلاقة $\vec{\mu}_s =$

$$-g \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S} \quad \text{وعزم مغناطيسي مداري } \vec{\mu}_{sl} = \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{L}$$



الشكل (6.II): العزوم المغناطيسية للإلكترون.

أما على المستوى الثاني (مستوى الذرات) فيتعلق السلوك المغناطيسي للذرة بحالة الكترونات مدارها الخارجي فإذا كانت كل هاته الكترونات متموضعة بشكل مقترن وباتجاهين متعاكسين (واحد الى الأعلى والأخر الكترون الاخر بعزم مغناطيسي متجه الى الأسفل) فستكون الذرة لا مغناطيسية لكون مجموع العزوم المغناطيسية للإلكترونات معدوم، أما اذا كانت إلكترونات المدار الخارجي متموضعة بشكل فردي فستكون الذرة مغناطيسية.



الشكل (7.II): العزوم المغناطيسية للذرة.

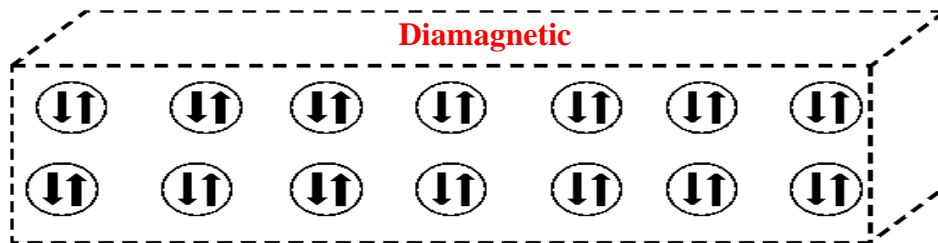
بالنسبة للمستوى الثالث (مستوى المادة) فتتحكم في الحالة المغناطيسية للمادة عدة عوامل فهي تعتمد بشكل رئيسي على طبيعة الذرات المكونة للمادة (مغناطيسية أو لا مغناطيسية)، والمسافات بين الذرات وتفاعلات التبادل بينها، وتأثير درجة الحرارة وما إذا كانت تخضع لحقل مغناطيسي أم لا. بالنسبة للتفاعلات المغناطيسية بين الذرات، فهي تفاعلات التبادل المتعلقة بالعزوم المغناطيسية للذرات، والمسافة بينها، والمجال المغناطيسي الخارجي الذي تتعرض له. تم وصف هذه التفاعلات من قبل Heisenberg بالهاميلتوني المعطى بالعلاقة:

$$H_{mag} = \sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + \sum_i g_i \mu_B \vec{h} \cdot \vec{S}_i$$

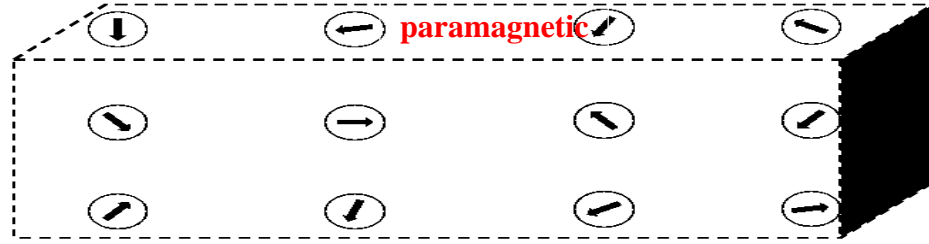
حيث $B\mu_B$ يمثل مغنطون بور، g_i هي ثابت المغناطيسية، \vec{S}_j شعاع العزم المغناطيسي السبيني، \vec{h} هو المجال المغناطيسي الخارجي، و J_{ij} هي ثابت اقتران لتفاعل التبادل وهو عبارة عن تكامل.

على هذا الأساس يمكن تصنيف المواد حسب حالتها المغناطيسية الى: (مواد فارومغناطيسية – بارامغناطيسية – ديامغناطيسية – ضد مغناطيسية وفاري مغناطيسية) حيث خواص كل منها موضحة فيمايلي:

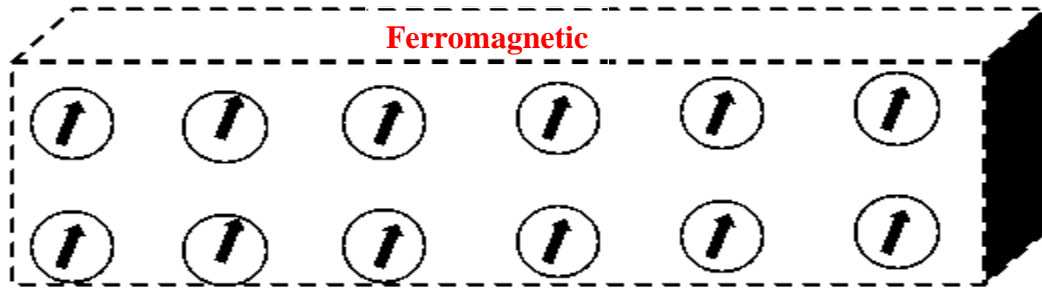
✓ مواد ديامغناطيسية: تتكون من ذرات لا مغناطيسية وهذا لكون جميع الكترونات المدار الخارجي للذرات المكونة لها في حالة اقتران مثني-مثني وبالتالي يكون مجموع عزوم الالكترونات معدوم [26-31].



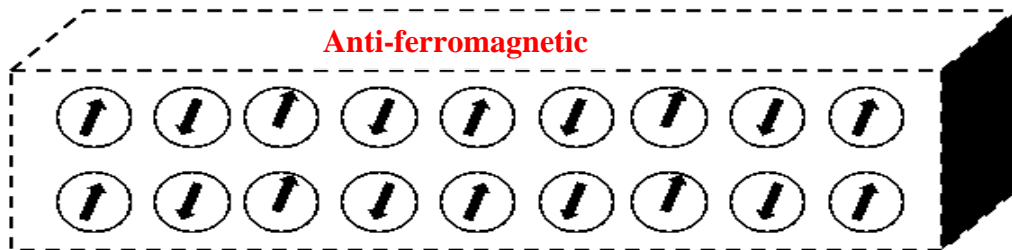
✓ مواد بارامغناطيسية: تتكون من ذرات مغناطيسية تضم كل منها إلكترونات في مدارها الخارجي غير مقترنة ونظرا لكون المسافات بين الذرات كبيرة فلا يحدث تفاعل تبادل بين العزوم المغناطيسية للإلكترونات (الذرات) وبالتالي فستتجه العزوم المغناطيسية بشكل عشوائي ويكون المجموع الكلي للعزوم المغناطيسية للذرات معدوم [26-31].



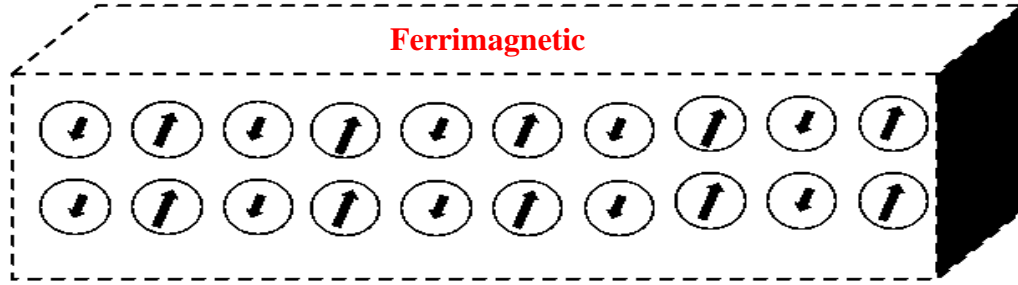
✓ مواد فارومغناطيسية: تتكون من ذرات مغناطيسية تضم كل منها إلكترونات في مدارها الخارجي غير ونظرا لكون المسافات بين الذرات صغير، يحدث معامل الاقتران بين العزوم المغناطيسية للإلكترونات J_{ij} سالب وبالتالي فستتجه العزوم المغناطيسية بشكل متوازي ويكون العزم الكلي للمركب عبارة عن مجموع للعزوم المغناطيسية للذرات الغير معدوم [26-31].



✓ مواد ضد مغناطيسية: تتكون من ذرات مغناطيسية تضم كل منها إلكترونات في مدارها الخارجي غير ونظرا لكون المسافات بين الذرات صغيرة جدا، يكون معامل الاقتران بين العزوم المغناطيسية للإلكترونات J_{ij} موجب وبالتالي فستتجه العزوم المغناطيسية بشكل متضاد (احدهما الى الأعلى والآخر الى الأسفل) ولأن الذرات المكونة للمركب لها عزوم مغناطيسية متساوية في القيمة ومتعاكسة في الاتجاه فسيكون المجموع الكلي للعزوم المغناطيسية للذرات معدوم [26-31].



✓ مواد فاري مغناطيسية: هي حالة وسطية بين الحالة الضد مغناطيسية والحالة الفارومغناطيسية حيث تتكون من ذرات مغناطيسية يكون معامل الاقتران بين العزوم المغناطيسية للإلكترونات J_{ij} سالب وبالتالي فستتجه العزوم المغناطيسية بشكل متضاد (احدهما الى الأعلى والآخر الى الأسفل) ولكون الذرات تمتلك عزوما مغناطيسية متعاكسة في الاتجاه الا ان قيمتها ير متساوية فسيكون المجموع الكلي للعزوم المغناطيسية للذرات غير معدوم [26-31]..



النتائج التي تحصلنا عليها في حساب الخواص المغناطيسية دونت في الجدول (3.II):

الجدول (3.II): قيم العزم المغناطيسي الكلي والعزوم المغناطيسية الجزئية للمركب $CsVO_3$ باستعمال تقريب GGA.

الذرات	النتائج التي تحصلنا عليها	النتائج الأخرى
$M_{Cs} (u_B)$	0.000	لا توجد
$M_V (u_B)$	-0.001	لا توجد
$M_O (u_B)$	0.000	لا توجد
Region Inter (u_B)	-0.004	لا توجد
Total (u_B)	-0.002	لا توجد

من خلال نتائج الجدول نلاحظ أن العزم الكلي للمركب $CsVO_3$ معدوم أي أن هذا المركب ذو طبيعة لا مغناطيسية.

6- الخواص الترموديناميكية (الحرارية)

خصصنا هذا الجزء لدراسة بعض الصفات الحرارية للمركب CsVO_3 كالسعة الحرارية عند ضغط أو حجم ثابتين، معامل التمدد الحراري، الانتروبيا وكذا معامل الانضغاطية وهذا تحت تأثير أهم عاملين في الطبيعة ألا وهما الضغط الهيدروستاتيكي والحرارة. بالنسبة للضغط المسلط على المادة تم دراسته في المجال [0-30GPa] في حين دراسة تأثير درجة الحرارة كان في المجال [0- 1500k].

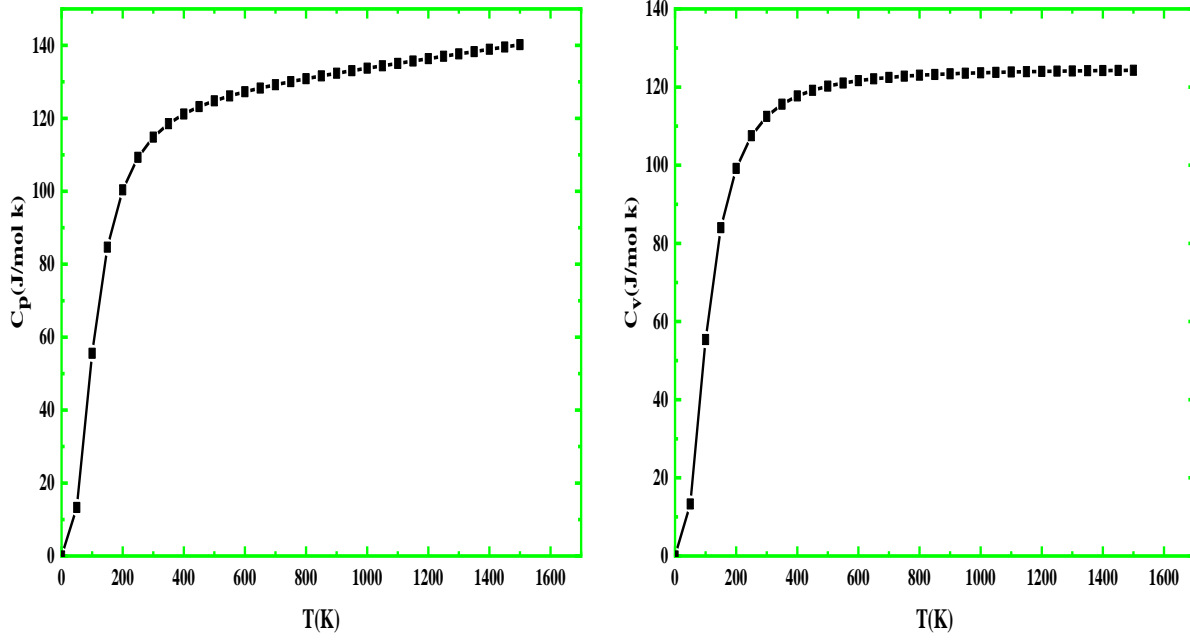
1-6 السعات الحرارية:

السعة الحرارية للمادة صلبة هي مقدار فيزيائي يعبر عن كمية الحرارة اللازمة من اجل درجة حرارته بدرجة وتعتبر السعة الحرارية للمعادن مهمة جدًا لأنها تعبر عن قابلية المادة لامتصاص الطاقة الحرارية وتتعلق هاته القابلية بشكل اساسي على عدد درجات الحرية للجسم والانماط الاهتزازية المتاحة والممكنة لمكونات المادة الصلبة حيث أنها تزداد قدرة الامتصاص منطقيًا مع زيادة عدد درجات حرية الجسم [28,29].

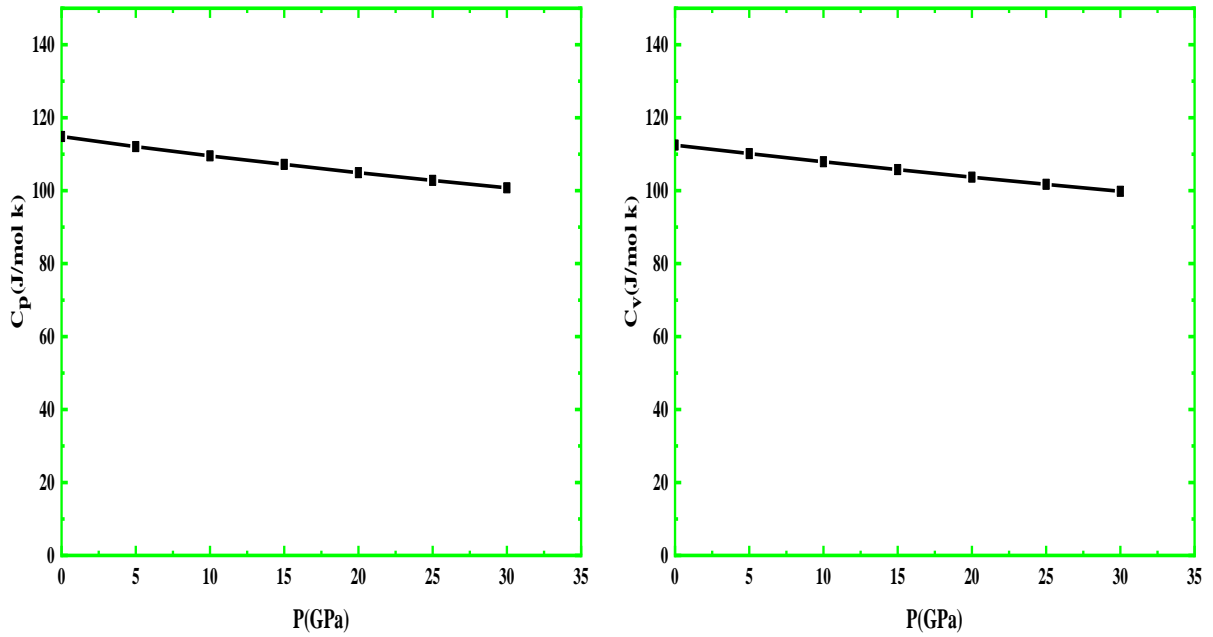
بالنسبة لتأثير كل من درجة الحرارة والضغط على السعة الحرارية للمركب CsVO_3 فقد قمنا باجراء الحسابات عند درجة حرارة ثابتة (300 كلفن) تحت تأثير الضغط كخطوة أولى ثم عند ضغط ثابت (0 جيغاباسكال) تحت تأثير درجة الحرارة كخطوة ثانية

بعد حسابنا لتغيرات السعات الحرارية للمركب CsVO_3 عند حجم ثابت C_v بدلالة تغيرات كل من درجة الحرارة والضغط كل على حدا والمبينة في الشكل (8.II) والشكل (9.II) على الترتيب لاحظنا أن السعة الحرارية C_v تتناقص مع زيادة الضغط بشكل خطي حيث أنه كلما اقتربت الجسيمات من بعضها نتيجة للضغط المطبق على الشبكة البلورية صارت الذرات المكونة للمادة الصلبة اقل حرية وبالتالي تنقص مقدار قابليتها لامتصاص الطاقة. أما بالنسبة لتأثير درجة الحرارة على قابلية المادة لامتصاص الطاقة الحرارية فقد لاحظنا السعة الحرارية C_v تزداد بسرعة مع زيادة درجة الحرارة بشكل أسّي T^3 عند درجات الحرارة المنخفضة أي أقل من 200 كلفن ثم يصبح ارتفاعها بطيئاً عند درجات حرارة عالية تتقارب نحو قيمة الحدية 125 J/mol K وفقاً لقانون Dulong-Petit [36].

فيما يخص تغيرات السعة الحرارية عند ضغط ثابت C_p فقد تحصلنا على منحنيات تشابه الى حد كبير تلك التي تحصلنا عليها عند حساب السعات الحرارية عند حجم ثابت C_v حيث لاحظنا تناقص للسعة الحرارية مع زيادة الضغط بشكل خطي وزيادتها بشكل متسارع عند درجات الحرارة المنخفضة وبشكل متباطئ جداً عند درجات الحرارة المرتفعة .



الشكل (8.11): تغيرات السعات الحرارية « C_p » و « C_v » للمركب $CsVO_3$ بدلالة درجة الحرارة .



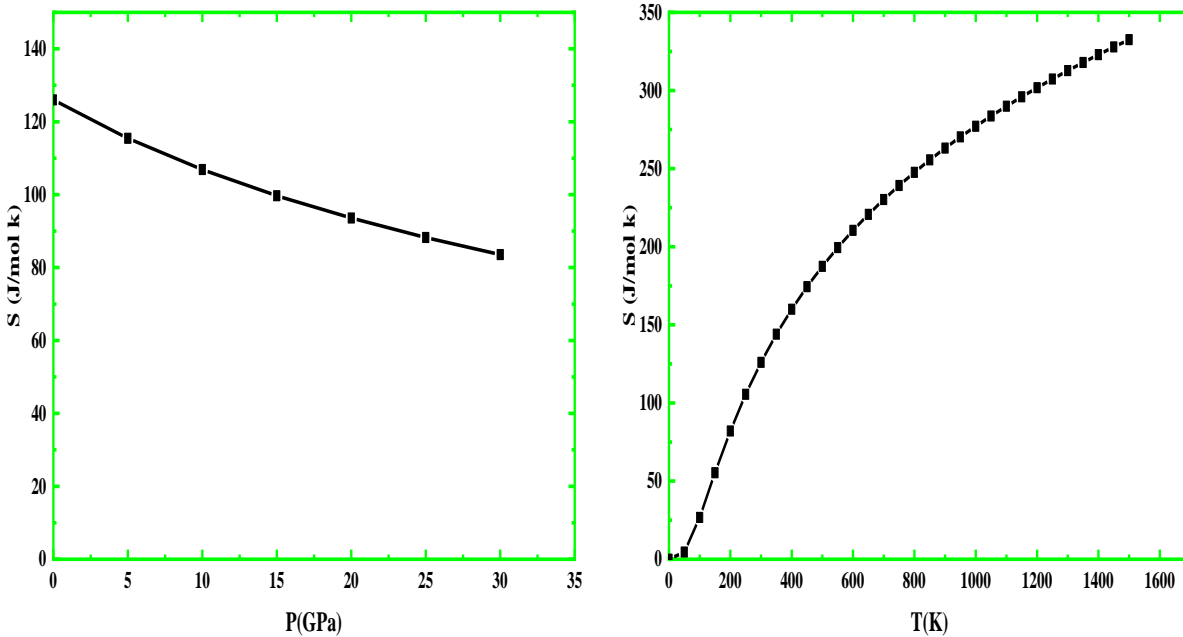
الشكل (9.11): تغيرات السعات الحرارية « C_p » و « C_v » للمركب $CsVO_3$ بدلالة الضغط .

2-6 الانتروبيا

تعدد مفهوم هذا المصطلح نظرا لتعدد استخدامه في عدة مجالات ومن عدة جوانب الانتروبيا الحرارية كمقدار فيزيائي يمكن أن يعرف على مستويين، فعلى المستوى المجهرى تمثل الانتروبيا مقياس لاضطراب النظام (الفوضى والعشوائية) أي عدد الحالات الممكنة التي يمكن لأي نظام ان يأخذها $S = k Ln \Omega$ حيث Ω تمثل عدد الإمكانيات او الترتيبات التي يمكن للمركب ان يتواجد عليها بينما k تمثل ثابت بولتزمان . أما على المستوى العياني مقدار الطاقة الداخلية للمادة التي لا يمكن تحويلها إلى عمل مفيد، ويمكن اعتبارها طاقة غير قابلة للاستخدام للحصول على عمل [28,29] .

ترتبط قيمة الإنتروبيا للمادة بطبيعة تكوينها الداخلي وتتحكم فيها عدة عوامل فعند ارتفاع قيمة الانتروبيا تنتج عن ذلك تغيرات عديدة على مستوى التركيب الداخلي للمركب كاهتزازات الذرات التي تبتعد عن مواضع توازنها، أو تنتقل الإلكترونات من مستوى إلكتروني إلى مستوى أعلى أو تتغير والاحتلال العشوائي للمواقع الذرية في الشبكة البلورية في السبائك[28,29].

خلال دراستنا لتغيرات مقدار الانتروبيا تحت تأثير أهم عاملين في الطبيعة ألا وهما درجة الحرارة والضغط لاحظنا من خلال الرسومات المبينة في الشكل (10.II) أن أنتروبيا المركب CsVO3 تتناقص بشكل شبه خطي كلما زاد الغط حيث تنخفض من 120 جول/مول.كلفن الى القيمة 80 جول / مول كلفن عند تطبيق ضغط هيدروستاتيكي يساوي 30 جيغا باسكال . أما فيما يخص تأثير درجة الحرارة على الانتروبيا فنلاحظ تناسب طردي لتغيرات الانتروبيا مع درجة الحرارة وهذا يبرر بكون المركب CsVO3 تحت تأثير درجة الحرارة سيمتلك حالات وترتيبات جديدة (وضعية وحالات جديدة) كنتيجة حتمية لأهتزاز الذرات وابتعادها عن وضع توازنها وكلما زادت درجة الحرارة كلما زادت هاته الوضعيات



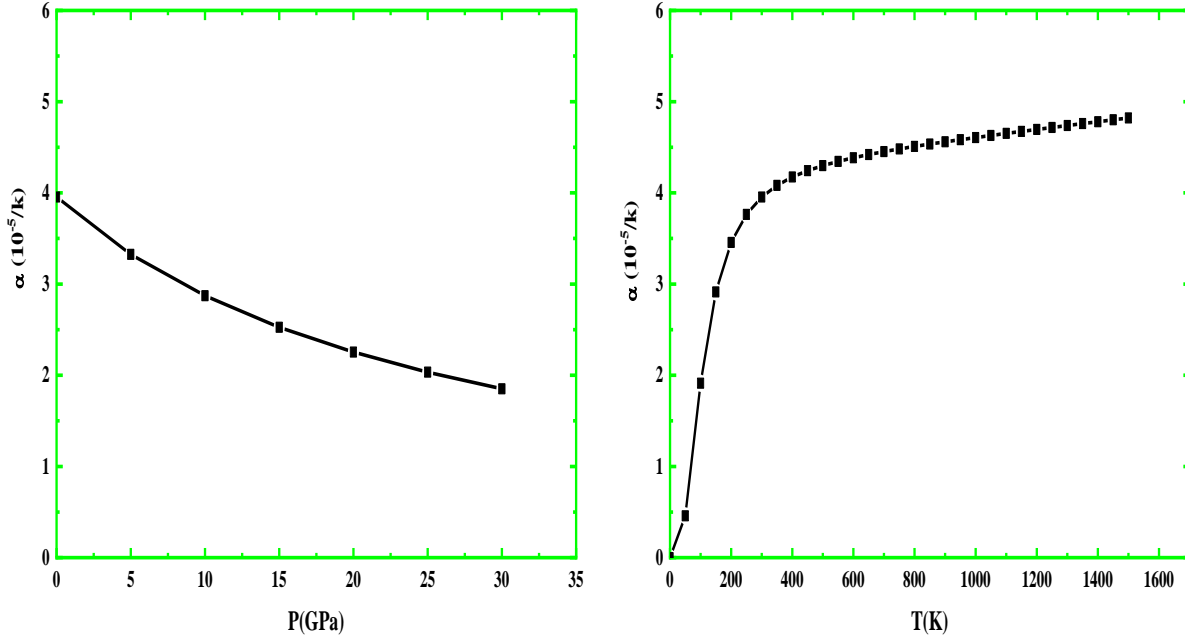
الشكل (10.II): تغيرات الانتروبيا « S » للمركب CsVO3 بدلالة الضغط ودرجة الحرارة.

3-6 معامل التمدد الحراري

السلوك الحراري للمواد الصلبة المستعملة داخل التجهيزات الالكترونية له أهمية بالغة لاسيما تلك الأجهزة التي تطرح حرارة كبيرة للوسط الخارجي، من بين اهم الخصائص الحرارية للمواد الصلبة نخص بالذكر معامل التمدد الحراري، وهذا راجع على كون التمدد الحراري للمادة قد يؤدي بها الى كسر وتحطيم أجزاء او مواد أخرى بالأجهزة او على الأقل تسبب لها ضغط قد يؤدي الى تغيير خواصها الالكترونية [28,29].

ينتج التمدد الحراري نتيجة الفعل الذي تقوم به الطاقة الحرارية على ذرات المواد حيث تزيد من اهتزازها وبالتالي تتباعد الذرات عن وضع توازنها وفي نفس الوقت عن بعضها البعض، ويتعلق معامل التمدد الحراري بعدد من العوام من بينها طبيعة الروابط بين الذرات ومعامل التكدس في المادة وهدد الذرات المكونة له [28,29].

معامل التمدد الحراري للمركب $CsVO_3$ الذي تم حسابه ببرنامج GIBBS2 في مجال حراري يصل إلى 1500 كلفن وتحت تأثير ضغط خارجي قد يصل إلى 30 جيغا باسكال تم التعبير عنه بمنحنيات موضحة في الشكل (11.II). تبين النتائج التي تحصلنا عليها أن المركب المدروس له قابلية سريعة جدا للتمدد عند درجات الحرارة المنخفضة (أقل من 200 كلفن) ير أن معامل تمدد يتزايد بمعدل أقل عند درجات الحرارة المرتفعة. أما فيما يخص تأثير الضغط على معامل التمدد الحراري نلاحظ أنه كلما زاد الضغط المطبق على المركب نقص معامل التمدد بشكل شبه خطي والتي هي نتيجة حتمية ومنطقية لكون الضغط المطبق في شكل قوى يعيق التمدد.



الشكل (11.II): تغيرات معامل التمدد الحراري « α » للمركب $CsVO_3$ بدلالة الضغط ودرجة الحرارة.

7- الخواص الكهروحرارية:

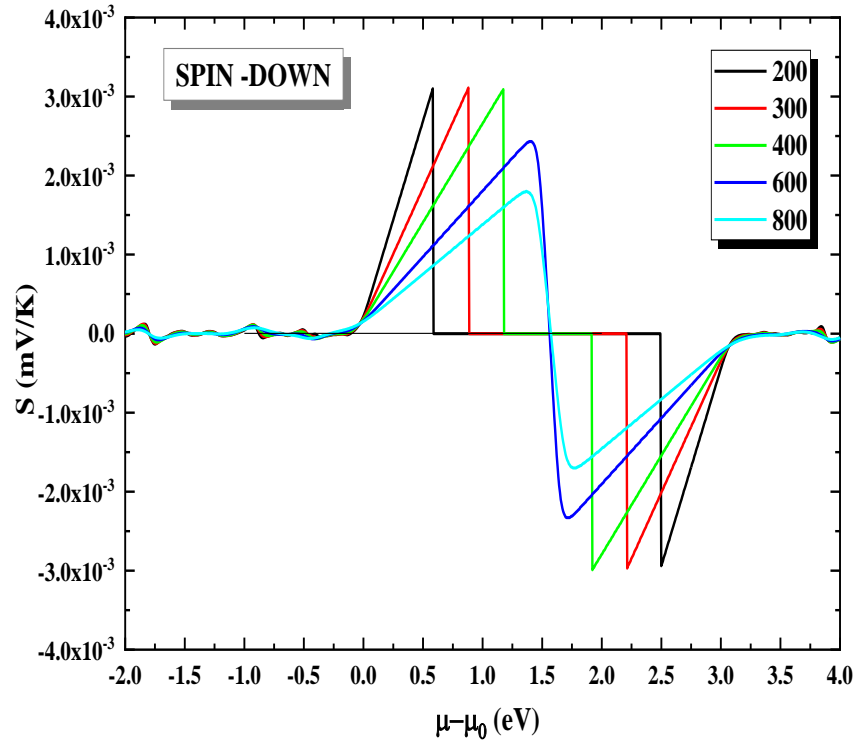
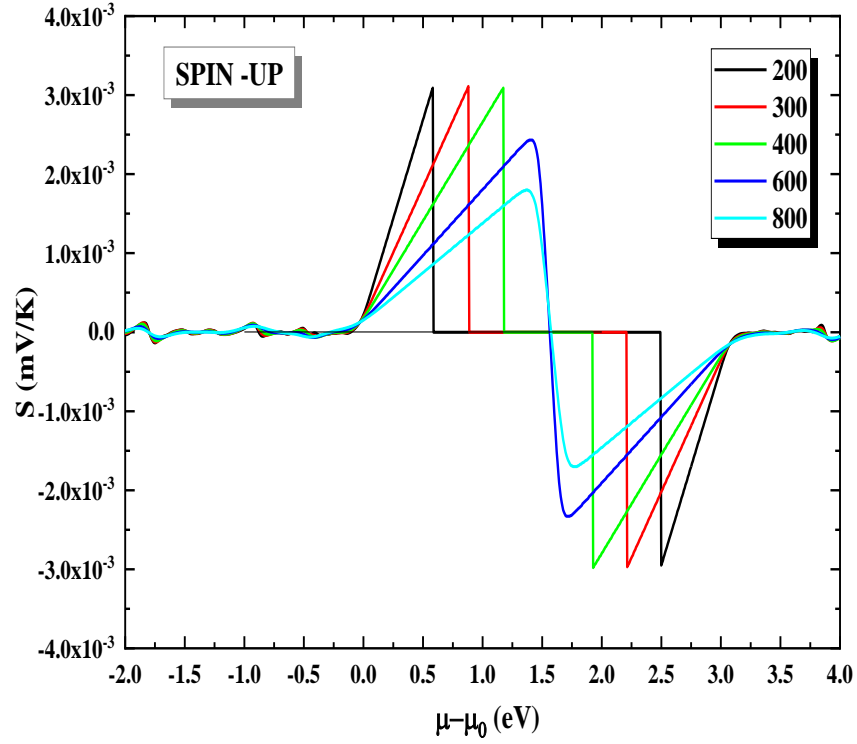
بعد دراسة تأثير الحرارة على الخواص الحرارية للمادة الصلبة كذرات، سنتناول في هذا الجزء تأثير تغير الحرارة في إلكترونيات المادة الصلبة. على حسب ما جاء في المقال «thermoelectric devices: principle and future trends» الذي لخص فيه أعماله لأعمال الباحثين عبد المطلب والقادري [37] حيث أشار وجد أن المواد التي تتمتع بخواص كهروحرارية جيدة هي تلك المواد التي لها سلوك الكتروني نصف ناقل وبالتالي فهي الأنسب للاستعمال كتطبيقات عملية في المجال الكهروحراري سواء كمولدات كهروحرارية او كمستشعرات حرارية او كمحركات كهروحرارية. ولكون المركب $CsVO_3$ له يتحقق فيه الشرط الالكتروني لكونه نصف ناقل ارتأينا ان نقوم بدراسة خواصه الكهروحرارية كعامل سيبياك، التوصيل الحراري والتوصيل الكهربيائي والسعة الحرارية الالكترونية والمعامل ZT [29]

7-1 معامل سيبياك

معامل سيبياك كمقدار ذاتي كهربائي يخص المادة الصلبة يعبر عن يصف لنا الفرق في الكمون (الجهد الكهربائي) الكهربائي بين نهايتي مادة تخضعان لدرجتي حرارة مختلفتين حيث ينتج هذا الفرق في الكمون نتيجة لحركة الكترونات وفقا تدرج التغير في الحرارة أي من المناطق الأكثر حرارة إلى الأقل حرارة [29,38].

يبين الشكل (12.II) تغيرات معامل بدلالة درجة الحرارة للمركب $CsVO_3$ في كلا حالتي السبين حيث من خلال هذا الشكل سجلنا النقاط التالية:

- 1- في كلا حالتي السبين (سبين إلى الأعلى أو سبين الي الأسفل) تحصلنا على نفس النتائج ونفس أشكال المنحنيات.
- 2- قيم معامل سيبياك تكون مرتفعة عند درجة حرارة الوسط أي ما بين 300 و400 كلفن في كلا حالتي السبين بينما تكون قيم معامل سيبياك منخفضة عند درجات الحرارة أكثر من 400 كلفن.
- 3- يكون معامل سيبياك اعظمي عندما يكون الكمون النسبي (نسبة الى كمون فيرمي) محصور ما بين 0 حتى 3 الكترون فولط ويكون معدوم خارج هذا المجال .
- 4- القيمة الاعظمية لمعامل سيبياك المسجلة لدرجات الحرارة المحصورة في المجال 300-400 كلفن يقارب 0.003 mV/K.



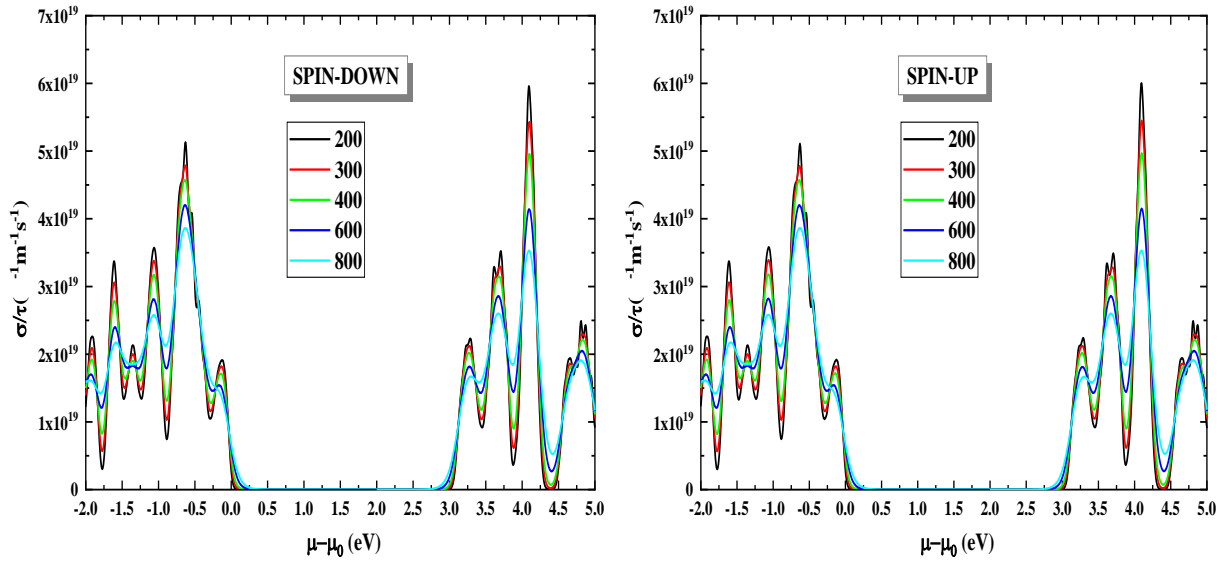
الشكل (12.II): تغيرات معامل سيبيك للمركب CsVO_3 عند درجات حرارة مختلفة بدلالة تغيرات الكمون الكيميائي.

2-7 التوصيل الكهربائي

الناقلية الكهربائية (التوصيل الكهربائي) للمواد هي أيضا ميزة مهمة في المواد الصلبة حيث انها تعبر عن قابلية المادة لنقل وحمل التيار الكهربائية أي السماح للإلكترونات الحرة بالمرور خلالها، ترتبط الناقلية الكهربائية بالتركيب الداخلي للمواد وسلوكها الإلكتروني وكذا بعض العوامل الخارجية كالحرارة التي تؤدي الى اهتزاز الذرات وبالتالي حدوث تفاعل بين الإلكترونات (حاملات الشحن) والفونونات [29,38].

يمثل الشكل (13.II) تغيرات الناقلية الكهربائية بدلالة درجة الحرارة للمركب المدروس عند حالتين السبين، حيث من خلاله سجلنا النقاط التالية:

- 1- تكون الناقلية الكهربائية أكبر ما يمكن في مجال الكمون الكيميائي المحصور ما بين 4-4.5 eV .
- 2- كلما زادت درجة الحرارة في هذا مجال الكمون الكيميائي 4-4.5 إلكترون فولك كلما نقصت قيمة الناقلية الكهربائية وهذا راجع لكون المقاومة تزداد بسبب زيادة اهتزاز ذرات الشبكة البلورية.



الشكل (13.II): التوصيل الكهربائي للمركب CsVO₃ عند درجات حرارة مختلفة بدلالة تغيرات الكمون الكيميائي.

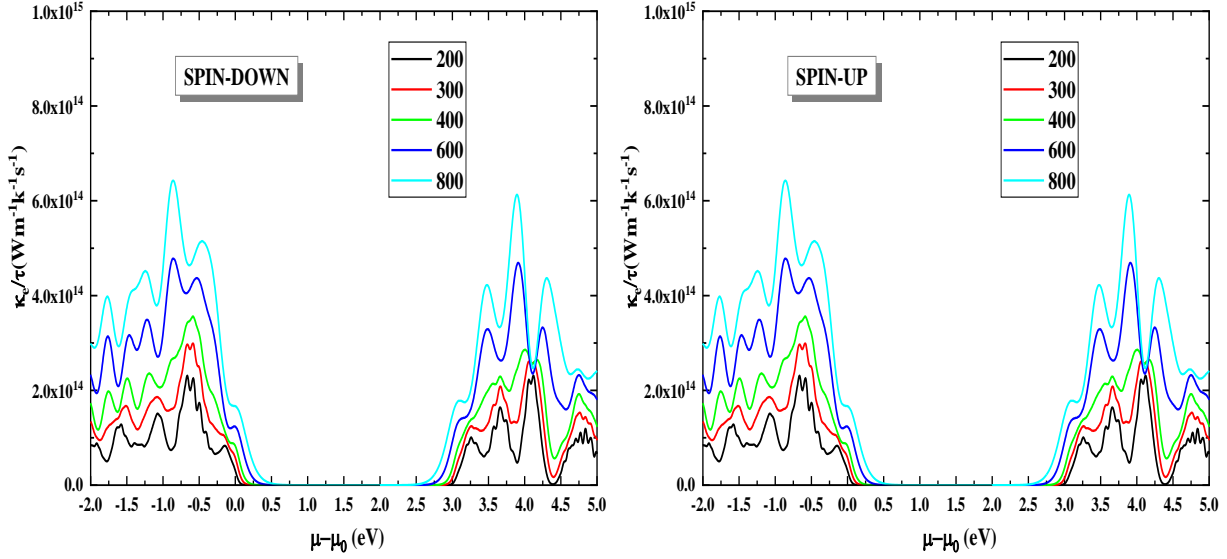
3-7 التوصيل الحراري الإلكتروني

كما تساهم الإلكترونات أيضا في الناقلية الكهربائية فهناك جزء من الحرارة ينتقل مع الإلكترونات إضافة الى الحرارة المنقولة عن طريق اهتزازات الذرات (عبر انتشار الفونونات في الشبكة البلورية) [29,38]. يوضح الشكل (14.II) تغيرات الناقلية الحرارية الإلكترونية بدلالة درجة الحرارة للمركب المدروس عند حالتين السبين، حيث من خلاله سجلنا النقاط التالية:

- 1- في كلا حالتين السبين نلاحظ أنه كلما زادت درجة الحرارة زادت قيمة الناقلية الحرارية الإلكترونية.

2- نلاحظ أن الموصلية الحرارية لها سلوك مشابه للتوصيل الكهربائي لجميع المركبات في كلا الاتجاهين الدوراني. وهذا يؤكد أن انتقال الإلكترونات ساهم في انتقال الحرارة حيث تكون الموصلية الحرارية متناسبة مع الموصلية الكهربائية وتتبع هذه العلاقة لقانون Wiedemann-Franz المعطى بواسطة:

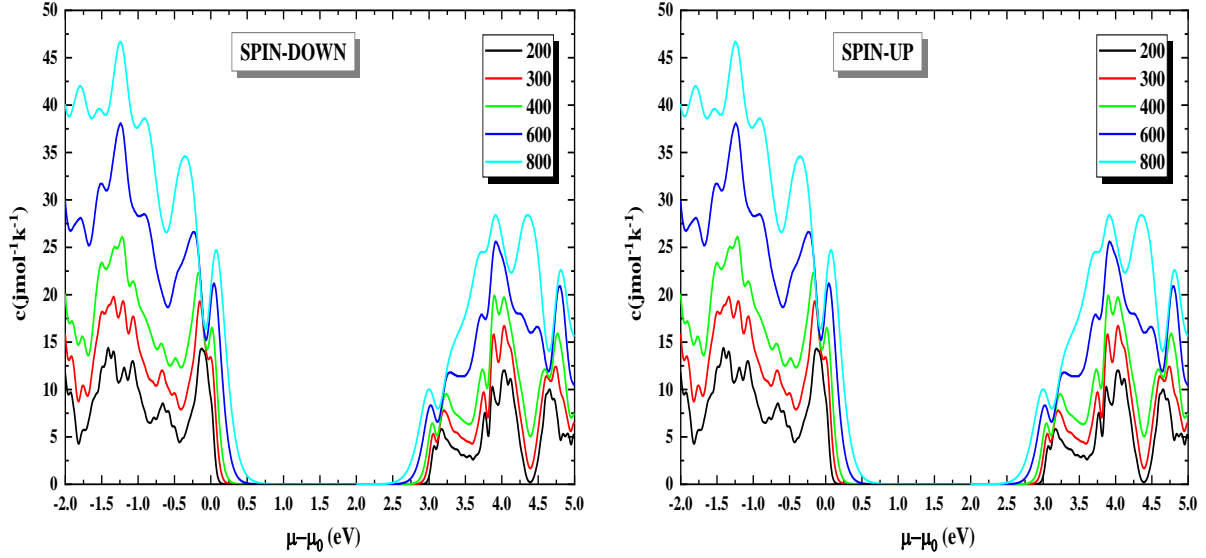
$$K_e = L \sigma T \text{ (where } L \text{ is Lorentz number)}$$



الشكل (14.II): التوصيل الحراري الإلكتروني للمركب CsVO₃ عند درجات حرارة مختلفة بدلالة تغيرات الكون الكيميائي.

3-7 السعة الحرارية الإلكترونية

يعتمد انتقال الحرارة في المواد الصلبة على مساهمة كل من الإلكترونات الحرة والفونونات (اهتزاز الذرات) [29,38]، بحيث تختلف قدرة كل منها في نقل الحرارة حسب طبيعة المعدن (نقي أو شوائب) وسلوكه الإلكتروني وطبيعة الروابط. تنخفض السعة الحرارية للإلكترونات عندما تزداد نسبة الشوائب مما يعيق حركة الإلكترون الحر من خلال الاصطدامات التي تفقد طاقة النقل الخاصة به. يوضح الشكل (15.II) تغيرات قيم السعة الحرارية الإلكترونية بدلالة تغير الكون الكيميائي نسبية عند درجات حرارة مختلفة. الملاحظ من خلال هاته الأشكال أن السعة الحرارية الإلكترونية لها قيم معدومة حول مستوى Fermi ولها قيم أعظمية في المجالين 2- إلى 1- إلكترون فولط. أيضا يمكننا أن نلاحظ أن قيمة السعة الحرارية تزداد قيمتها مع زيادة درجة الحرارة.



الشكل (15.II): السعة الحرارية الالكترونية للمركب CsVO₃ عند درجات حرارة مختلفة بدلالة تغيرات الكمون الكيميائي.

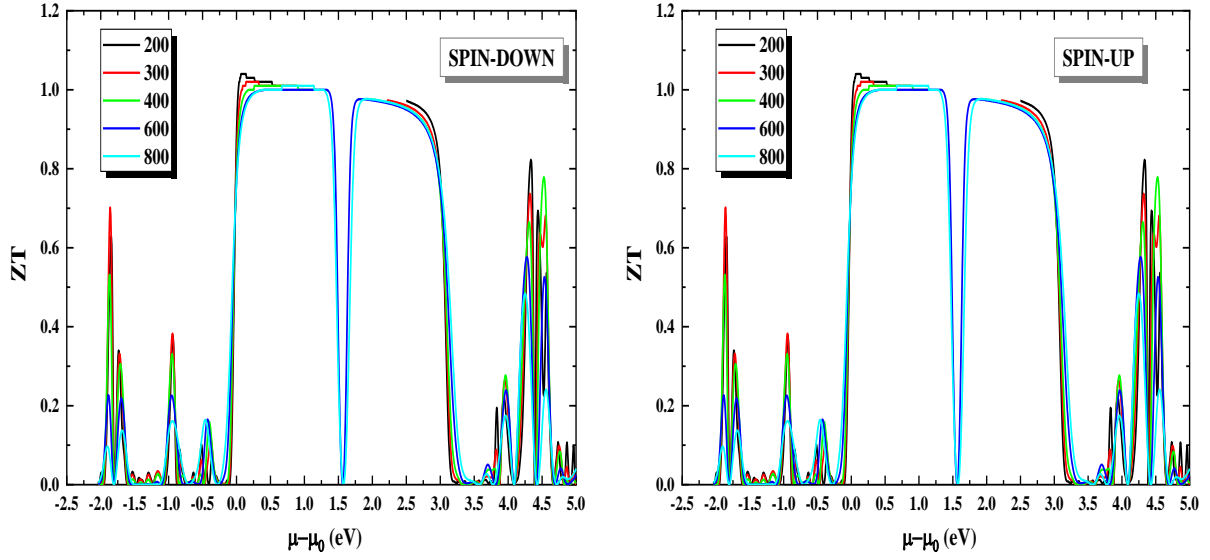
4-7 المعامل ZT

الاختيار الأمثل للمواد من ناحية كفاءتها الكهروحرارية هي جوهر الكثير من الأبحاث النظرية والتجريبية حيث يتم تقييم الأداء الفعال للمواد الكهروحرارية من خلال معامل الكفاءة ZT الذي يعطى بالعلاقة التالية :

$$ZT = \frac{S^2 T \sigma}{\kappa}$$

حيث S هو معامل سيبك ، σ هي الموصلية الكهربائية ، κ هي الموصلية الحرارية الكلية ، و T هي درجة الحرارة المطلقة) ، لذلك يمكننا الحصول على أداء عالي للكهرباء الحرارية عندما تكون المواد الكهروحرارية لديها معامل سيبك مرتفع وموصلية كهربائية عالية ، و الموصلية الحرارية المنخفضة [29].

الشكل (16.II) يبين تغيرات معامل الكفاءة ZT عند درجات حرارة مختلفة بدلالة تغير الكمون الكيميائي. نلاحظ من خلال هذا الشكل نلاحظ أن قيم هذا المعامل تكون أكبر ما يمكن عندما يكون الكمون الكيميائي محصور في المجال من 0 إلى 3 إلكترون فولت بالنسبة لكل درجات الحرارة، أما خارج هذا المجال فنلاحظ أن قيمة هذا المعامل يكون أكبر ما يمكن فقط من أجل درجتي حرارة 300 و 400 كلفن .



الشكل (16.11): التوصيل الكهربائي للمركب CsVO_3 عند جرات حرارة مختلفة بدلالة تغيرات الكمون الكيميائي.

8- المراجع

- [1] A. Görling, Density-functional theory beyond the Hohenberg-Kohn theorem, *Phys. Rev. A.* 59 (1999) 3359–3374. <https://doi.org/10.1103/physreva.59.3359>.
- [2] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864–B871. <https://doi.org/10.1103/physrev.136.b864>.
- [3] Á. Nagy, Density functional. Theory and application to atoms and molecules, *Phys. Rep.* 298 (1998) 1–79. [https://doi.org/10.1016/s0370-1573\(97\)00083-5](https://doi.org/10.1016/s0370-1573(97)00083-5).
- [4] B.T. Sutcliffe, The Fundamentals of Electron Density, Density Matrix and Density Functional Theory for Atoms, Molecules and the Solid State — A Forum Preview, *Fundam. Electron Density Density Matrix Density Funct. Theory At. Mol. Solid State.* (2003) 3–8. https://doi.org/10.1007/978-94-017-0409-0_1.
- [5] R.G. Parr, Density Functional Theory of Atoms and Molecules, *Horiz. Quantum Chem.* (1980) 5–15. https://doi.org/10.1007/978-94-009-9027-2_2.
- [6] T.A. Wesolowski, Hohenberg-Kohn-Sham Density Functional Theory, *Chall. Adv. Comput. Chem. Phys.* (n.d.) 153–201. https://doi.org/10.1007/1-4020-5372-x_2.
- [7] J.C. Slater, Damped electron waves in crystals, *Phys. Rev.* 51 (1937) 840.
- [8] D.D. Koelling, G.O. Arberman, Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper, *J. Phys. F Met. Phys.* 5 (1975) 2041.
- [9] O.K. Andersen, Linear methods in band theory, *Phys. Rev. B.* 12 (1975) 3060.
- [10] D.R. Hamann, Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core pseudopotentials, *Phys. Rev. Lett.* 42 (1979) 662.
- [11] D. Singh, H. Krakauer, H-point phonon in molybdenum: Superlinearized augmented-plane-wave calculations, *Phys. Rev. B.* 43 (1991) 1441.
- [12] E. Sjöstedt, L. Nordström, D.J. Singh, An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method, *Solid State Commun.* 114 (2000) 15–20.
- [13] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *Wien2k*, (2001).
- [14] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.77.3865>.
- [15] O.K. Andersen, T. Saha-Dasgupta, Muffin-tin orbitals of arbitrary order, *Phys. Rev. B.* 62 (2000) R16219.

- [16] G.K. Madsen, D.J. Singh, BoltzTraP. A code for calculating band-structure dependent quantities, *Comput. Phys. Commun.* 175 (2006) 67–71.
- [17] V.L. A. Otero-de-la-Roza, D. Abbasi-Pérez, Gibbs2: A new version of the quasi-harmonic model code. II. Models for solid-state thermodynamics, features and implementation, *Comput. Phys. Commun.* 182(10) (2011) 2232–2248.
- [18] V.L. A. Otero-de-la-Roza, Gibbs2: A new version of the quasi-harmonic model code. I. Robust treatment of the static data, *Comput. Phys. Commun.* 182(8) (2011) 1708–1720.
- [19] F. Izumi, K. Momma, Three-dimensional visualization in powder diffraction, in: *Solid State Phenom.*, Trans Tech Publ, 2007: pp. 15–20.
- [20] K. Momma, F. Izumi, VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, *J. Appl. Crystallogr.* 44 (2011) 1272–1276.
- [21] K. Momma, F. Izumi, VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis, *J. Appl. Crystallogr.* 41 (2008) 653–658.
- [22] K. Momma, F. Izumi, An integrated three-dimensional visualization system VESTA using wxWidgets, *Comm. Crystallogr Comput IUCr Newslett.* 7 (2006) 106–119.
- [23] C.G. Broyden, The convergence of a class of double-rank minimization algorithms: 2. The new algorithm, *IMA J. Appl. Math.* 6 (1970) 222–231.
- [24] E. Pavitra, G.S.R. Raju, L.K. Bharat, J.Y. Park, C.H. Kwak, J.W. Chung, Y.-K. Han, Y.S. Huh, Evolution of highly efficient rare-earth free Cs (1- x) Rb x VO 3 phosphors as a single emitting component for NUV-based white LEDs, *J. Mater. Chem. C.* 6 (2018) 12746–12757.
- [25] F.D. Murnaghan, The compressibility of media under extreme pressures, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* 30 (1944) 244.
- [26] I. Jum'h, H. Baaziz, Z. Charifi, A. Telfah, Electronic and Magnetic Structure and Elastic and Thermal Properties of Mn 2-Based Full Heusler Alloys, *J. Supercond. Nov. Magn.* (n.d.) 1–12.
- [27] S.S. Essaoud, Z. Charifi, H. Baaziz, G. Uğur, Ş. Uğur, Electronic structure and magnetic properties of manganese-based MnAs1- xPx ternary alloys, *J. Magn. Mater.* 469 (2019) 329–341.

- [28] S. Saad Essaoud, Les composés à base de manganèse: investigation théorique des propriétés structurales électroniques et magnétiques, 2020.
<https://doi.org/10.13140/RG.2.2.30742.68169>.
- [29] S.S. Essaoud, A.S. Jbara, First-principles calculation of magnetic, structural, dynamic, electronic, elastic, thermodynamic and thermoelectric properties of Co₂ZrZ (Z= Al, Si) Heusler alloys, *J. Magn. Magn. Mater.* (2021) 167984.
- [30] O. Volnianska, P. Boguslawski, Magnetism of solids resulting from spin polarization of p orbitals, *J. Phys. Condens. Matter.* 22 (2010) 073202. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/7/073202>.
- [31] J.M.D. Coey, ed., Magnetism of localized electrons on the atom, in: *Magn. Magn. Mater.*, Cambridge University Press, Cambridge, 2010: pp. 97–127.
<https://doi.org/10.1017/CBO9780511845000.005>.
- [32] M.D. Johannes, I.I. Mazin, Microscopic origin of magnetism and magnetic interactions in ferropnictides, *Phys. Rev. B.* 79 (2009) 220510.
- [33] M. Valant, T. Kolodiazhnyi, I. Arčon, F. Aguesse, A.-K. Axelsson, N.M. Alford, The Origin of Magnetism in Mn-Doped SrTiO₃, *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012) 2114–2122.
- [34] J. Degauque, Magnétisme et matériaux magnétiques: introduction, *J. Phys. IV.* 2 (1992) C3-1.
- [35] P. Langevin, Sur la théorie du magnétisme, *J Phys Theor Appl.* 4 (1905) 678–693.
- [36] A.T. Petit, P.L. Dulong, Recherches de la theorie de la chaleur, *Ann Chim Phys.* 10 (1819) 395–413.
- [37] I.M. Abdel-Motaleb, S.M. Qadri, Thermoelectric Devices: Principles and Future Trends, *ArXiv170407742 Cond-Mat.* (2017). <http://arxiv.org/abs/1704.07742> (accessed January 18, 2021).
- [38] ديلمي, تحليل المبدأ الأول للخصائص الفيزيائية للمواد الفائقة التوصيل, PhD Thesis, Université de M'sila, 2020.

خلاصة عامة

خلاصة عامة

خلال هاته المذكرة تناولنا دراسة نظرية لبعض خواص المركب $CsVO_3$ باستعمال برامج المحاكات wein2K و في إطار نظرية دالية الكثافة المعتمدة على طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا مع الكمون الكامل في حل معادلة شرودينغر لنظام بلوري متعدد الذرات والإلكترونات . لحل هاته المعادلة قمنا بإجراء عديد التبسيطات كتبسيط بورن أو بنهايمر وعديد التقريبات كتقريب هارتي، هار تري فوك وهذا ما نتج عنهم معادلة جديدة لنظام الكتروني هي معادلة كوهن شام

الدراسة التي اجريناها على المركب $CsVO_3$ أعطت الضوء الأخضر للبحث عن مواد أخرى من نفس صنف المركب المدروس وهذا بعد أن سجلنا النقاط التالية :

✓ من الناحية التقنية للعمل المنجز: دراسة المركب يتبلور المركب في بنية مكعبة تتمتع بمستوى تناظر قليل ويضم 20 ذرة في خليته الابتدائية من بينها 4 ذرات مغناطيسية للفناديوم وهو ما صعب علينا إجراء الحسابات في وقت وجيز فاخترنا تقريب واحد بتقدير كمون التبادل-الإرتباط "تقريب GGA" حيث أعطت نتائج جد قريبة إلى النتائج التجريبية وهو مؤشر يدل على تساير الجانب التجريبي مع الجانب النظري. بالرغم من أن الهدف المسطر من خلال هاته المذكرة هو حساب الخواص الترموديناميكية والكهروحرارية وهو ما تم الوصول إليه إلا أنه كان علينا التطرق إلى بعض الخواص الأخرى الخواص البنيوية والإلكترونية والمغناطيسية. أما فيما يخص الهدف المعرفي فتمثل في توظيف أسس الميكانيك الكوانتي في استكشاف خواص المواد وهذا في النهاية لتوجيه وتحديد المجال المناسب لاستخدام هذا المركب $CsVO_3$ وكذا معرفة نوع الذرات التي تؤثر في خواص معينة من أجل لتنبؤ في كيفية تعديل خواص المركب سواء بالتطعيم او استبدال ذرة بأخرى، كما يمكن أيضا تحديد العوامل التي تؤثر على هاته الخواص وفي الأخير التنبؤ بمواد أخرى أو بخواص أخرى يمكن أن يمتلكها إذا ما تم تغيير جانب معين أو التأثير وعامل خارجي.

✓ من الناحية المعرفية الدراسة التي قمنا بها على المركب $CsVO_3$ فقد أفضت الى النتائج التالية :

- 1- من دراسة الخواص البنيوية: المركب $CsVO_3$ له مقاومة الضغط الخارجي وذراته متماسكة بشكل جيد فيما بينها وهذا بعد ما توصلنا إليه بعد حساب كل من طاقة التماسك ومعاملات الانضغاطية..
- 2- المركب هو عبارة عن نصف ناقل حيث لاحظنا فجوة طاوقية تفصل عصابة التكافؤ عن عصابة النقل، وهذا في كلا اتجاهي السبين.

- 3- الحالة المغناطيسية للمركب هي ضد مغناطيسية حيث أن العزم المغناطيسي الكلي للخلية معدوم.
 - 4- بالنسبة للخواص الترموديناميكية: أفضت الحسابات التي أنجزت بالاعتماد على نموذج ديبياي إلى أن للمركب ساعة حرارية تقارب 125 جول/مول كلفن عند درجة حرارة الوسط كما أن له معامل تمدد حراري ضعيف عند درجات حرارة الوسط إذ تبلغ نسبة التمدد عند ارتفاع درجة الحرارة من كلفن إلى
 - 5- بالنسبة للخواص الكهروحرارية المنجزة بالاعتماد على نموذج النقل لبولتزمان فقد تحققنا من أن المركب له معامل سيباك مرتفع عند درجات حرارة الوسط بين 300 و400 وله معامل نقل كهربائي وحراري مرتفع عند نفس المجال الحراري في كلا حالتي السبين
- في النهاية النتائج التي تحصلنا عليها ترشح المركب المدروس للإستعمال في عديد التطبيقات لا سيما التطبيقات الكهروحرارية.

ملخص

في عملنا هذا أجرينا دراسة نظرية ————— لحساب الخواص البنيوية ، الإلكترونية ، المغناطيسية، الترموديناميكية والكهروحرارية للمركب $CsVO_3$ باستعمال طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً (FP-LAPW) المعتمدة على نظرية دالية الكثافة (DFT). لحساب الكمون تبادل-ارتباط استعملنا تقريب التدرج المعمم GGA في دراسة خواص المركبين. في حساب الخواص البنيوية، قمنا بحساب ثابت الشبكة، معامل الانضغاطية وطاقة التماسك ولفهم السلوك الإلكتروني لكلا المركبين قمنا بتحليل بنية عصابات الطاقة الإلكترونية وأطياف الكثافة الحالات الإلكترونية (DOS) الكلية والجزئية. قمنا أيضا بحساب العزم المغناطيسي الكلي والجزئي لذرات المكونة للمركب. في حساب الخواص الترموديناميكية، ركزنا على حساب بعض المقادير الحرارية معينة باستخدام نموذج ديبياي شبه التوافقي، حيث سمح لنا بدراسة تأثير درجة الحرارة والضغط على بعض المقادير مثل السعات الحرارية C_p و C_v ، معامل التمدد الحراري α ، الأنتروبية. في نهاية قمنا بحساب الخواص الكهروحرارية كمعامل سيبيك والناقلية الكهربائية والناقلية الحرارية الإلكترونية.

Abstract

In this work, we studied the structural, electronic, magnetic, thermodynamic and thermoelectric properties of $CsVO_3$ compound using the linearized augmented plane wave method (LAPW) based on density functional theory (DFT). To estimate the exchange-correlation term, we used GGA approximation. In the structural properties, we calculated the lattice parameters, the compressibility modulus and the cohesive energy. To understand the electronic behavior of these two compounds, we analyzed the electronic band structure and the spectra of the electronic density of states. We also calculated the total and partial magnetic moment of $CsVO_3$. In the calculation of the thermodynamic properties, we focused on the calculation of some specific thermal quantities using the quasi-harmonic of Debye model, such as the heat capacities C_v and C_p , the thermal expansion coefficient α and the entropy. Finally, we calculated thermoelectric properties such as Seebeck parameter, electronic electrical conductivity and electronic thermal conductivity.

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurelles, électroniques, magnétiques, thermodynamiques et thermoélectriques du composé $CsVO_3$ en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle la densité (DFT). Pour estimer le terme d'échange-corrélation, nous avons utilisé l'approximation GGA. Dans les propriétés structurelles, nous avons calculé les paramètres de la maille, le module de compressibilité et l'énergie de cohésion. Pour comprendre le comportement électronique de ces deux composés, nous avons analysé la structure des bandes électronique les spectres de la densité d'états électroniques. Nous avons également calculé le moment magnétique total et partiel du $CsVO_3$. Dans le calcul des propriétés thermodynamiques, nous nous sommes concentrés sur le calcul de certaines grandeurs thermiques spécifiques à l'aide du modèle semi-harmonique de Debye, telles que les capacités thermiques C_v et C_p , le coefficient de dilatation thermique α et l'entropie. Enfin, nous avons calculé les propriétés thermoélectriques telles que le paramètre de Seebeck, la conductivité électrique électronique et la conductivité thermique électronique.