

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة محمد بوضياف - المسيلة

ميدان: علوم المادة
فرع: فيزياء
تخصص: فيزياء المواد



كلية : العلوم
قسم : الفيزياء
رقم : Ph/MAT/16/2023

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالب: سويدي عبد العزيز

تحت عنوان

دراسة مواد جديدة
من اجل تخزين الطاقة باستعمال دالية الكثافة

لجنة المناقشة:

رئيسا	جامعة المسيلة	غلاب تركية
مشرفا ومقررا	جامعة المسيلة	بعزيز حكيم
مناقشا	جامعة المسيلة	شريف زليخة

السنة الجامعية: 2023/2022



إهداء

أشكر الله العليّ القدير الذي أنعم عليّ بنعمة العقل والدين. القائل في محكم التنزيل "وَفَوْقَ كُلِّ ذِي عِلْمٍ عَلِيمٌ" سورة يوسف آية 76.... صدق الله العظيم. وقال رسول الله (صلي الله عليه وسلم): "من صنع إليكم معروفاً فكافئوه، فإن لم تجدوا ما تكافئونه به فادعوا له حتى تروا أنكم كافأتموه" (رواه أبو داود).

إلى من أنجبت وربت وسيرت ومازالت لحد الان رمزا للصبر والعطاء، شعلة أملي أمي
الغالية بوكراع جوهر أدامها الله

إلى من كان لي سنداً وذخراً وقدوة طوال هذه الحياة، أحمل أسمه بكل فخر أبي الغالي
مختار سويدي ابن لحاج رابح

إلى أغلى ما املك إخوتي مصطفى ومحمد وعبد الرزاق ومليكة واسماء وابناء اختي علي
وليلح وابن عمي علي

إلى رفقاء الدرب سعد وعامر وحمزة وميلود وعمار وسيدعلي واسامة وخالد وعلاوة
وامين واسماعيل وميميد ويعقوب ومصطفى

وأثني ثناء حسناً ووفاءً وتقديراً واعترافاً مني بالجميل أتقدم بجزيل الشكر لأولئك
المخلصين الذين لم يألوا جهداً في مساعدتنا في مجال البحث العلمي، والفضل في توجيهي
ومساعدتي في تجميع المادة البحثية، ولا أنسي أن أتقدم بجزيل الشكر الى طيب سعدي
وسميرة بوقاعة بمساعدتي كثيرا في هذه المذكرة ، وأخيراً، أتقدم بجزيل شكري إلي كل من
مدوا لي يد العون والمساعدة في إخراج هذه الدراسة علي أكمل وجه.

الفهرس

I..... شكر وتقدير

II..... إهداء

III..... الفهرس

1..... مقدمة

الفصل الأول

نظرية دالية الكثافة DFT

3..... 1.1. مقدمة:

4..... 1.2.: معادلة شرودينغر للبلورة:

6..... 1.3. تقريب Born–Oppenheimer:

6..... 1.4. تقريب Hartree:

8..... 1.5. تقريب Hartree–Fock:

8..... 1.6. نظرية دالية الكثافة (DFT):

9..... 1.6.1. نظرية Thomas–Fermi:

11..... 1.6.2. نظريتي Hohenberg–Kohn:

12..... 1.6.3. معادلة Kohn–Sham:

13..... 1.6.4. حلول معادلة Kohn–Sham:

14..... 1.7. تقريب كثافة الموضع LDA:

15..... 1.8. تقريب التدرج المعمم GGA:

15..... 1.9. التقريب المعدل لبريك جونسن mBJ:

17..... المراجع:

الفصل الثاني

طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP–LAPW

20..... 1.1. مقدمة:

21..... 1.2. طريقة APW:

23..... 1.3. مبدأ طريقة FP–LAPW:

25..... 1.4. طريقة LAPW + LO:

25	4. تحسين طريقة FP-LAPW :
25	1.4. نوافذ الطاقة المضاعفة:
26	2.4. النشر على المدارات الموضوعية:
27	5. برنامج Wien2K:
28	المراجع:

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

31	1. مقدمة:
32	2. البنية البلورية للمركبات ل V_2Se_2C و Cr_2Se_2C
33	3. تفاصيل الحساب
35	4. الخصائص البنيوية للمركبات V_2Se_2C ، Cr_2Se_2C :
35	1.4. إيجاد ثوابت البنية
37	2.4. دراسة إستقرار المركبين Cr_2Se_2C و V_2Se_2C
38	5. الخصائص الإلكترونية:
39	1.5. عصابة الطاقة
39	2.1.5. المركبات V_2Se_2C و Cr_2Se_2C
41	6. كثافة الحالات الإلكترونية
44	7. الخواص البصرية
45	1.7. تذكير نظري
45	1.1.7. تفاعل المادة الإشعاعية
45	2.1.7. انعكاس الموجات المستوية
46	2.7. خصائص دالة العزل:
49	3.7. تحديد دالة العزل بواسطة برنامج Wien2k
50	4.7. النتائج والمناقشات
51	5.7. الجزء التخلي لوظيفة العزل الكهربائي
52	6.7. معامل الانطفاء
53	7.7. الجزء الحقيقي من دالة العزل ومعامل الانكسار
55	8.7. طيف الانعكاسية
55	9.7. معامل الامتصاص

57.....	<u>10.7.iii الناقلية الضوئية</u>
58.....	<u>11.7.iii دالة الضياع في الطاقة</u>
60.....	<u>المراجع</u>
63.....	<u>الخاتمة</u>
66.....	<u>فهرس الأشكال</u>
67.....	<u>فهرس الجداول</u>
69.....	<u>ملخص</u>

مقدمة

مقدمة

تعد فيزياء الجسم الصلب أحد المجالات الأساسية والمهمة لدراسة الأجسام وتحديد طبيعتها، سواء كانت تصنف كناقلة، نصف ناقلة، معدنية أو غيرها. يترتب على دراسة المواد ووصفها وتحديد خصائصها تأثير التطور التكنولوجي، نظرًا لاهتمام الباحثين بفهم نوع المادة وأهميتها قبل تطبيقها في مجال تكنولوجي محدد. فعند تقييم خصائص مركب معين، يكون لكل خاصية أو ميزة أهمية خاصة في سياق مجال معين بالمقارنة مع غيرها من الخصائص.

تعتمد دراستنا حول المواد ثنائية الأبعاد (2D) هي المواد الرئيسية لتكنولوجيا اليوم من بينها MXénes، والتي تعد من المواد الأكثر شيوعًا، حيث تشكل كربيدات ونيتريدات المعادن الانتقالية المبكرة (TM) مواد تسمى MXenes [1].

كما أنها أكثر المواد كفاءة وواعدة لتكنولوجيا الإنتاج MXenes مثالية لتخزين الطاقة [2-3]، والإلكترونيات والمغناطيسية [4-5]، والحفز [6-7]، كما تشمل TMs العناصر Sc و Ti و V و Cr و Mn و Zr و Nb و Mo و Hf و Ta و W.

بالإضافة إلى ذلك، تؤدي الترتيبات المختلفة لهذه العناصر إلى تكوين MXénes مختلفة وبالتالي MXénes تظهر مع الجوانب المغناطيسية والبصرية والإلكترونية المتميزة والقابلة للضبط، لذلك من المهم دائمًا توضيح الخصائص الفيزيائية، التي تتضمن الكثير من الأعمال خاصة بالنسبة Ti-C MXénes [8-9].

ومع ذلك لا تزال الجوانب المادية المثيرة للاهتمام مجموعات MXénes غير واضحة، تميل صفائح MXene النانوية إلى التراكم عبر تفاعلات فان دير فال حيث يؤدي هذا التكديس إلى العدد المحدود من المواقع النشطة، وحركية الأيونات البطيئة، وأخيرًا الأداء العادي لمواد MXene.

أثبت بناء صفائح نانوية MXene ثنائية الأبعاد في بنى ثلاثية الأبعاد أنه استراتيجية فعالة لتقليل إعادة التكدس. لذلك من الممكن الحصول على سطح محدد أكبر، ومسامية أعلى ومسافة أقصر للأيون والنقل الجماعي على الهياكل العادية D1 و D2 [10]. لهذا السبب، تناولنا الخصائص العالية المختلفة MXenes لـ $\text{Cr}_2\text{Se}_2\text{C}$ و $\text{V}_2\text{Se}_2\text{C}$ لأول مرة في هذا العمل.

تهدف هذه المذكرة لدراسة الخواص الهيكلية (معملات الشبكة البلورية، معامل الضغط)، الخواص الإلكترونية (بنية النطاق، كثافة الحالة) والخصائص البصرية للتشائي chocogenides والكربونيتريدات للمعادن الانتقالية ($M = \text{Cr}, \text{V}$ $\text{M}_2\text{Se}_2\text{C}$) من دراسة نظرية باستخدام طريقة الموجة المستوية المعززة في إطار النظرية الوظيفية للكثافة [11،12].

تم تنظيم العمل المقدم في هذه الرسالة على النحو التالي:

✓ يعرض الفصل الأول طرق حساب التي تتضمن نظرية دالة الكثافة (DFT) [11،12،13]،

ومعادلات كوهن-شام ونعرض التقريبيين المعروفين لإمكانات الارتباط المتبادل وهما الكثافة المحلية LDA والتدرج المعمم GGA [14] والتقريب mbj-GGA.

✓ في الفصل الثاني نقدم الطريقة (FP-LAPW) طريقة الامواج المستوية والمتزايدة خطيا والكمون

الكامل التي ستسمح لنا بدراسة خصائص مركبات $\text{M}_2\text{Se}_2\text{C}$ ($M = \text{Cr}, \text{V}$) و لقد وصفنا

أيضا التقديرات التقريبية المختلفة المستخدمة في هذه الأطروحة ، بالإضافة إلى رمز Wien2k

[15].

✓ يخصص الفصل الأخير لعرض ومناقشة النتائج التي تم الحصول عليها فيما يتعلق بالخصائص

البنوية والإلكترونية والبصرية لمركبات $\text{M}_2\text{Se}_2\text{C}$ ($M = \text{Cr}, \text{V}$).

الفصل الأول

نظرية دالية الكثافة DFT

الفصل الأول: نظرية دالية الكثافة DFT

1.1. مقدمة:

تتألف المواد الصلبة من عدد كبير من الجسيمات التفاعلية، مثل الإلكترونات التي تحمل شحنة سالبة، ونوى الذرات التي تحمل شحنة موجبة، وعادةً ما تكون منظمة في نظام بلوري شبكي، عند وجود N نواة، نواجه تفاعلاً كهرومغناطيسياً لعدد $N + ZN$ من الجسيمات، نظراً لأن الخواص الفيزيائية للمادة الصلبة تعتمد بشكل كبير على ديناميكية هذه الجسيمات الخفيفة، فإن وصف هذه الجملة يتطلب استخدام قوانين ميكانيكا الكم. تتعلق خواص المادة الصلبة بحركة هذه الجسيمات الخفيفة، يتم وصف حركة هذه الجسيمات الخفيفة في ميكانيكا الكم بواسطة معادلة شرودنغر المستقلة عن الزمن، والتي يمكن تمثيلها بالصيغة التالية [1، 2].

1.2.: معادلة شرودينغر للبلورة:

تعتبر معادلة شرودينغر هي منطلق كل الدراسات الكمية للنظام الكوانتي للبلورات، كل الأجسام البلورية نستطيع إعتبارها كنظام واحد يتكون من جسيمات أخف (الإلكترونات) والثقيلة (الأنوية). والحالة المستقرة للجسيمات توصف بمعادلة شرودينغر [3]:

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

في حالة السكون معادلة شرودينغر تكون مستقلة عن الزمن

$$H\psi(r, R) = E\psi(r, R) \quad (2 - I)$$

ψ هي الدالة الموجية و تتعلق بكل إحداثيات (أنوية+إلكترونات) ، E هي القيم الذاتية الموافقة و H يمثل مؤثر الهاملتونيان للبلورة حيث يكون مؤلفاً من الطاقة الحركية لكل الجسيمات وطاقة التفاعل فيما بينها، حيث يكتب في غياب الحقل الخارجي علي الشكل:

$$H = V_{ee} + V_{nn} + V_{ne} + T_n + T_e \quad (3 - I)$$

1-الطاقة الحركية للإلكترونات:

$$T_e = \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2m_e} = \sum_{i=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_i \quad (4 - I)$$

حيث m_e كتلة الإلكترونات

2- الطاقة الحركية للأنوية:

$$T_n = \sum_{i=1}^n \frac{P_i^2}{2M_n} = \sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2}{2M_n} \Delta_i \quad (5 - I)$$

حيث M_n كتلة الأنوية

3- طاقة تفاعل إلكترون -إلكترون:

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (6 - I)$$

\vec{r}_{ij} المسافة بين الإلكترونين i, j

4- طاقة تفاعل إلكترون-نواة:

$$V_{en} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} -\frac{e^2 Z e}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (7 - I)$$

$|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|$ المسافة بين النواة α والإلكترون i

5- طاقة تفاعل نواة - نواة :

$$V_{nn} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad (8 - I)$$

$|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|$ المسافة بين النواتين α, β

يمكن كتابة هاملتون على النحو التالي:

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_i + \sum_{i=1}^n \frac{-\hbar^2}{2M_n} \Delta_i + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} -\frac{e^2 Z e}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (9 - I)$$

$$+ \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} + \frac{1}{2} \cdot \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

تحتوي معادلة شرودينغر على $3(Z+1)N_\alpha$ متغير لمول واحد من الذرات، مثالاً عندما $Z=14$ فنجد في

1cm^3 من البلورات $2 \cdot 10^{24}$ ذرة ، و بهذه الكيفية معادلة شرودينغر مستحيلة الحل إلا من خلال عدد

من التقريبات لتبسيط هاناه المعادلة، أولاً تقريب بورن-أوبنهايمر (تقريب الكاسم).

3.1. تقريب Born–Oppenheimer:

وفقاً لمنظر بورن-أوبنهايمر (ماكس بورن وروبرت أوبنهايمر)، يتم التعامل مع الإلكترونات والنوى بشكل منفصل كطريقة وحيدة للمعالجة. يسمح هذا النهج بتبسيط المشكلة وحل معادلة شرودنغر بشكل منفصل للجزء النووي والجزء الإلكتروني. يعتمد هذا التقريب على فرضية ثابت الحرارة [4] والتي تستند إلى الفرق الكبير في الكتلة بين الإلكترونات والنواة [5].

بسبب كتلة النوى الثقيلة جداً مقارنة بالإلكترونات (بحوالي 2000 مرة) في المواد الصلبة، يكون للإلكترونات القدرة على التحرك بشكل أسرع بكثير من النوى عبر المادة، وبالتالي تكاد حركة النوى لا تذكر، حيث تكون طاقتها الحركية تقريباً تساوي الصفر، وتصبح الطاقة الكلية للنوى تقريباً ثابتة [6]. هذا النهج يؤدي إلى وجود هاميلتونيان، والذي يتحرك الإلكترونات في مجال الحقول النووية التي تم إنشاؤها بواسطة التوزيع الإحصائي للنوى [7].

أي يصبح الهاميلتونيان الكلي للجملة المؤلفة من هاميلتونيان إلكتروني و هاميلتونيان نووي على الشكل:

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{en} \quad (10.1)$$

H_e يمثل هاميلتونيان الإلكترونات.

إذن تصبح معادلة شرودنغر لإلكترونات:

$$H_e \psi(r, R) = E \psi(r, R) \quad (11.1)$$

لا يمكننا حل المعادلة بالطرق الرياضية المعروفة لذلك نستخدم تقريب آخر يسمى بتقريب هارترى.

4.1. تقريب Hartree:

بالرغم من أن تقريب Born–Oppenheimer يتعامل فقط مع حركة الإلكترونات، إلا أننا

نواجه مشكلة في تعامله مع التفاعلات بين الإلكترونات في النظام.

يعتمد تقريب هارترى [8]، على نموذج الإلكترون المستقل أي أن كل إلكترون يتحرك منفرد في الحقل المتوسط المتولد عن الأنوية وباقي الإلكترونات الأخرى، أي يتغير المشكل لدينا من عدد كبير من الإلكترونات إلى إلكترون وحيد، وبالتالي يكتب الهاملتونيان للجملية بـ:

$$H = \sum_i H_i \quad (12.I)$$

تكتب دالة الموجة الكلية للجملية كجداء دوال الحالة لكل الإلكترونات على الشكل:

$$\psi(\vec{r}) = \prod_{i=1}^N \psi_i(\vec{r}_i) \quad (13.I)$$

وتكتب الطاقة الكلية للجملية كمجموعة الطاقة الموافقة لكل حالة إلكترونية:

$$E = \sum E_i \quad (14.I)$$

ومنه معادلة شرودينغر تصبح:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{ext}(\vec{r}_i) + V_H(\vec{r}_i) \right] \psi_i(\vec{r}) = E \psi_i(\vec{r}) \quad (15.I)$$

1- الطاقة الكامنة للإلكترون في حقل الأنوية k:

$$V_{ext}(\vec{r}_i) = - \sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi |\vec{r}_i - \vec{R}_k|} \quad (16.I)$$

R_k يمثل موضع الأنوية.

2- الكمون الفعال لهرتري:

$$V_H(\vec{r}_i) = -\frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (17.I)$$

1.5. تقريب Hartree-Fock:

في سنة 1930 اثبت فوك [9] ان طريقة هارترتي لا تأخذ بعين الاعتبار مبدأ اللاتناظر لدالة الموجة فيما يخص الفرميونات والتي تنص على مبدأ باولي [10] ، ولذلك قام فوك بتطوير نموذج هارترتي بإدخال مبدأ السبين لنظام الإلكترونات [11] بحيث توجد $N!$ احتمال لوضع N إلكترون على N موضع $(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N)$.

حيث حل محل الدالة الموجية محددات سلاتر التي كتبها على النحو التالي :

$$\Psi^S(x_1, x_2, \dots, x_N) = \left| \phi_i(x_1) \phi_j(x_2) \dots \phi_k(x_N) \right\rangle \quad (17.1)$$

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \dots & \psi_N(r_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(r_N) & \dots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (18.1)$$

والمعامل $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ هو ثابت التعامد

إن تحديد الكمون داخل البلورة هي من بين الصعوبات التي تصادف حساب بنية عصابات الطاقة ولذلك وجدت طريقة حديثة وهي نظرية دالية الكثافة (DFT)

1.6. نظرية دالية الكثافة (DFT):

على عكس الطرق السابقة والتي تعتمد على دوال الموجات الإلكترونية المتعددة، كما هو الحال

في طريقة Hartree [12] و Hartree-Fock [13] فإن نظرية الدالة الوظيفية للكثافة DFT هي إعادة

صياغة المشكلة الكمومية ل N جسيم فهي نظرية تستخدم الكثافة الإلكترونية كوظيفة أساسية بدلاً من

الدالة الموجية، في الحقيقة فكرة استخدام كثافة الإلكترون مصدرها في عمل توماس وفيرمي اللذين حاولا

التعبير عن الطاقة الكلية لنظام ما كدالة لكثافة إلكتروناته من خلال تمثيل طاقته الحركية وفقاً لوظيفة

بهذا الحجم [14] ، ومع ذلك كانت الدقة التي تم الحصول عليها أقل من دقة Hartree-Fock بسبب

عدم وجود مصطلح الارتباط التبادلي [15] Dirac أدى إلى تحسين هذه النظرية بإضافة طاقة التبادل الوظيفي للكثافة الإلكترونية إلى نموذج Thomas and Fermi. كان الارتباط لا يزال غائبًا في هذا النهج الجديد.

1.6.1. نظرية Thomas-Fermi:

في سنة 1927م صاغ كل من توماس وفيرمي الطاقة الكلية لغاز الإلكترونات اللامتجانسة كدالة لكثافة الإلكترونات المعروفة لغاز متجانس [17.16] ، وذلك بإجراء عدة تقسيمات على منطقة بريلووان وهو تقريب موضعي لا يأخذ بعين الاعتبار ارتباط الإلكترونات ، أي أنه نموذج إحصائي لتقريب التوزيع الإلكتروني حول الذرات. حيث أنه عند آخر تقسيم تعتبر الكثافة الإلكترونية ثابتة في كل منطقة من مناطق بريلووان المقسمة

هذا النموذج أعطى صورة عن إمكانية الاعتماد على الكثافة الإلكترونية لحساب الطاقة الحركية، وتكتب الطاقة الكلية للنظام E على الشكل التالي:

$$E = \int \varepsilon_i[\rho(r)] dr \quad (19.I)$$

تعطى كثافة غاز المتجانس على الشكل:

$$\rho(\vec{r}) = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar} \right)^{3/2} E_f^{3/2} \quad (20.I)$$

حيث E_f طاقة فارمي.

ومنه تكتب طاقة فارمي على الشكل التالي:

$$E_f = \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} (\rho(\vec{r}))^{2/3} \quad (21.I)$$

والطاقة الحركية لغاز المتجانس هي:

$$T = \frac{3}{5} \rho E_f \quad (22.I)$$

بتعويض المعادلة (21.I) في (22.I) نجد:

$$T = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} (\rho(\vec{r}))^{5/3} \quad (23.I)$$

الطاقة الحركية لتوماس- فارمي هي:

$$T_{TF}(\rho) = \int T dr = \frac{3\hbar^2}{10m_e} (3\pi^2)^{2/3} \int (\rho(\vec{r}))^{5/3} d\vec{r} \quad (24.I)$$

نظرية توماس- فارمي هي تقريب موضعي لكثافة الإلكترونات، ومنه فإن الطاقة الكلية لنظام إلكترونات

في تقريب توماس- فارمي تكتب على الشكل:

$$E_{TF}(\rho) = \frac{3\hbar^2}{10m_e} (3\pi^2)^{2/3} \int (\rho(\vec{r}))^{5/3} d\vec{r} + \int v(\vec{r})\rho(\vec{r})d\vec{r} + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 \quad (25.I)$$

في هذا النموذج أجريه بعض التحسينات:

1- فعل التبادل المقترح من طرف ديراك:

$$E_{TFD}(\rho) = E_{TF}(\rho) - C_X \int [\rho(\vec{r})^{4/3}] d\vec{r} \quad (26.I)$$

2- فعل الارتباط المقترح من طرف فينغنز:

$$E_C(\rho) = - \frac{0.056[\rho(\vec{r})]^{4/3}}{0.079 + [\rho(\vec{r})]^{1/3}} \quad (27.I)$$

هذا النموذج أعطى صورة عن إمكانية الإعتماد على الكثافة الإلكترونية لحساب الطاقة الحركية، وبإهمال

الارتباط بين الإلكترونات تحصل على نتائج ضعيفة.

1. 2.6. Hohenberg-Kohn: نظريتي

في عام 1964م قام كل من العالمان هوهنبارغ وكوهن [18] بوضع القاعدة الأساسية لنظرية دالية الكثافة من خلال نظريتهما التي أثبتت إمكانية إستغلال الكثافة في حساب خصائص النظام، لكنها بقيت من غير تطبيق إلى أن أكمل العالم كوهن ما بدأ به و أوجد تطبيقا له

نظرية هوهنبارغ-كوهن قابلة للتطبيق على أي نظام من الجسيمات المتفاعلة وتتخلص في

نظريتي أساسيتين هما:

النظرية الأولى:

تعتمد على أخذ الطاقة الكلية لنظام الإلكترونات المتفاعلة في كمون خارجي $V_{ext}(r)$ (كمون الأنوية) هو دالية وحيدة لكثافة الإلكترونات $\rho(r)$ أي جميع خصائص النظام يمكن معرفتها إذا عرفت الكثافة الإلكترونية.

$$E = E(\rho) \quad (28.I)$$

حيث أن دالية الطاقة

$$E(\rho) = \langle \psi | H | \psi \rangle = \langle \psi | T + U | \psi \rangle \quad (29.I)$$

حيث أن T و U كمون تفاعل والطاقة الحركية لإلكترونات على الترتيب

بتطبيق تقريب هارترى فوك نجد:

$$E_{H.K}(\rho) = F_{H.K}(\rho) + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr \quad (30.I)$$

$$F_{H.K}(\rho) = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{|r_1 - r_2|} d\vec{r}_1 d\vec{r}_2 + G(\rho) \quad (31.I)$$

حيث أن $G(\rho)$ تمثل الطاقة الحركية للإلكترونات زائد الفرق بين طاقة التفاعل الحقيقية و طاقة التفاعل

لهرتري، دوال الكثافة الإلكترونية تبقى صحيحة مهما كان شكل قوة الكمون الخارجي وعدد الإلكترونات.

النظرية الثانية:

تنص هذه النظرية على أن الحد الأدنى للطاقة الكلية للنظام يتوافق مع الكثافة الإلكترونية للحالة الأساسية وتكتب بالشكل التالي:

$$E(\rho_0) = \text{Min}E(\rho) \quad (32.I)$$

هوهنبارغ- كوهن برهنوا على أن الكثافة الحقيقية للحالة الأساسية تعطي أقل طاقة، وكل الخصائص الأخرى تكون بدلالة كثافة الطاقة للحالة الأساسية في نظام الإلكترون، الكمون الخارجي يتم تحديده باستخدام مبدأ التباين.

I. 3.6. معادلة Kohn-Sham:

في سنة 1965م كتب كوهن-شام [19] كثافة الإلكترونات كمجموع كثافة الجسيمات مع استخدام مبدأ التباين للحصول على طاقة الحالة الأساسية، بحيث تعطى كثافة احتمال تواجد الشحنة بـ:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2 \quad (33.I)$$

ϕ_i الحالة المشغولة للإلكترون i

دالية الطاقة الكلية للإلكترونات $E_e(\rho)$:

$$E_e = T + V \quad (34.I)$$

حيث T الطاقة الحركية للجسيمات في حالة التفاعل

و V كمون التفاعل إلكترون-إلكترون.

طاقة هرتزي- فوك $E_{H.K}(\rho)$:

$$E_{H.F} = T_0 + V = T_0 + (V_H + V_X) \quad (35.I)$$

حيث الطاقة T_0 الحركية للإلكترونات الحرة.

V_H كمون ارتباط الإلكترونات و V_X كمون تبادل الإلكترونات

دالية $F_{H.F}$ هي:

$$F_{H.F} = T - T_0 + T_0 + V \quad (36.I)$$

$V_C = T - T_0$ كمون ارتباط الإلكترونات.

$$F_{H.F} = (V_C + V_X) + T_0 + V_H \quad (37.I)$$

$V_{XC} = V_C + V_X$ هو كمون تبادل-ارتباط.

ومنه دالية الطاقة الكلية

$$E(\rho) = T_0(\rho) + V_H(\rho) + V_{XC}(\rho) + V_{ext}(\rho) \quad (38.I)$$

معادلة كوهن-شام:

$$(T + V_{ext} + V_H + V_{XC})\phi_i(r) = \varepsilon_i\phi_i(r) \quad (39.I)$$

1. 4.6. Kohn-Sham: حلول معادلة

تركز مختلف طرق حساب بنية عصابات الطاقة مبدئيا على DFT و ترتب حسب إستخدامها للكثافة،

الكمون و مدارات كهون-شام [20]، طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا FP-LAPW تعتمد على

مدارات كهون-شام، وبالتالي دالة الموجة الاساسية هي :

$$\psi_i(r) = \sum c_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (40.I)$$

بحيث أن $\phi_\alpha(r)$ المعادلة الأساسية و $c_{i\alpha}$ هي معاملات النشر لدالة الموجة.

إذا يجب حل المعادلات الأساسية $\phi_\alpha(r)$ لحساب معاملات $c_{i\alpha}$ وذلك بطريقة الدورات التكرارية بحيث

تكون الطاقة الكلية في القيمة الدنيا:

حلول معادلة كوهن - شام تعطي:

$$(H - \varepsilon_i O)C_i = 0 \quad (41.I)$$

حيث: O مصفوفة التغطية و H هملتونيان كوهن

ولتبسيط الحساب نحل معادلة كوهن-شام من أجل نقاط تناظر في المنطقة بريلوان الأولى ولذلك نستخدم حلقة تكرارية كما في الشكل (1-1) بحيث ندخل الكثافة الأولية للشحنة ρ_{in} في التكرار الأول لحساب كثافة جديدة ρ_{out} . إذا تغيرت كثافة أو الطاقة (معيار التقارب) ، نرجع إلى الخطوة الأولى ونقوم بالمزج بين الكثافتين ρ_{in} و ρ_{out} بالطريقة التالية:

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 + \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (42.I)$$

i : درجة التكرار

α : معامل المزج

ونواصل الحلقة التكرارية على هذا النحو حتى نتحصل على التقارب المطلوب.

7.1. تقريب كثافة الموضع LDA:

في هذا التقريب يتم اعتبار أن الكثافة الإلكترونية للجسم المدروس تشبه محليا كثافة غاز الإلكترونات المتجانس [21] ، هذا يعني أن تفاعلات التبادل والإرتباط لها تأثير محلي في هذه الحالة، طاقة التبادل والترابط يمكن صياغتها على الشكل التالي:

$$E_{XC}^{LDA}(\rho) = \int \varepsilon_{XC}(\rho)\rho(\vec{r})d\vec{r}^3 \quad (43.I)$$

تقريب LDA يعتبر ε_{XC} طاقة كلية وهي مقسمة لجزئين بحيث:

$$\varepsilon_{XC}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (44.I)$$

مساهمة طاقة تبادل الإلكترون في هذا التقريب تعطى بالعلاقة لدراك [12]:

$$\varepsilon_x(\rho) = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3}, \rho^{1/3} = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{4\pi^2}\right)^{1/3}\frac{1}{r_s} \quad (45.I)$$

r_s نصف قطر فيغنر-سيتز [22] (نصف قطر كرة يحتوي الإلكترون).

مساهمة الإرتباط من أجل كثافة عالية يعطى بالعلاقة بردي و زنغر [23]:

$$\varepsilon_c(\rho) = C_0 \ln(r_s) - C_1 + C_2 r_s \ln(r_s) - C_3 r_s^3 \quad (46.I)$$

مع

$$C_0 = 0.0031091, C_1 = 0.046644, C_2 = 0.00664, C_3 = 0.01043.$$

مساهمة الارتباط من أجل كثافة منخفضة يعطى بالعلاقة فوسكو، وبليك و نصير [15]:

$$\varepsilon_c(\rho) = -\frac{d_0}{r_s} + \frac{d_1}{r_s^{3/2}} + \dots \quad (47.I)$$

8.1. تقريب التدرج المعمم GGA:

أدى نجاح تقريب الكثافة المحلية LDA إلى تطوير تقريب التدرج المعمم GGA ، ان تقريب التدرج المعمم (GGA معمم التدرج التقريبي) هو التحسين المحتمل لتقريب LDA ويتكون من جعل وظيفة E_{xc} لا تعتمد فقط على كثافة الإلكترون ولكن أيضا على انحداره [24] ، بفضل هذا التعديل وظيفة حسابات E_{xc} للطابع الغير منتظم لغاز الالكترونات.

ثم يمكننا كتابة طاقة الارتباط التبادلي بالشكل:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}[\rho(\vec{r}) \nabla \rho(\vec{r})] d^3 \vec{r} \quad (48.I)$$

$\nabla \rho(\vec{r})$: تدرج الكثافة الإلكترونية.

9.1. التقريب المعدل لبريك جونسن mBJ:

حيث قدم Tran-Blaha في عام 2009 [25] أطروحة حول نسخة معدلة لدالية بريك جونسن. وقد برهنت هذه الأطروحة سرعة وفاعلية الدالية المعدلة في مقارنتها مع طرق الحساب الأكثر استخدامًا مثل LDA [26] و GGA [27] ، ويتعلق ذلك بحساب فجوة الطاقة بتغيير في الكمون لبريك جونسن على النحو التالي:

$$v_{x;\sigma}^{mBJ}(r) = v_{x;\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_\sigma(r)}{\rho_\sigma(r)}} \quad (49.I)$$

حيث

$$\rho_\sigma(r) = \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\psi_{i,\sigma}|^2 \quad \text{كثافة الإلكترونات.}$$

$$t_\sigma(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N_\sigma} |\psi_{i,\sigma}^* \nabla \psi_{i,\sigma}|^2 \quad \text{كثافة الطاقة الحركية.}$$

Becke-Roussel الكمون $v_{x;\sigma}^{BR}$

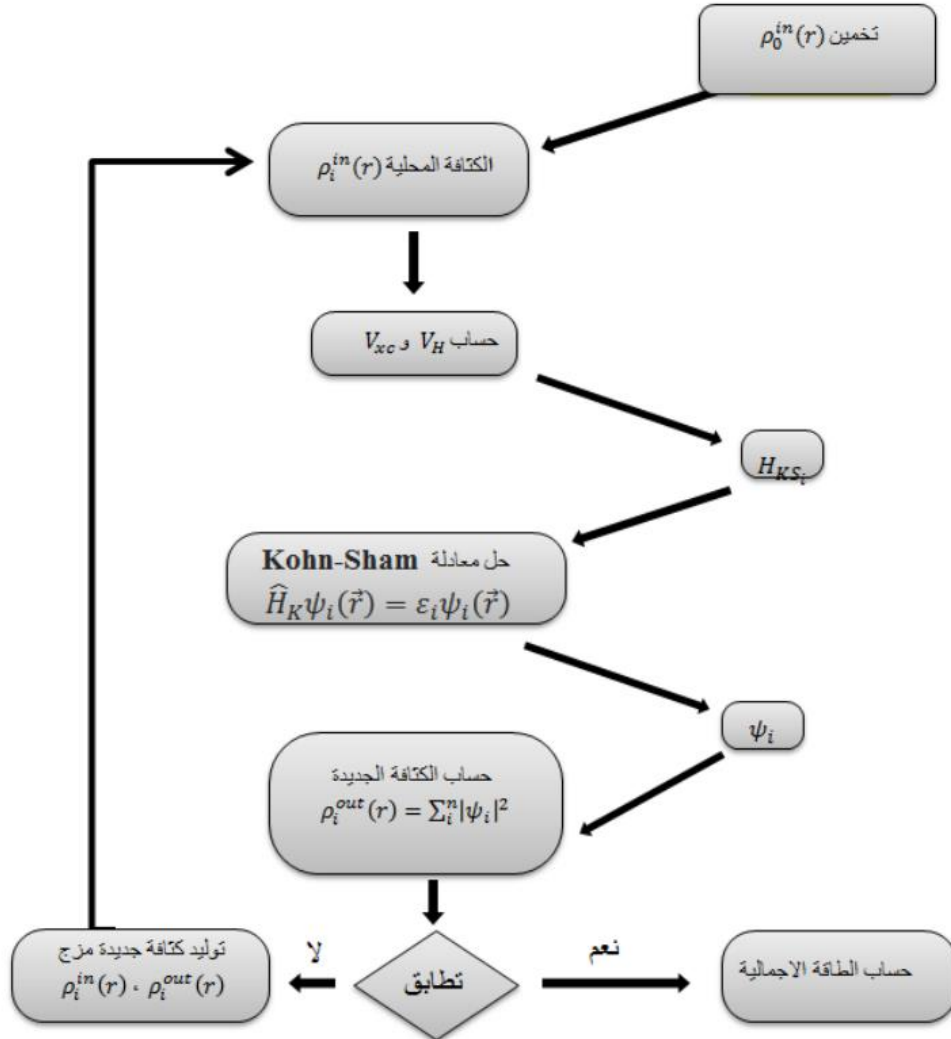
نشير إلى أن إذا اخترنا $c = 1$ لدالية بريك جونسن [28] هذا الثابت المختار يتعلق خطيا مع الجذر

$$\frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho(r)} \quad \text{التربيعي المتوسط لـ}$$

الشكل المقترح لـ c كالتالي:

$$c = \alpha + \beta \left(\frac{1}{V_{cell}} \int_{cell} \frac{|\nabla \rho(r)|}{\rho(r)} d^3r \right)^{1/2} \quad (50.1)$$

α و β ثوابت، V_{cell} حجم الخلية العنصرية للنظام.



الشكل (1.1): مخطط نظرية دالية الكثافة DFT

المراجع:

- [1] E. Schrödinger, Ann. Phys. 79 (1926) 361.
- [2] E. Schrödinger, Ann. Phys. 79 (1926) 489.
- [3] P. Kireev, La physique des semi-conducteurs, 2e édition, édition Mir. Moscou, (1975).
- [4]. R. G. Parr, W. Yang, Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, Oxford, 1989.
- [28]. W. Kohn, Rev. Mod. Phys. 71 (1999) 12531266.
- [6]. Frank Jensen, Introduction to Computational Chemistry 2 nd ed, Wiley (2007).
- [7]. J.M. Thijssen, Delft University of Technology, Computational Physics, Cambridge University press (1999).
- [8] . C.J.Cramer, "Essentials of Computational Chemistry Theories and Models (England: John Wiley & Sons Ltd, 2004).
- [9] V. Fock, Z. Phys. 61. 126, 795 (1930).
- [10]. W. Pauli Jr., *Z. Physik*, 1925, 31, 765
- [11]. V.Z. Fock, *Z. Phys.* 1930, 61, 126.
- [12] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Phil. Soc. 89, 111, 42624 (1928).
- [13] V. Fock, Z. Phys. 61, 126 (1930); 62, 795 (1930).
- [14] L. H. Thomas, Proc.cam. Phil. Soc. 26,376 (1930).

- [15] P. M. A. Dirac, Proc. Roy. Soc (Londres), (1929).
- [16]. L. H. Thomas. Proc. Cambridge Philos. Soc 23 (1928) 542.
- [17]. E. Fermi. Z. Phys 48 (1928) 73.
- [18] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [19] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A1133–A1138. 140 (1965).
- [20]. S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L) APW–methods: a stepbystep introduction Belguim August 6, 2004.
- [21] L.J. Sham, W. Kohn, Phys. Rev 145 (1966) 561.
- [22]. e. wingner, phys.rev.46,1002(1934).
- [23]. j.p. perdew, a. zunger, phys.rev. b23,5048(1981).
- [24] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [25]. F. Tran and P. Blaha, Phys Rev.Lett 102, 226401 (2009).
- [26]. J.P. Perdew, W. Wang, Phys. Rev. B 45 (13) (1992) 244; P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Tricky, Chem. Phys. Lett. (1990) 399.
- [27]. D. Langreth, J. Perdew, Phys. Rev. B 21 (1980) 5469.
- [28]. A.D. Becke and E. R. Johnson, J. Chem. Phys. 124, 221101 (2006).

الفصل الثاني

طريقة الأمواج
المستوية المتزايدة خطيا
والكمون الكامل FP-LAPW

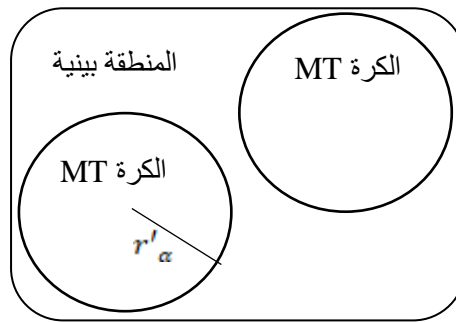
الفصل الثاني: طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً والكمون الكامل FP-LAPW

1. مقدمة:

هناك العديد من الطرق المختلفة لحساب هياكل الإلكترونية لحل معادلات النظرية الكثافية للطاقة (DFT). تختلف هذه الطرق بشكل رئيسي بالشكل المستخدم للمجال الكهربائي والدوال الأساسية المستخدمة. وتعتبر طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً والكمون الكامل (FP-LAPW) من أدق الطرق المستخدمة في هذه الطريقة لا يتم إجراء أي فرضية خاصة بشكل المجال الكهربائي. وتعتبر طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً (LAPW: linearized augmented plane wave)، التي تم تطويرها من قبل أندرسن [1]، تعديلاً أساسياً على طريقة الأمواج المستوية المتزايدة (APW) التي طورها سلاتر ولذلك سنقوم بمراجعة مختلف جوانب طريقة APW قبل شرح مبدأ طريقة FP-LAPW.

II. 2. طريقة APW:

تم تطوير طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً (LAPW) بواسطة أندرسون (Andersen) ، بينما قدم سلاتر (Slater) [2] في عام 1937 طريقة الموجات المستوية المتزايدة (APW) لحل معادلة شرودينغر لإلكترون واحد. تستند طريقة APW على فكرة تصريف الإلكترونات بالقرب من النواة بطريقة مشابهة لتصرفها في الذرات الحرة، وتصرفها بطريقة مشابهة للإلكترونات الحرة في المناطق البعيدة نسبياً عن النواة داخل المادة. وبموجب هذه الفكرة، يتم تقسيم خلية الوحدة إلى منطقتين



الشكل (II.1): كمون «Muffin-Tin» (MT)

المنطقة الأولى (الكرة MT): تشمل كل الانوية والإلكترونات شديدة الارتباط بها داخل كرة MT
 المنطقة الثانية (المنطقة البينية): المنطقة البينية تحيط بالكرات. وتشمل الاكترونات ضعيفة الارتباط
 بلانوية

تكون الدالة الموجية $\phi(\mathbf{r})$ من الشكل:

$$|\phi(\mathbf{r})| = \begin{cases} \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < r_\alpha \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot\mathbf{r}} & r > r_\alpha \end{cases} \quad (1. II)$$

Ω يمثل حجم خلية الوحدة، Y_{lm} الدالة الهرمونية (التوافقية) الكروية، A_{lm} و $C_{\mathbf{G}}$ معاملات النشر،
 \vec{G} شعاع الإنتقال في الشبكة المعكوسة

في حين $U_l(r)$ هي الحلول المنتظمة لمعادلة شرودينغر للجزء الشعاعي الذي يكتب:

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

$V(r)$ يمثل الكمون داخل الكرة، E_l الطاقة الخطية.

عندما تكون الدالة الشعاعية المعرفة في العلاقة (2. II) متعامدة لجميع الحالات الذاتية القلبية،
 ينتهي تعامد الشروط عند حدود كرة T.M. [1] وبالنسبة للدوال الشعاعية U_1 و U_2 التي تتوافق مع
 القيم الذاتية E_1 و E_2 ، تصبح معادلة شرودينغر على النحو التالي:

$$(E_1 - E_2) r U_1 U_2 = U_2 \frac{d^2 r U_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2 U_2}{dr^2} \quad (3. II)$$

ولضمان إستمرارية الدالة $\phi(\vec{r})$ على سطح الكرة MT تنتشر المعاملات A_{lm} بدلالة المعاملات $C_{\mathbf{G}}$

الخاصة بالأمواج المستوية في المنطقة الإقحامية المعاملات الطاقوية E_L تسمى معاملات التغير في الطريقة APW وبعد الحسابات الجبرية نجد:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_L(r)} \sum_G C_G J_l(|k+g|r_\alpha) Y_{lm}^*(k+G) \quad (4.II)$$

الدوال الذاتية المعرفة ب G تصبح متوافقة مع الدوال الشعاعية في كرة MT بالتالي نتحصل على دالة أساسية APWs.

APWs هي دوال لحلول معادلة شرودينغر داخل الكرة MT الموافقة للطاقة E_1 أي نتحصل على عصابة الطاقة الموافقة للمعامل G .

وجد الباحثون صعوبة في حساب الدوال $U_l(r_\alpha)$ وذلك لأنه في حالة انخفاض المعاملات A_{lm} فإن قيم $U_\alpha(r_\alpha)$ تصبح معدومة على سطح الكرة وبالتالي تصبح الدوال الشعاعية منفصلة عن الدوال الموجية في المنطقة الإقحامية، لكن لحل هذه المشكلة قام كولينغ [3] وأندرسن [1] بإدخال تغييرات على طريقة APW ومن بين هذه التغييرات كان تمثيل الدالة الشعاعية $\phi(r)$ خارج كرة MT بتريبات خطية $U_l(r)$ والتي تمتلك مشتقات بالنسبة للطاقة $\dot{U}_l(r)$ ، وتسمى هذه الطريقة بطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً والكمون الكامل FP – LAPW.

II. 3. مبدأ طريقة FP-LAPW:

تتميز طريقة FP – LAPW (الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل) بأن الدوال الأساسية في الكرة MT عبارة عن مزيج خطي لدالة الشعاعية $U_l Y_{lm}(r)$ وأشتقاقها $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$ بدلالة الطاقة، الدالة U_l تُعرف مثل دالة الطريقة APW (2.II)، والدالة $\dot{U}_l Y_{lm}(r)$ تخضع لشروط التالية:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_1 \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (5.II)$$

في الحالة اللانسية، الدالة الشعاعية $U_1(r)$ و $\dot{U}_1(r)$ على سطح الكرة (MT) تكون مستمرة مع الموجة المستوية في المنطقة الإقحامية، إذن دالة الموجة المستوية المتزايدة تصبح دالة أساسية للطريقة FP-LAPW [4]:

$$\phi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} [A_{lm}U_1(r) + B_{lm}\dot{U}_1(r)]Y_{lm}(r) & r < r_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\vec{G}} C_G e^{i(\vec{K} + \vec{G})\vec{r}} & r > r_0 \end{cases} \quad (6.II)$$

A_{lm} : هي معاملات الموافقة للدالة $U_1(r)$

B_{lm} : هي معاملات الموافقة للدالة $\dot{U}_1(r)$

الدوال LAPWs هي عبارة عن موجة مستوية وحيدة في منطقة الإقحامية مثل طريقة APW، والدالة الشعاعية يمكن نشرها بالقرب من E_1 بنشر تايلور [5] كالتالي:

$$U_1(E, r) = U_1(E_1, r) + (E - E_1)\dot{U}_1(E_1, r) + O(E - E_1)^2 \quad (7.II)$$

حيث أن $O(E - E_1)^2$ يمثل الخطأ الرباعي الطاقوي.

طريقة LAPW تضمن الاستمرار دالة الموجة على سطح كرة MT.

الطريقة FP-LAPW تدخل خطأ على الدالة الموجية من رتبة $(E - E_1)^2$ وأخرى على عصابات الطاقة من رتبة $(E - E_1)^4$ بالرغم من رتبة هذا الخطأ الدوال LAPWs تشكل قاعدة جيداً، التي تسمح لنا بالطاقة E_1 واحد نتحصل على كل عصابات تكافؤ في أكبر منطقة طاقوية، ومع ذلك يحدث تقسيم فاصل الطاقة إلى عدة نوافذ طاقوية، كل منها يتوافق مع طاقة E وحيث سيتم الحصول على الحل بشكل منفصل [6]

II. 4. طريقة LAPW + LO

في حالتنا، يتمثل تطوير طريقة LAPW في المدارات المحلية في تعديل مدارات قاعدتها لتجنب استخدام العديد من النوافذ، باستخدام فئة ثلاثة من الدوال الأساسية، الفكرة الرئيسية هي معالجة جميع العصابات مع نافذة طاقة واحدة، اقترح سينغ [7] مزيجا خطيا من دالتين شعاعيتين تتوافق مع طاقتين مختلفتين والمشتق فيما يتعلق بطاقة واحدة من هذه الدوال مما يؤدي إلى طريقة LAPW + LO

$$\phi(\mathbf{r}) = \begin{cases} 0 & r > R_{MT} \\ \left[A_{lm} U_l(r, E_l) + B_{lm} U_l^*(r, E_l) + C_{lm} U_l(r, E_l) \right] Y_{lm}(\mathbf{r}) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (8.II)$$

حيث تكون المعاملات C_{lm} من نفس طبيعة المعاملين المعرفين A_{lm} و B_{lm} سابقاً. بالإضافة إلى ذلك، يقلل هذا التعديل من الخطأ الذي حدث في حساب عصابات التوصيل والتكافؤ.

II. 4. تحسين طريقة (FP – LAPW) :

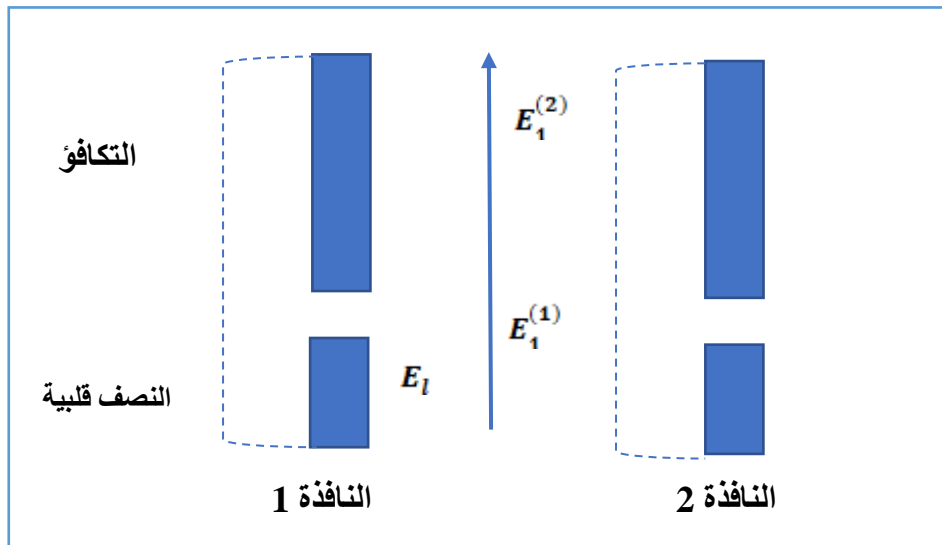
الطاقة الخطية E_l مهمة جدا في طريقة (FP – LAPW) ، لأنه بالقرب من E_l نحسب عصابة الطاقة بدقة. أما في الحالات النصف قلبية التي تكون بين الحالات القلبية وحالات التكافؤ يوجد مشكل أساسي ولحلّه نستعمل طريقتين:

- استعمال نوافذ الطاقة المضاعفة.

- استخدام النشر على مدار الموضع.

II. 1.4. نوافذ الطاقة المضاعفة:

التقنية المستعملة لمعالجة مشكلة حالات نصف قلبية بتقسيم الطيف الطاقوي إلى نوافذ والتي تكافئ الطاقة E_l [1]. هذه التقنية موضحة في الشكل (2. II).



الشكل (2. II) : عدة نوافذ طاقة

تعالج هذه المسألة باختيار أي نافذة للحالة المكافئة وذلك للفصل بين حالات التكافؤ والنصف قلبية.

II 2.4. النشر على المدارات الموضعية:

النشر في طريقة FP – LAPW في المدارات الموضعية وذلك بتغيير المدارات الأساسية من أجل تجنب

إستعمال عدة نوافذ للطاقة، وهكذا يتم إيجاد مجموعة عصابات الطاقة إنطلاقاً من نافذة واحدة.

Singh أعطي للمدار الرمز "Lo" [8] لديه شكل مركب خطي لدالتين شعاعيتين مسؤولة عن طاقتين

مختلفتين و الإشتقاق بالنسبة للطاقة لهذه الدوال:

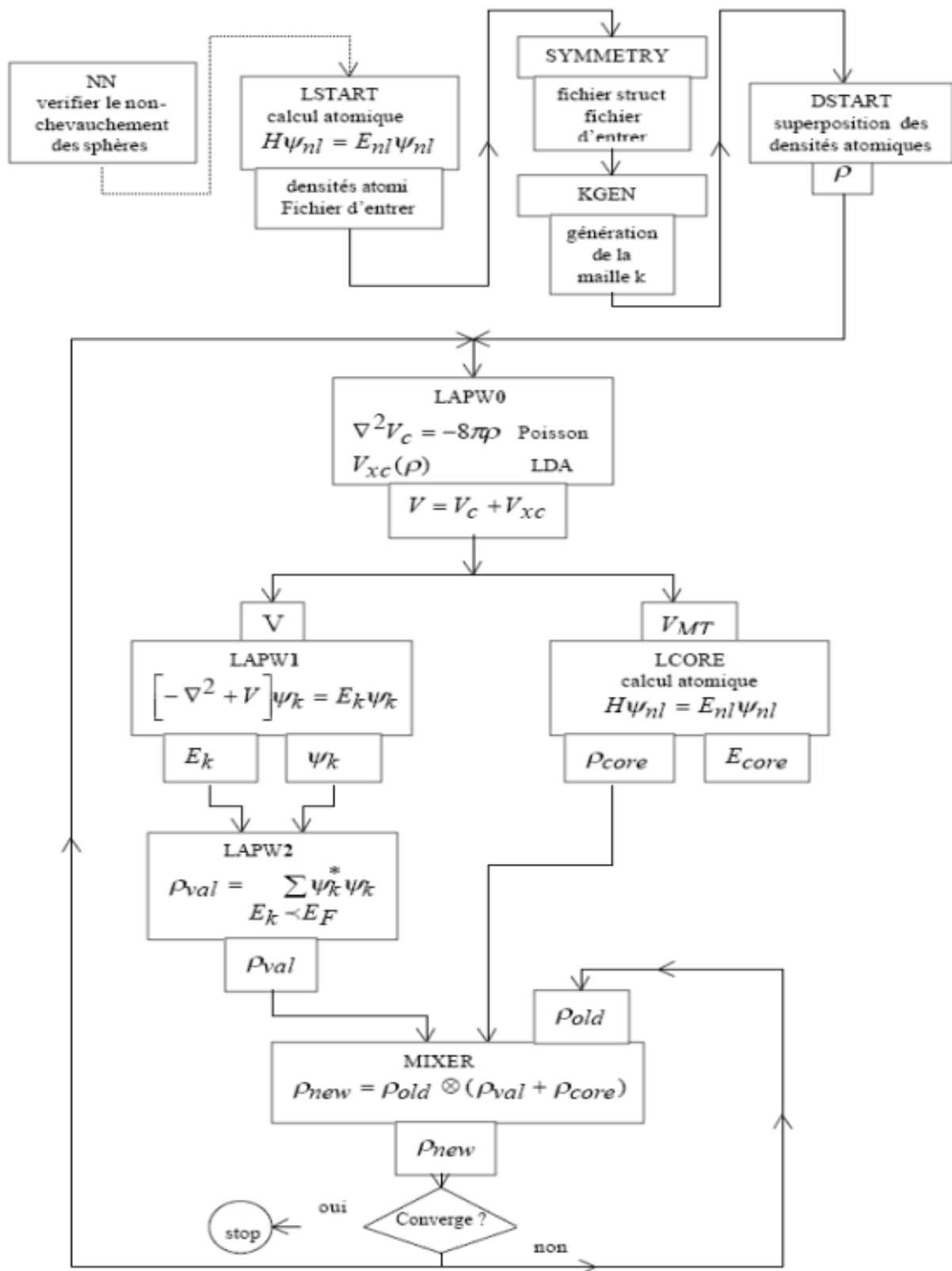
$$\Phi_{im} = \begin{cases} 0 & r > r_\alpha \\ |A_{im} U_i(r, E_{1,l}) + B_{im} \dot{U}_1(r, E_{1,l}) + C_{im} U_1(r, E_{2,l})| Y_{lm}(r) & r < r_\alpha \end{cases} \quad (9. II)$$

المعامل C_{im} هي من نفس طبيعة المعاملات A_{im} و B_{im} .

II. 5 برنامج Wien2K:

في هذا العمل، استخدمنا طريقة FP-LAPW، التي تم تنفيذها في برنامج Wien2k. وهو مجموعة من البرامج المطورة بواسطة Blaha, Schwarz وزملائهم [9]. قد سمح هذا البرنامج بمعالجة بنجاح أنظمة الموصلات الفائقة لحرارة العالية [10]، والمعادن وسطوح المعادن الانتقالية [11]، والأكاسيد غير المغناطيسية [12]، والجزئيات وشدة الحقل الكهربائي [13]. يتألف برنامج Wien2k من مجموعة من البرامج المستقلة المترابطة بواسطة سكريبت: C. Shell

- NN: هذا البرنامج يحدد المسافة بين جوار الأقرب لذرة كما يساعد في إيجاد نصف القطر الذري للكرة.
- LSTART: برنامج يولد الكثافة الذرية ويحدد كيفية التعامل مع المدرات المختلفة في حساب عصابات الطاقة.
- SYMMETRY: فهو يولد عملية التناظر في الجملة، يحسب المجموعة النقطية لمواقع الخاصة بالذرات يولد المعامل الأساسي لتوافقية الشبكة وحساب مصفوفة الدوران الموضعي.
- KGEN: يولد الشبكة k في منطقة بريلون
- DSTART: يولد كثافة انطلاق لدورة SCF المنتجة من الكثافة الذرية والمولدة من LASTART. يقوم بتهيئة الحساب وتكراره إلى غاية الوصول لتقريب المطلوب. وهي منسقة في الخطوات التالية:
- LAPW0: يولد كمون انطلاقا من الكثافة.
- LAPW1: حساب عصابة التكافؤ، القيم الذاتية والأشعة الذاتية.
- LAPW2: حساب كثافة التكافؤ من الأشعة الذاتية.
- LCORE: حساب الحالات القلبية والكثافة.
- MIXER: يخلط الكثافة الداخلة و الخارجة.



الشكل (3.11): بنية برنامج Wien2K

المراجع:

- [1] O.K. Andersen, Phys. Rev B 12, 3060 (1975).
- [2] J.C. Slater, Phys. Rev. 51 (1937) 151.
- [3] D.D. Koelling and G.O. Arbman, J. Phys. F 5, 2041 (1975).
- [4] J.M. Thijssen. Delft University of Technology, computationnel Physics, Cambridge University press (1999).
- [5] H.C.Hwang.and J. Henkel, Phys.Rev. B17 ,4100(1978).
- [6] L.F. Matheiss and D.R. Hamann, Phys.Rev. B33, 823 (1986).
- [7] D. Singh, Phys. Rev. B. 43, 6388(1991).
- [8] D. Sigh and H. Krakauer, Phys. Rev. B 43 (1991) 1441.
- [9] P. Blaha, K. Schwarz, R. Augustyn, Computer Code WIEN93, Technical University, (1993).
- [10] K. Schwarz, C. Ambrosch-Draxl, P. Blaha, Phys. Rev. B. 42,2051 (1990).
- [11] B. Winkler, P. Blaha, K. Schwarz, Am. Mineralogist.81, 545(1996).
- [12] B. Kohler, P. Ruggerone, S. Wilke, M. Scheffler, Phys. Rev. Lett.74 ,1387(1995).
- [13] X. G. Wang, W. Weiss, Sh. K. Shaikhutdinov, M. Ritter, M. Petersen, F. Wagner, R. Schlögl, M. Scheffler, Phys. Rev. Lett. 81,1038(1998).

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

الفصل الثالث : النتائج والمناقشة

1.111. مقدمة:

الهدف من العمل هو دراسة الخصائص التركيبية مثل (معامل الشبكة، معامل الانضغاطية، ومشتقاته ...) الخواص الإلكترونية مثل (بنية النطاق، كثافة الحالات) للمركبين Cr_2Se_2C و V_2Se_2C .

لإجراء هذه الدراسة، استخدمنا كود WIEN2K [1] بناءً على طريقة الموجات المستوية المعززة الخطية بإجمالي الإمكانات (FP-LAPW) في إطار الكثافة الوظيفية (DFT)، وقد تم تحديد إمكانية التبادل والارتباط في عدة تقديرات تقريبية وهي تقريب GGA و mBJ-GGA (تعديل Becke-Johnson) التقريبي [2-4].

2.III . البنية البلورية للمركبات V_2Se_2C و Cr_2Se_2C :

المركبات V_2Se_2C و Cr_2Se_2C تتبلور في بنية سداسية كثيفة التكديس مع تناظر $p-3m1$ (زمرة

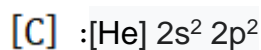
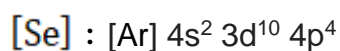
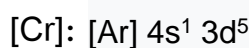
فراغية 164) كما هو موضح في الشكل (III. 1)، تحتل (الذرات V (Cr ، Se ، C) مواقع محددة

بوضوح ومحددة بالإحداثيات التالية:

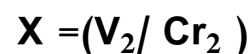
الذرات	X	Y	Z
Cr	0,33333	0,66666	0,03395
V	0,33333	0,66666	0,10951
Se	0,66666	0,33333	0,29006
	0,66666	0,33333	0,09545
C	0	0	0

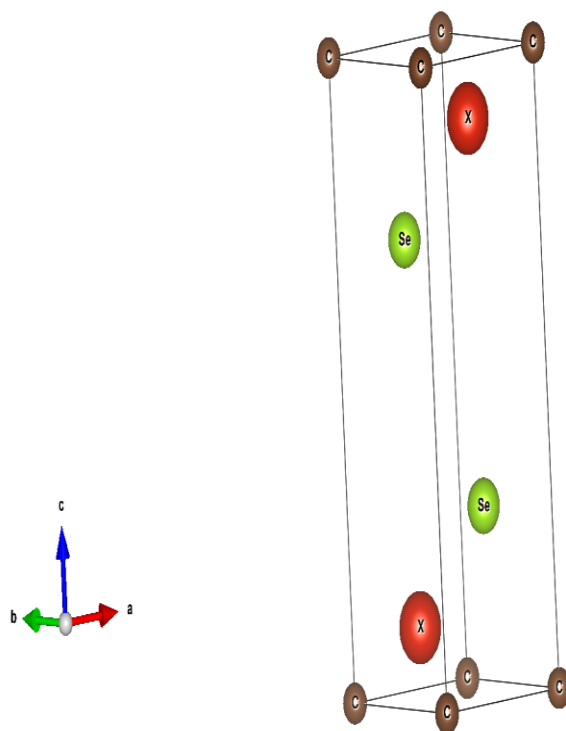
الجدول (III. 1): يوضح مواضع الذرات (V (Cr ، Se ، C)

التوزيع الإلكتروني لكل عنصر كيميائي هو:



تمثيل البنية البلورية لـ XSe_2C هو





الشكل (III. 1): البنية البلورية للمركبات V_2Se_2C , Cr_2Se_2C من أجل الأنماط

3.III تفاصيل الحساب:

في الجزء الأول من هذه الأطروحة، تم إجراء الحسابات باستخدام برنامج WIEN2K [1] لحساب البنية الإلكترونية، هذا الأخير هو إجراء في إطار DFT لطريقة الموجات المستوية المتزايدة خطياً والكمون الكامل (FP-LAPW) .

❖ تقريب كثافة الموضع LDA (LDA: local Density Approximation) تم تحديده بواسطة

Wang و Perdew [2].

❖ تقريب التدرج المعمم GGA (GGA : Generalized Gradient Approximation) تم

تحديده بواسطة Perdew, Burke et Ernzerhof [3].

❖ تقريب mbj (modified Becke–Johnson) [4]

في الحساب تكون اول خطوة هي:

▪ إختيار قيمة R_{MT} (نصف قطر الكرة MT) لذرات V, Se, C, Cr ويعتمد على شرطين أساسيان:

1- تجنب تداخل كرة (MT) .

2- يجب أن تكون أغلبية الإلكترونات القلبية داخل الكرة (MT)

▪ معامل RK_{max} يعطى بالعلاقة:

$$R \cdot K_{max} = R_{MT}^{min} * K_{max} \quad (1 - III)$$

▪ R_{MT}^{min} : أصغر قطر للكرة MT

▪ K_{max} : الشعاع الناظمي للموجة المستوية.

▪ K_{point} تعرف على أنها عدد النقاط K في منطقة بريليون الأولى.

في الجدول (2.III) تم إختيار أنصاف الأقطار كرة (MT) وإنتقاء إختباري للنقاط الخاصة $(R_{MT} * K_{max})$ ، (K_{point}) حسب تقريب GGA و LDA وذلك بإستخدام الحساب الذاتي SCF للمركبات V_2Se_2C ، $CrSe_2C$ ، تم إجراء أخذ عينات من منطقة بريليون بعناية باستخدام تقنية النقاط الخاصة ل Monkhorst و Pack [5,6].

$R_{MT}(C)$	$R_{MT}(Se)$	$R_{MT}(V)$	$R_{MT}(Cr)$	K_{point}	$R_{MT} * K_{max}$	المركبات
1.7	2.31	_	2.08	900	9.00	Cr_2Se_2C
1.75	2.34	2.14	_	900	9.00	V_2Se_2C

الجدول (2.III): قيم كل من R_{mt} , K_{point} , $R_{mt} * K_{max}$ للمركبات Y_2Se_2C (Y=V,Cr)

4.III . الخصائص البلورية للمركبات V_2Se_2C ، Cr_2Se_2C :

1.4.III . إيجاد ثوابت البنية:

لقد تم حساب طاقات الحالة الأساسية كدالة لحجم الخلية للمركبات V_2Se_2C ، Cr_2Se_2C

في التقريب GGA و LDA المبينة في الجدول (3.III).

لحساب ثابت الشبكة البلورية $a(A^\circ)$ استخدمنا معادلة الحالة لمرنقهان [7] تعطى بـ:

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B' + 1)} \left[V \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'} - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (2 - III)$$

V_0 : حجم الحالة الأساسية

E_0 : طاقة الحالة الأساسية المسؤولة عن الحجم V_0 .

β : معامل الانضغاطية ويعرف بالعلاقة التالية:

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (3 - III)$$

$$B' = \frac{\partial B}{\partial P} \quad (4 - III) \quad B' : \text{المشتقة الأولى لمعامل الإنضغاطية}$$

في حالة الإتزان نجد ثابت الشبكة يوافق القيمة الحدية الدنيا للطاقة.

النتائج المتحصل عليها لثابت الشبكة البلورية $a(A^\circ)$ ، معامل الانضغاطية B والمشتقة الأولى

لمعامل الإنضغاطية B' مسجلة في الجدول رقم (3.III)

القيم النظرية	LDA	GGA	الثوابت	المركبات
5.8979	5.8023	5.8479	a(A ⁰)	V₂Se₂C
18.1827	18.0016	18.1520	C (A ⁰)	
3.0829	3.1024	3.1040	C /a	
	163,7175	154,3391	B(GPa)	
	4,2445	4,2264	B'	
	-13573,911774	-13583,822675	Emin (Ry)	
	521,7739	534,0247	V ₀	
5.8881	5.7748	5.8184	a(A ⁰)	Cr₂Se₂C
52.8941	51.6811	52.1067	C (A ⁰)	
8.98322	8.9494	8.9555	C /a	
	174,5662	163,3961	B(GPa)	
	4,2884	4,2120	B'	
	-41938,868777	-41969,170384	Emin (Ry)	
	1498,0708	1532,4354	V ₀	

الجدول (3.III): قيم كل من ثابت الشبكة a(A⁰) و معامل الانضغاطية β و المشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية β' ، للمركبات **V₂Se₂C** ، **Cr₂Se₂C**

تم جمع جميع نتائج المعلمات الهيكلية للحالة الأرضية للمركبات **Cr₂Se₂C** ، **V₂Se₂C**

في الجدول (3.III)، مقارنة بالقيم التجريبية والنظرية الأخرى المتاحة، معامل الانضغاط B. المركبات

Cr₂Se₂C و **V₂Se₂C** باستخدام التقريبين GGA و LDA قمنا أيضًا بإدراج القيم النظرية في الجدول

عند توفرها لتسهيل المقارنة : الزيادة في معلمة شبكة التوازن عند استبدال Cr بـ V بغض النظر عن

التقريب المستخدم.

يتناقص معامل الانضغاط بطريقة ملحوظة عند استبدال ذرة تا ، بأي ملحوظة مهما كان التقريب المطبق .

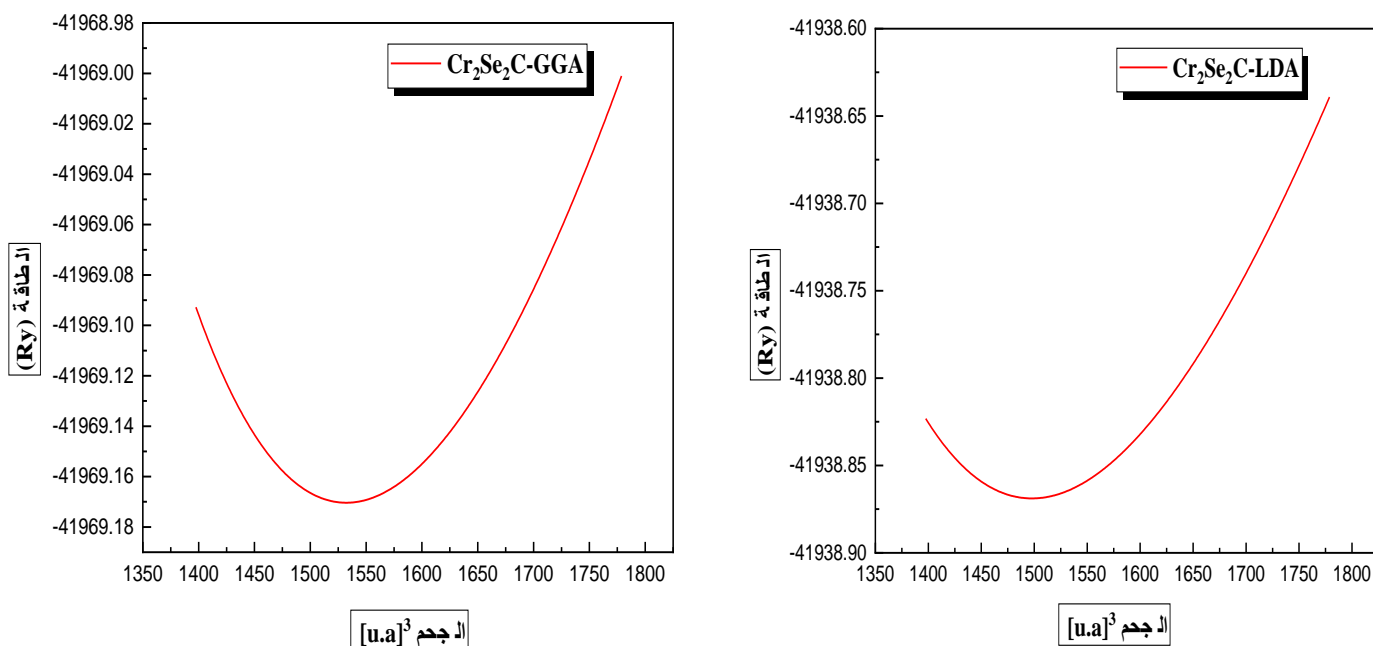
وكانت النتائج المتحصل عليها كالتالي :

■ بالنسبة للمركبات، $\text{Cr}_2\text{Se}_2\text{C}$ و $\text{V}_2\text{Se}_2\text{C}$ كانت نتائج الشبكة البلورية $a(\text{Å})$ و $C(\text{Å}^0)$ جيدة بالمقارنة مع القيم النظرية

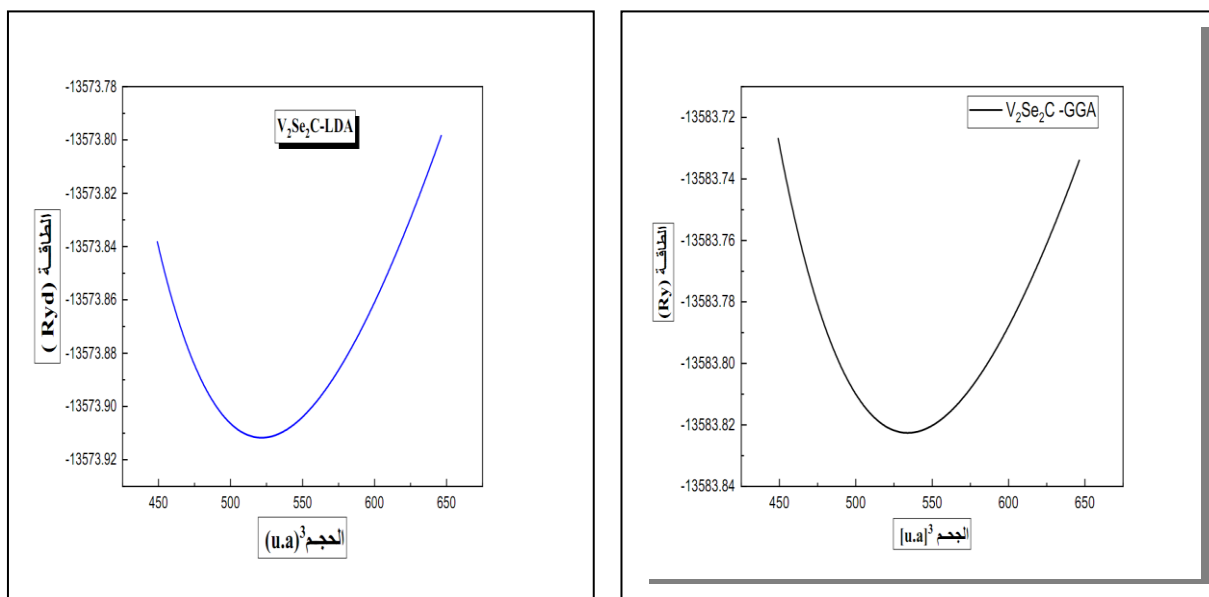
2.4.III . دراسة إستقرار المركبين $\text{Cr}_2\text{Se}_2\text{C}$ و $\text{V}_2\text{Se}_2\text{C}$:

1.2.4.II الإستقرار: في الأشكال أدناه، تمثل تغيرات الطاقة الكلية بدلالة لحجم للمركبين

$\text{Cr}_2\text{Se}_2\text{C}$ و $\text{V}_2\text{Se}_2\text{C}$ المحسوبة في التقريبين LDA وGGA



الشكل (2.III): تغير الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركب $\text{Cr}_2\text{Se}_2\text{C}$ بالاستعمال التقريبين GGA,LDA

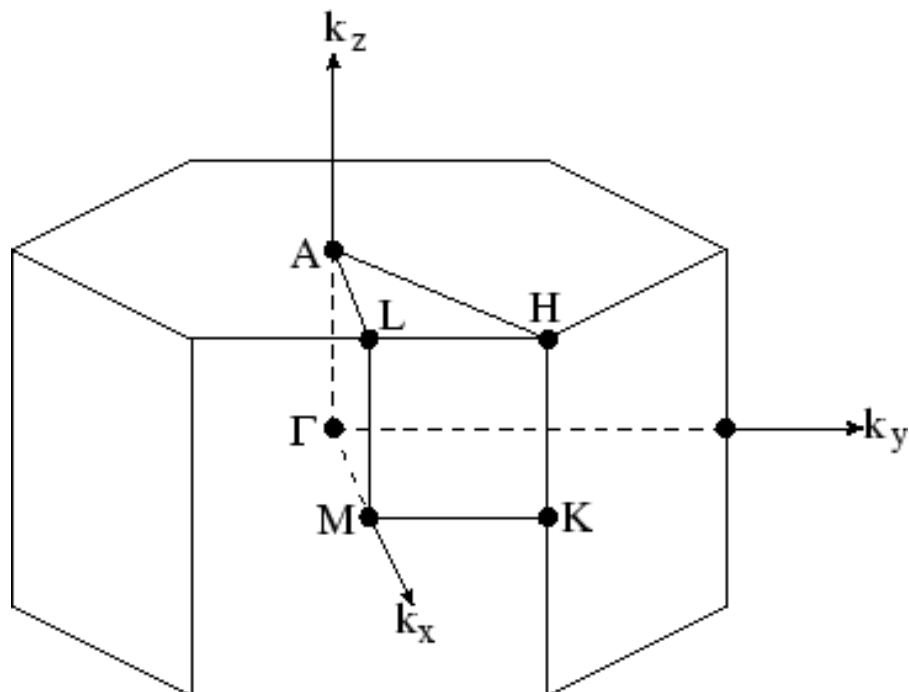


الشكل (3.iii): تغير الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركب V_2Se_2C باستعمال التقريبين GGA, LDA

يوضح تطور الطاقة الإجمالية كدالة لحجم المادتين بطريقتين لتقريب GGA و LDA ، الشكل (3.iii) ، بوضوح أنه باستخدام عملية GGA ، يبدو المركبان أكثر استقراراً من تقريب LDA نستنتج أن طريقة تقريب GGA هي الأنسب لهذا الحساب لأنها تعطينا رسماً بيانياً للطاقة أقل من ذلك المحسوب باستخدام طريقة LDA.

5.iii. الخصائص الإلكترونية:

أهمية الخصائص الإلكترونية في المادة، تسمح لنا بتحليل وفهم طبيعة الروابط التي تتشكل بين العناصر المختلفة للمادة، وتشمل هذه الخصائص (عصابات الطاقة، كثافة الشحنة وكثافة الحالة). هذه العصابة تمثل في المنطقة بريليون الأولى للبنية سداسية كثيفة التكديس ($p-3m1$) بالشبكة المعكوسة وفق خطوط واصله بين النقاط عالية التناظر موضحة في الشكل (4.iii):



الشكل (4.III): يمثل المنطقة بريليون الأولى (hcp)

1.5.III. عصابة الطاقة:

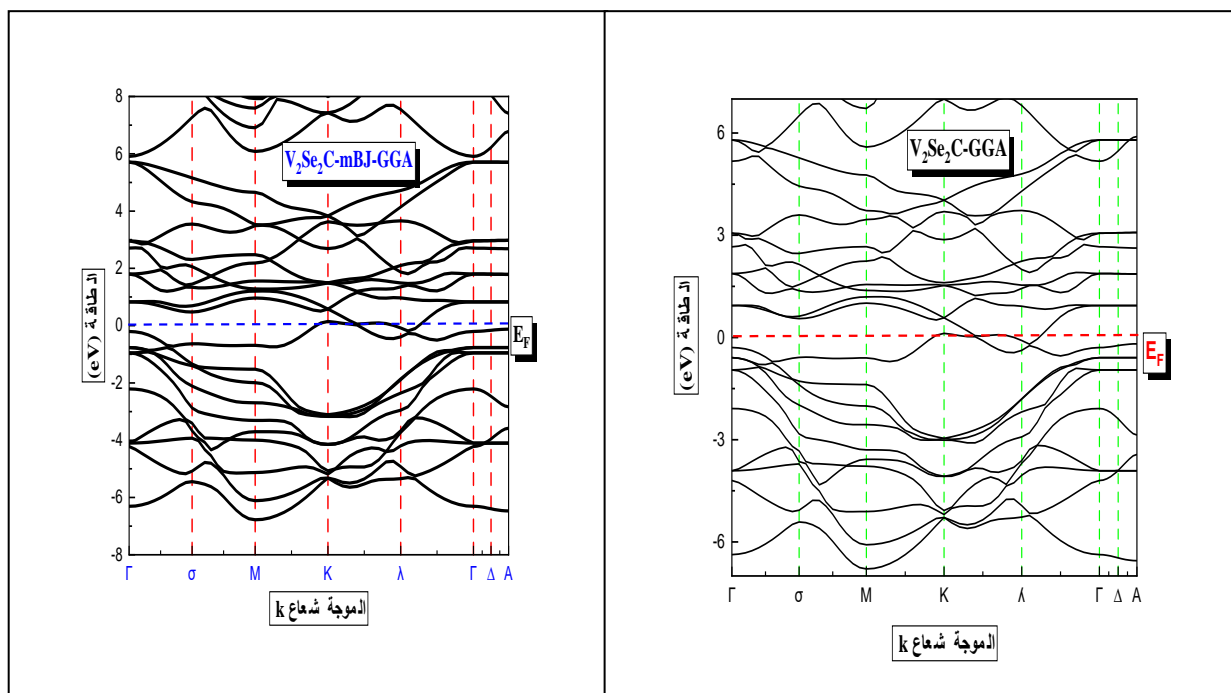
نقوم بدراسة تغيرات الطاقة للإلكترون بدلالة الشعاع الموجي K في الفضاء المعكوس، لإيجاد المانع الطاقى الذي يمثل الفرق بين القيمة الحدية العظمى لعصابة التكافؤ والقيمة الحدية الصغرى لعصابة النقل في نفس النقطة أو نقطتين مختلفتين.

2.1.5.III. المركبات V_2Se_2C و Cr_2Se_2C :

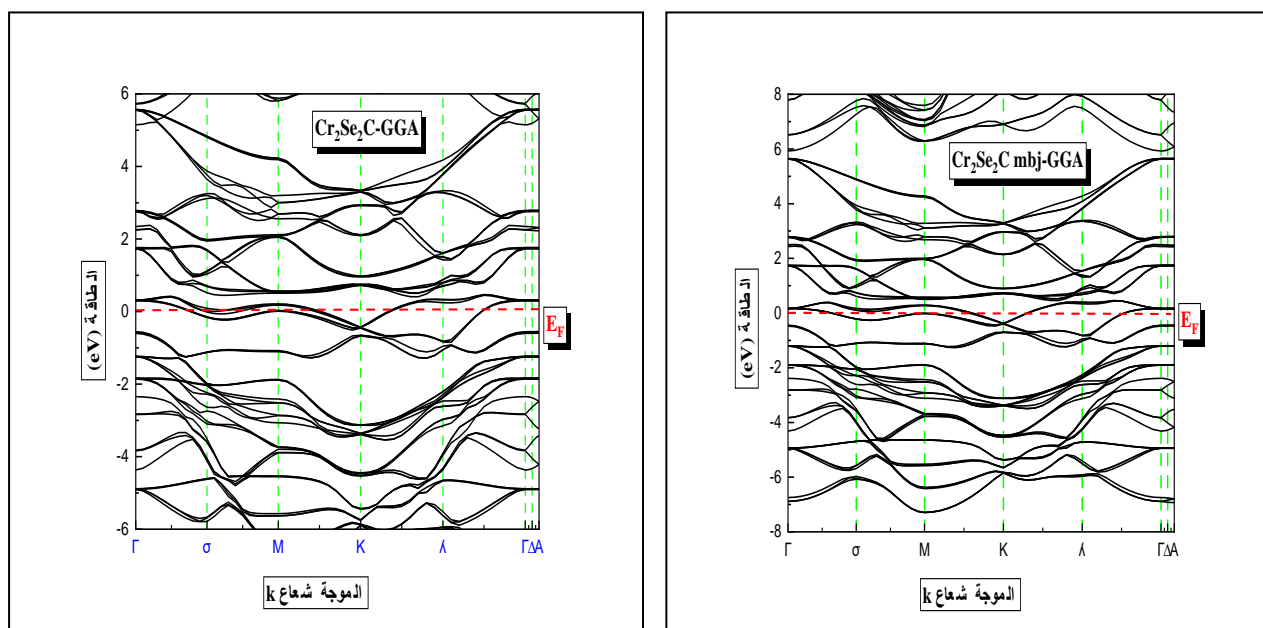
تحصلنا على عصابة الطاقة وفق خطوط عالية التناظر في منطقة بريليون للمركبات V_2Se_2C و Cr_2Se_2C وذلك في التقريبات GGA و mBJ-LDA كما في الاشكال (5.III).

والشكل (6.III)

تم حساب بنية نطاق الطاقة للمادتين V_2Se_2C و Cr_2Se_2C و يتم تمثيل اتجاه التماثل العالي لمنطقة Brillouin المرتبطة الأولى، مع معلمات الشبكة التي تم الحصول عليها بواسطة تقريب GGA ، في الأشكال (5.III) و (6.III).



الشكل (5.III): عصابة الطاقة للمركب V_2Se_2C المحسوبة في التقريب mBJ-



الشكل (6.III): عصابة الطاقة للمركب Cr_2Se_2C المحسوبة في التقريب mBJ-GGA, GGA

حسب التمثيل البياني لعصابات الطاقة المبينة في الأشكال (5.III)، (6.III) نجد النتائج التالية:

وجدنا أن المركبين V_2Se_2C و Cr_2Se_2C لديهما خاصية معدنية مهما كان التقريب المستعمل

GGA و mBJ-GGA حيث قيمة المانع الطاقى الموجودة في المركبين V_2Se_2C و Cr_2Se_2C معدومة

6.III كثافة الحالات الإلكترونية

كثافة الحالات (DOS) هي كمية مادية مهمة لفهم الخصائص الفيزيائية للمادة، ويتم تحديد معظم

خصائص النقل على أساس معرفة كثافة الحالات. كما جعل من الممكن معرفة طبيعة الروابط الكيميائية في مادة

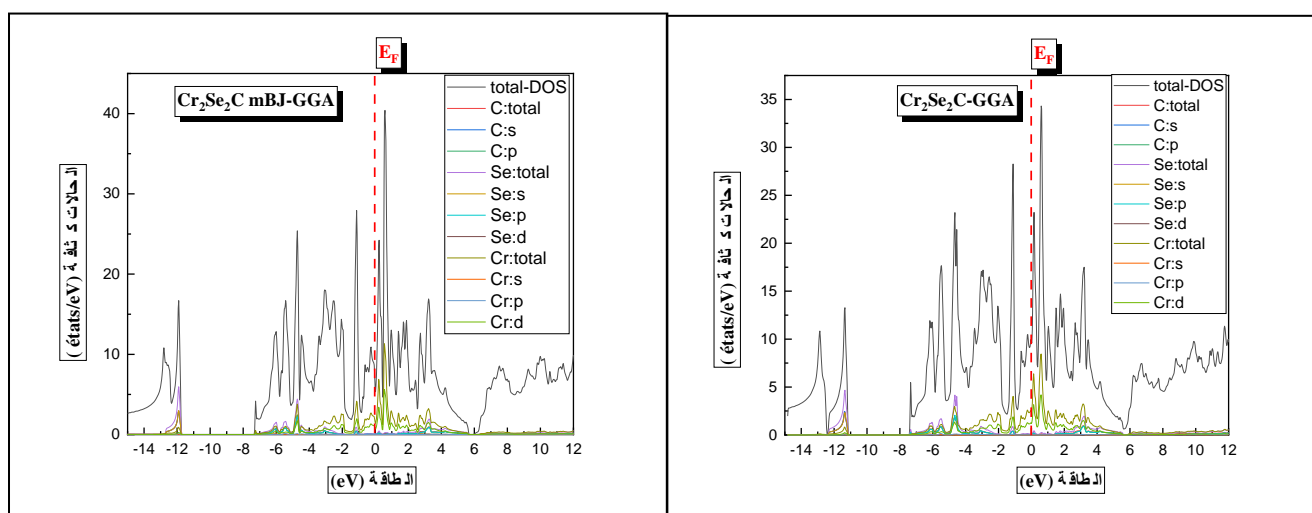
ما (عن طريق حساب معدلات احتلال كل حالة ذرية) وبالتالي، نقل الشحنة بين الذرات.

في فيزياء الحالة الصلبة، تحدد الكثافة الإلكترونية للحالات عدد الحالات الإلكترونية التي تمتلك طاقة

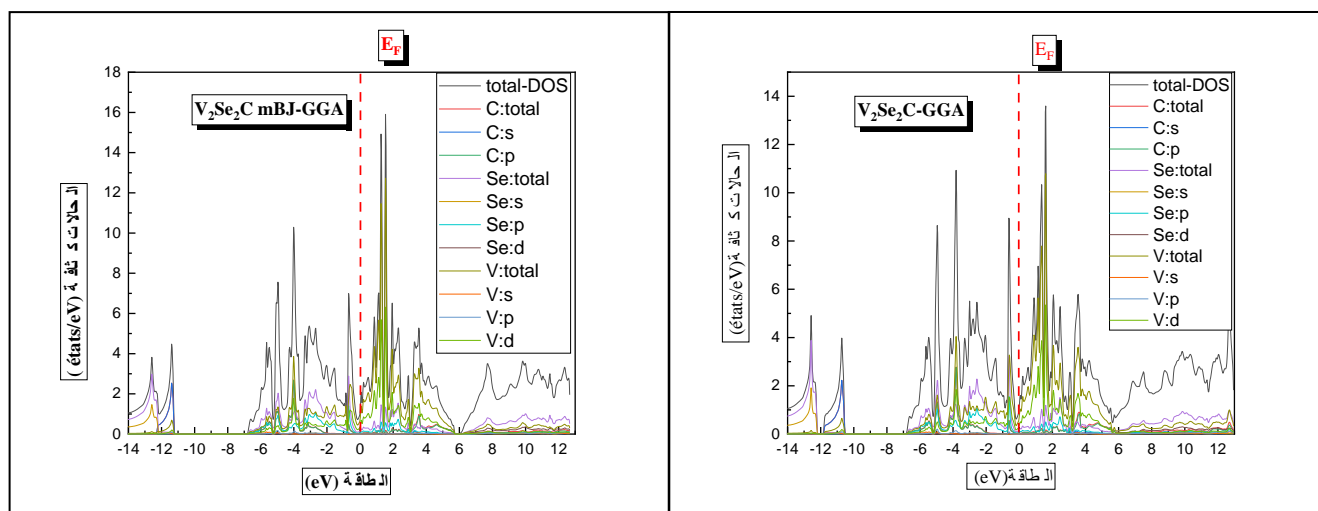
معينة في المادة المدروسة.

للحصول على فكرة عامة عن أصل البنية الإلكترونية للطاقات، قمنا بحساب الكثافة الكلية والجزئية

للحالات (DOS) للمركبين V_2Se_2C و Cr_2Se_2C باستخدام تقريب GGA و mBJ-GGA.



الشكل (III.7): كثافة الحالة للمركب Cr_2Se_2C في التقريب GGA , mBJ-GGA



الشكل (III.8): كثافة الحالة للمركب V_2Se_2C في التقريب GGA , mBJ-GGA

من اجل معرفة أصل بنية عصابات الطاقة الالكترونية، قمنا بحساب كثافة الحالات الكلية والجزئية للمركبين

V_2Se_2C و Cr_2Se_2C حيث استخدمنا لحسابها تقريب mBJ-GGA , GGA ،

حسب التمثيل البياني لكثافة الحالات الكلية والجزئية للمركبين المبين في الاشكال (III-7) و (III.8)

حيث يتميز المركب Cr_2Se_2C بمنطقتين في عصابة التكافؤ ومنطقة في عصابة النقل

▪ نجد النتائج التالية بالنسبة للمركب Cr_2Se_2C بتقريب GGA.

المنطقة الأولى في عصابة التكافؤ الواقعة بين (0eV فولت و -7.31eV) نلاحظ مساهمة قوية للمدار

P لذرة Se والمدار S لذرة Cr ومساهمة ضعيفة للمدار P لذرة C

المنطقة الثانية في عصابة التكافؤ الواقعة بين (-11eV فولت و -12.43eV) وجود مساهمة قوية

للمدار S لذرة C وللمدار S لذرة Se ومساهمة ضعيفة للمدار d لذرة Cr

المنطقة الثالثة في عصابة النقل الواقعة بين (0eV فولت و 6eV) نلاحظ مساهمة قوية للمدار d لذرة

Cr وللمدار P لذرة Se ومساهمة ضعيفة للمدار S لذرة C

■ وتكون النتائج أيضا في تقريب mBJ-GGA

المنطقة الأولى في عصابة التكافؤ الواقعة بين (0eV فولت و -7.31eV) نلاحظ مساهمة قوية للمدار

P لذرة Se والمدار d لذرة Cr ومساهمة ضعيفة للمدار S لذرة C

المنطقة الثانية في عصابة التكافؤ الواقعة بين (-11eV فولت و -12.43eV) وجود مساهمة قوية

للمدار S لذرة Se وللمدار d لذرة Cr ومساهمة ضعيفة للمدار S لذرة C

المنطقة الثالثة في عصابة النقل الواقعة بين (0eV فولت و 6eV) نلاحظ مساهمة قوية للمدار d لذرة

Cr وللمدار P لذرة Se ومساهمة ضعيفة للمدار p لذرة C

■ وحيث يتميز المركب V_2Se_2C بثلاث مناطق في عصابة التكافؤ ومنطقة في عصابة النقل

ونجد نتائج التالية بتقريب GGA

● المنطقة الأولى لعصابة التكافؤ بين (0eV و -6.8eV) نلاحظ مساهمة قوية للمدار P لذرة C وللمدار

P لذرة Se ومساهمة ضعيفة للمدار S لذرة V

● المنطقة الثانية في عصابة التكافؤ بين (-10eV و -11.76eV) نلاحظ مساهمة قوية للمدار S لذرة C

وللمدار d لذرة V ومساهمة ضعيفة للمدار P لذرة Se

● المنطقة الثالثة في عصابة التكافؤ بين (-12eV و -14eV) نلاحظ وجود مساهمة قوية للمدار S لذرة

Se وللمدار d لذرة V ومساهمة ضعيفة للمدار P لذرة C

- المنطقة الرابعة في عصابة النقل بين (0eV و 12eV) نلاحظ مساهمة قوية للمدار d لذرة V وللمدار P لذرة Se ومساهمة ضعيفة للمدار P لذرة C وكانت النتائج أيضا بتقريب mBJ-GGA
- المنطقة الأولى في عصابة التكافؤ بين (0eV و -6eV) مساهمة قوية للمدار d لذرة V وللمدار P لذرة Se ومساهمة ضعيفة للمدار P لذرة C
- المنطقة الثانية في عصابة التكافؤ بين (-11eV و -12eV) نلاحظ مساهمة قوية للمدار S لذرة C وللمدار d لذرة V ومساهمة ضعيفة للمدار S لذرة Se
- المنطقة الثالثة في عصابة التكافؤ بين (-12eV و -14eV) نلاحظ مساهمة قوية للمدار S لذرة Se وللمدار d لذرة V ومساهمة ضعيفة S لذرة C
- المنطقة الرابعة لعصابة النقل بين (0eV و 12eV) نلاحظ مساهمة قوية للمدار p لذرة C وللمدار P لذرة Se ومساهمة ضعيفة P لذرة V

7.iii . الخواص البصرية:

في هذا الجزء، سنرى أن معرفتنا بسلوك الإلكترونات تذهب إلى أبعد من ذلك لتشرح لنا انعكاس الضوء بواسطة بعض المواد الصلبة، بينما يمتصه البعض والبعض الآخر شفاف. كما يقدم لنا تفسير بعض المواد الصلبة للقدرة في ظل ظروف معينة على إصدار الضوء. [8]

من الواضح أن العديد من المناطق التي يتفاعل فيها الضوء مع المادة ذات أهمية عملية. أثبتت دراسة الخصائص البصرية للمواد الصلبة (الامتصاص، الانعكاس، النقل ...) أنها أداة قوية لفهم التركيب الإلكتروني والذري لهذه المواد. [9]

1.7.111 تنكير نظري

1.1.7.111 تفاعل المادة الإشعاعية

تفاعلات المادة الإشعاعية وبشكل أكثر تحديداً عندما يكون هناك تبادل للطاقة، كما هو الحال في المكونات الإلكترونية الضوئية، يكون تمثيل الجسيمات للإشعاع أكثر ملاءمة. اقترح أينشتاين أن طاقة الإشعاع لم تنتشر في جميع أنحاء الفضاء ولكنها تتركز في مناطق معينة تنتشر مثل الجسيمات التي أطلق عليها الفوتونات. تعطى طاقة الفوتون بواسطة [10]:

$$E = hv = \hbar\omega \quad (5 - III)$$

2.1.7.111 انعكاس الموجات المستوية:

إذا انتشرت موجة مستوية بين وسيطين لهما ثابتا عازلة مختلفة، فسيتم تقسيمها إلى اثنتين ، موجة منعكسة وموجة منكسرة. يُعطى معامل الانكسار المعقد N من خلال:

$$N(\omega) = n(\omega) + i k(\omega) \quad (6 - III)$$

$n(\omega)$: كونها معامل الانكسار الحقيقي.

$k(\omega)$: معامل الانطفاء.

بالنسبة للوقوع الطبيعي للإشعاع على سطح مادة صلبة، يتم كتابة معامل الانعكاس

$$R = \left| \frac{N-1}{N+1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (7 - III)$$

بالنسبة إلى $k = 0$ ، يكون n حقيقياً ويصبح معامل الانعكاس:

$$R = \left| \frac{N-1}{N+1} \right|^2 = \frac{(n-1)^2}{(n+1)^2} \quad (8-III)$$

يوفر قياس انعكاس الضوء المعلومات الأكثر اكتمالا عن الأنظمة الإلكترونية [11].

2.7. III خصائص دالة العزل:

يمكن وصف استجابة الإلكترون لمادة صلبة بشكل مجهري، من خلال ثابت العزل

الكهربائي $\varepsilon(\vec{k}, \omega)$ المعقد، والذي يربط متجه المجال الكهرومغناطيسي \vec{E} بالحث الكهربائي في المادة

الصلبة \vec{D} . هذه الوظيفة لها تأثير مهم على الخصائص الفيزيائية للمواد الصلبة.

تسمى العلاقات التي تربط الجزء الحقيقي والخيالي من ثابت العزل الكهربائي بعلاقات كرامر-كرونبي.

يتم الحصول على ثابت العزل العقدي بواسطة [12-13]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i \varepsilon_2(\omega) \quad (9 - III)$$

يربط متجه المجال الكهربائي \vec{D} بالإزاحة في المادة الصلبة \vec{E} بواسطة العلاقة.

$$\vec{D}(\vec{k}, \omega) = \varepsilon(\omega) \vec{E}(\vec{k}, \omega) \quad (10 - III)$$

هذا صحيح فقط للمركبات المتماثلة المناحي، هذا هو حال المواد التي تمت دراستها في هذا

العمل لأنها تتبلور في نظام سداسي.

يعكس الجزء التخيلي ε_2 امتصاص المادة بينما يرتبط الجزء الحقيقي ε_1

الجزء التخيلي ε_2 للتردد ω يتناسب مع مجموع كل الانتقالات بين الحالات المشغولة والحالات

الفارغة المفصولة في الطاقة بـ $\hbar\omega$ [14-15]:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{\Omega e^2}{2\pi\hbar m^2 \omega^2} \int d^3k \sum_{nn'} |\langle kn|p|kn' \rangle|^2 f(kn)(1 - f(kn')) \delta(E_{kn'} - E_{kn} - \hbar\omega) \quad (11-III)$$

حيث تمثل $\langle i|M|j \rangle$ مكونات مصفوفة العزم ثنائي القطب، أو j هما حالتان: الأولية والنهائية على

التوالي، f_i هي دالة توزيع فيرمي للحالة i^{me} و E_i هي طاقة إلكترون i^{me} . الجداء

هو عنصر المصفوفة الذي يمثل احتمال الانتقال بين حالات i $|\langle i|M|j \rangle|^2 f_i(1 - f_i) = P_{vc}$

لنطاق التكافؤ وحالات j لنطاق التوصيل. يتم تمثيل الحفاظ على الطاقة أثناء التحولات من خلال وظيفة

$$\delta(E_f - E_i - \hbar\omega)$$

في الواقع، يتم إعطاء الأجزاء الحقيقية والخيالية لدالة العزل الكهربائي من خلال علاقة كرامرز كروني

[16، 17]:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (12 - III)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = -\frac{2\omega}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (13 - III)$$

حيث ω هو التردد و P الجزء الرئيسي من تكامل كوشي، المحدد بواسطة

$$P = \lim_{a \rightarrow 0} \int_{-\infty}^{\omega-a} \frac{\alpha(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' + \int_{\omega+a}^{+\infty} \frac{\alpha(\omega')}{\omega' - \omega} d\omega' \quad (14III)$$

في هذه المعادلات، يتم إهمال التشتت في الفضاء (يتغير مع k) لأنه بالنسبة لمعظم الظواهر

البصرية، يكون الطول الموجي للضوء كبيراً مقارنة بأبعاد النظام. هذه النتائج صالحة أيضاً فقط في حالة

عدم وجود مجال مغناطيسي.

في حالة وجود وسط متماثل المناحي أو بلورة مكعبة ε تنخفض إلى عدد قياسي، يمكن بعد ذلك وصف

استجابة النظام لموجة مستوية كهرومغناطيسية باستخدام قرينة انكسار عدد عقدي

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$$

ترتبط هاتان الكميتان بالعلاقة: $\varepsilon = N^2$ مع:

$$\varepsilon_1(\omega) = n^2 - k^2 \quad (15 - III)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = 2nk \quad (16 - III)$$

الكميات $n(\omega)$ و $k(\omega)$ (تسمى معامل الانكسار ومعامل الانطفاء) على التوالي. ويتم تعريفهما

بالعلاقات التالية [18، 19]:

$$n(\omega) = \left\{ \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (17III)$$

$$k(\omega) = \left\{ \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} - \frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (18 - III)$$

معامل الامتصاص $\alpha(\omega)$ الذي تم الحصول عليه مباشرة من العلاقة [20، 21]:

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

(19 - III)

يتم استنتاج طيف الانعكاسية $R(\omega)$ ، للوقوع الطبيعي على سطح البلورة، من العلاقة [22]

$$R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega) - 1}}{\sqrt{\varepsilon(\omega) + 1}} \right|^2 \quad (20 - III)$$

3.7.III تحديد دالة العزل بواسطة برنامج Wien2k

لتمثيل الخصائص البصرية بشكل صحيح، من الضروري استخدام أفضل عينات ممكنة من منطقة بريليون لهذا الغرض، بعد حساب البنية الإلكترونية عن طريق الحساب الذاتي (scf) يتم حساب قيم الذاتية E_i والمتجهات الذاتية المقابلة $|\varphi_{ik}\rangle$ لعدد كبير جدًا من النقاط k .

سنقوم الآن بتفصيل الطريقة المستخدمة في Wien2k لحساب دالة العزل بمساعدة الشكل

(III.8).

يحسب البرنامج "optic" لكل نقطة k ولكل مجموعة من النطاق المشغول / النطاق الفارغ،

$$\langle \varphi_{jk} | e.p | \varphi_{ik} \rangle$$

يتم حساب المكونات $\varepsilon_2(\omega)$ والتكامل في منطقة بريليون بواسطة برنامج "joint"، من أجل

طاقة انتقالية بين 0eV و 45eV. نلاحظ أنه من الممكن اختيار النطاقات التي نحسب لها التحولات الممكنة. بعد تحديد الطابع المداري لكل نطاق، يكون كذلك ممكن لفصل المكونات المختلفة من الطيف

$$\varepsilon_2(\omega). \text{ يكون هذا صالحًا فقط إذا كانت خصائص النطاقات مفصولة جيدًا.}$$

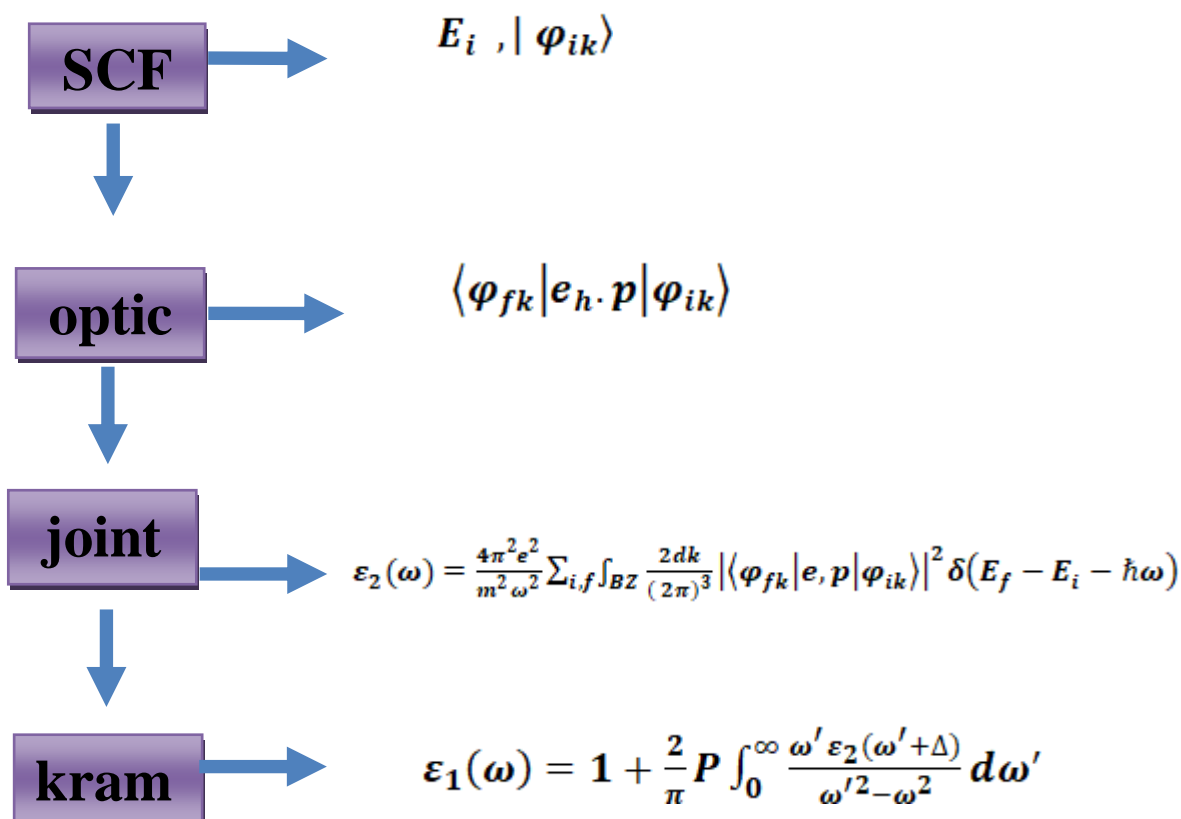
يتم تطبيق معادلة كرامر-كرونبي لحساب مكونات $\varepsilon_1(\omega)$ من برنامج "kram". في هذا

المستوى نعطي قيمة "عامل المقص" Δc . يتم تحديد هذه القيمة بالفرق بين الفجوة البصرية المقاسة

والفجوة الضوئية المحسوبة. من الممكن أيضًا إضافة تكبير لورانتز، والذي يفسر التوسيع التجريبي

باستخدام برنامج Wien2k. تم تأطير إجراءات البرنامج المختلفة وتظهر الصيغة المستخدمة على

اليمين.



الشكل (9.III): رسم تخطيطي لمراحل مختلفة لحساب دالة العزل العقدية

4.7.III النتائج والمناقشات:

يتم تحديد الخصائص البصرية للبلورات بشكل أساسي من خلال دالة العزل الكهربائي المعقدة

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (21-III)$$

والتي تميز الاستجابة الخطية للمادة للإشعاع الكهرومغناطيسي. يمثل الجزء التخيلي $\epsilon_2(\omega)$ من وظيفة العزل الامتصاص البصري في البلورة. تُحسب مساهمة النطاق البيني في الجزء التخيلي $\epsilon(\omega)$ من عن طريق جمع التحولات من الحالات المحتلة إلى غير المشغولة عبر منطقة Brillouin ، ويمكن استخلاص الجزء الحقيقي $\epsilon_1(\omega)$ من وظيفة العزل الكهربائي من الجزء التخيلي $\epsilon_2(\omega)$

باستخدام علاقات Kramers -Kronig.

لوصف سلوك مركبات V_2Se_2C و Cr_2Se_2C المعرضة لتأثير الإثارة الخارجية (الضوء)، قمنا بحساب دالة العزل الكهربائي $\epsilon(\omega)$. لوصف كل هذه الخصائص البصرية، يكفي حساب الجزء التخيلي $\epsilon_2(\omega)$ لدالة العزل الكهربائي باستخدام ثابت الشبكة المحسنة، تم اجراء حسابات باستخدام تقريب GGA في نطاق الطاقة من 0 الى 45 إلكترون فولت.

5.7.iii الجزء التخيلي لوظيفة العزل الكهربائي

يوضح الشكل (10.iii) تغير الجزء التخيلي من وظيفة العزل $\epsilon_2(\omega)$ كدالة للطاقة. من هذا

المنحنى، الذي يعكس امتصاص المادة، يمكننا الحصول على انتقالات interband مختلفة.

يؤدي التناظر الرباعي الزوايا إلى ظهور عنصرين من وظائف العزل الكهربائي $\epsilon_2^{xx}(\omega)$ و $\epsilon_2^{zz}(\omega)$

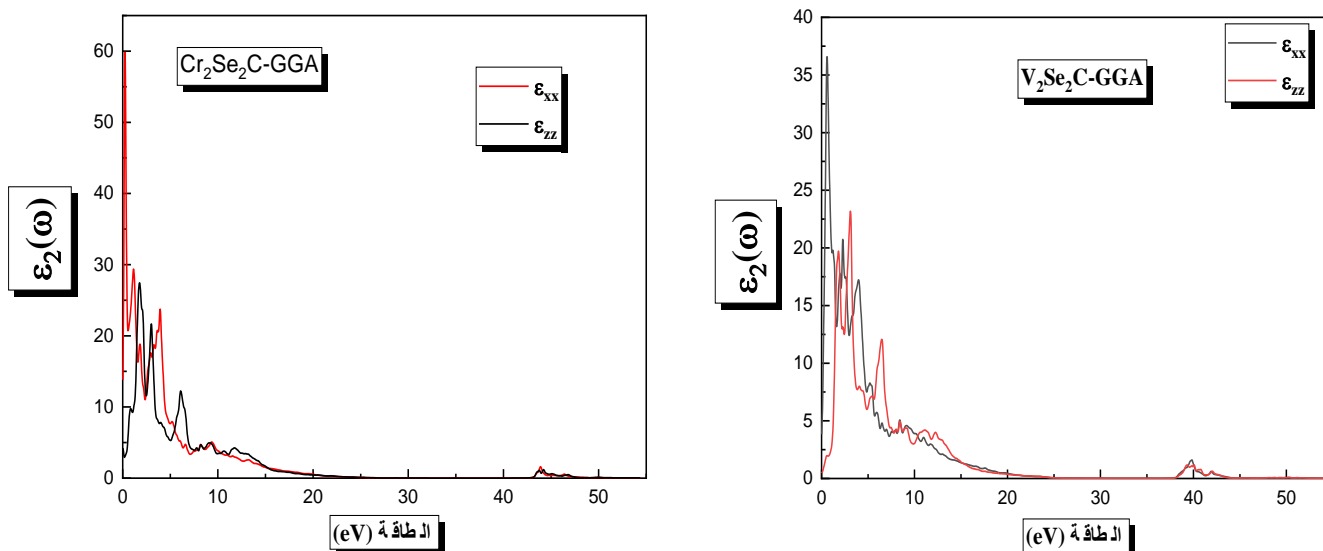
يوضح الشكل (10.iii) تغير الجزء التخيلي $\epsilon_2(\omega)$ من وظيفة العزل كدالة للطاقة للمركبين V_2Se_2C

و Cr_2Se_2C .

يقع الحد الأقصى للامتصاص للمركبين عند 0.61226 eV و 0.2313 eV لـ V_2Se_2C و

Cr_2Se_2C على التوالي. لوحظ تباين طفيف لـ $\epsilon_2(\omega)$ بين مكونات المركبين. تحدث الذروة الرئيسية

عند 0.61226 eV (0.2313 eV)، على طول المحور X، لـ V_2Se_2C و Cr_2Se_2C على التوالي.

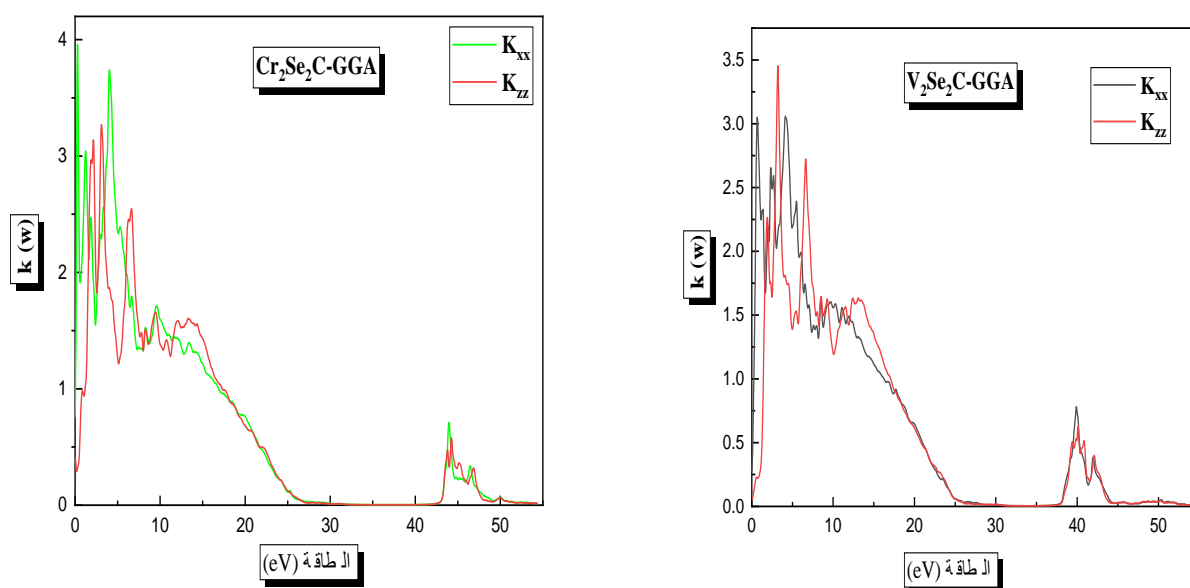


الشكل (10.iii): تغيرات الجزء التخيلي $\epsilon_2(\omega)$ بدلالة الطاقة للمركبين V_2Se_2C و Cr_2Se_2C

باستعمال تقريب GGA

6.7.iii معامل الانطفاء

يظهر تطور معامل الانطفاء كدالة لطاقة المركبات المدروسة في الشكل (11.iii) الأطياف متشابهة مع اختلافات صغيرة في التفاصيل. القيمة القصوى لمعامل الانطفاء الملحوظ على الأطياف عند الطاقة 0,50341 eV على طول المحور x وعند الطاقة 3,19734 eV على طول المحور z لمركب V_2Se_2C ، وعند الطاقة 0,2313 eV على طول المحور x وعند الطاقة 3,1157 eV على طول المحور z لمركب Cr_2Se_2C ، و الطاقة التي يصل فيها معامل الانطفاء إلى قيمته القصوى هي تلك التي يكون فيها الجزء الحقيقي من دالة العزل معدوم.



الشكل (11.iii): تغيرات معاملات الانطفاء بدلالة الطاقة للمركبين Cr_2Se_2C و V_2Se_2C بتقريب GGA

7.7.iii الجزء الحقيقي من دالة العزل ومعامل الانكسار:

يتم الحصول على الجزء الحقيقي من دالة العزل الكهربائي من الجزء التخيلي $\epsilon_2(\omega)$ عن طريق تحويلات كرامرز - كرونيج [23] كما هو موضح في الشكل (12.iii) تم حساب ثوابت العزل الكهربائي الثابت $\epsilon_1(\omega)$ من حد التردد المعدوم وتم سردها في الجدول (4.iii) ونلاحظ أن هذه الأطياف البصرية الممثلة في هذا الشكل متشابهة مع اختلافات صغيرة (الموضع وارتفاع القمم). يوضح الشكل (12.iii) النتائج المحسوبة للجزء الحقيقي (المشتت) $\epsilon_1(\omega)$ من دالة العزل للمركبين V_2Se_2C و Cr_2Se_2C .

■ انطلاقاً من قيم $\epsilon_1(0)$ يحدث لجزء الحقيقي تناقص مع تزايد في طاقة الفوتونات الى أن ينعدم 3.9048eV وبعد مرور بقيم سالبة، وينعدم من جديد الجزء المشتت عندما تكون الطاقة تساوي 25.2929 eV بالنسبة للمركب Cr_2Se_2C لتقريب GGA وبانسبة للمركب V_2Se_2C ينعدم م عند قيمة الطاقة 3.7415 eV

وبعد مرور بقيم سالبة، وينعدم من جديد الجزء المشتت عندما تكون الطاقة تساوي 22.6262 eV وتشير الذروة الرئيسية الى بنية متذبذبة حول الصفر ثم يصبح الطيف سلبياً، يليه تقدم بطيء نحو الصفر.

■ مرور الاطياف بنقاط الصفر يعني عدم وجود انتشار ولاحظنا انه بالنسبة لهذا للمركب تختفي دالة العزل $\epsilon_1(\omega)$ حيث يكون التشتت عند قيمة هذه الطاقة معدوم وبالتالي يكون الامتصاص في القيمة العظمة.

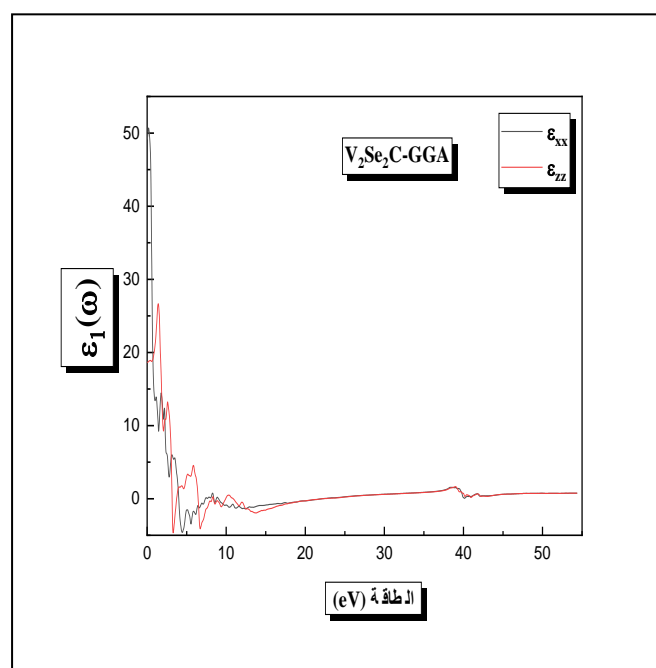
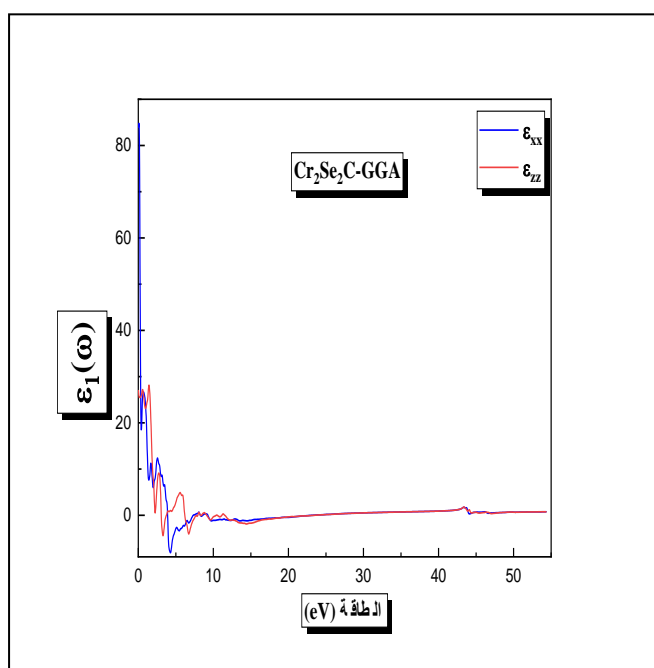
■ من الشكل (12.iii) يمكن للمرء ان يرى تغير طفيفاً في الجزء الحقيقي $\epsilon_1(\omega)$ من دالة العزل للمركبين بالقرب من القمة الرئيسية

باستخدام الجزء الحقيقي والتخيلي الذي تم الحصول عليه من دالة العزل المعتمدة على التردد، يمكننا تقدير الخصائص البصرية الأخرى مثل معامل الامتصاص $I(\omega)$ وأطياف الانعكاسية $R(\omega)$.

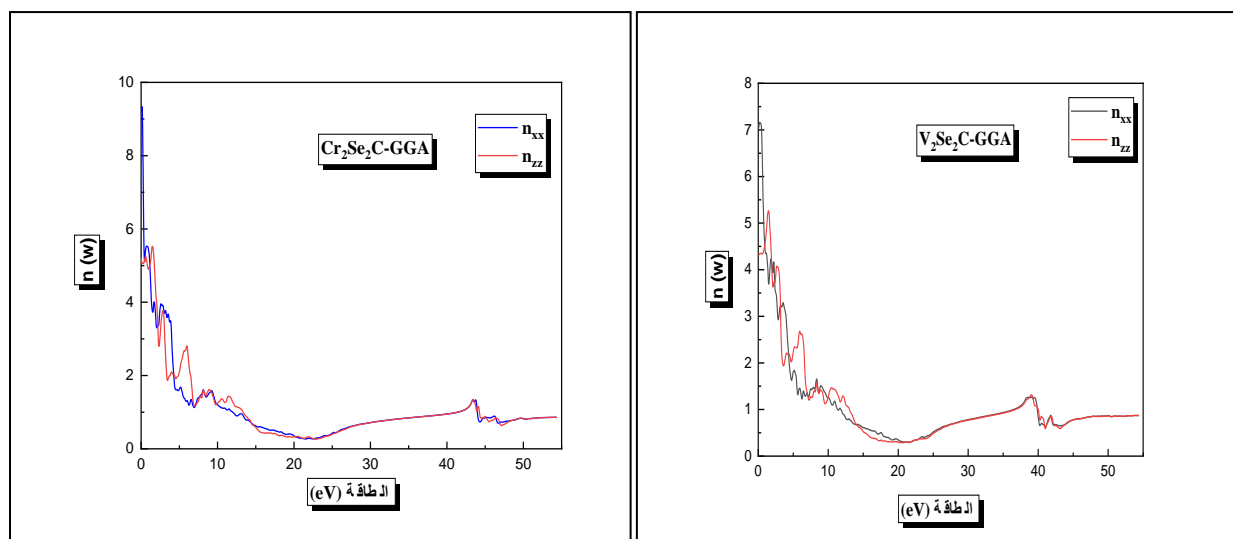
Les composes	$\epsilon_1(0)$		$n(0)$	
	ϵ_{xx}	ϵ_{zz}	n_{xx}	n_{zz}
V ₂ Se ₂ C	49.10	18.61	7.01	4.31
Cr ₂ Se ₂ C	83.88	27.10	9.18	5.21

الجدول (4.111): يمثل كل من قيم $n(0)$ و $\epsilon_1(0)$ المحسوبة للمركبين V₂Se₂C و Cr₂Se₂C باستعمال التقريبات GGA

وتم حساب معامل الانكسار الذي يصف سلوك الموجة الكهرو مغناطسية في الوسط، حيث يتم عرض الاطياف في الشكل (13.111) حيث يمكن ملاحظة ان معامل الانكسار يتبع بشكل عام شكل الجزء الحقيقي الذي ينتمي اليه والعلاقة بينهما هي: $n(0) = \sqrt{\epsilon_1(0)}$ ويتم تلخيص معامل الانكسار $n(0)$ و $\epsilon_1(0)$ في نفس الجدول وعلى حد علمنا لا يوجد قيم تجريبية متاحة للمقارنة.



الشكل (12.111): تغير الجزء الحقيقي $\epsilon_1(\omega)$ بدلالة الطاقة للمركبين V₂Se₂C و Cr₂Se₂C باستعمال تقريب GGA



الشكل (13.iii): تغير معامل الانكسار بدلالة الطاقة للمركبين V_2Se_2C و Cr_2Se_2C باستعمال التقريبات GGA

8.7.iii طيف الانعكاسية:

وفقا الشكل (14.iii) نلاحظ انه عند طاقات منخفضة يكون لهذا المركب انعكاسية كبيرة تبدأ عند 59.31% بالنسبة للمركب V_2Se_2C بالتقريب GGA وللركب Cr_2Se_2C 65.92% بالنسبة لتقريب GGA، ثم يحدث نقصان في الانعكاس عند الطاقات المتوسطة والعالية. ويحدث اقصى انعكاس عند الطاقة 0.5034eV للمركب V_2Se_2C بالنسبة لتقريب GGA وللركب Cr_2Se_2C عند قيمة الطاقة 0.0952 eV

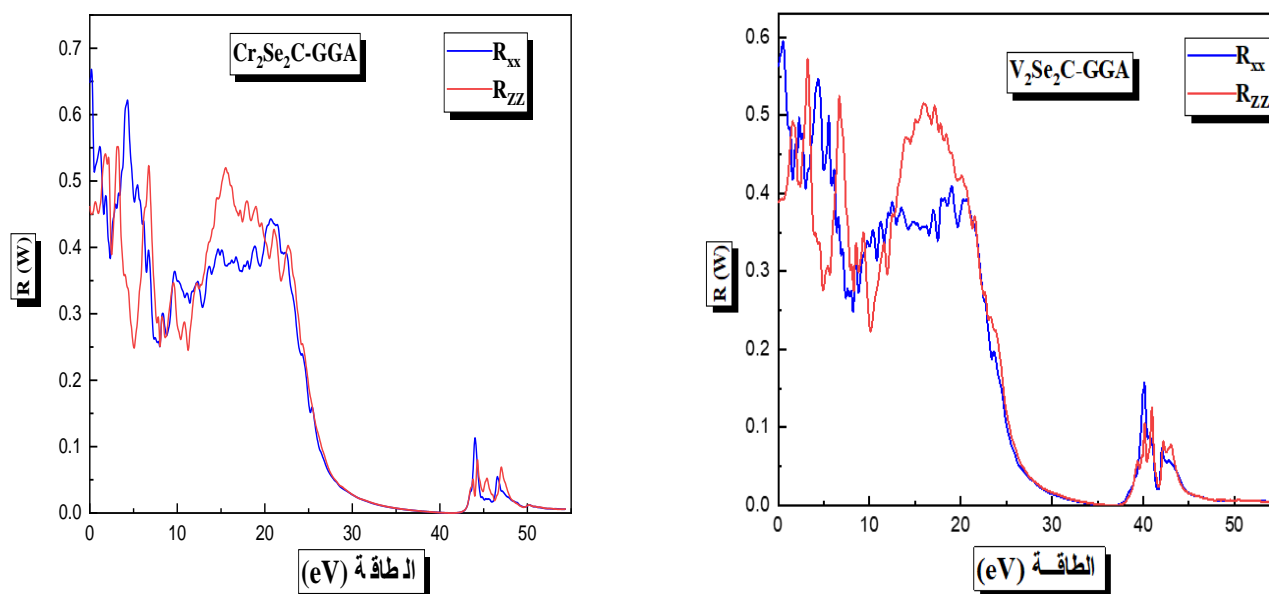
وهذه الانعكاسية القصوة ناتجة عن التحولات بين النطاقات. وفي الأخير لاحظنا ان المركب عندما تكون الطاقات صغير يحتوي على انعكاسية ذاتية كبيرة وعند طاقات عالية يحتوي على انعكاسية صغيرة.

9.7.iii معامل الامتصاص:

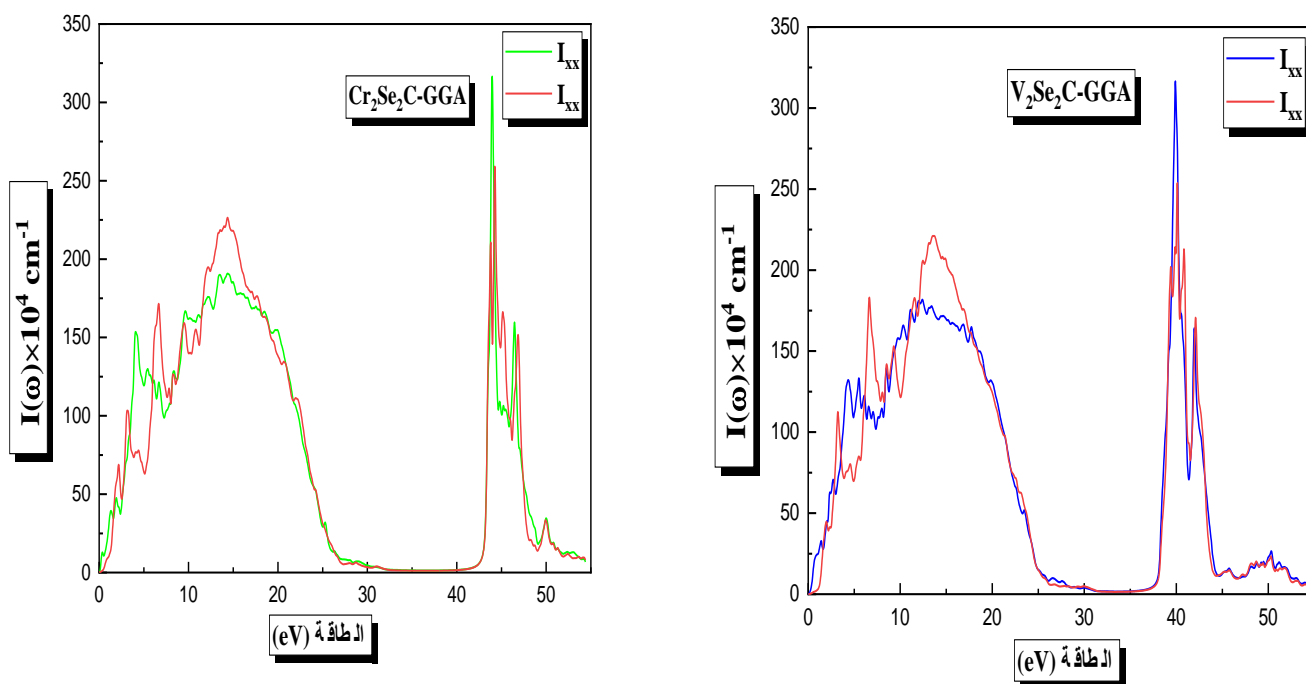
تظهر معاملات الامتصاص لمركبين Cr_2Se_2C و V_2Se_2C في الشكل (15.iii) انه عند الطاقات المنخفضة يبدأ معامل الامتصاص في تزايد بشكل كبير ليصل الى قيمة قصوة و ثم يتناقص عند الطاقات

الأعلى. معامل الامتصاص $\alpha(w)$ أكبر من (10^4 cm^{-1}) ويزيد بسرعة بالنسبة للمركبين V_2Se_2C و Cr_2Se_2C

حيث نلاحظ الذروة القوية عند الطاقات 39.8783 eV و 43.9600 eV للمركبين V_2Se_2C و Cr_2Se_2C على التوالي وتظهر أطراف الامتصاص الحد الأقصى في نطاق الطاقة 39.1980 eV الى 40.3953 eV ومن 43.5790 eV الى 44.6402 eV للمركبين على التوالي V_2Se_2C و Cr_2Se_2C



الشكل (14.III): تغير أطراف الانعكاسية $R(w)$ بدلالة الطاقة للمركبين V_2Se_2C و Cr_2Se_2C في تقريب GGA



الشكل (15.iii): تغير معامل الامتصاص $I''(\omega)$ بدلالة الطاقة للمركبين Cr_2Se_2C و V_2Se_2C في تقريب GGA

10.7.iii الناقلية الضوئية:

الناقلية الضوئية تربط مجال الكهربائي $E(\omega)$ وكثافة التيار $j(\omega)$ على النحو التالي [24]:

$$j(\omega) = E(\omega)\sigma(\omega) \quad (22-III)$$

ولما $\omega \rightarrow 0$ يتحول الى توصيل كهربائي ولها علاقة مباشرة بالجزء التخيلي لدالة العزل الكهربائي ،

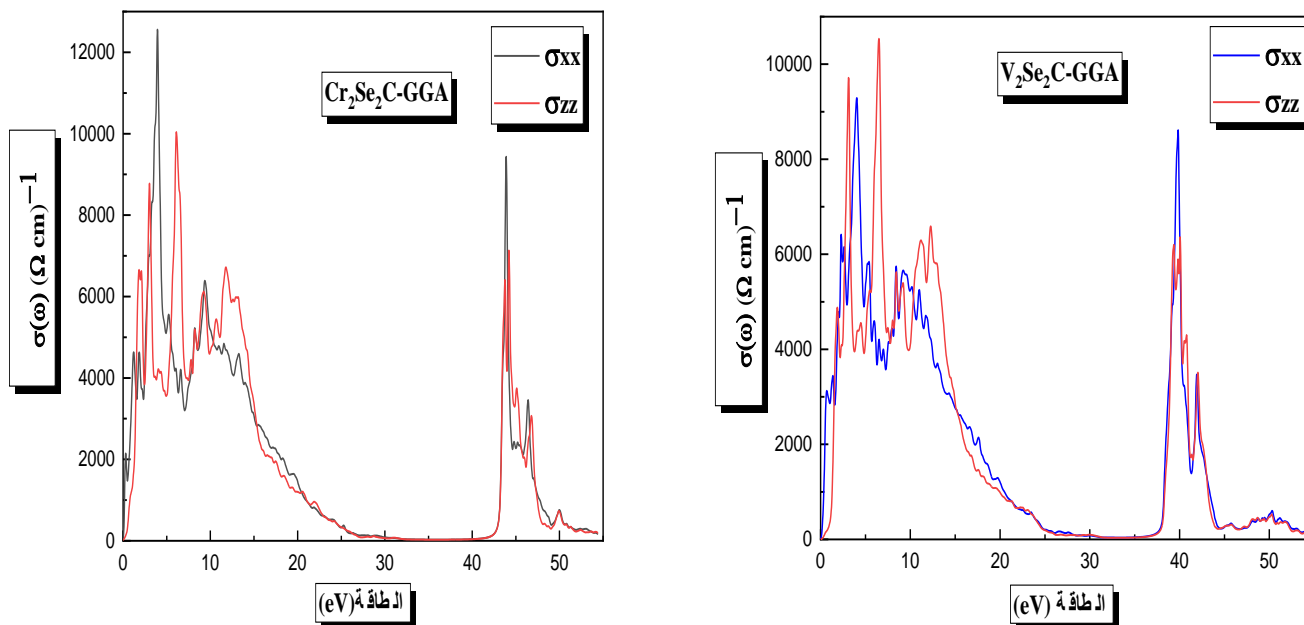
ويمكن حساب الجزء الحقيقي منها بالعلاقة التالية [25]:

$$\sigma(\omega) = \frac{\omega}{4\pi} \varepsilon_2 \quad (23-III)$$

توجد عدة قمم تقابل التحولات بين النطاقات في طيف التوصيل الضوئي المعروض في الشكل (16.iii)

بالنسبة للمركبين Cr_2Se_2C و V_2Se_2C تظهر الحواف الحادة بين 5 eV الى 7eV للمركب V_2Se_2C

في التقريب GGA وبالنسبة للمركب Cr_2Se_2C تقع في المجال 3 eV الى 4 eV في منطقة الاشعة فوق بنفسجية.



الشكل (16.iii): تغير الناقلية الضوئية $\sigma(\omega)$ بدلالة الطاقة للمركبين Cr_2Se_2C و V_2Se_2C في التقريب GGA

11.7.iii دالة الضياع في الطاقة:

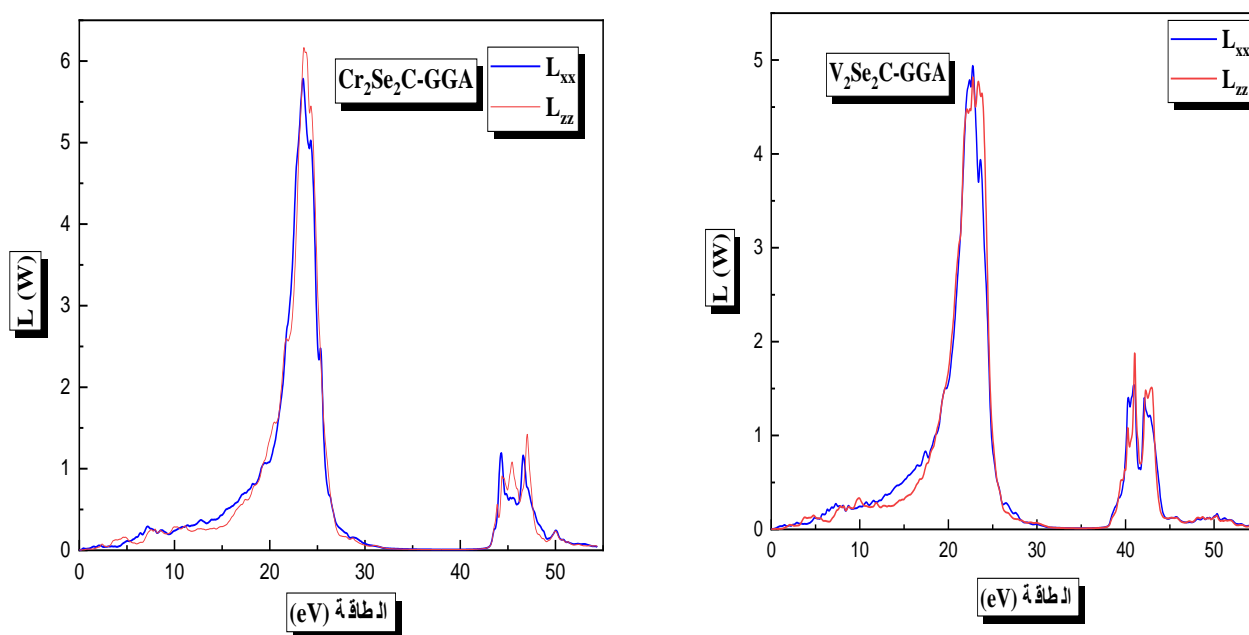
تعد ودالة الضياع في الطاقة عاملاً مهماً يصف ضياع الطاقة للإلكترونات السريعة التي تمر عبر المادة. يمكن تقييم دالة فقدان الطاقة من دالة العزل الكهربائي يمكن وصفه بالتعبير لتالي:

$$L(\omega) = \text{Im} \left(-\frac{1}{\varepsilon(\omega)} \right) \quad (24-iii)$$

والتي يمكن كتابتها على النحو التالي:

$$L(\omega) = \left(\frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} \right) \quad (25-III)$$

كما هو مبين في الشكل (17.III) تظهر أطراف فقدان الطاقة قيماً مهمة في منطقة الطاقة بين 19.95eV و 24.69eV لمركب V_2Se_2C وللمركب Cr_2Se_2C تقع في منطقة بين 20.91 eV الى 25.75 eV ولحظة الذروة الشديدة عند طاقة 22.68eV و 23.52eV للمركبين V_2Se_2C و Cr_2Se_2C على التوالي وهنا يتميزان المركبان المدروسان بفقدان طاقة كبيرة .



الشكل (17.III): تغير الناقلية الضوئية $\sigma(\omega)$ بدلالة الطاقة للمركبين V_2Se_2C و Cr_2Se_2C في التقريب GGA

المراجع

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, Wien2k, Techn. Universitat , Vienna, Austria, (2001).
- [2] J. P. Perdew, and Y. Wang, Phys. Rev, B 45, 13244 (1992).
- [3] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).
- [4] A. D. Becke and E. R. Johson, J. Chem. Phys. 124, 221101(2006).
- [4] J. P. Perdew, and Y. Wang, Phys. Rev, B 45, 13244 (1992).
- [5] A. D. Becke and E. R. Johson, J. Chem. Phys. 124, 221101(2006).
- [2] O. K. Anderson, Phys. Rev. B 42, 3060 (1975).
- [5] J. D. Pack and H. J. Monkhorst, Phys. Rev. B 16, 1748 (1977).
- [6] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, Phys. Rev, B 13, 5188 (1976).
- [7] F. D. Murnaghan, Proc. Nat. Acad. Sci. USA 30, 244 (1944).
- [8]. B. Chalmers, Structure et Proprieties des Solides, Ed Masson, Paris, New York, (1987) 65.
- [9] S. Adachi, J. Appl. Phys. 61 (1987) 4869.
- [10] H. Mathieu, Physique des Semiconducteurs et des Composants électronique, 4 Ed. Masson (1998) 21, 23, 24, 25, 33, 419, 420.
- [11] C. Kittel, Physique de état solide, Ed. Dunod Universite (1983) 287, 325.
- [12] J.S. Tell, Phys. Rev. 104 (1956) 1760.
- [13] R.De.L. Kronig, J. Opt. Soc. Am. 12 (1926) 547.
- [14] F. Bassani, G. Pastroi, Parravicini, Electronic States and Optical Transitions in Solids, Pergamon Press, Oxford, (1973).
- [15] C. A. Draxl, R. Abt, ICTP lecture notes, unpublished, (1998).
- [16] P. Y. Yu, M. Cardona, Fundamentals of Semiconductors, Physics and Materials Properties. Berlin: Springer-Verlag,1999,233.
- [17] A. Delin, A. O. Eriksson, R. Ahuja, B. Johansson, M. S. Brooks, T. Gasche, et al. Phys. Rev. B 54 (1996) 1673.
- [18] M. Dressel, G. Gruner, Electrodynamics of Solids: Optical Properties of Electrons in Matter. UK: Cambridge University Press. (2002).
- [19] G. Murtaza, B. Amin, S. Arif, M. Maqbool, I. Ahmad, A. Afaq, S. Nazir, M. Imran, and M. Haneef, Computational Materials Science. 58 (2012) 71.
- [20] J. L. Erskine and E. A. Stern, Phys. Rev. B12(1975) 5016.
- [21] D.R. Hartree. Proc.Camb. Philos. Soc. 24 (1928) 89.
- [22] W. Shan, W. Walukiewicz, J.W. Ager III, E.E. Haller, J. F. Geisz, D. J. Friedman, J. M .Olson, and S. R. Kurtz, Phys. Rev. Lett. 82 (1999) 1221.
- [23] D. R. Penn, Phys. Rev.B 128 (1962) 2093.
- [24] J.M. Khoshman, P. Jakkala, D.C. Ingram, M.E. Kordesch: *J. NonCryst. Solids* 31 (2016) 440.

[25] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo: *Computer Physics Communications* 1 (2006) 175.

الخاتمة

في هذا العمل قمنا بدراسة الخصائص البنيوية مثل ثابت الشبكة $a(A^\circ)$ و $c(A^\circ)$ معامل الإنضغاطية B والمشتقة الأولى لهذا المعامل B' كما قمنا بحساب تغير الطاقة الكلية بدلالة الحجم حيث إعتدنا في الحسابات على طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطياً **FP – LAPW** ، المدمجة في برنامج wien2k في الإطار العام لنظرية دالية الكثافة و ذلك في كل من التقريبي التدرج المعمم (GGA) وتقريب (LDA) في حين أن الحالة الأكثر دقة مع القيم التجريبية هي (GGA).

وكذا الخصائص الإلكترونية (مثل بنية عصابة الطاقة كثافة الحالات الكلية و الجزيئية) والبصرية مثل الجزء التخيلي والحقيقي لوظيفة العزل الكهربائي ومعامل الانطفاء و معامل الامتصاص و الناقلية الضوئية لمركبات M_2Se_2C ($M=Cr,V$) التي تتبلور في بنية سداسية كثيفة التكديس مع تناظر p- $3m1$ (زمرة فراغية 164) و ذلك في كل من التقريبي التدرج المعمم (GGA) وتقريب المعدل لبريك جونس (mBJ) من أجل تحسين الخصائص الإلكترونية.

لقيام بذلك اهتمنا بدراسة ثنائي الهالكوجينيدات والكاربونيتريد للمعادن الانتقالية (TMD et MXene) وهذا بفضل استخدامتها التكنولوجية والصناعية. النتائج المبدئية لعملنا هذا مبينة كما يلي:

❖ تقريب التدرج المعمم (GGA) يؤدي إلى نتائج جيدة لثابت الشبكة البلورية $a(A^\circ)$ و $c(A^\circ)$ مقارنة مع القيم النظرية لكل من المركبات M_2Se_2C ($M=Cr,V$) وتم تحديد معامل الإنضغاطية B والمشتقة الأولى لمعامل الإنضغاطية. استخدمنا تقريب (GGA) لحسابات الخصائص الإلكترونية.

❖ كثافة الحالات تعطي شرحاً مفصلاً لمساهمة الذرات (V و Cr) في مدارات مختلفة (s,p,d)

للبنية الإلكترونية قمنا بحساب كثافة الحالات الكلية والجزئية باستخدام تقريب mBJ-GGA

و GGA .

❖ أما في الخصائص الإلكترونية نجد أن المركبات M_2Se_2C (M=Cr,V) لديها خاصية

معادن

❖ دراسة الخصائص البصرية للمواد الصلبة (الامتصاص، الانعكاس ...) أنها أداة قوية لفهم

التركيب الإلكتروني والذري لهذه المواد.

❖ معامل الامتصاص $I(m)$ الذروة القوية عند الطاقات 39.8783 eV و 43.9600 eV

للمركبين V_2Se_2C و Cr_2Se_2C على التوالي وتظهر أطراف الامتصاص الحد الأقصى في

نطاق الطاقة 39.1980eV الى 40.3953eV و من 43.5790eV الى 44.6402eV

للمركبين على التوالي V_2Se_2C و Cr_2Se_2C .

❖ الطيف الانعكاسي، تظهر أطراف فقدان الطاقة قيمًا مهمة في منطقة الطاقة بين 19.95eV

و 24.69eV لمركب V_2Se_2C و للمركب Cr_2Se_2C تقع في منطقة بين 20.91 eV الى

25.75 eV ولحظة الذروة الشديدة عند طاقة 22.68eV و 23.52eV للمركبين V_2Se_2C

و Cr_2Se_2C على التوالي وهنا يتميزان المركبان المدروسان بفقدان طاقة كبيرة .

يفتح هذا العمل آفاقاً في علم المواد لتكامل هذه المركبات إن ثنائي كالكوجينيدات المعدنية

الانتقالية والكاربونيتريد ليست سوى البداية لدراسة جميع الخصائص التي يقدمها هذا المركب، ومن

الواضح أن ثنائي كالكوجينيدات المعدنية الانتقالية المدروسة والكاربونيتريد مرشحان جيدان جداً للتطبيقات

المستقبلية لتخزين الطاقة.

فهرس

الأشكال والجداول

الصفحة	العنوان	الأشكال
17	مخطط لنظرية دالية الكثافة DFT	الشكل (1.I)
21	كمون « Muffin-Tin » (MT)	الشكل (1.II)
26	عدة نوافذ طاقة	الشكل (2.II)
28	بنية برنامج Wien2K	الشكل (3.II)
33	البنية البلورية للمركبات V_2Se_2C , Cr_2Se_2C من أجل الأنماط الثلاث	الشكل (1.III)
37	تغير الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركب Cr_2Se_2C بالاستعمال التقريبيين GGA,LDA	شكل (2.III)
38	تغير الطاقة الكلية بدلالة الحجم للمركب V_2Se_2C باستعمال التقريبيين GGA,LDA	الشكل (3.III)
39	يمثل المنطقة بريليون الأولى (hcp)	الشكل (4.III)
40	عصابة الطاقة للمركب V_2Se_2C المحسوبة في التقريب mBJ-GGA,GGA	الشكل (5.III)
40	عصابة الطاقة للمركب Cr_2Se_2C المحسوبة في التقريب mBJ-GGA,GGA	الشكل (6.III)
41	كثافة الحالة للمركب Cr_2Se_2C في التقريب GGA ,mBJ-GGA	الشكل (7.III)
42	كثافة الحالة للمركب V_2Se_2C في التقريب GGA ,mBJ-GGA	الشكل (III.8)
50	رسم تخطيطي لمراحل مختلفة لحساب دالة العزل العقدية	الشكل (III.9)
52	تغيرات الجزء التخيلي بدلالة الطاقة للمركبين V_2Se_2C و Cr_2Se_2C باستعمال تقريب GGA	الشكل (III.10)
54	تغير الجزء الحقيقي $\epsilon_1(w)$ بدلالة الطاقة للمركبين V_2Se_2C و Cr_2Se_2C باستعمال التقريب GGA	الشكل (12.III)

فهرس الأشكال والجداول

55	تغير معامل الانكسار بدلالة الطاقة للمركبين V_2Se_2C و Cr_2Se_2C باستعمال التقريبات GGA	الشكل (13.III)
56	تغير أطيايف الانعكاسية $R(w)$ بدلالة الطاقة للمركبين V_2Se_2C و Cr_2Se_2C في تقريب GGA	الشكل (14.III)
57	تغير معامل الامتصاص $I(w)$ بدلالة الطاقة للمركبين V_2Se_2C و Cr_2Se_2C في تقريب GGA	الشكل (15.III)
58	تغير الناقلية الضوئية $\sigma(w)$ بدلالة الطاقة للمركبين V_2Se_2C و Cr_2Se_2C في تقريب GGA	الشكل (16.III)
59	التغير في أطيايف فقدان الطاقة بدلالة الطاقة للمركبين V_2Se_2C و Cr_2Se_2C بتقريب GGA	الشكل (17.III)

فهرس الجداول

الصفحة	العنوان	رقم الجدول
32	يوضح مواضع الذرات (C ، Se ، (Cr) V)	الجدول (1.III)
34	قيم كل من R_{mt} , K_{point} , $R_{mt} * K_{max}$ للمركبات Y_2Se_2C (Y=V,Cr)	الجدول (2.III)
36	قيم كل من ثابت الشبكة $a(A^\circ)$ و معامل الإنضغاطية β و المشتقة الأولى لمعامل الإنضغاطية β' ، للمركبات V_2Se_2C , Cr_2Se_2C	الجدول (3.III)
54	يمثل كل من قيم $n(0)$ و $\epsilon_1(0)$ المحسوبة للمركبين V_2Se_2C , Cr_2Se_2C باستعمال التقريبات GGA	الجدول (4.III)

المُلخَص

ملخص

تطور علم المواد في تصميم واكتشاف مواد جديدة من خلال دراسة العلاقة بين بنية المادة (طبيعة الروابط، الترتيب الذري والبنية المجهرية.....) وخصائصها باستخدام فيزياء الكم. عمل هذه المذكرة هو جزء داخل الاطار العام لدراسة نظرية للخصائص البنيوية, الالكترونية والضوئية لمركبات جديدة كمزيج من ثنائي كالكوجيد معدني انتقالي و كربونتريد (MXene, TMD) التي جذبت اهتماما كبيرا في السنوات الاخيرة بسبب ادائها الممتاز في تخزين الطاقة و تحويلها باستخدام طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل والمدمجة في برنامج WIEN2K وذلك في اطار نظرية دالية الكثافة (DFT). نتائجا التي توصلنا اليها في دراسة الخصائص البنيوية متوافقة مع النتائج التجريبية و دراسة الخصائص الالكترونية تبين ان هذه المركبات معدنية لها خصائص ضوئية اهمها امتصاص الضوء وانعكاسه .

الكلمات المفتاحية: DFT ، تخزين الطاقة ، معدن ، امتصاص الضوء .

Abstract

The development of materials science in the design and discovery of new materials by studying the relationship between the structure of matter (nature of bonds, atomic arrangement and microstructure...) and their properties using quantum physics. The work of this note is part within the general framework of a theoretical study of the structural, electronic and optical properties of new compounds as a mixture of transitional metallic dichalcogenide and carbonylride (MXene, TMD), which has attracted great interest in recent years because of its excellent performance in energy storage and conversion. Using the planar wave method. Linearly increasing and full latency and integrated in WIEN2K program within the framework of density function theory (DFT). Our results that we reached in studying structural properties are compatible with experimental results and studying electronic properties showing that these semi-metallic compounds have optical properties, the most important of which is light absorption and reflection.

Key words: DFT, energy storage, metal, light absorption.

Résumé

Le développement de la science des matériaux dans la conception et la découverte de nouveaux matériaux en étudiant la relation entre la structure de la matière (nature des liaisons, arrangement atomique et microstructure...) et leurs propriétés à l'aide de la physique quantique. Les travaux de cette note s'inscrivent dans le cadre général d'une étude théorique des propriétés structurales, électroniques et optiques de nouveaux composés en tant que mélange de dichalcogène métallique de transition et de carbonylride (MXéne, TMD), qui a suscité un grand intérêt ces dernières années car de ses excellentes performances dans le stockage et la conversion d'énergie. Utilisation de la méthode des ondes planaires. Croissance linéaire et pleine latence et intégrée dans le programme WIEN2K dans le cadre de la théorie de la fonction de densité (DFT). Nos résultats que nous avons obtenus dans l'étude des propriétés structurelles sont compatibles avec les résultats expérimentaux. Résultats et l'étude des propriétés électroniques montrant que ces composés semi-métalliques ont des propriétés optiques dont la plus importante est l'absorption et la réflexion de la lumière.