

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/26/2021

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالبة : آمنة قريشي

تحت عنوان

دراسة نظرية للخواص البنيوية، الإلكترونية والضوئية
للمركبين $KMgF_3$ و $AgMgF_3$

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

رئيسا
مشرفا و مقررا
مناقشا

جامعة المسيلة
جامعة المسيلة
جامعة المسيلة

مزراق فضيلة
ساعد السعود صابر
سايب سليمة

السنة الجامعية: 2021/2020

تشكرات

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على أشرف المرسلين رحمة للعالمين

مصادقا لقوله تعالى " لئن شكرتم لأزيدنكم "

أولا أشكر الله على توفيقه لي بإنجاز هذا العمل المتواضع الذي يعد من الفيض ذرة راجين من المولى

عز وجل التوفيق والنجاح لمن يطلب العلم لينيريه أمة

وإعترافا بالفضل لأصحابه فإني أتوجه بجميل شكري لأستاذي المشرف " صابر ساعد السعود " لما

قدمه لي من متابعة ونصح وتوجيه طيلة عملي وأولاني كامل العناية ولم ييخل علي بشيء منذ أن

عرفته رغم إنشغالاته أسأل الله له دوام الصحة والعافية وأن يحفظه في خدمة العلم.

كما أتوجه بالشكر الجزيل إلى الأستاذة مزراق فضيلة على تفضلها برئاسة لجنة المناقشة

والأستاذة سايب سليمة على قبولها تقييم هذا العمل المتواضع.

الاهداء

الحمد لله الذي وفقني وأعطاني القوة وسهل أمري ليكتمل عملي

ويتحقق حلمي، فإليه أهندي وإليه أتوب،

إلى سيدي سيد المرسلين وحبیب المتقين، إلى حبي وقرّة عيني رسول الله صلى الله عليه وسلم،

إلى من رفع الرحمان في شأنها وكرّمها والداي الكريمين أطال الله في عمرهما،

إلى من حملتني ورعتني بمحبتها وشجعنتني بدعواتها وكانت نبعاً لآمالي، إلى التي أفتخر بها وأعزها أمي الحبيبة "نادية"

إلى الذي تعب وكد لأجل أن يوصلني لهذا المستوى أي العزيز "عمر"،

إلى إخوتي وأخواتي حفظهم الله لي: "وفاء" و"رانية" و"رامي"،

إلى من اتخذته قدوة لي واعتبرته منهج سلوكي أستاذي الفاضل الأستاذ "صابر ساعد السعود" المتواضع صاحب الضمير اليقظ،

إلى كل من علمني حرفاً وأفادني بنصيحة في حياتي،

إلى كل من وسعته ذاكرتي ولم تسعه مذكرتي،

إلى كل من نسيه القلم وحفضه القلب،

أهدي هذا العمل المتواضع.

"آمنة"

الفهرس

الصفحة	
1	مقدمة عامة
	المراجع

الفصل الأول:

الدراسة النظرية لنظام بلوري متعدد الذرات

5	معادلة شرودنغر	1.I
6	تقريب Born-oppenhoier	2.I
7	تقريب هارترى	3.I
9	تقريب هارترى فوك	4.I
13	صياغة نظرية دالة الكثافة	5.I
15	حلول معادلة كهون شام	2-5.I
15	التقريبات المستعملة في تقدير كمون التبادل- الارتباط	6.I
15	تقريب كثافة الموضع <<LDA>>	1-6.I
16	تقريب الكثافة الموضعية المرتبطة بالسبين <<LSDA>>	2-6.I
17	تقريب التدرج المعمم << GGA >>	3-6.I

17	طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW	7.I
18	طريقة الامواج المستوية APW	1-7.I
19	طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطيا للكمون الكامل FP-LAPW	2-7.I
22	برنامج wien2k	8.I
	المراجع	9.I

الفصل الثاني:

النتائج والمناقشة

27	المقدمة	1.II
28	تفاصيل الحساب	2.II
32	الخواص البنيوية	3.II
32	الخواص الإلكترونية	4.II
35	عصابات الطاقة	1-4.II
39	إكثافة الحالات الكلية (TDOS) والجزئية (PDOS)	2-4.II
39	كثافة الشحنة الإلكترونية	3-4.II
45	أنواع الروابط الكيميائية	4-4.II
52	الخواص الضوئية	5.II
53	قائمة المراجع	6.II
56	خلاصة عامة	

قائمة الأشكال

الصفحة	العنوان	الشكل
14	المخطط الحسابي المعتمد في نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT) لحل معادلة كوهن شام	الشكل (1.I)
17	تقسيم الفضاء البلوري حسب تقريب Muffin-Tin	الشكل (2.I)
21	مخطط للبرمجيات الموجودة في برنامج Wien2k	الشكل (3.I)
28	تغيرات الطاقة الكلية للمركبين $KMgF_3$ و $AgMgF_3$ بدلالة تغيرات معامل القطع R_{mt} و K_{point} و K_{max}	الشكل (1.II)
29	البنية البلورية للمركبين $KMgF_3$ و $AgMgF_3$ (منجزة باستخدام برنامج VESTA)	الشكل (2.II)
31	تغيرات الطاقة الكلية للمركبين $KMgF_3$ و $AgMgF_3$ بدلالة تغيرات الحجم	الشكل (3.II)
35	عصابات الطاقة للمركبين $KMgF_3$ و $AgMgF_3$ المحسوبة باستعمال التقريب LDA و GGA	الشكل (4.II)
38	كثافة الحالة الكلية والجزئية للمركب $AgMgF_3$ المحسوبة باستعمال التقريب LDA و GGA	الشكل (5.II)
39	كثافة الحالة الكلية والجزئية للمركب $KMgF_3$ المحسوبة باستعمال التقريب LDA و GGA	الشكل (6.II)
43	توزيع كثافة الشحنة الإلكترونية للمركب $AgMgF_3$ المحسوبة باستعمال التقريب LDA و GGA في المستويين الأول والثاني	الشكل (7.II)
45	توزيع كثافة الشحنة الإلكترونية للمركب $KMgF_3$ المحسوبة باستعمال التقريب LDA و GGA في المستويين الأول والثاني	الشكل (8.II)
48	الجزء الحقيقي والتخيلي لدالة العزل للمركبين $KMgF_3$ و $AgMgF_3$ المحسوبة باستعمال التقريب LDA و GGA	الشكل (9.II)
49	معامل الإمتصاص للمركبين $KMgF_3$ و $AgMgF_3$ المحسوبة باستعمال التقريب LDA و GGA	الشكل (10.II)
50	معامل الإنعكاس للمركبين $KMgF_3$ و $AgMgF_3$ المحسوبة باستعمال التقريب GGA و LDA	الشكل (11.II)

50	معامل الإنكسار للمركبين $KMgF_3$ و $AgMgF_3$ المحسوبة باستعمال التقريب GGA و LDA	الشكل (12.II)
51	معامل الخمود للمركبين $KMgF_3$ و $AgMgF_3$ المحسوبة باستعمال التقريب GGA و LDA	الشكل (13.II)
51	معامل الضياع الطاقي للمركبين $KMgF_3$ و $AgMgF_3$ المحسوبة باستعمال التقريب GGA و LDA	الشكل (14.II)
52	الناقلية الضوئية للمركبين $KMgF_3$ و $AgMgF_3$ المحسوبة باستعمال التقريبين GGA و LDA	الشكل (15.II)

قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	الجدول
9	مقارنة بين تقريب هارترى فوك ونظرية الدالة الوظيفية للكثافة	الجدول (1.I)
32	قيم الخواص البنوية للمركبين $KMgF_3$ و $AgMgF_3$ المحسوبة باستعمال التقريب LDA و GGA	الجدول (1.II)
32	قيم المسافات بين الذرات للمركبين $KMgF_3$ و $AgMgF_3$ المحسوبة باستعمال التقريب LDA و GGA	الجدول (2.II)
33	احداثيات النقاط عالية التناظر المستعملة في حساب عصابات الطاقة للمركبين $KMgF_3$ و $AgMgF_3$ المحسوبة باستعمال التقريب LDA و GGA	الجدول (3.II)

مقدمة عامة

1- مقدمة عامة

مع التوجه العالمي الجديد نحو الطاقات المتجددة بدأ البحث العلمي بشكليه التجريبي والنظري في التسارع نحو استغلال أحد اهم الموارد الطاقوية الدائمة ألا وهي الطاقة الشمسية حيث يتم تحويل الطاقة الضوئية الى الطاقة كهربائية كالألواح الشمسية والأنظمة الكهروضوئية [1,2].

وتعود الفكرة الأساسية لاختراع الألواح الشمسية الى سنة 1839 حين لاحظ العالم "إيدموند" إمكانية توليد طاقة كهربائية من خلال تعريض بعض المواد للأشعة الضوئية. توالى بعد هذا الاكتشاف العديد من الدراسات خصوصاً بعد اكتشاف عنصر السيلينيوم الذي أثر بشكل كبير في تقدم هذا الجانب التكنولوجي واستغلاله في عدة مجالات كالآلات الحاسبة والاقمار الصناعية.

تعتمد كفاءة التقنيات الضوئية على عديد العوامل ولعل أهمها هو طبيعة المواد التي تصنع منها، وتعد أشباه النواقل العناصر الأكثر أهمية في الخلايا الشمسية ومن بين أهم أشباه النواقل (انصاف الموصلات) نذكر مركبات البيروفيسكيت [3] التي تم اكتشافها أول مرة عام 1839 في جبال الاورال في روسيا [4] حيث تم بعدها اكتشاف عديد الأنواع من مركبات البيروفيسكيت كالفلوريد البيروفيسكيت ذو الصيغة العامة ABF_3 حيث لاقت هاته المركبات اهتماماً علمياً وصناعياً كبيراً بسبب خصائصها المثيرة للاهتمام مثل المعان الضوئي [5-7]، والكهرباء المتولد نتيجة تطبيق الضغوط [8,9]، والمقاومة المغناطيسية. هذه الخصائص الفريدة لمركبات ABF_3 تجعلها مواد مناسبة للاستخدام في التطبيقات البصرية والعدسات وتقاطعات الأنفاق المغناطيسية والتطبيقات الطبية [10,11].

نظراً للأهمية البالغة التي اكتسبتها مركبات الفلوريد بيروفيسكيت باشرت عديد المجموعات البحثية النظرية والتجريبية أعمال البحث عن مركبات البروفيسكيت ذات البنيات المختلفة وهذا بغية استكشاف خواصها ومن ثم اختيار المجال الأنسب لاستخدامها. من بين أهم الطرق النظرية التي لاقت انتشاراً واسعاً في دراسة مركبات البيروفيسكيت هي تلك التي تجمع بين النظريات الكوانتية والحساب عن طريق المحاكاة باستعمال الكمبيوتر ويرجع هذا الأمر لكون طرق المحاكاة أقل تكلفة من الناحية المادية وكذا من الناحية الزمنية كما انها تسمح بتجريب تأثير عديد العوامل وضبط المؤثرات الخارجية، إضافة الى ان طرق المحاكاة تسمح بتحديث المفاهيم والعلاقات الحسابية حيث تطرأ عليها تحسينات بغية محاولة تقريب النتائج النظرية من النتائج التجريبية الى أكبر حد ممكن.

العمل الذي قمنا بإنجازه في هاته المذكرة عبارة عن حساب باستعمال طرق الحساب الاولي للخواص البنيوية والالكترونية والضوئية للمركبين $AgMgF_3$ و $KMgF_3$ وهذا لهدف استخراج خواص هذين المركبين من اجل تحديد المجال الأنسب لاستخدامها وكذا فهم سبب امتلاك هذين المركبين لهاته الخواص ومن خلال مقارنة النتائج التي حصلنا عليها للمركبين يمكننا أن ندرك تأثير طبيعة الذرة « A » في مركب الفلوريد بيروفيسكيت « $AMgF_3$ » على خواصه.

لتحقيق هذا العمل ركزنا على فصلين رئيسيين حيث تناولنا في الفصل الأول دراسة نظرية بشكل عام لأي نظام بلوري معتمدين على قوانين وأسس ميكانيك الكم في دراسة الشبكات البلورية المنتظمة والمختصرة في معادلة شرودينغر الموجية المستقلة عن الزمن والتي تصف نظام مكون من عدد كبير من الالكترونات والأنوية في حالة حركة وتفاعل فيما بينها ، بعد ذلك سلطنا الضوء على أهم التقريبات التي تم اعتمادها في تبسيط حل معادلة شرودينغر كتقريب بورن- أوبنهايمر وتقريب هارترى و تقريب هارتي-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 الفصل الثاني قمنا بتطبيق ما تم تناوله في الفصل الأول وهذا باستعمال برنامج wien2k حيث قمنا بحساب بواسطة كلا التقريبين LDA و GGA الخواص البنيوية وحددنا خلالها بعض الخواص البنيوية للمركبين $AgMgF_3$ و $KMgF_3$ كثوابت الخلية، معامل الانضغاطية وطاقة التماسك ، ثم قمنا بدراسة السلوك الالكتروني لكلا المركبين حيث حددنا قيمة الفجوة الطاقوية لكل منهما وكذا المدارات الالكترونية المساهمة في كل عصابة طاقوية من خلال دراسة منحنيات كثافة الحالة، إضافة الى تحديد نوع الروابط بين الذرات بالاعتماد على منحنيات توزيع كثافة الشحنة في المنطقة البينية أما فيما يخص الخواص الضوئية فقد قمنا بدراسة كل من معامل الامتصاص ومعامل الانعكاس ، معاملي الخمود والانكسار ومعامل الضياع الطاقوي لكل مركب مع مقارنة كل النتائج المتحصل عليه مع ما تم الحصول عليه في الأبحاث العلمية الأخرى وفي الأخير نقدم خلاصة عامة لمختلف النتائج المتحصل عليها.

المراجع :

- [1] L. Hong, H. Yao, Z. Wu, Y. Cui, T. Zhang, Y. Xu, R. Yu, Q. Liao, B. Gao, K. Xian, Eco-compatible solvent-processed organic photovoltaic cells with over 16% efficiency, *Adv. Mater.* 31 (2019) 1903441.
- [2] J. Gong, C. Li, M.R. Wasielewski, Advances in solar energy conversion, *Chem. Soc. Rev.* 48 (2019) 1862–1864.
- [3] J.J. Yoo, S. Wieghold, M.C. Sponseller, M.R. Chua, S.N. Bertram, N.T.P. Hartono, J.S. Tresback, E.C. Hansen, J.-P. Correa-Baena, V. Bulović, An interface stabilized perovskite solar cell with high stabilized efficiency and low voltage loss, *Energy Environ. Sci.* 12 (2019) 2192–2199.
- [4] J.W. Anthony, R.A. Bideaux, K.W. Bladh, M.C. Nichols, *Handbook of Mineralogy, Vol. 2 (Silica, silicates)*, Mineralogical Society of America, Chantilly, VA 20151-1110, USA, 2011.
- [5] F. Zhang, Y. Mao, T.-J. Park, S.S. Wong, Green Synthesis and Property Characterization of Single-Crystalline Perovskite Fluoride Nanorods, *Adv. Funct. Mater.* 18 (2008) 103–112.
- [6] H.B. Bebb, E.W. Williams, Photoluminescence I: theory, in: *Semicond. Semimet.*, Elsevier, 1972: pp. 181–320.
- [7] A. Mooradian, Photoluminescence of metals, *Phys. Rev. Lett.* 22 (1969) 185.
- [8] G. Gautschi, Piezoelectric sensors, in: *Piezoelectric Sensorics*, Springer, 2002: pp. 73–91.
- [9] J.F. Tressler, S. Alkoy, R.E. Newnham, Piezoelectric sensors and sensor materials, *J. Electroceramics.* 2 (1998) 257–272.
- [10] G.D. Brusko, J.P.G. Kolcun, M.Y. Wang, Novel Photoconductive Material Demonstrates Potential for Dose Reduction in X-Ray Imaging, *Neurosurgery.* 82 (2018) N22–N23.
- [11] J.-G. Cheng, J.-S. Zhou, J.B. Goodenough, Lattice effects on ferromagnetism in perovskite ruthenates, *Proc. Natl. Acad. Sci.* 110 (2013) 13312–13315.

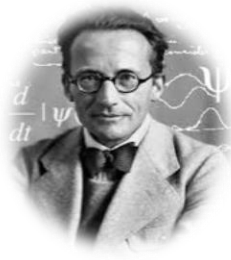
الفصل الأول

الفصل الأول:

الدراسة النظرية لنظام بلوري متعدد الذرات

- 1- معادلة شرودينغر: 5
- 2- تقريب بورن-اوبنهايمر..... 6
- 3- تقريب هارترى 7
- 4- تقريب هارترى-فوك..... 8
- 1-5 صياغة نظرية دالية الكثافة..... 10
- 2-5 حلول معادلة كوهن - شام..... 13
- 6-التقريبات المستعملة في تقدير كمون التبادل-الارتباط..... 15
- 1-6 تقريب كثافة الموضع « LDA »..... 15
- 2-6 تقريب الكثافة الموضعية المرتبطة بالسبين « LSDA »..... 15
- 3-6 تقريب التدرج المعمم « GGA »..... 16
- 7- طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW..... 17
- 1-7 طريقة الأمواج المستوية APW..... 17
- 2-7 طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا للكمون الكامل FP-LAPW..... 18
- 8- برنامج wien2k..... 19
- 9- المراجع..... 22

1- معادلة شرودينغر:



في عام 1926 قدم العالم شرودينغر [1] وصفا رياضيا معتمدا على أسس ميكانيك الكم لحركة مجموعة من الإلكترونات والذرات ، في شكل معادلة موجية تصف كيفية تتغير الحالة الكمية لنظام عند كل لحظة زمنية [2-4].

$$H\Psi(\vec{R}_1, \vec{r}_i) = E\Psi(\vec{R}_1, \vec{r}_i)$$

حيث يمثل H هاميلتوني النظام المكون من N جسيم

Ψ الدالة الموجية تتعلق بكل إحداثيات الجسيمات.

E القيم الذاتية الموافقة.

تكتب عبارة مؤثر الهاملتوني الكلي للنظام H بالعلاقة التالية :

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

حيث:

$$T_e = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} = \sum -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_i^2)$$

الطاقة الحركية للإلكترونات.

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

الطاقة الحركية للأيونات.

$$V_{ee} = \sum_{i,j \neq i} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{e^2}{|\vec{r}_\alpha - \vec{r}_j|} \right)$$

طاقة تفاعل إلكترون - إلكترون.

$$V_{eN} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} -\frac{e^2 Z e}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|}$$

طاقة تفاعل إلكترون - نواة.

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

طاقة تفاعل نواة - نواة.

حيث i, j عبارة عن مؤشرات خاصة بالإلكترونات، و α و β معاملات خاصة بالأنوية، m_j كتل الإلكترونات و M_α كتل الأنوية.

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

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

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

عملياً، تعد معادلة شرودينغر صعبة الحل ولا يمكن الحصول على حل دقيق لها خاصة في الأنظمة التي تحتوي على عدد كبير من الإلكترونات والأنوية في حالة حركة وتفاعل فيما بينها، لذا فمن الضروري إجراء تبسيطات وتقريبات من أجل الحصول على حل تقريبي يكون أقرب ما يمكن إلى الحل الحقيقي. من بين أهم التقريبات ولتبسيطات التي أجريت على معادلة شرودينغر نذكر:

2- تقريب بورن-اوبنهايمر



من أجل تبسيط حل معادلة شرودينغر، قام العالمان ماكس بورن و روبرت اوبنهايمر في عام 1927 بإهمال الجانب الاهتزازي للأنوية واعتبارها ساكنة حول وضع توازنها لكون كتلة الأنوية كبيرة جداً مقارنة بكتلة الإلكترونات كما $\frac{m_e}{m_n} = \frac{1}{1836}$ [5] كما سرعة الإلكترونات أكبر من سرعة النواة وكنيجة لهذا التقريب يمكن إهمال الطاقة الحركية للأنوية (T_N) ويؤخذ حد التفاعل الأنوية فيما بينها (V_{NN}) كثابت ($T_N = 0, V_{NN} = cte$) [2-4].



من نتائج تطبيق تقريب بورن-اوبنهايمر على معادلة شرودينغر نذكر :

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

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

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

ب- يمكن فصل حركة الإلكترونات عن حركة الأنوية وبالتالي تكتب معادلة شرودينغر بعد تطبيق تبسيط بورن

أوبنهايمر على الشكل:

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

بالرغم من تطبيق تبسيط بورن- أوبنهايمر لمعادلة شرودينغر إلا أن المعادلة بقيت صعبة الحل ولا يمكن حلها بالطرق الرياضية المعروفة لكون التفاعل إلكترون - إلكترون معقدة جدا لذلك لجأنا لاستخدام تقريبات أخرى.

3- تقريب هارترى



يعد تقريب هارترى الذي قدمه سنة 1928 [6-8] من أبسط التقريبات المستعملة في دراسة البنية الإلكترونية للذرات حيث اعتمد على تقريب الجسيمات المستقلة « independent particle approximation » [9] أي أن كل الإلكترونات متماثلة وكل إلكترون يتحرك بشكل مستقل داخل حقل متوسط نشأ من تأثير الأنوية والإلكترونات الأخرى ودون تفاعل مع الجسيمات الأخرى حيث لم يأخذ بعين الاعتبار سبين الإلكترون ولمبدأ الاستثناء لباولي [3,4]. تمكن هارترى باستعمل هذا التقريب من تحويل دراسة عدد كبير من الإلكترونات إلى دراسة مختصرة لإلكترون واحد حيث عبر عن الهاميلتوني الكلي للإلكترونات بمجموع الهاميلتوني الخاص بكل إلكترون بينما الدالة الموجية الكلية للنظام الإلكتروني بجداء الدوال الموجية الفردية لكل إلكترون كما أن الطاقة الكلية للنظام الإلكتروني يعبر عنها بمجموع الطاقات الفردية للإلكترونات [3,4]. يمكن تلخيص ما جاء في تقريب هارترى بالمعادلات التالية:

$$H = \sum_i h_i$$

حيث h_i هو الهاميلتوني الخاص بالإلكترون i $h_i = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i - \sum_l \frac{Z_l e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_l|} + \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$ ، في حين الدالة الموجية للنظام الإلكتروني وكذا الطاقة الكلية للنظام فتعطى بالعبارات التالية:

$$\Psi_e = \prod_i \psi_i$$

$$E_e = \sum_i \epsilon_i$$

في تقريب هارترى تم معالجة التفاعلات بين الإلكترونات على أساس شحنات متماثلة دون سبين 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' وهذا ما جعل من هذا التقريب غير دقيق من الناحية العلمية ومن الناحية المتحصل عليها وهو الأمر الذي دفع بنا إلى استعمال تقريب آخر وهو تقريب هارترى - فوك [3,4].

4- تقريب هارترى-فوك



في سنة 1930 تمكن فوك [10] من إدخال فكرة الضد-تناظر في دوال الموجة للإلكترون أين تمكن من معالجة حد التبادل الذي وسبق وأن أهمله هارترى وبالتالي فالتفاعل بين الإلكترونات أصبح حدين اثنين الأول يتعلق بحد تفاعل الكولومبي بين الشحن السالبة للإلكترونات [3,4] بينما الحد الثاني يخص حد التبادل حيث أصبحت الدوال ضد تناظرية حيث تعطى عبارة الدالة الضد تناظرية بالعلاقة :

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_i, \vec{r}_j, \dots, \vec{r}_N) = -\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \vec{r}_3, \dots, \vec{r}_j, \vec{r}_i, \dots, \vec{r}_N)$$

وبالتالي فقد قام فوك بإدخال عنصر السبين في معالجته للتفاعلات بين الإلكترونات واستبدل دالة الموجة للنظام الإلكتروني بمحدد سلانتر [11] المعطى بالعلاقة التالية:



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

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

لحل معادلة شرودينغر باستعمال دوال الموجة لهارترى-فوك نطبق مبدأ ريتز للحصول على حالة الاستقرار للنظام ومن ثم الحصول على خواص النظام الإلكتروني حيث ينص مبدأ Ritz المتغاير على وجود تكافؤ بين حل معادلة شرودنغر أعلاه وتقليل دالية الطاقة. ويمكن لنا أن نغير عن مبدأ ريتز بالعلاقة [12] :

$$E[\Phi] = \frac{\langle \Phi | \hat{H} | \Phi \rangle}{\langle \Phi | \Phi \rangle}$$

يمكننا اعتبار تقريب Hartree-Fock كطريقة تغايرية تقريبية حيث أنها تطبق فقط على مجموعة فرعية من فضاء هيلبرت لمحددات سلانتر ولسوء الحظ ، فإن مجموع اثنين من محدندات Slater لا يكون عادةً محددًا لـ Slater [4] .

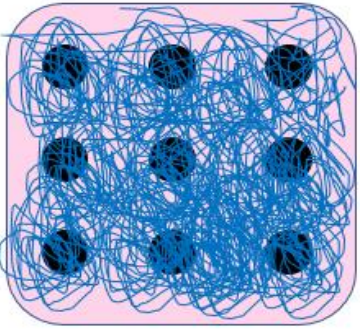
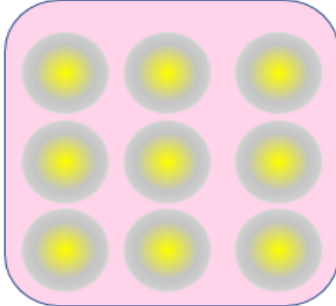
على الرغم من أن تقريب هارترى فوك تناول عالج مشكل التبادل ألا انه ظل عاجزا عن حل مشكل الارتباطلذا وجب علينا مرة أخرى البحث عن تقريب افضل.

5- نظرية الدالة الوظيفية للكثافة

هذه النظرية تركز على فكرة أساسية وهي إعادة كتابة الهاميلتوني للإلكترون بدلالة الكثافة الإلكترونية بدل استعمال الدوال الموجية، وقد لاقت هذه النظرية تطورا كبيرا واستحسانا من طرف الباحثين، وفيما يلي جدول انجزه الباحث "ساعد السعود صابر" في أطروحة الدكتوراه ذات العنوان « Les composés à base de manganèse: investigation théorique

« des propriétés structurales électroniques et magnétiques » قدم فيها شرحا ومقارنة بين طريقة هارترى - فوك وبين نظرية الدالة الوظيفية للكثافة ومميزات كل طريقة [3].

الجدول (1.I): مقارنة بين تقريب هارترى فوك ونظرية الدالة الوظيفية للكثافة [3].

تقريب هارترى - فوك	نظرية الدالة الوظيفية للكثافة
<p>✓ من ناحية المبدأ: حل معادلة شرودنغر من خلال اعتبار وظائف الموجة كمتغير أساسي</p> <div style="text-align: center;"> $\Psi(\mathbf{r})$  </div>	<p>✓ من ناحية المبدأ: حل معادلة شرودنغر من خلال اعتبار كثافة الإلكترون متغيرًا أساسيًا</p> <div style="text-align: center;"> $E[\rho(\mathbf{r})]$  </div>
<p>✓ يعتمد على تقريب الجسيمات المستقلة وترتكز على نظرية الحقل المتوسط الذي تولده من تأثير الجسيمات الأخرى.</p> <p>✓ تحسب الحالة الأساسية للنظام انطلاقا من حساب الدوال والطاقات الذاتية الموافقة لها.</p> <p>✓ تعالج الطاقة الحركية والكامنة للنظام بعدد كبير من المتغيرات ما يصعب حلها.</p> <p>✓ الدوال التي هي عبارة عن حلول لمعادلة شرودنغر هي حلول رياضية لا تحمل أي معنى فيزيائي.</p> <p>✓ لا تعالج تفاعل الترابط بين الإلكترونات.</p>	<p>✓ تركز على نظريتي هوهنبرغ - شام وينتقل من معادلة شرودنغر إلى معادلات كوهن شام لإيجاد الحل.</p> <p>✓ تستخدم كثافة الإلكترون كمتغير حيث أن لكثافة الإلكترون التي لها معنى فيزيائي.</p> <p>✓ تعالج طاقات لحركية والتفاعلات للنظام المدروس أقل عدد ممكن من المتغيرات مما يجعل المعادلة أبسط وأسرع مقارنة بالطرق الأخرى.</p> <p>✓ تمكن من معالجة حدي الارتباط والتبادل.</p>
<p><u>خلاصة:</u> يمكن النظر إلى النظرية الوظيفية للكثافة على أنها إعادة صياغة لمشكلة N جسيم باستخدام ميكانيكا الكم من خلال التعبير عن الطاقة كدالة لكثافة الإلكترون. تلعب كثافة الإلكترون في طريقة DFT نفس الدور الذي تلعبه وظيفة الموجة Ψ في طريقة هارترى-فوك للنظام من خلال اعتبار الكثافة متغيرًا أساسيًا [3]</p>	



كان أول ظهور لنظرية الدالة الوظيفية للكثافة لسنة 1927 في اعمال كل من توماس وفيرمي [13,14] حيث اوجدا فكرة التعبير عن الطاقة الكلية لنظام إلكتروني كدالة للكثافة الإلكترونية باعتبار جملة الإلكترونات كغاز إلكتروني متجانس ومنتظم. الفكرة التي قام بها العالمان توماس وفيرمي تجسدت بتجزئة مستمرة لمنطقة بريلوين (دون الاخذ بعين الاعتبار الارتباطات بين الإلكترونات) الي غاية الوصول إلى أجزاء تكون فيها كثافة الإلكترونية ثابتة في كل جزء منها. تعطى عبارتي كثافة الغاز الإلكتروني المتجانس وكذا طاقته



الحركية على التوالي بالصيغتين:

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

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

بعد ذلك ، بدأت هاته النظرية في التطور شيئاً فشيئاً على بمساهمة العديد من العلماء بأعمالهم النظرية من بينهم ديراك

[15]،[16]،[17]، هوهنبورغ وكوهن [17].

1-5 صياغة نظرية دالية الكثافة

أساس نظرية دالية الكثافة هو كتابة الطاقة الكلية لنظام يحتوي على عدة إلكترونات متفاعلة كالدالة للكثافة الإلكترونية،

أي حساب طاقة النظام بالاعتماد على كثافة الإلكترون بدلاً من دالة موجته حيث تعطى عبارة الكثافة الإلكترونية بالصيغة:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\Psi_i(\vec{r})|^2$$

تم بناء نظرية دالية الكثافة في ركيزتين أساسيتين:

1- الركيزة الأولى: نظريات هوهنبورغ – كوهن



النظرية الأولى: الطاقة الكلية لنظام إلكتروني موجودة داخل كمون

خارجي $V(\vec{r})$ (ناتج عن تأثير أنوية الذرات) هي دالة للكثافة الإلكترونية

ويمكن 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 [3,18] حيث تعطى بالعلاقة:

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

بالنسبة للكومون الخارجي المتولد بفعل تأثير الأنوية فيعطى بالعلاقة :

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

النظرية الثانية:

تنص على أنه للحصول على الطاقة الكلية للحالة الأساسية للنظام الإلكتروني يكفي أن نجد 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 نطبق مبدأ التغيرات [19] الذي يعبر عن تفاضل الطاقة الكلية بدلالة الكثافة الإلكترونية والمعطاة بالعلاقة الرياضية

$$\frac{dE[\rho(r)]}{d\rho(r)} = 0$$

كما يمكن التعبير عليه بدلالة كل من الدالة الشاملة $F[\rho(\vec{r})]$ والكومون الخارجي $V(r)$ [3]:

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

2- الركيزة الثانية: معادلات كوهن - شام



في سنة 1965 تمكن كل من العالمين كوهن وشام [20] من

تقديم فكرة جديدة لمعالجة نظام إلكتروني للإلكترونات التي في حالة حركة وتفاعل فيما بينهم صعب الحل رياضياً لأن وصف كل من الطاقة الحركية والتفاعلات إلكترون-إلكترون بدلالة الكثافة الإلكترونية ليس بالأمر السهل. الفكرة التي تبناها كوهن - شام تمثلت في فرض نظام



إلكتروني خيالي يشبه النظام الحقيقي المدروس حيث كل إلكترون في النظام الخيالي غير مرتبط

وغير متفاعل مع غيره من الإلكترونات بل يتأثر فقط بكمون فعال (كمون كوهن- شام) الذي يضم الكمون الخارجي الناتج عن تأثير الأنوية إضافة إلى الكمون الناتج عن تأثير بقية الإلكترونات على هذا الإلكترون [3].

يتميز النظام الخيالي الذي اقترحه كوهن-شام بمايلي:

1- مدارات كوهن وشام التي هي دوال موجية فضائية لإلكترون واحد هي حلول لمعادلة شرودينغر في هذا الفضاء الفراغي [3].

2- النظام الإلكتروني الخيالي له نفس الكثافة الإلكترونية للنظام الحقيقي.

3- الطاقة الحركية للنظام الخيالي هي الطاقة الحركية للإلكترونات من دون تأثير الترابط وهي موجبة بينما الطاقة الحركية في النظام الحقيقي « T_R » هي مجموع الطاقة الحركية للنظام الخيالي « T_f » وحد إضافي يعبر عن تأثير الارتباط « T_c » على الطاقة الحركية للإلكترون [3] أي :

$$T_R = T_f + T_c$$

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

4- التفاعل V_{ee} بين الإلكترونات في النظام الحقيقي يكتب بالعلاقة التالية [3]:

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

حيث تمثل الحدود

U_H : تفاعل التنافر الكولومبي بين الإلكترونات ذات الشحنة السالبة او ما يسمى (كمون هارثري)

U_x : تفاعل التبادل بين الإلكترونات التي لها نفس السبين.

U_c : تفاعل الارتباط بين الإلكترونات.

بعد تطبيق أفكار كل من كوهن-شام سنحصل في الأخيرة على معادلة سميت باسمها وتكتب كالتالي [3]:

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

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

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

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)

$$V_{NE}[\rho] = - \int \sum_{I,i} \frac{Z_I \rho(\vec{r})}{|\vec{R}_I^0 - \vec{r}|} dr$$

• $U_H[\rho]$ تفاعل هارترلي (تفاعل كولومبي بين الاكترونات)

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

• $E_{xc}[\rho]$ طاقة التبادل-الارتباط وهي عبارة عن مجموع حدي الارتباط والتبادل وليس لهاته الطاقة عبارة رياضية دقيقة انما يتم تقديرها عن طريق تقريبات

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

2-5 حلول معادلة كوهن - شام

حل معادلة كوهن -شام يعتمد على خطوتين أساسيتين هما:

- 1- الخطوة الأولى: إيجاد وتحديد جميع حدود الكمون الفعال لكوهن - شام $V_{KS}(\vec{r})$ أي بالأحرى تحديد كمون التبادل-الارتباط $E_{xc}[\rho]$ حيث ان هذا الحد ليس له صيغة رياضية انما يتم تقديره عن طريق تقريبات سنتناولها لاحقا.
- 2- الخطوة الثانية: إيجاد الدوال الموجية (مدارات كوهن شام) التي هي حلول لمعادلة كوهن شام والتي تعطى بالعلاقة [3]:

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

حيث C_{ij} تمثل معاملات النشر لدالة الموجة و φ_j هي دوال موجية.

بعد اجراء عدة تبسيطات وبالتعويض في عادلة كوهن-شام نحصل على :

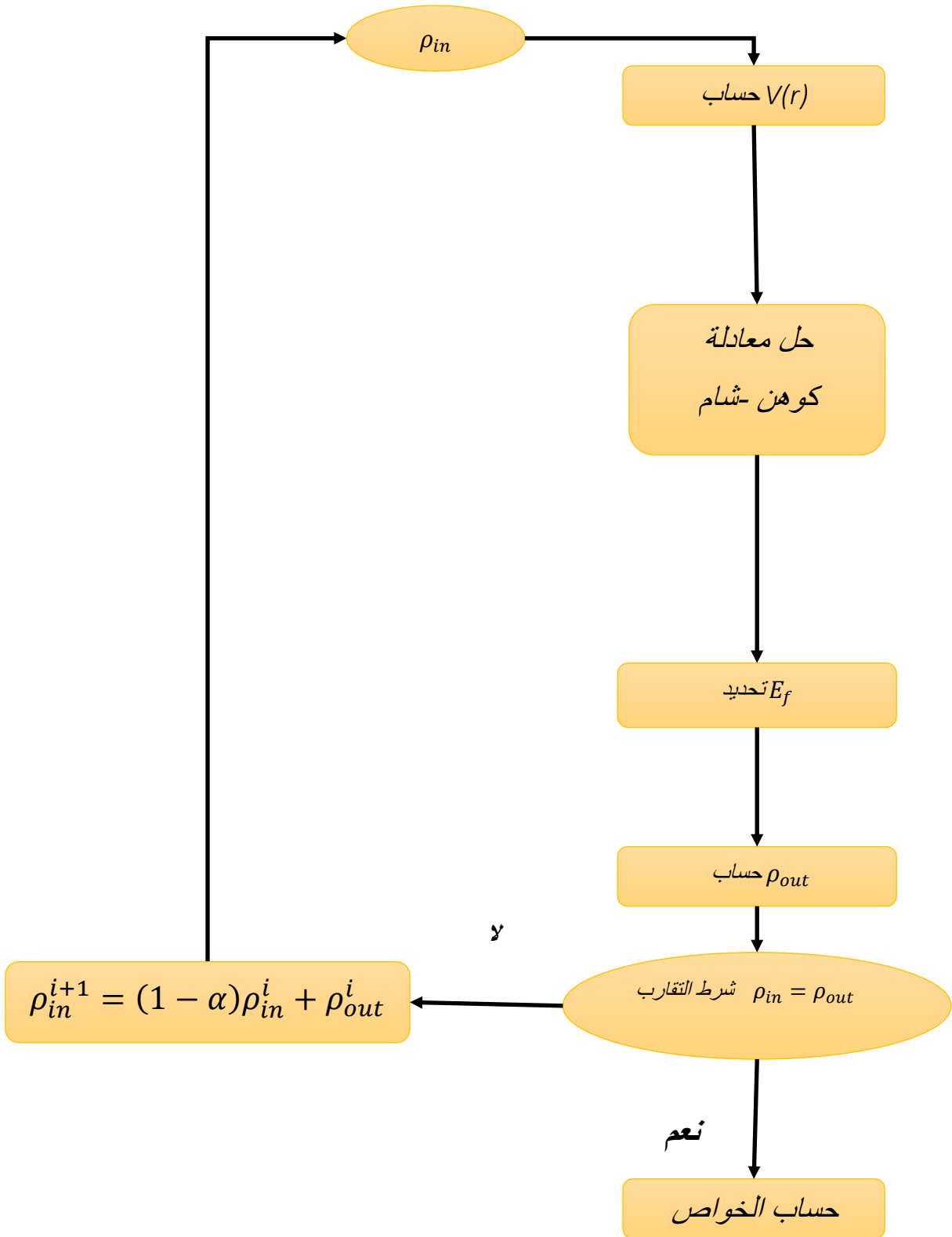
$$\sum_j C_{ij} H_{KS} |\varphi_j\rangle = \sum_j C_{ij} \varepsilon_{KS} |\varphi_j\rangle$$

$$\langle \varphi_k | \sum_j C_{ij} H_{KS} |\varphi_j\rangle = \langle \varphi_k | \sum_j C_{ij} \varepsilon_{KS} |\varphi_j\rangle$$

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

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

يتم حل معادلة كوهن شام وفقا لحلقة تكرارية موضحة في الشكل (1.I) ، حيث يتم بدأ العملية باستعمال كثافة ابتدائية ρ_{in} للتكرار الأول حيث تستعمل لحل معادلة كوهن-شام وبعدها يتم حساب الكثافة الجديدة ρ_{out} ثم يجرى اختبار لشرط التقارب فإذا تحقق الشرط يتوقف الحساب ونمر إلى حساب خواص المركب أما إذا لم يتحقق شرط التقارب فسنكرر الحلقة مرة أخرى بعد مزج كثافتي الإلكترونيين لمرحلتين متمماليين ρ_{in} و ρ_{out} .



الشكل (1.1): المخطط الحسابي المعتمد في نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT) لحل معادلة كوهن شام.

6- التقريبات المستعملة في تقدير كمون التبادل-الارتباط

نظرا لأن كمون الارتباط والتبادل بين الإلكترونات لا يملك عبارة تحليلية فقد تم اللجوء إلى عدة تصورات من أجل الحصول على قيم تقريبية لهذا الكمون حيث أن دقة النتائج المتحصل عليها تتعلق بشكل رئيسي بدقة تقدير هذا الكمون والتي من بينها [3]:

1-6 تقريب كثافة الموضع « LDA »

هذا النموذج اقترح لأول مرة من طرف كوهن وشام سنة 1964 [21] حيث يقارب النظام الإلكتروني الغير متجانس إلى نظام إلكتروني موضعي متجانس وهذا بعد تقسيم منطقة بريلوين إلى مناطق صغيرة، وتعطى عبارة طاقة التبادل-الارتباط بالعلاقة :

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

وكمون التبادل-الارتباط بالعلاقة:

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

2-6 تقريب الكثافة الموضعية المرتبطة بالسبين « LSDA »

يستعمل هذا التقريب في حالة الأنظمة المغناطيسية [22] حيث تكون الكثافة الإلكترونية الكلية هي مجموع كثافتي الإلكترونيتين في كلا حالي السبين إلى الأعلى وإلى الأسفل $\rho(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r})$ ويتم حل معادلة كوهن شام وفقا لكل حالة سبين كمايلي [3]:

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

بينما تعطى عبارة الكمون الفعال تعطى عبارته كمايلي [3]:

$$\left\{ \begin{array}{l} V_{\text{eff}}^{\uparrow}(\vec{r}) = V_{\text{ext}} + V_{\text{xc}}^{\uparrow} = V_{\text{ext}} + \frac{d\varepsilon_{\text{XC}}^{\text{LSDA}}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]}{d\rho_{\uparrow}(\vec{r})} \quad \text{حالة السبين إلى الأعلى} \\ V_{\text{eff}}^{\downarrow}(\vec{r}) = V_{\text{ext}} + V_{\text{xc}}^{\downarrow} = V_{\text{ext}} + \frac{d\varepsilon_{\text{XC}}^{\text{LSDA}}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]}{d\rho_{\downarrow}(\vec{r})} \quad \text{حالة السبين إلى الأسفل} \end{array} \right.$$

3-6 تقريب التدرج المعمم « GGA »

التقريب السابق اعتبر ان الكثافة الإلكترونية موزعة بانتظام وهو ما جعل كثافتها متجانسة لكن هذا التقريب اعطى في عديد المرات نتائج بعيدة نوعا ما عن النتائج التجريبية لذا تم إيجاد تقريب جديد حيث اعتبرت الكثافة الإلكترونية الموضعية غير متجانسة وانما تختلف من موضع إلى اخر حيث تم تعديل الفكرة السابقة واعتبار الطاقة الكلية للنظام الإلكتروني تتعلق بالكثافة الإلكترونية وبالتدرج أيضا حيث تكتب بالعلاقة :

$$E_{\text{XC}}^{\text{GGA}}[\rho(\vec{r})] = \int d^3\vec{r} \rho(\vec{r}) \varepsilon_{\text{XC}}[\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})]$$

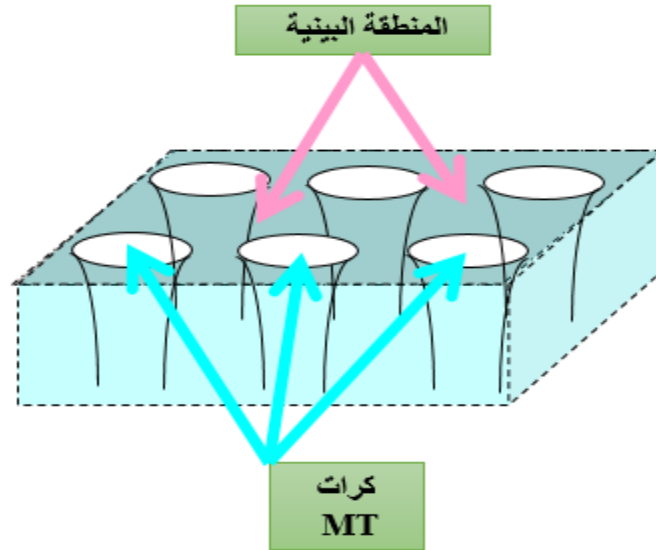
للتقريب المعمم GGA نسخ وصياغات تم ذكره في المقالات والمراجع [18,23–28]، كما توجد أيضا عدة تقريبات لكمون الارتباط -التبادل نذكر من بينها تقريب [29] Engel et Vosko ، تقريب [30] Becke et Johnson (BJ) ، تقريب [31] Blaha المعدل لتقريب Becke et Johnson ، تقريب [17] Slater ، تقريب [32] Ceperley et Alder ، تقريب [33] Perdew et Zunger وتقريب [34] Hedin et Lunqvist.

7- طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW

بعد حل مشكلة كمون الارتباط التبادل، صار من الضروري البحث عن دوال موجية كحلول تحقق معادلة كوهن – شام. بعد بحث مطول بدأت تظهر بعض الطرق والتي من بينها طريقة الموجة المستوية (OPW) التي اقترحتها نظرية Herring في سنة 1940 [35] ، طريقة LMTO [36] وطريقة FP-LAPW (الموجات المستوية المتزايدة خطيا) حيث تعتمد هاته الطرق على نوعية الكمون الفعال المستعمل.

1-7 طريقة الأمواج المستوية APW

هاته الطريقة كانت على يد العالم سلاتر [11] حيث قسم الفضاء البلوري إلى قسمين معتمدا على تقريب Muffin-Tin [37] إلى منطقتين (لاحظ الشكل 2.II) ممثلا الذرات بكرات غير متداخلة فيما بينها أنصاف أقطارها R_0 يتواجد داخلها الإلكترونات القلبية والتي يكون ارتباط الإلكترونات بنواة ذرتها قويا وبين هاته الكرات منطقة بينية تضم الإلكترونات الحرة البعيدة عن انوية ذراتها.



الشكل (2. I) : تقسيم الفضاء البلوري حسب تقريب Muffin-Tin

على حسب تقريب سلاتر يكون الكمون داخل الكرات متناظر بشكل كروي بينما يكون الكمون في المنطقة البينية ثابتاً ويعطى بالعلاقة التالية

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

على هذا الأساس تكون الدوال الموجية في المنطقتين مختلفتين، فتكون عبارة عن أمواج مستوية داخل المنطقة البينية في حين تكون الدوال داخل كرات على شكل 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 [38]

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

2-7 طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً للكومون الكامل FP-LAPW

بسبب البطيء الكبير في طريقة الأمواج المستوية قام اندرسون [39] بإدخال تغييرات تعديلية على طريقة سلاتر، حيث قام بكتابة الدوال الشعاعية $U_l(r)$ باستعمال تحليل تايلور متحصلاً على العلاقة التالية

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

وبالتالي أصبح الكومون داخل وخارج كرات Muffin-Tin يكتب على الشكل التالي :

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

في حين تكتب الدوال الموجية في داخل الكرات بدلالة الدوال الشعاعية ومشتقاتها. حيث تكتب الدوال الموجية كمايلي [40,41]

: [41]

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

حيث تمثل المعاملات

\vec{K} الشعاع الموجي

\vec{G} شعاع الشبكة العكسية

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

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

8- برنامج wien2k

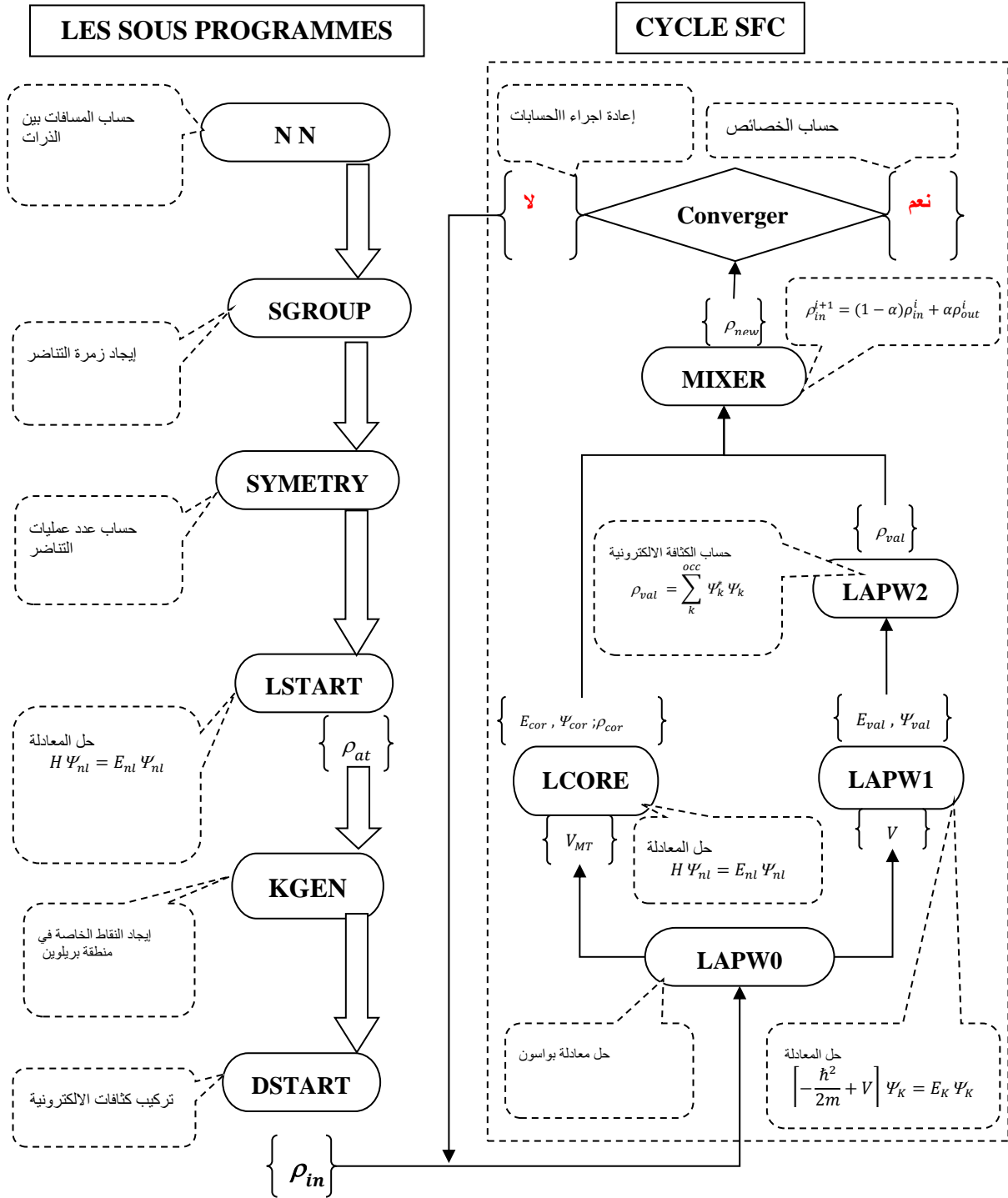
يعد برنامج wien2k من أشهر البرامج المستعملة في محاكاة خواص المواد الصلبة وهو برنامج كمبيوتر يضم برمجيات صغيرة كتبت بلغة فورتران Fortran ، تم خلال هذا البرنامج ترجمة كل المعادلات التي هي أساس نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) التي تعتمد طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً للكومون الكامل FP-LAPW كطريقة لحساب إلى خوارزميات من أجل دراسة خواص المركبات [3].

تم تطوير برنامج WIEN2k في معهد كيمياء المواد في الجامعة التقنية في فيينا من طرف فريق أبحاث يقوده Blaha [42] رفقة عدد من الباحثين وقد خضع هذا البرنامج للعديد من التحديثات أهمها WIEN93 و WIEN95 و WIEN97 و WIEN2K.

يوضح الرسم البياني في الشكل 2.II أهم البرمجيات الفرعية ووظيفتها في برامج Wien2k المختلفة والتي يمكن تلخيصها كمايلي [3]:

• NN: يقوم هذا البرنامج الفرعي بحساب المسافات بين الذرات المتجاورة مما يساعد على تحديد قيمة نصف قطر الكرة الذرية المناسبة كما انه يتحقق من عدم وجود تداخل بين الذرات.

- SGROUP: يحدد زمرة المجموعة الفضائية التي ينتمي إليها المركب.
- SYMMETRY: هو برنامج يحسب عدد عمليات التناظر لمجموعة الفضاء الخاصة بالمركب.
- LSTART: ينتج 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: ينتج كثافة أولية لدورة SCF عن طريق تركيب الكثافات الذرية المتحصل عليها من برنامج LSTART.



الشكل (3.1) : مخطط للبرمجيات الموجودة في برنامج wien2k [3]

9- 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, 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>.
- [4] 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>.
- [5] M. Born, R. Oppenheimer, Zur Quantentheorie der Molekeln, Ann. Phys. 389 (1927) 457–484. <https://doi.org/10.1002/andp.19273892002>.
- [6] 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).
- [7] 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.
- [8] 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.
- [9] 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).
- [10] V. Fock, „Selfconsistent field “mit Austausch für Natrium, Z. Für Phys. 62 (1930) 795–805.
- [11] J.C. Slater, Damped Electron Waves in Crystals, Phys. Rev. 51 (1937) 840–846. <https://doi.org/10.1103/physrev.51.840>.
- [12] J.C. Slater, The Theory of Complex Spectra, Phys. Rev. 34 (1929) 1293–1322. <https://doi.org/10.1103/physrev.34.1293>.

- [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] P.A.M. Dirac, Note on Exchange Phenomena in the Thomas Atom, *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* 26 (1930) 376–385. <https://doi.org/10.1017/S0305004100016108>.
- [16] J.C. Slater, A Simplification of the Hartree-Fock Method, *Phys. Rev.* 81 (1951) 385–390. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.81.385>.
- [17] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864–B871. <https://doi.org/10.1103/physrev.136.b864>.
- [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] 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>.
- [22] P.M. Marcus, Variational methods in the computation of energy bands, *Int. J. Quantum Chem.* 1 (1967) 567–588. <https://doi.org/10.1002/qua.560010659>.
- [23] W. Kohn, Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals, *Rev. Mod. Phys.* 71 (1999) 1253–1266. <https://doi.org/10.1103/revmodphys.71.1253>.
- [24] 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>.
- [25] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple [Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996)], *Phys Rev Lett.* 78 (1997) 1396–1396.
- [26] B. Hammer, L.B. Hansen, J.K. Nørskov, Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals, *Phys. Rev. B.* 59 (1999) 7413.

- [27] Z. Wu, R.E. Cohen, More accurate generalized gradient approximation for solids, *Phys. Rev. B.* 73 (2006) 235116.
- [28] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces, *Phys. Rev. Lett.* 100 (2008) 136406.
- [29] E. Engel, S.H. Vosko, Exact exchange-only potentials and the virial relation as microscopic criteria for generalized gradient approximations, *Phys. Rev. B.* 47 (1993) 13164–13174. <https://doi.org/10.1103/physrevb.47.13164>.
- [30] A.D. Becke, E.R. Johnson, A simple effective potential for exchange, *J. Chem. Phys.* 124 (2006) 221101. <https://doi.org/10.1063/1.2213970>.
- [31] Fabien Tran and Peter Blaha and Karlheinz Schwarz, Band gap calculations with Becke–Johnson exchange potential, *J. Phys. Condens. Matter.* 19 (2007) 196208.
- [32] D.M. Ceperley, B.J. Alder, Ground State of the Electron Gas by a Stochastic Method, *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980) 566–569. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.45.566>.
- [33] J.P. Perdew, A. Zunger, Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems, *Phys. Rev. B.* 23 (1981) 5048–5079. <https://doi.org/10.1103/physrevb.23.5048>.
- [34] L. Hedin, B.I. Lundqvist, Explicit local exchange-correlation potentials, *J. Phys. C Solid State Phys.* 4 (1971) 2064–2083. <https://doi.org/10.1088/0022-3719/4/14/022>.
- [35] C. Herring, A new method for calculating wave functions in crystals, *Phys. Rev.* 57 (1940) 1169.
- [36] H.L. Skriver, *The LMTO Method: Muffin-Tin Orbitals and Electronic Structure*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1984. <https://doi.org/10.1007/978-3-642-81844-8>.
- [37] O.K. Andersen, T. Saha-Dasgupta, Muffin-tin orbitals of arbitrary order, *Phys. Rev. B.* 62 (2000) R16219.
- [38] 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.
- [39] O.K. Andersen, Linear methods in band theory, *Phys. Rev. B.* 12 (1975) 3060–3083. <https://doi.org/10.1103/physrevb.12.3060>.

- [40] 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>.
- [41] 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>.
- [42] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, Wien2k, (2001).

الفصل الثاني

الفصل الثاني : النتائج والمناقشة

27	1-مقدمة
27	2-تفاصيل الحساب
29	3- الخواص البنيوية
33	4-الخواص الإلكترونية
33	1-4 عصابات الطاقة
36	2-4 كثافة الحالات الكلية (TDOS) والجزئية (PDOS)
40	3-4 كثافة الشحنة الإلكترونية
40	1-3-4 أنواع الروابط الكيميائية
46	5-الخواص الضوئية
53	6-قائمة المراجع

1- مقدمة

كتطبيق لما تم التطرق إليه في الجزء النظري، قمنا في بداية الأمر بدراسة الخواص البنيوية للمركبين $AgMgF_3$ و $KMgF_3$ حيث قمنا بحساب كل من طول الضلع للخلية، معامل الانضغاطية والمشتق الأول لمعامل الانضغاطية إضافة الى طاقة الربط. بعد ذلك قمنا بتحديد السلوك الإلكتروني للمركبين وهذا من خلال تحليل منحنيات **بنية** العصابات وكثافة الحالة في الأخير تم حساب بعض المميزات الضوئية كدالة العزل، معامل الانكسار والانعكاسية، معامل الامتصاص والطاقة الضائعة.

2- تفاصيل الحساب

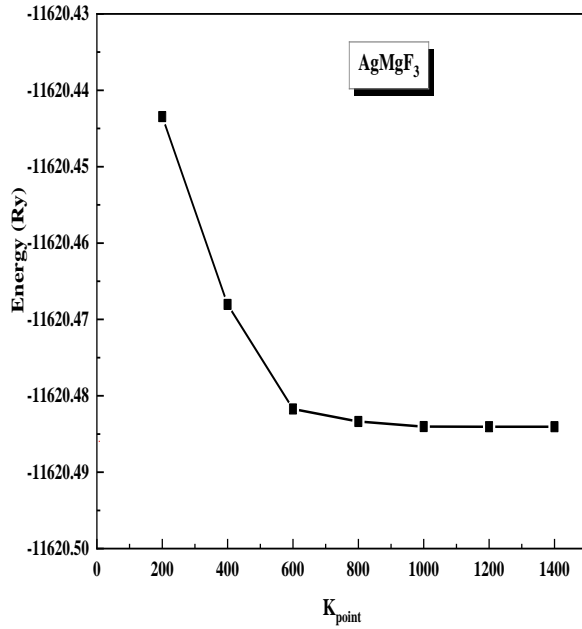
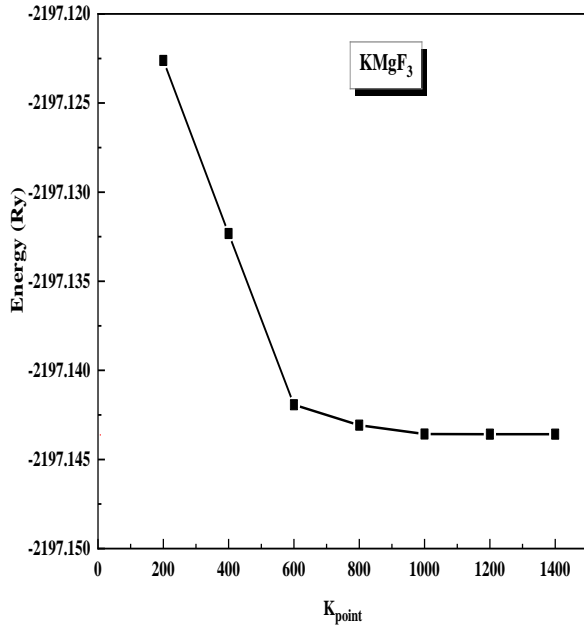
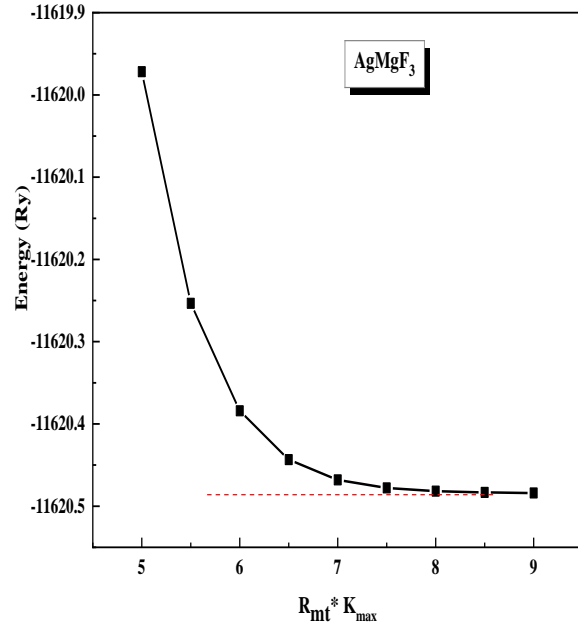
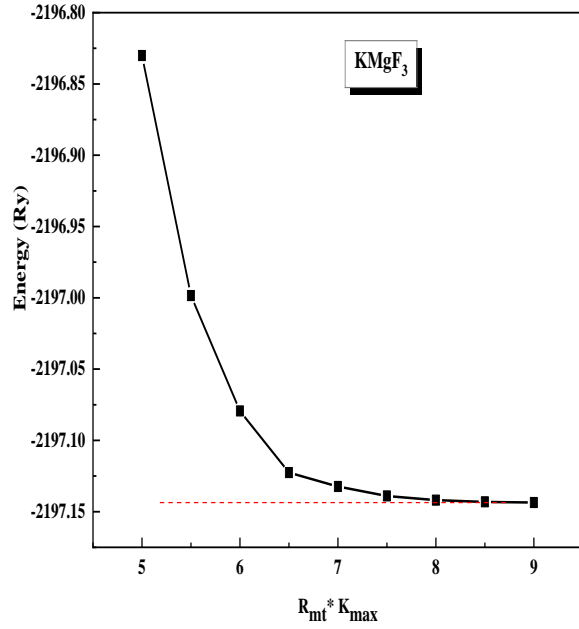
النتائج المتحصل عليها في هذا العمل تمت باستخدام طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW [1-6] المدمجة في برنامج المحاكاة Wien2K [7] المرتكز أساسا على نظرية دالية الكثافة [8-13] حيث استخدمنا لمعالجة كمون الارتباط - التبادل (exchange-correlation) تقريب الكثافة المحلية (LDA) [14] وتقريب التدرج المعمم [15] (GGA) في تقدير خصائص الهيكلية والإلكترونية والضوئية.

استنادا الى تقريب muffin-tin (MT) [16] قمنا بتقسيم الفضاء الى منطقتين:

المنطقة الأولى: اعتبرنا فيها الذرات ككرات ذات أنصاف أقطار R_{mt} حيث توصف دالة الموجة بداخلها بدوال توافقية كروية ذات عزم زاوي أعظمي $l_{max} = 10$. بالنسبة للمركبين الذين قمنا بدراستهما أخذنا القيم 2.0 a.u لكل من ذرتي « Ag » و « K » 1.6 a.u لذرة الفلور « F » و 1.8 a.u لذرة المغنيزيوم « Mg » كأنصاف أقطار للذرات المكونة للمركبين أخذين بعين الاعتبار ضرورة تواجد كل الإلكترونات الداخلية "إلكترونات القلب" داخل هاته الكرات وبشكل لا يحدث فيها تداخل بين هاته الكرات.

المنطقة الثانية: وهي المنطقة البينية التي تمثل الفضاء المتبقي من المنطقة الأولى وتكون 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 الامثل 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 المعامل استعمال طريقتي التقريب GGA و LDA كما هو موضح في الصورة (II.1). من خلال هاته الصورة نلاحظ أن الطاقة الكلية لكلا المركبين تتناقص بشكل سريع مع زيادة قسمة المعامل $R_{MT}K_{max}$ ثم تتقارب الى قيمة دنيا ابتداء من قيمة معامل القطع 8.5 حيث أنه لا يوجد الفرق في الطاقة الكلية المنجز بقيم معامل قطع 8 ، 8.5 و 9 لا يتجاوز 0.0001 Ry.

بنفس الطريقة قمنا باختبار التقارب بغية تحديد العدد الأمثل للنقاط ذات التناظر الأعلى في منطقة بريلوان الأولى « k_{point} » لكلا المركبين $AgMgF_3$ و $KMgF_3$ لمجموعة من النقاط في المجال 100-1400 نقطة حيث تبين من خلال الصورة II.1 أن الطاقة الكلية تبدأ في التقارب انطلاقا من قيمة k_{point} تساوي 1000. نشير ألي أن معيار وشرط التقارب للطاقة الكلية في كل الحسابات المنجزة لكلا المركبين وباستعمال كلا التقريبيين يساوي 10^{-4} Ry. التوزيع الإلكتروني للذرات المشكلة للمركبين كان على النحو التالي: **K** : [Ar] $4s^1$; **Mg** : [Ne] $3s^2$; **F** : [He] $2s^2 2p^5$; **Ag** : [Kr] $4d^{10} 5s^1$.

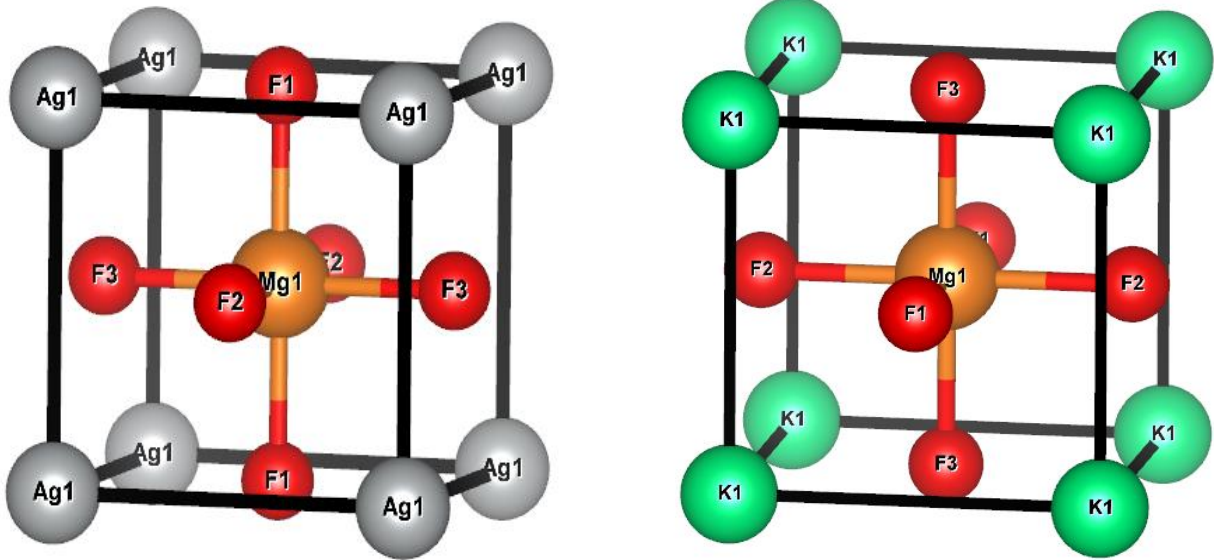


الصورة (1.II): تغيرات الطاقة الكلية للمركبين $KMgF_3$ و $AgMgF_3$ بدلالة تغيرات معامل القطع $R_{mt}k_{max}$ و K_{point}

3- الخواص البنيوية

يتبلور كلا المركبين $KMgF_3$ و $AgMgF_3$ في البنية المكعبة ذات زمرة التناظر الفراغي $Pm-3m$ حيث تتشكل الخلية الأولية المرسومة باستعمال برنامج VESTA [17–20] في الصورة II.2 من 5 ذرات تشغل مواضع Wyckoff التالية :

Ag : (0 0 0) ; **Mg** : (0.5 0.5 0.5) **F** : (0.5 0.5 0) (0.5 0 0.5) (0 0.5 0.5)



الصورة (2.II): البنية البلورية للمركبين $KMgF_3$ و $AgMgF_3$ (منجزة باستخدام برنامج VESTA).

عند حساب الخواص البنيوية للمركبين $KMgF_3$ و $AgMgF_3$ قمنا بحساب تغيرات الطاقة الكلية للخلية الابتدائية عند حجوم مختلفة مستعملين في ذلك كلا التقريبيين LDA و GGA. ثم قمنا برسم منحى تغيرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم بلاعتماد على معادلة " Murnaghan " [21] المعبر عنها بالعلاقة 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:

V_0 : حجم الخلية عند حالة التوازن.

E_0 : الطاقة الكلية للخلية الابتدائية في حالة التوازن.

B : معامل الانضغاطية.

B' : مشتق معامل الانضغاطية بالنسبة إلى الضغط.

تعطى عبارة معامل الانضغاطية بالعلاقة :

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

من خلال المنحنيات المرسومة في الشكل (II.3) قمنا بتحديد الحجم الموافق للطاقة الدنيا وبعدها قمنا بحساب ثابت الشبكة البلورية $a(\text{Å})$ ومعامل الانضغاطية ومقارنتها مع غيرها من النتائج الأخرى سواء كانت تجريبية ام نظرية كما هو موضح في الجدول (II.1). نلاحظ من خلال النتائج أن التقريب GGA أعطى نتائج أفضل من التقريب LDA إضافة الى أن النتائج التي حصلنا عليها كانت متوافقة مع ما تم الحصول عليه في أعمال أخرى. بالنسبة لمعامل الانضغاطية والذي يعبر عن مدى مقاومة المادة للتشوه الناتج عن تعرضها لضغط خارجي وجدنا أن المركب AgMgF_3 له معامل انضغاطية أكبر من المركب KMgF_3 بالتالي فهو أكثر مقاومة للضغط وبالتالي فهو مؤشر جيد على استقراره الكبيرة للمركب AgMgF_3 .

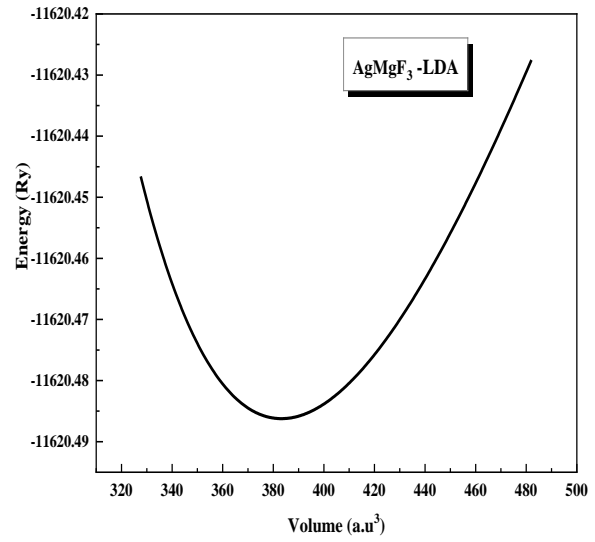
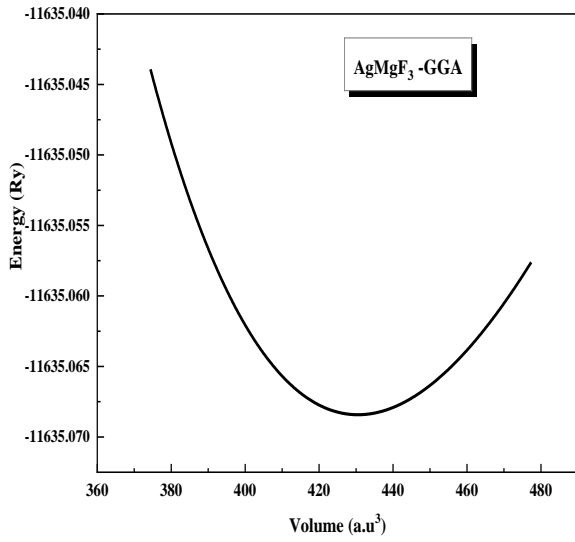
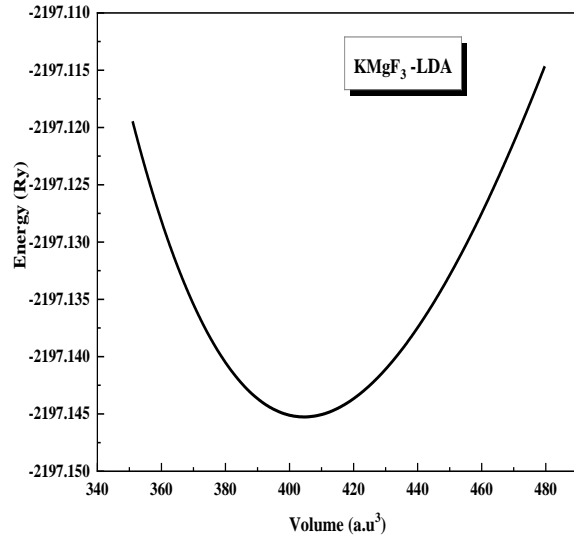
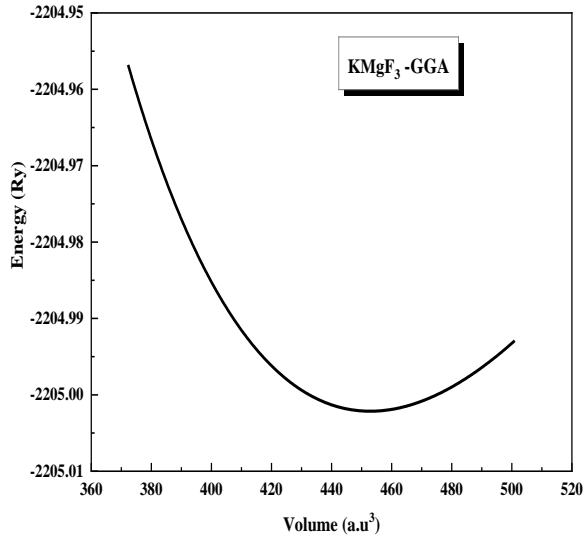
أما فيما يخص طاقة التماسك فهي تصف الطاقة المطلوبة لفصل مادة صلبة إلى مكوناتها الحرة المختلفة ويمكن اعتبارها مقدار الطاقة المنبعثة عند فصل مادة صلبة بلورية إلى مكوناتها [22,23]. يعتمد التماسك على طبيعة وعدد الروابط التي تشكل المادة والقوى والتفاعلات بين الذرات.

فيما يتعلق بالطاقة المتماسكة للمركبين المدروسين فقد تم حسابها باستخدام الصيغة التالية:

$$E_{\text{cohesion}} = \frac{(E_{\text{atom}}^X + E_{\text{atom}}^{\text{Mg}} + 3 \times E_{\text{atom}}^F) - E_{\text{tot}}^{\text{XMgF}_3}}{N_X + N_{\text{Mg}} + N_F}$$

حيث تمثل E_{atom}^X ، $E_{\text{atom}}^{\text{Mg}}$ ، E_{atom}^F ، $E_{\text{tot}}^{\text{XMgF}_3}$ كل من الطاقة الكلية للجزيء، طاقة ذرة الفلور، طاقة ذرة المنغنيز وطاقة الذرة $X = \text{Ag} / \text{K}$ على الترتيب، أما المقادير N_X ، N_{Mg} ، N_F فهي تمثل عدد ل نوع من الذرات في الجزيء. بالنظر إلى النتائج المدونة في الجدول (II.1) لقيم طاقة التماسك والمحسوبة بالتقريبين GGA و LDA نلاحظ أن المركب KMgF_3 له طاقة تماسك أكبر من المركب AgMgF_3 .

قمنا بحساب المسافات بين الذرات المكونة لكلا المركبين عند الحالة الأكثر استقرارا باستعمال البرنامج VESTA ، النتائج التي حصلنا عليها مدونة في الجدول الموالي (جدول (II.2)) حيث لا توجد نتائج لأبحاث أخرى من أجل المقارنة مع ما حصلنا عليه. تجدر الإشارة الى ان المسافات بين ذرية تؤثر بشكل كبير على عديد الخصائص من بينها صلابة المركب وقوة الروابط وطاقة تماسكه إضافة الى خواصه الإلكترونية ، المغناطيسية، الحرارية والمرونية وكذا الفيزيائية وغيرها من الخصائص الأخرى.



الشكل (3.II): تغيرات الطاقة الكلية للمركبين KMgF_3 و AgMgF_3 بدلالة تغيرات الحجم .

الجدول (1.II): قيم الخواص البنيوية للمركبين $KMgF_3$ و $AgMgF_3$ المحسوبة باستعمال التقريبيين LDA و GGA .

النتائج المتحصل عليها في الدراسات	النتائج التي تحصلنا عليها		الخواص البنيوية المحسوبة	إسم المركب
	LDA تقريب	GGA تقريب		
[24] 3.965	3.9117	4.0637	ثابت الخلية (Å) a	$KMgF_3$
[24] 74.10	94.1028	63.7316	معامل الانضغاط B(GPa)	
[24] 5.00	6.8045	4.5412	المشتق الاول لمعامل الانضغاط 'B (GPa)	
	5.097	4.600	طاقة التماسك (eV/atom)	
[24] 3.982	3.8438	3.9957	ثابت الخلية (Å) a	$AgMgF_3$
[24] 80.10	104.3488	75.2999	معامل الانضغاط B(GPa)	
[24] 4.64	4.9658	4.5968	المشتق الاول لمعامل الانضغاط 'B (GPa)	
	4.520	3.953	طاقة التماسك (eV/atom)	

الجدول (2.II): قيم المسافات بين الذرات للمركبين $KMgF_3$ و $AgMgF_3$ المحسوبة باستعمال التقريبيين LDA و GGA .

النتائج المتحصل عليها في الدراسات	المسافات بين الذرات (Å)		إسم المركب
	LDA تقريب	GGA تقريب	
لا توجد	1.95585	2.03185	Mg-F
	2.76599	2.87347	K-F
	3.38763	3.51927	Mg-K
لا توجد	1.92190	1.99785	Mg-F
	2.71798	2.82539	Ag-F
	3.32883	3.46038	Mg-K

4- الخواص الإلكترونية

تعتبر دراسة الخصائص الإلكترونية ذات أهمية كبيرة، إذ من خلالها يمكننا اختيار المجال الكهربائي أو الإلكتروني الأنسب لاستخدام مادة ما، ويتحقق هذا الغرض بعد معرفة الخصائص الإلكترونية للمركب. لهذا قمنا بدراسة نطاقات الطاقة للمركبين من أجل تحديد السلوك الإلكتروني (أي إلى أي صنف من أصناف المواد ينتمي المركب المدروس "عازل ، ناقل أو نصف ناقل") وكثافة الحالة لتحديد مدارات الذرات التي لها تأثير على كل نطاق وبالتالي فهم كيفية تشكل الروابط البين ذرية .

4-1 عصابات الطاقة

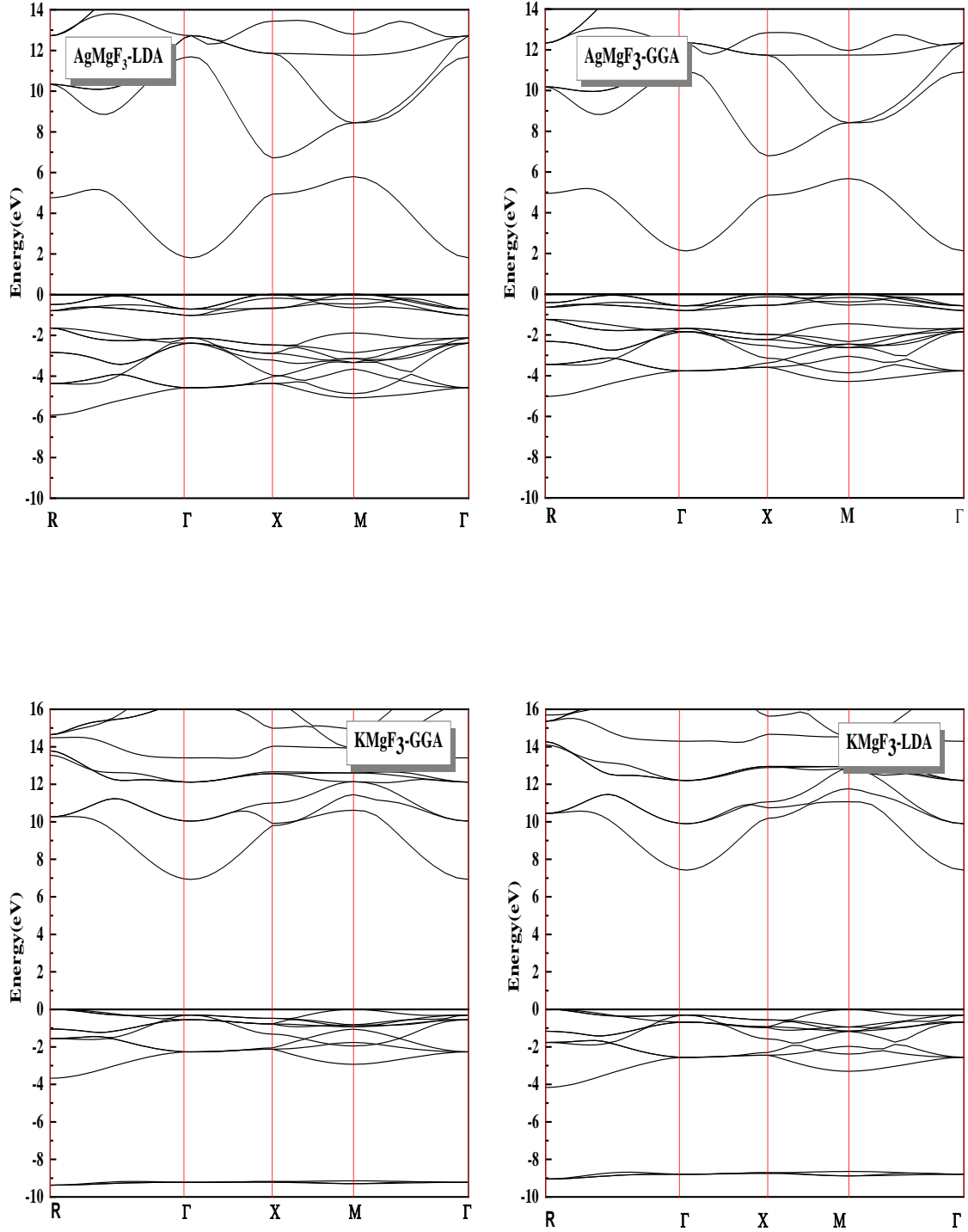
في الأنظمة الصلبة ذات الهيكل الدوري، تحتل الإلكترونات مستويات طاقة منفصلة وبسبب التفاعل المتبادل بين معظم الذرات ، فإن مستويات الطاقة تنهجن وتنقسم إلى مستويات قريبة من بعضها البعض ، وبالتالي يتشكل طيف طاقة مستمر يسمى "عصابة طاقوية" (نطاق طاقي) [23]. يقع كل نطاق طاقة في منطقة طاقة معينة وفقاً للمدارات الذرية (الإلكترونات التي تساهم في تكوينها) التي تشكل هذه النطاقات. تمت دراسة عصابات الطاقة لكلا المركبين $KMgF_3$ و $AgMgF_3$ في الحالة الأكثر استقراراً في منطقة Brillouin بريلوين الأولى المعرفة في فضاء الشبكة العكسية عند النقاط ذات التناظر العالي وهذا بإتباع المسار (R- Γ -X-M- Γ) حيث تعطى إحداثيات هاته النقاط لكلا المركبين في الجدول التالي :

الجدول (3.II): إحداثيات النقاط عالية التناظر المستعملة في حساب عصابات الطاقة للمركبين $KMgF_3$ و $AgMgF_3$ المحسوبة باستعمال التقريبيين LDA و GGA .

النقاط	$AgMgF_3$		$KMgF_3$	
	GGA	LDA	GGA	LDA
R	(0.416; 0.416;0.416)	(0.432; 0.425;0.432)	(0.409; 0.409;0.409)	(0.425; 0.425;0.425)
Γ	(0.000; 0.000;0.000)	(0.000; 0.000;0.000)	(0.000; 0.000;0.000)	(0.000; 0.000;0.000)
X	(0.416; 0.000;0.000)	(0.432; 0.000;0.000)	(0.409; 0.000;0.000)	(0.425; 0.000;0.000)
M	(0.416; 0.416;0.000)	(0.432; 0.432;0.000)	(0.409; 0.409;0.000)	(0.425; 0.425;0.000)

من خلال دراسة ما جاء في الشكل الذي يمثل عصابات الطاقة المرسومة لكلا المركبين والمحسوبة باستعمال كلا التقريبيين LDA و GGA سجلنا النقاط التالية :

- ✓ بالنسبة لكلا المركبين: عند استعمال كلا التقريبيين LDA و GGA لاحظنا أنه لا توجد عصابات طاقية تقطع مستوى فيرمي و وجود فجوة طاقية تفصل عصابات التكافؤ (أسفل مستوى فيرمي) عن عصابات التوصيل (أعلى مستوى فيرمي) وبالتالي لا يمكن للإلكترونات المتواجدة في عصابات التكافؤ إلا اذا اكتسبت طاقة تفوق قيمتها قيمة طاقة الفجوة.
- ✓ بالنسبة لكلا المركبين : قيمة الفجوة الطاقية هي الفرق في بين طاقة أدنى نقطة في عصابة التوصيل وأعلى نقطة في عصابة التكافؤ.
- ✓ تبلغ قيمة الفجوة الطاقية للمركب $AgMgF_3$ (1.82 eV و 2.12eV) عند استعمال كلا التقريبيين LDA و GGA على الترتيب وهي نتائج جد مقبولة عند مقارنتها مع ما تم الحصول عليه في أعمال أخرى.
- ✓ قيمة الفجوة الطاقية للمركب $KMgF_3$ أعلى منها في المركب $AgMgF_3$ حيث كانت القيم مساوية لـ (7.4 eV و 6.9 eV) عند استعمال كلا التقريبيين LDA و GGA على الترتيب وهي أيضا نتائج جد مقبولة عند مقارنتها مع ما تم الحصول عليه في أعمال أخرى [25].
- ✓ الفجوة في كلا المركبين هي فجوة غير مباشرة $M-\Gamma$ حيث أن أعلى قيمة للطاقة تحت مستوى فيرمي تقع على الخط M في حين أن أدنى قيمة للطاقة في عصابات التوصيل (فوق مستوى فيرمي) تقع على طول الخط Γ .



الشكل (4.II): عصابات الطاقة للمركبين AgMgF_3 و KMgF_3 المحسوبة باستعمال التقريبين LDA و GGA.

4-2 كثافة الحالات الكلية (TDOS) والجزئية (PDOS)

في كثير من الحالات نحتاج الى معرفة وتحديد الإلكترونات المساهمة في تشكيل كل عصابة طاقة وأيضا تفسير تشكل بعض الروابط الذرية لذا نلجأ الى دراسة معمقة للخواص الإلكترونية للمركبات. عادة ما نستعمل تحليل لمنحنيات كثافة الحالة الكلية بدلالة الطاقة. كثافة الحالة (TDOS) لنظام بلوري يحدد عدد الحالات الإلكترونية الممكن تواجدها عند طاقة معينة. يمكننا أيضا استخدام كثافة الحالة كأداة تكملية لتفسير تكوين عصابات الطاقة معينة، وكذا معرفة المدارات الذرية المسؤولة عن تكوين الروابط.

يتم تعريف كثافة الحالة 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 [23] إذ تكون كثافة الحالة الكلية عبارة عن مجموع كل الحالات الممكنة التي لها طاقات محصورة في المجال الطاقى $[\varepsilon, \varepsilon + \delta\varepsilon]$. تعطى عبارة كثافة الحالة بعاقلة تربطها مع بنية العصابات وفقا للصيغة الرياضية التالية:

$$g(\varepsilon) = \sum_i 2 \int \frac{dk}{(2\pi)^3} \delta(\varepsilon - \varepsilon_{i,k})$$

يمكننا إعادة كتابة كثافة الحالة الكلية بالمعادلة:

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

حيث Ω يمثل حجم الجسم الصلب و $|\varphi_{i,k}\rangle$ هي الحالات الخاصة لحلول معادلة كوهن – شام الموافقة للقيم الخاصة $\varepsilon_{i,k}$.

يمكننا حساب الكثافة الجزئية $n_i(\varepsilon)$ للحالات (PDOS) بعد إسقاط كثافة الحالة الكلية (TDOS) على المدارات للحصول على المساهمة الجزئية لكل مدار ذري كما هو مشار إليه في المرجع [40]:

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

يبين الشكل (5.II) توزيع كل من كثافة الحالة الكلية والجزئية للمركبين KMgF_3 و AgMgF_3 المحسوبة باستعمال

التقريبين GGA و LDA حيث من خلاله يمكننا تسجيل الملاحظات التالية:

- 1- عدم وجود قيم لكثافة الحالة الكلية بجوار مستوى فيرمي بالنسبة لكلا المركبين وهذا ما يؤكد السلوك النصف ناقل لكلا المركبين.
- 2- بالنسبة لكلا المركبين KMgF_3 و AgMgF_3 تحصلنا منحنيات باستعمال التقريبين GGA و LDA متماثلة في الشكل حيث تظهر عصابات النقل والتوصيل تتوسطهم فجوة طاقة لها قيمة مساوية للقيم التي تحصلنا عليها عند دراسة عصابات الطاقة.

3- النتائج التي حصلنا عليها لكلا المركبين KMgF_3 و AgMgF_3 كانت متطابقة إلى حد كبير مع ما تم الحصول عليه في أبحاث وأعمال أخرى [25].

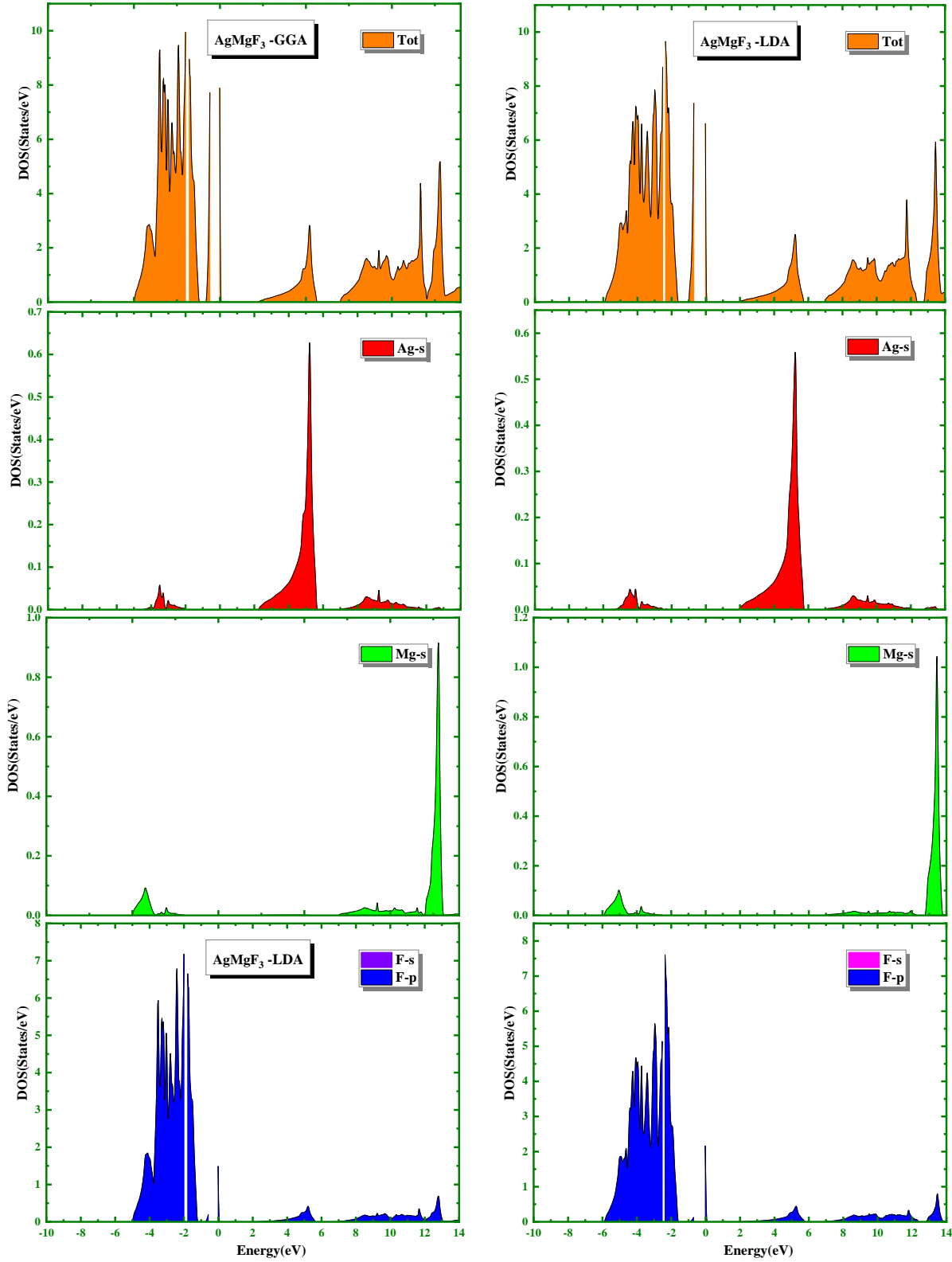
يمكن تقسيم مساهمات المدارات الذرية بالنسبة إلى الطاقة الموضحة في الشكل (5.II) للمركب AgMgF_3 و الشكل (6.II) للمركب AgMgF_3 إلى عدة مجالات كما يلي:

❖ بالنسبة للمركب AgMgF_3 : من خلال الشكل الشكل (5.II) نلاحظ

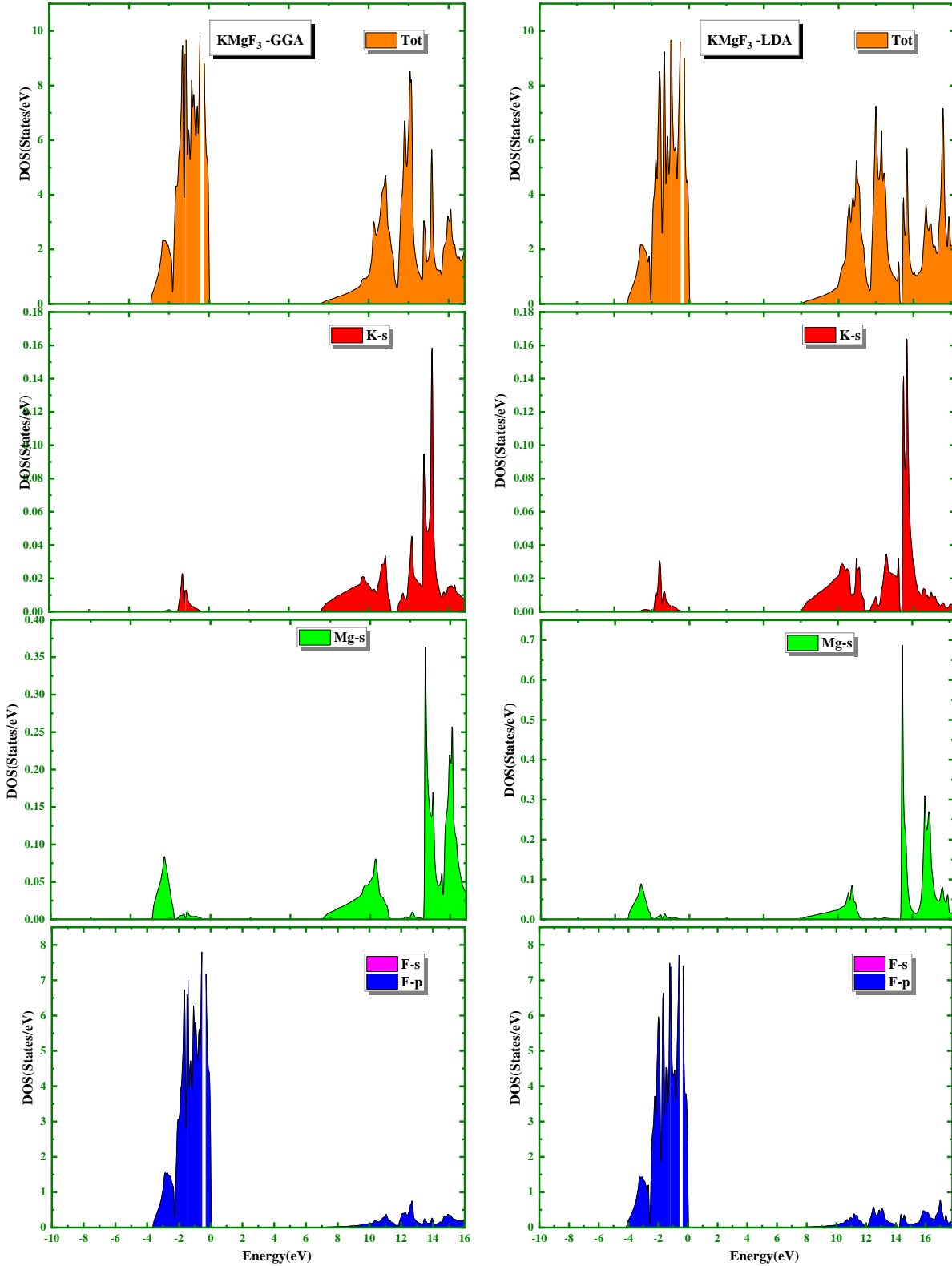
- ✓ النطاق $[eV 0 \leftarrow eV 6]$ مساهمة قوية جدا لإلكترونات المدار « p » للذرة « F » .
- ✓ النطاق $[eV 6 \leftarrow eV 2]$ مساهمة ضعيفة لإلكترونات المدار « s » للذرة « Ag » .
- ✓ النطاق $[eV 14 \leftarrow eV 7]$ مساهمة ضعيفة لإلكترونات المدار « s » للذرة « Mg » .

❖ بالنسبة للمركب KMgF_3 من خلال الشكل الشكل (6.II) نلاحظ

- ✓ النطاق $[eV 0 \leftarrow eV 5]$ مساهمة قوية جدا لإلكترونات المدار « p » للذرة « F » .
- ✓ النطاق $[eV 9 \leftarrow eV 6]$ مساهمة ضعيفة لإلكترونات المدار « s » للذرة « K » .
- ✓ النطاق $[eV 16 \leftarrow eV 10]$ مساهمة ضعيفة لإلكترونات المدار « s » للذرة « Mg » .



الشكل (5.II): كثافة الحالة الكلية والجزئية للمركب $AgMgF_3$ المحسوبة باستعمال التقريبين GGA و LDA.



الشكل (6.II): كثافة الحالة الكلية والجزئية للمركب $KMgF_3$ المحسوبة باستعمال التقريبين GGA و LDA.

4-3 كثافة الشحنة الإلكترونية

الحصول على معلومات حول طبيعة الرابطة الكيميائية وفي شرح كيفية انتقال الشحنة بين الذرات قمنا بدراسة كثافة الشحنة في المستوى الذي يضم الروابط الكيميائية بين الذرات حيث تؤثر عدد ونوع الروابط وقوتها على العديد من الخصائص الفيزيائية (كالمساواة والتماسك ومقاومة الانضغاطية)، الكيميائية، البنوية، الإلكترونية، الميكانيكية، المغناطيسية والحرارية للمواد. تنشأ الروابط بين الذرات في المواد الصلبة نتيجة قوى وتفاعلات الجذب (كولوم) بين نواة ذرة معينة وإلكترونات الذرات المجاورة، هذا التفاعل يؤدي انتقال أو مشاركة إلكترون أو أكثر من الإلكترونات الحرة المتواجدة في الطبقة الخارجية الغير مكتملة في الذرات المشاركة في هاته الروابط [23].

4-3-1 أنواع الروابط الكيميائية

توجد ثلاث أنواع من الروابط:

- **الرابطة التساهمية:** يتم تشارك إلكترون بين ذرتين (الإلكترون يخضع لقوتي تجاذب إلكتروستاتيكي من نواتي ذرتين بحث تكون هاتين القوتين بالتقريب متساويتين) لهما كهروسلبية متقاربتين (الفرق في الكهروسلبية للذرتين أقل من 0.4) [23]
- **الرابطة الأيونية:** يخضع فيها الإلكترون لقوتي جدي غير متساويتين (لكون الفرق في الكهروسلبية للذرتين أكبر من 1.7) فينتقل إلكترون واحد أو أكثر من ذرة إلى أخرى وبالتالي تكون كثافة الشحنة أكبر في المنطقة القريبة من الذرة ذات القدرة الكهروسلبية العالية [23].
- **الرابطة المعدنية:** تنشأ هاته الرابطة من قوة التجاذب الكهروستاتيكي الضعيفة بين إلكترونات التوصيل (على شكل سحابة من الإلكترونات غير الموضعية) وأيونات المعادن موجبة الشحنة. ترتبط الإلكترونات ارتباطاً ضعيفاً بالنواة [23].

تختلف هاته الروابط فيما بينها من حيث قوتها واستقطابها وخواصها الكهربائية وهندستها الفراغية (اتجاه الرابطة والزوايا التي تصنعها مع غيرها من الروابط)، كما يؤثر نوع وعدد الروابط على سلوك الجسم الصلب لا سيما عند خضوعه لعوامل خارجية كالضغط والحرارة والضوء والحقول المغناطيسية او الكهربائية وكذا عند تعامله مع المواد الأخرى كالتفاعلات الكيميائية، فمن بين أهم الخواص التي لها تأثير واضح بعدد ونوع الروابط التماسك والصلابة والتوصيل الحراري والكهربائي والسعة الحرارية ومعامل التمدد الحراري ... إلخ. تتأثر طبيعة الرابطة بعدة عوامل مثل: طبيعة الذرات التي تشكل الرابطة (معادن أو غير فلزية)، والاختلاف في الكهربائية بين هاتين الذرتين، والمسافة بين الذرتين، وبيئة هاتين الذرتين، ونقل الشحنة بينهما، وتهجين المدارات الذرية لتشكيل مدارات ذرية مهجنة جديدة [23].

بعد حل معادلة شرودينغر لنظام بلوري واستخراج دالة الموجة التي تمثل طول معادلة شرودينغر بالنسبة للقيمة الخاصة الموافقة لها $\Psi_{n,k}(r)$ ، يمكننا حساب كثافة الشحنة الإلكترونية لإلكترونات التكافؤ في النطاق n والحالة k من المنطقة البينية بين الذرات، حيث يكتب احتمال تواجد إلكترونات التكافؤ في منطقة فراغية ذات حجم $d\Omega$ بالعلاقة التالية [23]:

$$P = |\Psi_{n,k}(r)|^2 d\Omega$$

بضرب كثافة الاحتمال في قيمة الشحنة الأولية « e » يمكننا تقدير كثافة الشحنة لنطاق معين « n » ذات الحالة k في منطقة Brillouin على النحو التالي:

$$\rho_n(r) = 2e \sum_k |\Psi_{n,k}(r)|^2$$

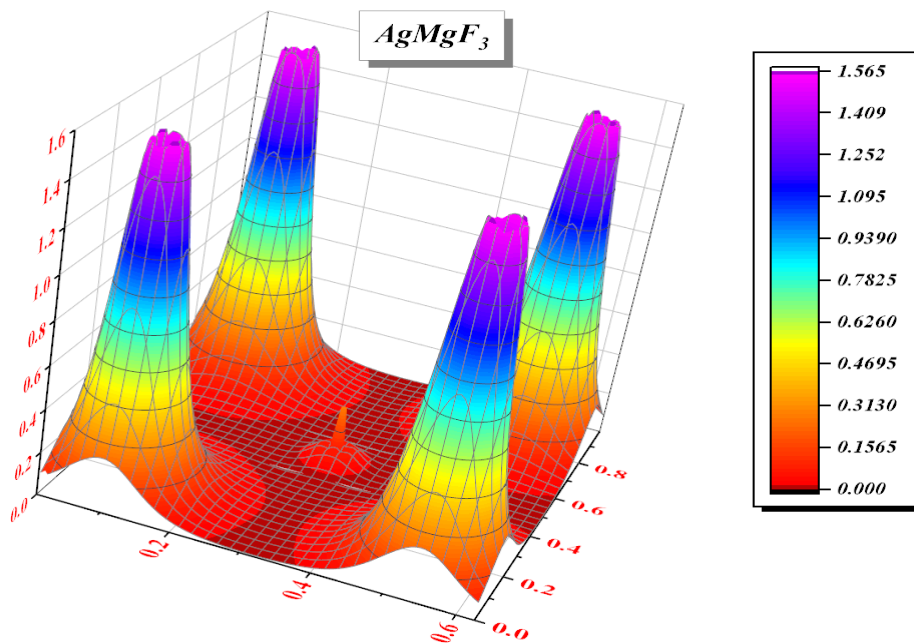
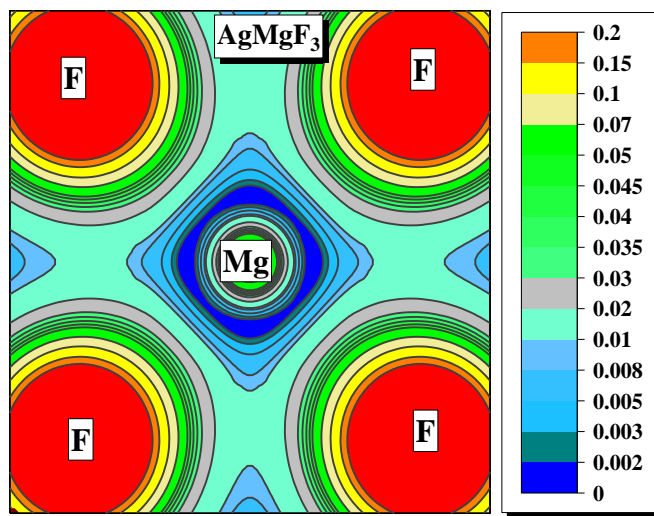
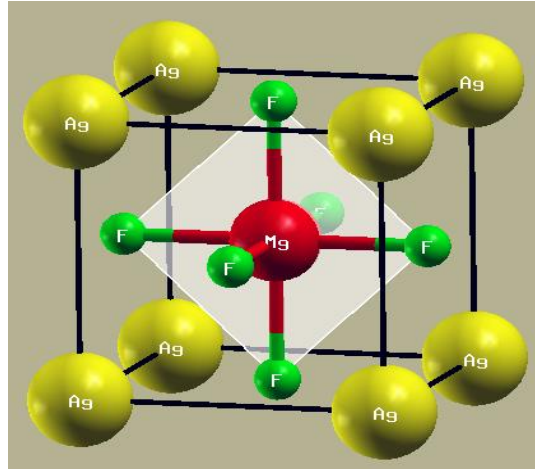
وبجمع كل كثافات الشحنة الإلكترونية يمكننا الحصول على كثافة الكلية للشحنة المعطاة بالعبارة:

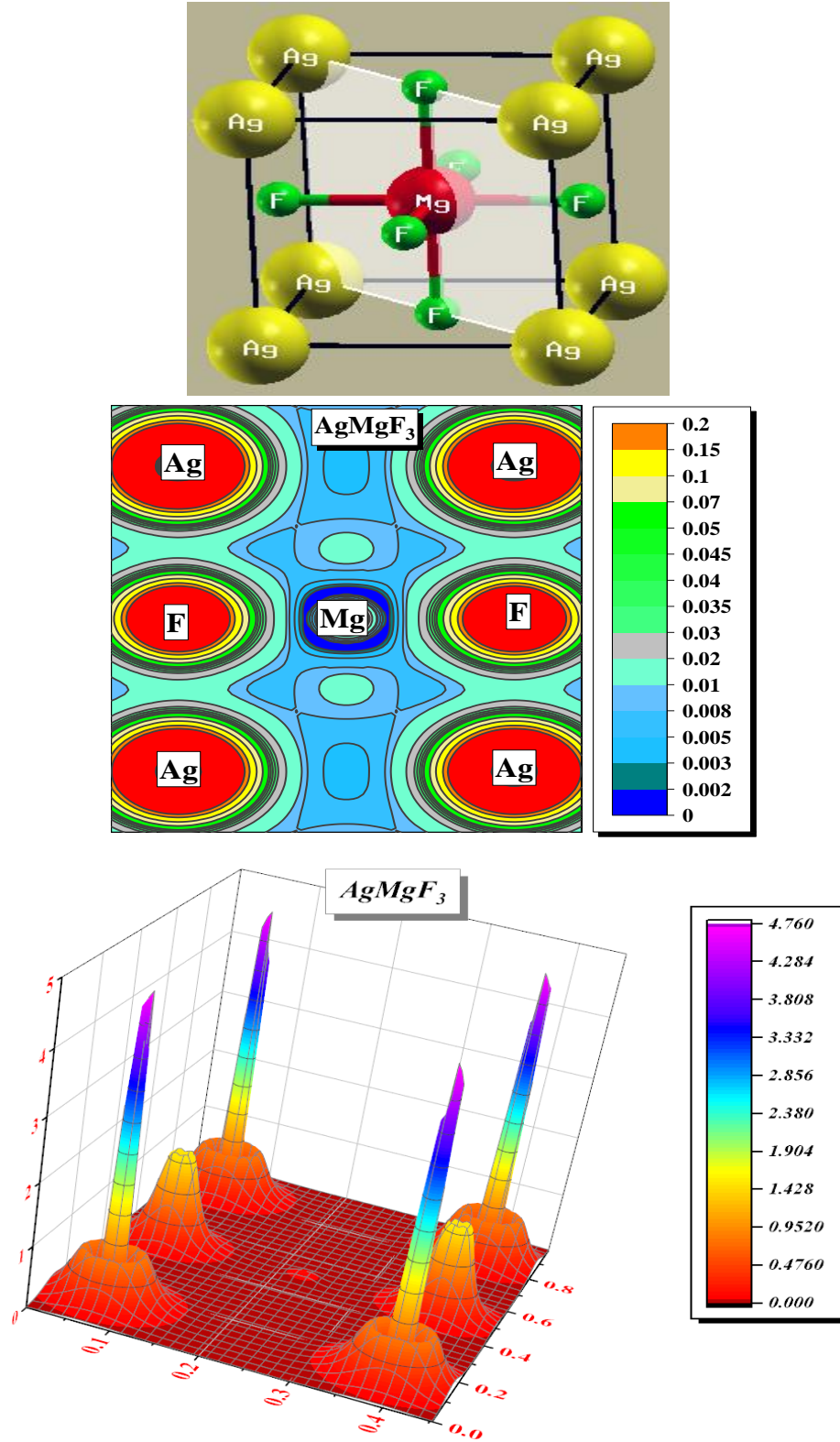
$$\rho_{tot}(r) = \sum_n \rho_n(r)$$

قمنا بحساب توزيع كثافة الشحنة لكلا المركبين $KMgF_3$ و $AgMgF_3$ عند الحالة الأكثر استقرارا باستعمال التقريبين GGA و LDA وهذا باختيار مستويين لكل منهما. النتائج التي تحصلنا عليها موضحة في الشكلين (7.ii) و (8.ii). لتحليل نتائج الرسومات المبينة في الشكلين 7 و 8 نذكر بقيم الكهروسلبية للذرات المشكلة لهاته المركبات حيث من خلال الجدول الدوري وجدنا قيم الكهروسلبية للذرات مساوية لـ: $F: 3.98$; $Mg : 1.31$; $Ag : 1.93$; $K: 0.82$.

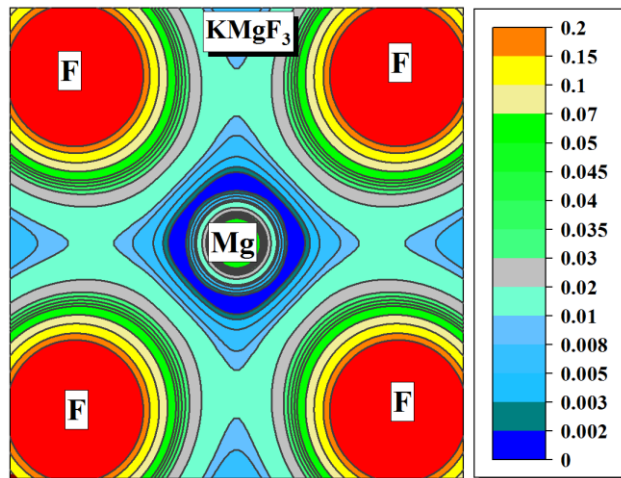
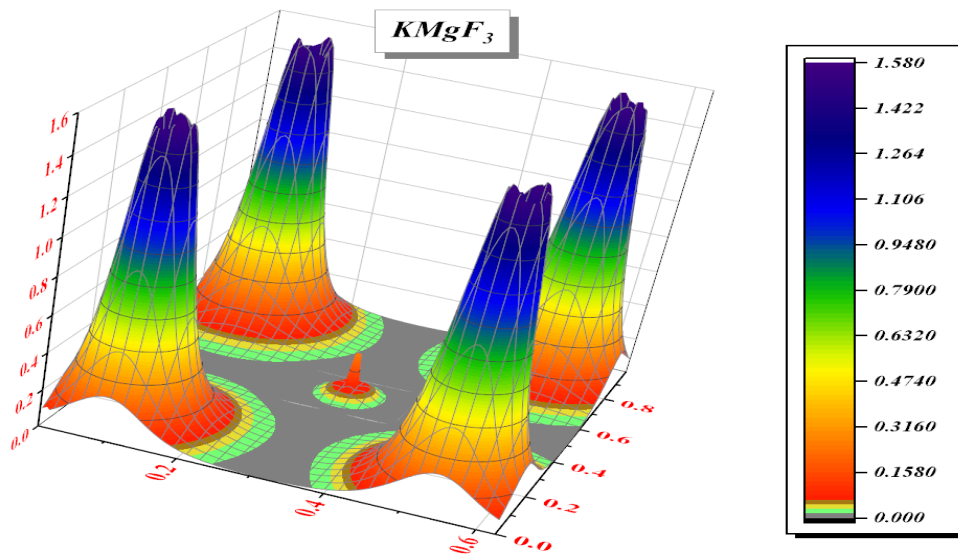
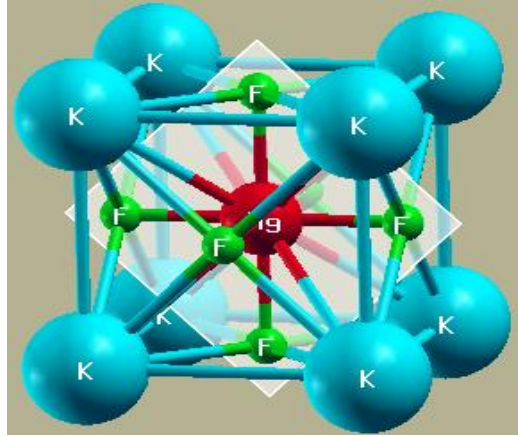
من خلال الشكلين 7-8 سجلنا الملاحظات التالي:

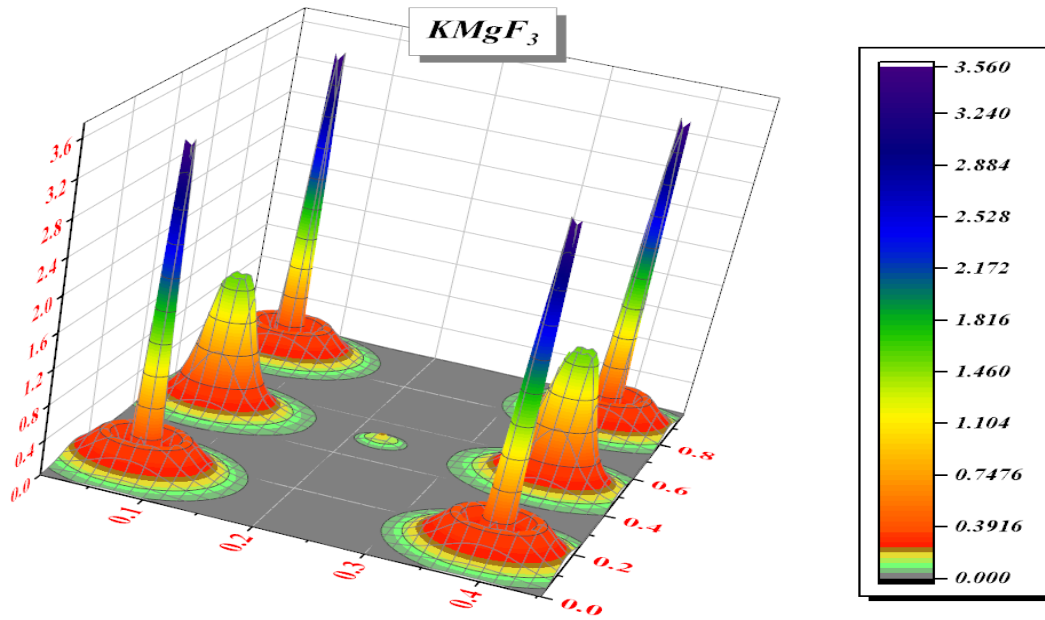
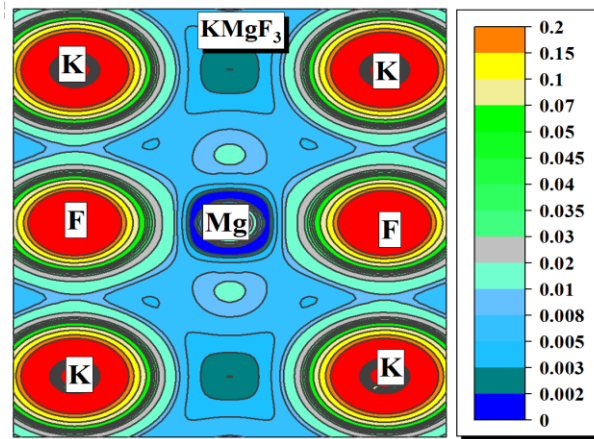
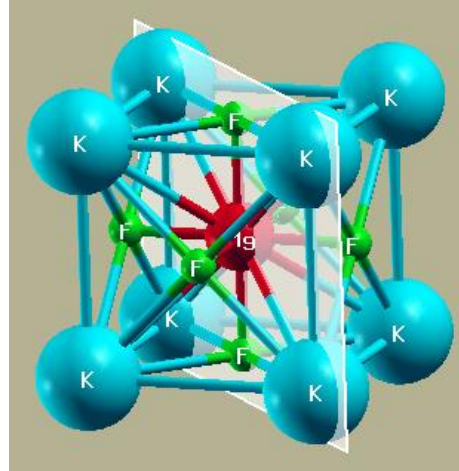
- بالنسبة لكلا المركبين المدروسين لاحظنا ان الخطوط المتساوية الكثافة الشحنية لها شكلاً دائرياً متماثلاً بالقرب من أنوية الذرات ثم تبدأ هاته الخطوط المنطقة البينية بالتشوه عن شكلها الدائري.
- تتخفض كثافة الشحنة باتجاه المنطقة البينية بين الذرات.
- توزيع كثافة الشحنة الإلكترونية وكذا الفرق في الكهروسلبية بين الذرات يؤكد الطبيعة الايونية للروابط الذرية في كلا المركبين .





الشكل (7.II): توزيع كثافة الشحنة الإلكترونية للمركب $AgMgF_3$ المحسوبة باستعمال التقريبين LDA و GGA في المستويين الأول والثاني.





الشكل (8.11): توزيع كثافة الشحنة الإلكترونية للمركب $KMgF_3$ المحسوبة باستعمال التقريبيين GGA و LDA في المستويين الأول والثاني.

5- الخواص الضوئية

يختلف تأثير الضوء الساقط على المواد الصلبة وفقاً لسلوكها الإلكتروني (نواقل أو عوازل أو أشباه النواقل) ، وكذلك كثافتها الإلكترونية ، والفجوة التي تفصل نطاقات التكافؤ عن التوصيل ، وعدد الروابط بين ذراتها وطبيعتها سواء كانت أيونية أو تساهمية. كتفصيل أكثر ، في حالة ما إذا كانت المادة الصلبة عبارة عن شبه ناقل، فإن هذا الاختلاف يرجع بشكل أساسي إلى قيمة الطاقة التي تحملها الموجات الكهرومغناطيسية والتفاعل بينها (الفوتونات) وإلكترونات نطاق التكافؤ حيث أن المجال الكهربائي من الموجات الكهرومغناطيسية تتفاعل مع الإلكترونات التي تستقطب في نفس اتجاه الحقل. وكنتيجة لهذا الاستقطاب، يمكن امتصاص طاقة الضوء من خلال عملية إثارة إلكترونات التكافؤ، حيث يعطي هذا الضوء طاقة كافية للإلكترونات تسمح لها بالانتقال من نطاق التكافؤ إلى نطاق التوصيل فيما يلي- يسمى الانتقال بين العصابات (interband transition) . يمكن استنتاج وتحديد الإلكترونات المشاركة في الإثارة، ونطاق الطاقة الذي يحدث فيه الانتقال البيئي، والمدار الذري الذي تتحول إليه أو منه اعتماداً على تحليل كثافة الحالة الإلكترونية. كنتيجة أخرى للاستقطاب، يحدث تخفيض لسرعة هذه الموجات الكهرومغناطيسية عند عبورها المادة نتيجة لتفاعلها مع إلكترونات المادة فيحدث انكسار للضوء ويتغير مساره [31-28]. لذا فكل مادة تختلف عن غيرها من ناحية تفاعلها مع الضوء سواء من حيث قدرتها على امتصاص طاقته الضوئية، معامل الانعكاس ومعامل الانكسار الذي يمكن ان تؤثر به على الضوء ومعدل فقدان الضوء لجزء من طاقته. هاته المميزات من شأنها أن توجه وتحدد قابلية استخدام المواد في مجال معين، سواء كمرشحات ضوئية، أو أجهزة كشف بصرية، أو أجهزة استشعار، أو طلاءات مضادة للانعكاس [31-28].

دراسة التفاعل ضوء - مادة لاستنباط السلوك الضوئي للمواد الصلبة تم وصفه رياضياً من خلال دالة العزل $\varepsilon(\omega)$ التي

تعطى بدلالة الجزء الحقيقي $\varepsilon_1(\omega)$ والتخيلي $\varepsilon_2(\omega)$ بالعلاقة التالية [35-32] :

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i \varepsilon_2(\omega)$$

يمثل الجزء الحقيقي $\varepsilon_1(\omega)$ من دالة العزل الكهربائي تشتت الفوتونات الساقطة بواسطة أجزاء المادة [36] حيث يعطي لنا فكرة حول حالة الاستقطاب الإلكتروني للمادة، بينما الجزء التخيلي $\varepsilon_2(\omega)$ يعبر عن الطاقة التي تمتصها المادة [37]. يتم تقدير الجزء التخيلي $\varepsilon_2(\omega)$ باستخدام بنية عصابات الطاقة الإلكترونية أي من خلال ربط بين عناصر مصفوفة العزم للحالات الإلكترونية المشغولة وغير المشغولة [38] ، في حين يمكن الحصول على الجزء الحقيقي $\varepsilon_1(\omega)$ بالاعتماد على تحويل كرامر - كروني [39] .

بعد حساب كل من الجزء الحقيقي والجزء التخيلي لدالة العزل يصبح من السهل إيجاد بقية الخواص الضوئية كمعامل

الامتصاص $\alpha(\omega)$ ، معامل الانعكاسية $R(\omega)$ معامل الانكسار $n(\omega)$ معامل الخمود $k(\omega)$ دالة ضياع الطاقة

الإلكترونية $L(\omega)$ والناقلية الضوئية $\sigma(\omega)$ وهذا من خلال العلاقات التالية [39] :

$$\alpha(\omega) = \frac{\sqrt{2}}{c} \omega \sqrt{-\varepsilon_1(\omega) + \sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}}$$

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2$$

$$n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}}$$

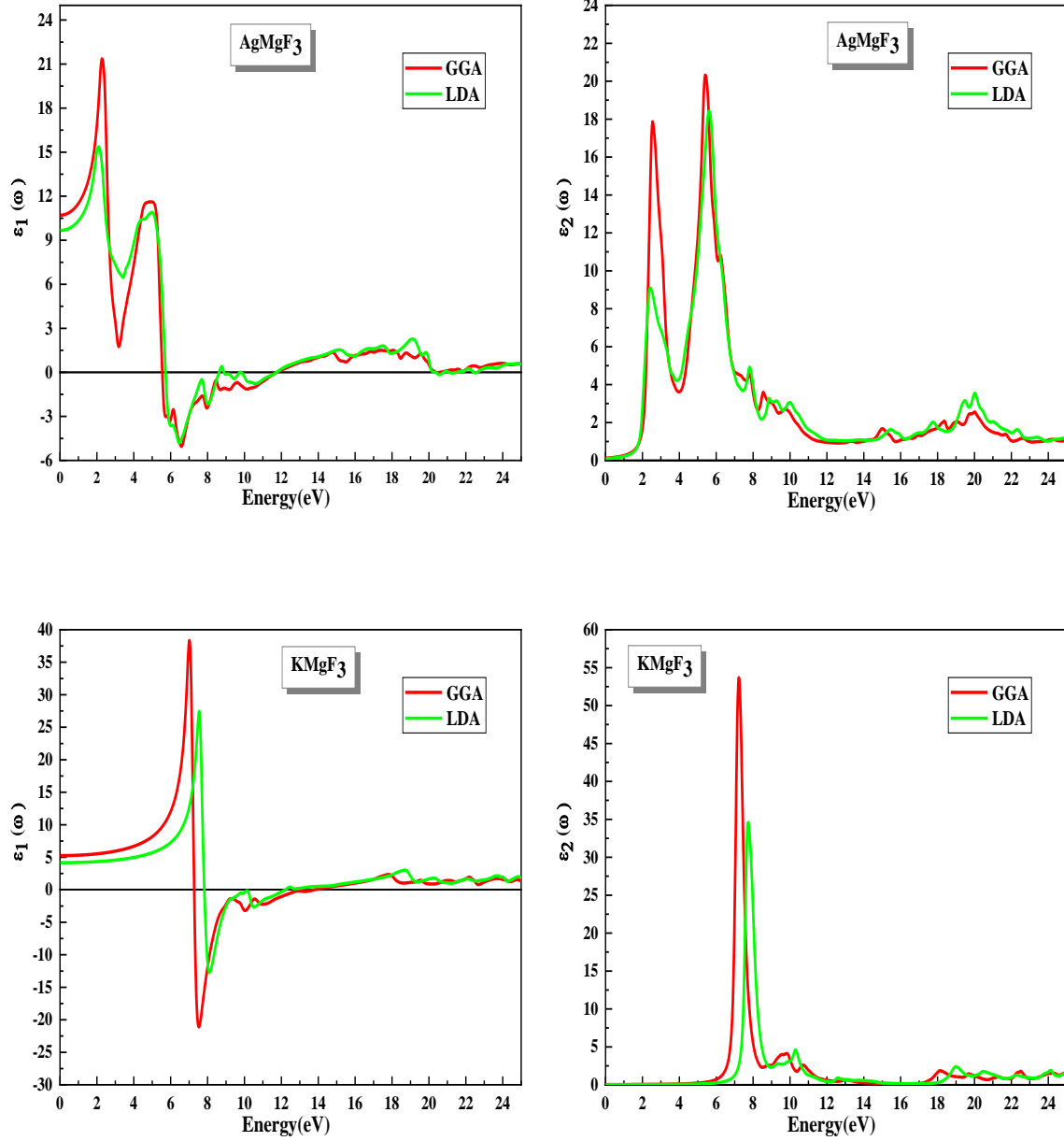
$$L(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}$$

$$\sigma(\omega) = -\frac{i\omega}{4\pi} \varepsilon(\omega)$$

النتائج التي تحصلنا عليها لهاته المعاملات كانت متقاربة الى حد كبير مع ما تم الحصول عليه في أبحاث علمية أخرى [25]. قمنا برسم المعاملات الضوئية على الترتيب في الصور من (9.II) إلى غاية الصورة (15.II) وتحليلها كان على النحو التالي:

✓ الشكل (9.II) يبين تغيرات الجزء الحقيقي والتخيلي لكلام المركبين ومن خلاله يمكننا ان نلاحظ تشبه كبير بين المنحنيات المتحصل عليها باستعمال التقريبيين LDA و GGA. نلاحظ أيضا أن الجزء الحقيقي عند التردد صفر للمركب AgMgF₃ أكبر من الجزء الحقيقي للمركب KMgF₃ عند التردد المساو للصفر. بعد هاته القيمة يبدأ الجزء الحقيقي في الزيادة ليصل إلى قيمته العظمى عند الطاقة 6eV بالنسبة للمركب KMgF₃ عند الطاقة 2eV بالنسبة للمركب AgMgF₃ ثم يتناقص تدريجياً ليأخذ قيم سالبة في المجال [7eV-9eV] بالنسبة للمركب KMgF₃ و المجال [5eV-12eV] بالنسبة للمركب AgMgF₃ حيث عند هذين المجالين لا يحدث تشتت للضوء ويتحول سلوك المركبين من سلوك عازل الى سلوك معدني ناقل. بالنسبة للجزء التخيلي والذي يمثل امتصاص لكلا المركبين للطاقة الضوئية، نلاحظ أن الامتصاص لا يحدث الا اذا كانت طاقة الضوء المسلط على المادة أكبر من قيمة الفجوة الطاقية التي تحصلنا عليها عند دراستنا للخواص الإلكترونية لكلا المركبين في الجزء السابق حيث يبدأ الامتصاص عند الطاقة 1.6 eV و 6.5 eV لكلا المركبين AgMgF₃ و KMgF₃ على الترتيب. لاحظنا أيضا من خلال الشكل قمم عظمى

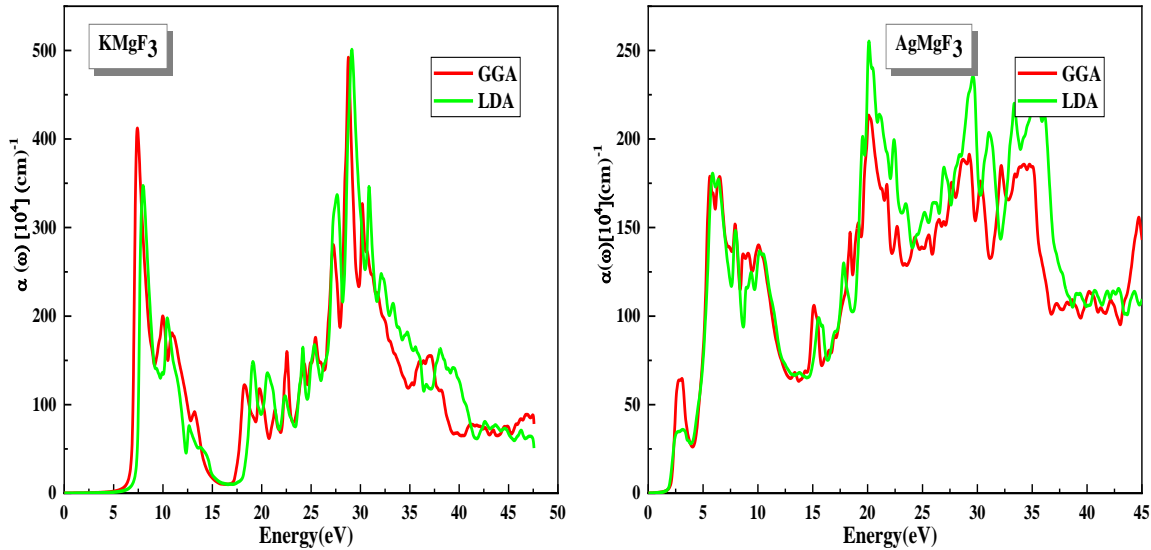
للامتصاص في المجال [7eV-9eV] بالنسبة للمركب $KMgF_3$ و المجال [5eV-12eV] بالنسبة للمركب $AgMgF_3$.



الشكل (9.II): الجزء الحقيقي والتخيلي لدالة العزل للمركبين $KMgF_3$ و $AgMgF_3$ المحسوبة باستعمال التقريبيين

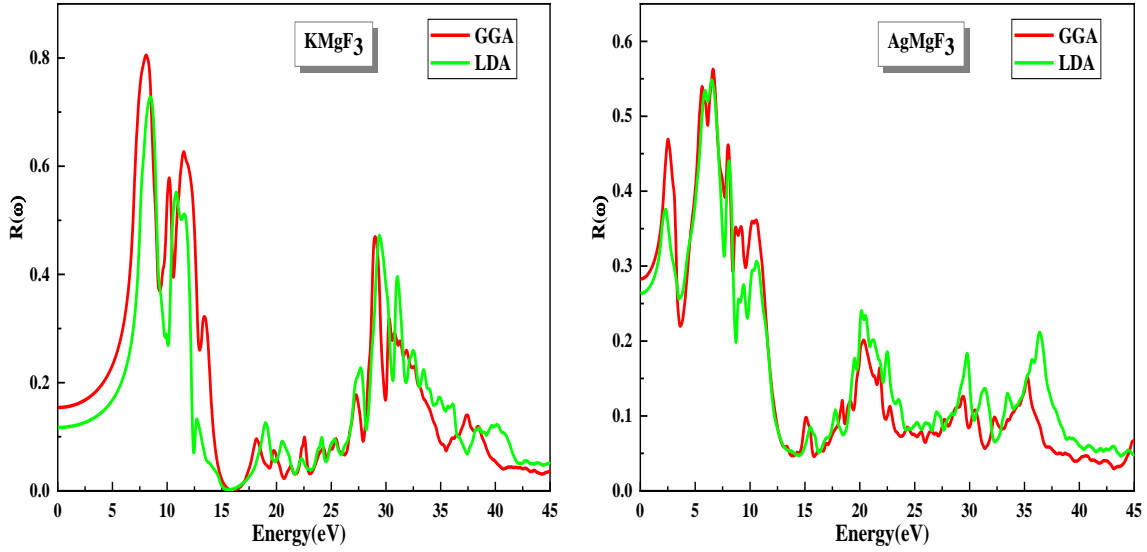
LDA و GGA

✓ الشكل (10.II) يوضح تغيرات معامل الامتصاص بدلالة طاقة الضوء المسلط على المادة لكلا المركبين وباستعمال التقريبين المذكورين مسبقاً. يتعلق معامل الامتصاص بالخواص الإلكترونية للمادة فلا يمكن ان يحدث إلا إذا كانت طاقة الضوء المسلط أكبر من قيمة الفجوة الطاقية بين عصابات التكافؤ وعصابات التوصيل (النقل). ويحدث الامتصاص نتيجة الإثارة الإلكترونية من حالات التكافؤ تحت مستوى فيرمي إلى حالات التوصيل فوق مستوى فيرمي حيث تستغل إلكترونات التكافؤ الطاقة المقدمة من طرف الضوء في الانتقال بين العصابتين الطاقيتين. من خلال الشكل يتضح لنا أن الامتصاص يكون اعظمي للامتصاص في المجالين [7eV-9eV] و [28eV-30eV] بالنسبة للمركب $KMgF_3$ و في المجالين [20eV-20eV] [28eV-30eV] [34eV-33eV] بالنسبة للمركب $AgMgF_3$. عند مقارنة معاملي الامتصاص للمركبين نجد أن معامل الامتصاص للمركب $KMgF_3$ أكبر منها للمركب $AgMgF_3$.



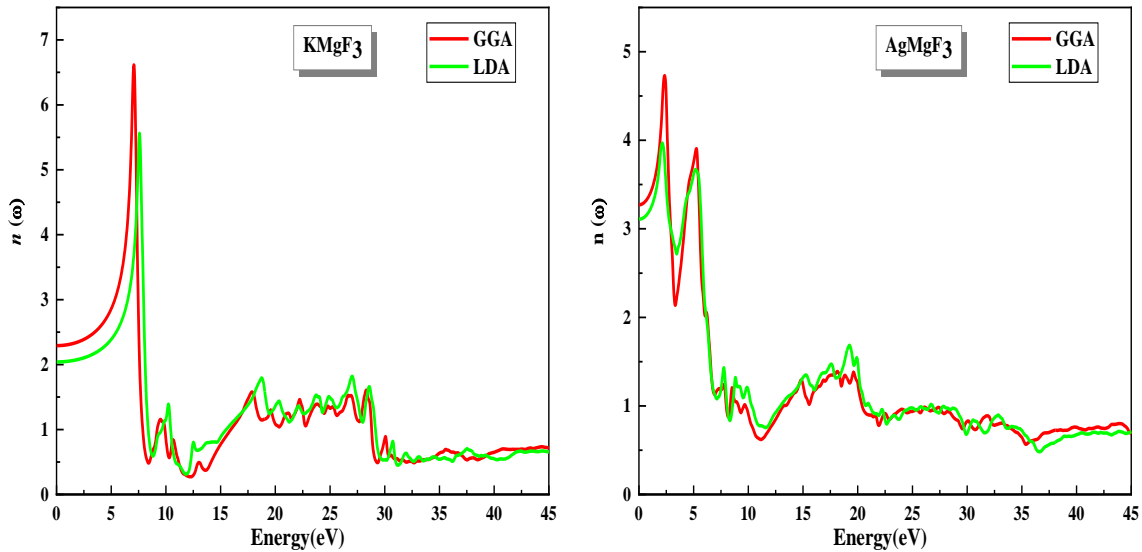
الشكل (10.II): معامل الامتصاص للمركبين $KMgF_3$ و $AgMgF_3$ المحسوبة باستعمال التقريبين GGA و LDA

✓ الشكل (11.II) يوضح تغيرات معامل الانعكاس لكلا المركبين. وفقا لهاته لهذا الشكل نلاحظ أن معامل الانعكاس يكون بصفة قوية عند قيم الطاقة الموافقة للقمم العظمى لمعامل الانعكاس حيث كانت القمم عند الطاقات 30 ; 20 ; 7 ; 2.5 و 36 eV بالنسبة للمركب $AgMgF_3$ و عند قيم الطاقات 12.5 ; 30 و 7.5 eV بالنسبة للمركب $KMgF_3$. وعند مقارنة معاملي الانعكاس للمركبين نجد أن معامل الانعكاس للمركب $KMgF_3$ أكبر منها للمركب $AgMgF_3$ عند القمم العظمى لمعامل الانعكاس.



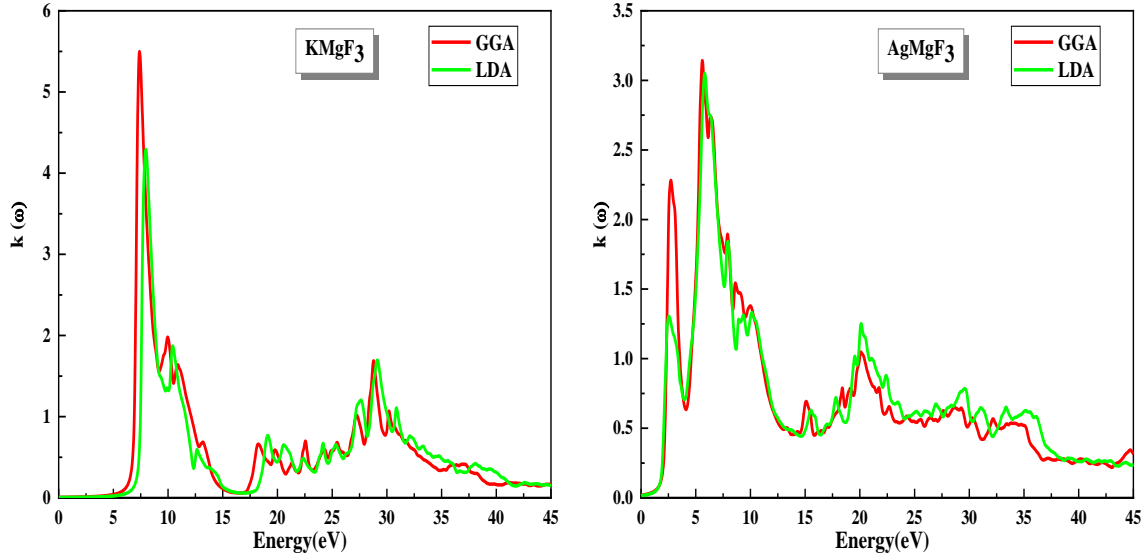
الشكل (11.II): معامل الانعكاس للمركبين $KMgF_3$ و $AgMgF_3$ المحسوبة باستعمال التقريبيين GGA و LDA

✓ الشكل (12.II): بالنسبة لمعامل الانكسار المبين في الشكل (12.II) حيث قمنا برسم تغيرات معامل الانكسار لكلا المركبين. من خلال هذا الرسم نلاحظ أن معامل الانكسار يكون بصفة قوية عند ما تكون قيمة طاقة الضوء المسلط أقل من 7 eV لكلا المركبين حيث لاحظنا قمة حادة للمركب $KMgF_3$ وقمتين حادتين للمركب $AgMgF_3$ في هذا المجال.



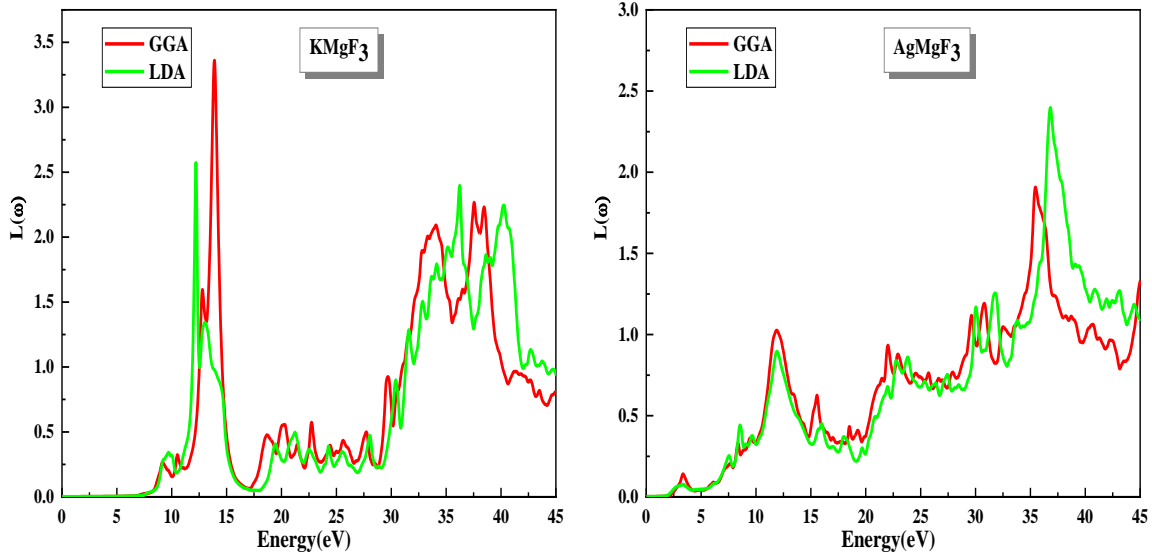
الشكل (12.II): معامل الانكسار للمركبين $KMgF_3$ و $AgMgF_3$ المحسوبة باستعمال التقريبيين GGA و LDA

✓ الشكل (13.II): قيم معامل الخمود الميمنة في الشكل (13.II) لكلا المركبين ان الخمود يبدأ عندما تكون قيمة الضوء المسلط أكبر من قيم الفجوات الطاقية لكلا المركبين، إضافة إلى ذلك فالخمود يكون بصفة كبيرة في المجال [7eV-10eV] للمركب $KMgF_3$ وفي المجال [2.5eV-8eV] للمركب $AgMgF_3$



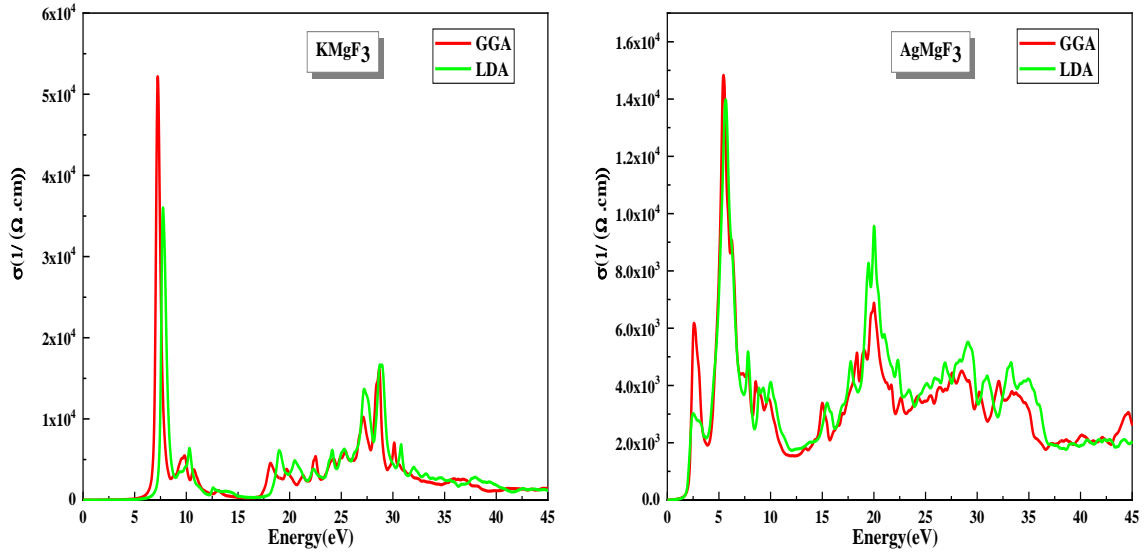
الشكل (13.II): معامل الخمود للمركبين $KMgF_3$ و $AgMgF_3$ المحسوبة باستعمال التقريبين GGA و LDA

✓ الشكل (14.II): يخص تغيرات معامل الضياع الطاقى للضوء عندما يمر بسرعة داخل المادة لكلا المركبين، وعلى حسب الشكل نلاحظ أن معامل الضياع الطاقى يكون كبيرا في المجالين [8eV-15eV] و [32eV-42eV] للمركب $KMgF_3$ وفي المجال [35eV-40eV] للمركب $AgMgF_3$



الشكل (14.II): معامل الضياع الطاقى للمركبين $KMgF_3$ و $AgMgF_3$ المحسوبة باستعمال التقريبين GGA و LDA

✓ الشكل (15.II): يخص تغيرات الناقلية الضوئية لكلا المركبين، يمكننا ملاحظة من خلال الشكل أن الناقلية الضوئية تكون أكبر ما يمكن في المجال [7eV-9eV] للمركب $KMgF_3$ وفي المجال [5eV-10eV] للمركب $AgMgF_3$



الشكل (15.II): الناقلية الضوئية للمركبين $KMgF_3$ و $AgMgF_3$ المحسوبة باستعمال التقريبين GGA و LDA

-6- قائمة المراجع

- [1] J.C. Slater, Damped electron waves in crystals, *Phys. Rev.* 51 (1937) 840.
- [2] D.D. Koelling, 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.
- [3] O.K. Andersen, Linear methods in band theory, *Phys. Rev. B.* 12 (1975) 3060.
- [4] D.R. Hamann, Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core pseudopotentials, *Phys. Rev. Lett.* 42 (1979) 662.
- [5] D. Singh, H. Krakauer, H-point phonon in molybdenum: Superlinearized augmented-plane-wave calculations, *Phys. Rev. B.* 43 (1991) 1441.
- [6] E. Sjöstedt, L. Nordström, D.J. Singh, An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method, *Solid State Commun.* 114 (2000) 15–20.
- [7] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, *Wien2k*, (2001).
- [8] 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>.
- [9] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, *Phys. Rev.* 136 (1964) B864–B871. <https://doi.org/10.1103/physrev.136.b864>.
- [10] 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).
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] 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>.
- [15] 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>.

- [16] O.K. Andersen, T. Saha-Dasgupta, Muffin-tin orbitals of arbitrary order, Phys. Rev. B. 62 (2000) R16219.
- [17] F. Izumi, K. Momma, Three-dimensional visualization in powder diffraction, in: Solid State Phenom., Trans Tech Publ, 2007: pp. 15–20.
- [18] K. Momma, F. Izumi, VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, J. Appl. Crystallogr. 44 (2011) 1272–1276.
- [19] K. Momma, F. Izumi, VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis, J. Appl. Crystallogr. 41 (2008) 653–658.
- [20] K. Momma, F. Izumi, An integrated three-dimensional visualization system VESTA using wxWidgets, Comm. Crystallogr Comput IUCr Newslett. 7 (2006) 106–119.
- [21] F.D. Murnaghan, The compressibility of media under extreme pressures, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 30 (1944) 244.
- [22] 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.
- [23] 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>.
- [24] D.A. Ahmed, S. Bağcı, E. Karaca, H.M. Tütüncü, Elastic properties of ABF₃ (A: Ag, K and B: Mg, Zn) perovskites, in: AIP Conf. Proc., AIP Publishing LLC, 2018: p. 020035.
- [25] A.H. Reshak, S. Khan, A. Laref, G. Murtaza, J. Bila, Pressure induced physical variations in the lead free fluoropervoskites XYF₃ (X= K, Rb, Ag; Y= Zn, Sr, Mg): Optical materials, Opt. Mater. 109 (2020) 110325.
- [26] C. Rostgaard, The projector augmented-wave method, ArXiv Prepr. ArXiv09101921. (2009).
- [27] W.-Y. Ching, P. Rulis, Electronic Structure Methods for Complex Materials: The orthogonalized linear combination of atomic orbitals, Oxford University Press, 2012.
- [28] مساهمة في دراسة الخصائص الفيزيائية لـ X₂GdIn (X= Au, Ag, Cu) بري, السعدي, PhD Thesis, 2019.
- [29] F. MEZRAG, Etude des propriétés optoélectroniques et diélectriques des matériaux semiconducteurs, PhD Thesis, Université Mohamed Khider-Biskra, 2012.

- [30] F. Mezrag, Effet du désordre compositionnel sur les propriétés optoélectroniques et diélectriques de l'alliage ternaire semiconducteur GaAs_xSb_{1-x}, PhD Thesis, Université de M'Sila-Mohamed Boudiaf, n.d.
- [31] F. Mezrag, N. Bouarissa, Optical properties of Al_xIn_{1-x}P ternary semiconductor alloys, J. Comput. Methods Sci. Eng. 18 (2018) 299–305.
- [32] M.A. Khan, A. Kashyap, A.K. Solanki, T. Nautiyal, S. Auluck, Interband optical properties of Ni₃Al, Phys. Rev. B. 48 (1993) 16974.
- [33] Optical Properties of Materials and Their Applications, 2nd Edition | Wiley, Wiley.Com. (n.d.). <https://www.wiley.com/en-us/Optical+Properties+of+Materials+and+Their+Applications%2C+2nd+Edition-p-9781119506317> (accessed February 4, 2021).
- [34] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo, Linear optical properties of solids within the full-potential linearized augmented planewave method, Comput. Phys. Commun. 175 (2006) 1–14.
- [35] M. Gajdoš, K. Hummer, G. Kresse, J. Furthmüller, F. Bechstedt, Linear optical properties in the projector-augmented wave methodology, Phys. Rev. B. 73 (2006) 045112.
- [36] B.U. Haq, S. AlFaify, A.S. Jbara, R. Ahmed, F.K. Butt, A. Laref, A.R. Chaudhry, Z.A. Shah, Optoelectronic properties of three PbSe polymorphs, Ceram. Int. 46 (2020) 22181–22188.
- [37] A.S. Jbara, Z. Othaman, H.A. Aliabad, M.A. Saeed, Electronic and Optical Properties of γ - and β -Alumina by First Principle Calculations, Adv. Sci. Eng. Med. 9 (2017) 287–293.
- [38] A.S. Jbara, J. Munir, B.U. Haq, M.A. Saeed, Density functional theory study of mixed halide influence on structures and optoelectronic attributes of CsPb (I/Br)₃, Appl. Opt. 59 (2020) 3751–3759.
- [39] H. Tributsch, Solar energy-assisted electrochemical splitting of water. Some energetical, kinetical and catalytical considerations verified on MoS₂ layer crystal surfaces, Z. Für Naturforschung A. 32 (1977) 972–985.

خلاصة عامة

خلاصة عامة

العمل المنجز خلال هذه المذكرة تضمن دراسة نظرية لبعض خواص المركبين $KMgF_3$ و $AgMgF_3$ باستعمال برامج المحاكاة wien2k وفي إطار نظرية دالية الكثافة « DFT » المعتمدة على طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً ، للكومون الكامل « FP-LAPW » لحل معادلة شرودينغر لنظام بلوري متعدد الذرات والإلكترونات الدراسة التي أجريناها على المركبين قدمت حافزاً من أجل البحث عن مواد أخرى من نفس صنف المركبات المدروسة وهذا بعد أن سجلنا النقاط التالية

من الناحية التقنية عند معالجتنا لموضوع المذكرة تبين لنا مايلي :

- يتبلور المركبين في بنية مكعبة تتمتع بمستوى تناظر كبير سهل علينا إجراء الحسابات في وقت وجيز
- الطرق المستعملة في تقدير كمون الارتباط - التبادل أعطت نتائج جد قريبة إلى النتائج التجريبية وهو مؤشر يدل على تساير الجانب التجريبي مع الجانب النظري.
- الهدف المسطر لهذا العمل تم الوصول إليه والذي يتمثل في توضيف أسس الميكانيك الكوانتي في إستكشاف خواص المواد وهذا في النهاية لتوجيه وتحديد المجال المناسب لإستخدام هذه المركبات $KMgF_3$ و $AgMgF_3$ وكذا معرفة نوع الذرات التي تؤثر في خواص معينة من أجل التحكم فيها كما يمكن أيضاً تحديد العوامل التي تؤثر على هذه الخواص وفي الأخير التنبؤ بمواد أخرى أو بخواص أخرى يمكن أن يمتلكها إذا ما تم تغيير جانب معين أو التأثير بعامل خارجي

من الناحية العلمية: من خلال دراستنا للمركبين إستخلصنا النتائج التالية:

- من الخواص البنيوية المركب الأول أكثر مقاومة للضغط الخارجي وأكثر تماسكاً مقارنة بالمركب الآخر وهذا بعد حساب كل من طاقة التماسك ومعامل الإنضغاطية
- بالنسبة للخواص الإلكترونية كلا المركبين لهما سلوك نصف ناقل حيث لاحظنا فجوة طاقوية تفصل عصابة التكافؤ عن عصابة النقل، الفجوة الطاقوية للمركب $KMgF_3$ أكبر منها في المركب $AgMgF_3$ ، تلعب المدارات الذرية دوراً هاماً في تشكيل العصابات التكافؤ والتوصيل ذات الطاقات أقل فيرمي وأكبر مستوى فيرمي.
- بالنسبة للخواص الضوئية للمركب $KMgF_3$ معامل إمتصاص أكبر من المركب $AgMgF_3$.
- يمكن للمركبين أن ينتقلا من حالة عازلة إذا استقبلت طاقة ضوئية في مجال الطاقوي من 5 الى 13 إلكترون فولط للمركب $KMgF_3$ وفي المجال 7 الى 9 إلكترون فولط للمركب $AgMgF_3$
- معامل الإنعكاس للمركب $AgMgF_3$ أقل للمركب الثاني $KMgF_3$
- معاملي الإنكسار والخمود للمركب $AgMgF_3$ أقل منهما في المركب $KMgF_3$

- معامل الضياع الطاقوي للمركب $KMgF_3$ يكون بشكل أكبر عند الطاقات المحصورة في المجال 12-15 إلكترون فولط.
- الناقلية الضوئية للمركبين تكون بشكل كبير عند المجال الطاقوي المحصور ما بين 5-10 إلكترون فولط وتكون الناقلية الضوئية للمركب $AgMgF_3$ في هذا المجال أقل بكثير منها في المركب $KMgF_3$.

ملخص

في عملنا هذا أجرينا دراسة نظرية لحساب الخواص البنيوية، الإلكترونية والضوئية للمركبين KMgF_3 و AgMgF_3 باستعمال طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً (FP-LAPW) المعتمدة على نظرية دالية الكثافة (DFT). بالنسبة لكمون تبادل-ارتباط استعملنا كلا من تقريب الكثافة المحلية LDA وتقريب التدرج المعمم GGA في دراسة خواص المركبين. في حساب الخواص البنيوية، قمنا بحساب ثابت الشبكة، معامل الانضغاطية وطاقة التماسك وفهم السلوك الإلكتروني لكلا المركبين قمنا بتحليل بنية عصابات الطاقة الإلكترونية وأطياف الكثافة الحالات الإلكترونية (DOS) الكلية والجزئية، كما قمنا بدراسة توزيع كثافة الشحنة في المنطقة البين ذرية لمعرفة طبيعة الرابطة بين ذراتها. في نهاية عملنا قمنا بحساب الخواص الضوئية لكلا المركبين KMgF_3 و AgMgF_3 وهذا بعد حساب الجزء الحقيقي والتخيلي لدالة العزل ومن ثم استخراج بقية المعاملان الضوئية كالامتصاص، معامل الانكسار والخمود والناقلية الضوئية.

Abstract

In this work, we have studied the structural, electronic and optical properties of AgMgF_3 and KMgF_3 compounds using the linearized augmented plane wave method (LAPW) based on density functional theory (DFT). For the exchange-correlation term, we have used both LDA and GGA approximations. For the structural properties, we have calculated the lattice parameters, the compressibility modulus and the cohesive energy. To understand the electronic behavior of these two compounds, we have analyzed the electronic band structure and the spectra of the electronic density of states. We have also studied the charge density distribution in the interatomic region to know the nature of the bonding between the atoms. Finally, we have computed the optical properties of AgMgF_3 and KMgF_3 by calculating the real and imaginary parts of the dielectric function, then we have explored the rest of the optical parameters such as absorption, refractive index and extinction, reflection coefficients and optical conductivity.

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié les propriétés structurelles, électroniques et optiques des composés AgMgF_3 et KMgF_3 en utilisant la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (FP-LAPW) basée sur la théorie de la fonctionnelle la densité (DFT). Pour le terme d'échange-corrélation, nous avons utilisé les deux approximations LDA et GGA. Pour 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 électroniques, les spectres de la densité d'états électroniques. Nous avons également étudié la distribution de la densité de charge dans la région inter-atomique pour connaître la nature de la liaison entre les atomes. À la fin, nous avons calculé les propriétés optiques de AgMgF_3 et KMgF_3 après avoir calculé la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique, puis nous avons exploré le reste des paramètres optiques tels que l'absorption, l'indice de réfraction et l'extinction, le coefficient de réflexion et la conductivité optique.