

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الفيزياء



مذكرة

ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

فرع: فيزياء

تخصص : فيزياء المواد

من إعداد : حمزة ساسي

بعنوان:

داسة حسب المبادئ الأولية للخصائص الضوئية لأنصاف
النواقل، عينة ثاني فلورهدريد المغنزيوم MgF_2H

نوقشت يوم: 2015/05/27

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

رئيسا	جامعة ورقلة	أستاذ تعليم عال	عيادي كمال الدين
ممتحنا	جامعة ورقلة	أستاذة تعليم عال	داودي باحمد
مشرف	جامعة ورقلة	أستاذ تعليم عال	بوكراع عمار

الموسم الجامعي: 2015/2014

تَشْكُرَات

بداية اشكر الله عز وجل على توفيقه لي في إتمام هذا العمل في جامعة قاصدي مرباح _ورقلة،

أتقدم بالشكر الجزيل إلى الأستاذ المشرف عمار بوكراع على تقييمه لهذا العمل.

كما أتوجه بخالص الشكر إلى الأستاذ داودي باحمد على ما منحه من نصح و إرشاد وتوجيه في انجاز

هذا العمل .

كما لا يفوتني أن اشكر الأستاذين محمدي لزهر وضيف الله مصباح على النصح لي .

كما اعبر عن شكري و تقديري لكل أستاذ رافقني طيلة مسيرتي الدراسية .

والى جميع الطلبة والطالبات خاصة قسم ثانية ماستر فيزياء المواد دفعة 2015/2014.

والى كل من ساعدني في انجاز هذا العمل من قريب أو من بعيد.

وشكرا

ساسى حمزة.

الإهداء

الحمد لله رب العالمين والصلاة على خاتم الأنبياء والمرسلين
اهدي هذا العمل إلى اللذان سهرا وتعبا على تعليمي والوالدين الكريمين
حفظهما الله لي.

إلى أفراد العائلة الكبيرة إلى إخوتي وأخواتي

إلى كل الأقارب من قريب أو بعيد.

إلى كل الأصدقاء والأحباب من دون استثناء .

إلى كل من رافقني في مسيرتي الدراسية وخاصة الجامعية منها.

إلى كل من سقط من قلبي سهوا.

ساسـي حمزة.

جدول المحتويات

أ.....	التشكرات
ب.....	الإهداء
ج.....	جدول المحتويات
ه.....	الجداول
و.....	جدول الأشكال
1.....	مدخل العام
2.....	الفصل الأول:عموميات حول تخزين الهيدروجين وثاني فلورهدريد المغنزيوم:
2.....	امدخل:
2.....	1.1 الهيدروجين:
2.....	1.1.1 تعريف:
3.....	2.1.1 الخواص الكيماوية للهيدروجين:
3.....	3.1.1 الخواص الفيزيائية للهيدروجين
4.....	4.1.1 استخدامات الهيدروجين:
4.....	2.1 طرق تخزين الهيدروجين في الحالة الصلبة :
4.....	1.2.1 عن طريق الامتزاز:
4.....	2.2.1 عن طريق الامتصاص العكوس:
5.....	3.1 تعريف الهيدريدات:
5.....	1.3.1 هيدريدات المعادن:
5.....	2.3.1 خصائص هيدريدات المعادن:
6.....	4.1.1 مركب ثاني فلورهدريد المغنزيوم MgF_2H :
6.....	1.4.1.1 البنية الالكترونية لمركب MgF_2H :
7.....	2.4.1.2 بعض خصائص هذا المركب:
7.....	3.4.1.3 استعمالات مركب MgF_2H :
8.....	الفصل الثاني: نظرية الكثافة التابعة.
8.....	II نظرية الكثافة التابعة:
8.....	مدخل :
8.....	1.1.1 معادلة شرودينغر:
8.....	تطور الدالة الموجية II.2
10.....	1.2.1 تقريب بورن-أوبنهايمر (Approximation de Born Oppenheimer):

10	2.2. II تقريب هارترِي_فوك:(Approximation de Hartree-Fock)
11	3. II نظرية الكثافة التابعية : DFT (Théorie de la fonctionnelle de la densité)
12	4. II نظرية هوهانبيرغ و كوهان (Théorèmes de Hohenberg Kohn):
12	النظرية الأولى : (premier theoreme de hohenberg et kohn)
12	النظرية الثانية:(Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn)
13	5. II معادلات كوهان-شام:(Equations de Kohn-Sham)
14	6. II طاقة التبادل و الارتباط:
14	7. II حلول معادلة كوهان_شام:(La resolution des equations de Kohn-Sham)
17	1.8. II طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا (LAPW) ou Linearized Augmented Plane Waves :
19	الفصل الثالث: وصف برنامج WIEN2k.
19	1. III مفهوم المحاكاة :
19	2. III وصف برنامج WIEN2k :
20	3. III خوارزمية برنامج WIEN2k :
20	1.3. III برنامج حساب البعد NN :
20	2.3. III برنامج فضاء المجموعة SGROUP :
20	3.3. III برنامج التناظر SYMMETRY :
21	4.3. III برنامج LASTART :
21	5.3. III برنامج Kgen :
21	6.3. III برنامج DESTART :
23	الفصل الرابع:تحليل النتائج والمناقشة.
23	1. IV عوامل تهيئة الحساب.
23	مدخل
23	1.1. IV إنشاء ملف case-directory
24	2.1. IV إنشاء الملف case-Struct :
26	3.1. IV حساب حلقة Scf :
27	4.1. IV نتائج تهيئة حجم الخلية :
28	5.1. IV تهيئة عامل Rmtmin* Kmax :
28	6.1. IV تهيئة عدد النقاط K :
30	2. IV تحليل النتائج والمناقشة:
30	مدخل

30	1.1.2.IV عصابة الطاقة (Band structure) :
32	2.1.2.IV كثافة الحالات DOS :
35	- مستوى فيرمي :
36	- مجال الطاقة من 8eV - إلى 3.3 eV - :
36	- مجال الطاقة من 1.5eV - إلى 0.4 eV :
36	- مجال الطاقة من 0.4 eV إلى 6 eV :
37	- مجال الطاقة من 6 eV إلى 20 eV :
37	- مجال الطاقة من 4 eV - إلى 0 eV :
37	- مجال الطاقة من 0 eV إلى 6 eV :
38	- مجال الطاقة من 6eV إلى 16 eV :
38	2.IV.3. الخصائص الضوئية :
40	1.IV.3. الموصلية الضوئية: $\sigma(\omega)$:
41	2.IV.3. معامل الامتصاص: $\alpha(\omega)$:
42	3.IV.3. الثوابت الضوئية: $n(\omega)$, $k(\omega)$:
43	3.IV.4. معامل الانعكاس: $R(\omega)$:
44	الخلاصة العامة :

الجدول:

3	جدول (1-1) يبين الخصائص الفيزيائية للهروجين
6	الجدول (2-1) بعض الخصائص الفيزيائية لمركب MgF_2H
24	جدول (1.IV) يوضح خصائص بنيوية لمركب MgF_2H
27	جدول (2.IV) يوضح تغير الطاقة بتغير قي $Rmt_{min} * K_{max}$
27	جدول (3.IV) يوضح تغير الطاقة بتغير قي K

جدول الأشكال:

الفصل الاول : عموميات حول تخزين الهيدروجين وثاني فلور هيدريد المغنزيوم

5..... الشكل (1-I) شكل الهيدروجين في الهيدريدات المعدنية.

6..... الشكل(2-I): البنية البلورية لمركب MgF_2H .

الفصل الثاني : نظرية الكثافة التابعة

16 الشكل (1. II) خوارزمية معادلة كوهان شام

17 الشكل (2. II) شكل الكمون M.T.

الفصل الثالث : وصف برنامج WIEN2k

22 الشكل (1.III) خوارزمية عمل برنامج WIEN2k (Blaha P.et la 2001).

الفصل الثالث : تحليل النتائج والمناقشة.

23..... الشكل (1.IV) النافذة الرئيسية ل W2web

24 الشكل (2.IV) انشاء ملف case-directory

25..... الشكل (3.IV) المدخلات الرئيسية لملف MgF_2H Struc

26..... الشكل (4.IV) تهيئة حساب WIEN2K

27..... الشكل (5.IV) تهيئة حلقة SCF

27..... الشكل (6.IV) نافذة Optimize

28..... الشكل (7.IV) منحني الطاقة بدلالة $Rmt_{min} * K_{max}$

29..... الشكل (8.IV) منحني الطاقة بدلالة عدد قيم K

29..... الشكل (9.IV) منحني تغير الطاقة بدلالة الحجم عند الاستقرار.

30..... الشكل (10.IV) نافذة حساب الخصائص في برنامج WIEN2k

31..... الشكل(11.IV) عصابات الطاقة لكل من النواقل وأشباه النواقل والعوازل.

31..... الشكل (12.IV) نافذة حساب عصابات الطاقة في برنامج WIEN2k

32..... الشكل (13.IV) عصابة الطاقة لمركب MgF_2

32..... الشكل (14.IV) عصابة الطاقة لمركب MgF_2H

33..... الشكل (15.IV) نافذة كثافة الحالات لمركب MgF_2H في برنامج WIEN2k

34..... الشكل (16.IV) مخططات كثافة الحالات لمركب MgF_2H

35..... الشكل (17.IV) مخططات كثافة الحالات لمركب MgF_2

40..... الشكل (18.IV) نافذة حساب الخصائص الضوئية في برنامج WIEN2k

40..... الشكل (19.IV) منحني السماحية لمركب MgF_2H

41..... الشكل (20.IV) منحني قيمة الموصلية الضوئية لمركب MgF_2H

42..... الشكل (21.IV) منحني قيمة قرينة الانكسار لمركب MgF_2H

43.....MgF₂H (22.IV) الشكل (معمل الامتصاص لمكب)

مُظَلِّعُ عَامٍ

مدخل العام

تلعب فيزياء المواد دورا مهم وكبير في التطبيقات التكنولوجية الحالية، بحيث طور هذا الدور في الكثير من المجالات وخاصة مجال المواد النصف ناقلة، والتي أصبحت ذات أهمية تكنولوجية وتقنية بالغة، تتمثل أهميتها في أنها تستخدم في صناعة الصمامات الثنائية الكهروضوئية، صمامات الليزر الأزرق، الكواشف، الطبقات الرقيقة، والخلايا الشمسية.

خلال السنوات الأخيرة تطورت الخصائص الضوئية في معظم الدراسات لتطبيقاتها التقنية، بحيث تدخل في مجالات مهمة : كالمجال الذري، الجزيئي، فيزياء الحالة الصلبة، علم المواد، علم السطوح البينية والتطبيقات الطبية.

ونظرا لتطور نظرية ميكانيكا الكم لذا يعد أفضل تصور عن الحالة الفيزيائية وخاصة علم الذرة، من خلال معادلة شرودينغر

وحلولها لعدد محدد من الذرات، تتم دراسة الخصائص لبعض المواد، أما للأنظمة المعقدة فنلجأ لمجموعة من التقريبات للحصول على معلومات تكون أكثر دقة، ومن ابرز هذه التقريبات نظرية الكثافة التابعية DFT و تقريباتها.

والهدف من هذه الدراسة هو كيفية إيجاد الخصائص البنيوية، الالكترونية و الضوئية لمادة نصف ناقلة هي عينة ثاني فلورهدريد

المغنزيوم MgF_2H (9)

تناولنا في الفصل الأول عموميات حول تخزين الهيدروجين في الحالة الصلبة، والتعريف بالعينة المدروسة (MgF_2H)

أما الفصل الثاني شرحنا خلاله نظرية الكثافة التابعية DFT .

في الفصل الثالث قمنا فيه بوصف برنامج الحساب WIEN2k والذي يعمل تحت نظام تشغيل LINUX.

الفصل الرابع يعرض النتائج المتحصل عليها ومناقشتها والمتمثلة في الخصائص البنيوية، الالكترونية والضوئية.

الفصل الأول:

عموميات حول تخزين الهيدروجين

ومركب ثاني فلور هيدريد المغنزيوم

الفصل الأول: عموميات حول تخزين الهيدروجين وثاني فلورهدريد المغنزيوم:

1 مدخل:

يمكن تخزين الهيدروجين بحالاته الفيزيائية الثلاثة (الغازية، السائلة، الصلبة)، إلا أن تخزينه في حالته الغازية والسائلة يشكل خطراً كبيراً لا قدر الله إذا حدث انفجار أو ما شابه ذلك و يعتبر غير عملي لما يتطلبه من حجم كبير للخزان وقلة الكمية مقارنة بالحجم. لذلك يتم تخزينه في حالته الصلبة - كما في حالة دراستنا حيث ندرس تخزين الهيدروجين في أحد أهم المعادن الانتقالية وأكبرها سعناً له - بعدة طرق أهمها الامتزاز و الامتصاص. حيث يتسم الهيدروجين بصغر قطره الذري وخفة وزنه مما يمكنه من التثبيت بسهولة على سطوح المادة الحاملة (طريقة الامتزاز) أو التغلغل بين ذراتها (طريقة الامتصاص) في هذا الفصل نجيب عن التساؤلات التالية: ما هو الهيدروجين؟ ما هو ثاني فلورهدريد المغنزيوم؟ و ما هي الطريقة المعتمدة في تخزين الهيدروجين داخل بلورة فلوريد المغنزيوم؟.

1.1 الهيدروجين:

1.1.1 تعريف:

الهيدروجين (hydrogen) غاز لا لون له ولا طعم ولا رائحة، رمزه الكيم H وهو أبسط عنصر معروف؛ إذ تتألف نواة ذرته من بروتون وحيد، وبنيتة الإلكترونية $1s^1$ ولا يضم الهيدروجين إلكترونات أخرى إلى مداره مكوناً مركباً شاردياً إلا في حالة واحدة فقط، وذلك عندما يتحد مع معدن قلوي أو قلوي ترابي، لتكوّن هيدريدات مثل LiH , NaH و CaH_2 ؛ إذ تغلب على هذه المركبات الصفة الأيونية الشاردية.

2.1.1 الخواص الكيماوية للهيدروجين:

كهروسالبيه الهيدروجين هي 2.1، فهو وسط بين العناصر الكهروسالبيه التي تميل إلى ضم إلكترونات إضافية وبين العناصر الكهروحيابه التي تميل إلى التخلي عن بعض إلكتروناتها. ولهذا السبب فإن الهيدروجين يرتبط في معظم مركباته برابطة مشتركة مع العناصر الأخرى، فيتحد الهيدروجين مع معادن الفصيلة الأولى ومعادن الفصيلة الثانية مكوناً مركبات بلورية ذات بنية أيونية يوجد فيها الهيدروجين على شكل أيون سالب وتسمى هيدرات المعادن.

3.1.1 الخواص الفيزيائية للهيدروجين

الخاصية	القيمة
الكتلة الذرية	1 u.m.a
طاقة التأين	13.6 eV
الألفة الإلكترونية	72 Kj/mol
الصيغة الجزيئية	H ₂
نقطة الانصهار	21.15 K
نقطة الغليان	14.02 K
الكتلة الحجمية في الشروط النظامية	0.09 Kg/m ³
طاقة الرابطة H-H	436 Kj
طول الرابطة H-H	74 Pm

جدول (1-I) يبين الخصائص الفيزيائية للهيدروجين. [1]

4.1.1 استخدامات الهيدروجين:

يستخدم الهيدروجين بشكل كبير في الصناعة كما يستخدم في:

وقود الصواريخ، تصنيع حمض الهيدروكلوريك، وقود لوسائل النقل (سيارات كهربائية، طائرات) العاملة على تقنية خلايا الوقود،

يساعد على أبحاث الحرايات المنخفضة منطقة دراسة الموصلات الفائقة.... الخ

2.1 طرق تخزين الهيدروجين في الحالة الصلبة :

يعد تخزين الهيدروجين على شكل مادة حاملة للطاقة خفيفة الوزن من أجل التطبيقات المختلفة مثل السيارات الهيدروجينية الهدف

الرئيسي للاقتصاد الهيدروجيني، فيتم حفظه بعدة طرق منها طريقة الضغط المرتفع، التبريد الشديد أو بواسطة المركبات الكيميائية التي

لها القدرة على تحرير الهيدروجين بتوفر عوامل محددة مثلاً هيدريد الليثيوم يطلق غاز الهيدروجين عند تلامسه مع الماء أو بفعل الحرارة

هناك طريقتين أساسيتين لتخزين الهيدروجين في الحالة الصلبة هما:

1.2.1 عن طريق الامتزاز:

الامتزاز هو ظاهرة فيزيائية - كيميائية نتيجة تراكم ذرات أو جزيئات المادة الممتصة مكونة طبقة جديدة على سطح المادة الماصة،

تكمُن في احتجاز مركب (الهيدروجين) على سطح آخر. تحدث نتيجة لطاقة السطح في المادة الصلبة، حيث تترابط جميع الذرات

مع بعضها البعض؛ وتكون الذرات في قلب المادة محاطة بذرات أخرى، عموماً يمكن للهيدروجين أن يتثبت على معظم الأسطح

الصلبة لكن الامتزاز يكون خاص على الأسطح الكربونية مستخدم في التطبيقات التكنولوجية حالياً [2]

2.2.1 عن طريق الامتصاص العكوس:

تعتمد هذه الطريقة في التخزين على هيدريدات المعادن العكوسة؛ التي تمتص الهيدروجين عند وضعها في جو مضغوط مشكلة

محلولاً صلباً - كما يمتص الإسفنج الماء - و بمجرد إبعاد الضغط المرتفع، تحرر الهيدروجين من السبيكة. وهذا ما يسمى بالتأثير

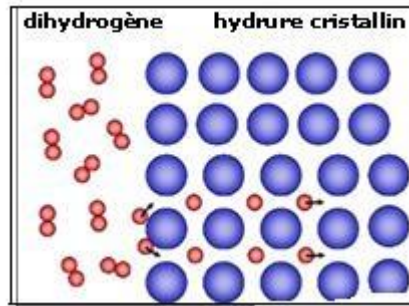
الامتصاص العكوس، وتسمى المركبات الناتجة بالهيدريدات.

3.1 تعريف الهيدرات:

هي المركبات الكيميائية التي تحتوي على الهيدروجين، وتصنف الهيدرات تبعاً لطبيعة الارتباط الرئيسي بين الهيدروجين والعنصر الآخر ومنها الهيدرات التساهمية وهي الأكثر شيوعاً و هيدرات المعادن ثنائية التكافؤ هي معادن نقية تحل مركز الصدارة بين تقنيات تخزين الهيدروجين و توجد على شكل كريستال (سبائك) قادرة على تخزين الهيدروجين، بشكل ذرات بدلا من جزيئات داخل شبكتها البلورية في المواضع البينية (الرباعية أو الثمانية)، عن طريق الامتصاص.[3]

1.3.1 هيدرات المعادن:

وتتشكل بفعل المعادن النقية أو السبائك القادرة على امتصاص الهيدروجين داخلها حيث يتصرف المعدن مثل إسفنجه ويمتص ذرات الهيدروجين بدلا من جزيئات في درجة حرارة وضغط معينين، ويتم ذلك من خلال تعبئة غاز الهيدروجين في خزانات تحت الضغط مع المعدن فيرتبط بالشبكة البلورية لهذا الأخير بحدوث تفاعل ماص للحرارة، ويطلقه بالتفاعل العكوس بامتصاص الحرارة و المادة الماصة الفعالة هي التي يمكنها امتصاص الهيدروجين في درجة حرارة وضغط الغرفة، وتحريره بشروط سهلة التوفير.



الشكل (1-I) شكل الهيدروجين في الهيدرات المعدنية.

2.3.1 خصائص هيدرات المعادن:

تمتلك العديد من الخصائص التي تمكنها من تلبية متطلبات الاستخدام منها :

- كثافة هيدروجينية عالية فهيدريد الليثيوم يخزن في الكيلوجرام الواحد منه 2800 لتر من الهيدروجين. كما يتميز بسرعة تفككه لتحرير الهيدروجين بمجرد تلامسه مع الماء .

- مركبات ثابتة حفظها وتخزينها لا يتطلب طاقة إضافية وتطلق الهيدروجين بفعل الحرارة. [4]

- يوجد فلزات يمكنها امتصاص وإطلاق الهيدروجين في درجة حرارة الغرفة.

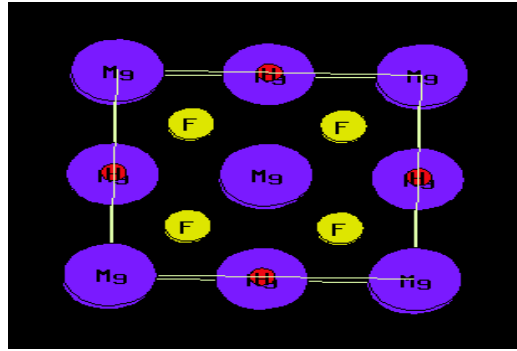
4.1 مركب ثاني فلورهدريد المغنزيوم MgF_2H :

مركب MgF_2H هو ثاني فلورهدريد المغنزيوم؛ يتبلور هذا المركب وفق البنية المركب ألابوني فلوريت الكالسيوم CaF_2 ، التي

تتميز بالزمرة التناظرية $Fm\bar{3}m$ (رقم 225) بطول بلورة $a_{MgF_2H} = 4.92 \text{ \AA}$ ، يحتل فيها الهيدروجين مركز شبكة

cfc وعلى احرف مكعب البلورة في حين يتموضع المغنزيوم في رؤوس المكعب أما الفلور داخل المواضع البينية [5]، كما في

الشكل (I-2).



الشكل (I-2): البنية البلورية لمركب MgF_2H .

1.4.1. البنية الالكترونية لمركب MgF_2H :

يتكون هذا المركب من ثلاثة أنواع من الذرات :

✓ ذرات المغنزيوم الذي يتميز بأنه عنصر ينتمي للقلويات خفيف يرمز له بالرمز Mg وعدده الذري $Z = 12$ و

تركيبته الالكترونية $[Ar]3s^2$

✓ ذرات الفلور الذي رمزه F عدده الذري $Z = 9$ توزيعه الالكتروني $[Ar]2s^2 2p^5$.

✓ ذرة الهيدروجين الذي يرمز له بالرمز H ويمتلك الكترون واحد في المدار $1s^1$.

لهذا فان روابط هذا المركب معدنية بين ذرات المغنزيوم ذرات الفلور وروابط هيدروجينية بين ذرات المغنزيوم وذرات الهيدروجين وبين ذرات الفلور والهيدروجين .

2.4.1. بعض خصائص هذا المركب:

يتميز هذا المركب بالعديد من الخصائص نلخصها في الجدول التالي:

MgF ₂ H	الصيغة الجزيئية
51,94944 g/mol	الكتلة المولية
10,5 × 10 ²² atom/cm ³	كثافة الهيدروجين
298,15 (T/K)	درجة حرارة الانصهار
C ₁₁ = 293.75 N/m C ₁₂ = 25.19 N/m C ₄₄ = 12.95 N/m	ثوابت المرونة

الجدول (2-1): بعض الخصائص الفيزيائية لمركب MgF₂H . [5]

3.4.1. استعمالات مركب MgF₂H:

نظرا لما يتميز به هذا المركب من كثافة للهيدروجين كما أغلب هيدريدات المعادن فإن الاهتمام الكبير الذي يحظى به و القدر الكبير من الدراسات يعود إلى التطلعات المستقبلية حيث يتميز بخصائصه الانتقالية في الأشعة فوق البنفسجية (UV) والأشعة تحت الحمراء . (IR).

له تطبيقات واسعة في العدسات بسبب شفافيته العالية ، كما يستخدم في المرشحات والمرايا وكطلاء مضاد للانعكاس وله

استخدامات أخرى كالتحليلي الكهربائي. [5]

الفصل الثاني:

نظرية الكثافة التابعة

الفصل الثاني: نظرية الكثافة التابعة.

II نظرية الكثافة التابعة:

مدخل :

تحتوي المواد الصلبة على عدد كبير من الجسيمات المتفاعلة، للالكترونات السالبة و الأنوية الموجبة. في المواد الصلبة البلورية يتم ترتيب نوى الذرات في عقد بحالاته الفيزيائية من الكريستال المشبك الذي يحتوي على الدورية المكانية ، تخضع خصائص هذا النظام من خلال الالكترونات الناشئة عن الايونات وفقا لمكانيك الكم، حيث توصف الحالة الثابتة في مكانيك الكم بواسطة معادلة شرودينغر المستقلة عن الزمن. إلا أن حل مثل هذه المسائل يكون معقد لذلك نقوم بتبسيطها إلى نظام معادلات أحادي الالكترونات، ليسهل حلها عدديا . ونستعمل لذلك تقريب نظرية الكثافة التابعة. [6] ، [7]

1. II معادلة شرودينغر:

في سنة 1926 طرح العالم الفيزيائي النمساوي شرودينغر معادلة لإيجاد دالة موجة النظام . حل معادلة شرودينغر المتعلقة بالزمن لنظام مكون من N جسيمة موضعها $r_1 , r_2 \dots r_N$ ، دالة موجتها $\Psi(\vec{r}_1 , \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N)$ تكتب كالتالي:

$$\hat{H}(\vec{r}_1 , \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N, t) = -i \hbar \frac{\partial \Psi(\vec{r}_1 , \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N, t)}{\partial t} \quad (1. II)$$

تسمى المعادلة (II. 1) معادلة شرودينغر المتعلقة بالزمن ، حيث \hat{H} المؤثر الهاملتوني لنظام . وهي معادلة تفاضلية من الدرجة الثانية صعبة الحل في الحالة العامة وتكافئ معادلة نيوتن في الميكانيك الكلاسيكي.

في الحالة ذرة أو جزيء معزول (عدم وجود حقل خارجي متغير بدلالة الزمن ، قوى الجاذبية ضعيفة او معدومة التفاعل بين الالكترونات وعدد السبين مهمل). [8]

2. II. تطور الدالة الموجية

في حالة التي تكون فيها معادلة شرودينغر غير متعلقة بالزمن يكون الهاملتوني \hat{H} غير متعلق بالزمن.

$$\hat{H}\Psi = E \Psi \quad (2. II)$$

تعرف الدوال Ψ_i حلول معادلة شرودينغر على أنها الحالات المستقرة للنظام ذو الطاقات E_i

$$\hat{H} = T + V \quad (II.3)$$

$$\hat{H} = T_e + T_N + V_{NN} + V_{ee} + V_{eN} \quad (II.4)$$

معادلة شرودنغر (II.4) لنظام مكون من N نواة و n إلكترون مستقلة عن الزمن، حيث E هي طاقة المؤثر الهاملتوني للنظام المتعلق بالمؤثر الهاملتوني الغير نسبي لنظام ذو شحن نقطية .

$$T_e = \frac{p_1^2}{2m_1} + \frac{p_2^2}{2m_2} + \dots + \frac{p_N^2}{2m_N} \quad (II.5) \quad : T_e \text{ الطاقة الحركية للإلكترونات}$$

$$p_i^2 = -\hbar^2 \Delta_i$$

$$T_e = \frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \Delta_i \quad (II.6) \quad : \text{ومنه تكون الطاقة الحركية } T_e \text{ كالتالي:}$$

حيث Δ_k هو دالة لبلاص.

$$T_N = - \frac{\hbar^2}{2M_1} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2M_2} \Delta_2 - \dots - \frac{\hbar^2}{2M_N} \Delta_N \quad (II.7) \quad : \text{الطاقة الحركية لنوات:}$$

$$T_N = - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\Delta_N}{M_i} \quad (II.8)$$

$$V = V_{NN} + V_{ee} + V_{eN} \quad (II.9) \quad : \text{الطاقة الكامنة:}$$

$$V = \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{Z_j Z_e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_i - \vec{R}_j|} - \sum_{l=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_l e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_l|} + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (II.10)$$

حيث

$$|\vec{R}_i - \vec{R}_j| \text{ هي المسافة بين الانوية.}$$

$$|\vec{r}_i - \vec{R}_l| \text{ هي المسافة بين الإلكترون والنواة.}$$

$$|\vec{r}_i - \vec{r}_j| \text{ هي المسافة بين الإلكترون - الإلكترون. ومنه طاقة المؤثر الالكتروني تكتب:}$$

$$\begin{aligned} \hat{H} = & \frac{-\hbar^2}{2m_e} \sum_{i=1}^n \Delta_i - \frac{\hbar^2}{2} \sum_{i=1}^N \frac{\Delta_N}{M_i} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>1}^N \frac{Z_j Z_e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_i - \vec{R}_j|} - \sum_{l=1}^N \sum_{i=1}^n \frac{Z_l e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_l|} \\ & + \sum_{i=1}^n \sum_{j>i}^n \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \end{aligned} \quad (II.11)$$

m_e : كتلة الإلكترونات.

M_i : كتلة الانوية.

معادلة شرودنجر ل N ذرة تحوي $3(Z+1)N$ متغير مثلا عندما ($Z = 14$) في 1cm^3 يصبح لدينا $2 \cdot 10^{24}$ مجهولا

تقريبا ، أي أن معادلة شرودنجر بهذه الكيفية مستحيلة الحل ، لذلك نلجأ الى عدت تقريبات لتبسيط هذه المعادلة نذكر منها :

1.2.11 تقريب بورن-أوبنهايمر (Approximation de Born Oppenheimer) :

في هذا التقريب يمكن اعتبار حركة الالكترونات وحركة الانوية في جزيء ما مفصولة عن بعضها البعض لان الانوية أثقل بكثير من

الالكترونات وبالتالي تكون حركتها أكثر تعقيدا وتقييدا. في الواقع يمكننا فرض بان دالة الموجة لالكترونات يمكن الحصول عليها

باعتماد الانوية لا تتحرك وبالتالي تحصل على دالة الموجة للانوية انطلاقا من كمون فعلي ناتج عن حركة الالكترونات والتفاعل

الكهروستاتيكي للانوية ، وبأخذ حد تفاعل الأنوية فيما بينها ثابت. [9] [23]

$$V_{NN} = 0 \quad V_{NN} = \text{cte}$$

$$\hat{H} = V_{NN} + \hat{H}_e \quad (\text{II.12})$$

$$\hat{H}_e = T_{e++} + V_{ee} + V_{eN} \quad (\text{II.13})$$

ويسمى بماملتون الالكترونات وتصبح معادلة شرودنجر كما يلي :

$$\hat{H}_e \Psi(r.R) = (T_{e++} + V_{ee} + V_{eN}) \Psi(r.R) \quad (\text{II.14})$$

وهذه المعادلة لا يمكن حلها بالطرق الرياضية المعروفة وبالتالي نلجأ لتقريب ثاني هو تقريب هرتري_فوك.

2.2.11 تقريب هارترى_فوك: (Approximation de Hartree-Fock)

يعتمد تقريب هارترى_فوك على مبدأ الإلكترتون المستقل ، وذلك من خلال أن كل إلكترتون يسبح منفردا في الحقل المتوسط المتولد

عن الانوية وباقي الالكترونات ، الأخرى أي أننا سوف نقتصر دراستنا على إلكترتون واحد فقط ويكتب الماملتون لدينا بالشكل :

$$\hat{H} = \sum \hat{H}_i \quad (\text{II.15})$$

$$\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (\text{II.16})$$

مع أن $U_i(r_i) = -\sum_k \frac{Z_r e^2}{4\pi(r_i - R_i)}$ تمثل الطاقة الكامنة للإلكترتون i في حقل الطاقة k

يمثل الكمون الفعال لهارترى. $V_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0(r_i - r_j)}$

وتكتب الدوال الموجية الكلية كجداء دوال موجية لكل إلكترون على شكل

$$\Psi (r_1 \cdot r_2 \dots) = \prod_i^N \Psi_i (r_i) \quad (II.17)$$

وتكتب الطاقة الكلية للحملة كمجموع للطاقات الموافقة لكل حالة الكترونية

$$E = \sum E_i \quad (II.18)$$

أذن معادلة شرودينغر تصبح كالتالي:

$$\left[- \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i (r_i) + V_i (r_i) \right] \Psi_i (r) = \varepsilon_i \Psi_i (r) \quad (II.19)$$

حسن فوك تقريب هارترى وذلك بإدخال مبدأ السبين لنظام الالكترونات بحيث توجد $N!$ لوضع N إلكترون على N موضع

$$[11] \cdot [10] , \vec{r}_1 , \vec{r}_2 \dots \vec{r}_N$$

مثلا أول إمكانية هي :

$$\Psi_1 (r_1) \Psi_2 (r_2) \Psi_3 (r_3) \dots \Psi_n (r_n)$$

وثاني إمكانية هي :

$$\Psi_1 (r_1) \Psi_3 (r_2) \Psi_2 (r_3) \dots \Psi_n (r_n)$$

عند تطبيق كل التبديلات نحصل على $N!$ حد لنفس نوع.

الدالة الموجية هي مجموع كل الحدود مع الأخذ بعين الاعتبار الإشارتين (+) و (-) لتصبح بشكل محدد يدعى محدد سلوتر .

$$\Psi (r_1 \cdot r_2 \dots r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1 (r_1) & \dots & \Psi_N (r_1) \\ \dots & \dots & \dots \\ \Psi_1 (r_N) & \dots & \Psi_N (r_N) \end{vmatrix} \quad (II.20)$$

هذا المعامل هو ثابت التعامد. $\frac{1}{\sqrt{N!}}$

3.II نظرية الكثافة التابعية : DFT) Théorie de la fonctionnelle de la

(densité)

عرفت نظرية الكثافة التابعية عن طريق العالمان هوهانبيغ وكوهان سنة 1964 حيث وضع أن نظرية الكثافة التابعية تعطى بمهدف

إيجاد خصائص الحالة الأساسية لنظام مكون من عدد محدود من الالكترونات في حالة تفاعل كولومي مع انويه نقطية وهذا

بمساعدة المعلوم الوحيد وهو الكثافة الالكترونية، وتعتمد على نظيرتين أساسيتين وجدتا من طرف العالمين هوهانبرغ وكوهان.

[11]

4. II نظرية هوهانبرغ و كوهان (Théorèmes de Hohenberg Kohn):

تستخدم نظرية هوهانبرغ و كوهان لحساب البنية الالكترونية في الأجسام الصلبة البلورية حيث تحدد هذه النظرية الطاقة الكلية

في الحالة الأساسية، وهي دالة وحيدة الكثافة الالكترونية $\rho_e(r)$ [13] [14]

وتعتمد نظرية هوهانبرغ وكوهان على نظيرتين أساسيتين :

النظرية الأولى: (premier theoreme de hohenberg et kohn)

تتعلق بالكمون الخارجي (ext) والكثافة الالكترونية (ρ_e) حيث في الحالة الأساسية 1 تكتب الكثافة الالكترونية كما يلي:

$$\rho_e = \Psi (\vec{r}_1, \vec{r}_2 \dots \vec{r}_n)^2 d \vec{R}_1 d \vec{R}_2 \dots d \vec{R}_n \quad (II.21)$$

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

لهوهانبرغ و كوهان.

النظرية الثانية: (Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn)

وتعتبر على أن الحالة الأساسية للحسيمات هي التي تعطي الحالة الأدنى ، وان كل خصائص الحالة الأساسية هي دالة الكثافة

للالكترونات كالتالي:

$$E (\rho_0) = \min E (\rho) \quad (II.22)$$

ويعبّر عن دالة الطاقة ب:

$$E (\rho) = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (II.23)$$

$$= F_{HK} (\rho) + \int V_{ext} + (T) \rho_r d_r \quad (II.24)$$

$$F_{HK} (\rho) = \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle \quad (II.25) \quad \text{حيث}$$

U، T هما على التوالي الطاقة الحركية للالكترونات وكمون التفاعل على الترتيب وباستخدام تقريب هارترى نجد

$$F_{HK} (\rho) = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} d_r d_{r'} + G(\rho) \quad (II.26)$$

حيث $G(\rho)$ عبارة عن الطاقة الحركية للالكترونات زائد الفرق بين طاقة التفاعل الحقيقية وطاقة تفاعل هارترى، كما أن

هوهانبيغ و كوهان اثبتا أن كثافة الحالة الأساسية هي كثافة الحد الأدنى F_{HK} . [12]

وبالتالي قد أعطيا حلا لمعادلة شرودينغر متعددة الالكترونات في نظرية الكثافة التابعية بإيجاد الحالة الأساسية لنظام في كمون

خارجي معطى. [15]

5.11 معادلات كوهان-شام: (Equations de Kohn-Sham)

في سنة 1965 عمل كوهان -شام على تغيير لنظام له الكترونات غير متجانسة إلى نظام له الكترونات متجانسة مع الإبقاء

على نفس الكثافة للنظامين للحصول على طاقة الحالة الأساسية للنظام حيث تعطى كثافة احتمال تواجد الشحن بالمعادلة التالية:

[16]، [17]

$$\hat{H}_{KS} \phi_i = \xi_i \phi_i \quad (II.27)$$

$$\rho(r) = \sum \Psi_i^*(r) \Psi_i(r) \quad (II.28)$$

عبارة الطاقة الكلية للالكترونات $E(\rho)$ و E_{HK} وطاقة هارترى-فوك تعطى ب:

$$E_e = T + V \quad (II.29)$$

$$E_{HOF} = T_0 + (V_H + V_X) \quad (II.30)$$

حيث T : هي الطاقة الحركية للجسيمات في حالة التفاعل .

V : كمون التفاعل بين إلكترون -إلكترون.

T_0 : الطاقة الالكترونية للالكترونات الحرة.

$$V_X = (V - V_H)$$

V_X : كمون التبادل للالكترونات والمعرف ب:

$$V_C = T + T_0$$

V_C : كمون الترابط والمعرف كما يلي:

نعرف $V_{xc} = V_X + V_C$ بأنه كمون التبادل الترابط.

وبالتالي تعطى دالة الطاقة الكلية:

$$\epsilon_i \phi_i(r) = (T + V_{ci}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r)) \phi(r) \quad (II.31)$$

6.ii طاقة التبادل و الارتباط :

إن طاقة الارتباط $E_{xc}(\rho)$ المبينة في المعادلة (II.30) غير محددة إذا نستعمل عدت تقربيات من بينها :

• تقريب الكثافة المحلي (LDA) : Local Density Approximation

يعتمد على تقسيم أو تجزئة الحجم الكلي على الحجم الأصغر المعطى في غاز متجانس الكترونيا (Cottenier (2002) [18]

أي أن هذا التقريب يعتمد على تشكيل غاز متجانس في حالة التفاعل ،ويكون دقيقا في حالة خاصة الا وهي الحالة التي يكون فيها النظام متعلقا بغاز منتظم الكترونيا ما يعني أن الالكترونات توجد في منطقة من الفضاء بكمون خارجي منتظم مختار ليحافظ على استقرار النظام وتعطى طاقة التبادل والارتباط الكلية بالشكل التالي :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \xi_{xc}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (II.32)$$

حيث ξ_{xc} كثافة طاقة التبادل والارتباط للجسيمات (بفرض الالكترونات متجانسة) (Singh D.j) 1994 ومن اجل تحسين تقريب الكثافة المحلية نستعمل تقريب:

• التدرج المعمم (GGA) : L'approximation dégradaiant généralise

وفيه يغير الحد $(\xi_{xc} \rho)$ الى الحد $(\xi_{xc} \rho \Delta \rho)$ علما انه يحدث تغيير في الكثافة المحلية المقدره والمتجانسة في شكل (LDA) . [19]

7.ii حلول معادلة كوهان_شام: (La resolution des equations de Kohn-Sham)

معادلة كوهان_شام تكتب من الشكل :

$$\xi_m \Phi_m(\vec{r}) = \left(\hat{v}_{ext} + \hat{v}_\alpha + \underbrace{d\vec{r} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} + \nabla_m^2 \frac{-\hbar^2}{2m_e}}_{H_{Sp}} \right) \Phi_m(\vec{r})$$

H_{Sp}

(II.33) حيث نعرف أن :

H_{Sp} مؤثر هاملتون للجزيء (جزيء واحد) لتقريب هارترى_فوك

\hat{v}_α : مؤثر التبادل ويعرف $\Phi_m(\vec{r})$ مدار في الجزيئات .

بالنسبة لنظرية الكثافة التابعية. **DFT** :

\hat{V}_α : مؤثر تبادل وارتباط. ويعرف $\Phi_m(\vec{r})$: المدار في الجزئيات ، دالة اللف في الجزئيات.

معادلات هارترِي_فوك وكوهان_شام متشابهة حلولهما بنفس التقنيات الرياضية ، في حالة اللف الذاتي لمعادلة كوهان_شام

$$\Phi_m(\vec{r}) = \sum C_{ma} \Phi_a \vec{r} \quad \text{نكتب (II.34) [20]}$$

حيث أن $\Phi_a : \vec{r}$: دالة الحالة الأساسية .

C_{ma} : معامل التقدم . حلول معادلة كوهان-شام محققة باستخدام المعامل C_{ma} من اجل أفضلية الطاقة (الطاقة اقل)

(Haroun M 2002)

- حساب المعامل C_{ma} يغير في تحوي المعادلة السابقة من اجل تحقيق قيمة اصغرية للطاقة الكلية

$$H - \xi_m S C_m = 0 \quad \text{(II.35)}$$

حيث H هاملتون كوهان_شام .

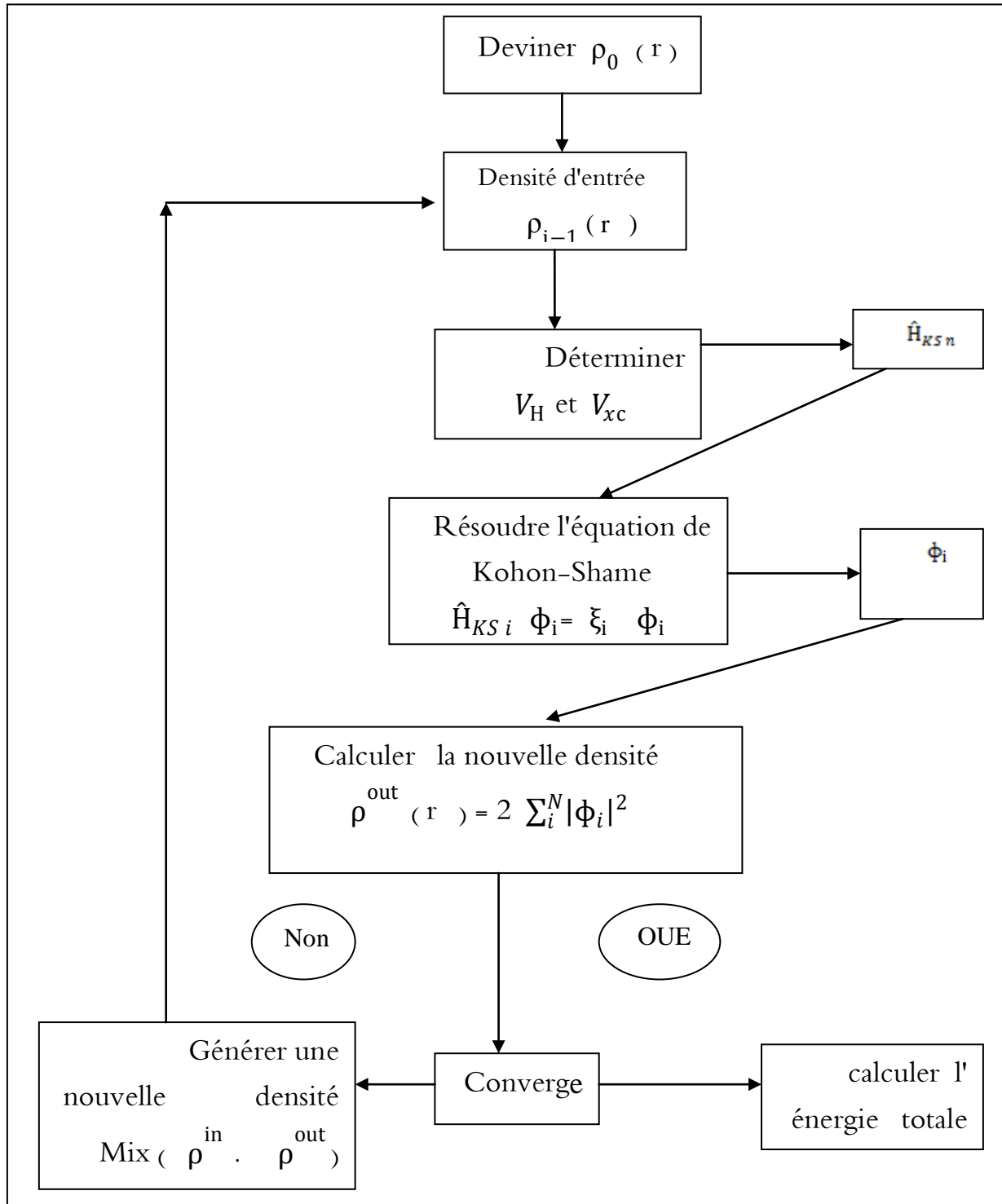
S مصفوفة التداخل . الكثافة الجديدة ρ^{out} تعطى بالشكل التالي (singh.d.j.1994)

$$\rho^{\text{out}} = 2|\Phi_m|^2 \quad \text{(II.36)}$$

$$\rho_{\text{in}}^{i+1} = 1 - \beta \rho_{\text{in}}^i + \beta \rho_{\text{in}}^i \quad \text{(II.37)}$$

حيث β يمثل عدد مرات التكرار ، و β يمثل معامل المزج .

الدالة Φ_i هي معلومة القيمة وهي نفسها مدار كوهان شام . الشكل التالي يوضح مخطط لنظرية الكثافة التابعية



الشكل (II . 1) خوارزمية معادلة كوهان شام [8]

بالاعتماد على التقريبات السابقة، توجد عدة طرق نظرية لحساب بنية الطاقة، تختلف فيما بينها على حسب الافتراض في وصف

حالة الالكترونات أو الذرات مثل طريقة الإلكترون شديد الارتباط (حالة الذرة المعزولة)، وطريقة الإلكترون شبه الحر (هذا

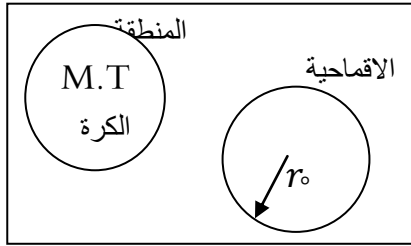
الحساب يتعلق بالكترونات السطح)، وطريقة الأمواج المستوية، وطريقة الأمواج المستوية المتعامدة.:

1.8.11 طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً Linearized Augmented Plane Waves ou

(LAPW):

خلال هذه الطريقة تعطى مكونات الجسم الصلب ذرات، تتكون من قلب كروي نصف قطره a_0 ، تخضع لكمون كروي، ومنطقة

بينية يكون كمونها ثابت (معدوم). [21] نوع الكمون يسمى كمون خلية النحل (M.T) [22] يقسم الفضاء المحيط بالذرات



إلى منطقتين كما في الشكل:

الشكل (II. 2) شكل الكمون M.T

حيث المنطقة (M.T) داخل الكرة تشمل الانوية والالكترونات شديدة الارتباط بها، و المنطقة الثانية الاقماحية تحيط بالكرة،

وتشمل الالكترونات ضعيفة الارتباط بالانوية.

يعرف الكمون في هذه الطريقة ب

$$V(\vec{r}) = \begin{cases} u(|\vec{r} - \vec{R}|) \\ u(\vec{r}_0) = 0 \end{cases} \quad (\text{II.38})$$

عرفت هذه الطريقة من طرف العالم سلتر بحيث تمثل $\Psi_k(\vec{r})$ تراكب لعدد غير منتهية لأمواف مستوية خارج الكرة وداخلها

(منطقة القلب).

دالة الموجة للالكترونات تعطى:

$$\Phi_k(\vec{R}) = \theta(\vec{r} - \vec{r}_0) \vec{r} A \exp(i k r) + \sum_n (\vec{r}_0 - \vec{r}) \Psi_n^\alpha(\vec{r}) A_n \quad (\text{II.39})$$

دالة الموجة في هذه الطريقة تكتب

$$\theta(\vec{r} - \vec{r}_0) = \begin{cases} 1 & r > r_0 \\ r < r_0 \end{cases} \quad (\text{II. 40})$$

في هذه الطريقة نحاول التقريب إلى الحل الأكثر صحة لمعادلة شرودينغر للبلورات بالتركيب الخطي للتوابع (APW)

تعطى عبارة الطاقة كما يلي :

$$E(\Psi(\vec{r})) = \frac{\int \left(\frac{\hbar^2}{2m} |\nabla_e \Psi(\vec{r})|^2 + v(\vec{r}) |\Psi(\vec{r})|^2 \right) dr}{\int |\Psi(\vec{r})|^2 dr} \quad (\text{II.41})$$

- استخدمت هذه الطريقة في حساب بنية عصابات الطاقة من طرف ماتيس (mothis) .

الفصل الثالث:

وصف برنامج WIEN2k :

الفصل الثالث: وصف برنامج WIEN2k.

1. III مفهوم المحاكاة :

تعرف المحاكاة على أنها برامج حاسوبية تتصف بالديناميكية والتفاعلية مع مستخدميها، ويتم تصميمها لتكون نموذجاً مماثل لأصل المعلومات والتجارب التعليمية، ليدرسها المتعلم من خلال المشاركة و اكتساب الجوانب المعلوماتية. [24]

تستخدم المحاكاة بالحاسب لدراسة المعلومات التي يصعب دراستها والتعرف على خصائصها الواقعية في طبيعتها، فيتم محاكاتها باستخدام برنامج الحاسوب لدراستها دون التعرض لأخطار المرتبطة بالعالم الواقعي لها. وبأنها تقليد محكم لظاهرة أو نظام يتيح الفرصة للمتعلم أن يتدرب دون مخاطر أو تكاليف عالية. [25]

2. III وصف برنامج WIEN2k :

تم تطوير برنامج WIEN2k في معهد كيمياء المواد في الجامعة التقنية في فيينا وتم نشره من طرف (R.S Tricky) في الحواسيب . [9] (Balha P و K.Schwarz)

ومع مرور الوقت أدخلت مجموعة من التحسينات والتحديثات واستخرجت مجموعة من الإصدارات الأصلية ل Wien مثل (93.95.97) على حسب سنة نشرها ، لاكن تبقى نسخة سنة 2000 المسماة Wien2k الأكثر استخداماً بسهولة وسرعة استخدامها وشموليتها .

يعمل برنامج WIEN2k في FORTRAN90 تحت نظام تشغيل LINUX [25] ، يحوي برنامج

WIEN2k على عدت برامج مستقلة لأجراء عمليات حسابية للبنية الالكترونية في المواد الصلبة . اعتماداً على نظرية الكثافة التابعية DFT ، ويمكننا من خلاله حساب كلا من :

- عصابات الطاقة وكثافة الدوال مساحات فيرمي .
- الكثافة الالكترونية و كثافة السبين وعوامل البنية .
- الطاقة الإجمالية، القوى الذرية ،الخصائص البنيوية.

- القوى النووية .
- انبعاث وامتصاص الأشعة السينية.
- استقطاب السبين (في حالة ما إذا كانت البنية تتعلق بالعازل الكهربائي الشفاف).
- الخصائص البصرية.

3.III خوارزمية برنامج WIEN2k :

أول مرحلة في برنامج WIEN2k هي تهيئة الحساب وذلك من خلال تنفيذ سلسلة من البرامج الصغيرة المساعدة التي من شأنها أن تنتج لنا مدخلات برامج رئيسية، ابتداء من دليل فرعي لتحديد البنية يسمى `case struct` وبواسطة `init_lapw` نستطيع إدارة تلك البرامج الصغيرة.

1.3.III برنامج حساب البعد NN :

يقوم بحساب المسافات بين الذرات، انطلاقاً من مسافة الجوار الأقرب الأول حتى الجوار الأقرب الرابع، وكشرط أساسي يجب أن تكون مسافة الجوار الأقرب بين ذرتين أقل من مجموع أنصاف قطريهما، وذلك من خلال استعمال ملف `case struct` و توضع جميع الحسابات للأبعاد في ملف يسمى `case outputnn`.

2.3.III برنامج فضاء المجموعة SGROUP :

هو برنامج يستخدم معلومات `case struct` (نوع الشبكة، ثوابت الخلية، زوايا البنية، إحداثيات الذرات، الذرات المركبة) وذلك لتأكد من صحة فضاء المجموعة.

3.3.III برنامج التناظر SYMMETRY :

يسمح هذا البرنامج بحساب عمليات التناظر لفضاء المجموعة (عمليات الانقلاب، الانعكاس، الدوران...) باستخدام معلومات الملف `case struct` لأجل تقليص لمدة الحساب، اعتماداً على عمليات التناظر.

4.3.III برنامج LASTART:

يسمح هذا البرنامج بإدخال الكثافة الإلكترونية للذرات الحرة ويحدد التعامل مع الذرات المختلفة لحساب بنية العصابة ، ويمكننا من خلال هذا البرنامج حساب ثابت الطاقة للذرات المجاورة في الخلية وتحديد الكمونات الذرية .

5.3.III برنامج Kgen :

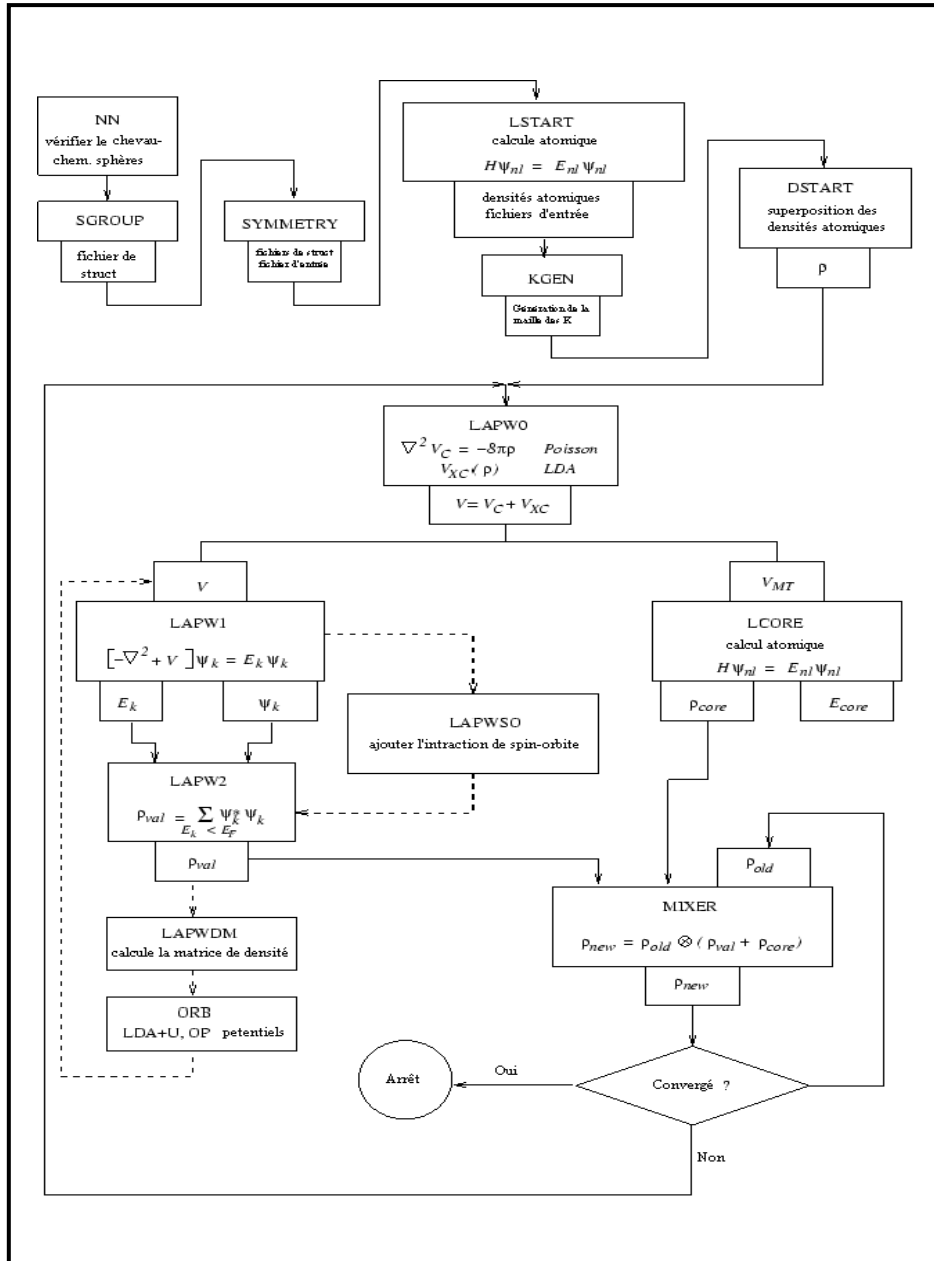
يقوم هذا البرنامج بتوليد الشبكة K في منطقة بريلوان والغير قابلة للاختزال ، وتحديد العناصر في جميع أنحاء منطقة بريلوان الأولى .

6.3.III برنامج DESTART :

يسمح لنا هذا البرنامج بإنتاج كثافة الشحنة الإلكترونية للبلور الابتدائي قصد إدخالها في الحلقة SCF بواسطة تركيب الكثافة الذرية الناتجة [9]

في حين أن الحلقة SCF محددة في البرامج الفرعية التالية :

- LAPW0 : يولد الكمون انطلاقاً من الكثافة الإلكترونية .
- LAPW1 : حساب عصابات التكافؤ ، القيم الذاتية والأشعة الذاتية.
- LAPW2 : حساب كثافة التكافؤ من الأشعة الذاتية.
- LCORE : حساب الحالات القلبية والكثافة الإلكترونية .
- MIXER : يمزج الكثافة الداخلية والخارجية للحصول على حالة الاستقرار ل SCF .



الشكل (1.III) خوارزمية عمل برنامج Wien2k (Blaha P. et al 2001)

الفصل الرابع

تحليل النتائج والمناقشة

الفصل الرابع: تحليل النتائج والمناقشة.

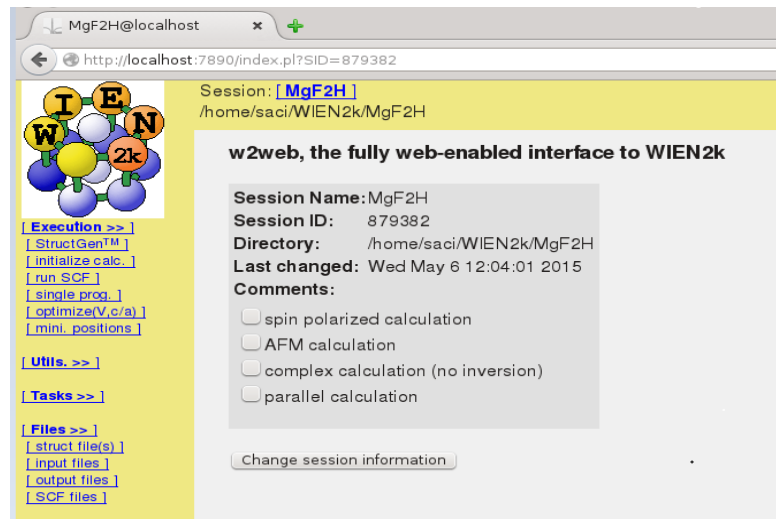
1.IV. عوامل تهيئة الحساب

مدخل

قمنا في هذا الفصل بدراسة الخصائص البنيوية لعينية ثاني فلوروهيدريد المغنيزيوم (MgF_2H) ، حيث يتم تحديد أبعاد البلورة لهذا المركب (طول الحرف الخلية، قسوة المادة ، طاقة الربط... الخ) ، والخصائص الالكترونية (بنية العصابات ، كثافة الحالات ، وكثافة الشحنة) ، والخصائص البصرية. المتمثلة في ثابت العزل و قرينة الانكسار ومعامل الامتصاص والانبعاث . من اجل شرح وتبيين أهم الخطوات نبدأ الحساب وتنفيذ في شكل حلقة متماسكة بشكل دقيق باستعمال برنامج WIEN2k وبطريقة نظرية الكثافة التابعية باستعمال تقريب التدرج المعمم (GGA) .

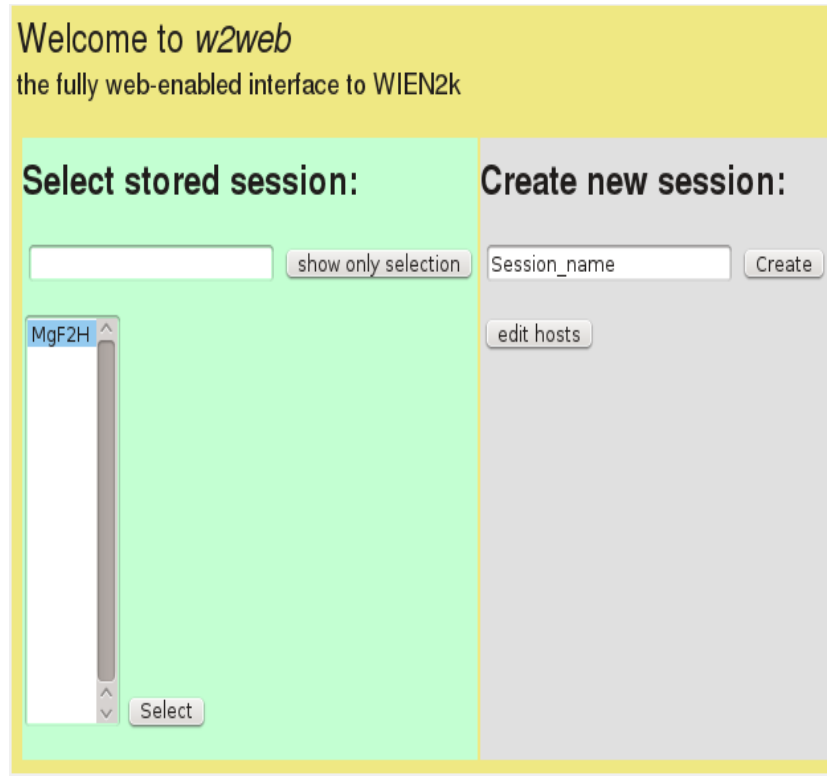
1.1.IV إنشاء ملف case-directory :

باستخدام " Session Mgmt " يمكن تغيير دليل سابق أو إنشاء دليل جديد، حيث ننشئ دليل جديد نسميه Session MgF_2H باستخدام زر الإنشاء " Create " ثم نضغط على الدليل الحالي ،بعدها نعيد تشغيل النافذة الزمنية W2web لنحصل على النافذة التالية : [9]



الشكل (1.IV) النافذة الرئيسية ل W2web .

وننشئ الملف الخاص بدراستنا اسمه MgF_2H كما في الشكل.



الشكل (2.IV) إنشاء ملف case-directory [9]

2.1.IV إنشاء الملف case-Struct :

لإنشاء الملف الهيكلي الأساسي المسمى MgF_2H Struct نتبع الخطوات التالية :

- ✓ فتح نافذة WIEN2k .
- ✓ فتح نافذة StructGen .
- ✓ إدراج المعطيات: اسم العينة، طول الخلية، قدر الزوايا، فضاء المجموعة.....الخ.
- ✓ إدخال مواقع (إحداثيات) ذرات H, F, Mg .

وفقا للجدول التالي:

العنوان	
نوع الخلية	CFC مكعبة ممرزة الوجوه
ثابت الخلية	$a = b = c = 5.1254 \text{ \AA}$
الزوايا	$90^\circ = \gamma = \beta = \alpha$
فضاء الخلية	$Fm.\bar{3}m$ 225
ذرة Mg	موقع الإحداثيات (0.0.0)، Z=12.
ذرة F	موقع الإحداثيات $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$ و $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$ ، Z=9.
ذرة H	موقع لإحداثيات $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

جدول (1.IV) يوضح خصائص بنيوية لمركب MgF_2H .

ثم نضغط على "Save structure" لحفظ المعلومات التي قمنا بإدخالها لعينة MgF_2H حيث نحصل على الملف بصورة

مختلفة وتسمح هذه الخطوة تلقائيا بإنشاء ملف إدخال لبدء برنامج الذرة الحرة ($MgF_2H.inst$).

The screenshot shows the StructGen software interface. The title is 'MgF2H'. The lattice is set to '225_Fm-3m'. The lattice parameters are: a = 5.19879995122, b = 5.19879995122, c = 5.19879995122, alpha = 90.0000000, beta = 90.0000000, gamma = 90.0000000. The inequivalent atoms are: Atom 1: Mg (Z=12.0, RMT=2.0000), Atom 2: F (Z=9.0, RMT=2.0000), Atom 3: H (Z=1.0, RMT=2.0000). The positions are: Atom 1: (0.00000000, 0.00000000, 0.00000000), Atom 2: (0.25000000, 0.25000000, 0.25000000) and (0.75000000, 0.75000000, 0.75000000), Atom 3: (0.50000000, 0.50000000, 0.50000000).

الشكل (3.IV) المدخلات الرئيسية لملف MgF_2H Struc.

عند الانتهاء من إنشاء قاعدة البيانات MgF₂H Struct ننقل إلى الخطوة التالية وهي تهيئة حساب WIEN2k .

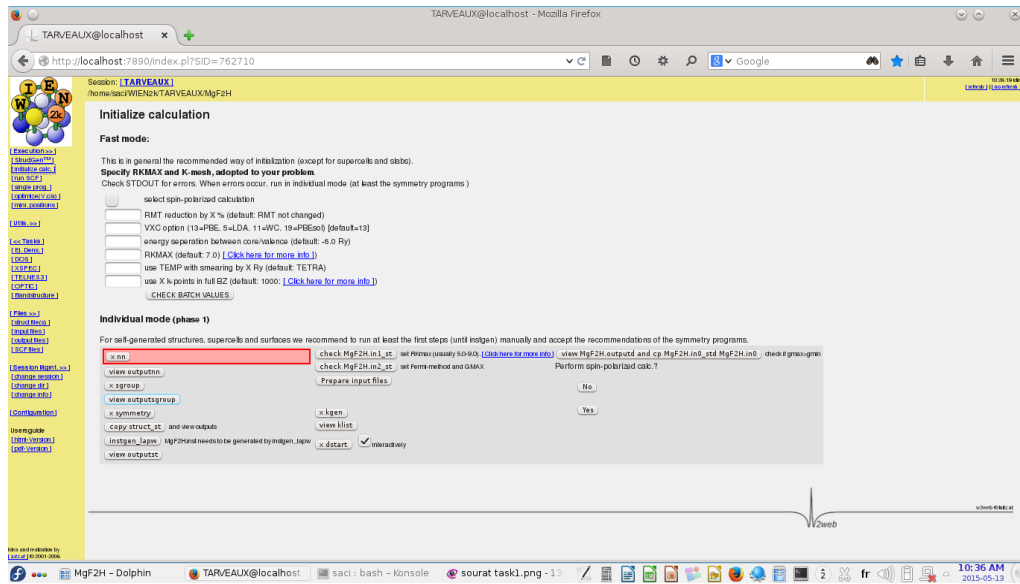
حيث تكون البداية من البرنامج الفرعي X NN إلى غاية برنامج DESTART والتي تم شرحها في الفصل السابق ،لاكن لا بد من ذكر بعض الملاحظات :

- عند الخطوة X SYMMETRY نختار N.

- عند الخطوة X LASTART نختار فيه الطاقة تساوي (-6) ونختار طريقة GGA تقرب التدرج المعمم.

- عند الخطوة X Kgen نختار عدد النقاط K=1000.

بعد الانتهاء من جميع الخطوات نضغط على Continue with SCF لمواصلة الحساب.



الشكل (4.IV) تهيئة حساب WIEN2K.

3.1.IV حساب حلقة Scf:

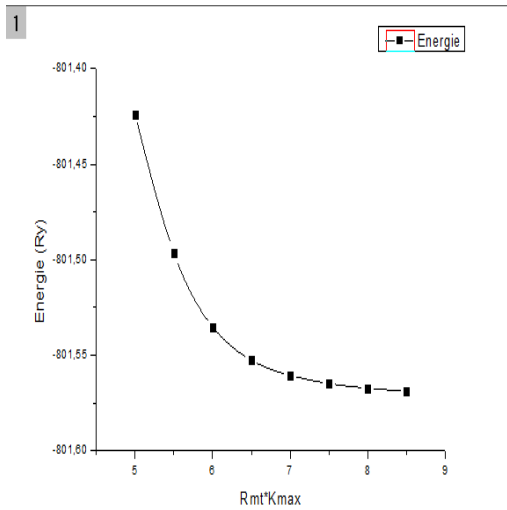
بعد التهيئة يظهر البرنامج إمكانية بدء حلقة SCF نختار SCF cycle start عندها نتبع الخطوات من LAPW0 إلى

الخطوة MIXER وقد تطرقنا لها في الفصل السابق بالشرح لكل خطوة.

بالضغط على plote نحصل على مجموعة من المنحنيات لطاقة بدلالة الحجم، نعمل على الوصول الى حالة الاستقرار للبلور من خلال تهيئة عاملي $Rmt_{min} * K_{max}$ و عدد النقاط K .

5.1.IV تهيئة عامل $Rmt_{min} * K_{max}$:

لكي نحصل على قيمة ل $Rmt_{min} * K_{max}$ التي تكون عندها الطاقة ثابتة عند $(6-Ry)$ نختار عدد نقاط $K=1000$ في منطقة بريولان الأولى، ونبحث عن قيم $Rmt_{min} * K_{max} = 8$ ، حيث Rmt_{min} هو اصغر نصف قطر ذري للخلية المدروسة و K_{max} هو القيمة العظمى لشعاع الموجة في أساس الأمواج المستوية المستخدمة ضمن مجموعه من الأنظمة الالكترونية في فضاء داخل المجال الذري، والقيم المتحصل عليها ممثلة في المنحنى التالي :



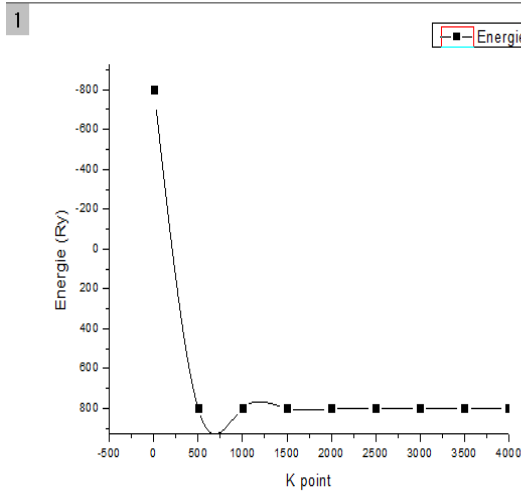
R*K	E
5	801.42386309
5.5	801.49633680
6	801.53513134
6.5	801.55270916
7	801.56055087
7.5	801.56485144
8	801.56732672
8.5	801.56891248

جدول (2.IV) يوضح تغير الطاقة بتغير قيم $R * K$ الشكل (7.IV) منحنى الطاقة بدلالة $Rmt_{min} * K_{max}$.

من خلال المنحنى نلاحظ ثبوت قيمة الطاقة عند $Rmt_{min} * K_{max} = 8$. إذا نختار 8 هي قيمة الطاقة.

6.1.IV تهيئة عدد النقاط K :

في هذه المرحلة من التهيئة نقوم بتثبيت قيمة $Rmt_{min} * K_{max}$ عند 8 ونغير عدد نقاط K في منطقة بريولان الأولى ، حد واقصر وقت حسابي والنتائج موضحة في المنحنى التالي :



R*K	E
5	801.42386309
5.5	801.49633680
6	801.53513134
6.5	801.55270916
7	801.56055087
7.5	801.56485144
8	801.56732672
8.5	801.56891248

الشكل (8.IV) منحنى الطاقة بدلالة عدد قيم K

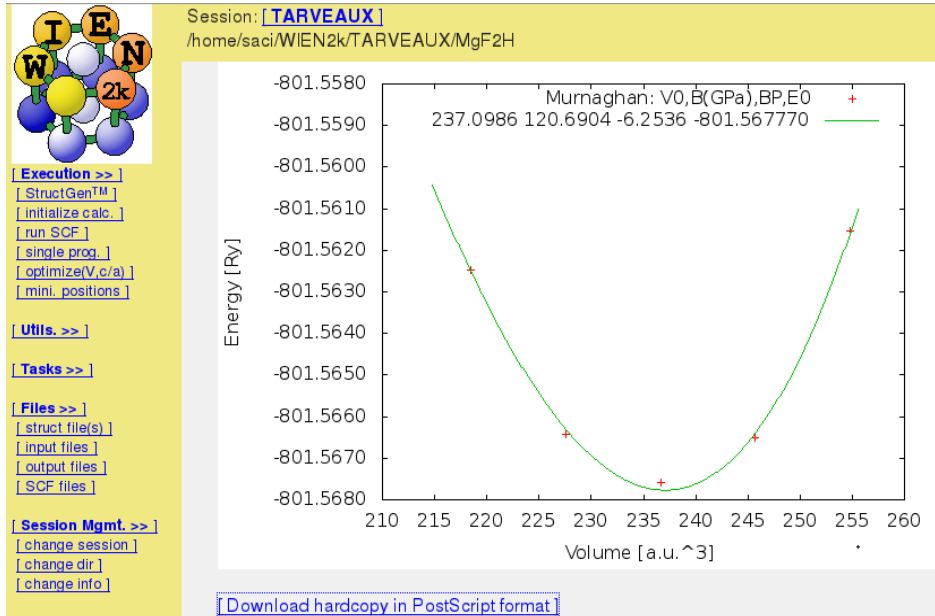
جدول (3.IV) يوضح تغير الطاقة بتغير قي K

نلاحظ أن الطاقة تثبت عند قيمة $K = 1000$.

- لإيجاد حالة التوازن والاستقرار :

نقوم بإدخال نفس القيم السابقة مع تغيير في قيمتي $K_{max} * Rmt_{min}$ عند القيمة 8 و قيمة K عند 1000.

ونقوم برسم المنحنى بإتباع نفس خطوات " Optimize " ونحصل على المنحنى التالي :



الشكل (9.IV) منحنى تغير الطاقة بدلالة الحجم عند الاستقرار.

-تغير قيمة ثابت وحدة الخلية $a_0 = 5.1988 \text{ \AA}$ بشكل طفيف.

2.IV. تحليل النتائج والمناقشة:

1.2.IV الخصائص الالكترونية :

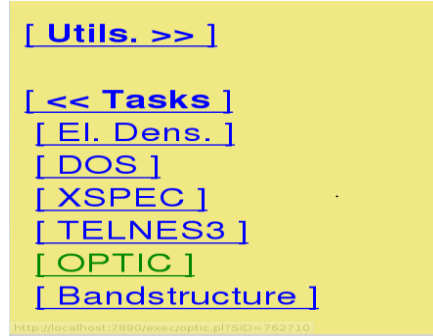
مدخل

خلال هذا الفصل سوف نقوم بتحليل ومناقشة نتائج لبعض الخصائص لعينة MgF_2H حيث استخدمنا لحساب هذه

الخصائص النتائج المتحصل عليها سابقا عندما تكون المادة في حالة استقرار أي (عند $K=1000$ ،

$Rmt_{min} * K_{max} = 8$ وثابت الخلية $a = 5.1988 \text{ \AA}$) نقوم بإعادة حساب SCF ومباشرة نضغط على Task

والتي هي عبارة عن نافذة تسمح بحساب مجموعة من خصائص للعينة المدروسة.



الشكل (10.IV) نافذة حساب الخصائص في برنامج WIEN2k.

1.1.2.IV عصابة الطاقة (Band structure) :

تعتمد الخواص الفيزيائية للبلورات على مخططات عصابة الطاقة للالكترونات ، حسب نموذج بور للذرة المعزولة فان المستويات

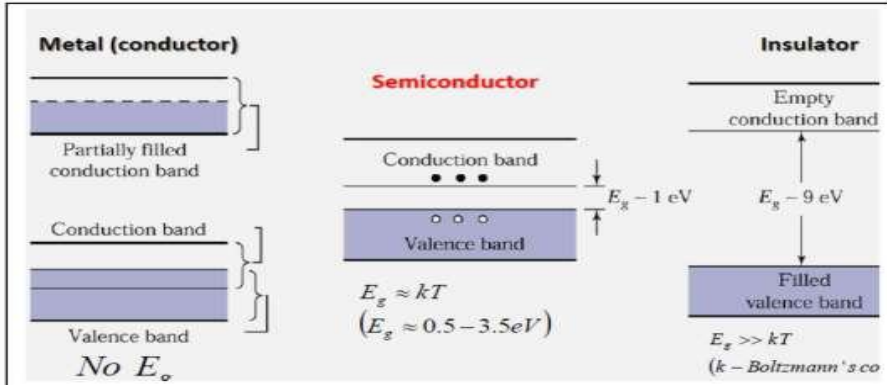
الطاقية تكون مفرغة ، يفصلها فاصل طاقة يتغير بين مستوي وآخر ، في المواد الصلبة تكون الذرات متقاربة كفاية مما يؤدي إلى

تفاعلها مع بعضها ، في هذه الحالة فان كل مستوي طاقة في الغلاف الخارجي ينقسم على نفسه إلى عدت مستويات طاقية مكونا

حزما طاقية متميزة تسمى عصابات الطاقة ، نسمي عصابة التكافؤ آخر عصابة ممتلئة كليا بالالكترونات ونسمي عصابة التي

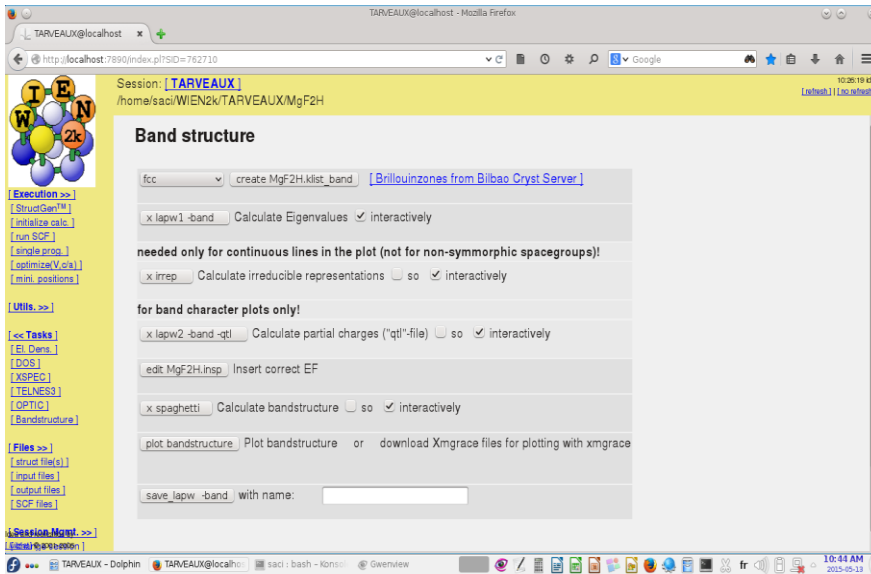
تعقبها مباشرة عصابة النقل ، ونسمي فاصل الطاقة (الفجوة الطاقية) E_{Gap} ، [23]

نجد في المواد العازلة والنصف ناقلة عصابة التكافؤ تكون مشغولة كلياً بالالكترونات ،بينما عصابة النقل تكون فارغة ، ويمكننا التفريق بين المواد العازلة و النصف ناقلة عن طريق فاصل الطاقة (الفجوة الطاقية) E_{Gap} بينهما والتي تكون أكبر في العوازل حوالي (3 eV) منها في أنصاف النواقل ، أما حالة المعدن فتكون العصابتان متداخلتان ولهذا تمتاز المعادن بناقلية عالية . عصابة الطاقة على أنها الطاقة الممكنة للإلكترون والمعرفة بدلالة الشعاع الموجي \vec{k} ، هذه الأمواج تمثل في الفضاء العكسي .



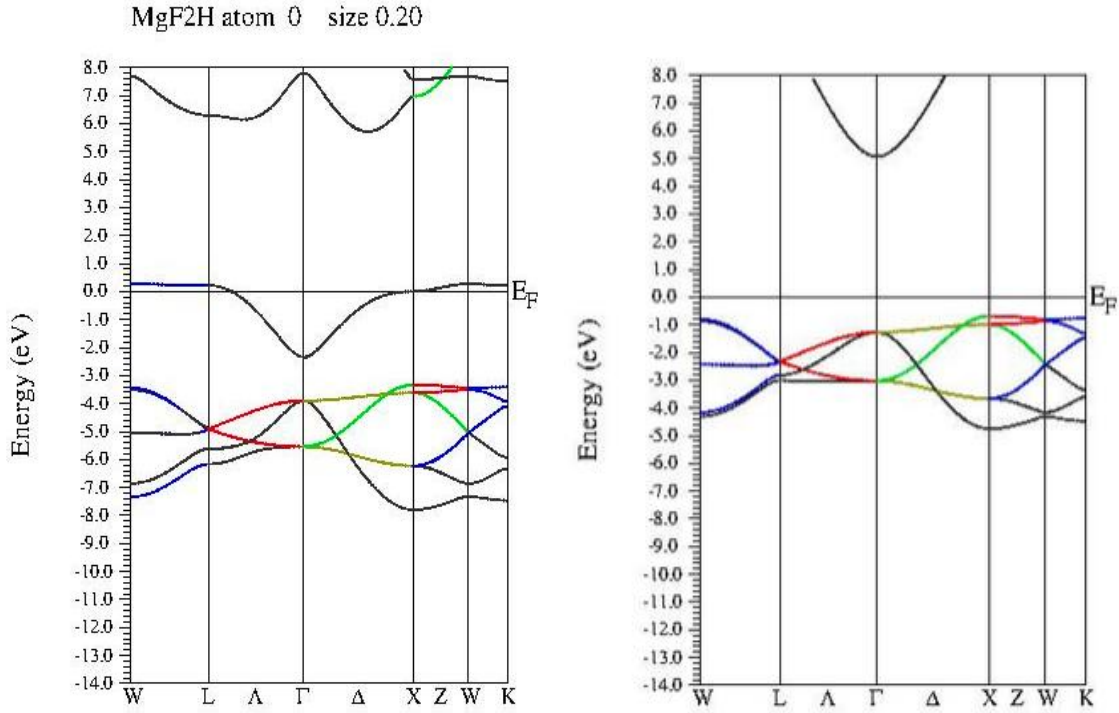
الشكل (11.IV) عصابات الطاقة لكل من المعادن وأشباه النواقل و العوازل. [26]

نحصل على شكل عصابة الطاقة في برنامج WIEN2k بالضغط على Task ثم Band structure .



الشكل (12.IV) نافذة حساب عصابات الطاقة في برنامج WIEN2k .

تحصل على شكل عصابة الطاقة من خلال إتباع المسارات حسب النقاط الخاصة في الفضاء العكسي أي منطقة بريلوان الأولى وهي تمثل مستويات الطاقة انطلاقاً من الطاقة الدنيا إلى الطاقة العليا باستعمال تقريب التدرج المعمم (GGA) .



الشكل (13.IV) عصابة الطاقة لمركب MgF_2 . الشكل (14.IV) عصابة الطاقة لمركب MgF_2H .

من خلال مقارنة منحني العصاباتين للمركبين MgF_2 و MgF_2H نلاحظ ان الفاصل الطاقي في مركب MgF_2 يساوي 6 eV ، مع أن عصابة التكافؤ تكون أسفل مستوى فيرمي بقيمة 1 eV، ويكون المركب خلالها شبه ناقل. مع إضافة عنصر الهيدروجين H للمركب MgF_2 نلاحظ تغير في مواضع عصابات الطاقة ، ووجود عصابة التكافؤ فوق مستوى طاقة فيرمي مغيرا من خصائص المركب .

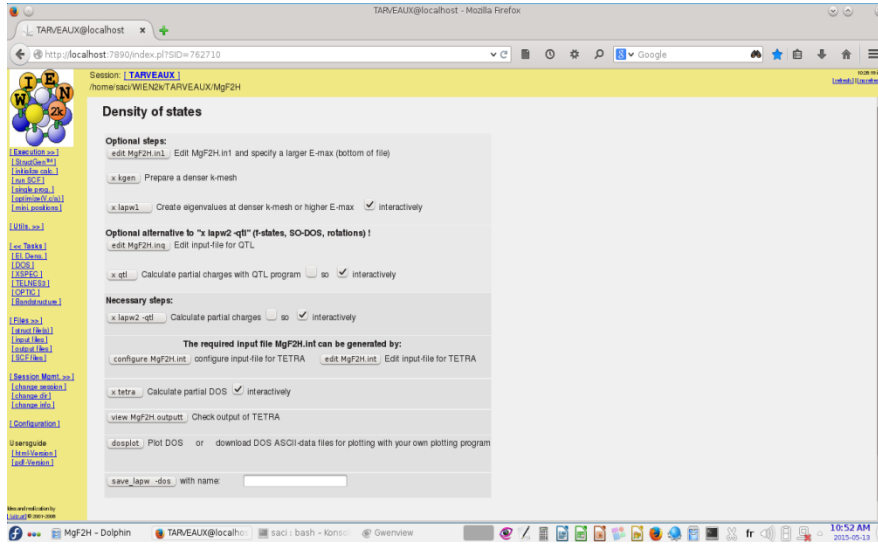
2.1.2.IV كثافة الحالات DOS :

كثافة الحالات (DOS) هو مقدار فيزيائي مهم بواسطته نفهم الحالات الالكترونية في المادة وتأثيرها على الخصائص الفيزيائية ، تسمح لنا كثافة الحالات في التعرف على اغلب خصائص النقل الالكتروني ، ويمكن من خلالها معرفة طبيعة الروابط الكيميائية في المادة وانتقال الشحنة عبر المدارات . [23]

استعملنا تقريب التدرج المعمم لحساب كثافة الحالات ، والشكل (16.IV) يمثل كثافة الحالات لعينة MgF_2H . والشكل

(17.IV) يمثل كثافة الحالات لعينة MgF_2 .

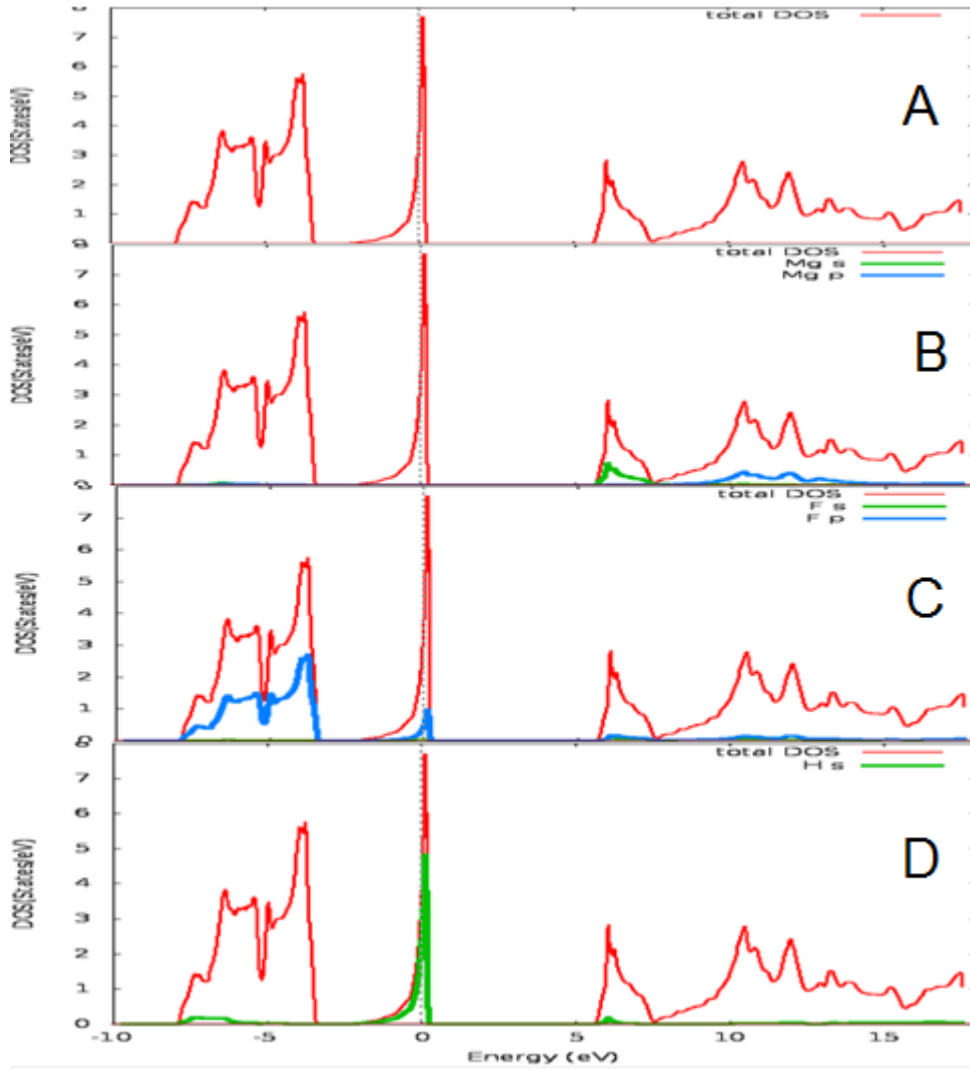
لحساب كثافة الحالات نختار Density of state كما في الشكل (15.IV) حيث نضغط على جميع الأزرار بالتتالي .



الشكل (15.IV) نافذة كثافة الحالات لمركب MgF_2H في برنامج WIEN2k.

-تمثل المخططات A،C،B،D كثافة الحالات لمركب MgF_2H .

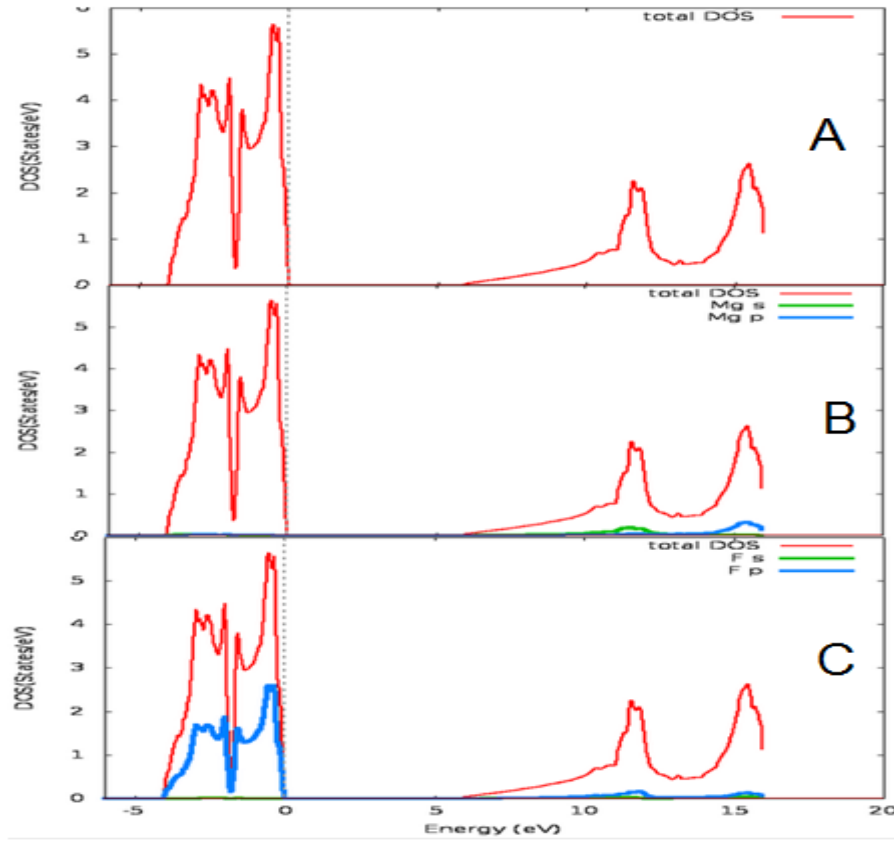
- المنحنى A : يمثل كثافة الحالة الإجمالية لمركب MgF_2H .
- المنحنى B : يمثل كثافة الحالة الكلية والحالة الجزئية لذرة المغنيزيوم (Mg) في المدارين S و P .
- المنحنى C : يمثل كثافة الحالة الكلية والحالة الجزئية لذرة الفلوريت (F) في المدارين S و P .
- المنحنى D : يمثل كثافة الحالة الكلية و الحالة الجزئية لذرة الهيدروجين في المدار S.



الشكل (16.IV) مخططات كثافة الحالات لمركب MgF_2H .

- في منحنى الشكل (17.IV) تمثل المخططات، A، B، C كثافة الحالات لمركب MgF_2 الإجمالية والجزئية.

- المخطط A : يمثل كثافة الحالة الإجمالية لمركب MgF_2 .
- المخطط B : يمثل كثافة الحالة الكلية والحالة الجزئية لذرة المغنيزيوم (Mg) في المدارين S و P.
- المخطط C : يمثل كثافة الحالة الكلية والحالة الجزئية لذرة الفلوريت (F) في المدارين S و P.



الشكل (17.IV) مخططات كثافة الحالات لمركب MgF_2 .

- مستوى فيرمي :

إن ابرز ما يميز أنصاف النواقل هو الفاصل الطاقي أو الفجوة الطاقية والتي نميزها من خلال مستوى فيرمي الذي يعتبر أعلى مستوى طاقة يمكن أن تشغله الإلكترونات عند درجة حرارة 0 كلفن ، في هذه الحالة لا تكتسب الإلكترونات أية طاقة حرارية تساعد على تغيير مواقعها ، يتم ملئ مستويات الطاقة الأدنى ثم الأعلى فالأعلى مشكلة غاز من الإلكترونات يسمى غاز فيرمي (اصطلاحاً) يعرف سطح هذا الغاز على انه طاقة فيرمي والذي يفصل الحالات الشاغرة عن الحالات المشغولة ، عند ارتفاع درجات الحرارة فوق 0 كلفن لا تتزحج طاقة فيرمي عن موقعها لأنها حد مميز للمادة ، ولاكن الإلكترونات تتجاوز هذا الحد وتعيد التوزيع فوقه على حسب الطاقة المكتسبة . [23]

في حالتنا المدروسة لعنصر MgF_2H يكون هناك فاصل طاقة كبير نوعاً ما بين عصابة النقل وعصابة التكافؤ ، عند 0 كلفن سوف تكون جميع الإلكترونات تحت طاقة فيرمي موجودة في عصابة التكافؤ بينما تكون عصابة النقل فارغة تماماً ، وهو ما نلاحظه من خلال المخططات لكثافة الحالة .

* بالنسبة لمركب MgF_2H نلاحظ وجود أربعة مجالات طاقة:

- مجال الطاقة من 8eV إلى 3.3eV - :

هذا المجال كثافته مرتفعة معتبرة حوالي 5.8eV حالة، وهو يمثل كثافة عصابة التكافؤ تحت مستوي فيرمي.

المنحنى A : نلاحظ أن الكثافة الإجمالية لها كثافة معتبرة 5.8eV حالة.

المنحنى B : نلاحظ عدم وجود أي كثافة لذرة المغنيزيوم مساهمة في الكثافة الإجمالية.

المنحنى C : يحتوي على كثافة معتبرة لذرة الفلوريت F في المدار p حوالي 2.8eV حالة وبالتالي ذرة الفلوريت تساهم

بتشكيل الروابط الكيميائية بنسبة معتبرة تحت طاقة فيرمي وعدم وجو الكترونات في المدار S.

المنحنى D : يحتوي على كثافة شبه معدومة لذرة الهيدروجين في المدار S حوالي 0.2eV حالة.

- مجال الطاقة من 1.5eV إلى 0.4eV - :

هذا المجال يحتوي على مستوي طاقة فيرمي وفيه تميز :

المنحنى A : نلاحظ أعلى حالة كثافة للمركب وهي تساوي 7.9eV حالة.

المنحنى B : نلاحظ عدم وجود أي كثافة لذرة المغنيزيوم .

المنحنى C : يحتوي على كثافة صغيرة لذرة الفلوريت في المدار p حوالي 1eV حالة، مع عدم وجود كثافة للمدار S .

المنحنى D : يحتوي على كثافة عالية لذرة الهيدروجين في المدار S حوالي 5eV حالة وهي ذات المساهمة في تشكيل الروابط

الهيدروجينية عند مستوى فيرمي.

- مجال الطاقة من 0.4eV إلى 6eV - :

في هذا المجال نلاحظ غياب أي كثافة للحالات وهو ما يوافق الفجوة الطاقية .

- مجال الطاقة من 6 eV إلى 20 eV :

المخطط A : يحتوي على كثافة وحيدة متوسطة حوالي 2.2 حالة/eV للحالة الإجمالية اقل كثافة من الحالتين في المجالين السابقين وهي تمثل كثافة الالكترونات في عصابة النقل.

المخطط B : يحتوي على كثافتين ضعيفتين بالنسبة لذرة المغنيزيوم Mg حوالي 1 حالة/eV في المدار S و الثانية شبه معومة في المدار p حوالي 0.6 حالة/eV.

المخطط C : يحتوي على كثافة ضعيفة جدا لذرة الفلوريت في المدار p حوالي 0.2 حالة/eV، مع غياب اي كثافة للمدار S .
المخطط D : لا يحتوي على كثافة لذرة الهيدروجين S.

* بالنسبة لمركب MgF₂ نلاحظ وجود ثلاث مجالات طاقة :

- مجال الطاقة من 4 eV إلى 0 eV :

هذا المجال كثافته مرتفعة معتبرة حوالي 5.8 حالة/eV، وهو يمثل كثافة عصابة التكافؤ تحت مستوى فيرمي.

المنحنى A : نلاحظ أن الكثافة الإجمالية لها كثافة معتبرة 5.8 حالة/eV .

المنحنى B : نلاحظ عدم وجود أي كثافة لذرة المغنيزيوم مساهمة في الكثافة الإجمالية .

المنحنى C : يحتوي على كثافة معتبرة لذرة الفلوريت F في المدار p حوالي 2.8 حالة/eV وبالتالي ذرة الفلوريت تساهم بتشكيل الروابط الكيميائية بنسبة معتبرة تحت طاقة فيرمي وعدم وجو كثافة في المدار S.

- مجال الطاقة من 0 eV إلى 6 eV :

في هذا المجال لا توجد كثافة للحالات وهو ما يوافق الفجوة الطاقية (الفاصل الطاقى).

- مجال الطاقة من 6eV إلى 16 eV:

في هذا المجال تتواجد عصابة النقل و فيه نميز :

المخطط A : يحتوي على كثافة وحيدة متوسطة حوالي 2.8 حالة/eV للحالة الإجمالية اقل كثافة من كثافة المنحنى الأول.
المخطط B : يحتوي على كثافتين ضعيفتين بالنسبة لذرة المغنيزيوم Mg حوالي 0.3 حالة/eV في المدار S و الثانية شبه معومة في المدار p حوالي 0.1 حالة/eV.

المخطط C : يحتوي على كثافة ضعيفة جدا لذرة الفلوريت في المدار p حوالي 0.1 حالة/eV، مع غياب أية كثافة للمدار S .

- من خلال مقارنة منحنى كثافة الحالات المركبين MgF_2H و MgF_2 نلاحظ عند إضافة ذرة الهيدروجين

للمركب MgF_2 انزياح الفاصل الطاقي أعلى مستوى طاقة فيرمي بقيمة 1 eV مع و تواجد الكترونات ذرة

الهيدروجين فوق مستوى طاقة فيرمي مباشرة مما يساهم في انتقال الكترونات عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل مغيرا من طبيعة المادة.

- كما نستنتج أن الكترونات ذرات الفلوريت F هي الوحيدة التي تساهم في عصابة التكافؤ ، أما عصابة النقل

تساهم فيها جميع الكترونات المركب.

2.IV.3. الخصائص الضوئية :

عند سقوط الضوء على مادة نصف ناقلة ، يمكن ملاحظة الظواهر الضوئية المتمثلة في الامتصاص والانعكاس والانكسار والنفاذ

، ويمكننا أن نستمد العديد من المعلومات المتعلقة بخصائص العينة المدروسة من تركيب نطاقي وحركة الالكترونات بين عصاباتهما.

عند مستويات الطاقة العليا تمتص الفوتونات نتيجة انتقال الالكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل ، ويزداد هذا

الامتصاص مع النقص في الطاقة. [23]

كما انه عند التأثير على مادة ما بموجة كهرومغناطيسية يحدث استقطاب نتيجة حركة الكترونات التوصيل ، هذه العملية تسمى

استجابة ضوئية (بصرية) للمادة ، توصف هذه الخاصية بواسطة السماحية كدالة لتردد (ω) ، والذي يرتبط بتفاعل الالكترونات

مع الفوتونات. [27]

تعطى السماحية $\epsilon(\omega)$ بالعلاقة التالية :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i \epsilon_2(\omega) \quad (1.IV)$$

الجزء التخيلي من المعادلة ϵ_2 يعطى بالشكل :

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{e^2 \hbar}{\pi m^2 \omega^2} k \sum_{vc} \int |M_{CV}(k)|^2 \sigma[M_{CV}(k) - \omega] d^3 \quad (2.IV)$$

يعطى التكامل على جميع منطقة بريلوان الأولى بالصيغة الآتية :

$$M_{CV}(k) = \langle U_{ck} | e \nabla | U_{ck} \rangle \quad (3.IV)$$

وهو يمثل عناصر عزوم ثنائيات الأقطاب للالكترونات، يعرف بأنه شعاع كمون الحقل الكهربائي ،

$U_{ck}(r)$: عناصر مصفوفة العبور من عصابة النقل إلى عصابة التكافؤ وتعطى عبارة الطاقة في هذه الحالة

$$\hbar W_{CV} = E_{ck} - E_{vk} \quad \text{هذه المعادلة تكافؤ طاقة العبور بين العصابتين .}$$

العلاقة بين الجزء التخيلي والجزء الحقيقي لثابت العزل معطى في قاعدة kramers-Krony [53]

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (4.IV)$$

حيث يعرف P : القيمة الأساسية للتكامل.

$\epsilon_1 \cdot \epsilon_2$ يستعملان في حساب قرينة الانكسار n.

$$n(\omega) = \left[\frac{\epsilon_1(\omega)}{2} + \sqrt{\frac{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)}{2}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5.IV)$$

وبمعرفة الجزء الحقيقي والتخيلي يمكننا حساب عدة خصائص بصرية أخرى مثل الانعكاسية، الموصلية الضوئية ، معامل الانكسار،

معامل الامتصاص ومعامل الانتشار .

استعملتا تقريب التدرج المعمم لحساب الخصائص الضوئية، والشكل (مخططات) يمثل نافذة الحالات لعينة MgF_2H .

لحساب الخصائص الضوئية نختار Optique من القائمة Tasks كما في الشكل (11.IV) نحصل على النافذة الخاصة

بالخصائص الضوئية Optique properites كما في الشكل التالي:

Optical properties

Optional steps:

Edit MgF2H.in1 and specify a larger E-max (bottom of file)

Prepare a denser k-mesh

Create eigenvalues at denser k-mesh or higher E-max interactively

Required steps:

Calculate weights so interactively

(select number of choices, which depends on your symmetry)

Calculate optics matrix elements so interactively

[select columns (as in inop); for metals select SWITCH (6 and then 4)]

Calculate epsilon-2 interactively

[For metals: find Plasma frequency after switch 6 in MgF2H.injoint]

For metals: Before continuing with KRAM, you must (re)run joint with SWITCH 4 !

[select broadening, for metals: insert plasma frequencies]

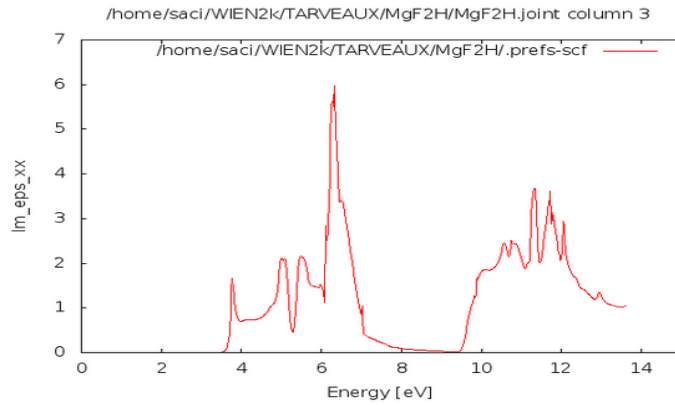
Calculate optical constants by Kramers-Kronig interactively

Plot optical properties or download ASCII files for plotting with your own plotting program

الشكل (18.IV) نافذة حساب الخصائص الضوئية في برنامج WIEN2k.

حيث نضغط على جميع الأزرار بالتالي .

للحصول على السماحية $\epsilon(\omega)$ نختار MgF₂H.Joint ثم نضغط plote نحصل على المنحنى التالي :



الشكل (19.IV) منحنى السماحية لمركب MgF₂H.

حيث نلاحظ أن السماحية للجزء التخيلي $\epsilon(\omega) = 6$ عند الطاقة (eV) 6.5

1.3.IV الموصلية الضوئية: $\sigma(\omega)$

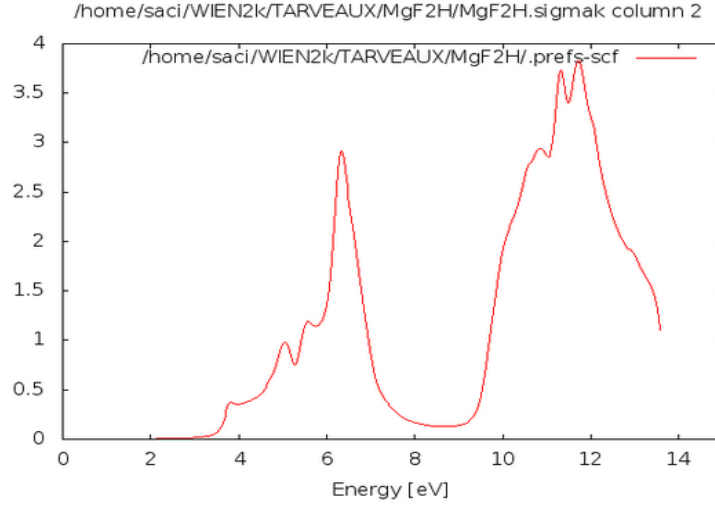
الموصلية الضوئية هي عبارة عن امتصاص الفوتونات، نتيجة انتقال الإلكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل، في وجود

مجال كهربائي .

وتعطي علاقة الموصلية الضوئية بالشكل التالي :

$$\text{Re } \sigma (\omega) = \frac{\omega}{4\pi} \text{Im } \varepsilon (\omega) \quad (6.IV)$$

للحصول على منحنى الموصلية نختار Sigma ثم plote .



الشكل (20.IV) منحنى قيمة الموصلية الضوئية لمركب MgF_2H .

من منحنى عصابة الطاقة نلاحظ أن الموصلية تأخذ أول قيمة قصوى لها عند عصابة النقل أي عند 6 eV

ثم نلاحظ أن أعلى قيمة للموصلية عن الطاقة 12eV ، $\sigma(\omega) = 3.8 \text{ 1/cm} \cdot \Omega$ ،

2.3 .IV معامل الامتصاص: $\alpha (\omega)$

معامل الامتصاص بين العصابات يميز الطاقة الممتصة من طرف العينة ،ويحدد مدى طول الضوء الموجية الممتصة ،والتي يمكن أن

تخترق المادة وتمتص من طرفها ، يكون معامل الامتصاص ضعيف في حالتين إما الطول الموجي قصير ا وان العينة ذات سمك رقيق

جدا، تعطي عبارة معامل الامتصاص كالأتي :

$$\alpha (\omega) = \frac{2\pi}{\lambda} K (\omega) \quad (7.IV)$$

λ الطول الموجي للضوء في الفراغ.

يمكن حساب معامل الامتصاص بدلالة ثابت العزم كما يلي :

$$\alpha (\omega) = \frac{2\pi\omega}{c} \sqrt{\frac{-\text{Re}\varepsilon(\omega)|\varepsilon(\omega)|}{2}} \quad (8.IV)$$

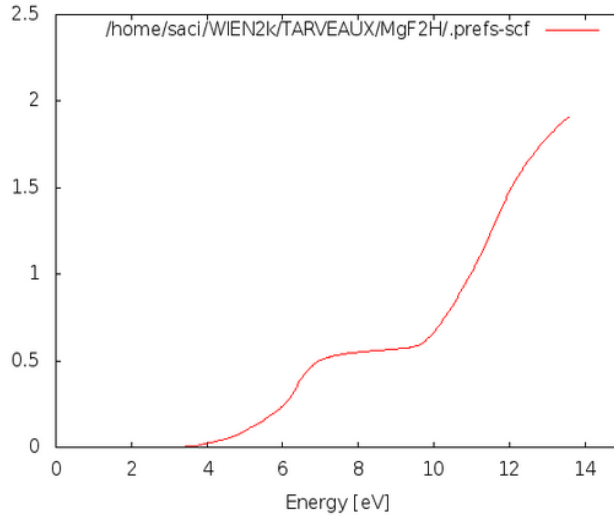
إن امتصاص الفوتونات لا يتم في جميع عصابات الطاقة فمثلا لا نجد الامتصاص عندما تكون طاقة الفوتونات اقل من طاقة العصابة الطاقية.

3.3 .IV الثوابت الضوئية : $n(\omega)$ ، $k(\omega)$

يعرف معامل الانكسار $n(\omega)$ على انه التغير في اتجاه الشعاع الضوئي مثلا (في الهواء الحد من سرعة الشعاع الضوئي تؤدي إلى انحنائه) وهو ما يوضحه قانون الانكسار، تعطى علاقة الانكسار كما يلي :

$$n(\omega) = \left[\frac{\epsilon_1(\omega)}{2} + \sqrt{\frac{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)}{2}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (9.IV)$$

معامل الانكسار (n) ممثلة في المنحنى التالي :



الشكل (21.IV) منحنى قيمة قرينة الانكسار لمركب MgF_2H .

من الشكل (19.IV) نلاحظ أن قيمة معامل الانكسار لمركب MgF_2H تساوي 1.87. تبدأ من قيمة $3.8eV$ في الازدياد إلى أن تصل للقيمة القصوى عند $13eV$.

أما الانتشار يصف حالة الشعاع الضوئي عند مروره على وسط مادي شفاف تعطى علاقته ب

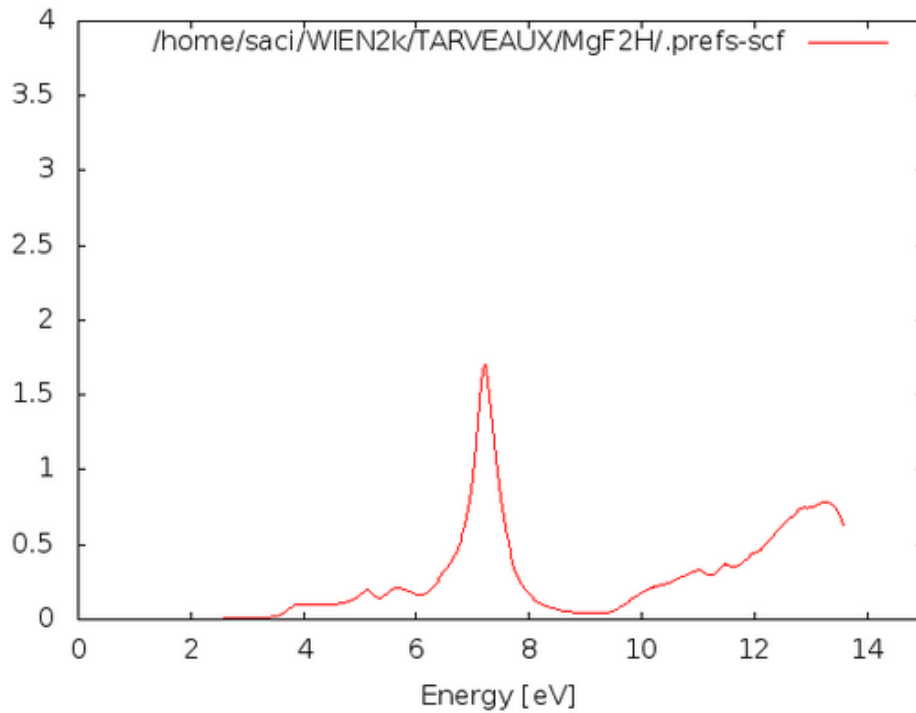
$$k(\omega) = \left[\frac{-\epsilon_1(\omega)}{2} + \sqrt{\frac{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)}{2}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (10.IV)$$

IV. 3. 4 معامل الانعكاس: $R(\omega)$

يمكن وصف ظاهرة الانعكاس التي تحدث على سطوح المواد عند سقوط أشعة ضوئية عليها، من خلال معمل الانعكاس الذي يتمثل في الفرق بين طاقة الشعاع الضوئي الوارد والشعاع الضوئي المنعكس على سطح المادة، وتعطى علاقة معامل الانعكاس كما يلي :

$$R(\omega) = \frac{(n-1)^2+k}{(n+1)^2+k} \quad (11.IV)$$

لحساب معامل الانعكاس نختار Sumrules ثم نضغط على plote نحصل على المنحنى التالي :



الشكل (IV..22) معمل الانعكاس لمركب MgF_2H .

نلاحظ أن قيمة الاعظمية لمعامل الانعكاس تكون في المجال بين $6eV-8 eV$. حيث تصل قيمة الانعكاس إلى 1.75 عند قيمة الطاقة (7 eV). ثم تنخفض بعد ذلك.

الخلاصة العلمية

الخلاصة العامة

لأنصاف النواقل أهمية كبرى في وقتنا الحاضر، نظرا لما تكتسبه من أهمية كبرى في مختلف المجالات، خاصة في الاستخدامات التقنية، ولذلك في إطار دراستنا هذه اهتمنا بدراسة مجموعة من الخصائص (البنوية، الالكترونية والضوئية) لعينة ثاني فلوريد المغنيزيوم MgF_2H ، وذلك باستعمال تقريبات نظرية الكثافة التابعية DFT.

دراستنا سمحت لنا بوصف مفصل لخصائص (البنوية، الالكترونية والضوئية) العينة المدروسة (MgF_2H)، مثل استنباط بنية عصابات الطاقة Structure de bande، وكثافة الحالات DOS، وقرينة الانكسار، السماحية ومعامل الامتصاص.

-الخصائص البنوية: كانت النتائج الخاصة بإيجاد الخصائص البنوية قريبة من حسابات سابقة أو النتائج النظرية.

-الخصائص الالكترونية: النتائج الالكترونية المحصل عليها في دراستنا تؤكد بان العينة المدروسة (MgF_2H)، هي عبارة عن معدن نصف ناقل من خلال ما أظهرته عصابات الطاقة من وجود فاصل طاقي مقدر ب (6 eV).

-الخصائص الضوئية: من خلال هذه الدراسة للخصائص الضوئية للعينة والنتائج المتحصل عليها توافقت إلى حد كبير مع نتائج دراسة لعينة (MgF_2) (First principle study of MgF_2).

و تبرز الأهمية الكبرى للمادة المدروسة إلى امتلاكها شفافية عالية وهذا ما تضح من خلال منحنيات الامتصاص و الانعكاس خاصة في مجال الأشعة تحت الحمراء والأشعة فوق البنفسجية، مما يفتح لها آفاق استعمالات كثيرة خاصة كاستعمالها كمادة مرشحة، و طلاء لبعض المواد لغرض الاستعمال الخاص كما تدخل في صنع العدسات، مما يجعل باب البحث في هذه العينة (MgF_2H) مفتوح من اجل التحسين من خصائصها على حسب استعمالها.

- [1] علي السكري، "كيمياء العناصر والمركبات"، دار الفكر العربي (2005) صفحة 15-
- [2] <http://ar.wikipedia.org> 2/05/2015
- [3] <http://www.cnr.ac.ma/teer/publications/h2fcarabe.htm> 11, 25 avril 3 2013
- [4] عبد المجيد البلخي، "كيمياء المعادن الانتقالية"، جامعة دمشق (1993)
- [5] Computational Materials Science 81 (2014) 575–581
Prosperities of ScN and HfN; A first principles study Bivas Saha (prude
University _Main campus. Bash @burdue .edu)
- [6] J. F "Nage propriétés physiques des cristaux" .Dunda paris 1961
- [7] N.V. "inverstiyation, théorique du mécanisme, de physisorption;
application d'une méthode de partition fonde sur la fonctionnelle ,de la
densité ", "université de Genève, 2000,
- [8] S,B, Mirnghan, RGG , Nac , acad ,Sci ,USA ,30.244.1994.
- [9] User's guide, wien2k 12.1 (release 30.08.2012) Peter BLAHA,
Karlheinz
SCHWARZ, Georg MADSEN, Dieter KVASNICKA, Joachim LUITZ.
- [10] Z,Wu, RE .cohe ,phys. Rev. B73 (2006) 235116.
- [11] D.R .Hartree, proc, combridge philos .soc.24.89.(1989).
- [12] D.M.Ceperley and B.J .A Grand state of the gaz by stocharitic
method plays. Rev. lett .45(7) ,566 Age 180. Doit ;10 1103, phys. par lett
45, 560
- [13] Electronic structure, phonons, and thermal Phys. Rev. B 49, No 0,
1994.
- [14] J.C.Slater , Phys. .Revu. 51, 846(1937).
- [15] -XANES :approche mono éléctctronique Delphine
- [16] Engel E, voskosH .Phys Rev B, 47: 13164.(1993).

- [17] C.W. Bauschlicher and H. Partidge, J.Chem .Phys .,103, 1788 (1995).
- [18] John P.Perdew, kieron Burk , and Mattias Ernzerhof .Generalized gradient approxi- mation made simple . Phys.Rev.Lett,77(18):3868, oct 1996. doi : 10.1103/Phys-RevLett.77. 3865.
- [19] K. Burke, IP. Perdew and M. Levy, Phys. Rey. A 53 (1996) 2915-2917.
- [20] J.W.Andzelm ,and Ed . J.K. Labanowski,“Density Functional Methods in Chemistry “,Springer – Verlag , New York(1991)
- cabart.Aussois,juin2006
- [21] N.W. Ashcroft,and N. d. Mermin .Solid State Physic.Ed.Holt, RENEHART and Winston Philadelphia, (1976).
- [22] V. Fock, Z.Phys. 61, 126(1930) ; 62, 795 (1930).
- [28] Zahia AYAT, thèse de magister, université d’Ouargla 2006.
- [27] R. Khenata, A. Bouhemadou, Ali H. Reshak ,Y. Al-Douri, D. Rached, M. Rérat ,Rev .B75,1 (2007).

[25] الصوفي (1997) معجم التقنيات التربوية ، عمان .الأردن.

[23] مقدمة في فيزياء الجسم الصلب ، الجزء الثاني ، الجزء الثالث .د.عقيل عزيز داخل قسنطينة.الجزائر.

[24] إسماعيل (1997) الموسوعة العربية للمصطلحات التربوية وتكنولوجيا التعليم الرياض

[26] مذكرة تخرج ماستر.العالية حامدي .دراسة نظرية للبنية البلورية والالكترونية لنصف ناقل

ملخص:

قمنا في هذا العمل بدراسة نظرية للخصائص البنيوية و الالكتروضوئية لبلورات أنصاف النواقل المتبلورة في بنية فلوريت الكالسيوم CaF_2 ، الهدف هو التحقق من الوسائط الفيزيائية لثابت التوازن، كثافة الحالات، بنية عصابات الطاقة، قرينة الانكسار، السماحية، معامل الامتصاص،... باستعمال برنامج WIEN2k وذلك في اطار نظرية الكثافة التابعة.

التائج المتحصل عليها كانت قريبة من النتائج التجريبية والنظرية المتوفرة حول هذا المركب MgF_2H .
الكلمات المفتاحية: DFT نظرية الكثافة التابعة، GGA تقريب التدرج المعمم، WIEN2k، MgF_2H ، ثاني فلور هيدريد المغنيزيوم، الخصائص الضوئية.

Résumé

Dans ce travail, nous avons présenté une étude théorique sur les propriétés structurales et optoélectronique des cristaux semi-conducteurs cristallisant dans la structure CaF_2 (FFC). Le but du travail est l'investigation des paramètres physiques tels que le pas de réseau à l'équilibre, la densité d'état, la structure de bande électronique, la densité de charge électronique, l'indice de réfraction, la fonction diélectrique, Coefficient d'absorption ... etc. La méthode de calcul utilisée le code WIEN2K dans le cadre général de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

Les résultats obtenus sont en accord avec la littérature et les résultats expérimentaux disponibles.

Mots-clés: DFT théorie de la fonctionnelle de densité, GGA L'approximation de gradient généralisé, WIEN2k, MgF_2H , GGA L'approximation de gradient généralisé .

Abstract

In this work, we presented a theoretical study on the properties structural and optoelectronic of crystallizing semiconductor crystals in the CaF_2 structure (FFC). The aim of the work is the investigation of physical parameters such as the grating in equilibrium, state density, electronic band structure, the electronic charge density, refractive l'indice, the dielectric function, absorption coefficient ... etc. The calculation method used WIEN2k code in the general framework of Density Functional Theory (DFT)

The results are consistent with the literature and experimental results available.

Keywords: DFT theory of density functional, GGA The generalized gradient approximation, WIEN2k, MgF_2H , GGA The generalized gradient approximation.