

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



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

كلية: العلوم.
قسم: الفيزياء.
رقم: PH/MAT/19/2025

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالب(ة): إبراهيم قوادي

تحت عنوان

دراسة بعض الخصائص الفيزيائية لبعض المواد شبه
الموصلة باستخدام نظرية دالية الكثافة (DFT)

تمت المناقشة يوم: 17 / 06 / 2025 أمام اللجنة المكونة من:

رئيسا	جامعة محمد بوضياف - المسيلة	سلمية سايب
مشرفا و مقررا	جامعة محمد بوضياف - المسيلة	سامية فراحتية
مناقشا	جامعة محمد بوضياف - المسيلة	سامية بن يطو

السنة الجامعية: 2025/2024

شكر وتقدير

أول من يشكر ويحمد هو العلي القهار والسميع الغفار فالحمد والشكر لله

قال رسول الله صلى الله عليه وسلم: ﴿من لا يشكر الناس لا يشكر الله﴾

وقال أيضا: ﴿من صنع إليكم معروفا فكافئوه، فإن لم تجدوا ما تكافئونه فادعوا له حتى تروا أنكم قد كافأتموه﴾

وبعد إتمام هذا الجهد المتواضع، لا يسعني إلا أن أتوجه بخالص الشكر وعظيم الامتنان إلى أستاذتي الفاضلة

والدكتورة القديرة فراحية سامية، التي كانت بحق مثالا للعلم والتواضع. فقد كانت عوناً وسنداً لي طوال فترة

إعداد هذه الرسالة، لم تبخل علي يوماً بتوجيهاتها السديدة، ولا بنصائحها الثمينة، ولا بدعماً وتشجيعها المستمر. أسأل الله أن

ييدها بالصحة والعافية، ويجزيها عني خير الجزاء.

كما أتقدم بجزيل الشكر والتقدير إلى لجنة المناقشة الموقرة، والمتمثلة في

الأستاذة: سايب سليمة لتكرمها بقبول رئاسة اللجنة، وكذلك إلى الأستاذة: بن يطو سامية

لما تفضلوا به من قراءة ومناقشة هذه الرسالة.

فجزاهم الله خير الجزاء، وبإمرك في جهودهم، وسدد على طريق الحق خطاهم.

قائمة الأشكال

الصفحة	العنوان	الشكل
13	مخطط للحل التكراري لمعادلات كوهن شام.	1.1
17	كمون إلكترونات التكافؤ ودالة الموجة الموافقة له	1.2
18	أنواع مختلفة من الكمونات الكاذبة	2.2
21	تقارب الطاقة الكلية لكل خلية وحدة وفقاً لطاقة القطع للماس لمختلف أشباه الكمون ذات الطويلة المحفوظة	3.2
28	تغيرات الطاقة الكلية E_{total} بدلالة طاقة القطع E_{cutoff} .	1.3
29	تغيرات الطاقة الكلية E_{total} بدلالة عدد النقاط k في منطقة بريلوان الأولى.	2.3
30	بنية الزنك بليند (Zinc blende) للمركبات CdSe و CdS	3.3
31	تغيرات الطاقة الكلية E_{total} بدلالة حجم الخلية الأساسية V .	4.3
34	منطقة بريلوان الأولى للبنية المكعبة ممرزة الوجوه FCC ، النقاط عالية التناظر.	5.3
35	بنية عصابات الطاقة للمركبين CdSe و CdS	6.3
38	كثافة الحالات الإلكترونية الكلية (TDOS) والجزئية (PDOS) للمركبين CdSe و CdS	7.3

قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	الجدول
32	قيم كل من ثابت الشبكة a_0 و معامل الانضغاطية B_0 و المشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية بالنسبة للضغط B'_0 للمركبين CdSe و CdS .	1.3
36	قيم فجوات الطاقة المباشرة و غير المباشرة بـ (ev) للمركبين CdSe و CdS	2.3
40	قيم معاملات المرونة C_{ij} بـ (Gpa) للمركبين CdSe و CdS .	3.3
42	قيم كل من معامل الانضغاط B_0 ، معامل التباين المرن A ، معامل القص G ، معامل يونغ E ، معامل بواسون ν و النسبة B/G للمركبين CdSe و CdS .	4.3
44	قيم كل من الكثافة ρ و سرعات الموجات الطولية V_l والعرضية V_t والسرعة المتوسطة V_m درجة حرارة ديبياي θ_D	5.3

الفهرس

1	مقدمة عامة
2	قائمة المراجع

الفصل الأول: نظرية دالية الكثافة (DFT)

4	1.1. مقدمة
4	2.1. معادلة شرودينغر للبلورة (1926)
5	3.1. تقريب بورن - أوبنهايمر
5	4.1. تقريب هارترى
6	5.1. تقريب هارترى - فوك
7	6.1. نظرية دالية الكثافة (DFT)
7	1.6.1. الكثافة الإلكترونية
8	2.6.1. نموذج توماس-فيرمي
8	3.6.1. نظرية هونبرغ - كوهن
9	4.6.1. معادلة كوهن - شام
11	5.6.1. حلول معادلة كوهن - شام
13	6.6.1. تابع التبادل-الارتباط
13	1.6.6.1. تقريب كثافة الموضع (LDA)
14	2.6.6.1. تقريب التدرج المعمم (GGA)
15	المراجع

الفصل الثاني: طريقة شبه الكمون والموجات المستوية (PP-PW)

17	1.2. مقدمة
17	2.2. طريقة شبه الكمون
17	1.2.2. إنشاء شبه الكمون
18	2.2.2. نظرية بلوخ
19	3.2.2. طريقة الأمواج المستوية
20	4.2.2. الشبه الكمون ذو الطويلة المحفوظة
20	1.4.2.2. شرط "الطويلة المحفوظة"

21 2. 4.2.2 بعض أمثلة الشبه الكمون ذو الطويلة المحفوظة
21 1. 2. 4.2.2 شبه الكمون ترولير- مارتن
22 2. 2. 4.2.2 شبه الكمون هارتويغزن – غودكر – هولتر
23 5.2.2 أخذ العينات لمنطقة بريلوان
23 6.2.2 كود Abinit
24 المراجع

الفصل الثالث: النتائج و المناقشة

27 1.3 مقدمة
27 2.3 تفاصيل الحساب
27 3.3 اختبار التقارب
27 1.3.3 أحسن اختيار لطاقة القطع E_{cutoff}
28 2.3.3 أحسن اختيار لعدد النقاط k-points
29 4.3 الخواص البنيوية
33 5.3 الخواص الإلكترونية
34 1.5.3 بنية عصابات الطاقة
37 2.5.3 كثافة الحالات الإلكترونية الكلية (TDOS) والجزئية (PDOS) للمركبين CdS و CdSe
39 6.3 خواص المرونة
40 7.3 الخواص الميكانيكية
43 8.3 السرعات ودرجة حرارة ديبياي
47 المراجع
51 خاتمة عامة

مقدمة عامة

مقدمة عامة

تُعد فيزياء المواد من المجالات الحيوية التي تسهم بفعالية في التقدم التكنولوجي المعاصر، إذ يمتد تأثيرها إلى تطبيقات متنوعة تشمل الطب، الكيمياء الحركية، علوم السطوح، والفيزياء الحيوية. ويتوقف اختيار مادة معينة لأي تطبيق على مدى ملاءمة خصائصها الفيزيائية والكيميائية لمتطلبات الاستخدام. وتُعزى هذه الخصائص بدرجة كبيرة إلى البنية الإلكترونية للمادة، مما يجعل دراستها أمرًا جوهريًا لفهم سلوك المادة والتنبؤ بخواصها المختلفة، فضلاً عن تفسير النتائج التجريبية بدقة.

من بين المواد التي حظيت باهتمام كبير في هذا السياق، يبرز مركب كبريتيد الكاديوم (CdS) وسيلينيد الكاديوم (CdSe) كأشبه موصلات من النوع II-VI ذات فجوة طاقة مباشرة، وهي خاصية أساسية تؤهلها لتطبيقات واسعة في الأجهزة البصرية والإلكترونية. يتمتع مركب (CdS) بفجوة طاقة تجعله ملائمًا لتطبيقات تعمل في نطاق الأشعة فوق البنفسجية، بينما يمتلك مركب (CdSe) فجوة طاقة أصغر، مما يتيح له امتصاص الضوء في نطاق الطيف المرئي بكفاءة عالية [2,1]. وقد أدت هذه الخصائص إلى استخدامهما في صناعة الخلايا الشمسية، وأجهزة الكشف الضوئي، والليزر، والصمامات الثنائية الباعثة للضوء (LEDs)، بالإضافة إلى دورهما في تقنيات النقاط الكمومية ذات التطبيقات في الطب الحيوي والتصوير الفلوري [4,3].

وتتمثل المقاربة النظرية الأساسية لدراسة البنية الإلكترونية لأي نظام مادي في حل معادلة شرودنغر [5] ضمن إطار ميكانيكا الكم. ونظرًا لاستحالة إيجاد حلول تحليلية دقيقة لتلك المعادلة في حالة الأنظمة متعددة الإلكترونات، طُورت العديد من الطرق التقريبية التي تعتمد على الحسابات من المبادئ الأولى دون الاعتماد على بيانات تجريبية مسبقة. وتُعد نظرية دالة الكثافة (DFT) [7,6] من أبرز هذه الطرق، حيث وضعت أسسها النظرية من قبل هوهنبرغ وكوهن [8]، وأثبتت فعالية عالية في التنبؤ بالخواص الإلكترونية والفيزيائية للمواد الصلبة.

وقد تم على أساس هذه النظرية تطوير العديد من المنهجيات العددية، من أبرزها طريقة الموجات المستوية والكمون الكاذب (PP-PW) [9,10]، التي تتيح تمثيل الدوال الموجية الإلكترونية بكفاءة داخل البلورات. وتُستخدم هذه الطريقة ضمن برمجيات متخصصة، مثل برنامج Abinit [11]، الذي يطبق خوارزميات DFT ويعتمد على طريقة PP-PW، مع إمكانية استخدام تقريبي الكثافة الموضعية (LDA) والتدرج المعمم (GGA) [10] لوصف تأثيرات التبادل والارتباط بدقة.

في هذا الإطار، يهدف هذا العمل إلى دراسة بعض الخصائص الفيزيائية للمركبين CdS و CdSe، وهما من أشباه الموصلات المنتمية إلى عائلة II-VI كما ذكرنا، في الطور المكعب (zinc-blende)، وقد تم إجراء الحسابات باستخدام برنامج Abinit، مع اعتماد طريقة PP-PW ضمن إطار DFT، وتطبيق تقريبي LDA و GGA.

تشمل هذه الدراسة حساب الخواص البنيوية مثل ثوابت الشبكة ومعامل الانضغاط، بالإضافة إلى تحليل البنية الإلكترونية من خلال بنية عصابات الطاقة وكثافة الحالات الكلية والجزئية، إلى جانب حساب الخصائص المرنة والميكانيكية للمركبين.

يتوزع هذا العمل على ثلاثة فصول: يُخصص الفصل الأول لعرض الأسس النظرية لنظرية دالة الكثافة (DFT) والتقريبات المرتبطة بها، بينما يتناول الفصل الثاني المبادئ الأساسية لطريقة الموجات المستوية والكمون الكاذب (PP-PW) وأهميتها في الحسابات الكمومية. أما الفصل الثالث، فيُخصص لعرض ومناقشة النتائج النظرية المحسوبة للمركبين CdS و CdSe. يُختتم العمل بخاتمة تلخص أبرز النتائج المستخلصة.

قائمة المراجع

- [1] Bhargava, R. N. *Doped nanocrystals of semiconductors: Synthesis, characterization, and applications in light emitting devices. Journal of Luminescence*, 70(1–6), 85–94. (1997).
- [2] Wang, Y., & Herron, N. *Nanometer-sized semiconductor clusters: Materials synthesis, quantum size effects, and photophysical properties. The Journal of Physical Chemistry*, 95(2), 525–532. (1991).
- [3] Brus, L. E. *Electron–electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. The Journal of Chemical Physics*, 80(9), 4403–4409. (1984).
- [4] Rogach, A. L., Eychmüller, A., Hickey, S. G., & Kershaw, S. V. *Infrared-emitting colloidal nanocrystals: Synthesis, assembly, spectroscopy, and applications. Small*, 3(4), 536–557. (2007)
- [5] Troullier, N., & Martins, J. L. (Phys. Rev. B, 43). (1991).
- [6] Hohenberg, P., & Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136(3B), B864. (1964).
- [7] Kohn, W., & Sham, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, 140(4A), A1133. (1965).
- [8] Gonze, X., Beuken, J.-M., Caracas, R., Detraux, F., Fuchs, M., Rignanese, G. M., Sindic, L., Verstraete, M., Zerah, G., Jollet, F., Torrent, M., Roy, A., Mikami, M., Ghosez, Ph., Raty, J. Y., & Allan, D. C. First-principles computation of material properties: The ABINIT software project. *Computational Materials Science*, 25(3), 478–492. (2002).
- [9] Perdew, J. P., & Wang, Y. Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, 45(23), 13244. (1992).
- [10] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18), 3865–3868. (1996).
- [11] Monkhorst, H. J., & Pack, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13(12), 5188–5192. (1976).

الفصل الأول

نظرية دالية الكثافة

DFT الوظيفية

1-1. المقدمة :

فيزياء المادة وعلوم المواد تعتمد بشكل أساسي على تحديد واستخدام خصائص النظام المكون من نوى ذرية وإلكترونات متفاعلة. معرفة التنظيم الدقيق لهذه الجسيمات المسؤولة عن خصائصها تُعد مشكلة النظرية الأساسية في فيزياء المواد الصلبة. قد تظهر الميكانيكا الكلاسيكية غير مناسبة في مثل هذه الحالات، ومن المناسب اللجوء إلى الميكانيكا الكوانتية [1].

حل معادلة شرودينغر هو الأساس للوصف الكوانتي لنظام متعدد الأجسام. تم استخدام تقريبات مختلفة لتقديم نتائج دقيقة لمعادلة شرودينغر وللأنظمة الذرية البسيطة أو المعقدة [2].

إحدى الطرق المستخدمة هي تلك التي طورها هوهنبرغ وكوهن، وهي نظرية دالة الكثافة (DFT) [3]، التي تُعد الأكثر فعالية في حساب تراكيب النطاقات للمواد الصلبة. لذلك، سنعتمد في هذه الدراسة على هذه النظرية [4].

2-1. معادلة شرودينغر للبلورة (1926) :

تتكوّن المواد الصلبة من إلكترونات، وهي جسيمات خفيفة سالبة الشحنة، ونوى كتلية تحمل شحنة موجبة. ويصبح ظهور جسيمات $N+ZN$ المتفاعلة كهرومغناطيسياً مشكلة عند وجود نوى N . يتم توفير معادلة شرودنجر المستقلة زمنياً [5].

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

في هذا السياق، ψ يمثل الدالة الموجية للبلورة و E يرمز إلى الطاقة الكلية للنظام. H هو مشغل هاميلتونيان الذي يتضمن جميع حدود الطاقة الحركية وإمكانات الجسيمات (الإلكترونات والنوى). يُعرّف هاميلتونيان على النحو التالي:

$$H = T_e(\vec{r}) + T_n(\vec{R}) + V_{e-e}(\vec{r}) + V_{n-n}(\vec{R}) + V_{n-e}(\vec{R}, \vec{r}) \quad (2 - 1)$$

حيث :

- $T_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e}$: الطاقة الحركية للإلكترونات.
- $T_n = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i}$: الطاقة الحركية للنوى.
- $V_{e-e} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$: الطاقة الكامنة الناتجة عن تفاعل إلكترون-إلكترون.
- $V_{n-e} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{Z_i e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|}$: الطاقة الكامنة الناتجة عن تفاعل إلكترون-نواة
- $V_{n-n} = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i Z_j e^2}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|}$: لطاقة الكامنة الناتجة عن تفاعل نواة-نواة

لنعتبر أن M_n يرمز إلى كتلة النواة عند R_i ، و m_e تمثل كتلة الإلكترون المتموضع عند r_i ، و e تمثل شحنة الإلكترون، بينما Z تشير إلى شحنة النواة.

يمكن التعبير عن الهاملتونيان بالطريقة التالية:

$$(3-1) \quad H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} + -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{R}_i}^2}{M_i} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{Z_i e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} + -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{Z_i e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|}$$

الحل العام لمعادلة شرودينغر مستحيل ، لأنها تحتوي على $3(Z+1)N$ متغير حيث N عدد ذرات البلورة، مثلاً عندما $Z = 14$ وفي 1cm^3 نجد عدد المتغيرات يصل إلى 2.10^{24} . من أجل تبسيط حل هذه المعادلة، اقترح ماكس بورن وروبرت أوبنهايمر تقريباً لتبسيط معادلة شرودينغر.

3-1. تقريب بورن-أوبنهايمر (Born-Oppenheimer) :

يأخذ هذا التقريب في الاعتبار الفرق الكبير في الكتلة بين الإلكترونات والنواة وبذلك، نظراً لأن سرعة الإلكترونات تفوق سرعة النواة بشكل كبير ($M_N \gg m_e$)، وبالتالي يتم إهمال اهتزازات النواة وافترض أنها ثابتة، أي ($T_n = 0, V_{n-n} = \text{cte}$)، يُعرف هذا التقريب باسم التقريب الأدياباتي أو تقريب بورن-أوبنهايمر [4].

بناءً على ذلك، يمكننا تحديد هاميلتونيان جديد، وهو هاميلتونيان الإلكترونات، الذي يُعطى بالصيغة التالية:

$$(4-1) \quad H_e = T_e + V_{n-e} + V_{e-e}$$

$$(5-1) \quad H_e = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\nabla_{\vec{r}_i}^2}{m_e} + -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{Z_i e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

يتم التعبير عن معادلة شرودنغر وفقاً لتقريب بورن-أوبنهايمر على النحو التالي [6]:

$$(6-1) \quad H_e \psi = E_e \psi$$

إلا أن هذا التقريب لا يكفي بمفرده لحل معادلة شرودنغر بالكامل، نظراً لتعقيد تفاعلات الإلكترون-إلكترون. لذا، يصبح من الضروري استخدام تقريبات إضافية، مثل تقريب هارترى-فوك، من أجل إيجاد حل لهذه المشكلة.

4-1. تقريب هارترى (Hartree) :

في عام 1927، اقترح دوغلاس هارترى [7] طريقة لحساب الدوال الموجية والطاقات التقريبية للأيونات والذرات. الفكرة الأساسية في هذا التقريب هي افتراض أن الإلكترونات تتحرك بشكل مستقل عن بعضها البعض، وأن حركتها غير منطقة

$$H = \sum_{i=0}^N h_i$$

لذلك، إذا أخذنا في الاعتبار إلكترونين، يُشار إليهما بـ 1 و 2، فإن احتمال أن: h_i في هذا السياق: h : يمثل هاميلتونيان الإلكترون الواحد.

يتم حل هذا الهاملتونيان باستخدام الدالة الموجية الإلكترونية التي هي حاصل ضرب إلكترون واحد. يُطلق عليه حاصل ضرب هارتري [8] (حاصل ضرب هارتري (HP)).

$$(7 - 1) \quad \psi^{HP}(x_1, x_2, \dots, x_N) = |\varphi_i(x_1) * \varphi_i(x_2) * \dots * \varphi_i(x_N)|$$

إحدى المزايا العظيمة لهذه الطريقة هي أنها وفرت حلاً متسقاً ذاتياً لمشكلة النظام الإلكتروني [9]. ولهذا أربع نتائج مهمة

✓ إن التقدير الكلي للتناظر الكولومبي $Ve-e$ داخل النظام الإلكتروني مفروض.

✓ سهل الحل، لكنه لا يؤدي إلى نتائج ممتازة.

✓ كل إلكترون حساس لشحنته الخاصة.

✓ لا يؤخذ مبدأ استبعاد باولي في الاعتبار.

عندما يتم تبادل إلكترونين، يجب أن تكون موجة الدالة الأكثر ملاءمة غير متماثلة [10]. نظراً لأن هذه نتيجة أكثر خطورة، فإن "تقريب هارتري-فوك" [11] يأخذ في الاعتبار الدوران عند حل معادلة شرودينغر.

5-1. تقريب هارتري-فوك (Hartree-Fock) :

في نهج فوك [9]، يتم تبسيط مشكلة هارتري. يُستخدم محدد سلاتر كبديل للدالة الموجية الكلية. في هذه الحالة، تكون دوال الإلكترون الواحد غير متماثلة عند تبادل إلكترونين.

تم استحداث طريقة هارتري-فوك لمراعاة دوران الإلكترون عند حل معادلة شرودنجر (تم دمج مبدأ الاستبعاد البولي). يصف المحدد مجموعة مناسبة من الدوال الموجية للإلكترونات المنفردة.

معادلة سليتر:

$$(8 - 1) \quad \psi(x_1\sigma_1, x_2\sigma_2, \dots, x_N\sigma_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{pmatrix} \varphi_1(r_1\sigma_1) & \dots & \varphi_1(r_N\sigma_N) \\ \vdots & \varphi_2(r_2\sigma_2) & \vdots \\ \varphi_N(r_1\sigma_1) & \dots & \varphi_N(r_N\sigma_N) \end{pmatrix}$$

كل مدار مغزلي φ_i هو ناتج حاصل ضرب الدالة المكانية φ_i

: $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ هذا هو عامل التطبيع، و $\vec{\sigma}$ يرمز إلى الدوران.

$\psi_i(r_i\sigma_i)$: يُمثل الدالة الموجية الأحادية الجسم التي تعتمد على الإحداثيات المكانية ودوران الإلكترونات.

6-1. نظرية الكثافة الوظيفية (Density Functional Theory - DFT) :

شهدت دراسة الهياكل الإلكترونية للمواد الصلبة الدورية المتعقدة، باستخدام الحسابات الأولية، تطوراً ملحوظاً بفضل صيغة نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) ، التي قدمها هوهنبيرج وكوهن في الستينيات. أثبتت هذه النظرية فعاليتها في توصيف مجموعة واسعة من المواد، بما في ذلك أشباه الموصلات، والمعادن الخفيفة، وعوازل نقل الشحنة.

تهدف نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) إلى تحديد طاقة نظام الإلكترونات المتفاعلة ضمن مجال خارجي ينشأ عن نوى البلورات.

تم تناول العمل الأول حول نظرية DFT في منشورين أساسيين: الأول نشره هوهنبيرج وكوهن عام 1964 [11]، والثاني قدّمه لو. جيه. شام عام 1965 [12].

تشكّل نظريتنا هوهنبيرج وكوهن الأساس الحالي لنظرية DFT ، حيث أكدا أن جميع الكميات القابلة للملاحظة في نظام كمي، بما في ذلك الطاقة، يمكن تحديدها بدقة من خلال كثافة الإلكترونات في حالتها الأرضية، والتي تُفسّر كدالة لهذه الكثافة. كما بيّنا أن الطاقة تكون في حدها الأدنى عندما تتطابق الكثافة تمامًا مع الحالة الأرضية للنظام [3].

ترتكز الفكرة الأساسية لنظرية DFT على استبدال دالة الموجة الإلكترونية المتعددة الأجسام بكثافة الإلكترون $\rho(r)$ باعتبارها الكمية الأساسية، حيث تحتوي هذه الكثافة على جميع المعلومات الجوهرية للنظام.

ونظرًا لأن DFT هي نظرية تُعنى بالحالة الأرضية الإلكترونية، فإنها لا تُمكن من وصف الظواهر التي تتضمن حالات مثارة، مثل الظواهر البصرية أو تحديد فجوات الطاقة في أشباه الموصلات [3]. وللتعامل مع مشكلة الإثارة، يتم اللجوء إلى أساليب أخرى، مثل طريقة التقريب المعروفة باسم تقريب GW [13].

1-6-1 الكثافة الإلكترونية :

في نظام يتألف من N إلكترونًا، يُعبّر عن احتمال العثور على إلكترون في الموضع r داخل عنصر الحجم $d\vec{r}$ وفقًا للعلاقة التالية:

$$(9 - 1) \quad \rho(\vec{r}) d\vec{r}$$

حيث تمثل $\rho(\vec{r})$ هي كثافة الاحتمال الإلكترونية التي تعرف بالشكل التالي :

$$(10 - 1) \quad \rho(\vec{r}) = N \int |\psi(\vec{r}_1 \dots \vec{r}_N)|^2 d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N$$

والتي تتميز بخاصيتين أساسيتين:

- تعريفها واستمراريتها: تُعرّف الكثافة الإلكترونية في جميع النقاط، وهي كمية موجبة تمامًا.

$$\rho(\vec{r})d\vec{r} = N$$

▪ خاصية التلاشي عند اللانهاية: تتعدم قيمتها عندما يقترب الموضع r من اللانهاية:

$$\lim[\rho(\vec{r})]_{r \rightarrow \infty} = 0$$

E. Bright Wilson تُعد الكثافة الإلكترونية مصدرًا غنيًا بالمعلومات حول النظام الجزيئي. ووفقًا لعالم الكيمياء **Wilson** (1965)، فإن معرفة الكثافة الإلكترونية تكفي لتحديد جميع الخصائص الجزيئية بدقة.

2-6-1. نموذج توماس-فيرمي (Modèle de Thomas-Fermi) :

تعتمد الطرق التقليدية على دالة الموجة باعتبارها الكمية الأساسية، حيث تحتوي على جميع المعلومات المتعلقة بالنظام. بناءً على نموذج غاز الإلكترونات المتجانس، اقترح كل من توماس وفيرمي التعبير التالي للطاقة الحركية:

$$(11 - 1) \quad T_{TF}[\rho(r)] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(r) dr$$

لحساب طاقة الذرة، يتم استخدام التعبير الكلاسيكي لكمون التفاعل بين النواة والنواة، وكذلك بين الإلكترونات، ووفقًا للمعادلة:

$$(12 - 1) \quad T_{TF}[\rho(r)] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3}(r) dr - Z \int \frac{\rho(r)}{r} dr + \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(r_1)\rho(r_2)}{r} dr_1 dr_2$$

تعتمد الطاقة الكلية على كثافة الإلكترونات.

ولتحديد الكثافة المثلى التي تحقق هذه العلاقة، استخدم توماس وفيرمي مبدأ التغيرات (principe variationnel)، ووفقًا لهذا المبدأ، يتم تقليل الطاقة إلى الحد الأدنى مع مراعاة شرط التكامل التالي، حيث تُمثل $\rho(r)$ الكثافة الإلكترونية في الحالة الأساسية للنظام:

$$(13 - 1) \quad \int \rho(\vec{r}) d\vec{r} = N$$

3-6-1. نظرية هونبرغ-كوهن (Théorème de Hohenberg-Kohn) :

تعتمد صيغة نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) على نظريتي هونبرج وكوهن [14].

أولاً، أوضح هونبرج وكوهن أن الإمكانات الخارجية موصوفة بدقة من خلال دالة كثافة الإلكترونات في الحالة الأرضية $\rho(r)$. ومن ثمَّ يمكن التعبير عن دالة الطاقة بدلالة $\rho(r)$.

$$(14 - 1) \quad \langle \emptyset | H | \emptyset \rangle = F[\rho] + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr$$

$$(15 - 1) \quad F[\rho] = \langle \emptyset | T + U | \emptyset \rangle$$

مع الأخذ في الاعتبار تقريب هارترى، يصبح لدينا :

$$(16 - 1) \quad F[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r - r'|} drdr' + G[\rho]$$

$G[\rho]$ هي دالة سيتم توصيفها لاحقاً. وهي تمثل طاقة الحركة المضافة إلى الفرق بين طاقة التفاعل الفعلية وتلك التي يعبر عنها حد تفاعل هارترى. تنطبق دالتا كثافة الإلكترونات $F[\rho]$ و $G[\rho]$ بشكل مستقل عن شكل الجهد الخارجي وعدد الإلكترونات.

ثانياً، يوضح هوهنبرج وكوهن أن الكثافة الحقيقية للحالة الأرضية هي الكثافة التي تقلل من دالة $F[\rho]$. وهكذا، إذا عرفنا الدالة العامة $F[\rho] = \langle \emptyset | T + U | \emptyset \rangle$ ، فسيكون من السهل إلى حد ما تعديل مبدأ التباين هذا لتحديد الطاقة الأساسية وكثافة الإلكترونات كدالة لإمكانات خارجية محددة. وللأسف، لا تقدم نظرية هوهنبرج وكوهن أي دليل على شكل $F[\rho]$.

نلاحظ أن هذه النظرية تنطبق أيضاً في حالة عدم وجود تفاعل بين الإلكترونات.

$$(17 - 1) \quad H_e = T + V = \sum_i^N (-\nabla_i^2) + \sum_i^N V_S(r_i)$$

ومن ثم، فإن تعبير شرودنجر هو :

$$(18 - 1) \quad [-\nabla^2 + V_S(r)]\psi_i(k,r) = E_j\psi_j(k,r)$$

4-6-1. معادلة كوهن - شام (Kohn-Sham) :

استناداً إلى نظريات هوهنبرغ- كوهن [3]، اقترح كوهن- شام [13] صياغة جديدة لحل أنظمة الإلكترونات المتعددة. تتطلب صياغة كوهن-شام استبدال النظام الأصلي متعدد الأجسام بنظام جسيمات مستقلة مساعد، مع الافتراض بأن كلا النظامين يمتلكان نفس كثافة الحالة الأرضية. وبالتالي، يتم تحويل النظام الأصلي المتفاعل الذي يحتوي على جهد حقيقي إلى نظام خيالي غير متفاعل، حيث تتحرك الإلكترونات داخل جهد فعال لجسيم واحد وفقاً لنموذج كوهن- شام. يكون الهاملتوني المساعد للنظام المستقل الجسيمات كما يلي:

$$(19 - 1) \quad \hat{H}_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{KS}(\vec{r})$$

يتم تحديد الحالة القاعية لنظام يحتوي على N إلكترونات مستقلة من خلال حل معادلات شرودنجر لجسيم واحد.

$$(20 - 1) \quad \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{KS}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\vec{r})$$

حيث يكون هناك إلكترون واحد في كل من المدارات $\psi_i(\vec{r})$ الخاصة بـ N إلكترون والتي تمتلك أدنى القيم الذاتية ϵ_i ، يتم إعطاء الصيغة الخاصة بكثافة النظام المساعد كما يلي:

$$(21 - 1) \quad \rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2$$

يخضع ذلك لشرط الحفظ :

$$\rho(\vec{r})d^3\vec{r} = N$$

بالنسبة للجسيمات المستقلة غير المتفاعلة، فإن الصيغة الخاصة بالطاقة الحركية $T_{KS}(\rho(\vec{r}))$ هي:

$$(22 - 1) \quad T_{KS}(\rho(\vec{r})) = \sum_{i=1}^N \left\langle \phi_i(\vec{r}) \left| -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 \right| \phi_i(\vec{r}) \right\rangle$$

بعد ذلك، أُعيدت صياغة الدالة العالمية $F_{KS}(\rho(\vec{r}))$ على النحو التالي:

$$(23 - 1) \quad F_{KS}(\rho) = T_{KS}(\rho(\vec{r})) + E_H(\rho(\vec{r})) + E_{xc}(\rho(\vec{r}))$$

تُعطى الطاقة الكلاسيكية الكهروستاتيكية (هارتري) للإلكترونات $E_H[\rho(\vec{r})]$ كما يلي:

$$(24 - 1) \quad E_H[\rho(\vec{r})] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')d^3rd^3r'}{|\vec{r} - \vec{r}'|}$$

بتطبيق مبدأ التغيرات لهونبرغ وكوهن [3]، استنادًا إلى المعادلة التالية:

$$(25 - 1) \quad \begin{aligned} \mu &= \frac{\partial E[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \\ &= V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\partial E_H[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} + \frac{\partial T_S[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} + \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} \end{aligned}$$

عند مقارنة المعادلة (25-I) بمعادلة مشابهة لنظام إلكتروني غير متفاعل يتحرك في جهد فعال $V_{eff}(\vec{r})$ ، نحصل على:

$$(26 - 1) \quad \mu = V_{eff}(\vec{r}) + \frac{\partial T_S[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})}$$

يتضح أن المعادلتين متشابهتان.

$$(27 - 1) \quad V_{eff}(\vec{r}) = V_{eff}[\rho(\vec{r})] = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{\partial E_H[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} + \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})}$$

$$(28 - 1) \quad V_{eff}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + \frac{\partial E_{xc}\rho(\vec{r})}{\partial \rho(\vec{r})}$$

يتم تحديد جهد التبادل والإرتباط من خلال الدالة الإشتقاقية التالية:

$$(29 - 1) \quad \frac{\partial E_{xc}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})} = V_{xc}[\rho(\vec{r})]$$

تأخذ معادلة شرودينغر، التي يجب حلها باستخدام نهج كوهن-شام، الشكل التالي:

$$(30 - 1) \quad H_{KS}\phi_i(\vec{r}) = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + V_{eff}(\vec{r}) \right] \phi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_i(\vec{r})$$

تتوافق المعادلتان (28-I) و (30-I) مع معادلات كوهن-شام. ولكي يتم حلها، يجب أن تكون متسقة ذاتياً. تبدأ العملية بكثافة ابتدائية يتم من خلالها تحديد الجهد $V_{eff}(\vec{r})$ ، ثم يتم حل المعادلة لتحديد كثافة إلكترونية جديدة. باستخدام هذه الكثافة الجديدة، يمكن حساب جهد جديد محسّن. تستمر هذه العملية بشكل متكرر بطريقة متسقة ذاتياً حتى يتم تحقيق التقارب، بحيث تصل الكثافة الإلكترونية الجديدة إلى مستوى مكافئ أو قريب جداً من المستوى السابق.

5-6-1. حلول معادلة كوهن - شام :

تُبسّط عملية حل معادلة شرودنغر، مع تطبيق تقريب كوهن-شام، إلى حل معادلة بالشكل التالي:

$$(31 - 1) \quad \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d^3r' + V_{ext}(\vec{r}) + V_{xc}(\vec{r}) \right] \phi_m(\vec{r}) = \epsilon_i \phi_m(\vec{r})$$

لإيجاد حل لمعادلات كوهن-شام، من الضروري اختيار مجموعة أساسية للدوال الموجية، بحيث يمكن تمثيلها رياضياً كمزيج خطي من المدارات الخاصة بكوهن-شام (مدارات KS).

$$(32 - 1) \quad \phi_m(\vec{r}) = \sum_{p=1}^p C_p^m \phi_p^b(\vec{r})$$

حيث ϕ_p^b هي الدوال الأساسية، و C_p^m هي معاملات التوسيع، و P هو بُعد المجموعة الأساسية.

بعد ذلك، تتضمن عملية حل معادلة كوهن-شام تحديد المعاملات C_p^m من خلال اختيار مجموعة أساسية ذات بُعد محدود P، يمكن تحويل معادلة شرودينغر (30-I) إلى شكلها الزمني المستقل:

$$(33 - 1) \quad \begin{bmatrix} \dots & \dots & \dots \\ \vdots & \langle \varphi_i^b | H | \varphi_j^b \rangle - \varepsilon_m \langle \varphi_i^b | \varphi_j^b \rangle & \vdots \\ \dots & \dots & \dots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1^m \\ \vdots \\ C_p^m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix}$$

يتم تعريف عناصر مصفوفة الهاملتوني للجسيم الواحد وعناصر مصفوفة التراكب كالتالي:

$$(34 - 1) \quad (H_{ij} - \xi_m S_{ij}) C_p^m = 0$$

$$(35 - 1) \quad H_{ij} = \langle \varphi_i^b | H | \varphi_j^b \rangle$$

$$(36 - 1) \quad H_{ij} = \langle \varphi_i^b | \varphi_j^b \rangle$$

توفر معادلات كوهن-شام طريقة لاستخراج الكثافة الإلكترونية والطاقة الخاصة بالحالة القاعية لنظام المادة المكثفة. وكما ذكر سابقاً، فإنه من الضروري حل هذه المعادلات بطريقة متناسقة ذاتياً بسبب العلاقة الوثيقة بين الجهد الفعال لكوهن-شام V_{KS} وكثافة الإلكترونات $\rho(r)$

عادةً ما يتم تحقيق ذلك عددياً من خلال تكرارات متناسقة ذاتياً، تبدأ العملية باستخدام كثافة إلكترونية أولية، والتي تكون غالباً عبارة عن مجموع كثافات إلكترونية ذرية.

$$(37 - 1) \quad \rho_{in} = \rho_{cristal} = \sum \rho_{at}$$

بعد ذلك، يتم شغل المدارات، ويتم حساب الكثافة الجديدة على النحو التالي:

$$(38 - 1) \quad \rho_{out}(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N |\phi_i(\vec{r})|^2$$

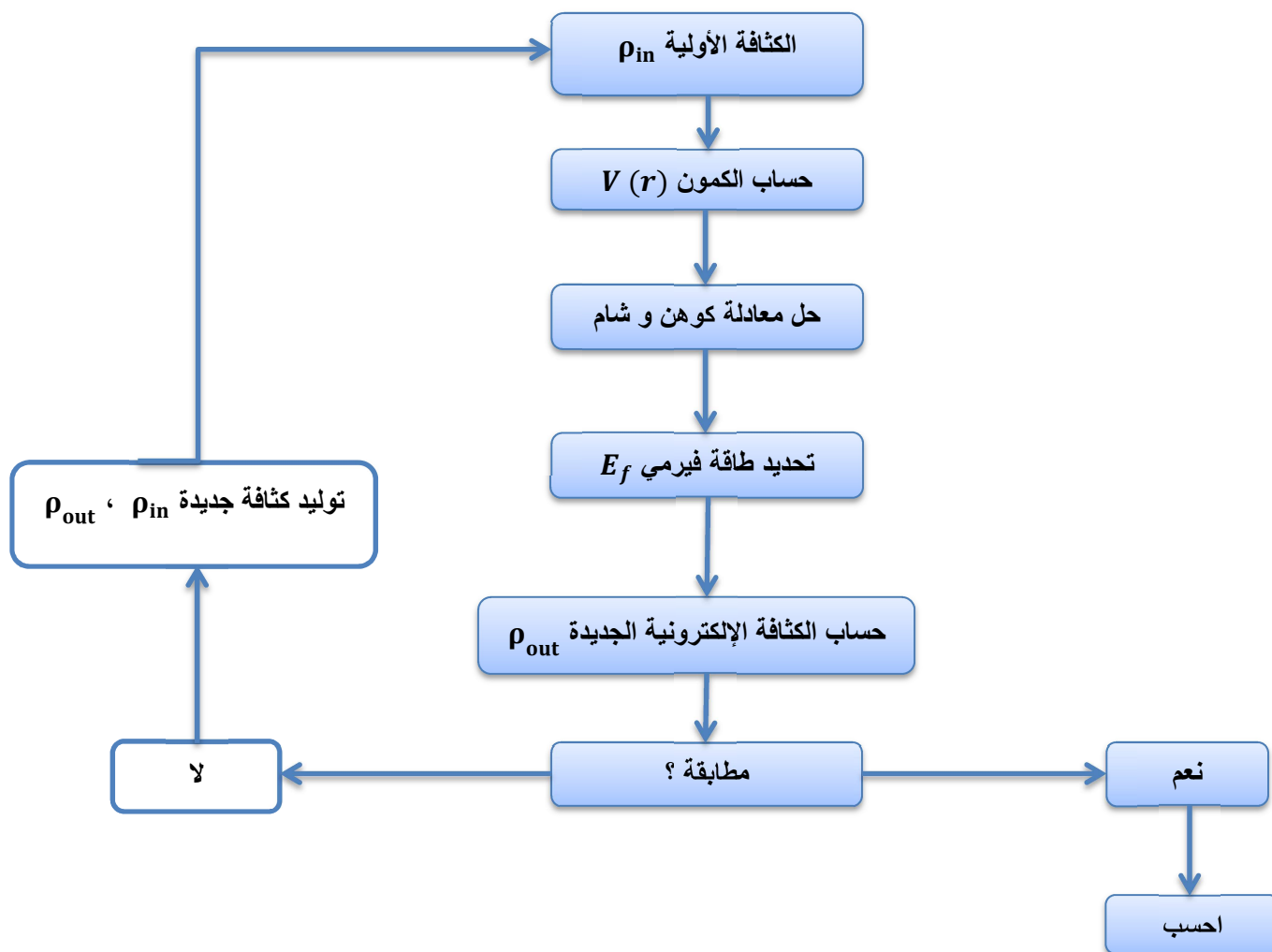
يُغلق بذلك أول دورة حسابية. في هذه المرحلة، يتم استخدام تقنيات تسريع التقارب لإنشاء كثافة جديدة من خلال دمج الكثافة الناتجة $\rho_{out}(\vec{r})$ مع كثافة الإدخال في الدورة $\rho_{in}(\vec{r})$

$$(39 - 1) \quad \rho_{in}^{i+1} = (1 - \alpha) \rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i$$

حيث α هو معامل المزج، و i^{th} تمثل التكرار الحالي.

بعد ذلك، يتم استخدام الكثافة الجديدة المحسوبة كإدخال لدورة أخرى من التكرارات المتناسقة ذاتياً. تتكرر هذه العملية حتى يتم تحقيق معيار التقارب الذي تم تحديده مسبقاً. تزداد أهمية دقة الحساب عندما يكون معيار التقارب $\rho_{out}(\vec{r}) - \rho_{in}(\vec{r})$ صغيراً جداً.

بمجرد تحقيق التقارب، تصبح طاقة الحالة القاعية للنظام المدروس معروفة.



الشكل 1.1 : مخطط للحل التكراري لمعادلات كوهن شام.

6-6-1. تابع التبادل-الارتباط (Fonctionnelle d'échange-corrélation):

تتمثل المشكلة الأساسية في نظرية الوظيفية الكثيفة (DFT) وفقاً لمعادلة كوهن-شام في إيجاد تقريب مناسب لتابع طاقة التبادل - الارتباط. هناك العديد من النماذج التقريبية لحساب الكمون الخاص بالتبادل-الارتباط، ومن أجل إجراء الحسابات، من الضروري الاعتماد على هذه التقريبات.

1-6-5-1. تقريب كثافة الموضع (LDA) :

قدّم كوهن وشام هذا التقريب عام 1965، حيث اعتبرا أن نظام الإلكترونات غير المتجانس يمكن وصفه كنظام متجانس محلياً. ويمكن التعبير عن تابع طاقة التبادل-الارتباط وفق العلاقة التالية:

(40 – 1)

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(r)]\rho(r) dr$$

تُعرَّف طاقة التبادل-الارتباط للجسم المتجانس في غاز الإلكترونات ذي الكثافة $\rho(r)$ بالعلاقة:

$$(41 - 1) \quad \varepsilon_{xc}[\rho(r)] = \varepsilon_x[\rho(r)] + \varepsilon_c[\rho(r)]$$

حيث تمثل $\varepsilon_{xc}[\rho(r)]$ مجموع طاقتي التبادل $\varepsilon_x[\rho(r)]$ والارتباط $\varepsilon_c[\rho(r)]$.

يمكن حساب طاقة التبادل تحليليًا وفق الصيغة:

$$(42 - 1) \quad \varepsilon_x[\rho(r)] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3\rho(r)}{\pi} \right)^{1/3}$$

أما طاقة الارتباط، فلا تتوفر لها صيغة تحليلية، ولكن يمكن تقديرها من خلال حسابات Monte Carlo الكمومية، والتي أُجريت من قبل عدة باحثين، من بينهم: (-Ceperly, 1980 Alder)، وكذلك: Vosko-Wilk-Nusair، Perdew-Zunger، وPerdew-Wang.

2-6-5-1. تقريب التدرج المعمم (GGA):

يُعد تقريب GGA تصحيحًا لطريقة تقريب كثافة الموضع، حيث يأخذ في الاعتبار التغيرات في كثافة الإلكترونات $\rho(r)$ من خلال تدرجها $\nabla\rho(r)$ يتم التعبير عن دالة الطاقة في هذا السياق وفقًا للمعادلة التالية:

$$(43 - 1) \quad E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{xc}[\rho(r), \nabla\rho(r)] \rho(r) dr$$

يسعى GGA للحفاظ على الخصائص الدقيقة التي تم التحقق منها مسبقًا في LDA، وذلك من خلال معامل تحسين f بحيث تتحقق العلاقة:

$$(44 - 1) \quad E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int f[\rho(r), \nabla\rho(r)] \rho(r) dr$$

بوجه عام، يعمل تقريب GGA على تحسين خصائص LDA مثل الطاقة الكلية وطاقة الارتباط، لكنه لا يوفر وصفًا دقيقًا لكافة خصائص أشباه الموصلات (semiconducteurs)، وخصوصًا فيما يتعلق بخصائصها الإلكترونية، يُعد تقريب PBE الذي اقترحه Perdew, Burke وEnzerhof، من أكثر الدوال المستخدمة في هذا السياق [15].

قائمة المراجع

- [1] Hernandez-Calderon, I. *Optical properties and electronic structure of wide band gap II-VI semiconductor materials and their applications*. Taylor & Francis. (2002).
- [2] Born, M., & Oppenheimer, J. R. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, 84, 457. (1927).
- [3] Hohenberg, P., & Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, 136, B864. (1964).
- [4] Born, M., & Oppenheimer, J. R. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, 87, 457. (1927).
- [5] Kittel, C. *Introduction à la physique de l'état solide*. (1996).
- [6] Born, M., & Oppenheimer, R. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen der Physik*, 389, 457. (1927).
- [7] Cramer, C. J. *Essentials of computational chemistry: Theories and models*. John Wiley & Sons Ltd. (2004).
- [8] Hartree, D. R. [Untitled]. *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, 24, 89. (1928).
- [9] Matar, S. *Approches monoélectronique*. Institut de Chimie de la Matière Condensée du Bordeaux. (2004, September 14).
- [10] Ma, M., & Silk, G. *Ultrasonic transducers for non-destructive testing*. Adam Hilger. (1984).
- [11] Fock, V. [Untitled]. *Zeitschrift für Physik*, 62, 795. (1930).
- [12] Richard, N. *Titre du rapport*. CEA/DAM-Direction Île-de-France. (2002).
- [13] Kohn, W., & Sham, L. J. [Untitled]. *Physical Review*, 140, A1133. (1965).
- [14] Caliste, D. *Titre de la thèse de doctorat* [Doctoral dissertation, Université Joseph Fourier]. (2005).
- [15] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. [Untitled]. *Physical Review Letters*, 77, 3865. (1996).

الفصل الثاني

طريقة شبه الكمون والموجات
المستوية (PP-PW)

1-2. المقدمة :

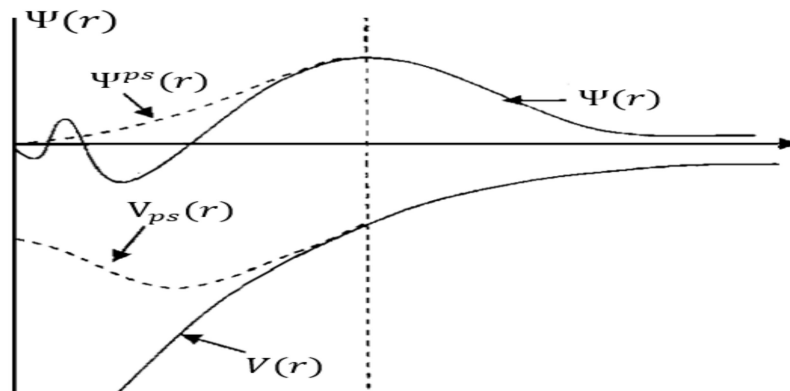
تستخدم مقارنة الكمون الكاذب (PP) وصفاً كمياً للتفاعلات الإلكترونية في إطار نظرية الكثافة الوظيفية (DFT). وتعتمد هذه الطريقة على دمج الموجات المستوية مع الكمون الكاذب باستخدام تقنية تحويل فورييه [1]. وتعتبر هذه المنهجية دقيقة للغاية وسريعة نسبياً في محاكاة المواد، وقد أثبتت فعاليتها في دراسة أنواع مختلفة من المواد [2]. ومن المعروف حالياً أن الجمع بين قوة تقنية الموجات المستوية ومفهوم الكمون الكاذب يُعد أداة فعالة جداً في وصف الروابط الكيميائية [3]، وهو ما سيتم عرضه وشرحه في هذا الفصل.

2-2. طريقة شبه الكمون :

يرتكز المفهوم الأساسي لشبه الكمون (PP) على استبدال كمون Coulomb الخاص بالنواة، وتأثير الإلكترونات القريبة منها (الإلكترونات القلب)، بكمون أيوني فعال يؤثر فقط على إلكترونات التكافؤ.

ضمن هذا التقريب، تُستبدل دوال الموجة $\psi(r)$ التي تصف إلكترونات التكافؤ بدوال موجة مكافئة لشبه الكمون $\psi^{PS}(\vec{r})$. كما هو موضح في الشكل (1.II)، يُفترض أن تكون $\psi^{PS}(\vec{r}) = \psi(r)$ خارج نطاق منطقة القلب، بينما يتم اختيار شكل $\psi^{PS}(\vec{r})$ داخل هذه المنطقة بطريقة تضمن إزالة العقد والتذبذبات الناجمة عن تعدد دوال الموجة [4].

توفر دوال الموجة التي يتم الحصول عليها بهذه الطريقة ميزة هامة، وهي إمكانية تمثيلها في فضاء فورييه باستخدام عدد قليل جداً من الموجات المستوية، مما يؤدي إلى تقليل كبير في الحسابات العددية. يُصمم شبه الكمون بحيث تحافظ دواله ودوال موجة التكافؤ على نفس القيم الطاقية [5].



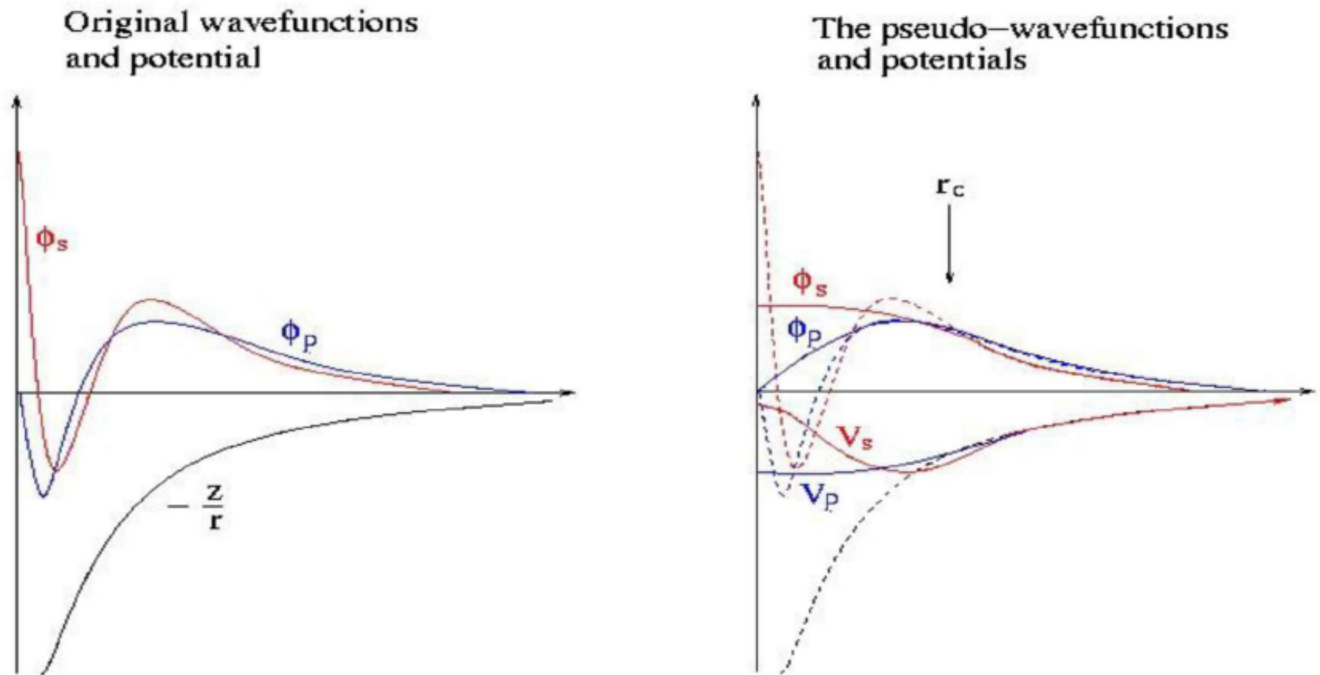
الشكل (1.2): كمون إلكترونات التكافؤ ودالة الموجة الموافقة له [5].

1-2-2. إنشاء شبه الكمون :

يجب أن تتوفر في شبه الكمون الخصائص التالية:

- خاصية التجميع: أي أن الكمون الكلي لمجموعة من الذرات يساوي مجموع شبه الكمون لكل ذرة على حدة.
- خاصية التحويلية: مما يعني إمكانية استخدام نفس شبه الكمون في بيئات كيميائية مختلفة.

- يؤدي تقليل عدد الموجات المستوية المستخدمة لوصف دوال الموجة إلى حدوث تغيرات منخفضة في الكمون، كما هو الحال في كمون القلب الحقيقي.
- من الضروري استخدام كمونات كاذبة مختلفة للحالات المختلفة مثل (s, p, d)، مما يشير إلى أن شبه الكمون الكاذب يعتمد على العزم الزاوي (كمون كاذب غير محلي)، كما هو موضح في الشكل (2.II).



الشكل (2.2) : أنواع مختلفة من الكمونات الكاذبة

هناك العديد من الطرق لتوليد الكمونات الكاذبة، حيث تختلف كل طريقة عن الأخرى وفقاً لشروط إضافية محددة، يمكن تصنيف طرق إنشاء الكمون الكاذب إلى فئتين: طرق تحافظ على المعيار، وطرق أخرى لا تحافظ عليه [6].

2-2-2. نظرية بلوخ :

تستغل مبرهنة بلوخ [7] دورية البلورة لتقليل العدد غير المحدود من دوال الموجات الإلكترونية إلى عدد الإلكترونات الموجودة في الخلية الأولية للبلورة. يمكن التعبير عن دالة الموجة كمحصلة لموجة مستوية $e^{i\vec{K}\vec{R}}$ ودالة $f_i(\vec{r})$ ذات نفس دورية البلورة:

$$(1 - 2) \quad \psi(K,r) = e^{[i(\vec{K}\vec{R})]}. f_i(\vec{r})$$

حيث إن $f_i(\vec{K},\vec{r}) = f_i(\vec{r})$ هي دالة دورية، ويمكن تمثيلها كمجموع متقطع لموجات مستوية، حيث تكون متجهات الموجة هي متجهات \vec{G} للشبكة العكسية للبلورة:

$$(2 - 2) \quad f_i(\vec{r}) = \sum_G C_{i,\vec{G}} e^{i(\vec{G},\vec{r})}$$

ومن ثم:

$$(3 - 2) \quad \psi_i(\vec{K},\vec{r}) = \sum_G C_{i,\vec{K}+\vec{G}} e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}}$$

يُطلق على \vec{K} اسم متجه بلوخ، وهو يلعب دور عدد كمومي مرتبط بالانتقال. يحدد هذا المتجه دالة الموجة للإلكترون ψ_i والقيم الذاتية الموافقة لها ϵ_i . يعد \vec{K} متجهًا من شبكة التبادل العكسي، وهو محصور داخل المنطقة الأولى من بريلوين، التي تمثل أصغر وحدة في الشبكة العكسية، مما يتيح إعادة بناء النظام بالكامل من خلال التماثل.

تساعد مبرهنة بلوخ في تبسيط المشكلة، أي أنه بدلاً من حلها في الفضاء بأكمله (حيث يكون للبلورة أبعاد شبه غير محدودة)، يمكن حلها ضمن خلية أولية واحدة من البلورة غير المحدودة (والتي تعادل في الواقع المنطقة الأولى من بريلوين)، ولكن بعدد غير محدود من النقاط \vec{K} [8].

3-2-2. طريقة الأمواج المستوية:

وفقاً لنظرية بلوخ، يمكن التعبير عن دالة الموجهة عند أي نقطة k باستخدام مجموعة من الموجات المستوية المنفصلة. من الناحية النظرية، يتطلب التمثيل الدقيق لدالة الموجهة عدداً كبيراً جداً من هذه الموجات المستوية. ومع ذلك، فإن المعاملات $C_{i,\vec{K}+\vec{G}}$ المرتبطة بالموجات المستوية ذات الطاقة الحركية المنخفضة تكون أكبر في القيمة مقارنةً بتلك الخاصة بالموجات المستوية عالية الطاقة الحركية [4].

$$(4 - 2) \quad \frac{\hbar^2}{2m} |K + G|^2$$

بناءً على ذلك، يمكن تحديد أساس الموجة المستوية بحيث يقتصر على الموجات ذات الطاقة الحركية الأقل من قيمة الدرجة تُعرف بـ "طاقة القطع" (ecut-off énergie). يؤدي هذا التقيد إلى ظهور أخطاء في حساب الطاقة الكلية للنظام، إلا أنه يمكن تقليل هذه الأخطاء بشكل كبير من خلال زيادة قيمة الطاقة الحركية. من الناحية النظرية، يجب زيادة هذه القيمة تدريجياً حتى تصل الطاقة الكلية إلى حالة التقارب، مما يجعل اختيار قيمة (Ecut) عاملاً حاسماً في تحديد دقة الحسابات. على الرغم من استخدام الطاقة الحركية، يواجه تمثيل الدالة الموجية في أساس الموجة المستوية تحديين رئيسيين:

1. التكلفة الحسابية: تزداد التكلفة الحسابية بشكل كبير مع زيادة حجم الذرات، مما يجعل الحسابات أكثر استهلاكاً للوقت.

2. شرط التعامد: تتطلب المدارات الذرية أن تكون متعامدة مع بعضها البعض، مما يؤدي إلى زيادة كبيرة في الطاقة الحركية القصوى المطلوبة.

في هذا الصدد، يمكن نمذجة بعض عناصر الجدول الدوري بكفاءة عالية، بينما تتطلب عناصر أخرى مثل المعادن الانتقالية والعناصر الثقيلة موارد حسابية هائلة.

للتغلب على المشكلة الأولى: يمكن استخدام تقريب النواة المجمدة (Frozen core approximation)، حيث تُعالج الإلكترونات الداخلية بشكل مبسط.

للتغلب على المشكلة الثانية: يمكن اللجوء إلى طريقة شبه الكمون (Pseudopotential method) لتقليل التعقيد الحسابي الناتج عن شرط التعامد.

4-2-2. الشبه الكمون ذو الطويلة المحفوظة :

إدخال كمون الكاذب ذو الطويلة المحفوظة يمثل الاختراق الأكثر أهمية في معالجة إلكترونات النواة. تم تطوير هذا النهج من قبل هامان، شلوتر، وتشيانغ [9]، ثم قام باشليه، هامان، وشلوتر [10]، وكذلك تروليه ومارتينز [11]، بوضع طريقة تضمن وصفاً دقيقاً لكثافة شحنة التكافؤ.

تعتمد هذه الطريقة على الحفاظ على المعيار، حيث تكون دوال الموجة الكاذبة للتكافؤ مُطَبَّعة إلى الوحدة. أما الكمونات الكاذبة المرتبطة بها، فقد أُطلق عليها اسم الكمونات الكاذبة ذات الطويلة المحفوظة (Norm-Conserving Pseudo-potentials).

• 1-4-2-2. شرط "الطويلة المحفوظة":

لضمان تحقيق كمون كاذب (Pseudo-potential) يحافظ على المعيارية بأقصى درجة من الكفاءة، يجب أن تلتزم الدالة الموجية الزائفة بمجموعة من المعايير الدقيقة [9]. في هذا السياق، تتساوى القيم الذاتية للطاقة المحسوبة عند تضمين جميع الإلكترونات مع الطاقات الزائفة المقابلة لنفس التكوين الذري المرجعي.

- تتطابق الدوال الموجية الزائفة للإلكترونات التكافؤية مع الدوال الموجية التكافؤية للإلكترونات الكاملة خارج نصف قطر معين r_c يتم تحديده اختياريًا.

- يكون تكامل الدالة الموجية من 0 إلى r_c متساويًا لكل دالة موجية، مما يحقق شرط حفظ المعيارية :

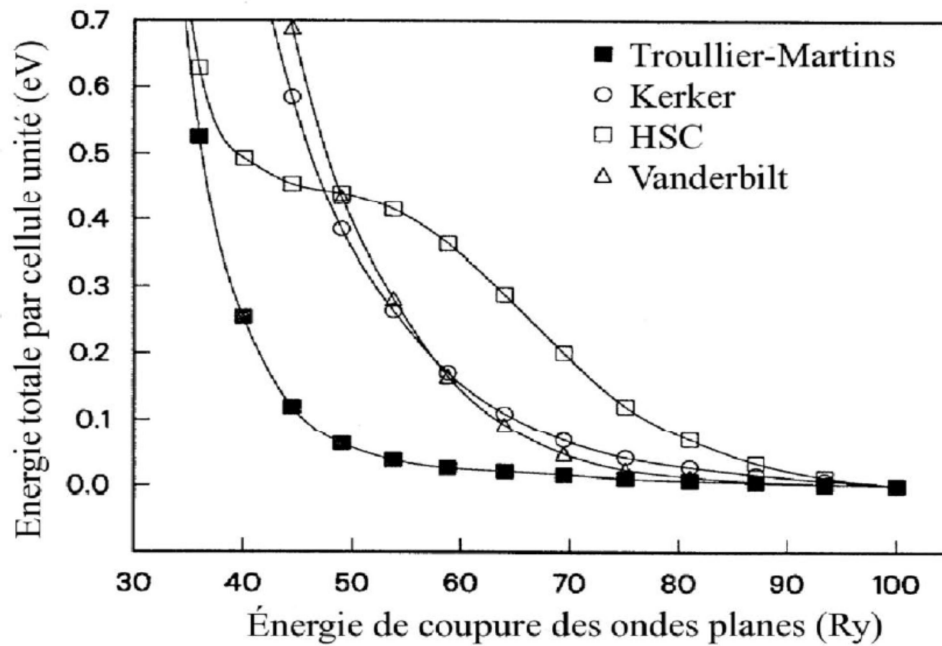
$$(5 - 2) \quad \int_0^{r_c} |\psi_L^{PS}|^2 d^3r = \int_0^{r_c} |\psi_L^{AE}|^2 d^3r$$

- تتساوى المشتقات اللوغاريتمية لكل من الدالة الموجية للإلكترون الكامل والدالة الموجية الزائفة، بالإضافة إلى مشتقاتها الأولى بالنسبة للطاقة، لجميع القيم $r \geq r_c$

• 2-4-2-2. بعض أمثلة الشبه الكمون ذو الطويلة المحفوظة :

▪ 1-2-4-2-2. شبه الكمون ترولير-مارتن :

بهدف تقليل وقت الحساب، يتم استخدام أشباه الكمون الأقل صلابة ممكنة (التي تتطلب أقل عدد من الموجات المستوية لضمان التقارب): يوضح الشكل (II.3) هذا الأمر ويبرر اختيار استخدام أشباه الكمون ذات المعيار المحفوظ لـ Troullier و (TM) Martins [12] في هذه الأطروحة.



الشكل (3.2): تقارب الطاقة الكلية لكل خلية وحدة وفقاً لطاقة القطع للماس لمختلف أشباه الكمون ذات الطويلة المحفوظة، تم تعديله وفقاً لـ [12] بعد جهد Troullier-Martins هنا الأكثر كفاءة.

يُعد جهد Troullier-Martins مثلاً على أشباه الكمون ذات الطويلة المحفوظة. في هذه الحالة، تمتلك الدوال الموجية الزائفة لكل عزم مداري الشكل التالي داخل منطقة النواة: [12]

$$(6-2) \quad R_i^{ps}(r) = r^{i+1} e^{p(r)} \quad r \leq r_c$$

$$(7-2) \quad p(r) = c_0 + c_2 r^2 + c_4 r^4 + c_6 r^6 + c_8 r^8 + c_{10} r^{10} + c_{12} r^{12}$$

تُحدد معاملات $p(r)$ بناءً على ضرورة الحفاظ على المعيارية، وضمان استمرارية الدالة الموجية الزائفة، إلى جانب توافق مشتقاتها الأربعة الأولى عند النقطة r_c ، مما يؤدي إلى:

$$(8 - 2) \quad c_2^2 + c_4(2l + 5) = 0$$

بناءً على ذلك، يمكن استنتاج كمون كاذب وسيط "محجّب" يؤثر على الدوال الموجية الزائفة بنفس الطريقة التي يؤثر بها الجهد الفعلي على دوال التكافؤ. لتحقيق ذلك، يكفي حل معادلة شرودينغر الشعاعية للدوال الزائفة بشكل عكسي:

$$(9 - 2) \quad V_l^{ps}(r) = V_{sc,l}^{ps}(r) - V_H[p^{ps}(r)] - V_{xc}[p^{ps}(r)]$$

حيث تمثل $p^{ps}(r)$ كثافة إلكترونية زائفة يتم تحديدها اعتماداً على الدوال الموجية الزائفة.

▪ 2-2-4-2-2. شبه الكمون هارتويغزن - غودكر - هولتر :

يُحدد الجزء المحلي من الجهد الزائف وفقاً للمصدر [13] على النحو التالي:

$$(10 - 2) \quad V_{loc}(r) = \frac{-z_{ion}}{r} \operatorname{erf}\left(\frac{r}{\sqrt{2}r_{loc}}\right) + \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2\right] \times \left[c_1 + c_2\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^2 + c_3\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^4 + c_4\left(\frac{r}{r_{loc}}\right)^4 \right]$$

حيث تُشير f إلى دالة الخطأ، بينما يُمثل z_{ion} الشحنة الأيونية للنواة الذرية، أي الشحنة الكلية مطروحاً منها شحنة التكافؤ.

أما المساهمة غير المحلية في الجهد الزائف، فتعطى بالمعادلة:

$$(11 - 2) \quad V_l(r, \hat{r}) = \sum_{i=1}^{i=3} \sum_{j=1}^{j=3} \sum_{m=-l}^{+l} Y_{l,m} p_i^l(r) h_i^l, p_j^l(\hat{r}) Y_{l,m}^*(\hat{r})$$

حيث تُعبر $Y_{l,m}$ عن التوافقيات الكروية، و (l) هو العزم الزاوي. أما المسقطات $p_i^l(r)$ فهي دوال غاوسية تُعطى بالصورة:

$$(12 - 2) \quad p_i^l(r) = \frac{\sqrt{2}r^{l+2(i-1)} \exp\left(-\frac{r^2}{2r_i^2}\right)}{r_i^{l+(4i-1)/2} \sqrt{\Gamma\left(l + \frac{4i-1}{2}\right)}}$$

حيث تُشير Γ إلى دالة غاما.

في هذا النهج، تُحدد المعاملات من خلال تقليل الفارق بين القيم الذاتية والشحنات داخل منطقة النواة لكل من الذرة الأصلية والذرة الزائفة. ما يميز هذا الكمون الكاذب هو قدرته على ضبط المعاملات مباشرةً بالاعتماد على القيم الذاتية.

ويتم حساب الشحنات مع الأخذ بعين الاعتبار جميع الإلكترونات، بدلاً من استخدام ملاءمة تحليلية أو رقمية لإعادة إنتاج الدوال الزائفة، التي تعتمد في تكوينها أساساً على هذه الإلكترونات.

5-2-2. أخذ العينات لمنطقة بريلوان:

المنطقة الأولى من بريلوين، التي تُعد أصغر شبكة ممكنة تمثل الإثارات وفقاً للتعريف، هي بلا شك الخيار المرجعي. ما يميز هذه الشبكة الأولية هو أنها محددة بتقاطع المستويات العمودية على المتجهات G . داخل هذه المنطقة، تستمر الحزم، بينما تُعد حدودها ذات أهمية كبيرة حيث تمثل كل نقطة متجه k يحدث عنده تشتت براج.

يتطلب حساب عدة كميات، مثل الطاقة والكثافة، إجراء تكامل على منطقة بريلوين، وهناك تبسيطان لهذه العملية:

1. إجراء تكامل دقيق على مجموعة من النقاط k في منطقة بريلوين، ولتحقيق ذلك، يجب استخدام عدد كافٍ من النقاط k ، خاصة في المناطق التي يتغير فيها التكامل بسرعة.
2. يمكن الاستفادة من التناظر لتقليل الحسابات.

أي دالة دورية في الفضاء العكسي يمكن التعبير عنها بواسطة سلسلات فورييه [14].

$$g(\vec{K}) = \sum_n g_n e^{ikR_n} \quad (13 - 2)$$

تعد متجهات الشبكة المباشرة. لضمان دقة عالية في الحسابات، من الضروري عمومًا معرفة قيم الدالة لمجموعة واسعة من النقاط. هناك العديد من الأساليب لتوليد ترتيب النقاط k ، ومن أبرزها تلك التي اقترحها شادي وكوهين [8] وتلك التي قدمها مونكهورست وباك [15].

6-2-2. كود Abinit:

واليوم، تتيح النمذجة البدئية أو النمذجة المبدئية الأولى إمكانية استكشاف الخواص التركيبية والإلكترونية والديناميكية للمادة دون أي معرفة تجريبية مسبقة، والخصائص الإلكترونية والديناميكية للمادة دون أي معرفة تجريبية مسبقة للأنظمة قيد الدراسة.

Abinit عبارة عن حزمة برمجيات يمكن استخدامها لإيجاد الطاقة الكلية وكثافة الشحنة والتركيب الإلكتروني للأنظمة المكونة من الإلكترونات والنوى (الجزئيات والمواد الصلبة الدورية) في نظرية الكثافة الوظيفية (DFT)، باستخدام الكمون الكاذبة (أو بيانات ذرية PAW) وأساس موجي مستوي [16].

قائمة المراجع

- [1] Segall, M. D., Lindan, P. J. D., Probert, M. J., Pickard, C. J., Hasnip, P. J., Clark, S. J., & Payne, M. C. First-principles simulation: Ideas, illustrations and the CASTEP code. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 14(11), 2717–2743. (2002).
- [2] Mattesini, M. *Proposition et modélisation ab initio de nouveaux matériaux ultras-durs* (Thèse de doctorat, Université de Bordeaux I). (2001).
- [3] Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A., & Joannopoulos, J. D. Iterative minimization techniques for ab initio total energy calculations: Molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of Modern Physics*, 64(4), 1045–1097. (1992).
- [4] Zaoui, A., & Elhadj Hassan, F. [Untitled]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 18, 3647. (2006).
- [5] Ferhat, M., Zaoui, A., & Certier, M. [Untitled]. *Physica B: Condensed Matter*, 252, 2295. (1998).
- [6] Ferhat, M., Bouhafs, B., & Zaoui, A. [Untitled]. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 10, 7995. (1995).
- [7] Bloch, F. [Untitled]. *Zeitschrift für Physik*, 59, 208. (1929).
- [8] Chadi, D. J., & Cohen, M. L. [Untitled]. *Physical Review B*, 8(12), 5747. (1973).
- [9] Hamann, D. R., Schlüter, M., & Chiang, C. Norm-conserving pseudo-potentials. *Physical Review Letters*, 43(20), 1494. (1979).
- [10] Bachelet, G. B., Hamann, D. R., & Schlüter, M. [Untitled]. *Physical Review B*, 26(8), 4199. (1982).
- [11] Troullier, N., & Martins, J. L. [Untitled]. *Physical Review B*, 43, 8861. (1991).
- [12] Troullier, N., & Martins, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical Review B*, 43(3), 3. (1991).

- [13] Giannozzi, P., de Gironcoli, S., Pavone, P., et al. [Untitled]. *Physical Review B*, 43, 7231. (1991).
- [14] Saib, S. *Étude par les méthodes du premier principe des propriétés structurales, électroniques et vibrationnelles des semi-conducteurs à base de nitrogène* (Thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar – Annaba). (2008).
- [15] Monkhorst, H. J., & Pack, J. D. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B*, 13(12), 5188. (1976).
- [16] ABINIT. *ABINIT Package* (Version 8.10.3). Retrieved from <https://www.abinit.org/package/8.10.3>.

الفصل الثالث النتائج و المناقشة

1.3. مقدمة:

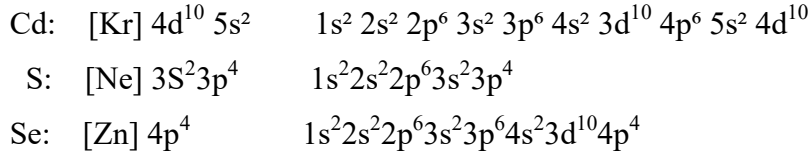
في هذا الفصل، سنقوم بدراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية، المرونية والميكانيكية لمركبي CdSe و CdS عند تبلورهما في بنية Zinc-Blende، وذلك باستخدام البرنامج الحاسوبي Abinit، المعتمد على نظرية دالة الكثافة (DFT) لدراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية، وعلى نظرية الاضطراب الكمي الأولى (DFPT) لحساب الخصائص المرونية والميكانيكية بدقة عالية.

تهدف هذه الدراسة إلى تحليل سلوك المركبين، واستخلاص معلمات أساسية مثل الثوابت الشبكية، فجوة الطاقة، معاملات المرونة، ومعاملات الضغط، مما يُمكننا من فهم أعمق لطبيعة تفاعلاتهما البنيوية والإلكترونية، ومدى تأثيرهما بالعوامل الخارجية، وهو ما يُعد ضروريًا في سياق تطوير مواد واعدة لتطبيقات في مجالات الإلكترونيات والضوئيات.

2.3. تفاصيل الحساب :

تم إجراء الحسابات الموجية المستوية باستخدام نظرية الكثافة التابعة (DFT) [1] ونظرية الكثافة التابعة المضطربة (DFPT) المدمجتين في برنامج Abinit [2]، تم اعتماد تقريب الكثافة المحلية LDA على شكل Alder و Ceperley [3]، بالإضافة إلى تقريب التدرج المعمم GGA لحساب تابع تبادل-ارتباط المعدلة بواسطة Perdew و Wang [4]، الذي يأخذ بعين الاعتبار تفاعلات الإلكترونات مع أنوية الأيونات. وقد تم وصف هذا الارتباط باستخدام شبه الكمون pseudo potentials ذو الطويلة المحفوظة norm-conserving [5].

ولتحديد الخصائص الإلكترونية، يُعطى التوزيع الإلكتروني للعناصر الكيميائية المكونة للمركبين قيد الدراسة على النحو التالي:



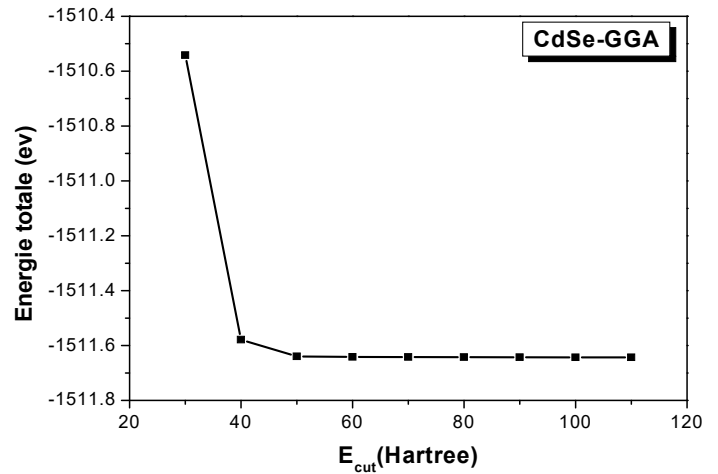
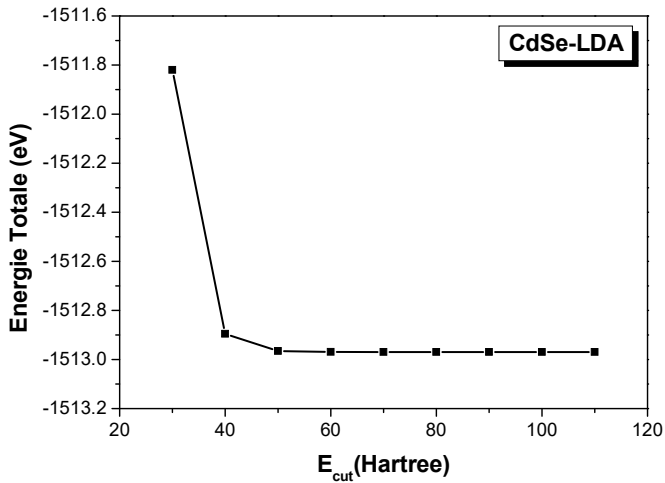
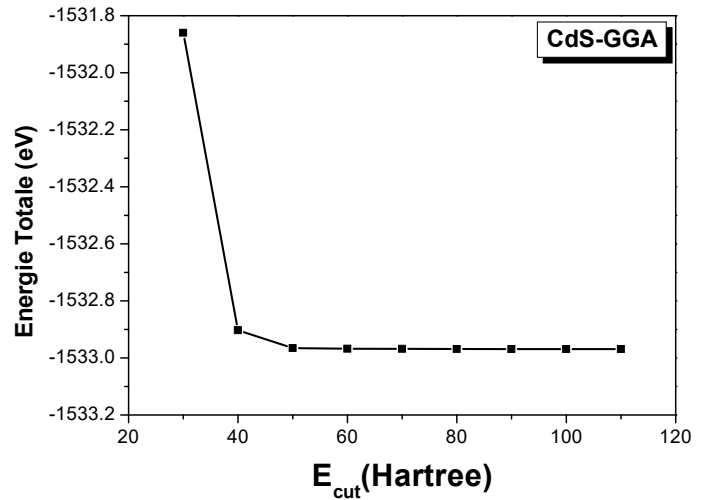
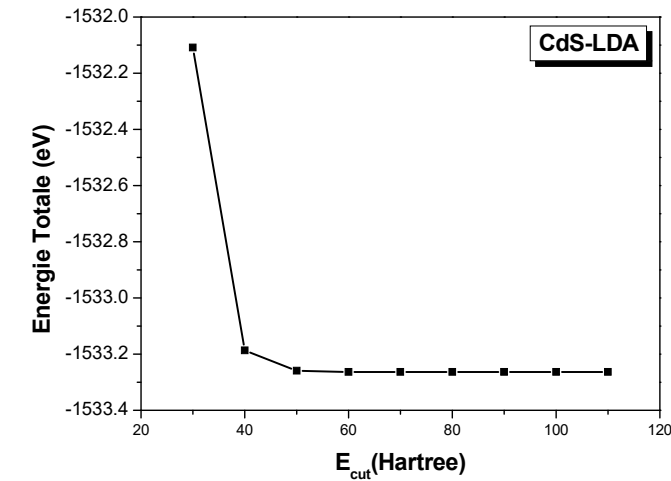
كما تم استخدام طريقة Monkhorst-Pack [6] لأخذ التكاملات في منطقة بريلمان (ZB)، باستخدام مجموعة مناسبة من نقاط k-point.

3.3. اختبار التقارب:

1.3.3. أحسن اختيار لطاقة القطع E_{cutoff} :

تم تثبيت عدد نقاط الشبكة في الفضاء العكسي (k-points) عند 10، ثم تم تغيير قيمة طاقة القطع E_{cutoff} ضمن المجال 40 إلى 100 هارتري، مع حساب الطاقة الكلية الموافقة لكل قيمة.

يوضح الشكل (1.3) منحنيات تغير الطاقة الكلية بدلالة E_{cutoff} لكل من مركبي CdSe و CdS، باستخدام تقريبي الكثافة الموضعية (LDA) والتدرج المعمم (GGA). تُبيّن المنحنيات أن الطاقة الكلية تستقر تدريجيًا ابتداءً من $E_{\text{cutoff}} = 60$ Hartree، مما يشير إلى أن هذه القيمة كافية لضمان تقارب حسابي جيد لكلا المركبين CdSe و CdS.

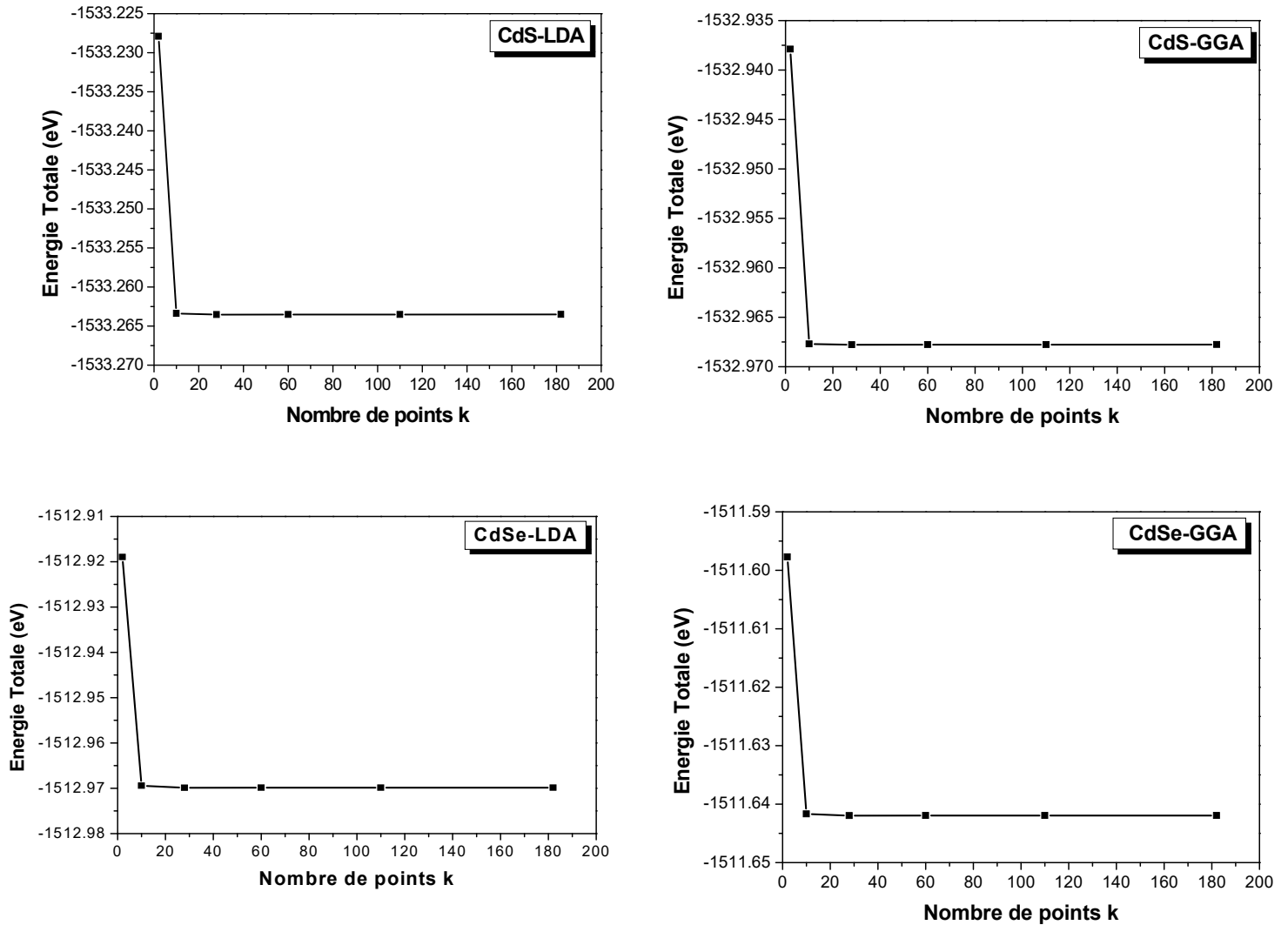


الشكل 1.3 : تغيرات الطاقة الكلية E_{totale} بدلالة طاقة القطع E_{cutoff} .

2.3.3. أحسن اختيار لعدد النقاط (k-points) :

من أجل تحديد عدد النقاط في منطقة بريلون التي يجب اختيارها لضمان دقة كافية مع تخفيض زمن الحسابات ما أمكن قمنا بما يلي: ثبتنا قيمة طاقة القطع E_{cutoff} عند 60Hartree ثم قمنا بتغيير عدد النقاط المختارة في منطقة بريلون الأولى (k-points) من 2 إلى 180 و حسبنا قيمة الطاقة الكلية E_{cutoff} الموافقة لكل قيمة مختارة.

يعطي الشكل 2.3 منحنيات تغير الطاقة الكلية بدلالة قيم (k-points) للمركبين CdS و CdSe باستعمال تقريب الكثافة الموضعية (LDA) مع تقريب التدرج المعمم GGA ، حيث نلاحظ من خلال المنحنيات بالشكل 2.3 الطاقة الكلية للخلية الأولية تعطي تقاربا كافيا من أجل عدد k مساويا لـ 28 نقاط بالنسبة للمركب CdS و كذلك بالنسبة للمركب CdSe (والذي يوافق التقسيم $6 \times 6 \times 6$ حسب تقسيم Pack Monkhort) [7] .

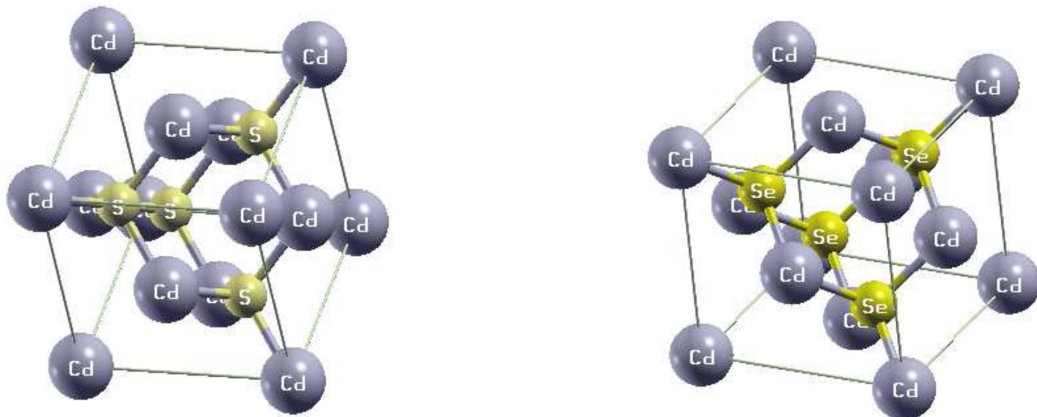


الشكل 2.3 : تغيرات الطاقة الكلية E_{total} بدلالة عدد النقاط k في منطقة بريلمان الأولى.

4.3. الخواص البنيوية :

يتبلور مركبا CdS و CdSe وفق النظام البلوري المكعب في بنية مشابهة لبنية الزنك بليند (Zinc Blende) ، وينتميان إلى فضاء المجموعة $F\bar{4}3m$.

في هذه البنية، تحتل ذرات الكاديوم (Cd) المواضع (0, 0, 0)، بينما تشغل ذرات الكبريت (S) في CdS وذرات السيلينيوم (Se) في CdSe المواضع (4/1, 4/1, 4/1). يوضح الشكل (3.3) الهيكل البلوري لبنية الزنك بليند، والتي تمثل ترتيب الذرات في المركبين CdSe و CdS.



الشكل 3.3 : بنية الزنك بليند (Zinc blende) للمركبات CdSe و CdS

يُعد حساب الخصائص البنيوية أمرًا بالغ الأهمية في دراسة المواد، لأنه يمكننا من استخدام النتائج المستخرجة في تحديد خصائص فيزيائية أخرى للمادة. ويهدف هذا الحساب إلى تحديد معاملات البنية البلورية في حالة التوازن، أي عند الحد الأدنى للطاقة الكلية.

من أجل تحقيق ذلك، قمنا بحساب الطاقة الكلية لمجموعة من الحجوم المختلفة للخلية الأساسية، وذلك لكل من مركبي CdSe و CdS. بعد ذلك، قمنا بتمثيل تغيرات الطاقة الكلية بدلالة حجم الخلية (انظر الشكل 4.3). وبالاعتماد على هذه المنحنيات، تم استخدام معادلة الحالة لمورنغان (Murnaghan's equation of state) [8] لاستخلاص قيم معاملات التوازن البنيوي بدقة. تُعطي معادلة مورنغان بالصيغة التالية:

$$(1 - 3) \quad E_{tot}(V) = E_0(v) + \frac{B_0 V}{B'_0} + \frac{B_0 V}{B'_0} \left[\frac{\left(\frac{V_0}{V}\right)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right] - \frac{B_0 V}{B'_0 - 1}$$

V_0 : حجم الحالة الأساسية.

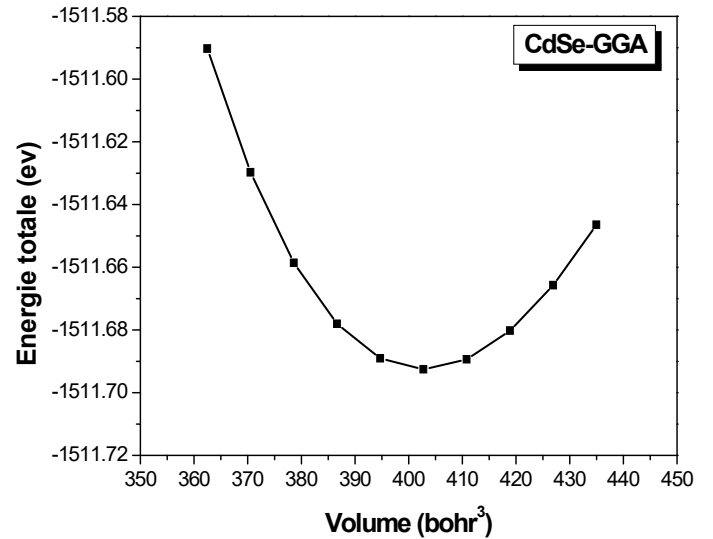
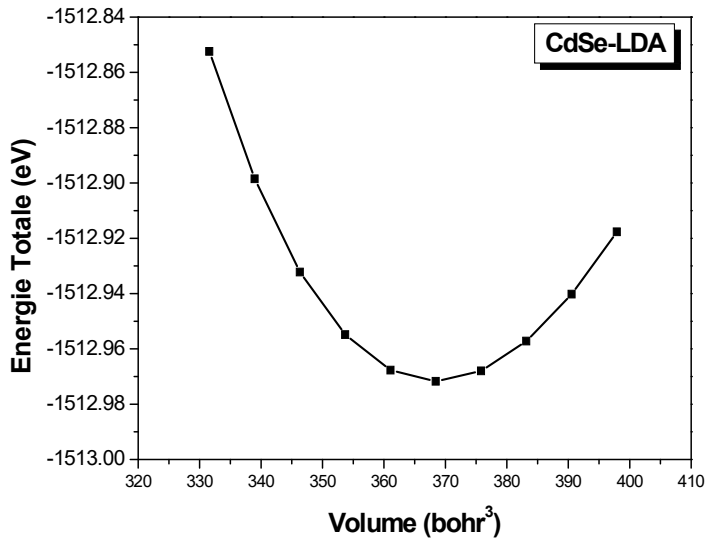
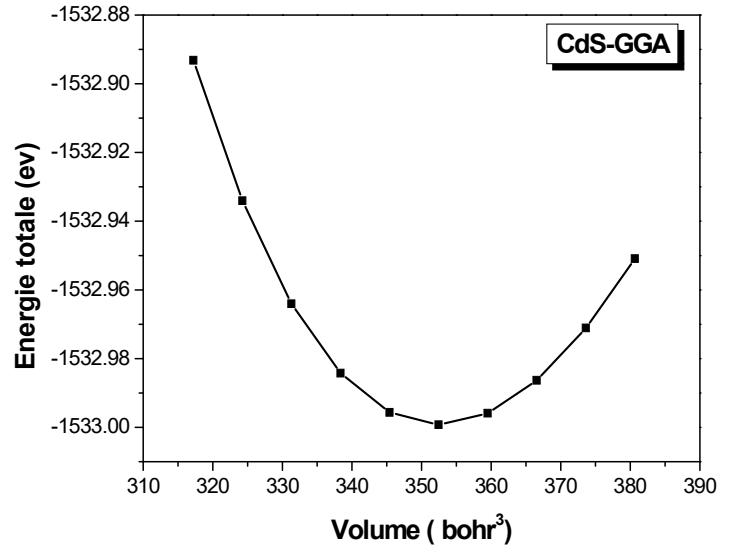
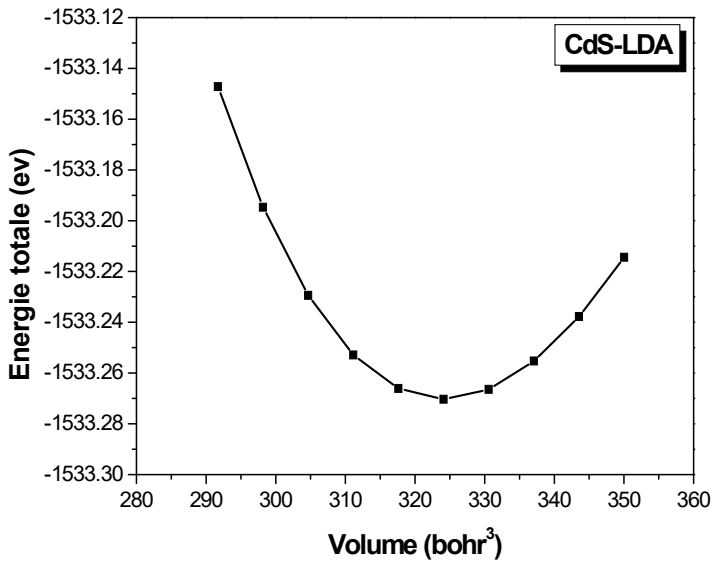
E_0 : طاقة الحالة الأساسية المسؤولة عن الحجم .

B_0 : معامل الانضغاطية و الذي يعطى بالعلاقة:

$$(2 - 3) \quad B_0 = V_0 \left(\frac{\delta^2 E}{\delta V^2} \right)$$

و المشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية بدلالة الضغط B'_0 تعطى بالعلاقة :

$$(3 - 3) \quad B'_0 = \frac{\delta B_0}{\delta P}$$



الشكل 4.3 : تغيرات الطاقة الكلية E_{totale} بدلالة حجم الخلية الأساسية V .

تم الحصول على قيم ثوابت الشبكة a_0 ، ومعامل الانضغاطية B_0 ، وكذلك المشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية بالنسبة للضغط B'_0 ، وقد تم تدوين هذه القيم في الجدول 1.3 . كما قمنا بإجراء مقارنة بين النتائج المحسوبة والبيانات التجريبية والنظرية المتوفرة في الأدبيات العلمية، وذلك للتحقق من مدى توافقها ودقتها.

الجدول 1.3 : قيم كل من ثابت الشبكة a_0 و معامل الانضغاطية B_0 و المشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية بالنسبة للضغط B'_0 للمركبين CdS و CdSe .

المراجع	مشتقة معامل الانضغاط B'_0	معامل الانضغاط B_0 (GPa)	ثابت الشبكة البلورية a (\AA)	المادة	
عملنا الحالي	4.52	53.35	5.93	GGA	CdS
	4.60	67.10	5.77	LDA	
المراجع التجريبية	/	62 ^[14]	5.82 ^[14] 5.83 ^[9]		
المراجع النظرية	4.3 ^[11]	55.8 ^[11]	5.94 ^[11]		
	4.31 ^[14]	63.15 ^[12]	5.81 ^[12] 5.82 ^[13]		
عملنا الحالي	4.66	44.68	6.20	GGA	
	4.66	57.12	6.02	LDA	
المراجع التجريبية	/	53 ^[14]	6.05 ^[14] 6.05 ^[9]		
المراجع النظرية	4.20 ^[10]	65.12 ^[10]	6.05 ^[10]		
	4.67 ^[12]	54.41 ^[12] 59.2 ^[13]	6.07 ^[12] 6.04 ^[14]		

أظهرت النتائج المحسوبة الموضحة في الجدول 1.3 توافقاً جيداً مع البيانات التجريبية بالنسبة لكل من مركبي CdS و CdSe. فقد بلغ ثابت الشبكة البلورية المحسوب لمركب CdS باستخدام تقريب GGA قيمة 5.93 \AA ، بينما بلغ باستخدام تقريب LDA نحو 5.77 \AA . وتُقارن هذه القيم بشكل جيد مع القيم التجريبية التي تتراوح بين 5.82 \AA و 5.83 \AA ، كما ورد في المراجعين [9] و [14] بنسبة خطأ % 1.71 بالنسبة لـ GGA و % 0.86 بالنسبة لـ LDA .

أما بالنسبة لمعامل الانضغاط B_0 ، فقد تم الحصول على قيمة 53.35 GPa باستخدام GGA و 67.10 GPa باستخدام LDA ، وهي قريبة من القيم التجريبية التي كانت 62 GPa [14] بنسبة خطأ % 13.95 بالنسبة لـ GGA و % 8.06

بالنسبة لـ LDA. أما مشتقة معامل الانضغاط الأولى B_0' ، فقد بلغت قيمتها المحسوبة 4.52 باستخدام GGA و 4.59 باستخدام LDA، وهي قريبة من القيم النظرية المتوفرة مثل 4.30 [11]، و 4.31 [14].

وبالنسبة لمركب CdSe، فقد بلغ ثابت الشبكة المحسوب باستخدام GGA نحو 6.20 \AA ، بينما أعطى تقريب LDA قيمة أقل تبلغ 6.02 \AA ، وهي قريبة من القيم التجريبية التي تراوحت بين 6.05 \AA كما ورد في المرجعين [9] و [14] بنسبة خطأ 2.48% بالنسبة لـ GGA و 0.5% بالنسبة لـ LDA. أما معامل الانضغاط B_0 ، فقد بلغ 44.68 GPa باستخدام GGA و 57.12 GPa باستخدام LDA، وهي ضمن المدى التجريبي الذي كانت قيمته 53 GPa [14] بنسبة خطأ 15% بالنسبة لـ GGA و 7.7% بالنسبة لـ LDA. بالنسبة لمشتقة معامل الانضغاط الأولى B_0' ، فقد أعطت الحسابات قيمة موحدة تقريباً لكلا التقريبيين، GGA و LDA، بحدود 4.66، وهي قريبة جداً من القيم النظرية المتوفرة [13] 4.67.

تشير النتائج بين مركبي CdS و CdSe تقارباً جيداً مع القيم التجريبية في الخصائص البنيوية والميكانيكية المحسوبة، مع وجود فروق واضحة في بعض المعامل. فقد تبين أن ثابت الشبكة البلورية لمركب CdSe أعلى من نظيره في CdS، أي أن $a_0(\text{CdSe}) > a_0(\text{CdS})$ ، ويُعزى ذلك إلى كبر العدد الذري للعنصر Se مقارنة بـ S. من جهة أخرى، يُظهر CdS معامل انضغاط أكبر من CdSe في كلا التقريبيين، مما يشير إلى أن CdS أكثر مقاومة للضغط. أما مشتقة معامل الانضغاط الأولى B_0' ، فقد أظهرت تقارباً شديداً بين المركبين.

كما يُظهر تقريب LDA أداءً أدق مقارنةً بـ GGA في حساب ثابت الشبكة ومعامل الانضغاط لمركبي CdS و CdSe، حيث ينتج عنه أخطاء نسبية أقل ويعطي نتائج أقرب إلى القيم التجريبية. أما فيما يخص مشتقة معامل الانضغاط الأولى، فإن كلا التقريبيين يقدمان نتائج متشابهة.

عموماً، يتضح أن انتقالنا من CdS إلى CdSe يرافقه زيادة في ثابت الشبكة البلورية، يقابلها انخفاض في معامل الانضغاط B_0 وزيادة في مشتقته الأولى B_0' ، ما يشير إلى انخفاض في الصلابة البنيوية للمادة.

5.3. الخواص الإلكترونية:

تُعد الخواص الإلكترونية من المعايير الأساسية في توصيف المواد الصلبة، لما لها من دور محوري في تحديد التطبيقات الممكنة للمادة في المجالات الإلكترونية والضوئية. وتمثل دراسة هذه الخواص وسيلة فعالة لفهم طبيعة الترابط بين الذرات، وتفسير سلوك المادة عند التعرض لمجالات كهربائية أو ضوئية.

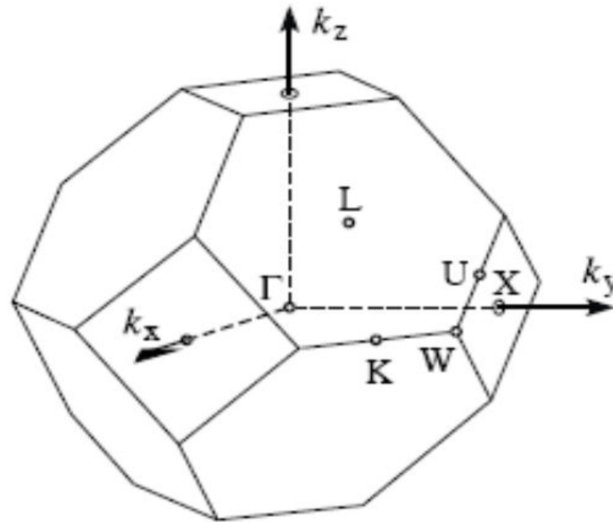
في هذا العمل، تم حساب بنية العصابات الإلكترونية (Band Structure) وكثافة الحالات (Density of States, DOS) لكل من مركبي CdS و CdSe باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) ضمن تقريب التدرج المعمم (GGA) و تقريب الكثافة الموضعية (LDA).

1.5.3. بنية عصابات الطاقة :

تمثل عصابة الطاقة مجموع حالات الطاقة الممكنة للإلكترونات بدلالة متجه الموجة k في فضاء الشبكة المعكوسة. ولتبسيط التمثيل الطاقوي، يتم التركيز فقط على النقاط عالية التناظر داخل منطقة بريلوان الأولى، والتي تشمل:

$$\Gamma(0,0,0) , X(1/2,0,1/2) , L(1/2,1/2,1/2) , W(1/2,1/4,3/4) , K(3/8,3/8,3/4)$$

يبين الشكل 5.3 التمثيل الهندسي لمنطقة بريلوان الأولى الخاصة بالبنية البلورية المكعبة متمركزة الوجوه (FCC) لكل من CdS و $CdSe$ ، حيث تم تحديد النقاط عالية التناظر المعتمدة في تتبع المسارات الإلكترونية.

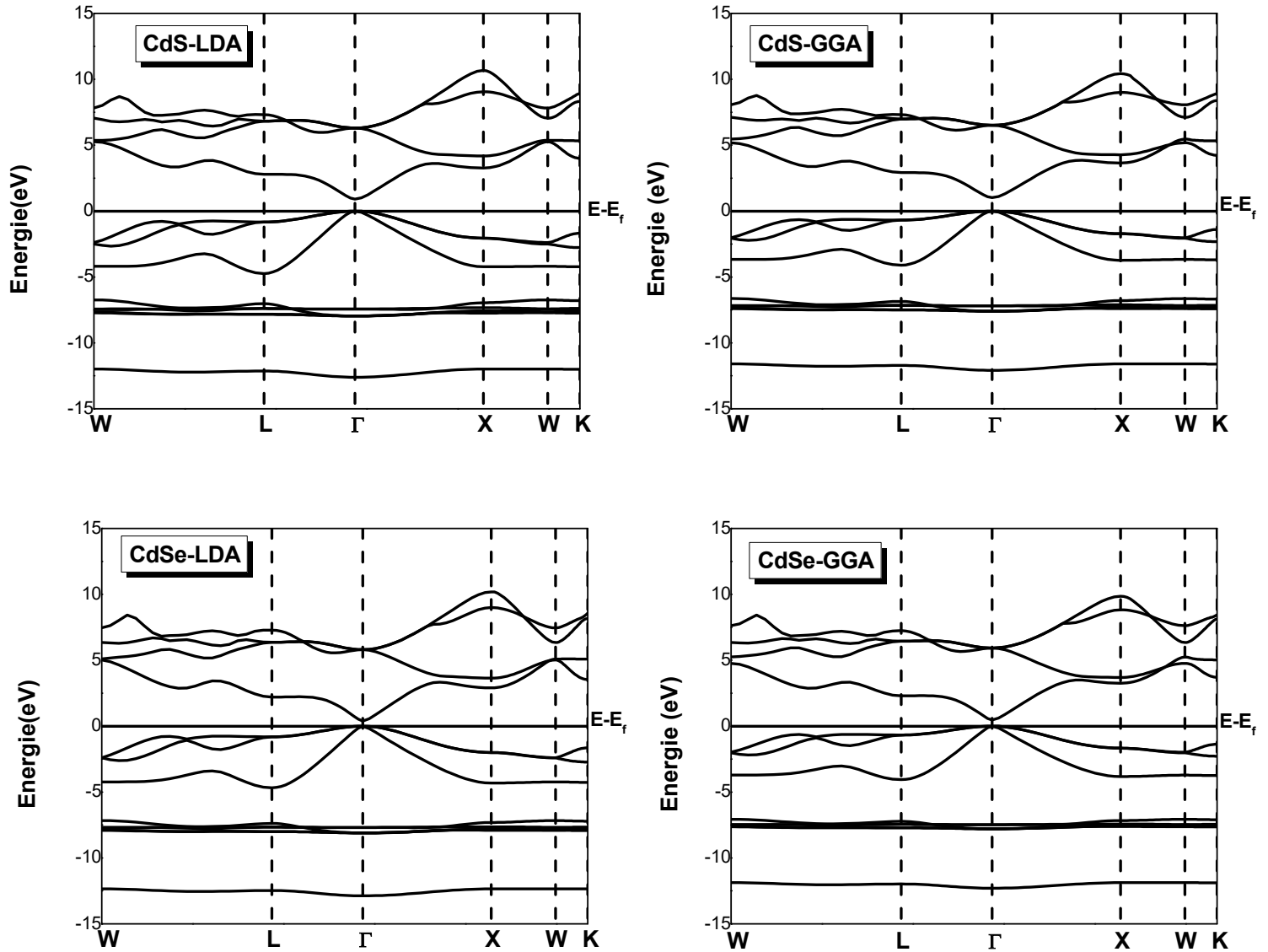


الشكل 5.3 : منطقة بريلوان الأولى للبنية المكعبة متمركزة الوجوه FCC ، النقاط عالية التناظر.

تم الحصول على بنية عصابات الطاقة للمركبين المدروسين باستعمال طريقة الموجات المستوية المقترنة بالكومون الكاذب (Plane-Wave Pseudopotential Method) ضمن إطار نظرية دالية الكثافة (DFT) . وقد تم إجراء الحسابات باستخدام تقنيتين مختلفتين للتقريب التبادلي - الارتباطي:

- ✓ تقريب الكثافة الموضعية (LDA) : يتميز ببساطته وسرعته، إلا أنه يميل إلى التقليل من الفجوة الطاقوية، ولا يعكس بدقة التغيرات السريعة في الكثافة الإلكترونية.
- ✓ تقريب التدرج المعم (GGA) : يُعتبر أكثر دقة من LDA ، خاصة في المواد التي تتغير فيها الكثافة الإلكترونية بشكل غير منتظم مثل أشباه الموصلات ، وقد أتاح GGA توصيفاً أفضل لبنية العصابات، ولو أنه لا يزال يُقلل من القيمة الحقيقية للفجوة الطاقوية مقارنة بالنتائج التجريبية.

يبين الشكل 6.3 تموضع عصابات الطاقة على طول المسارات الرابطة بين النقاط عالية التناظر في منطقة بريلوان الأولى، مما يسمح بتحليل نوع الفجوة الطاقوية (مباشرة أو غير مباشرة) وتحديد الموقع النسبي لأعلى عصابة التكافؤ وأدنى عصابة التوصيل، وهو أمر أساسي لفهم الخواص الإلكترونية لمركبي CdS و $CdSe$.



الشكل 6.3: بنية عصابات الطاقة للمركبين CdS و CdSe

تشير البيانات الواردة في الشكل 6.3 إلى أن مركبي CdS و CdSe هما أشباه نواقل ذات فجوة طاقة مباشرة، إذ أظهرت الحسابات أن الفجوة المباشرة ($\Gamma-\Gamma$) في كل منهما أصغر من الفجوات غير المباشرة ($\Gamma-L$ و $\Gamma-X$)، مما يدل على أن الانتقال الإلكتروني يتم مباشرة دون تغيير في متجه الموجة، وهذا ينعكس في استخدام كل منهما في مجالات طيفية مختلفة، حيث يُناسب CdS التطبيقات ذات الطاقة العالية، بينما يُعد CdSe ملائماً لتطبيقات الطاقة المنخفضة.

كما يلخص الجدول 2.3 قيم فجوات الطاقة المباشرة و غير المباشرة و عرض الفجوات للمواد المدروسة ومقارنتها مع بعض النتائج النظرية المتوفرة في المنشورات العلمية.

الجدول 2.3 : قيم فجوات الطاقة المباشرة و غير المباشرة بـ (eV) للمركبين CdS و CdSe .

المراجع	الفجوة الأساسية المباشرة	الفجوة (غير المباشرة)	الفجوة (غير المباشرة)	المادة	
	$\Gamma-\Gamma$	$\Gamma-X$	$\Gamma-L$		
عملنا الحالي	1.02	3.65	2.92	GGA	CdS
	0.91	3.27	2.79	LDA	
المراجع التجريبية	2.55 ^[15]	/	/		
المراجع النظرية	1.11 ^[15] , 1.34 ^[10]	/	/		
عملنا الحالي	0.47	3.26	2.30	GGA	CdSe
	0.38	2.91	2.20	LDA	
المراجع التجريبية	1.90 ^[15]				
المراجع النظرية	0.48 ^[15] , 0.73 ^[10]				

تُظهر الحسابات النظرية للفجوة الطاقية المباشرة لكل من CdS و CdSe انخفاضًا ملحوظًا مقارنة بالقيم التجريبية. ففي حالة CdS ، بلغت الفجوة المباشرة نظريًا حوالي 1.02 eV بالنسبة لـ GGA و 0.91 eV بالنسبة لـ LDA ، بينما كانت القيمة التجريبية 2.55 eV ، مما يعكس الفرق الكبير الناتج عن تقريبات DFT. وبالمثل ، فإن الفجوة المباشرة المحسوبة لمركب CdSe تراوحت بين 0.38 eV و 0.47 eV ، وهي أقل من القيمة التجريبية البالغة 1.90 eV. هذا الاختلاف يعكس الطبيعة المعروفة للتقريبات GGA و LDA في التقليل من الفجوة الطاقية.

تُبين النتائج أن تقريب GGA يعطي قيمًا أعلى للفجوة الطاقية مقارنة بتقريب LDA في كلا المركبين ، حيث بلغ الفرق نحو 0.1 eV تقريبًا. يُعزى ذلك إلى الاختلاف في طريقة وصف الكثافة الإلكترونية في كل تقريب ، حيث يُعتبر GGA أكثر دقة نسبيًا من LDA ، مما يؤدي إلى تقدير أعلى للفجوة الطاقية.

توضح القيم المحسوبة أن مركب CdS يمتلك فجوة طاقية مباشرة أكبر من CdSe في كلا التقريبين ، مما يعني أن CdS يقع ضمن نطاق أشباه النواقل ذات الفجوة الواسعة ، بينما يُصنّف CdSe ضمن أشباه النواقل ذات الفجوة الضيقة. هذا الفرق يجعل CdS أكثر ملاءمة للتطبيقات ذات الطاقة العالية مثل الكواشف فوق البنفسجية ، في حين يُستخدم CdSe في تطبيقات الطاقة المنخفضة مثل الخلايا الشمسية.

2.5.3. كثافة الحالات الإلكترونية لمركبي CdSe و CdS :

من أجل فهم أصل عصابات الطاقة الإلكترونية في مركبي CdSe و CdS، تم حساب كل من كثافة الحالات الإلكترونية الكلية (TDOS) والجزئية (PDOS) باستخدام تقريبي GGA و LDA. تُمكننا هذه الحسابات من تحديد المدارات الذرية المسؤولة عن تشكيل نطاقات التكافؤ والتوصيل.

تُظهر النتائج الواردة في الشكل 7.3 أن بنية كثافة الحالات للمركبين تتشابه إلى حد كبير، سواء باستخدام GGA أو LDA، مع وجود بعض الفروقات الطفيفة في المواقع الطاقةية وعرض العصابات.

نطاق التكافؤ: ينقسم نطاق التكافؤ في كلا المركبين إلى منطقتين رئيسيتين:

المنطقة الأولى (منخفضة الطاقة) :

CdS : GGA: [-5.45 eV ; -4.97 eV] LDA: [-5.86.5 eV ; -4.99 eV] تقريباً

CdSe : GGA: [-5.25 eV ; -4.57 eV] LDA: [-5.71 eV ; -4.93 eV] تقريباً

وتُعزى هذه المنطقة إلى مساهمة مدار s للذرة الكالكوجينية (S في CdS و Se في CdSe)، وتُظهر قمة إلكترونية حادة تدل على تركيز كبير للحالات.

المنطقة الثانية (أعلى نطاق التكافؤ) :

CdS : GGA تمتد من -1.12eV حتى مستوي فيرمي .

CdS : LDA تمتد من -1.33eV حتى مستوي فيرمي .

CdSe : GGA تمتد من -0.87eV حتى مستوي فيرمي .

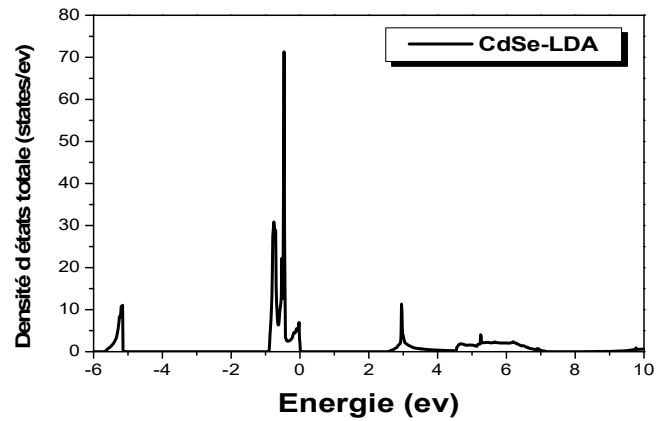
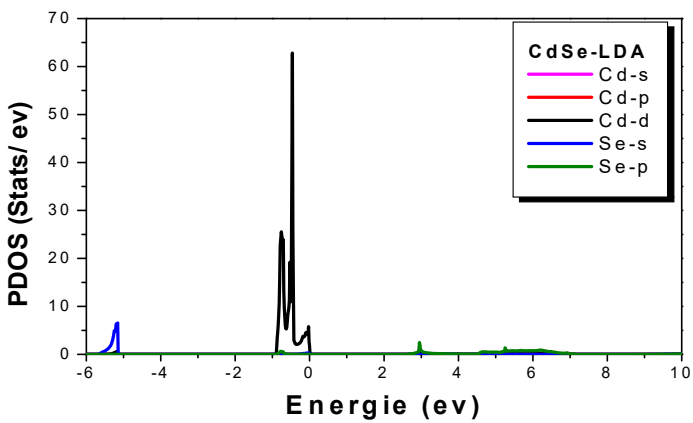
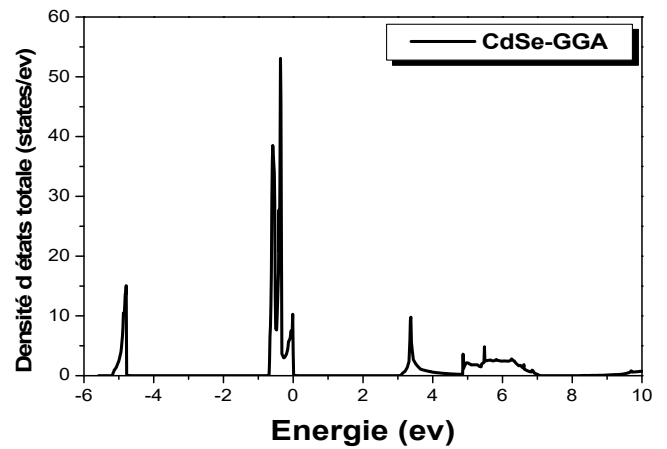
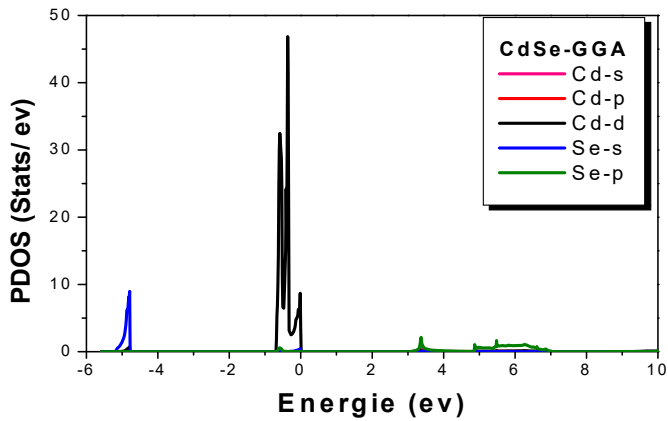
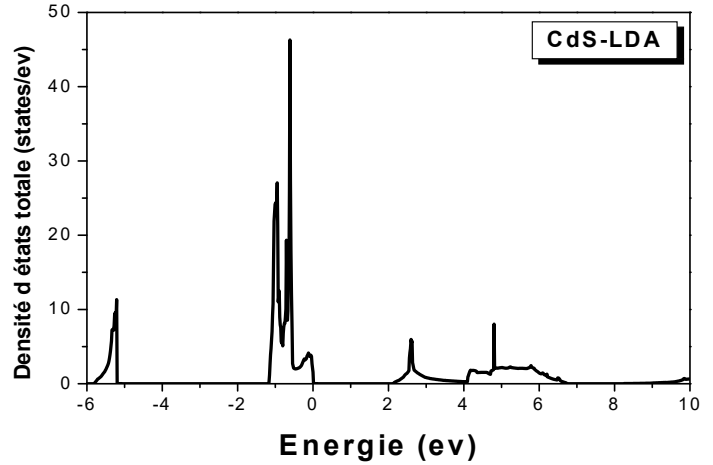
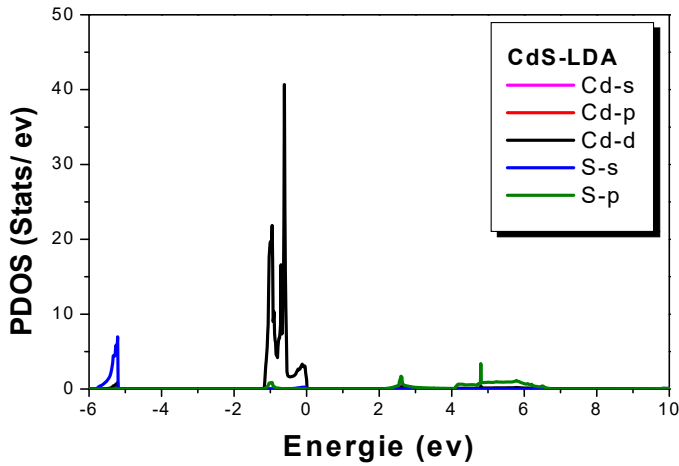
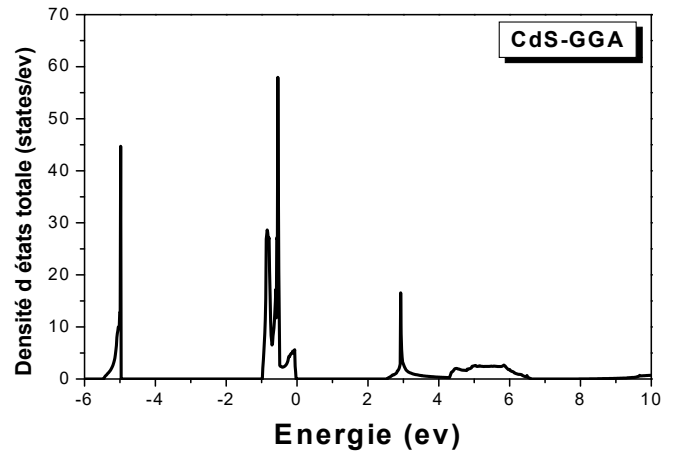
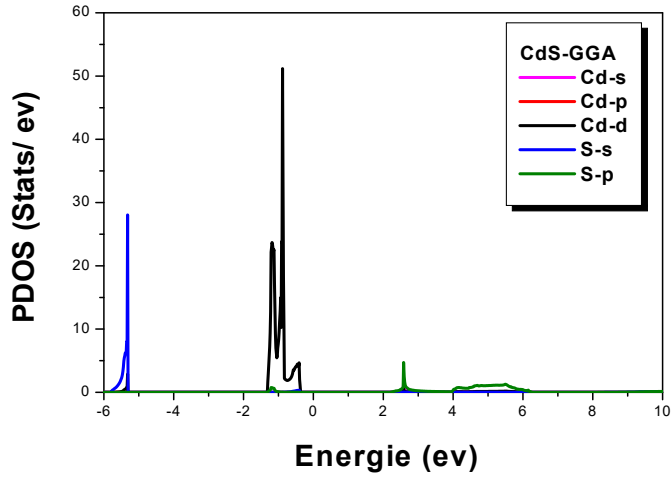
CdSe : LDA تمتد من -1.06eV حتى مستوي فيرمي .

وتتشكل أساساً من حالات d للعنصر Cd، وتتميز هذه المنطقة بعرضها الأكبر مقارنةً بالمناطق السابقة.

نطاق التوصيل:

في كلا المركبين، تُظهر حسابات TDOS و PDOS أن قاع عصابة التوصيل يتكون أساساً من مدار p للذرة الكالكوجينية (S في CdS و Se في CdSe)، مع مساهمة ثانوية من مدار s للعنصر Cd.

من الملاحظ أن قيمة فجوة الطاقة تنخفض عند الانتقال من S إلى Se، وذلك مع زيادة العدد الذري للكالكوجين، وهو ما يُعزى إلى انخفاض فرق الطاقة بين المدارات الذرية. كما أن تقريبي GGA و LDA يعطيان نفس الاتجاه العام مع اختلاف طفيف في القيم العددية، حيث يميل LDA إلى تقليل قيمة فجوة الطاقة مقارنةً بـ GGA، وهو سلوك معروف في هذا النوع من الحسابات.



الشكل 7.3 : كثافة الحالات الإلكترونية الكلية (TDOS) و الجزئية (PDOS) للمركبين CdS و CdSe

6.3. خواص المرونة :

تُعد المرونة (Elasticity) من الخصائص الفيزيائية المهمة للمواد الصلبة، إذ تعكس قدرتها على مقاومة التشوهات واستعادة شكلها الأصلي بعد زوال القوة الخارجية. يُلاحظ عملياً أن الانفعال (التشوه) يتناسب طردياً مع الإجهاد، وتُعرف النسبة بينهما بمعامل المرونة، والذي يُستخدم لتحديد مدى صلابة المادة. يتم وصف العلاقة بين الإجهاد والانفعال وفقاً لقانون هوك (Hooke's Law) المعمم، والذي يُعطى بالعلاقة [16] :

$$\sigma_{ij} = \sum_{kl} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (ijkl \text{ variabl } 1,2 \text{ and } 3) \quad (4 - 3)$$

حيث C_{ijkl} تمثل مصفوفة معاملات المرونة، والتي تحتوي في الشكل العام على 81 عنصراً. إلا أن عدد المعاملات المستقلة يتناقص تبعاً لتناظر البنية البلورية؛ ففي حالة البنية المكعبة (كما في طور الزنك بلند لكل من CdS و CdSe)، توجد ثلاث معاملات مستقلة فقط، وهي: C_{11} ، C_{12} و C_{44} [17].

المعامل C_{11} : يمثل مقاومة البلورة للتشوه عندما يُطبق عليها إجهاد (شد أو ضغط) على أحد المحاور البلورية الرئيسية مثل المحور (x أو y أو z)، مع بقاء المحاور الأخرى دون تغيير. هذا المعامل يعكس صلابة المادة باتجاه معين، ويُعتبر مؤشراً على المرونة الخطية الطولية للمادة.

المعامل C_{12} : يعبر عن العلاقة بين الإجهاد المطبق على أحد المحاور الرئيسية والتشوه الناتج في محور آخر عمودي عليه. هذا المعامل يُظهر مدى تأثير الشد أو الضغط في اتجاه معين على الاتجاهات المتعامدة، ويُستخدم لحساب معاملات مثل نسبة بواسون.

المعامل C_{12} : يمثل مقاومة البلورة للتشوه الناتج عن إجهاد قصّ بسيط (Shear stress)، ويُعد مؤشراً على صلابة المادة ضد التشوهات الزاوية، أي مدى مقاومتها للانزلاق بين مستويات الذرات.

تم حساب هذه المعاملات لمركبي CdSe و CdS باستخدام كل من تقريبي التدرج المعمم (GGA) والكثافة المحلية (LDA)، وذلك بالاعتماد على طريقة الموجات المستوية مع كمونات كاذبة نظرية دالية الكثافة المضطربة (DFPT) تبين القيم المحسوبة في الجدول 3.3، وتُظهر أن نتائج التقريبيين تتقارب من حيث السلوك العام، مع اختلافات طفيفة في القيم العددية:

- يعطي تقريب LDA قيماً أعلى بقليل لمعظم معاملات المرونة مقارنةً بـ GGA، وهو سلوك معروف لهذا التقريب نظراً لميوله نحو التقليل من المسافات البين ذرية وزيادة الترابط.
- تؤكد النتائج أن كلا المركبين يتمتعان بصلابة ميكانيكية معتدلة، وأن مركب CdS يظهر معاملات مرونة أعلى من CdSe في كلا التقريبيين، مما يشير إلى متانة ميكانيكية أكبر.

ونظراً لغياب بيانات تجريبية دقيقة لمعاملات المرونة لهذين المركبين، فقد تمت مقارنة نتائجنا بحسابات نظرية منشورة سابقاً.

الجدول 3.3 : قيم معاملات المرونة C_{ij} ب (Gpa) للمركبين CdS و CdSe .

المرجع	C_{44}	C_{12}	C_{11}		
عملنا الحالي	19.01	46.91	66.51	GGA	CdS
	17.13	60.62	81.02	LDA	
حسابات أخرى	30.60 ^[18]	55.0 ^[18]	75.2 ^[18]		CdS
	29.40 ^[19]	52.23 ^[19]	61.81 ^[19]		
عملنا الحالي	16.15	39.09	56.56	GGA	CdSe
	15.30	51.17	69.78	LDA	
حسابات أخرى	27.40 ^[18]	49.0 ^[18]	65.0 ^[18]		CdSe
	22.52 ^[19]	49.56 ^[19]	67.67 ^[19]		

تُظهر مركبات CdS و CdSe قيمًا مرتفعة لمعامل المرونة C_{11} مقارنةً بكل من C_{12} و C_{44} ، مما يشير إلى أن هذه المواد تمتلك مقاومة أكبر للضغط أحادي الاتجاه مقارنة بمقاومتها لتشوهات القص. يُعد معامل C_{11} هو الأكثر تأثيرًا في تحديد صلابة المادة في الاتجاه البلوري الرئيسي.

يُلاحظ من خلال النتائج أن قيمة C_{11} تنخفض عند الانتقال من CdS إلى CdSe، وهو ما يُعزى إلى العلاقة العكسية بين الثوابت المرنة ومعامل الشبكة البلوري، حيث أن الزيادة في ثابت الشبكة تعني زيادة المسافات بين الذرات، وبالتالي انخفاض قوى الترابط وانخفاض الصلابة.

عند مقارنة جميع معاملات المرونة للمركبين، يتضح أن جميع الثوابت المرنة لمركب CdS أعلى من تلك الخاصة بـ CdSe، سواء في تقريب GGA أو LDA . هذا يشير بوضوح إلى أن CdS مادة أكثر صلابة ميكانيكيًا من CdSe ، وهو ما ينسجم مع البنية البلورية الأكثر تماسكًا لـ CdS مقارنة بـ CdSe .

7.3. الخواص الميكانيكية :

تُعد دراسة الخصائص الميكانيكية للمواد أمرًا بالغ الأهمية من أجل تقييم أدائها في التطبيقات التكنولوجية المختلفة. تعتمد العديد من هذه الخصائص على ثوابت المرونة، التي تربط بين السلوك الميكانيكي والديناميكي للبلورة، وتوفر معلومات جوهرية حول طبيعة القوى الذرية المؤثرة في المادة الصلبة. كما أنها تعكس خصائص مثل الاستقرار البنيوي، الصلابة، واللاتجانس المرن للمادة.

عند تطبيق ضغط هيدروستاتيكي على البلورة، يمكن تحليل التفاعلات بين الذرات وفهم درجة الاستقرار الميكانيكي وآليات التحول الطوري، وهي التحولات البنيوية التي تحدث نتيجة تغير عوامل خارجية مثل الضغط أو الحرارة. كما يتيح لنا قيم الإجهادات تحت التشوه حساب عدد من الخصائص الميكانيكية المهمة، مثل الصلادة، الهشاشة، المطيلية، درجة حرارة الانصهار، درجة حرارة ديباي، معامل التمدد الحراري [20]، وغيرها.

للتحقق من الاستقرار الميكانيكي، تم استخدام معايير بور وهوانغ (Born and Huang) [21] المعروفة للبنى المكعبة، والتي تنص على الشروط التالية [22]:

$$(5 - 3) \quad C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} > 0, C_{44} > 0, (C_{11} + 2C_{12}) > 0$$

وبالرجوع إلى نتائج الجدول 3.3 الخاصة بثوابت المرونة لمركبي CdS و CdSe، يتبين أن هذه الشروط محققة بالكامل، مما يدل على أن كلا المركبين مستقران ميكانيكياً في بنية الزنك بلاند (Zinc Blende) عند الظروف المحيطة.

تم حساب كل من معامل الانضغاط (B) ومعامل القص (G) للمركبين CdS و CdSe اعتماداً على تقريبات فويت (Voigt)، رويس (Reuss) وهيل (Hill) [23, 24]، وهي طرق معروفة لتقدير الخصائص الميكانيكية للمواد متعددة البلورات انطلاقاً من ثوابت المرونة. كما تم حساب معامل يونغ (E)، نسبة بواسون (ν)، ومعامل التباين المرن (A) وفقاً لتعريف زينر (Zener) [25]، وذلك لتقييم درجة تباين الخواص المرنة للبلورات المكعبة من نوع الزنك بليند.

معامل الانضغاط (B): يمثل مقاومة المادة للانضغاط تحت تأثير الضغط الخارجي. في بنية زنك بلاند، يعكس هذا المعامل مدى صلابة الروابط بين الذرات عند تقليل الحجم.

$$(6 - 3) \quad B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12})$$

- معامل القص (G): هو مقياس لمقاومة التشوه الناتج عن إجهاد قصي يُطبَّق في الاتجاه <110>.

$$(7 - 3) \quad G = (G_V + G_R)/2$$

$$(8 - 3) \quad \frac{5}{G_R} = \frac{4}{C_{11} - C_{12}} + \frac{3}{C_{44}}$$

$$(9 - 3) \quad G_V = \frac{1}{5}(C_{11} - C_{12} + 3C_{44})$$

- معامل يونغ (E): يحدد صلابة المادة على طول اتجاه معين عند شدها أو ضغطها. في بنية زنك بلاند، يعطي هذا المعامل فكرة عن مدى مرونة المادة على المستوى الذري.

$$(10 - 3) \quad E = \frac{9BG}{3B + G}$$

- نسبة بواسون (ν): تمثل النسبة بين الانفعال الجانبي والانفعال الطولي عندما تتعرض المادة لقوة شد. في بنية زنك بلاند، تشير إلى كيفية استجابة الشبكة البلورية للتشوهات في مختلف الاتجاهات.

$$\nu = \frac{9B - 2G}{2(3B + G)} \quad (11 - 3)$$

- معامل التباين المرن (A): يعبر عن مدى تباين الخصائص المرنة للمادة في اتجاهات مختلفة داخل البلورة. في البنية المكعبة المثالية، تكون القيمة $A = 1$ ، وأي انحراف عن هذه القيمة يدل على وجود تباين في السلوك المرن عبر البلورة.

$$A = \frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \quad (12 - 3)$$

تستخدم هذه المعاملات لفهم سلوك المواد تحت تأثير القوى الخارجية، وتوفر مؤشرات دقيقة حول مدى صلابة، هشاشة، أو مطيلية المادة. يتم اعتماد العبارات الرياضية المعروفة لهذه الحسابات، انطلاقاً من القيم الثلاثية لثوابت المرنة (C_{44} , C_{12} , C_{11}) [26]، التي تم الحصول عليها في إطار تقريب LDA و GGA.

الجدول 4.3: قيم كل من معامل الانضغاط B_0 ، معامل التباين المرن A ، معامل القص G ، معامل يونغ E ، معامل بواسون ν و النسبة B/G للمركبين CdS و CdSe.

المرجع	B_0 (Gpa)	A	E(Gpa)	ν	G(Gpa)	B/G		
عملنا الحالي	53.44	1.94	40.07	0.38	14.57	3.67	GGA	CdS
	67.42	1.68	39.06	0.40	13.91	4.84	LDA	
حسابات أخرى	72.42 ^[10]	1.61 ^[10]	67.99 ^[10]	0.34 ^[10]	25.31 ^[10]	2.86 ^[10]		
	59.5 ^[28]	5.09 ^[28]	42.8 ^[28]	0.38 ^[28]	15.5 ^[28]	3.84 ^[28]		
عملنا الحالي	44.91	1.85	34.62	0.37	12.62	3.56	GGA	CdSe
	57.38	1.64	35.04	0.40	12.53	4.58	LDA	
حسابات أخرى	65.12 ^[10]	1.59 ^[10]	61.20 ^[10]	0.35 ^[10]	22.76 ^[10]	2.86 ^[10]		
	52.2 ^[28]	5.09 ^[28]	36.8 ^[28]	0.38 ^[28]	13.3 ^[28]	3.92 ^[28]		

عند مقارنة نتائج مركب CdS بين القيم المحسوبة باستخدام طريقتي GGA و LDA، نلاحظ أن قيمة معامل الانضغاطية B_0 ازدادت من 53.44 GPa في GGA إلى 67.42 GPa في LDA، مما يشير إلى تحسن في مقاومة المادة للانضغاط في الحالة الثانية. في المقابل، انخفض معامل القص G قليلاً من 14.57 GPa إلى 13.91 GPa، مما يدل على انخفاض طفيف في مقاومة المادة للتشوه القصي. هذا التباين انعكس في نسبة B/G ، التي ارتفعت من 3.67 إلى 4.84، مما يعني أن التركيب المحسوب وفق LDA يتميز بليوننة أعلى مقارنةً بنظيره المحسوب وفق GGA.

أما بالنسبة لمركب **CdSe**، فنُظهِر البيانات سلوكًا مشابهًا. إذ ارتفع معامل الانضغاطية B_0 من 44.91 GPa في GGA إلى 57.38 GPa في LDA، في حين ظل معامل القص G قريبًا من بعضه، حيث كان 12.62 GPa في GGA و 12.53 GPa في LDA. هذا أدى بدوره إلى ارتفاع في نسبة B/G من 3.56 إلى 4.58، مما يعكس تحسنًا في ليونة المادة في الحالة المحسوبة بـ LDA أيضًا. بوجه عام، يتضح من المقارنة أن حسابات LDA تعطي قيمًا أعلى لمعامل الانضغاطية، مما يدل على صلابة حجمية أكبر، في حين تبقى قيم معامل القص دون تغيير كبير، وهو ما ينعكس في ارتفاع ملحوظ لنسبة B/G وبالتالي في زيادة ليونة المركب.

عند مقارنة الخصائص الميكانيكية للمركبين، يتبين أن **CdS** يتفوق على **CdSe** في معظم مؤشرات الصلابة الميكانيكية. في تقريب GGA، يبلغ معامل القص لـ **CdS** نحو 14.57 GPa، مقابل 12.62 GPa لـ **CdSe**. أما معامل يونغ E ، فيسجل **CdS** قيمة أعلى 40.07 GPa مقارنة بـ **CdSe** 34.62 GPa، ما يشير إلى قدرة أعلى على مقاومة التشوه الطولي في **CdS**.

فيما يتعلق بمعامل الانضغاط B_0 ، فإن **CdS** يسجل 53.44 GPa في GGA و 67.42 GPa في LDA، في حين أن **CdSe** يسجل قيمًا أقل 44.91 و 57.38 GPa، مما يدل على مقاومة أعلى للانضغاط في **CdS** أيضًا.

رغم أن **CdSe** يظهر نسبة بواسون متقاربة مع **CdS**، إلا أن نسب B/G تظهر تفوقًا لصالح **CdS** مقارنة بـ **CdSe**، وإن كانت الفروقات بسيطة. كذلك، تشير نسبة المرونة A إلى صلابة أعلى في **CdS** مقارنة بـ **CdSe**.

مركب **CdS** أكثر صلابة وأكثر مقاومة للانضغاط والقص من **CdSe**، مما يجعله مناسبًا لتطبيقات تتطلب خصائص ميكانيكية قوية. في المقابل، **CdSe** يتمتع بمرونة نسبية أكبر، لكن على حساب الصلابة.

نلاحظ أيضًا أن معامل الانضغاطية B_0 المحسوب كان أعلى من القيم المحسوبة لمعامل القص G ، مما يدل على أن المادة أكثر مقاومة للتغير في الحجم (الضغط) مقارنةً بتغير الشكل (القص). ومن خلال تحليل معامل التماثل المناحي A ، نلاحظ أن قيمته كانت أكبر من 1 لكل من **CdS** و **CdSe**، مما يشير إلى أن خواصهما الميكانيكية تُظهر صلابة أكبر على طول الاتجاهات القطرية $\langle 111 \rangle$ ، وهو ما يتماشى مع الطبيعة التركيبية لتلك المركبات. عند دراسة معامل بواسون ν ، نلاحظ أن قيمته المحسوبة في هذا العمل تتراوح حول 0.38–0.40، وهي أعلى من 0.1، ما يدل على أن الروابط بين الذرات ليست تساهمية بحتة، بل تتضمن نسبة معتبرة من الروابط الأيونية. ويُشير ذلك إلى أن الذرات في المركب مترابطة بروابط ذات طابع أيوني نسبيًا.

بالإضافة إلى ذلك، يمكن استخدام النسبة B/G كمؤشر على قابلية المادة للسحب، إذا تجاوزت هذه النسبة 1.75، تُعد المادة قابلة للسحب، بينما تصنف المواد ذات القيم الأقل ضمن المواد الهشة. بالنسبة لمركب **CdS**، كانت القيم المحسوبة لـ B/G أعلى من 1.75 في كل من تقريبي GGA و LDA، مما يدل على طبيعته القابلة للسحب. أما مركب **CdSe**، فقد أعطى بدوره نسبيًا تقارب أو تتجاوز 1.75، مما يشير أيضًا إلى سلوك ميكانيكي مشابه.

وبناءً على نتائج هذا العمل مقارنةً بالحسابات السابقة، يمكن تصنيف مركبي **CdS** و **CdSe** ضمن المواد القابلة للسحب ميكانيكيًا، مع خصائص مرنة معتدلة وقيم طاقة قص مقبولة تعزز من استقرارهما البلوري.

8.3. السرعات الصوتية ودرجة حرارة ديبياي :

تُعد السرعات الصوتية (الطولية، العرضية، والمتوسطة) من المعايير الأساسية لتوصيف الخصائص الديناميكية للمواد الصلبة، إذ ترتبط ارتباطاً وثيقاً بالخواص الميكانيكية والمرونة. أما درجة حرارة ديبياي (θ_D)، فهي تُستخدم لتقدير السلوك الحراري للمواد عند درجات الحرارة المنخفضة. من خلال هذه الخصائص، يمكن فهم العلاقة بين البنية الذرية والاستجابة الديناميكية للمواد المدروسة.

يعرض الجدول التالي قيم درجة حرارة ديبياي (θ_D)، السرعات الموجية المتوسطة (V_m)، العرضية (V_t)، والطولية (V_l)، بالإضافة إلى الكثافة (ρ) لمركبي CdS و CdSe. تم حساب هذه الخصائص باستخدام تقريبي GGA و LDA في هذا العمل، كما تم إدراج نتائج أخرى للمقارنة [29].

الجدول 5.3 : قيم كل من الكثافة ρ و السرعات الصوتية الطولية V_l والعرضية V_t والسرعة المتوسطة V_m ودرجة حرارة ديبياي θ_D

المرجع	$\rho(\text{kg/m}^3)$	$V_l(\text{m/s})$	$V_t(\text{m/s})$	$V_m(\text{m/s})$	$\theta_D^{(k)}$		
عملنا الحالي	3105	4844.5	2166.3	2443.9	464	GGA	CdS
عملنا الحالي	3371	4948.2	2201.1	2483.8	484.7	LDA	
حسابات أخرى	3267.5 ^[29]	5203.2 ^[29]	2528.9 ^[29]	2841.5 ^[29]	548.8 ^[29]		
عملنا الحالي	3599	4142	1872.7	2111.6	383.5	GGA	CdSe
عملنا الحالي	3931	4341	1785.5	2020.8	378	LDA	
حسابات أخرى	3797.2 ^[29]	4486.5 ^[29]	2028.7 ^[29]	2287.5 ^[29]	422.9 ^[29]		

الكثافة ρ : هي الكتلة لكل وحدة حجم من البلورة، وتحسب بالعلاقة التالية:

$$\rho = \frac{Z \times M}{N_a \times a^3} \quad (13 - 3)$$

Z: عدد الصيغ الجزيئية في وحدة الخلية

M: الكتلة المولية للمركب (بوحد g/mol أو kg/mol)

Na: عدد أفوغادرو

a : ثابت الشبكة البلورية

السرعة الطولية V_l : هي سرعة انتشار الموجات الصوتية التي تهتز فيها الذرات في اتجاه مواز لاتجاه الانتشار. تُعتبر هذه الموجات أسرع من الموجات العرضية، وتلعب دورًا مهمًا في نقل الضغط عبر البلورة، وتساوي

$$(14 - 3) \quad V_l = \sqrt{\frac{C_{11} \times 2C_{12}}{\rho}}$$

السرعة العرضية V_t : هي سرعة انتشار الموجات الصوتية التي تهتز فيها الذرات في اتجاه عمودي على اتجاه الانتشار وهي مرتبطة بمقاومة البلورة للانزلاق، وتساوي

$$(15 - 3) \quad V_t = \sqrt{\frac{C_{44}}{\rho}}$$

متوسط السرعة الموجية V_m :

هي سرعة تمثيلية تُستخدم لحساب خصائص حرارية مثل درجة حرارة ديبياي، وتجمع بين السرعتين الطولية والعرضية بطريقة موزونة و تحسب بـ

$$(16 - 3) \quad V_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{1}{V_l^3} + \frac{1}{V_t^3} \right) \right]^{-1/3}$$

درجة حرارة ديبياي θ_D : تمثل الحد الأعلى لدرجات الحرارة التي تظهر فيها تأثيرات الكم في السعة الحرارية الصفرية، وهي مرتبطة بتوزيع الترددات الاهتزازية في البلورة و تحسب بـ

$$(17 - 3) \quad \theta_D = \frac{h}{k} V_m \left(\frac{6N\pi^2}{V_t^3} \right)$$

h : ثابت بلانك

k : ثابت بولتزمان

N: عدد الذرات في وحدة الحجم (عادة يحسب من عدد الذرات في وحدة الخلية وحجمها).

V_m : متوسط السرعة الموجية .

V_t : السرعة العرضية .

أظهرت النتائج أن مركب CdS يتمتع عمومًا بقيم أعلى لمعظم الخصائص الفيزيائية مقارنةً بمركب CdSe . فعلى سبيل المثال، بلغت درجة حرارة ديبياي θ_D في إطار GGA نحو 464 K لـ CdS ، مقابل 383.5 K لـ CdSe ، بينما سجّلت في إطار LDA قيمًا قدرها 484.7 K و 378 K على التوالي. وتشير هذه القيم المرتفعة إلى صلابة ميكانيكية أعلى في CdS .

أما فيما يخص السرعات الصوتية، فقد كانت الفروقات متوسطة. بلغت السرعة العرضية V_t في CdS نحو 2166.3 m/s (GGA) و 2201.1 m/s (LDA)، مقابل 1872.7 m/s و 1785.5 m/s في CdSe. أما السرعة الطولية V_l فقد بلغت 4844.5 m/s (CdS, GGA) و 4948.2 m/s (CdS, LDA)، مقابل 4142 m/s و 4341 m/s في CdSe.

وفيما يتعلق بالسرعة المتوسطة V_m ، وهي مؤشر مركب على سرعة انتشار الصوت في الوسط، فقد كانت أعلى في CdS ، حيث بلغت (GGA) 2443.9 m/s و(LDA) 2483.8 m/s ، في حين سجلت في CdSe قيمة أقل بلغت 2111.6 m/s و 2020.8 m/s على التوالي. تعكس هذه القيم المتوسطة ميزة إضافية لمركب CdS من حيث قدرته على نقل الاهتزازات الصوتية.

بالنسبة للكثافة الكتلية ρ ، فقد كانت أعلى بوضوح في CdSe ، حيث تراوحت بين 3599 مع 3931 kg/m^3 ، مقارنةً بـ 3105 و 3371 kg/m^3 في CdS . ويمكن تفسير ذلك باختلاف الكتلة الذرية ونسبة التعبئة البلورية بين المركبين.

أخيراً، عند مقارنة النتائج الحالية بنتائج حسابات منشورة سابقاً [29]، تبين وجود توافق جيد، إذ لم تتجاوز الفروقات في معظم الخصائص نسبة 2-3%، مما يدل على موثوقية ودقة المنهجية الحسابية المعتمدة.

أظهرت نتائجنا توافقاً مقبولاً مع البيانات المنشورة سابقاً [29] مع وجود بعض الفروقات الملحوظة. بالنسبة لمركب CdS ، كانت قيمة درجة ديبياي θ_D المحسوبة باستخدام GGA تساوي 464 K ، وهي أقل من القيمة المنشورة 548.8 K ، مما يعكس اختلافاً في التوصيف البنيوي والكثافة ρ . بالمثل ، فقد جاءت نتائج GGA و LDA لدرجة ديبياي والسرعات الصوتية أقل من نظيراتها في المرجع [29]، مما يدل على تأثير نوع التقريب المستخدم على الخواص الديناميكية، كما يُلاحظ وجود تقارب أكبر بين قيم الكثافة المحسوبة والقيم المرجعية. عمومًا، تؤكد هذه المقارنة أن نتائجنا منسجمة نوعاً ما مع الحسابات السابقة، مع تباينات تعود إلى اختلاف المنهجيات الحسابية ونماذج التبادل والارتباط المستخدمة.

قائمة المراجع

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.*, 136, 864; W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.*, 140, 1133. (1964, 1965).
- [2] X. Gonze, J.-M. Beuken, R. Caracas, F. Detraux, M. Fuchs, G.-M. Rignanese, L. Sindic, M. Verstraete, G. Zerah, F. Jollet, M. Torrent, A. Roy, M. Mikami, Ph. Ghosez, J.-Y. Raty, D. C. Allan, *Computational Materials Science*, 25, 478. (2002).
- [3] D. M. Ceperley, B. J. Alder, *Phys. Rev. Lett.*, 45, 566. (1980).
- [4] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B*, 45, 13244. (1992).
- [5] N. Troullier, J. L. Martins, *Phys. Rev. B*, 43, 1993. (1991).
- [6] M. Methfessel, A. T. Paxton, *Phys. Rev. B*, 40, 3616. (1989).
- [7] H. J. Monkhorst, J. D. Pack, Special points for Brillouin-zone integrations, *Physical Review B*, 13(12), 5188–5192. (1976).
- [8] F. D. Murnaghan, The compressibility of media under extreme pressures, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 30(9), 244–247. (1944).
- [9] Y. Al-Douri, H. Abid, H. Aourag, Electronic structure calculations of II–VI semiconductors, *Physica B: Condensed Matter*, 322(1–2), 179–184. (2002).
- [10] E. Deligoz, K. Colakoglu, Y. Ciftci, Elastic, electronic, and lattice dynamical properties of CdS, CdSe, and CdTe, *Physica B: Condensed Matter*, 373(1), 124–130. (2006).
- [11] S. Zerroug, F. A. Sahraoui, N. Bouarissa, Structural and electronic properties of ternary alloys: A first-principles study, *European Physical Journal B*, 57(1), 9–15. (2007).
- [12] N. A. Noor, A. Shaukat, Structural, electronic and optical properties of Cu-based compounds, *International Journal of Modern Physics B*, 26(24), 1250168. (2012).
- [13] N. Benkhattou, D. Rached, B. Soudini, M. Driz, First-principles study of rare-earth intermetallic compounds, *Physica Status Solidi B*, 241(1), 101–110. (2004).

- [14] O. Madelung, M. Schulz, H. Weiss (Eds.), *Landolt-Börnstein: Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology* (Vol. 17), Springer. (1982).
- [15] J. E. Peralta, J. Uddin, G. E. Scuseria, *Journal of Chemical Physics*, 122, 084108. (2005).
- [16] داخل، ع. ع. (ب.ت). مقدمة في فيزياء الجسم الصلب. الجزء الأول، القسم الثاني (دون ناشر).
- [17] بري، س. مساهمة في دراسة الخصائص الفيزيائية لـ $GdIn_2X$ ($X = Au, Ag, Cu$) (أطروحة دكتوراه، جامعة سطيف 1، سطيف، الجزائر). (2013).
- [18] H. J. McSkimm, D. G. Thomas, Elastic moduli of cadmium telluride, *Journal of Applied Physics*, 33, 56. (1962).
- [19] K. Bouchareb, N. Bouarissa, F. Zerarga, Structural, electronic, optical and elastic properties of zinc-blende compounds (CdX, X = S, Se and Te): A FP-LAPW+lo study, *Advanced Materials Research*, 665, 302–306. (2013).
- [20] D. E. Kim, S. L. Shang, Z. K. Liu, Thermodynamic and elastic properties of CdX compounds, *Sciences*, 47, 254–260. (2009).
- [21] F. I. Fedorov, *Theory of Elastic Waves in Crystals*, Oxford University Press. (1985).
- [22] M. Born, K. Huang, *Dynamical Theory and Experiment I*, Springer-Verlag. (1982).
- [23] E. Schreiber, O. L. Anderson, N. Soga, *Elastic Constants and Their Measurement*, McGraw-Hill. (1973).
- [24] R. Hill, The elastic behaviour of a crystalline aggregate, *Proceedings of the Physical Society. Section A*, 65(5), 349–354. (1952).
- [25] B. Mayer, H. Anton, E. Bott, M. Methfessel, J. Sticht, J. Harris, P. C. Schmidt, Thermodynamic and mechanical properties of intermetallics, *Intermetallics*, 11(1), 23–32. (2003).
- [26] G. Yi, X. Zhang, J. Qin, J. Ning, S. Zhang, M. Ma, R. Liu, Mechanical, electronic and thermal properties of Cu_5Zr and Cu_5Hf by first-principles calculations, *Journal of Alloys and Compounds*, 640, 455–461. (2015).

- [27] L. Guo, S. Zhang, W. Feng, G. Hu, W. Li, A first-principles study on the structural, elastic, electronic, optical, lattice dynamical, and thermodynamic properties of zinc-blende CdX (X=S, Se, and Te), *Journal of Alloys and Compounds*, 579, 583–593. (2013).
- [28] S. Ouendadji, S. Ghemid, H. Meradji, F. El Haj Hassan, Theoretical study of structural, electronic, and thermal properties of CdS, CdSe and CdTe compounds, *Computational Materials Science*, 50(4), 1460–1466. (2011).
- [29] Sharma, S., & Verma, A. S. *First-principles calculations of the structural, electronic, optical and mechanical properties of CdS, CdSe and CdTe. Advanced Materials Research*, 665, 302–306. (2013).

خاتمة عامة

خاتمة عامة

في هذا العمل، تم دراسة الخواص الفيزيائية لمركبي CdS و CdSe من أشباه الموصلات المنتمية إلى عائلة II-VI في الطور المكعب (zinc-blende)، باستخدام نظرية دالة الكثافة (DFT) وطريقة الموجات المستوية والكمون الكاذب (PP-PW)، مع اعتماد تقريبي الكثافة الموضعية (LDA) والتدرج المعمم (GGA) لوصف دالة التبادل والارتباط.

بدأت الدراسة بإجراء اختبارات تقارب لتحديد القيم المثلى لكل من طاقة القطع (E_{cutoff}) وعدد نقاط الشبكة (k -points)، لضمان دقة واستقرار الحسابات. تلتها دراسة الخواص البنيوية، حيث تم حساب الثوابت الشبكية، وأظهرت النتائج توافقاً جيداً مع المعطيات النظرية وأما التجريبية فأظهرت تبايناً في النتائج وذلك لخصائص التقريبي كما هو معلوم، خصوصاً عند استخدام تقريب GGA.

فيما يخص الخواص الإلكترونية، بينت حسابات بنية عصابات الطاقة أن كلا المركبين يمتلكان فجوة طاقة مباشرة عند نقطة التماثل Γ ، وهي خاصية مهمة في التطبيقات الإلكترونية والضوئية. كما مكّنت دراسة كثافة الحالات الكلية (TDOS) والجزئية (PDOS) من فهم توزيع الحالات الإلكترونية ومساهمة المدارات الذرية المختلفة في تشكيل حزم التكافؤ والتوصيل.

تم أيضاً حساب الخواص المرنة والميكانيكية، بما في ذلك معاملات المرونة (C_{11} ، C_{12} ، C_{44}) بالإضافة إلى معامل الضغط، معامل القص، معامل يونغ، ونسبة بواسون، والتي أظهرت استقرار المركبين ميكانيكياً. وبالإضافة إلى ذلك، تم حساب السرعات الموجية الصوتية (الطولية، المستعرضة، والمتوسطة)، والتي مكّنت من تقدير درجة حرارة ديباي، وهي من الخصائص المهمة لفهم السلوك الحراري للمادة عند درجات الحرارة المنخفضة.

تؤكد هذه الدراسة أن استخدام نظرية دالة الكثافة مع طريقة PP-PW يشكل إطاراً قوياً لتحليل وفهم الخواص البنيوية والإلكترونية والميكانيكية لأشباه الموصلات، كما توفر نتائجها أساساً يمكن البناء عليه في دراسات مستقبلية تشمل تأثيرات إضافية مثل الحرارة، الضغط العالي، أو إدخال الشوائب.

Abstract:

In this work, the structural, electronic, elastic, and mechanical properties of CdS and CdSe semiconductors were investigated using density functional theory (DFT). The PP-PW method was employed within the LDA and GGA approximations for the exchange-correlation potential. Calculations included equilibrium lattice parameters, bulk moduli, band structures, total and partial density of states (TDOS & PDOS), elastic constants, and mechanical parameters. The anisotropy of both compounds was also analyzed. The results are consistent with available experimental data and demonstrate the effect of the XC approximation choice on the physical properties of these materials.

Résumé:

Dans cette étude, les propriétés structurales, électroniques, élastiques et mécaniques des semi-conducteurs CdS et CdSe ont été étudiées en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La méthode PP-PW a été utilisée avec les approximations LDA et GGA pour le potentiel d'échange-corrélation. Les calculs ont porté sur les paramètres de maille, les modules de compressibilité, la structure de bande, la densité d'états totale et partielle (TDOS & PDOS), les constantes élastiques et les paramètres mécaniques. L'anisotropie des deux composés a aussi été examinée. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les données expérimentales et montrent l'influence du choix d'approximation sur les propriétés physiques.

ملخص :

في هذا العمل، تمت دراسة الخواص البنوية، الإلكترونية، المرنة والميكانيكية للمركبين CdS و CdSe باستخدام نظرية دالة الكثافة (DFT). تم الاعتماد على طريقة PP-PW ضمن تقريبي LDA و GGA لمعامل التبادل والارتباط. شملت الحسابات ثابت الشبكة، معامل الحجم، بنية العصابات، كثافة الحالات الكلية والجزئية (TDOS & PDOS)، الثوابت المرنة والمعاملات الميكانيكية. كما تم تحليل خاصية عدم التناظر. أظهرت النتائج توافقاً جيداً مع البيانات التجريبية، وبيّنت تأثير نوع التقريب المستخدم على الخصائص الفيزيائية للمركبين.