



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الفيزياء



مذكرة تخرج لنيل شهادة ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

فرع: فيزياء

تخصص: فيزياء المواد

من إعداد الطالبتين:

✓ سوداني رباب

✓ قريدة صباح

الموضوع:

دراسة نظرية لأكسيد المغنيزيوم MgO باستخدام نظرية

دالية الكثافة DFT

تاريخ المناقشة: 2021/06/17 م

أمام لجنة المناقشة:

رئيسا	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	أستاذ محاضر أ	• بن مبروك لزهر
مناقشا	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	أستاذ محاضر ب	• الداوي حفصة
مساعد مشرف	المدرسة العليا للأساتذة ورقلة	أستاذ محاضر أ	• سويقات عبد القادر
مشرفا	المدرسة العليا للأساتذة ورقلة	أستاذ محاضر ب	• بن كريمة يمينة

السنة الجامعية 2021/2020 م

تشكرات

بسم الله الرحمن الرحيم و الصلاة و السلام على أشرف الخلق سيدنا محمد صلى الله عليه و سلم و على آله و صحبه
أجمعين.

الشكر الأول لله الذي من عينا من فصله و يسر لنا سبيل النجاح و أخرجنا من ظلمات الجهل إلى نور العلم فله الحمد
حتى يرضى و له الحمد بعد الرضى.

نتوجه بجزيل الشكر و الامتنان إلى الأستاذة المشرفة بن كريمة يمينة التي لم تبخل علينا بتوجيهها و نصائحها التي كانت
عوناً لنا و حرصها على تقديم البحث في أحسن ما يمكن كما لانسى الأستاذ المساعد سويقات عبد القادر.

كما أتوجه بجزيل الشكر إلى السيد ذكار عبد الغني الذي مد لنا يد العون في هذا البحث .

كما لا ننسى أعضاء اللجنة على تفضلهم لقبول مناقشة هذا العمل المتواضع و تقييمه الأستاذ بن مبروك

لزهراًستاذ محاضر أ بجامعة قاصدي مرياح ورقلة(رئيساً) و الأستاذة الداوي حفصة أستاذة محاضر ب(مناقشا) بجامعة

قاصدي مرياح ورقلة، الأستاذ سويقات عبد القادر أستاذ محاضر أ بجامعة قاصدي مرياح ورقلة (مساعد مشرف).

أشكر كل من ساعدنا على اتمام هذه المذكرة و قدم لنا يد العون

أسأل الله التوفيق لكل ما يحبه و يرضاه .

الإهداء

صباح

الحمد لله الذي اعانني على انجاز هذا العمل الذي أهديته إلى التي علمتني معنى الحياة و أهمتني الخنان إلى التي لو اتخذت البحر مدادا لها أوفيتها حقها من الكلمات أُمي الخنون

إلى من كلت انامله ليقدّم لنا لحظة سعادة إلى من حصد الأشواك عن دربي ليمهدلي طريق العلم أبي الغالي

إلى رفيق دربي ورمز الإخلاص والوفاء والمحبة زوجي الكريم " حسين "

إلى من تقاسمت معهم حلو الحياة ومرها وكانوا سندي في الحياة إخوتي الأعزاء محمد الصغير، العمري ، بشير ، عبد الوهاب ، عبد العزيز ، وآخر العقود بلخير وإلى أزواجهم المصونة .

إلى سندي وقوتي وملاذي بعد الله، إلى من تذوقت معهم أجمل اللحظات إلى من علموني علم الحياة أخواني دليمة، جهيدة .

إلى البراعم التي أزهرت في حياتنا وعمت الفرحة بقدمهم أبناء إخوتي (دعاء ، هديل ، ابراهيم الخليل) (يوسف ، يونس ، محمد الأمين، أنفال) (أسماء ، أسامة ، عبد الفتاح، عبد الرحمان) (رتاج ، ربماس، قاسم) (سدره المنتهى)

إلى جميع زميلاتي طيلة المشوار الدراسي وإلى جميع صديقاتي بالجامعة إلى الذين بذلوا كل جهد و عطاء لأصل إلى هذه اللحظة أساتذتي الكرام.

رباب

أهدي ثمرة هذا العمل:

إلى من ربياني صغيرا والدي الكريمين أدامهما الله تاجا فوق رأسي.

إلى مصدر قوتي و الهامي زوجي عبد الغني.

إلى الشمعة التي أضاءت لي حياتي ابنتي حلا.

إلى سندي و مصدر الأمان اخوتي { زينب، إلياس، مريم، أحمد، إسماعيل، يونس، عدنان }

إلى أخي عمران و زوجته لامية.

إلى بسمه الحياة و سر الوجود أُمي الثانية أم زوجي.

إلى اللواتي اعتبرهن اخوتي { أحلام، زينب، حفصة } إلى كل عائلتي سوداني و ذكاري.

إلى كل الصديقات اللواتي جمعني بهم القدر فهم في القلب.

إلى كل أساتذتي و أحص بالذكر الأستاذة " بن كريمة يمينة " التي أشرفت على هذا العمل.

الفهرس

- I..... الفهرس
- VII..... مقدمة عامة

الفصل الأول: دراسة مرجعية

- I..... تمهيد
- 1.1..... بنية أكسيد المغنيزيوم
- 2.1..... الوصف المادي
- 3.1..... الخصائص الفيزيائية و الكيميائية
- 4.1..... الخصائص الكهربائية
- 5.1..... الخصائص الضوئية و الإلكترونية
- 6.1..... الأهمية الصناعية لأكسيد المغنيزيوم
- 7.1..... أهم مجالات استخدام أكسيد المغنيزيوم
- 1.7.1..... استخدام أكسيد المغنيزيوم في مجال البناء
- 2.7.1..... استخدام أكسيد المغنيزيوم في مجال الحديد و الصلب
- 3.7.1..... استخدام أكسيد المغنيزيوم في مجال المستحضرات الصيدلانية
- 4.7.1..... استخدام أكسيد المغنيزيوم في مجال الأسمدة و الأعلاف الحيوانية
- 5.7.1..... استخدام أكسيد المغنيزيوم في مجال الوقود و غازات المداخن

- 6.7.I. استخدام أكسيد المغنيزيوم في مجال الأحجار النارية 7
- 7.7.I. استخدامات أخرى 7
- 8.I. المخاطر الكيميائية لأكسيد المغنيزيوم 9
- مراجع الفصل الأول 10

الفصل الثاني: نظرية دالية الكثافة DFT

- II. تمهيد 12
- 1.1.II. مُعادلة شرودينغر للبلورة 12
- 2.1.II. التقريب الأديابتيكي (Born - Oppenheimer) 14
- 3.1.II. تقريب هارتري- فوك (Hartree - Fock) 15
- 1.3.1.II. تقريب هارتري (Hartree) 15
- 2.3.1.II. تقريب فوك (Fock) 16
- 4.1.II. نظرية دالية الكثافة 17
- 1.1.4.1.II. فعل التبادل المقترح من طرف ديراك 18
- 2.1.4.1.II. فعل الارتباط المقترح من طرف فيغنر 18
- 2.4.1.II. نظرية هوهنبارغ- كوهن 18
- 3.4.1.II. مُعادلة كوهن- شام 19
- 4.4.1.II. حلول مُعادلة كوهن- شام 20
- 5.4.1.II. تقريب كثافة الموضوع 23
- 6.4.1.II. تقريب التدرُّج المعمَّم 23

- 7.4.1.II. تقريب أنجل و فوسكو 24.....
- 8.4.1.II. طريقة شبه الكمون 24.....
- 2.II. تعريف و استخدام برنامج المبادرة الإسبانية للمحاكاة الإلكترونية لآلاف من الذرات (Siesta)..... 25.....
- 1.2.II. تعريف برنامج Siesta 25.....
- 2.2.II. الخصائص الأساسية لبرنامج Siesta 25.....
- 3.2.II. تطبيق التدرج المرافق (CG Conjugated Gradient) 28.....
- مراجع الفصل الثاني 30.....

الفصل الثالث: نتائج ومناقشة

- III. تمهيد..... 32.....
- 1.III. دراسة بنية أكسيد المغنيزيوم MgO 32.....
- 1.1.III. بنية الخلية الأولية 32.....
- 2.1.III. طاقة تشكل أكسيد المغنيزيوم MgO 35.....
- 2.III. الخصائص الإلكترونية للمركب MgO 36.....
- 1.2.III. بنية عصابات الطاقة 36.....
- 2.2.III. كثافة الحالات الإلكترونية..... 39.....
- 3.III. الخصائص الضوئية 42.....
- 1.3.III. معامل الامتصاص 42.....

44.....	2.3.III. الناقلية الضوئية.....
45.....	3.3.III. معامل الحمود.....
46.....	4.3.III. ثابت العزل.....
49.....	5.3.III. الانعكاسية.....
51.....	6.3.III. معامل الانكسار.....
52.....	4.III. خصائص المركب MgO بتغيير الضغط.....
52.....	1.4.III. تغير ثابت العزل.....
54.....	2.4.III. تغير نطاق فجوة الطاقة.....
54.....	3.4.III. تغير طاقة الأثالية.....
56.....	4.4.III. تغير الحجم.....
57.....	5.III. الخصائص المغناطيسية للمركب MgO.....
58.....	1.5.III. الخصائص البنوية.....
61.....	1.5.III. بنية عصابات الطاقة للمركب Mn:MgO.....
62.....	2.5.III. كثافة الحالات الإلكترونية.....
65.....	مراجع الفصل الثالث.....
66.....	الخاتمة.....

فهرس الأشكال

الشكل I. 1: البنية البلورية لأكسيد المغنيزيوم..... 1

- الشكل 2.I: أشكال بلورات أكسيد المغنيزيوم..... 2
- الشكل 3.I: صورة لأكسيد المغنيزيوم بالمجهر الإلكتروني الماسح SEM..... 2
- الشكل 4.I: استخدامات أكسيد المغنيزيوم..... 8
- الشكل 1.II: مُخطط لنظرية دالية الكثافة..... 22
- الشكل 1.III: توضع ذرات الخلية الأولية للأكسيد MgO في الاحتمالات الممكنة..... 33
- الشكل 2.III: منطقة بريليون لبلورة من النوع Wurtzite..... 37
- الشكل 3.III: بنية عصابات الطاقة للأكسيد MgO ذا طور Wurtzite..... 37
- الشكل 4.III: كثافة الحالات الكلية لأكسيد MgO بـ GGA و LDA..... 40
- الشكل 5.III: كثافة الحالات الجزئية (أ) GGA و (ب) LDA..... 41
- الشكل 6.III: معامل الامتصاص بدلالة الطاقة بتقريبي GGA و LDA، (أ) عملنا (ب) عمل نظري..... 43
- الشكل 7.III: الناقلية الضوئية بدلالة الطاقة بتقريبي GGA و LDA، (أ) عملنا النظري (ب) عمل نظري..... 44
- الشكل 8.III: معامل الحمود k بدلالة الطاقة بتقريبي GGA و LDA، (أ) عملنا، (ب) عمل نظري..... 46
- الشكل 9.III: الجزء التخيلي لثابت العزل بدلالة الطاقة، (أ) عملنا (ب) عمل نظري..... 48
- الشكل 10.III: الجزء الحقيقي لثابت العزل بدلالة الطاقة، (أ) عملنا (ب) عمل نظري..... 49
- الشكل 11.III: ثابت الانعكاسية بدلالة الطاقة بتقريبي GGA و LDA، (أ) عملنا (ب) عمل نظري..... 50
- الشكل 12.III: قرينة الانكسار (n) بدلالة الطاقة، (أ) عملنا (ب) عمل نظري..... 51
- الشكل 13.III: تغيرات ثابت العزل بتقريبي GGA و LDA بدلالة الضغط (أ) عملنا، (ب) عمل نظري..... 52
- الشكل 14.III: منحني فجوة الطاقة بتقريبي GGA و LDA بدلالة الضغط (أ) عملنا، (ب) عمل نظري..... 54

- الشكل III.15: الأنتالي H كدالة للضغط للطورين (أ) B₂ و B₄ و (ب) h-MgO و B₂ و (ج) عمل نظري55
- الشكل III.16: حجم المركب MgO بدلالة الضغط وفق تقريبي GGA و LDA، (أ) عملنا (ب) عمل نظري57
- الشكل III.17: البنية البلورية للمركب Mn:MgO في حالة التقارب (أ) و في حالة التباعد (ب).....58
- الشكل III.18: بنية عصابات الطاقة للمركب Mn:MgO (أ) في حالة تباعد و (ب) في حالة تقارب.....61
- الشكل III.19: كثافة استقطاب الدوران للحالات للمركب Mn:MgO في حالة التقارب (أ) قبل التطعيم و(ب) بعد التطعيم62
- الشكل III.20: كثافة استقطاب الدوران للحالات للمركب Mn:MgO في حالة التباعد (أ) قبل التطعيم و(ب) بعد التطعيم.....63

فهرس الجداول

- الجدول I.1: الخصائص الفيزيائية و الكيميائية.....3
- الجدول III.1: ثوابت الخلية الأولية لأكسيد MgO و مقارنتها مع نتائج نظرية و تطبيقية.....34
- الجدول III.2: طاقة تشكل الزوج (Mg-O).....36
- الجدول III.3: فجوة الطاقة E_g.....36
- الجدول III.4: قيم ثابت العزل عند الضغط صفر.....53
- الجدول III.5: العزوم المغناطيسية لذرات Mn¹ و Mn² و O و أطوال الروابط بين Mn-O و Mn-Mn59
- الجدول III.6: طبيعة التزاوج المغناطيسي في حالتي التقارب و التباعد باستخدام تقريبي GGA و LDA.....60

المقدمة العامة

للمادة في حياتنا اليومية دور مهم فيها لا يمكن الاستغناء عنها ولديها أثر جد كبير في تطور التكنولوجيا التي نعيشها، فالمخابر العلمية تتنافس لإنتاج هذه المواد ومعرفة البنية البلورية لها فتحسين الباحثين في خواص هذه المواد و التطور فيها أدى إلى ظهور عائلات جديدة اتسعت فتباينت تطبيقاتها ما دفع البشرية نحو تحقيق ثروات صناعية منها فهذه المواد خصائص اكتسبتها وفق لتركيبها الكيميائية أو حجمها المأخوذ أو سطحها المحدد أو حالة السطح أو حتى شكل الجسم النانوي المعتبر .

في هذا المجال تعد أكاسيد المعادن من أهم المواد التي حظيت باهتمام كبير في السنين القليلة لتوفر خصائص فيزيائية و كيميائية فيها من بين هذه الاكاسيد أكسيد المغنيزيوم حيث لا يزال تحديد بنيتها وخصائصها محط تركيز الابحاث العلمية فله تطبيقات لا تعد ولا تحصى في مجالات عدة كالصناعة ... الخ. هذا ما جعل أكسيد المغنيزيوم من بين المعادن المطلوبة دراستها في البحوث.

ففي هذا العمل من بين النظريات التي ساهمت في نجاحه هي نظرية DFT في دراسة خصائص مادة أكسيد المغنيزيوم ووصف وتحليل خصائصه البنيوية والالكترونية والضوئية والمغناطيسية.

ففي هذا العمل سنهتم بدراسة خصائص أكسيد المغنيزيوم البنيوية، الالكترونية ، الضوئية والمغناطيسية باستعمال نظرية دالة الكثافة (DFT) على برنامج Siesta ولنجاح هذا العمل اتبعنا الخطوات التالية:

الفصل الأول (دراسة مرجعية) : قمنا بتقلم عموميات حول المركب المدروس MgO.

الفصل الثاني (نظرية دالية الكثافة DFT) : في هذا الفصل تناولنا الجانب النظري لدالية الكثافة DFT و التقريبات المختلفة المستخدمة فيه و أيضا تحدثنا على برنامج Siesta المستخدم في الدراسة الحالية لإنجاز الحسابات.

الفصل الثالث (مناقشة النتائج) : هو حوصلة لعملنا النظري، يتضمن مختلف محطات العمل و أهم ما تم إنجازه، و يضم نتائج العمل و مناقشتها. و بالتالي التحصل على مجموعة مهمة من الاستنتاجات حول خصائص المركب MgO. وفي الأخير نهي عملنا بخاتمة تلخص أهم النتائج المتحصل عليها والملاحظات التي ظهرت لنا خلال مشوار هذا العمل.

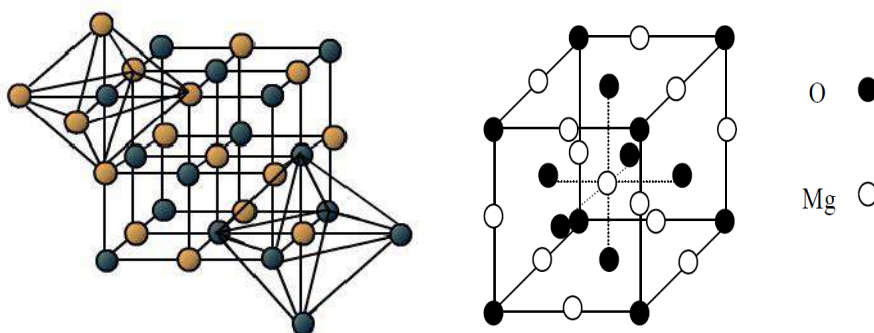
الفصل الأول: دراسة مرجعية

1. تمهيد

تلعب فيزياء المواد دورا مهما في تطبيقات التكنولوجيا الحالية، من بين هذه المواد مادة أكسيد المغنيزيوم الذي يعتبر مادة صناعية هامة، وذلك لما تتمتع به من خصائص تجعل منها أساس لصناعة المركبات الإلكترونية و الإلكترو ضوئية. سنتطرق في هذا الفصل لتقديم محة بسيطة حول أكسيد المغنيزيوم و دراسة أهم خصائصه الفيزيائية و الإلكترونية و أهميته الصناعية وكذا أهم مجالات استخدامه.

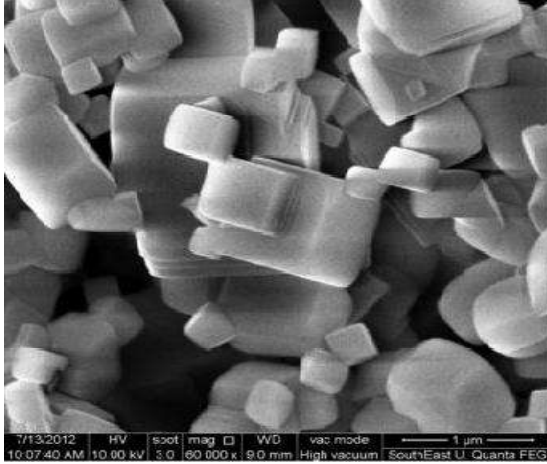
1.1. بنية أكسيد المغنيزيوم The structure of magnesium oxide

ينتمي أكسيد المغنيزيوم MgO للمنظومة البلورية ثمانية الوجوه (octaédrique) وفق تساند سداسي، له بنية بلورية مكعبة (structure cristalline cubique) مشابهة للبنية البلورية للملح كلوريد الصوديوم (NaCl) واسمه المعدني بريكلاز (periclase) و يسمى أيضا المغنيسيا (Magnesia) [1]. لديه محاور بلورية متساوية الطول ومتعامدة حيث $a=b=c=4.2130 \text{ \AA}$ و الزوايا المحورية (α, β, γ) قائمة بحيث ترتبط شوارد المغنيزيوم Mg^{+2} و أيونات الأكسجين O^{-2} مع بعضها برابطة شاردية [2-1] كما في الشكل رقم 1.I.



الشكل 1.I: البنية البلورية لأكسيد المغنيزيوم [2،1].

وفيما يلي شكل بلورات أكسيد المغنيزيوم بالشكل I.2، و كذا صورة لأكسيد المغنيزيوم بالمجهر الإلكتروني الماسح SEM الشكل I.3 [33].



الشكل I.3: صورة لأكسيد المغنيزيوم بالمجهر الإلكتروني الماسح SEM [8].

الشكل I.2: أشكال بلورات أكسيد المغنيزيوم [2].

2.1. الوصف المادي Physical description

يظهر أكسيد المغنيزيوم كمادة صلبة بيضاء ، غالبا ما توجد على شكل مسحوق و عديم الرائحة و على المستوى المجهرى تظهر بلورات مكعبة شفافة [2].

3.1. الخصائص الفيزيائية و الكيميائية Physical and chemical properties

يمثل الجدول القادم أهم الخصائص الفيزيائية و الكيميائية [8-9].

الجدول 1.I: الخصائص الفيزيائية و الكيميائية.

الخاصية	القيمة
درجة الانصهار	2825 °C
درجة الغليان	3600 °C
معامل الانكسار	1.7355 عند 589nm 1.7283 عند 750nm
الكثافة	3.58g/cm ³
الذوبانية	عمليا غير قابل للذوبان في الماء غير قابل للذوبان في الايثانول قابل للذوبان في الأحماض و محاليل ملح الأمونيوم
الوزن الجزيئي	40.304g/mol
الصلابة	6.0 الى 5.5mohs
الكتلة المولية	40.3044g/mol
الحرارة النوعية عند 27	0.92885Kj/Kg.K
السعة الحرارية	8.88cal/kmol

60.0wat/mk	الموصلية الحرارية عند 267
$-10.2 \times 10^{-6} \text{cu cm/mol}$	القابلية المغناطيسية
644cal/kmol	الأنتروبيا القياسية
$10.8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$	معامل التمدد عند 273K
$42 \text{wm}^{-1} \text{K}^{-1}$	الناقلية الحرارية عند 273K
9.68	ثابت العزل الكهربائي عند 1MHz
$C_{44}=155, C_{12}=93, C_{11}=294$	معامل المرونة
0.05 cm^{-1}	معامل الامتصاص عند $5.5 \mu\text{m}$

4.1. الخصائص الكهربائية Electrical properties

أكسيد المغنيزيوم لديه قدرة عزل كهربائية عالية تجعله الأكثر استخداما في تصنيع الأنابيب الكهربائية و أنابيب التدفئة [7].

5.1. الخصائص الضوئية والالكترونية Optical and electronic properties

يملك أكسيد المغنيزيوم انعكاسا عاليا في مجال الأشعة فوق البنفسجية المرئية و القريبة و يمتلك قمة امتصاص مميزة عند 589nm، مما يكسبه استعمالات مختلفة في تطبيقات الأجهزة البصرية، كما يستخدم أكسيد المغنيزيوم ذو درجات النقاوة العالية في التطبيقات البصرية و كطبقة عاكسة رقيقة جدا film أبعادها $(0.7-3) \mu\text{m}$ معامل انكسارها 1.27 عند $1 \mu\text{m}$ تستخدم من أجل تصنيع أشباه الموصلات semiconducteur و تطبيقات إلكترونية أخرى [4، 10-13].

6.1. الأهمية الصناعية لأكسيد المغنيزيوم Industrial importance of MgO

يعتبر أكسيد المغنيزيوم مادة صناعية في غاية الأهمية بسبب تطبيقاته الصناعية الأساسية في صناعة المواد المقاومة للحرارة و الصلب، كما أنه يستخدم إلى حد كبير في الصناعات الغذائية و العلف الحيواني [7].

7.1. أهم مجالات استخدام أكسيد المغنيزيوم The most important use's

domains of MgO

1.7.1. استخدام أكسيد المغنيزيوم في مجال البناء Using MgO in construction

يعتبر أكسيد المغنيزيوم عنصر أساسي لمادة الأكسوكلووريد ($6H_2O, MgCl_2, MgO$)، التي هي الأساس في تحضير اسمنت البلاستيكا اللاعضوي الذي يمتاز بمقاومة عالية للحرائق كأجزاء السفن و ألواح البناء، كما يستخدم أكسيد المغنيزيوم في صناعة ألواح السيراميك و الأرضيات و ورق الحائط و البلاط. تمتاز ألواح أكسيد المغنيزيوم بالخصائص العامة المرغوبة كمقاومة الحريق و مقاومة الرطوبة و التعفن فضلا عن صلابتها العالية في بناء العازل الحراري و عزل جيد للصوت، إضافة إلى ذلك فإنه يستخدم كبطانة في أفران المعادن و الزجاج بسبب تمدده المنخفض و مقاومته للتشقق [12-14].

2.7.1. استخدام أكسيد المغنيزيوم في مجال الفولاذ و الصلب Using MgO in steel

and iron domain

أكسيد المغنيزيوم مكون أساسي في بعض تركيبات صناعة الصلب كالصلب المستخدم في صناعة المحولات الكهربائية، و يستخدم كحشوة في صناعة الفولاذ المقاوم للصدأ المستخدم في مجال التدفئة باعتباره عنصرا من عناصر التسخين الالكترونية، كما يستخدم في الاناء الأنوبي كفضبان التدفئة الكهربائية و حلقات الطباخ الالكتروني و يرجع استخدامه الواسع إلى قوة عزله العالية و إلى متوسط توصيله الحراري ، و يستخدم في تصنيع بطانات الفرامل (Brake Linings) كمادة مقاومة للاحتكاك و تعطي

المعدن القدرة على احتمال الحرارة الناتجة عن الاحتكاك الناتج على سطح الاتصال بين القرص الدوار (Disk Rotor) و الفرامل بسبب خصائصه الحرارية و صلابته المتوسطة [7،15-16].

3.7.1. استخدام أكسيد المغنيزيوم في مجال المستحضرات الصيدلانية Using

magnesium dioxide in pharmaceutical products

للمركب استخدام واسع في مجال الصيدلة و العلاج فهو يستعمل كمضاد للحموضة و كملين تناضحي للتخفيف

من عسر الهضم ولمعالجة حرقة و حموضة المعدة ، ان أهم مواصفات أكسيد المغنيزيوم المستخدم طبيا التي يجب أن تتحقق هي أن

يكون ذو نقاوة عالية (96.5-100) خاليا من الكلوريدات و الكبريتات و المعادن الثقيلة، درجة الحموضة PH=10.3 [3،6،16-17].

4.7.1. استخدام أكسيد المغنيزيوم في مجال الأسمدة و الأعلاف الحيوانية Using

MgO in fertilizers and animal fodders

أكسيد المغنيزيوم مناسب لزراعة المحاصيل و البستنة لكونه مصدر أساسي للمغنيزيوم اللازم لتغذية النبات فدوره تعزيز

فعالية الانزيمات اللازمة لبعض التفاعلات الكيميائية الضرورية لنمو النباتات بشكل سليم، باستعماله كسمات نباتي يحقق غلة

مثلى، و كذا يستخدم في تغذية الماشية في الأعلاف الحيوانية يضاف على شكل خليط من المعادن تحتوي على المغنيسيا و إضافات

أخرى [18].

5.7.I. استخدام أكسيد المغنيزيوم في مجال الوقود و غازات المداخن Using MgO in fuels

يدخل في مراحل النفط فيخفف من التآكل الحاصل في أنابيب الصلب و يساعد على تخفيف انبعاثات الكبريت في البيئة و يستخدم لإزالة الكبريت من غازات المداخن و يضاف إلى الوقود لتحسين خواصه فيرفع رقم الأوكتان و يحسن من عملية الاحتراق و يمكن استخدامه لتثبيت التآكل بالفاناديوم الحاصل في مراحل حرق الوقود [7،17،19].

6.7.I. استخدام أكسيد المغنيزيوم في مجال الأحجار النارية Using MgO in the field of igneous stones

تتميز الأحجار النارية المغنيزية بمقاومتها العالية للحرارة لتحملها درجة حرارة أعلى من 1800°C ، تستخدم كبطانة في أفران الإسمنت وأفران استحصال المعادن و أفران الزجاج [13،15].

7.7.I. استخدامات أخرى Other uses

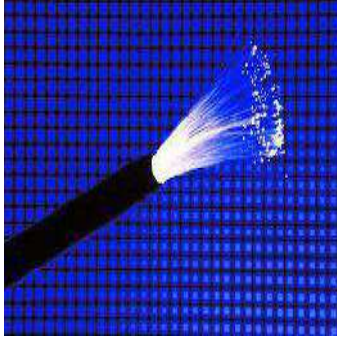
- يدخل أكسيد المغنيزيوم في تصنيع الزجاج و الألياف الزجاجية الضوئية، التي هي عبارة عن خيوط رقيقة شفافة لا تتجاوز سماكتها سماكة الشعرة، تقوم بنقل المعلومات بعد تحويلها إلى ضوء من المرسل إلى المستقبل. فهي تصنع من مادة زجاجية نقية يدخل أكسيد المغنيزيوم في تركيبها في الأنواع عالية المتانة بنسب مختلفة تصل إلى 10 [16،21].

- اكتسابه للخصائص الكهروضوئية و شفافيته العالية مكنه من الاستخدام في تصنيع شاشات البلازما، كطبقة واقية بالإضافة إلى خاصية عزله الكهربائي العالية التي تعمل على تخفيض الجهد التشغيلي و توفير زيادة في عمر اللوحة [12-13،17،20].

- يستخدم في تحضير فلاتر معالجة المياه [17].



تشكيل أفلام رقيقة



الزجاج الضوئي



المضافات الغذائية



المواد اللاصقة



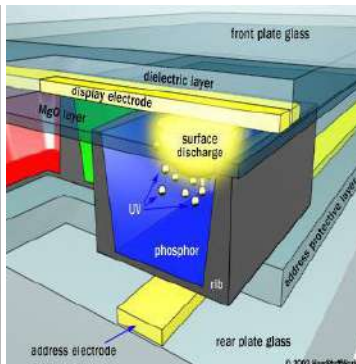
منتجات المطاط



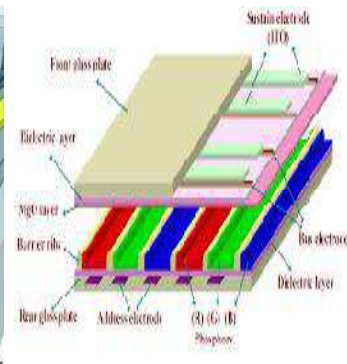
الأنابيب الحرارية



عزل المعادن في الكابلات



شاشة عرض البلازما



أشباه الموصلات

الشكل 4.I: استخدامات أكسيد المغنيزيوم [33].

- يستخدم في صناعة الورق كبديل للصدودا في مراحل التبييض، لأنه يعدل حموضة أكاسيد الكبريت الناتجة عن أكسدة الأوراق المحضرة بطريقة كرافت kraft، يتم استخدامه في المكتبات للحفاظ على الكتب و يستخدم في صناعة خيوط الرايون Rayon [17،6].

- يستخدم في تعبئة و تغليف الأغذية و يدخل ضمن مجموعة المضافات الغذائية، كمانع تكثف و مضاد للحموضة بسبب خواصه الإستراتيجية [23-22،17،5].

- يستخدم لعزل المعادن في الكابلات و في صناعة أنابيب الحماية الحرارية [11-10].

- يضاف إلى زيوت التشحيم كمعدل حمض و في الدهانات و الطلاءات و الورنيش كصباغ موسع، و يستخدم لتحضير بعض المواد اللاصقة، كذلك يدخل في صناعة المطاط كمسرّع فلكنة [24،17].

- يستخدم في تحضير أملاح المغنيزيوم و بعض أنواع الزجاج الحيوي [26-25،7].

يظهر الشكل 4.I صور لبعض استخدامات أكسيد المغنيزيوم.

8.1. المخاطر الكيميائية لأكسيد المغنيزيوم Chemical hazards of MgO

يتفاعل أكسيد المغنيزيوم بعنف مع الأحماض القوية ، حدود التعرض لغبار أكسيد المغنيزيوم المسموح بها

15mg/cm^3 خلال 8 ساعات، يستحسن تخزينه في عبوات مغلقة و جافة ، و يعتبر مادة غير مسرطنة و غير قابلة للاشتعال و

يمكن أن تسبب تهيج الجلد و العين و الجهاز التنفسي و له تأثير ضار في البيئة المائية على المدى الطويل [28-27].

مراجع الفصل الأول

- [1] PATNAIK P., 2003- Handbook of Inorganic Chemicals. New York, NY: McGraw-Hill, pages: 529
- [2] O'NEIL, M.J., 2006- The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals. Whitehouse Station, pp: 983.
- [3] RAYMOND R., PAUL S., MARIAN Q., 2009- Handbook of Pharmaceutical Excipient. Sixth edition published, UK .
- [4] Hazardous Substances Data Bank (HSDB)
- [5] content/EN/ALL/?uri=CELEX%3A32012R0231
- [6] LEWIS, R.J. SR.; 2007- Hawley's Condensed Chemical Dictionary 15th Edition. John Wiley & Sons, Inc. New York, NY,pp: 779.
- [7] BELAY G., 2015- Magnesium Oxide Powder Manufacturing Industry Establishment. Executive Summary, Addis Ababa, Ethiopia.
- [8] <http://cameochemicals.noaa.gov/6945>
- [9] EU Food Improvement Agents
- [10] TANAKA N., KIMATA H., TAKASHIMA T., KIZUKA T., 1998-Ultimate Observation of Tungsten Atoms and Clusters Adsorbed on Single Crystalline MgO Films. School of Engineering, Nagoya University, Chikusa-ku, Nagoya 464-01 Japan, PP 265-267.
- [11] HONG K., YU H, LEE I, KIM K., 2010- Enhanced Light Out-Coupling of Organic Light-Emitting Diodes: Spontaneously Formed Nanofacet-Structured MgO as a Refractive Index Modulation Layer. Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Vol 22, pp 4890-4894
- [12] COTTON J., 2001- Magnesia - Magnesium Oxide (MgO) Properties & Applications. Azow Materials, United Kingdom.
- [13] A.O.R. SUREND, 2015- An Introduction To Ceramics And Refractory. CRC Press. Taylor and Group, an Informa business, New York.
- [14] R Gaur, M Azizi, British Pharmacopoeia 2009.
- [15] Dimitris E., 2000- Magnesia for Refractory Applications. Grecian Magnesite S.A.
- [16] SONKAR A., 2017- What are the applications of MgO. Quora, Banaras Hindu University.
- [17] <http://www.epa.gov/chemical-data-reporting>
- [18] هيئة تنمية الصادرات المصرية وزارة التجارة و الصناعة ، أكسيد المغنيزيوم .
- [19] راجع عبد الواحد ، قنطيل كاظم ، عبد الحسن زينب ، 2001- تثبيط التآكل بالفاناديوم الحاصل في مراحل حرق الوقود بإستعمال أكسيد المغنيزيوم . المجلة العراقية للهندسة الميكانيكية .
- [20] BETSUI K., 2000- Advanced Manufacturing Technologies on Color Plasma Displays. Fujitsu Laboratories Ltd., 64 Nishiwaki Okubo-cho Akashi, 674-8555, Japan.

- [21] HARTMAN M., TRANKA O., SVOBODA., 2008- Fluidization Characteristics of Dolomite and Calcined Dolomite Particles. Chemical Engineering Science, Vol. 55, pp: 6269-6274.
- [22]<http://apps.who.int/foodadditivescontaminantsjefcfadatabase/chemical.aspx?chemID=2376>.
- [23] VORK L., 2017- Common Uses for Magnesium Oxide. Sciencing, Chemistry.
- [24] LABOUR O., International Labour Office. Encyclopaedia of Occupational Health and Safety. 1998. Geneva, Switzerland: International Labour Office, 4th edition, Vol. 1-4 , pp. 63.24.
- [25] KOKUBO T., 1991- Bioactive Glass Ceramics: Properties and Applications. Science Direct, No. 2, Vol. 12, pp: 155-163.
- [26] MIHAILOVAL I., RADEV L., ALEXANDOROV V., 2015- Carbonate – Apatite Forming Ability of Polyphase Glass – Ceramics in The CaO-MgO-SiO₂. Journal of Chemical Technology and Metallurgy pp:502-511.
- [27] CARSON P., MUMFORD C., 2002- Hazardous Chemicals Handbook. Great Britain, Ed2, 608 pages.
- [28] SITTIG M., 2002- Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals and Carcinogens. A-H Norwich, NY: Noyes Publications, Vol. 1, pp: 1427.
- [29] T.J. Coutts, D.L. Young, X. Li, W.P. Mulligan, X. Wu, J. Vac. Sci. Technol. A 18 (2000) 2646.
- [30] X. Wu, T.J. Coutts, W.P. Mulligan, J. Vac. Sci. Technol. A 15 (1997) 1057.
- [31] B. Li, L. Zeng, F. Zhang, Phys. Status Solidi. A 201 (2004) 960.
- [32] D.R. Kammler, T.O. Mason, D.L. Young, T.J. Coutts, D. Ko, K.R. Poepelmeier, D.L. Williamson, J. Appl. Phys. 90 (2001) 5979.

[33] آية الله عبد اللطيف دحدوح، 2017- دراسة تفكك حجر الدولوميت المحلي و فصل أكسيد المغنيزيوم منه. جامعة حلب، سورية

الفصل الثاني: نظرية دالية الكثافة DFT

II. تمهيد

نظرية دالية الكثافة DFT هي إحدى الطرق الكمية الأكثر استعمالاً في ميدان فيزياء المواد من أجل إيجاد القيم الفيزيائية الكمية لنظام معين (نظام يحتوي على عدد كبير من الإلكترونات).

الهدف الأساسي في فيزياء الكم هو إيجاد حل لمعادلة شرودينغر بحيث يقترب قدر الإمكان من القيمة التي تعبر عن نظام فيزيائي حقيقي، من العوائق الفيزيائية التي تشكل تحدياً بالنسبة للفيزيائيين في مجال المادة هو الفهم الدقيق لانتظام الجزيئات في البلورات.

في هذا الفصل سنتطرق إلى الأساس الذي بُني عليه نظرية دالية الكثافة DFT التي تعتمد على نظرية هوهنبارغ و كوهن التي سيتم استخدامها كجانب نظري في هذا العمل، ثم قدمنا معادلات كوهن-شام مع استعمال مختلف التقريبات من أجل إيجاد حل لمعادلة شرودينغر و تحديد قيمة الطاقة الكامنة للتبادل و الارتباط.

II.1.1. معادلة شرودينغر للبلورة

معادلة شرودنغر عبارة عن معادلة تفاضلية جزئية تصف كيفية تغير الحالة الكمية لنظام فيزيائي يتكوّن من جسيمات (أيونات + إلكترونات) والتي تتفاعل فيما بينها بمعادلة شرودينغر التالية:

$$H\psi = E\psi \quad (1-II)$$

حيث:

H: الهاملتونيان.

ψ : دالة الموجة.

E: طاقة النّظام.

باعتبارهما ملتونيان الكليّ لمعادلة شرودنغر مُتكوّن من الطاقة الحركية لكلّ الجسيمات وطاقة التفاعل فيما بينها،

وعند الضرورة طاقة التفاعل مع الوسط الخارجي، في غياب الحقل الخارجي يكتب هذا الاخير بالشكل التالي:

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN} \quad (2-II)$$

حيث:

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

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

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

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

$$V_{NN} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad \text{طاقة تفاعل نواة - نواة .}$$

M و m كتل الإلكترونات و الأنوية على الترتيب.

eZ_α شحنة الأنوية.

$|R_\alpha - R_\beta|$: المسافة بين النواتين α و β .

$|r_i - R_\alpha|$: المسافة بين النواة α والإلكترون i .

المسافة بين الإلكترونين i و j : $|r_i - r_j|$.

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \text{ : مؤثر لابلاس.}$$

أمّا في غياب مُتغير الزمن تُكتب معادلة شرودنغر على الشكل التالي:

$$H\psi(r, R) = E\psi(r, R) \quad (3-II)$$

حيث

ψ : دالة الموجة لها علاقة بمواقع الجسيمات (إلكترونات+أنوية).

E : القيمة الذاتية الموافقة.

فالملاحظ أنّ معادلة شرودنغر لـ N ذرة تحوي $3N(Z+1)$ مُتغير، فمثلا عندما تكون $Z=14$ في 1 سم³ نجد

حوالي 2.10^{24} مجهول، أي أنّ المعادلة تحوي على أكثر من مجهول، ويستحيل وجود حلول لها، لذلك استعملت

عدّة تقريبات لتبسيط هذه المعادلة نذكر منها:

2.1.1. التقريب الأديابتيكي (Born – Oppenheimer)

في هذا التقريب يكون هناك فرق كبير بين كتلة الإلكترونات وكتلة الأنوية، مما يجعله يعتمد على فصل

حركة الإلكترون و على اعتبار أنّ كتلة الإلكترونات اقل بكثير من كتلة النواة، فإننا نجد بالمقابل سرعة النواة أقل

بكثير من سرعة الإلكترونات [1]، مما يستدعي منّا إهمال الطاقة الحركية للنواة، فنعتبرها ساكنة مُقارنة بالإلكترونات

مع أخذ حدّ تفاعل الأنوية فيما بينها كمقدار ثابت أي:

فالهاملتونيان الكلي للجملة يتكون من هاملتونيان إلكتروني وهاملتونيان نووي على الشكل:

$$H = V_{NN} + H_e \quad (4-II)$$

حيث:

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{eN} \quad (5-II)$$

فيُطلق على H_e بهاملتونيان الإلكترونات.

لتكون بذلك مُعادلة شرودينغر للإلكترونات بالشكل التالي:

$$H_e \psi_e(r, R) = [T_e + V_{ee} + V_{eN}] \psi_e(r, R) \quad (6-II)$$

غير أن الشكل الجديد المتحصل عليه أيضاً لا يُمكن حله بالطرق الرياضية، لذلك وُجِب استخدام تقريب آخر

يُسمى بتقريب هرتري-فوك.

3.1.1.II تقريب هارتري-فوك (Hartree-Fock)

1.3.1.II تقريب هارتري (Hartree)

يُستند هذا التقريب [2]، على أن الإلكترون المتواجد مُستقل (مُنفرد) في البداية، ليتمّ بذلك إهمال حدّ

تفاعل (إلكترون - إلكترون)، ليُكتب بذلك الهاملتونيان الكلي للجملة على النحو التالي:

$$H = \sum_i H_i \quad (7-II)$$

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (8-II)$$

تُمثل الطاقة الكامنة للإلكترون i في حقل الأنوية k

$$V_i(r_i) = -\frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|}$$

تمثل الكُمون الفعلي لهارتري

R_k^0 : يمثل موضع الأنوية.

ومنه يُكتب:

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r) \quad (9-II)$$

و تُكتب دالة الموجة الكلية للنظام كجُداء دوال الحالة لجميع الإلكترونات على الشكل:

$$\psi(r_1, r_2, \dots) = \prod_{i=1}^N \psi_i(r_i) \quad (10-II)$$

وبنفس الشكل فإن الطاقة الكلية للنظام تُعتبر كمجموع الطاقات الموافقة لكل حالة إلكترونية وهي كالتالي:

$$E = \sum E_i \quad (11-II)$$

إذن مُعادلة شرودينغر للإلكترونات تُكتب على الشكل:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \right] \Psi_i(r) = \epsilon_i \Psi_i(r) \quad (12-II)$$

فالحلول الناتجة تمثل القيم المتوسطة للطاقة لاختيار كيني لـ ψ_i وذلك حسب مبدأ التغير الذي يحث على أن ψ_i

المفضلة هي الموافقة لقيمة E الأصغرية.

معنى هذا أن الإلكترون j يأخذ الموضع r_j ويخضع لكُمون الشبكة U_j ، زائد الكُمون الكولومبي، ودالة الموجة تكون

ضد تناظرية بالنسبة لتبادل العنصرين أي:

$$\psi = (r_1, r_2, r_3, \dots, r_j, r_k, \dots) = -\psi(r_1, r_2, \dots, r_k, r_j, \dots) \quad (13-II)$$

2.3.1.1. تقريب فوك (Fock)

أدرج فوك (Fock) [3]، بعض التعديلات والتحسينات على تقريب هارتر (Hartree) وذلك بإدخال

مبدأ السبين (Spin) لنظام الإلكترونات، أي أنه يُوجد $N!$ احتمال لوضع N إلكترون على N موضع.

فنجد في أوّل إمكانية:

$$\psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\psi_3(r_3) \dots \dots \dots \psi_N(r_N) \quad (14-II)$$

أمّا في ثاني إمكانية فنجد:

$$\psi_1(r_1)\psi_3(r_2)\psi_2(r_3) \dots \dots \dots \psi_N(r_N) \quad (15-II)$$

بالاستمرار في عملية تطبيق كل التبادلات نحصل على! N حد لنفس النوع.

حيث أنّ دالة الموجة هي مجموع كل الحدود، وذلك بأخذ الإشارتين (+) و (-) بعين الاعتبار لتصبح بشكل مُحدّد يُدعى مُحدّدسَلتر (Slater).

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \left| \begin{array}{c} \psi_1(r_1) \dots \dots \dots \psi_N(r_1) \\ \psi_1(r_N) \dots \dots \dots \psi_N(r_N) \end{array} \right| \quad (16-II)$$

حيث يُدعى الثابت $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ بثابت النظامية.

4.1.1.II. نظرية دالية الكثافة (DFT)

من أجل حساب الطاقة الكلية E للنظام، يتم اختيار الكُمون ودالة الموجة، و هذا في جميع طرق حساب بُنية عُصابات الطاقة، و نستخدم عُنصر الكثافة الإلكترونية $\rho(r)$ لكتابة هذه المؤثرات والتي تكون كدالة للإحداثيات (x, y, z) ، فنكتبُ الطاقة الكلية للنظام على الشكل:

$$E = E(\rho) \quad (17-II)$$

4.1.1.II. نظرية دالية الكثافة (DFT)

في سنة (1927)، أوجد كلّ من توماس وفارمي صيغة للطاقة الكلية لغاز الإلكترونات اللامتجانس كدالة لكثافة الإلكترونات المعروفة لغاز مُتجانس [4-5]، حيث قسمت منطقة بريلوين إلى تقسيمات صغيرة جداً، مع اعتبار الكثافة الإلكترونية ثابتة لكل منطقة صغيرة، تُكتَب بذلك الطاقة الكلية للنظام E على الشكل التالي:

$$E = \int \varepsilon_i [\rho(r)] dr \quad (18-II)$$

حيث أن كثافة الغاز المتجانس هي:

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} E_f^{3/2} \quad (19-II)$$

حيث: E_f طاقة فيرمي.

والطاقة الحركية لهذا الغاز هي:

$$T = \frac{3}{5} \rho E_f \quad (20-II)$$

من المعادلتين السابقتين نجد أن:

$$T = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} \rho^{5/3} \quad \text{و} \quad E_f = \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} \rho^{2/3} \quad (21-II)$$

فالطاقة الحركية لتوماس-فارمي هي:

$$T_{TF} = \int T dr \Rightarrow T_{TF} = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3} dr \quad (22-II)$$

تُعتبر هذه النظرية هي تقريباً موضعياً لكثافة الإلكترونات الذي لا يأخذ بعين الاعتبار ارتباط الإلكترونات، فتُصبح

بذلك الطاقة الكلية لنظام الإلكترونات في هذا التقريب بالشكل:

$$E_{TF} = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3} dr + \int V(r) \rho(r) dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (23-II)$$

من بين التحسينات التي أُجريت على هذه النظرية نذكر:

1.1.4.1.II. فعل التبادل المُقترح من طرف ديراك (Dirac)

$$E_{TFD} = E_{TF} - C_x \int \rho^{4/3} dr \quad (24-II)$$

2.1.4.1.II. فعل الارتباط المُقترح من طرف فيغنر (Wigner)

$$E_c[\rho] = - \frac{0,056\rho^{4/3}}{0,079+\rho^{1/3}} \quad (25-II)$$

2.4.1.II. نظرية هوهنبارغ-كوهن (Hohenberg-Kohn)

أثبت كل من هوهنبارغ وكوهن [6]، أن كثافة الحالة الأساسية للجسيمات هي نفسها كثافة الحد الأدنى المعطاة، وأن كل خصائص الحالة الأساسية هي دالية لكثافة الإلكترونات.

$$E(\rho_0) = \text{Min } E(\rho) \quad (26-II)$$

وُكُتِبَ دالية الطاقة على النحو التالي:

$$E(\rho) = \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (27-II)$$

$$F_{H,K}(\rho) = \langle \psi | T + U | \psi \rangle \quad (28-II)$$

حيث:

U : كُمون تفاعل الإلكترونات.

T : الطاقة الحركية للإلكترونات.

وعند إدخال تقريب هرترى نجد أن:

$$F_{H,K}(\rho) = \frac{1}{2} \iint 2 \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + G(\rho) \quad (29-II)$$

حيث يمثل $G(\rho)$ الطاقة الحركية للإلكترونات مُضافاً إليها الفرق بين طاقة التفاعل الحقيقية وطاقة تفاعل هرترى.

3.4.1.II. مُعادلة كوهن-شام (Kohn-Sham)

استناداً على مبدأ التغير، قام كل من كوهن وشام [7]، بكتابة كثافة الإلكترونات كمجموعة لكثافة الجسيمات،

وذلك للحصول على طاقة الحالة الأساسية، وتُعطى لذلك كثافة احتمال تواجد الشحنة بالشكل التالي:

$$\rho(r) = \sum \psi_i^*(r)\psi_i(r) \quad (30-II)$$

الطاقة الكلية للإلكترونات هي:

$$E_e = T + V \quad (31-II)$$

طاقة هرتري-فوك:

$$E_{HF} = T_0 + (V_H + V_x) \quad (32-II)$$

علماً أنّ:

T : الطاقة الحركية للجسيمات في حالة التفاعل.

V : كُمون التفاعل (إلكترون-إلكترون).

V_H : كُمون هرتري.

T_0 : الطاقة الحركية للإلكترونات الحرة.

V_x : كُمون تبادل الإلكترونات و المعروف بـ: $V_x = V - V_H$.

V_c : كُمون ارتباط الإلكترونات و المعروف بـ: $V_c = T - T_0$.

إذا الدالية $F_{H,K}$ هي:

$$F_{H,K} = T + V + T_0 - T_0 \quad (33-II)$$

$$= T_0 + V_H + (V_x + V_c)$$

$V_{xc} = V_x + V_c$: هو كُمون (تبادل-ارتباط).

أي أنّ دالية الطاقة الكلية هي:

$$E(\rho) = T_0(\rho) + V_H + V_{xc} + V_{ext}(\rho) \quad (34-II)$$

ومنه تكون مُعادلة كوهن-شام بالشكل:

$$(T + V_{ei}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r))\phi_i(r) = \varepsilon_i\phi_i(r) \quad (35-II)$$

4.4.1.II. حلول مُعادلة كوهن-شام

تَعتمد جميع طُرق حساب بُنية عُصابات الطاقة مبدئياً على نظرية دالية الكثافة (DFT)، وُترتّب حسب

استخدامها للكثافة، للكُمون و مدارات كوهن-شام [8]، طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطياً تَعتمد على مدارات

كوهن-شام، وبالتالي دالة الموجة الأساسية لها هي:

$$\Psi_i(r) = \sum C_{i\alpha}\phi_\alpha(r) \quad (36-II)$$

بحيث: $C_{i\alpha}$ هي مُعاملات النشر لدالة الموجة.

و لحساب المعاملات $C_{i\alpha}$ عملياً، وَجب حلّ المعادلات الأساسية بطريقة الدورات التكرارية الممثلة في الشكل

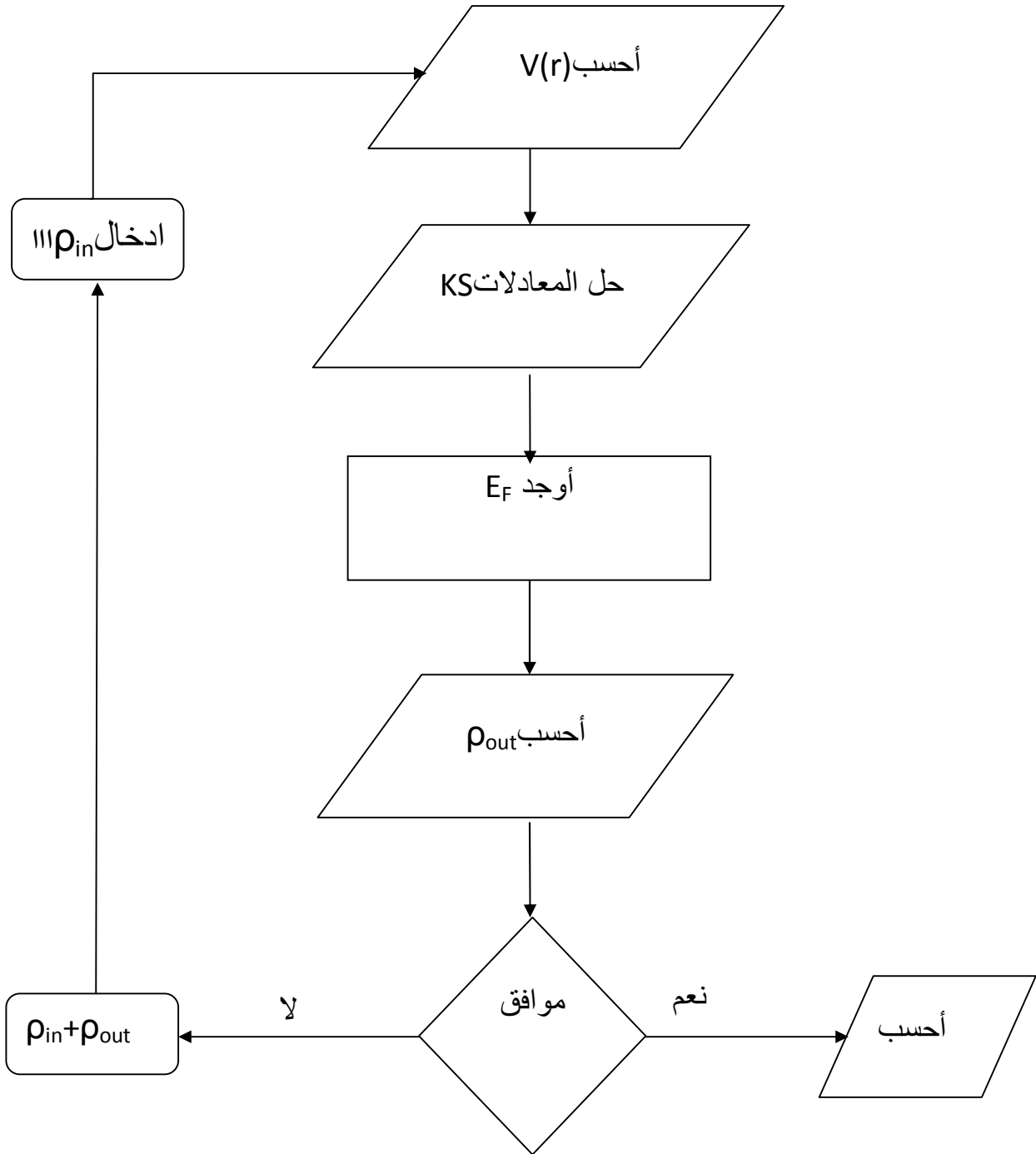
(1-II)، بحيث تأخذ طاقة النّظام القيمة الأصغرية، و عليه تكون حُلُول مُعادلة كوهن-شام بالشكل:

$$(H - \varepsilon_i O)C_i = 0 \quad (37-II)$$

حيث:

H: هاميلتونيان كوهن-شام.

O: مصفوفة التغطية.



الشكل II-1: مخطط لنظرية دالية الكثافة.

5.4.1.II. تقريب كثافة الموضع (LDA Approximation of Local Density)

باعتباره موضعياً مُتجانساً، يُعدُّ تقريباً لنظام الإلكترونات اللامتجانس [9]، فتُعطى طاقة (تبادل-ارتباط)

بالشكل:

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr^3 \quad (38-II)$$

وإذا ما أدخلنا مبدأ السنين تُصبحُ المعادلة:

$$E_{xc}^{LSDA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)) dr^3 \quad (39-II)$$

و التي يُمكن تقسيمها إلى:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (40-II)$$

$$\varepsilon_x = \frac{-0,4585}{r_s} \text{ طاقة التبادل}$$

$$\varepsilon_c = -\frac{0,44}{r_s+7,8} \text{ طاقة الارتباط}$$

ولحساب الكثافة الإلكترونية نقوم بعملية الجمع على كل المدارات كالتالي:

$$\rho(r) = \sum \psi_i^*(r) \psi_i(r) \quad (41-II)$$

6.4.1.II. تقريب التدرج المُعمَّم (GGA Approximation of the Gradient Generalized)

تُكرر ترجمة النتائج المتحصل عليها في تقريب كثافة الموضع (LDA) على شكل سلسلة لمنشور تايلور في تقريب

التدرج المُعمَّم (GGA) [10-11].

و عليه تأخذ صيغة طاقة (تبادل-ارتباط) الشكل الآتي:

$$E_{xc}^{GGA}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)) = \int (f(\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla \rho \uparrow, \nabla \rho \downarrow) dr^3 \quad (42-II)$$

حيث : $\nabla\rho(r)$ يعبر عن تدرُّج الكثافة الإلكترونية.

7.4.1.II. تقريب أنجل و فوسكو (Approximation GGA - EV)

مما لا شك فيه أنَّ كلاً من تقريبات كثافة الموضع (LDA) وتقريب التدرُّج المعمَّم (GGA) تُعطي قيمة الفاصل الطاقي أقلَّ بكثير من القيم التجريبية، ويعود ذلك الى أنَّ كلاً من تقريبي كثافة الموضع و التدرُّج المعمَّم لديهما شكل بسيط، بحيث لا يكفيان للحصول على الصيغة الحقيقية والدقيقة لكُمون (تبادل-ارتباط)، لذلك قام كل من (Vosko و Engle) بالبحث في هذا العجز من أجل إيجاد أفضل صيغة لكُمون (تبادل - ارتباط)، و التي تكون فيها طاقة التبادل أقل [25].

8.4.1.II. طريقة شبه الكُمون (Pseudo - Potentiel)

في سنة (1934)، قام فرمي (Fermi) بعرض هذه الطريقة وذلك في معرض تناوله لدراسة الحالة الذرية للطبقات الرقيقة، و التي استعان بها فيما بعد هيلمان (Hellman) سنة (1950) عند دراسته لمستويات الطاقة للألكانات [12]، ومن ثمَّ إيجاد خواص أنصاف النواقل، و التي تُعتبر امتداداً لطريقة [OPW] [13-14].

فُتُعطي الدالة Ψ_k كمجموع دوال الموجة للحالات الذرية المشغولة قليلاً Φ_k^c .

$$\Psi_k = \Phi_k^v + \sum_c b_c \Phi_k^c \quad (43-II)$$

إذ نجد أنَّ دالة الموجة Ψ_k يمكن أن نجد لها مُتعامدة مع كل الحالات القلبية Φ_k^c .

$$\langle \Phi_k^v | \Phi_k \rangle = 0 \quad (44-II)$$

$$\Phi_k = \Phi_k^v - \sum_c \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c \quad (45-II)$$

Ψ_k تحقق مُعادلة شرودينغر.

$$H\Psi_k = E_k \Psi_k \quad (46-II)$$

بالتعويض نجد:

$$H\Phi_k^v - H \sum_c \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c = E_k \Psi_k \quad (47-II)$$

إذاً:

$$H\Psi_k^v - E_k^c \sum_c \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c = E_k \Psi_k = E_k [\Phi_k^v + \sum_c -\langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c] \quad (48-II)$$

$$H\Psi_k^v + \sum_c (E_k - E_k^c) \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c = E_k \Phi_k^v \quad (49-II)$$

$$V_R \Phi_k^v = \sum_c (E_k - E_k^c) \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c \quad (50-II)$$

ومنه تُكتب المعادلة (48-I) على النحو التالي:

$$(H + V_R)\Phi_k^c = E_k \Phi_k^v \quad (51-II)$$

أي:

$$\left(\frac{p^2}{2m} + V_e + V_R \right) \Phi_k^v = E_k \Phi_k^v \quad (52-II)$$

حيث: V_R كُمون التنافر الموجب.

2.II. تعريف و استخدام برنامج المبادرة الإسبانية للمحاكاة الإلكترونية لآلاف من الذرات (Siesta)

يُعتبر مصطلح Siesta مختصر لـ:

SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thousands of Atoms)

1.2.II. تعريف برنامج Siesta

هو برنامج للحساب من البدء للبنى الإلكترونية، فقد كُتب هذا البرنامج بواسطة لغة فورتران 90، و يُستخدم في

نظرية دالية الكثافة للتنبؤ بالخصائص الفيزيائية لمجموعات من المعادن [15-16].

2.2.II. الخصائص الأساسية لبرنامج Siesta

يتميز هذا البرنامج بجملة من الخصائص أهمها:

- يستند هذا البرنامج على الشروط الحدّية الدورية.
- القاعدة المستند عليها هي (PAO) و هو كُومون المدارات العددية الذرية.
- يستخدم هذا البرنامج الكُومون الزائف غير المحلي لـ: (Kleinman-Bylander) الذي تم إنشاؤه من قبل برنامج آخر يُدعى [15-16ATOM].
- يُمكن تطبيق هذا البرنامج وإجراء الحسابات إمّا على التوازي أو التسلسل ضمن حواسيب لها قدرة كافية.
- تتم الحسابات في هذا البرنامج وفقاً لمخطط كوهن-شام التابع لنظرية دالية الكثافة.
- كما يُمكن الاستفادة من هذا البرنامج أيضا في [25]:
 - حساب الطاقة الكلية للنظام المدروس.
 - حساب القوى الممارسة على ذرات النظام.
 - حساب مؤثر الإجهاد.
 - حساب الكثافة الإلكترونية.
 - حساب عزم ثنائي الأقطاب.

- إجراء عمليات الاسترخاء للبنى، بغرض الحصول على البنى الأكثر استقراراً.
- إجراء عملية التحريك الجزيئي عند درجة حرارة ثابتة.
- إجراء التحريك الجزيئي لثوابت الخلية الأولية.
- إجراء الحسابات في حالة تواجد السبين (spin).
- حساب كثافة الحالات.
- حساب بُنية عُصابات الطاقة.

وكغيرها من البرامج الحاسوبية، يتطلب هذا البرنامج إدخال عدّة مُعطيات مُهمّة تتعلق بالنظام (المشكّل) المدروس، فهو يحتاج إلى التعريف بالخلية الأساسية المكوّنة للنظام وذلك انطلاقاً من الزوايا وأشعة الوحدة الثلاثة، ثم إعطاء المواقع الذرية الابتدائية لذرات الخلية الأولية، كما لنا حُرّية الاختيار في استعمال القاعدة المتعلقة بكل مدار (l, n) فلدينا القاعدة البسيطة (SZ) و التي تُستخدَم عند استعمال مدارات سلتر (Slater) ممّا يعني أخذ مدار واحد [17]، في حين أنّ القاعدة الثنائية [DZ] [18-19] يتم فيها أخذ مدارين، كما يُمكننا اختيار دراسة الأنظمة و هي في حالة استقطاب باستعمال القاعدة البسيطة المستقطبة (SZP) أو الثنائية المستقطبة (DZP)، على أنّ اعتمادنا على هته الأخيرة ستجعل النتيجة المتوصّل إليها دقيقة، من خلال تمثُّع النظام المدروس بدرجة حُرّية أكبر، و بالمقابل سيستغرق الحساب وقتاً أطول.

كما أنّ هناك مُتغير آخر يجب إدراجه في الحساب لما يلعبه من دور كبير في دقّة النتائج ومُدّة الوقت المستغرق وهي طاقة الشبكة (E_{mesh}) والمعرفة بالشعاع k في الموجة المستوية، و أيضاً التقسيمات (النقاط) الموجودة ضمن

منطقة بريلوين الأولى و التي تُعطي حلاً لمعادلة كوهن-شام، التي لها تأثير مباشر على نتيجة الحل، حيث $k = 0$ تُوافق تقريب النقطة Γ ، لذا يجب علينا أخذ ما يكفي في هذه المنطقة من التُّقط الكافية للدراسة، كما يَسمح لنا برنامج Siesta باختيار نوع (تبادل-ارتباط) الموجود في النظام للاستعانة به في الحساب، كالذي سنستخدمه نحن وهو تقريب التدرُّج المعمَّم (GGA) ل: Perdew-Burke-Ernzerhof [20].

في حين يتم اختيار شبه الكُمون المستعمل في إطار تقريب التدرُّج المعمَّم من أجل حساب الكثافة الإلكترونية عند نفس التقريب، و يُمكن أيضا إضافة العديد من المتغيرات للبرنامج قبل بدأ الحساب و ذلك بعد البحث عن القيم المثلى لها بغرض تحسين التقارب في حساب الكثافة الإلكترونية [25].

فعملية استرخاء البُنَى في جميع اتجاهات محاور الإحداثيات تجعلنا نبحث عن البُنَى التي تتميز بطاقة أقل، و التي تتم إمَّا بطرق ثابتة (statique) كطريقة التدرُّج المقارن (CG) أو بطرق ديناميكية مثل (محاكاة التلدين... الخ)، كما يُوفر لنا هذا البرنامج إمكانية التَّحكم في بعض المواضع الذرية، كأن نثبَّت البعض ونترك البعض الآخر في حالة استرخاء [25].

3.2.II. تطبيق التدرج المرافق (CG Conjugated Gradient)

بغرض الحصول على نتائج أكثر دقَّةً بالنسبة لدراسة المركب MgO في هذه الدراسة فقد تم اعتماد برنامج Siesta واستخدام القاعدة ζ (DZP) بغرض إعطاء دقَّة أكبر، و الكُمون المستخدم للعناصر الكيميائية مُولَّد من طرف شفرة الذرة Atom، التي تُعتبر كبرنامج جُزئي يُستعان به في برنامج الحساب ، أمَّا بالنسبة للتقريب

المستخدم فهو تقريب التدرُّج المعمَّم (GGA) المندرج تحت إطار نظرية دالية الكثافة.

للإشارة فإنَّ الدراسة ستم في جميع الأحوال على منطقة بريلوين الأولى لتعمَّم النتائج على كل النظام المدروس، كما أنَّ الحسابات مُجرات بتقارب قدره 5.10^{-4} و أنَّ استرخاء الذرات سيتم باستخدام طريقة التدرج المرافق (CG) أين يتم في كل حلقة تكرارية حساب قوى (هيلمان- فينمان) (Hellmann-Feynman) المطبقة على الذرات، و بغرض الوصول إلى أدقَّ نتيجة فقد تمَّ الاعتماد على حدِّ تقارب الطاقة الكليَّة للنظام على الحدِّ الأعلى من قيمة القوة المطبقة بين الذرات و المقدرة ب: 0.005 eV/ \AA .

مراجع الفصل الثاني

- [1] M. Born and J. R. Oppenheimer ,Zur Quanttheorie der Moleculen. Ann. Phys. **87** (20) (1927) pages 457-484.
- [2] D. R. Hartree, The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods.Proc. Combridge philos. Soc. **24** (1) (1928) pages 89-110.
- [3] V. Fock, Naherungsmethode zur Losung des quantenmechanischen Mehrkorperproblems. Z. Phys. **61** (1-2) (1930) pages 126-148.
- [4] L. H. Thomas, The calculation of atomic fields. Proc. Cambridge Philos. Soc. **23** (5) (1927) pages 542-548.
- [5] E. Fermi, Einestatistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. Z. Phys. **48** (1-2) (1928) pages 73-79.
- [6] P. Hohenberg and W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas. Phys. Rev. **B136** (3B) (1964) pages 864-871.
- [7] L. J. Sham and W. Kohn,One-Particle Properties of an Inhomogeneous Interacting Electron Gas.Phys. Rev. **145** (2) (1966) pages 561-567.
- [8] S. Cottenier, Density Functional Theory and the Family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction.version 1.05.August 6 (2004).
- [9] J. P. Perdew and W. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. Phys. Rev. **B45** (23) (1992) pages 13244-13249.
- [10] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple. Phys. Rev. Lett. **77** (18) (1996) pages 3865-3868.
- [11] Z. Wu and R. E. Cohen,More accurate generalized gradient approximation for solids.Phys. Rev. **B73** (23) (2006) pages 235116-1-235116-6.
- [12] H. Hellmann and W. Kassatotschkin, Die metallische Bindung nach dem kombinierten Naherungsverfahren.ActaPhysicochim.**5** (1936) pages 23-44.
- [13] C. Herring, A New Method for Calculating Wave Functions in Crystals. Phys. Rev. **57**(12) (1940) page 1169..

- [14] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, Nonlocal pseudopotential calculations for the electronic structure of eleven diamond and zinc-blende semiconductors. Phys. Rev. **B14** (2) (1976) page 556.
- [15] P. Ordejón, E. Artacho and J. M. Soler, Self-consistent order-N density-functional calculations for very large systems. Phys. Rev. **B53** (16) (1996) pages 10441-10443.
- [16] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera and P. Ordejón, D. Sánchez-Portal, the siesta method for ab initio order -N materials simulation. J. Phys. Condens. Matter. **14** (11) (2002) pages 2745-2779.
- [17] J. L. Rivail, Elements de chimie quantique à l'usage des chimistes (InterEdition/CNRS Editions. Chap 4 (1994).
- [18] O. F. Sankey and D. J. Niklewski, Ab initio multicenter tight-binding model for molecular-dynamics simulations and other applications in covalent systems. Phys. Rev. **B40** (6) (1989) pages 3979- 3995.
- [19] D. Sanchez-Portal, E. Artacho and J. M. Soler, Analysis of atomic-orbital basis sets from the projection of plane-wave results. J. Phys. Condens. Matter **8** (21) (1996) pages 3859-3880.
- [20] J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple. Phys. Rev. Lett. **77** (18) (1996) pages 3865-3868.
- [21] S. Kirkpatrick, C. D. Gelatt and M. P. Vecchi, Optimization by simulated annealing. Science. **220** (4598) (1983) pages 671- 680.
- [22] L. Ingber, Simulated annealing: Practice versus theory. J. Math. Comput. Modelling. **18** (11)(1993) pages 29-57.
- [23] P. J. M. van Laarhoven and E. H. L. Aarts, Simulated Annealing: Theory and Applications, D. Reidel, Publishing company, Kluwer Academie Publishers, Dordrecht, The Netherlands (1987).
- [24] N. E. Collins, R. W. Egelese and B. L. Golden, Simulated Annealing-An Annotated Bibliography. Am. J. Math. Management Sci. **8** (3) (1988) pages 209-307.

[25] بن كريمة يمينة ، دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية لعناقيد المعادن النبيلة Agn و Aun(n=2-9) المتوضعة على سطح نصف ناقل (ZnO(0001-))، جامعة ورقلة.

الفصل الثالث: نتائج و مناقشة

III. تمهيد

في الآونة الأخيرة جذبت مواد أشباه الموصلات II-VI مثل MgO (المركبات الثنائية) إهتماما كبيرا هذه المادة لها تطبيقات متعددة الأغراض في الأجهزة الإلكترونية الحديثة نظرا لشفافيتها و معاملها الكهرو إجهادي الكبير، و الناقلية الضوئية العالية في نطاق فجوة الطاقة [29].

يتم استعمال المركب MgO في التطبيقات الكهروضوئية و النفق المغناطيسي لتخزين المعلومات، و الكاشف الضوئي فوق البنفسجي و الذاكرة الضوئية عالية الكثافة و الموصلات الشفافة و أجهزة الليزر، و الخلايا الشمسية ذات الأغشية الرقيقة.

قام الباحثون بحساب الخصائص البنيوية و الإلكترونية و الإلكترونية للمركب MgO باستخدام التقريب (PBE-GGA) و (EV-GGA) [29]

و للتعلم أكثر سنهتم في هذا الفصل بدراسة الخصائص البنيوية و الإلكترونية و الضوئية الديناميكية و المغناطيسية للمركب MgO بتقريب GGA و LDA في بنيته المستقرة Wurtzite، حيث سنسعى إلى تحليل النتائج المتوصل إليها و مقارنتها بأعمال نظرية سابقة، كما سنقدم تفسيراً علمياً لها.

III.1. دراسة بنية أكسيد المغنيزيوم Study of MgO structure

III.1.1. بنية الخلية الأولية Structure of basic cell

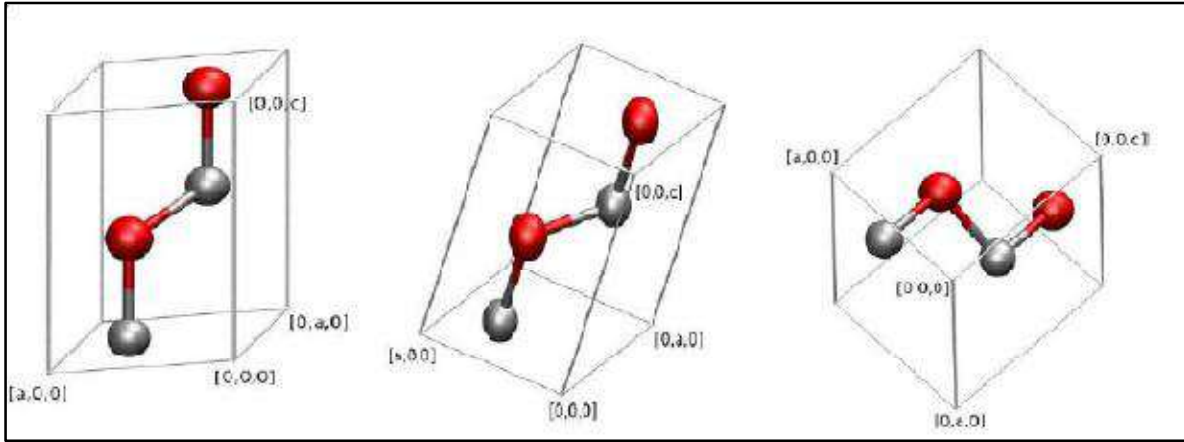
لقد تم التحقق في العديد من المرات من ثوابت الشبكة لأكسيد المغنيزيوم MgO، و ذلك على مدى عدة عقود من الزمن [3]، فبنية الخلية الأولية لأكسيد المغنيزيوم MgO المستقرة هي من الشكل wurtzite (B4)، و هو الشكل السداسي المتراص الذي يتميز بالمجموعة $P6_3mc$ وثوابت شبكة تقدر بـ: $a=b=3.283 \text{ \AA}$ و $c=5.095 \text{ \AA}$ و $\alpha=90.03^\circ$ و $\beta=90.037^\circ$ و $\gamma=119.90^\circ$ [5].

فكل خلية وحدوية أولية من الأكسيد MgO تتكون من أربع ذرات وأن كل ذرتين من المغنيزيوم تشغلان المواقع التالية $(0,0,0)$ ، $(1/3, 2/3, 1/2)$

في حين نجد ذرات الأكسجين تحتل المواقع الإنفراسية التالية: $(1/3, 2/3, \mu)$ ، $(0, 0, \mu)$ حيث μ هي المتغير الداخلي للشكل Wurtzite و الذي يحدد طول الروابط الموجودة بين المغنيزيوم و الأكسجين فتعطي μ على النحو التالي:

$$\mu = \left(\frac{1}{4} + \left(\frac{c^2}{3.a^2} \right) \right) \quad (1-III)$$

كما يمكن أن نجد احتمالات أخرى لعملية توضع الذرات الأربعة المكونة للخلية الأولية للأكسيد MgO كما في الشكل III.1.



الشكل III.1: توضع ذرات الخلية الأولية للأكسيد MgO في الاحتمالات الممكنة [24].

حساباتنا في هذا العمل تعتمد على برنامج siesta و الذي تم استعماله من أجل حساب ثوابت الخلية الأولية للأكسيد MgO، و النتائج مجدولة في الجدول التالي:

الجدول 1.111: ثوابت الخلية الأولية لأكسيد MgO و مقارنتها مع نتائج نظرية و تطبيقية.

c/a	$\mu(\text{\AA})$	c(\AA)	a(\AA)	
1.5103	1.0117	5.025	3.327	نتائجنا GGA
1.5219	1.2205	5.004	3.288	LDA
/	0.38608[1]	5.07484[1]	3.30884[1]	أعمال نظرية بطريقة
/	0.393[2]	5.136[2]	3.281[2]	
1.54765[4]	0.391599[4]	5.12363[4]	3.31058[4]	GGA
1.530[9]	/	/	/	
/	0.3916[1]	5.02780[1]	3.25284[1]	أعمال نظرية بطريقة
1.546[3]	0.3916[3]	/	3.322[3]	
/	0,393[3]	/	3.281[3]	LDA
1.54731[4]	0.39171[4]	5.2778[4]	3.24936[4]	
1.565[5,11]	0.386[5]	5.056[5]	3.32[5]	
/	0.392[6]	/	3.322[6]	
1.53668[7]	0.3750[6.7]	5.175[7]	3.169[6.7]	
1.5063[8]	0.3935[8]	/	/	
/	0.4001[8]	/	/	
1.5296[10]	/	/	/	
1.523[11]	/	/	3.261[12]	
/		5.062[13]	3.278[13]	
1.552[5]	0.388[5]	5.095[5]	3.283[5]	عمل تجريبي

باستعمال نظرية دالية الكثافة (DFT) و بالاستعانة ببرنامج Siesta مكننا من حساب ثوابت الخلية الأولية و من ثم إيجاد القيم 3.327 \AA من أجل الثابت a و الثابت 5.025 من أجل قيمة c، و على اعتبار أن البنية سداسية فإنه و في جميع الحالات سنجد أن $a=b$ ، لذا سنقتصر على ذكر الثابت a في ما تبقى من الدراسة.

و الملاحظ أن هذه النتائج تتوافق إلى حد كبير مع النتائج النظرية التطبيقية المذكورة في الجدول السابق للمراجع [1-13]، بالإضافة إلى ذلك لقد تم حساب نسبة الخطأ الموجود في القيم المتحصل عليها، بفرض مقارنتها بالقيم التجريبية التي أخذت كمرجع، لنجد أن قيمة الخطأ قدرت بـ % 1.34 و هذا بالنسبة للثابت a و القيمة % 1.37 بالنسبة للثابت c بتقريب GGA، و نجد أن قيمة الخطأ قدرت بـ % 0.15 و هذا بالنسبة للثابت a و القيمة % 1.79 للثابت c بتقريب LDA، فتبدو لنا قيم الخطأ المحسوبة ضئيلة، و هو ما يشير إلى أن الطريقة المعتمدة في الحساب منطقية و معقولة.

III.2.1. Binding energy of MgO أكسيد المغنيزيوم

تم حساب طاقة تشكل أكسيد المغنيزيوم من أجل كل زوج (Mg-O)، و ذلك بالعلاقة التالية :

$$E_c = ET[MgO] - ET[Mg] - ET[O] \quad (2-III)$$

حيث:

$ET(MgO)$: هي الطاقة الكلية للأكسيد وهو في الحالة المصمتة.

$ET(Mg)$: هي الطاقة الكلية لذرة المغنيزيوم الحرة

$ET(O)$: هي الطاقة الكلية لذرة الأكسجين الحرة

E_c : طاقة التشكل

نتائج حساب طاقة التشكل لأكسيد MgO مدونة في الجدول III-2.

الجدول III-2: طاقة تشكل الزوج (Mg-O).

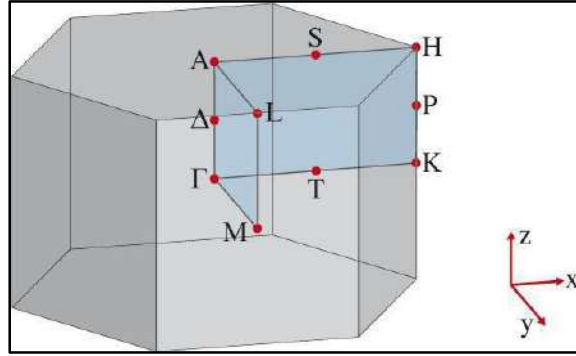
طاقة تشكل الزوج (Mg-O)	
نتائج نظرية أخرى	نتائجنا
GGA (7.692eV)[17]	GGA (-5.7694723) ev
LDA (9.769eV)[17]	LDA (-6.312043) ev
GGA (10.05 eV/paire)[3]	GGA(-11.5389446) ev/paire
GGA (10.85 eV/paire)[7]	LDA(12.624086) ev/paire
نتائج تجريبية	
7.52 eV [16]	

كانت قيمة تشكل أكسيد المغنيزيوم المتحصل عليها من أجل ربط كل زوج واحد (ذرة مغنيزيوم Mg مع ذرة أكسجين O) هي 6.312043 eV قريبة جدا من النتائج التجريبية التي تم التوصل إليها في المقالة [16].

2. III. الخصائص الإلكترونية للمركب MgO Electronic Properties

1. 2. III. بنية عصابات الطاقة (Bands structures)

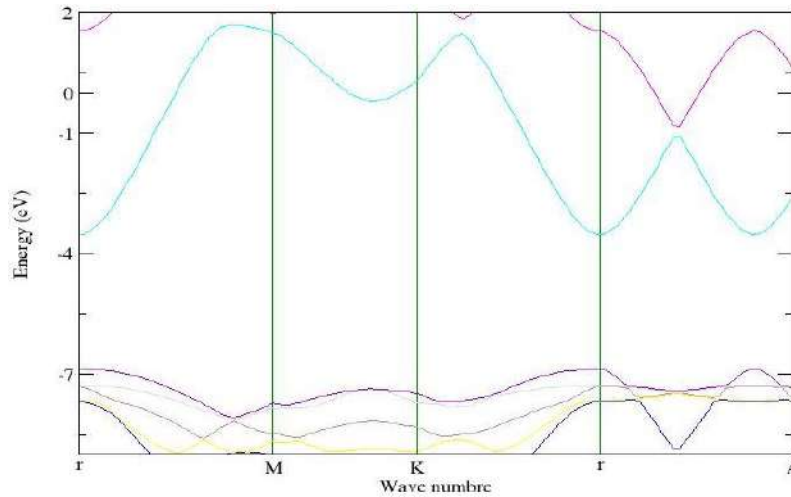
تعد منطقة بريليون المختارة للبنية الأولى في دراسة الخصائص الإلكترونية للجسم المادي، والشكل يُبين لنا منطقة بريليون المتعلقة بالشكل السداسي، كما يُجدر الإشارة إلى أن دراسة الخصائص على هذه المنطقة يُمكن تعميمها فيما بعد على سائر الأكسيد MgO.



الشكل 2.111: منطقة بريليون لبلورة من النوع Wurtzite.

تمت الاستعانة بنظرية دالية الكثافة (DFT) وتقريب التدرج المعمم (GGA)، وذلك من أجل تحديد فجوة الطاقة للأكسيد المغنيزيوم MgO، كما تم الاعتماد على هذه الطريقة نظراً لكونها من بين أحسن الطرق المناسبة، والمخصصة لدراسة البنى الإلكترونية للمواد، فبنية عصابات الطاقة لأكسيد المغنيزيوم MgO تم حسابها من أجل ثوابت الشبكة المتحصل عليهم سابقاً ($\gamma=119.90$ ، $\beta=90.037$ ، $\alpha=90.03$ ، $c=5.025$ Å ، $a=3.327$ Å).

تم حساب بنية عصابات الطاقة للمركب MgO ما يبينه المنحنى الآتي:



الشكل 3.111: بنية عصابات الطاقة للأكسيد MgO ذا الطور Wurtzite.

ما يُلاحظ من الشكل السابق أن أعلى قيمة لعصابة التكافؤ وأدنى قيمة لعصابة التوصيل تتوضعان على نفس الخط الذي يمر بالنقطة τ وهو ما يُفسر أن للأكسيد MgO فجوة مباشرة و مقدرة ب: 3.27eV .

وفيما يلي قيم فجوة الطاقة بتقريبي GGA و LDA لتناجنا و نتائج نظرية أخرى مبينة في الجدول 3.III.

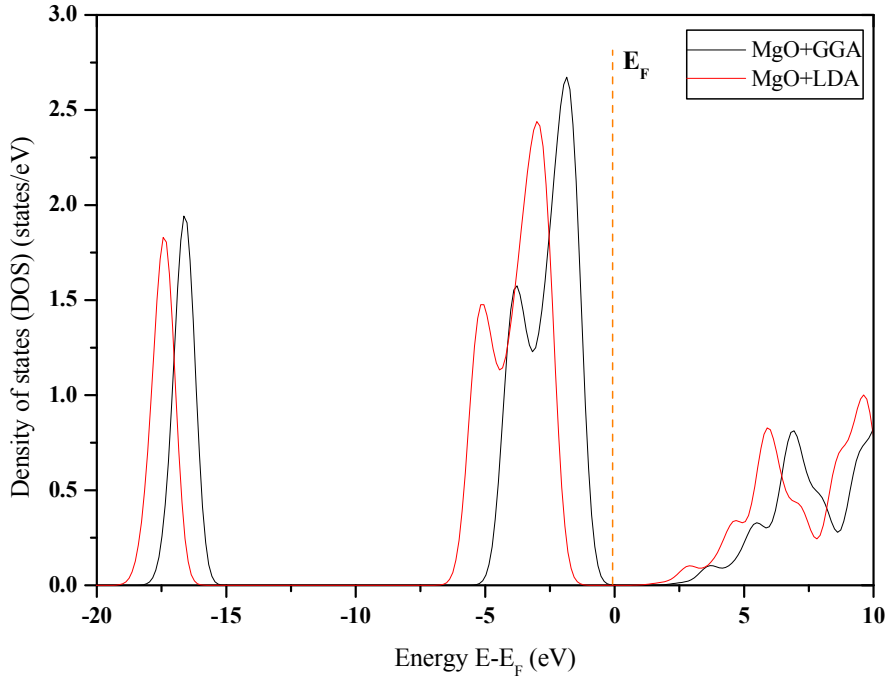
الجدول 3.III: فجوة الطاقة Eg.

فجوة الطاقة Eg (eV)		الطريقة المستخدمة
LDA	GGA	
/	3.27	نتائجنا
3.60711 [1]	3.89130 [1]	نتائج أخرى
/	4.408[15]	
4.968[18]	4.431[18]	
5.05[19]	4.45[20]	
	EV-GGA 5.42[20]	
	EV-GGA [18] 5.419	
	MBJ-GGA 7.2[18]	
7.833[14]		نتائج تجريبية
7.8 [21]		
3.48 [2]		
15.96		الخطأ النسبي (%)

نلاحظ أن قيمة الفاصل الطاقي المتحصل عليها بهذه النظرية كانت قريبة من النتائج النظرية المدرجة في الجدول 3.III ، فنتيجتنا المحسوبة لبنية عصابات الطاقة بطريقة (GGA) تعطي نتائج أصغر من النتائج التجريبية، و هو مؤشر دال على أن هذه الطريقة لا تعطي نتائج قريبة جدا من الصحة، غير أنه و للأسف وجدنا قيمة الفاصل الطاقي المحسوبة بتقريب التدرج المعمم (GGA) صغيرة بالمقارنة مع النتائج التجريبية و حتى لو استعملنا تقريب الكثافة المحلية (LDA) فإن قيمة عصابة الطاقة ستكون أيضا أقل من القيمة التجريبية أيضا كما يوضحه المرجع [23]، مما هو متعارف عليه فان التقريب (GGA) يقلل من قيمة العصابة الممنوعة المحسوبة على القيمة التجريبية، لهذا تبقى القيم المحسوبة كتقدير أدنى للقيم الحقيقية لعصابة الممنوعة [23].

2.2.III. كثافة الحالات الإلكترونية (DOS) Density of state

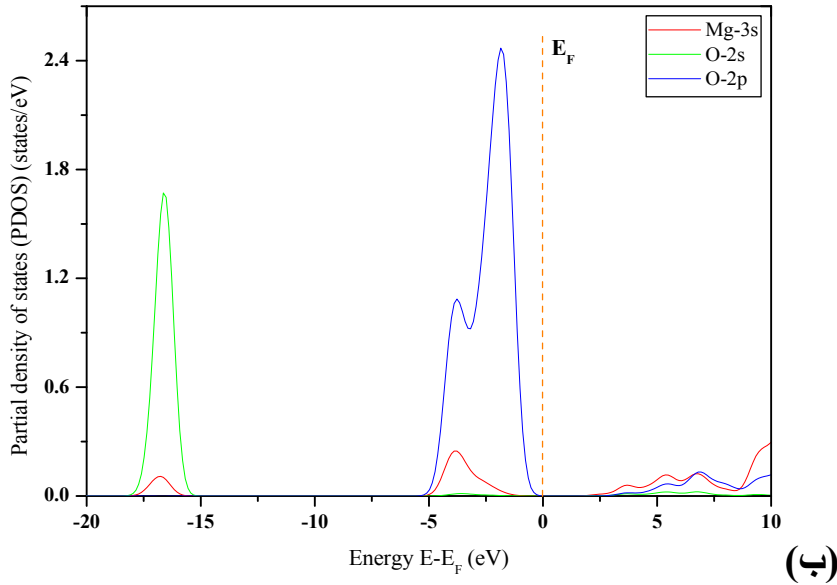
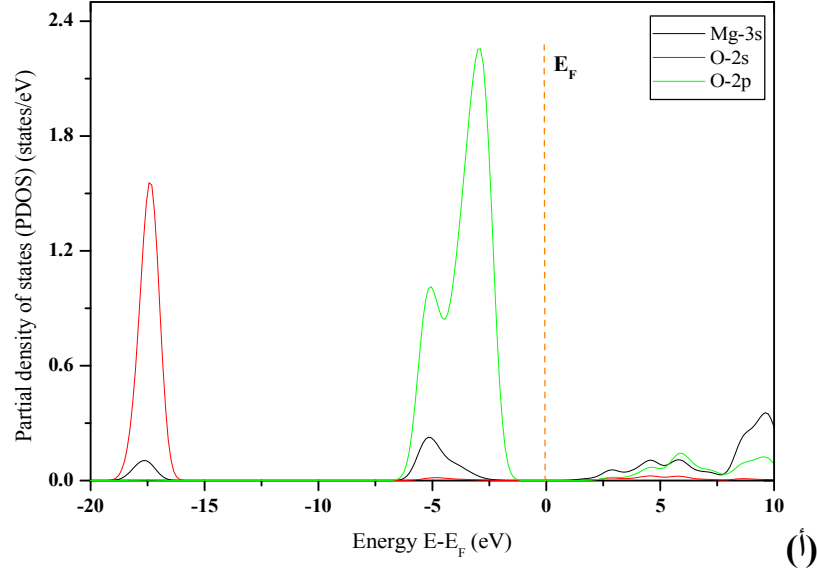
لتحديد أصل الحالات التي شكلت عصابات التكافؤ و النقل مع فهم طبيعة التجاذبات التي تحدث بين الذرات للمركب المدروس، نقوم بتحليل كثافة الحالة الكلية و الجزئية TDOS و PDOS للمركب MgO كما هو موضح في الشكل 4.III و الشكل 5.III على التوالي بتقريبي GGA و LDA.



الشكل III.4: كثافة الحالات الكلية للأكسيد MgO بـ GGA و LDA.

يظهر لنا من خلال الشكل السابق ان قيمة كثافة الحالات تكون بقيم عالية لأكسيد المغنيزيوم بتقريبي GGA و LDA بحيث أن قيمة كثافة الحالات لأكسيد المغنيزيوم بتقريب GGA أعلى من قيمة كثافة الحالات لأكسيد المغنيزيوم بتقريب LDA وهذا ما يوافق طبعاً ان عصابة المتكافئ غنية بالإلكترونات.

أما عند مستوى فيرمي نلاحظ وجود أعلى قيمة لكثافة الحالات لأكسيد المغنيزيوم بتقريب GGA تقدر بـ 2.8 states/eV تليها قيمة أقل لأكسيد المغنيزيوم بتقريب LDA التي تقدر بـ 2.5 eV كما تم تسجيل منحنى لكثافة الحالات لأكسيد المغنيزيوم بتقريب GGA و LDA في منطقة التوصيل القريبة من مستوى فيرمي التي يبدو لنا أنهما متطابقين يبلغان كثافة قدرها 1.0 state/eV.



الشكل 5.III: كثافة الحالات الجزئية (أ) GGA و (ب) LDA.

في دراستنا الحالية سنعمد في حساب كثافة الحالات للمركب MgO وشرحها شرحا مفصلا من أجل فهم حركة

الالكترونات القريبة من مستوى فيرمي وقبل هذا يلزمنا معرفة كثافة الحالات الجزئية لعنصر المغنيزيوم Mg والأكسجين O

المساهمين في تكوين كثافة الحالات الكلية لأكسيد المغنيزيوم وهو في الحالة المصمتة فالشكل 5.III-أ- يبين كثافة الحالات

الجزئية لأكسيد المغنيزيوم بتقريب GGA و الشكل III.5-ب- يبين كثافة الحالات الجزئية لأكسيد المغنيزيوم بتقريب LDA لاحظنا بأن لهما نفس الشكل العام، فيمكننا القول بأن تواجد قيم كثافة الحالات في منطقة عصابة التكافؤ يرجع الأساس للمدار 2S لعنصر O والمدار 3s للعنصر Mg وعليه فالمسؤول عن كثافة الحالات المتواجدة في منطقة عصابة التكافؤ هو المدار s لعنصر O والمدار s للعنصر Mg كما نلاحظ ظهور محط بالقرب من مستوى فيرمي وذلك عن طاقة قدرها -2.5 eV للمحط O-2s ومحط آخر ل Mg-3s عند القيمة -3.5 eV وأن المحط o-2s شبه معدوم هذا الامر يجعل امكانية انتقال الالكترون أسرع من عصابة التكافؤ إلى عصابة التوصيل إذا ما تعرض أكسيد المغنيزيوم إلى تحفيز خارجي مثل الضوء كما تم تسجيل لقيم كثافة الحالات في منطقة عصابة النقل والتي يبدو لها نفس القيمة للمحط Mg-3s و o-2p و O-2s شبه معدومة.

3.III الخصائص الضوئية Optical properties of MgO

ترجع أهمية دراسة الخصائص الضوئية للمواد في الحصول على معلومات عن قيم الثوابت الضوئية للمادة في مدى واسع من الأطوال الموجية حيث تستخدم هذه المعلومات في تصميم و تصنيع القطع الضوئية و النبائط الضوئية ذات الاستخدامات التكنولوجية المختلفة.

1.3.III معامل الامتصاص (α) Absorption coefficient

هو نسبة النقصان في طيف طاقات الإشعاع الساقط بالنسبة إلى وحدة المسافة باتجاه انتشار الموجة داخل الوسط ويعتمد معامل الامتصاص على طاقة الفوتونات الساقطة وعلى خواص شبه الموصل، ويمكن معرفة طبيعة الانتقالات الالكترونية إن كانت مباشرة أو غير مباشرة من خلال قيم معامل الامتصاص و معادلته من الشكل التالي:

$$\alpha = \frac{4\pi K}{\lambda} \quad (2-III)$$

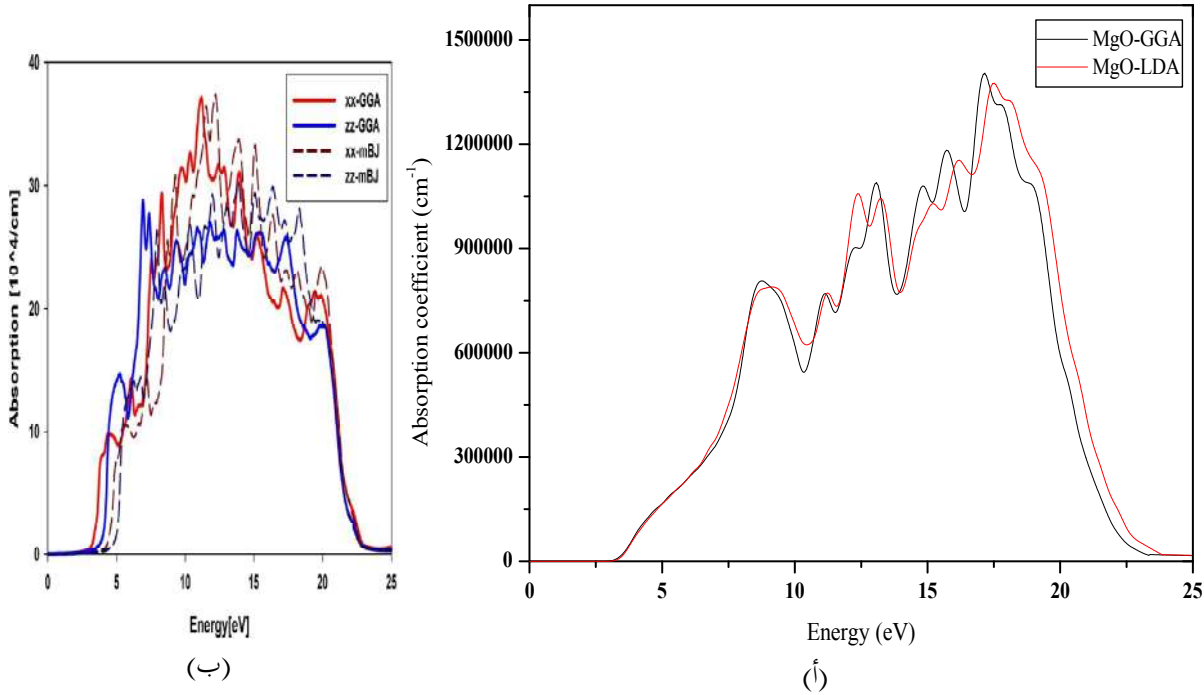
إذ أن:

α : معامل الامتصاص.

k : معامل الخمود.

λ : الطول الموجي (cm).

تم حساب قيم معامل الامتصاص للمركب MgO بتقريبي GGA و LDA مبينة في الشكل III.6.



الشكل III.6: معامل الامتصاص بدلالة الطاقة بتقريبي GGA و LDA، (أ) عملنا (ب) عمل نظري [27]

يوضح الشكل تغير معامل الامتصاص كدالة لطاقة الفوتون الساقط على المركب MgO، إذ يتضح من الشكل أن معامل الامتصاص يبدأ على نحو عام بالزيادة التدريجية مع زيادة طاقة الفوتونات الضوئية الساقطة، و كما يتضح بأن عتبة الامتصاص تكون عند 3 eV و تتبع عتبة الامتصاص أربع ذروات متركزة في 8.25eV، 13.5eV، 16.5eV، إن هذه الذروات تشير إلى احتمالية حدوث انتقالات الكترونية مباشرة ما بين حزمتي التكافؤ و التوصيل عند تلك الطاقات، إذن في المجال

الطاقة $[0-3]$ eV و $[22.5-25]$ eV تعتبر المادة شفافة بينما في المجال $[3-22.5]$ eV تعتبر المادة معتممة و هذا يبين أن تغير طاقة الفوتونات المضروبة يؤدي إلى سلوكيات ضوئية مختلفة في هذه المادة.

2.3.III. الناقلية الضوئية (δ) Optical conductivity

هي خاصية مادية تربط كثافة التيار بالمجال الكهربائي للترددات العامة وترتبط ارتباطا وثيقا بوظيفة العزل يعرف بالمعادلة

التالية:

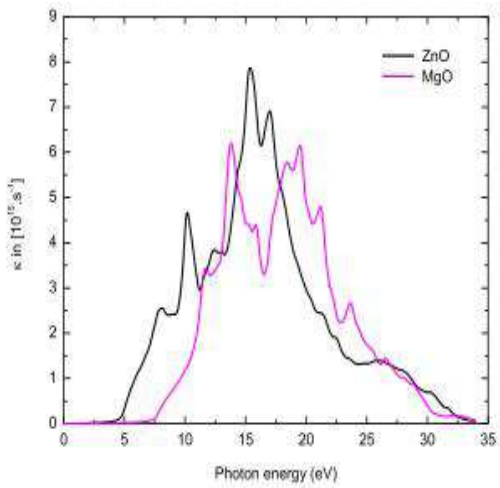
$$\sigma(\omega) = \frac{J(\omega)}{E(\omega)} \quad (3-III)$$

δ : الناقلية الضوئية.

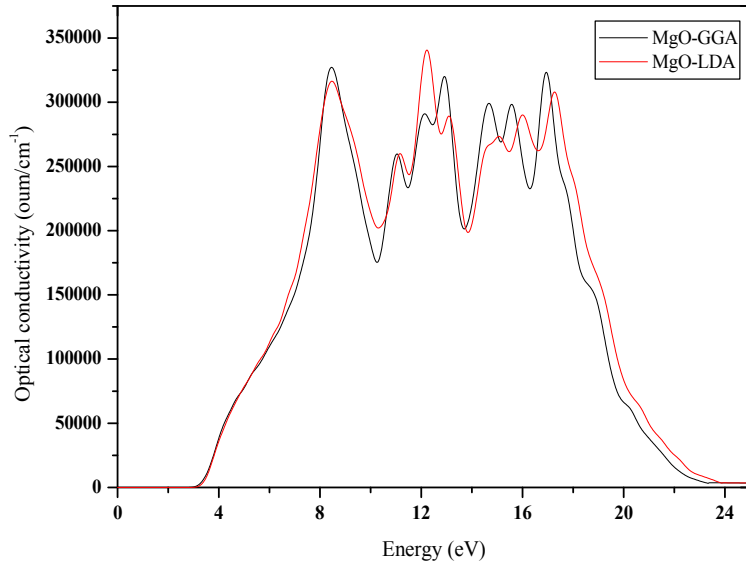
J: كثافة التيار.

E: المجال الكهربائي.

تم حساب قيم الناقلية الضوئية للمركب MgO بتقريبي GGA و LDA مبينة في الشكل 7.III.



(ب)



(أ)

الشكل 7.III: الناقلية الضوئية بدلالة الطاقة بتقريبي GGA و LDA، (أ) عملنا النظري (ب) عمل نظري [28].

يمثل الشكل 7.III تغيرات الناقلية الضوئية بدلالة طاقة الفوتونات الساقطة على المركب MgO بالتقريبين GGA و LDA، لاحظنا في المجال الممتد من 0 eV إلى 3.2 eV عدم تسجيل أي قيمة للناقلية الضوئية يرجع السبب إلى أنها موجودة في العصابة المنوعة، و في المجال من 6 eV إلى 20 eV تتزايد قيمة الناقلية الضوئية وفي هذا المجال تبلغ 3 ذرات متباينة عند 8eV، 13 eV و 17 eV تقابلها قيمة الناقلية الضوئية في حدود $325000 \text{ oum/cm}^{-1}$ و من ثم لاحظنا تناقص كبير بعد قيمة طاقة 20 eV .

نستخلص من تحليل منحنيي معامل الامتصاص و الناقلية الضوئية بأن المركب MgO يمتلك قيمة امتصاص عظمى تحوله للاستخدام في مركبات الطاقة الإلكترونية والضوئية.

3.3.III. معامل الخمود (K₀) Extinction Coefficient

يعرف معامل الخمود بأنه مقدار التوهين الحاصل في شدة الأشعة الكهرومغناطيسية، عند مرورها خلال الوسط المادي، و يمكن حساب معامل الخمود بالاعتماد على المعادلة التالية التي ترتبط بمعامل الامتصاص .

$$k = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (4\text{-III})$$

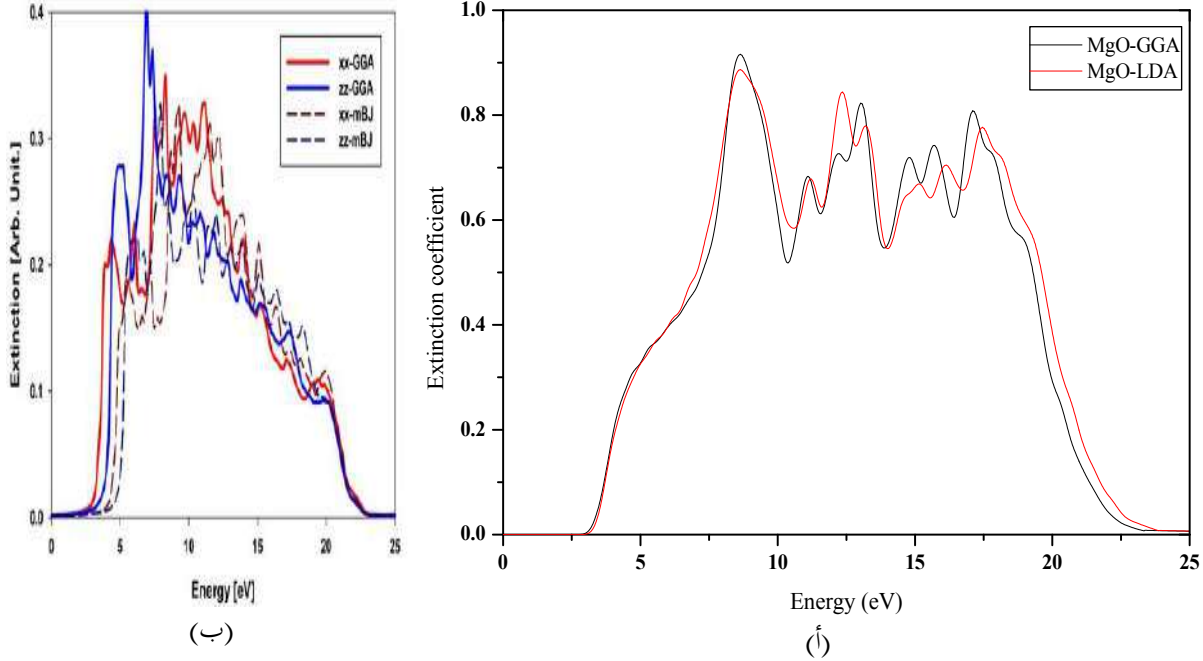
بحيث:

k: معامل الخمود

α : معامل الامتصاص (cm^{-1}).

λ : الطول الموجي (cm).

تم حساب قيمة معامل الخمود للمركب MgO بتقريبين GGA و LDA مبينة في الشكل 8.III.



الشكل 8.III: معامل الخمود k بدلالة الطاقة بتقريبي GGA و LDA، (أ) عملنا، (ب) عمل نظري [27].

يمثل الشكل 8.III تغيرات معامل الخمود بدلالة الطاقة بتقريبي GGA و LDA، يتبين من الشكل أن طبيعة منحنى معامل الخمود مشابه تقريبا لسلوك منحنى معامل الامتصاص (α) بسبب طبيعة الارتباط بينهما بالعلاقة السابقة، لاحظنا في المجال من 0 eV إلى 3 eV عدم تسجيل أي قيمة لمعامل الخمود بسبب تواجد في العصابة الممنوعة، و في المجال من 3 eV إلى 18 eV تتزايد قيمة معامل الخمود و تبلغ 3 ذروات متباينة عند 7.8 eV و 12.5 eV و 17 eV عند قيمة معامل الخمود (0.9)، (0.8)، و (0.78) على الترتيب، إن هذه الذروات تشير إلى احتمالية حدوث انتقالات الكترونية مباشرة ما بين حزمي التكافؤ و التوصيل عند تلك الطاقات.

4.3.III ثابت العزل (ϵ) Dielectric constant

عندما يحدث التفاعل بين الضوء و شحنات الوسط بسبب عملية امتصاص الطاقة في المادة، ينتج من هذا التفاعل استقطاب ذلك الوسط، و يوصف هذا الاستقطاب بثابت العزل الذي يعرف بالعلاقة التالية:

$$\varepsilon = \varepsilon_r - i\varepsilon_i \quad (5-III)$$

حيث:

ε : ثابت العزل المعقد

ε_r : الجزء الحقيقي لثابت العزل

ε_i : الجزء التخيلي لثابت العزل

و من العلاقة التي تربط ثابت العزل بمعامل الانكسار

$$\varepsilon = N^2 \quad (6-III)$$

نستطيع أن نجد قيمتي العزل الحقيقي و التخيلي بعد التعويض عن قيمة (N) لنحصل على

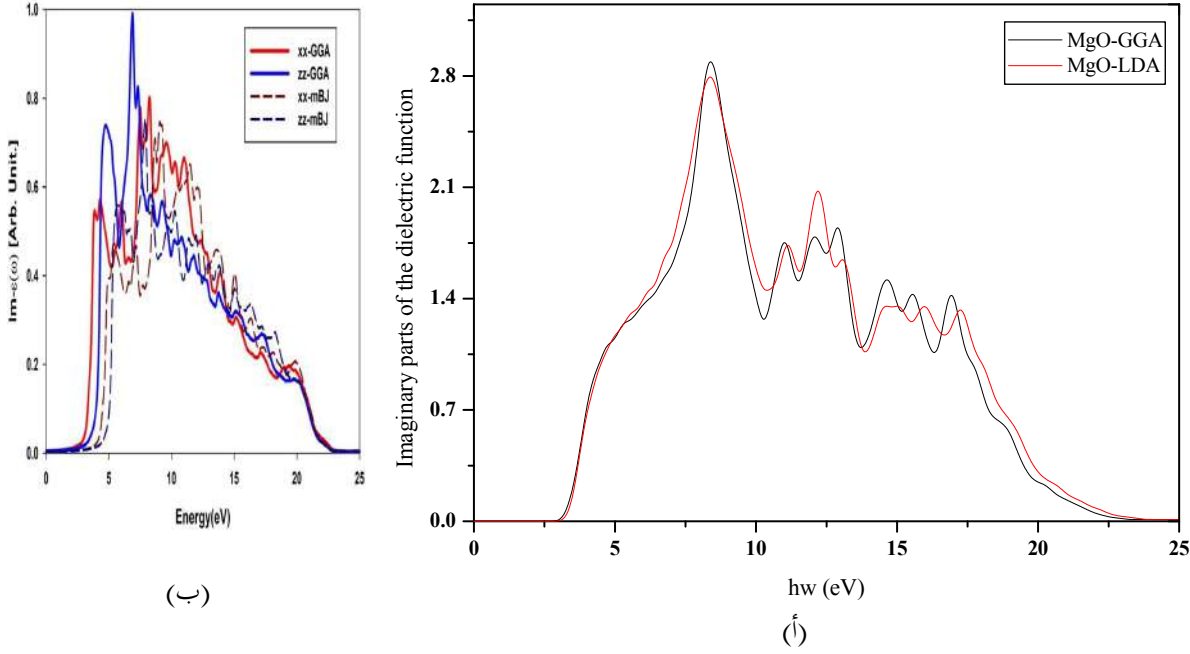
$$(n_0 - iK_0)^2 = \varepsilon_r - i\varepsilon_i \quad (7-III)$$

بحل هذه المعادلة نتحصل على:

$$\varepsilon_r = n_0^2 - K_0^2 \quad (8-III)$$

$$\varepsilon_i = 2n_0K_0 \quad (9-III)$$

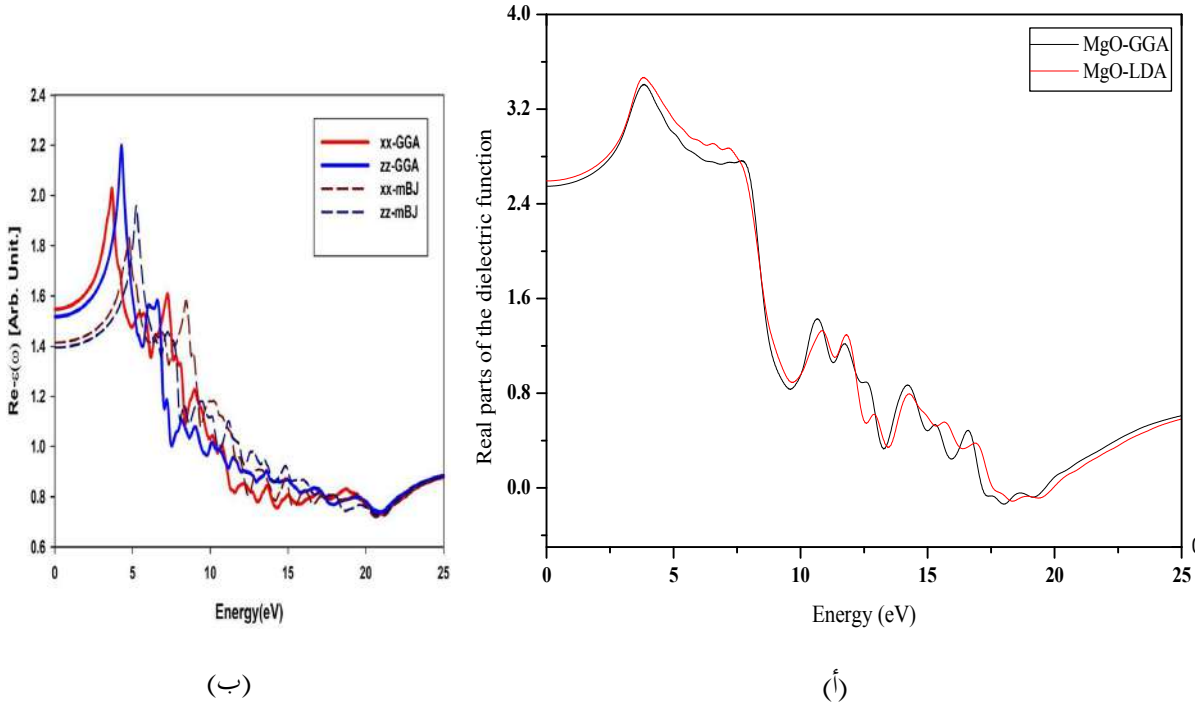
تم حساب قيم ثابت العزل بجزئيه التخيلي و الحقيقي للمركب MgO بتقريبي GGA و LDA يبينه الشكل III.9 و الشكل III.10 على التوالي.



الشكل 9.III: الجزء التخيلي لثابت العزل بدلالة الطاقة، (أ) عملنا (ب) عمل نظري [27].

يمثل الشكل 9.III تغيير الجزء التخيلي لثابت العزل (ϵ_i) باستخدام طريقتي GGA و LDA، لاحظنا أن منحنى الجزء التخيلي لثابت العزل بتقريبي GGA و LDA متسايران. كذا لاحظنا أن قيمة (ϵ_i) تكون منعدمة من 0 eV إلى 3.1 eV ثم تتزايد تدريجياً إلى أن تصل إلى أقصى قيمة لها (2.9) عند الطاقة 7.6 eV ثم لاحظنا تناقص لقيمة الجزء التخيلي لثابت العزل على شكل تذبذبات حيث تمر بذروتين متتاليتين أقل من الذروة الأولى، يبلغان 2.1 و 1.4 عند 12.2 eV و 17 eV على الترتيب، ثم تناقص تدريجياً إلى أن تنعدم عند القيمة 22.5 eV.

نستنتج أن قيمة فجوة الطاقة الضوئية تساوي إلى 3.1 eV.



الشكل 10.3: الجزء الحقيقي لثابت العزل بدلالة الطاقة، (أ) عملنا (ب) عمل نظري [27].

يمثل الشكل 10.3 تغيرات الجزء الحقيقي لثابت العزل (ϵ_r) كدالة لطاقة الفوتون الساقطة للمركب MgO بتقريبي GGA و LDA، يتبين من الشكل أن منحنى الجزء الحقيقي من ثابت العزل ذات طبيعة مشابهة تقريبا لمنحني معامل الانكسار بتقريبي GGA و LDA، بسبب طبيعة الارتباط بينهما بالعلاقة السابقة و هذا التشابه ناتج عن اعتماد حساب قيم الجزء الحقيقي من ثابت العزل على قيم (n_{02}) أكثر من قيم (k_{02})، و ذلك لأن قيم (k_0) قليلة جدا مقارنة بقيم (n_0) حيث يكون فيها تأثير معامل الخمود ضعيفا و لاسيما بعد التربيع، لاحظنا بأن قيمة (ϵ_r) تبدأ من (2.6) عند الطاقة 0 eV ثم تتزايد إلى قمة قدرها (3.6) عند 4.8 eV ثم تتناقص تدريجيا إلى أن تؤول إلى الانعدام.

III.5.3 الانعكاسية Reflection

تعرف الانعكاسية (R) بأنها النسبة بين شدة الإشعاع المنعكس عن الغشاء باتجاه معين إلى الشدة الأصلية للإشعاع الساقط عليه، وتعطى في المعادلة الآتية:

$$R = [(n_0 - 1)^2 + k_0^2] / [(n_0 + 1)^2 + k_0^2] \quad (10-III)$$

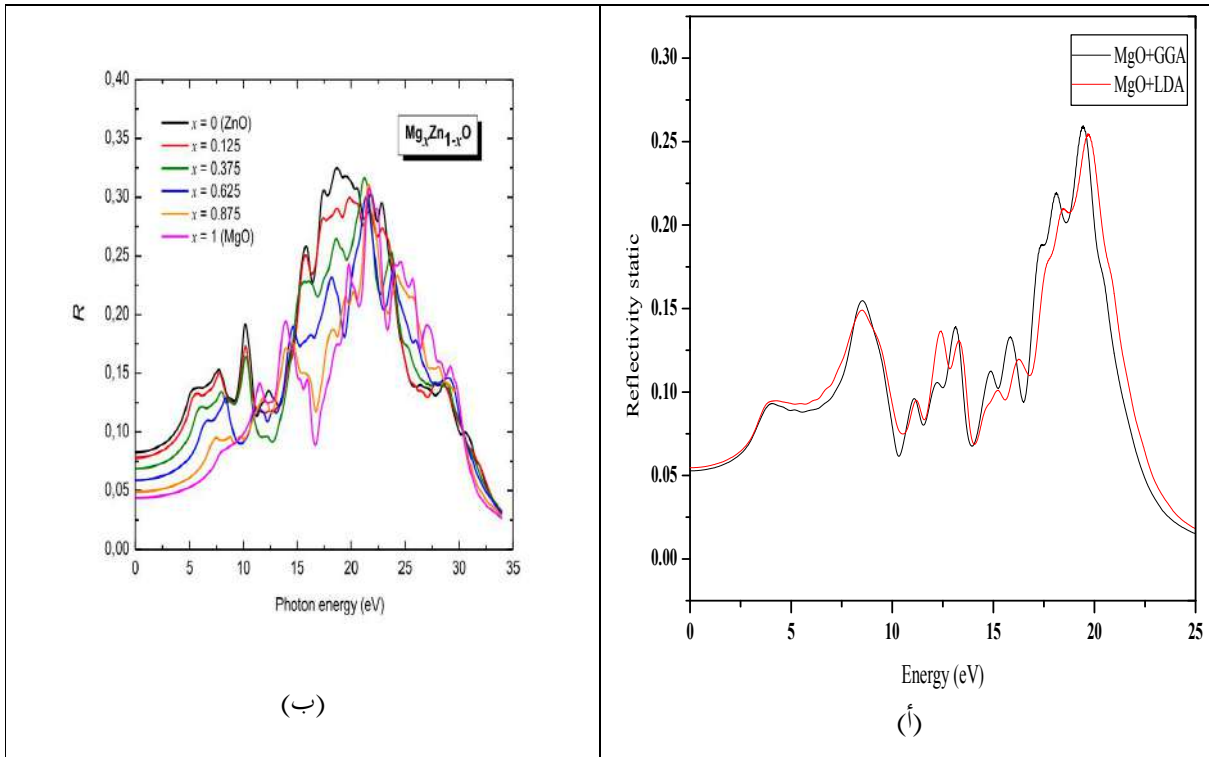
حيث:

R : معامل الانعكاس.

n_0 : معامل الانكسار.

k_0 : معامل الخمود.

تم حساب قيم معامل الانعكاس للمركب MgO بتقريبي GGA و LDA مبينة في الشكل 11.III.



الشكل 11.III: ثابت الانعكاسية بدلالة الطاقة بتقريبي GGA و LDA، (أ) عملنا (ب) عمل نظري [28].

يمثل الشكل 11.III تغيرات ثابت الانعكاسية بدلالة طاقة، لاحظنا أن منحنيني ثابت الانعكاسية بتقريبي GGA و LDA متسايران. لاحظنا أن الانعكاسية تزداد بزيادة طاقة الفوتونات الساقطة في كلا التقريبين GGA و LDA ابتداء من القيمة 0.05 عند 0 eV، ثم تتزايد تدريجياً على شكل تذبذبات، ذروة عند 0.15 ما يوافق طاقة قدرها 8 eV و ذروة ثانية عند 0.125 ما يوافق طاقة قدرها 12.5 eV فتبقى في زيادة إلى أن تصل إلى ذروة قيمتها 0.26 عند طاقة قدرها 20 eV ثم تتناقص.

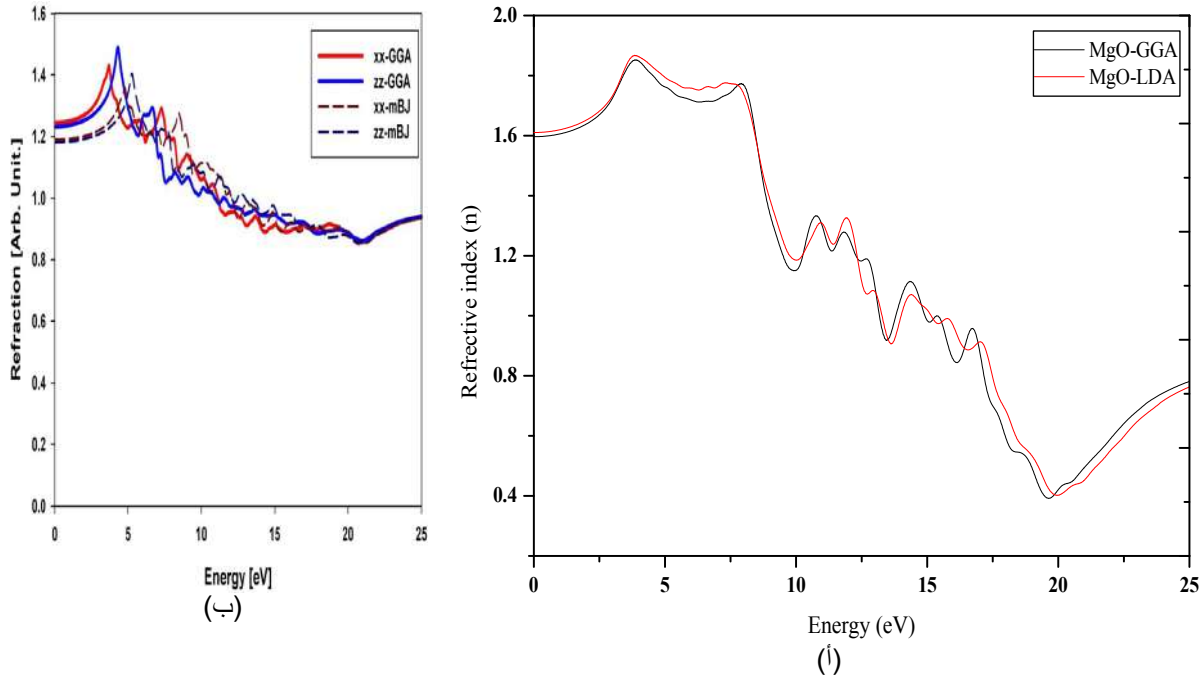
نستخلص بأن المركب MgO يمتلك انعكاسا عاليا يجعله يستخدم في الطلاءات و تطبيقات الأجهزة البصرية.

6.3.III. معامل الانكسار (n_0) Refractive index

هو النسبة بين سرعة الضوء في الفضاء الحر و سرعته في المادة، يمكن إيجاد معامل الانكسار وفق المعادلة التالية:

$$n_0 = \left[\left(\frac{1+R}{1-R} \right)^2 - (k_0^2 + 1) \right]^{\frac{1}{2}} + \frac{1+R}{1-R} \quad (11-III)$$

تم حساب قيم معامل الانكسار للمركب MgO بتقريبي GGA و LDA مبنية في الشكل 12.III.



الشكل 12.III: قرينة الانكسار (n) بدلالة الطاقة، (أ) عملنا (ب) عمل نظري [27].

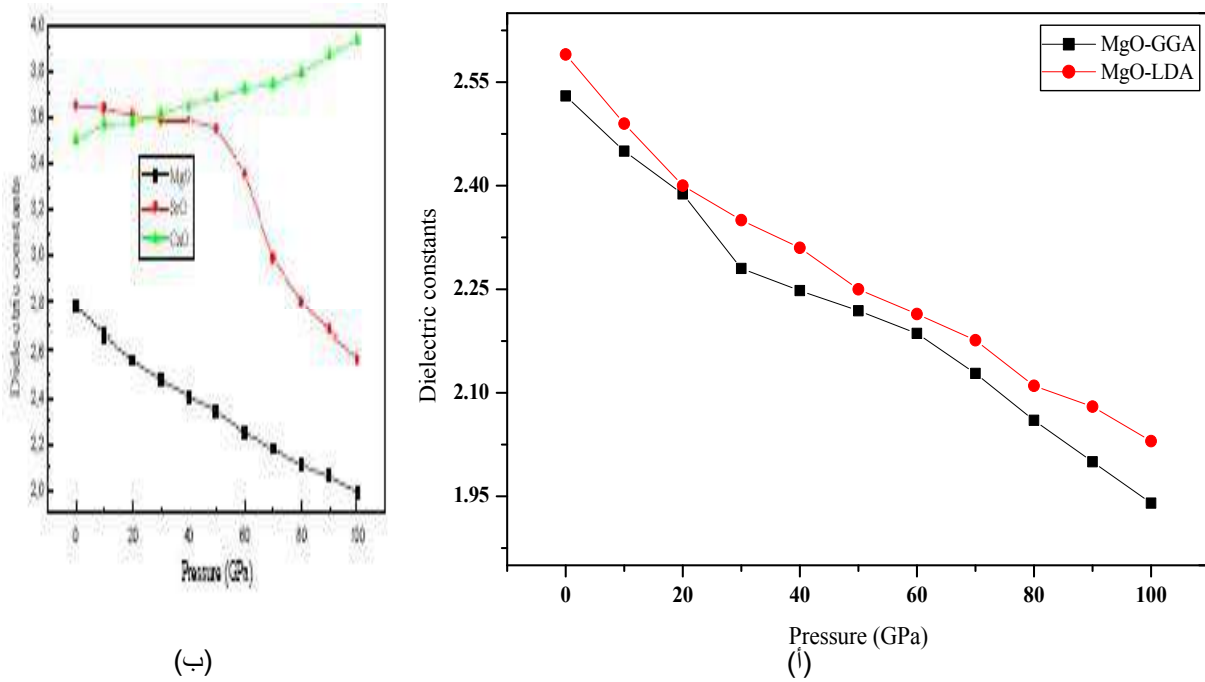
يمثل الشكل 12.III معامل الانكسار بدلالة الطاقة، يعتبر معامل الانكسار مهما فقط في المنطقة الغير ممتصة و التي تقع تحت فجوة الطاقة، تكون قيمة معامل الانكسار الساكن (n_0) للمركب MgO (1.6) ثم لاحظنا تزايد قيمة معامل الانكسار إلى (1.9) عند قيمة طاقة 4.5 eV ثم لاحظنا وجود ذبذبات صغيرة و متناقصة تؤول إلى الصفر.

4.III. خصائص المركب MgO بتغيير الضغط

في دراستنا السابقة ثبتنا قيمة الضغط عند 0 Gpa، الآن سنقوم بتغيير الضغط من 0 Gpa إلى 100 Gpa، ثم نقوم بدراسة الخصائص البنوية و الإلكترونية الجديدة.

1.4.III. Delectric variation العزل ثابت العزل

نقوم بحساب قيمة ثابت العزل للمركب MgO بتقريبي GGA و LDA مبينة في الشكل 13.III.



الشكل 13.III: تغيرات ثابت العزل بتقريبي GGA و LDA بدلالة الضغط (أ) عملنا، (ب) عمل نظري [18].

يمثل الشكل 13.III تغيرات قيم ثابت العزل مع تغيرات الضغط للمادة MgO بتقريبي GGA و LDA، يتضح لنا أن

قيم ثابت العزل في تناقص كلما رفعنا في قيمة الضغط الممارس على الخلية الأولية، كما لاحظنا من خلال الشكل العام أن منحنيني

تغيرات قيمة ثابت العزل بتقريبي GGA و LDA متسايرين وهذا يتفق جدا مع [18] S.labidi et all.

تم حساب قيم ثابت العزل عند قيمة الضغط 0 Gpa بتقريبي GGA و LDA، مبينة في الجدول 4.III.

الجدول 4.III: قيم ثابت العزل عند الضغط 0.

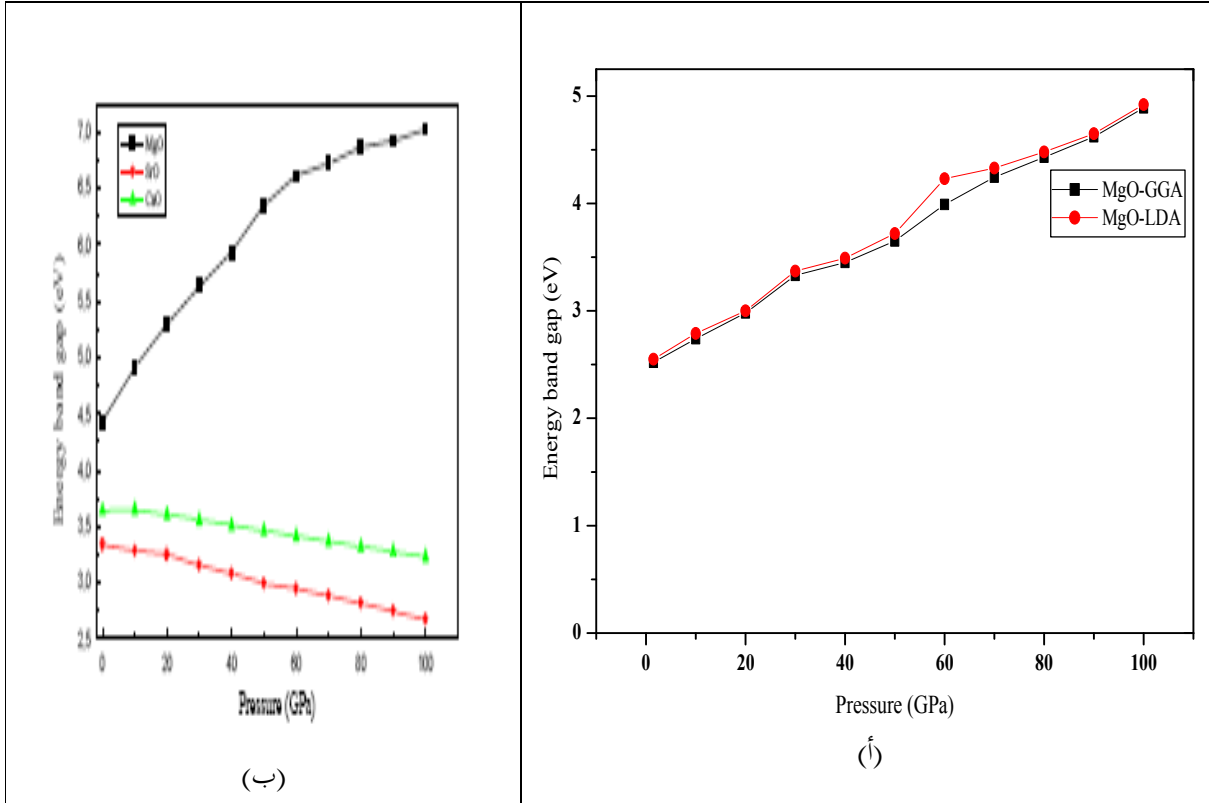
نتائج تطبيقية	نتائج نظرية	نتائجنا	قيمة ثابت العزل عند
2.95[22]	2.840[18]	GGA (2.53)	0GPa
	3.12[20]	LDA (2.59)	

كما هو ملاحظ من خلال الجدول أن قيمة ثابت العزل بتقريبي GGA و LDA متقاربان. قيمة ثابت العزل عند 0 GPa

قريبة جدا من الأعمال النظرية [20،18] وكذلك قريبة من الأعمال التجريبية [22].

2.4.III. تغير نطاق فجوة الطاقة Band gap energyvariation

تم حساب نطاق فجوة الطاقة بدلالة الضغط للمركب MgO بتقريبي GGA و LDA الذي يبينه الشكل 9.III.

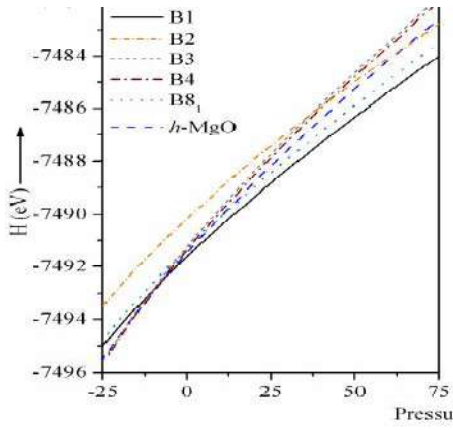


الشكل III.14: منحنى فجوة الطاقة بتقريبي GGA و LDA بدلالة الضغط (أ) عملنا، (ب) عمل نظري [18]

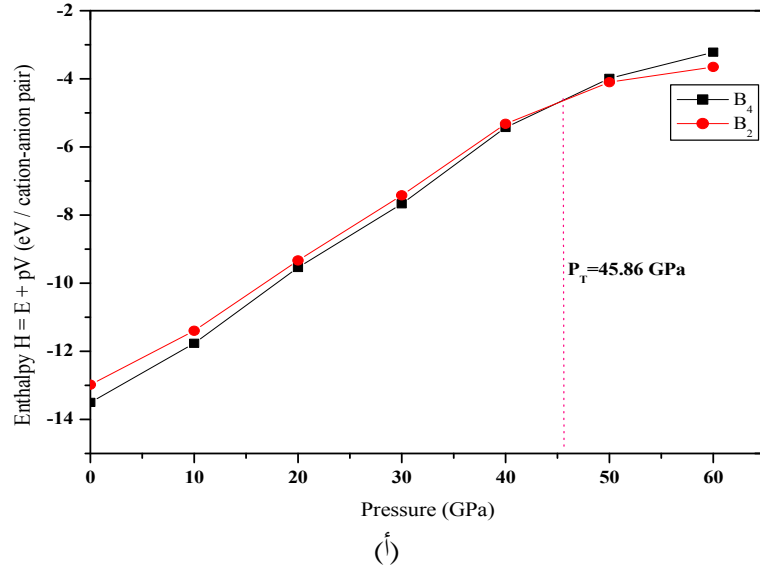
من خلال المنحنى لاحظنا أنه كلما رفعنا في قيمة الضغط الممارس على الخلية الأولية ارتفع نطاق فجوة الطاقة بالنسبة لكلا المنحنيين بتقريب GGA و تقريب LDA و هذا يتوافق مع أعمال S.labidi et all [18].

III.3.4. تغير طاقة الأنتالبية Enthalpy energy variation

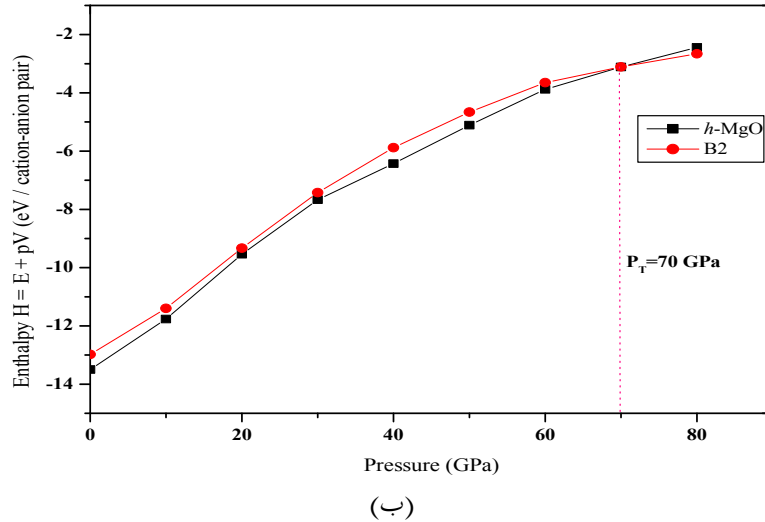
تم حساب تغيرات قيمة طاقة الأنتالبية للمركب MgO للطورين B_2 , B_4 و الطورين h-MgO، B_2 بتقريب GGA.



(ج)



(أ)



(ب)

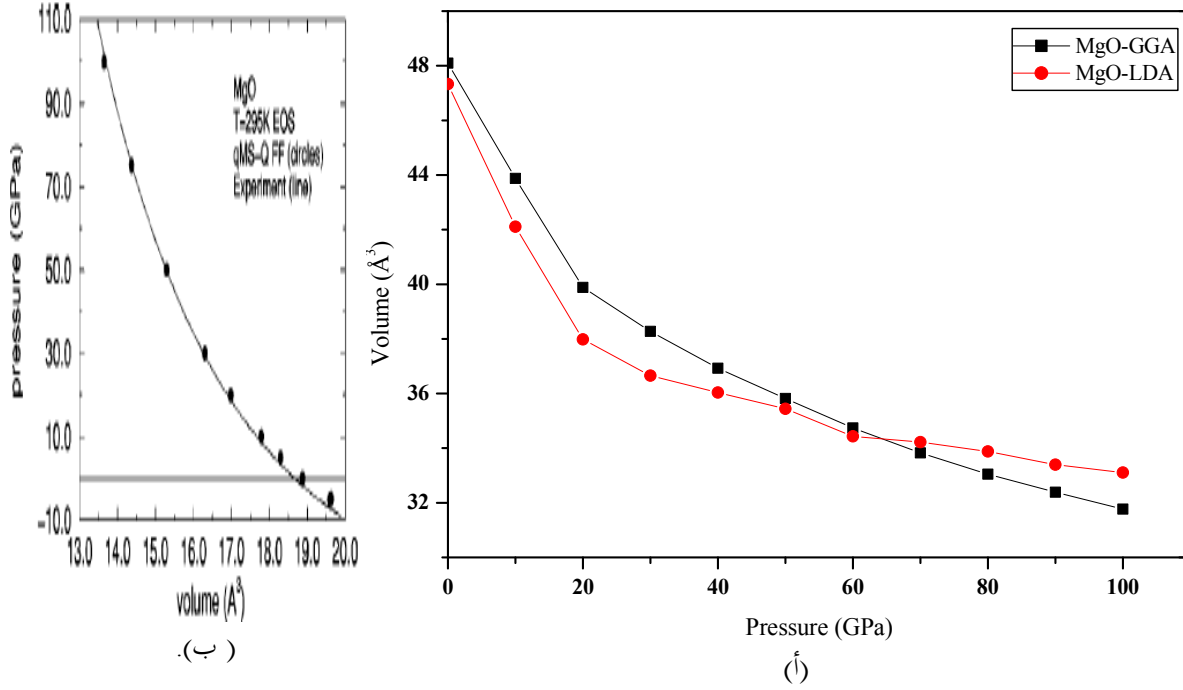
الشكل III.15: الأنتالبي H كدالة للضغط للطورين (أ) B_2 و B_4 و (ب) $h\text{-MgO}$ و B_2 و (ج) عمل نظري [25]

من أجل دراسة إمكانية التحسين البنيوي و معرفة قيمة ضغط الانتقال (Pt) للمركب MgO من الطور B_4 إلى الطور B_2 و من الطور $h\text{-MgO}$ إلى الطور B_2 ، باستخدام تقريب التدرج المعمم GGA، حيث قمنا بتسليط ضغط على المركب MgO لدراسة التحول في الطور من البنية B_4 إلى البنية B_2 و كذا من البنية $h\text{-MgO}$ إلى البنية B_2 ، أجرينا حسابات الأنتالبية في حالة الطورين B_2 و B_4 ، تحصلنا على المنحنى في الشكل أ، و في حالة الطورين B_2 و $h\text{-MgO}$ تحصلنا على

المنحنى في الشكل 10.III، و من خلال المنحنى يتضح لنا أن قيمة الأنتالبية للطور B_4 هي الأقل مقارنة مع الطور B_2 و الشكل ب الطور $h\text{-MgO}$ هي الأقل مقارنة مع الطور B_2 هذا اعتبارا من قيمة الضغط الممارسة على هذا الطور من 0 إلى 44 Gpa، $[0$ إلى 70 Gpa] على الترتيب حيث تميزت هذه المنطقة بفكرة أن الطور B_4 ، $h\text{-MgO}$ هو الأكثر استقرارا من الطور B_2 بالنسبة للمنحنين، عند قيمة الضغط 45.86 Gpa لوحظ أن قيمة الأنتالبية للطور B_4 ، $h\text{-MgO}$ مساوية لقيمة الأنتالبية لدى الطور B_2 ، على الترتيب فهذه النقطة هي القيمة الفاصلة بين تحول الطور من B_4 ، $h\text{-MgO}$ إلى نفس الطور B_2 . ففي القيم من 46 Gpa إلى 60 Gpa و من 70 Gpa إلى 80 Gpa نشاهد أن البنية B_2 أصبحت هي المتمتعة بأنتالبية أقل في كلا الشكلين، و بالتالي استقرارا أعلى، و هذا متوافق لحد بعيد لما توصل إليه K.B. Joshi et al [25].

4.4.III. تغيرات الحجم volume variation

تم تسجيل قيم حجم المركب MgO بدلالة الضغط بتقريبي GGA و LDA في الشكل 11.III الموالى.



الشكل 16.III: حجم المركب MgO بدلالة الضغط وفق تقريبي GGA و LDA، (أ) عملنا (ب) عمل نظري [26]

من خلال منحني الشكل 11.III لاحظنا أنه كلما رفعنا في الضغط الممارس على الخلية الأولية للمركب MgO بتقريبي GGA و LDA قل حجمها، فالنتائج الخاصة بنا تتوافق جدا مع أعمال Jackson et al [26].

5.III الخصائص المغناطيسية للمركب magnetic properties MgO

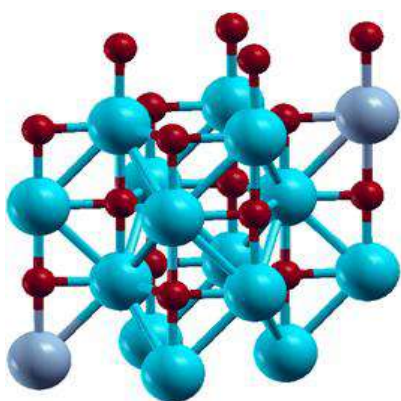
من أجل معرفة الخصائص المغناطيسية للمركب MgO، و من أجل دراسة خصائصه المغناطيسية نأخذ بنية أولية مضاعفة. نأخذ (1×2×2) أي من ناحية X نأخذ خلية واحدة و خليتين من ناحية y و خليتين من ناحية z.

في دراستنا هذه نقوم بتطعيم المركب MgO بالمغنيز Mn، بما أن أكسيد المغنيزيوم MgO مركب غير مغناطيسي نقوم بإضافة ذرتين من العنصر Mn الذي يتميز بخاصيته المغناطيسية. من هذا المنطلق يطرح التساؤل ما مدى تأثير التطعيم على الخصائص

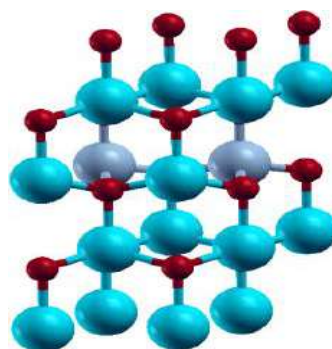
المغناطيسية للمركب MgO؟

عند تطعيم المركب MgO بذرات Mn يجب دراسة المركب الجديد Mn:MgO من ناحية الخصائص البنوية و الالكترونية و المغناطيسية.

1.5.III. الخصائص البنوية Properties structure



(ب)



(أ)

الشكل III.17: البنية البلورية للمركب Mn:MgO في حالة التقارب (أ) و في حالة التباعد (ب).

حيث الكرة باللون الأزرق تمثل المغنيزيوم Mg و باللون الأحمر الأكسجين O و باللون البنفسجي المنغيز Mn.

من أجل حساب طول الروابط الجديدة التي تحصلنا عليها بعد تطعيم المركب MgO بذرات Mn و ذلك بعد استرخاء للبنية الجديدة.

تم حساب العزوم المغناطيسية لذرات Mn_1 و Mn_2 و O و أطوال الروابط بين Mn-O و Mn-Mn و هي مبينة في الجدول التالي:

الجدول 5.III: العزوم المغناطيسية لذرات Mn_1 و Mn_2 و O و أطوال الروابط بين $Mn-O$ و $Mn-Mn$.

التقريب	الحالة	المسافة بين O و Mn	المسافة بين Mn و Mn	العزم المغناطيسي لـ Mn_1	العزم المغناطيسي لـ Mn_2	العزم المغناطيسي لـ O
GGA	تقارب	2.030 Å	3.338 Å	2.6983 μ_B	-2.6983 μ_B	0.0039 μ_B
LDA	تباعد	2.1814 Å	10.237 Å	2.6983 μ_B	2.6983 μ_B	0.00382 μ_B
	تقارب	2.068 Å	3.366 Å	2.6988 μ_B	-2.6988 μ_B	0.0038 μ_B
	تباعد	2.197 Å	10.382 Å	2.6988 μ_B	2.6988 μ_B	0.00565 μ_B

يمثل الجدول 5.III قيم طول الروابط بين O و Mn و بين Mn و Mn و العزوم المغناطيسية للذرات Mn_1 ، Mn_2 و O

في الجدول جميع العزوم المغناطيسية للذرات Mn تتراوح بين μ_B (2.6-2.7) و هذا راجع للسبب الرئيسي و هو إلكترونات

المحط d لذرات Mn .

أيضا ظهرت حول ذرات الأكسجين O بالمركب $MgO:Mn$ قيم موجبة و هذا في كلا الحالتين تقارب أو تباعد ذرتي

Mn فكانت العزوم المغناطيسية ضعيفة نوعا ما و التي تتراوح في المجال (0.003-0.005).

كما أن طول الرابطة المسجلة بين D_{Mn-Mn} في حالة تقارب ذرتي Mn هو 3.338 Å و في حالة تباعد هو 10.237 Å

وهذا بالنسبة لتقريب GGA أما تقريب LDA نسجل طول الرابطة D_{Mn-Mn} بين Mn و Mn هو في حالة تقاربهما

هو 3.366 \AA أما في حالة تباعدهما هو 10.382 \AA .

بُغية التعرف على طبيعة التزاوج المغناطيسي للمركب Mn:MgO نستعرض الجدول التالي

الجدول 6.III: طبيعة التزاوج المغناطيسي في حالتي التقارب و التباعد باستخدام تقريبي GGA و LDA.

طبيعة التزاوج	الفرق بين الطاقتين (طاقة استقطاب الدوران) $\Delta E^{\text{AFM-FM}}$	الطاقة الغير فيرومغناطيسية $E_{\text{AFM}}(\text{eV})$	الطاقة الفيرومغناطيسية $E_{\text{FM}}(\text{eV})$	الحالة	التقريب
ضد فيرومغناطيسية	-0.032	-6191.848	-6191.8806	تقارب	GGA
ضد فيرومغناطيسية	-0.021	- 6191.8264	-6191.8474	تباعد	
ضد فيرومغناطيسية	-0.35	-6190.513	-6190.5484	تقارب	LDA
ضد فيرومغناطيسية	-0.0293	-6190.458	-6190.4878	تباعد	

يُقدم الجدول 6.III الطاقة الفيرومغناطيسية مع المنغنيز Mn E_{FM} و الطاقة ضد فيرومغناطيسية للمركب E_{AFM} Mn:MgO في البنية من الشكل (1×2×2). $\Delta E^{\text{AFM-FM}}$ وكذا طبيعة التزاوج المغناطيسي بين ذرتي المنغنيز Mn للمركب Mn:MgO في البنية من الشكل (1×2×2).

لاحظنا أن طاقة استقطاب الدوران التي تتمثل في فرق الطاقة المحسوب بين الطاقة ضد فيرومغناطيسية و الطاقة الفيرومغناطيسية كانت سالبة في كلا التقريبين وفي كلا الحالتين يشير هذا إلى أن الحالة ضد فيرومغناطيسية هي الأكثر استقرارا مقارنة بالحالة

الفيرومغناطيسية للمركب Mn:MgO

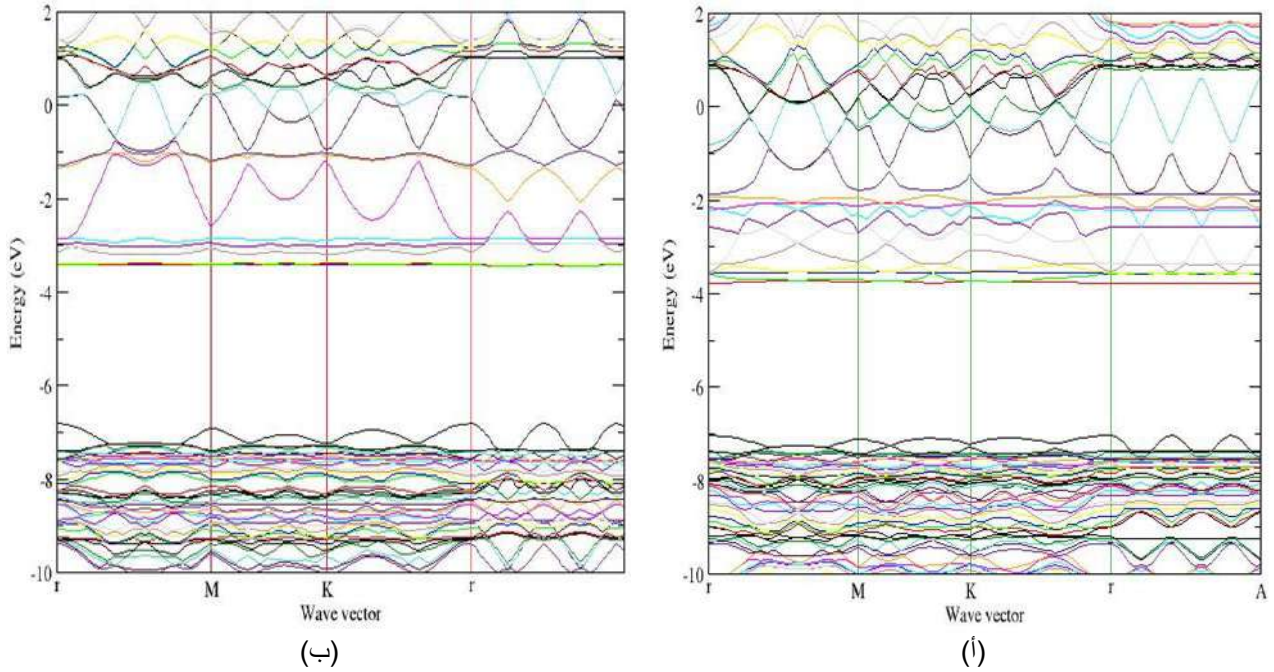
يمكننا القول بأن المركب Mn:MgO يميل إلى أن يكون مركب ذو خاصية غير مغناطيسية بسهولة و هذا ما تم ذكره سابقا.

1.5.III الخصائص الإلكترونية Electronic Properties

في هذا الجزء سنقوم بعرض و مناقشة عصابة الطاقة و كثافة الحالات الكلية للمركب MgO قبل التطعيم و بعده وفي

حالي التقارب و التباعد، كل هذا بتقريب التدرج المعمم GGA للخلية (1×2×2).

1.5.III.أ. بنية عصابات الطاقة للمركب Mn:MgO (Bands structures)



الشكل 18.III: بنية عصابات الطاقة للمركب Mn:MgO (أ) في حالة تباعد و (ب) في حالة تقارب.

من خلال الشكل و بحساب فجوة نطاق الطاقة التي هي بين أعلى قيمة لعصابة التكافؤ وأدنى قيمة لعصابة التوصيل قيمتها قدرت

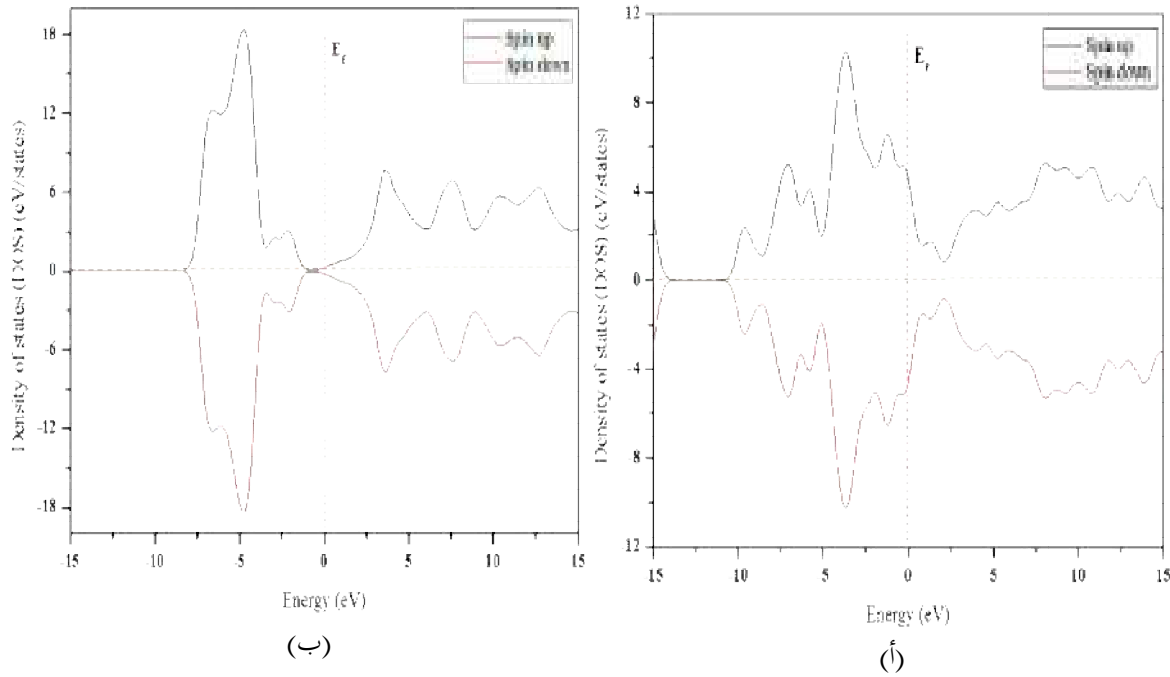
بـ 3.2 eV في كلا الحالتين، تقارب ذري Mn أو تباعدهما.

لاحظنا بأن قيمة فجوة الطاقة قبل التطعيم أكبر من قيمتها بعد التطعيم بفارق قيمته 0.07 eV.

1.5.III. ب. كثافة الحالات الإلكترونية (DOS) Density of state

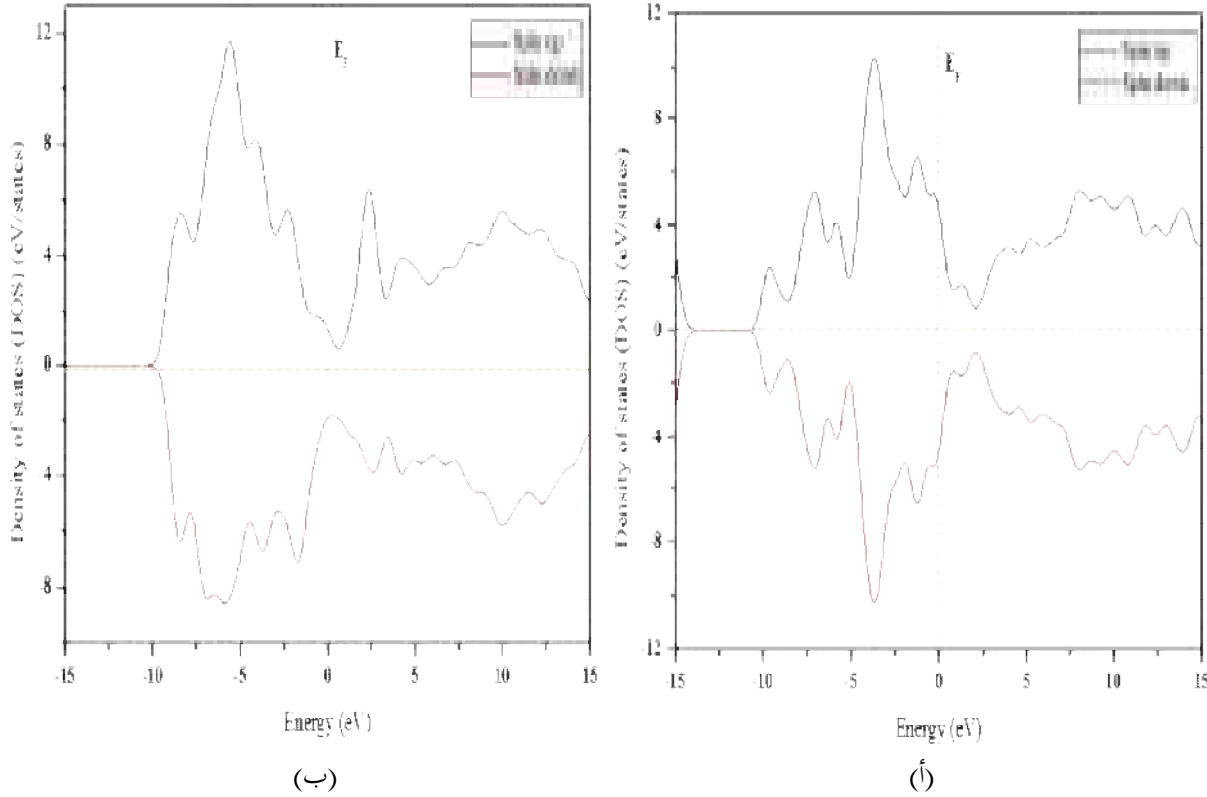
لفهم بنية النطاق بشكل أفضل و مزيد من التفاصيل حول الارتباط المغناطيسي لأكسيد المغنيزيوم MgO المطعم بالمغنيز Mn، تُعَيَّن تحديد الكثافة الكلية (PDOS) في حالتي التقارب و التباعد للبنية خليتها الأولية (2×2×1) نعرض كثافة الحالات قبل التطعيم و بعد التطعيم في حالتي التقارب و التباعد.

1- في حالة التقارب



الشكل 19.III.19: كثافة استقطاب الدوران للحالات للمركب Mn:MgO في حالة التقارب (أ) قبل التطعيم و(ب) بعد التطعيم.

2- في حالة التباعد



الشكل III.20: كثافة استقطاب الدوران للحالات للمركب Mn:MgO في حالة التباعد (أ) قبل التطعيم و(ب) بعد التطعيم.

يتم توزيع كثافة الإلكترون بشكل غير متناظر، فلاحظنا أن هناك فرقا في كثافة الدوران للأعلى و كثافة الدوران للأسفل على مستوى طاقة فيرمي، بحيث استقطاب الدوران للأسفل أكثر منه في الأعلى. يقل الفرق بعد التطعيم بشكل معتبر في حالتي التقارب و التباعد، و يكون في حالة التقارب بشكل كبير، كما لاحظنا أنه توجد قمم على مستوى فيرمي هذه القمم ناتجة في الأصل من قبل الحظ d يساهم المنغيز بشكل كبير في كثافة الحالات الاجمالية للمركب Mn:MgO حول مستوى فيرمي.

مراجع الفصل الثالث

- [1] F Z Bouchereb Etude Ab-initio des proprietes electronique de ZnO/MgO/CdO: effet de polarisation, memoire de magister, universited'Oran (2014)
- [2] Y.Z. Zhu, G.D. Chen, Honggang Ye, Aron Walsh, C.Y. Moon, Su-Huai Wei, Electronic structure and phase stability of MgO, ZnO, CdO, and related ternary alloys. Phys. Rev. B 77 (2008) 245209.
- [3] A. Schleife, F. Fuchs, J. Furthmüller, F. Bechstedt, First-principles study of ground and excited-state properties of MgO, ZnO, and CdO polymorphs. Phys. Rev. B 73 (2006) 245212.
- [4] Ab-initio DFT-FP-LAPW/TB-mBJ/LDA-GGA investigation of structural and electronic properties of Mg_xZn_{1-x}O alloys in Würtzite, Rocksalt and Zinc-Blende phases. A. Djelal, K. Chaibi, N. Tari, K. Zitouni*, A. Kadri. Superlattices and Microstructures xxx (2017).
- [5] M. Toporkov, D.O. Demchenko, Z. Zolnai, J. Volk, V. Avrutin, H. Morkoc, Ü. Özgür, J. Appl. Phys. Lattice parameters and electronic structure of BeMgZnO quaternary solid solutions : Experiment and theory 119 (095311) (2016).
- [6] Y. Duan, L. Qin, G. Tang, L. Shi, Eur. Phys. J. B 66 (2008) 201e209.
- [7] S. Limpijumnong, W.R.L. Lambrecht, Phys. Rev. Theoretical study of the relative stability of Wurtzite and rocksalt phases in MgO and GaN. B 63 (2001) 104103.
- [8] Markus Heinemann, Marcel Giar, Christian Heiliger, Mater. Abinitio Investigations of Lattice parameters in ZnMgO Alloys. Res. Soc. Symp. Proc. 1201 (2010).
- [9] M. Toporkov, D.O. Demchenko, Z. Zolnai, J. Volk, V. Avrutin, H. Morkoc, Ü. Özgür, J. Appl. Phys. Lattice parameters and electronic structure of BeMgZnO quaternary solid solutions : Experiment and theory 119 (095311) (2016).
- [10] Kazuhiro Shimada, Naomichi Takahashi, Yoshiaki Nakagawa, Tomoyasu Hiramatsu, Hitoshi Kato, Phys. Rev. B 88 (2013) 075203.
- [11] S.-H. Jang, S.F. Chichibua, J. Appl. Phys. 112 (2012) 073503.
- [12] Anderson Janotti, David Segev, Chris G. Van de Walle, Phys. Effect of cation d state on the structural and electronic properties of III-nitride and II-oxide Wide-band-gap semiconductors. Rev. B 74 (2006) 045202.
- [13] Qimin Yan, Patrick Rinke, Momme Winkelkemper, Abdallah Qteish, Dieter Bimberg, Matthias Scheffler, Chris G. Van de Walle, Appl. Phys. Lett. 101 (2012) 152105.

- [14] Whited RC, Flaten CJ, Walker WC (1973) Exciton thermoreflectance of MgO and CaO. *Solid State Commun* 13:1903
- [15] Self-Consistent Hybrid Functional Calculations: Implications for Structural, Electronic, and Optical Properties of Oxide Semiconductors. Daniel Fritsch , Benjamin J. Morgan and Aron Walsh.
- [16] Deduced from experimental Zn heat of vaporization, ZnO enthalpy of formation and O₂ binding energy in *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 58th ed. (CRC, Boca Raton, 1977).
- [17] John E. Jaffe, James A. Snyder, Zijing Lin, and Anthony C. Hess LDA and GGA calculations for high-pressure phase transitions in ZnO and MgO.
- [18] S. Labidi, J. Zeroual, M. Labidi K. Klaa, and R. Bensalem. Structural Electronic and Optical Properties of MgO, CaO and SrO Binary Compounds: Comparison Study, *Solid State Phenomena*. 2017 Trans Tech Publications, Switzerland.
- [19] H. Baltache, R. Khenata, M. Sahnoun, M. Driz, B. Abbar, B. Bouhafis *Physica B* 344 (2004) 334-342.
- [20] M. Dadsetani and R. Beiranvand, *J. Solid State Sci* 11 (2009) 2099-2105.
- [21] R. C. Whited, C.J. Flaten, W.C. Walker, *Solid State Commun.* 13, (1973) 1903-1905.
- [22] M. E. Lines, *Phys. Rev. B* 41 (1990) 3372-3382.
- [23] M. Brik, "First-principles calculations of the structural, electronic, optical and elastic properties of the CuYS₂ semiconductor," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 25, p. 345802, 2013.
- [24] N. H. Moreira, Computational studies on functionalized ZnO surfaces and nanostructures. thèse de doctorat, Universitat Bremen (2011).
- [25] K.B. Joshi, B.K. Sharma, U. Paliwal and B. Barbiellini Pressure dependent electronic properties of MgO polymorphs: A first-principles study of Compton profiles and autocorrelation functions .
- [26] I. Jackson and H. Niesler, in *High Pressure Research in Geophysics*, edited by S. Akimoto and M. H. Manghnani (Center for Academic Publishing, Tokyo, 1982), p. 93.
- [27] B Nourozia , A Aminian, N Fili, Y Zangeneh, A Boochani P Darabi. The electronic and optical properties of MgO mono-layer: Based on GGAmBJ.. *Results in Physics* 12 (2019) 2038–2043
- [28] First-principles investigation of the optical properties for rocksalt mixed metal oxide Mg_xZn_{1-x}O. Moufdi Hadjab, Smail Berrah, Hamza Abid, Mohamed Issam Ziane. *Materials Chemistry and Physics* 182 (2016) 182-189.
- [29] M Hadjab, S Berrah, H Abid Fundamental properties of the rocksalt ZnO and MgO: anab-initio prediction.

الخاتمة

في هذا العمل قمنا بدراسة الخصائص البنيوية، الالكترونية، الضوئية و المغناطيسية لأكسيد المغنيزيوم وهذا بناء على حسابات DFT بتقريب GGA و LDA المطبقة على برنامج Siesta والنتائج المتوصل اليها متمثلة في النقاط التالية :

العوامل البنيوية للمركب MgO هي قيم متقاربة بامتياز مع القيم التجريبية و النظرية المتاحة.

الخصائص الالكترونية : تحليل بنية العصابة المحسوبة بين أن البلورة هي نصف ناقل فجوة طاقة مباشرة ومقدرة ب 3.27ev.

ايضا مكننا من تحديد أصل الحالات التي شكلت عصابات التكافؤ والنقل مع فهم طبيعة التجاذبات التي تحدث بين ذرات المركب المدرس.

أظهرت هذه النتائج تماثلا مع القيم التجريبية و النظرية السابقة و المتاحة في حدود أخطاء الحساب.

الخصائص المغناطيسية : أظهرت النتائج أن المركب MgO ليس لديه خاصية فيرومغناطيسية .

الخصائص الضوئية : مكننا من الحصول على معلومات عن قيم الثوابت الضوئية للمادة في مدى واسع من الأطوال الموجية وأن مادة MgO شبه موصلة.

في الأخير نتمنى ان يكون هذا العمل مزود بالمعلومات الكافية حول أهم الخصائص للمركب MgO، كما يوفر ارشادات عملية للبحوث التجريبية المقبلة .

الملخص

في هذا العمل قمنا بدراسة نظرية لخصائص مركب أكسيد المغنيزيوم MgO باستخدام نظرية دالية الكثافة DFT ضمن تقريب التدرج المعمم GGA و تقريب الكثافة الموضوعي LDA. قمنا بدراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية، الضوئية و المغناطيسية للمركب MgO في مرحلة بلورية B₄ باستخدام برنامج Siesta. تم تحديد أبعاد البلورة من خلال حساب ثوابت الشبكة ثم حساب فجوة الطاقة و كثافة الحالات الإلكترونية. أظهرت هذه الدراسة بأن المركب MgO نصف ناقل ذو عصابة ممنوعة في اتجاه مباشر بقيمة 3.27 إلكترون فولط و ببنية مستقرة من نوع Wurtzite. و كذلك أظهرت النتائج أن المركب MgO ذو خاصية غير مغناطيسية. حُضيت نتائجنا باتفاق جيد مع النتائج النظرية و التجريبية السابقة ، هذا يؤكد بأن إجراء الحسابات على مستوى DFT-GGA و DFT-LDA وسيلة مناسبة للتنبأ الصحيح.

الكلمات المفتاحية: MgO، DFT، LDA، GGA، Wurtzite، خصائص MgO

Abstract

In this work, we performed a theoretical study of magnesium oxide (MgO) properties, using the density function theory (DFT) within the generalized gradient approximation (GGA) and the local density approximation (LDA). We studied the structural, electronic, optical and magnetic properties of the MgO in a B₄ crystal phase using Siesta Code. The crystal dimensions were determined by calculating the lattice constants, then calculating the energy gap and the density of the electronic states. This study shows that the compound MgO is a semiconductor with a band in a direct direction with a value of 3.27 electron volts and with a stable Wurtzite structure. The results also show that the compound MgO has non-magnetic property.

Our results are in good agreement with the previous theoretical and experimental results, which confirms that the calculations by DFT-GGA and DFT-LDA are a suitable method for correct prediction.

Keywords: MgO, DFT, LDA, GGA, Wurtzite, properties of MgO.