

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



ميدان: علوم المادة
فرع: الفيزياء.
تخصص: الفيزياء الطاقوية و
الطاقات المتجددة

كلية: العلوم.
قسم: الفيزياء.
رقم: PH/ENR/21/2024

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطلبة :

- لعباشي العمري
- جودي عبد السلام
- مهريس نصرالدين

تحت عنوان

تطبيق نظرية دالية الكثافة في دراسة الخواص البنيوية،
الالكترونية، المغناطيسية والضوئية لبعض مركبات
البيروفسكايت

تمت المناقشة يوم 2024/ 06 / 06 أمام اللجنة المكونة من:

رئيسا	جامعة محمد بوضياف - المسيلة -	كريم بوفراش
مشرفا و مقررا	جامعة محمد بوضياف - المسيلة -	ساعد السعود صابر
مناقشا	جامعة محمد بوضياف - المسيلة -	كتفي محمد لمين

السنة الجامعية: 2024/2023

شكر وثناء

الحمد لله تعالى خالق الإنسان وواهب العقل والبيان فله الحمد حتى يرضى
وله الحمد بعد الرضا

وصلى الله وسلم على نبينا محمد حبيبنا وشفيعنا خاتم الأنبياء والمرسلين
وبعد:

نشكر الله عز وجل على فضله وتوفيقه لنا حيث ألهمنا الصحة والعافية خلال
هذه الفترة الصعبة لإتمام هذا العمل المتواضع.

وبعدها فإننا نقدم أسمى آيات الشكر والامتنان والتقدير والمحبة إلى كل أولئك
الأخيار الذين مهدوا لنا طريق العلم والمعرفة
"جميع أساتذتنا الأفاضل في قسم الفيزياء"

و نخص بالذكر

الأستاذ المؤطر الدكتور: " سعد السعود صابر" الذي تفضل بالإشراف على هذا البحث
ولم يبخل علينا بنصائحه وإرشاداته رغم انشغالاته فله من الله الأجر ومثما كل التقدير،
حفظه الله ومتعه بالصحة والعافية .

كما نتقدم بخالص الشكر للأساتذة أعضاء اللجنة:

الدكتور: "بوفراش كريم" و الدكتور: "كتفي محمد لمين"

على تفضلهم لقبول مناقشة هذا العمل المتواضع وتقييمه

إهداء

إلى روح أبي الطاهرة - رحمه الله - وطيب ثراه واسكنه الفردوس
الاعلى. وإلى أمي العزيزة أطال الله في عمرها وحفظها، كانت ومازالت
سندا لي في السراء والضراء ورسمت لي طريق النجاح، إلى إخوتي
وأخواتي الأعزاء، إلى الزوجة وابنائي (محمد - مروة - هبة - نور
الهدى- صفا).

إلى كل من مد لي يد العون من قريب أو من بعيد لإنجاز هذا البحث
واخص بالذكر الزميلين رفيقا دربي في دراستي وتقاسما معي جهد الأيام
والليالي الصعبة. "جودي عبد السلام" و "مهيريس نصر الدين"
إلى كل من رئاسة القسم والطاقم الإداري والتربوي وزملائي طلبة قسم
السنة الثانية ماستر فيزياء طاقوية والطاقات المتجددة بجامعة المسيلة
إلى كل هؤلاء.....
...أهدي هذا الجهد.....

الطالب: لعباشي العمري

إهداء

عندما انظر الى الوراء أرى كل تفصيلة من تلك الرحلة التي قطعتها
للوصول الى هذه اللحظة المميزة ،لقد كانت رحلة مليئة بالتحديات
والصعوبات .

الى أبي الغالي -شفاه الله- وأمي العزيزة الذان كان لي منارة في طريق
النجاح . وكل اخوتي وأخواتي الذين هموني وساندوني ودعموني
الى زوجتي واولادي (هارون - شيماء- أنفال- رتاج) الذين كانوا دائما
بجانبي يدعمونني ويشجعونني في كل خطوة أقوم بها .

إلى رفيقا مسيرة دراستي "العباشي العمري" و"مهريس نصر الدين"
الذان كانا دعما وسندا لي في كل خطوة قمنا بها.

الى كل من رئاسة القسم والطاقم الإداري والتربوي وزملائي طلبة قسم
السنة الثانية ماستر فيزياء طاقوية والطاقات المتجددة بجامعة المسيلة

الى كل هؤلاء

اهدي هذا الجهد

الطالب : جودي عبد السلام

إهداء

الى والديّ العزيزين الذان كانا سندا قويا لي في حياتي وقدمتا لي
الغالي والنفيس من اجل تحقيق احلامي والوصول الى هذه اللحظة
المميزة والحاسمة في مسيرتي الدراسية.

الى زوجتي الغالية رفيقة دربي وعوني وسندي في كل الأوقات
الصعبة والحاسمة،

الى اولادي (رياض - هديل - محمد وسيم - رشا) الذين كانوا بجانبني
بالتشجيع والمساندة.

الى اخوتي واخواتي كل باسمه

إلى رفيقا مسيرة دراستي "العباشي العمري" و"جودي عبد السلام"

كانا دعمي وسندي لي في كل مرحلة من مسيرتي الدراسية.

الى كل من رئاسة القسم والطاقت الإداري والتربوي وزملائي طلبة قسم
السنة الثانية ماستر فيزياء طاقتوية والطاقت المتجددة بجامعة المسيلة

الى كل هؤلاء

اهدي هذا الجهد

الطالب: مهيريس نصر الدين

الفهرس

1.....مقدمة عامة

الفصل الأول

الأساس النظري لدراسة الأنظمة البلورية المنتظمة بشكل دوري

5	1- معادلة شرودينغر:
7	2- التقريب الادياباتكي لبورن-أوبنهايمر. Born-Oppenheimer.
8	3- تقريب هارتري-فوك Hartree-Fock
9	4- نظرية دالية الكثافة DFT
10	4-1 نظرية هوهانبارغ-كوهان hohenberg-Kohn
11	4-2 معادلات كوهن - شام وحلولها
15	4-3 معادلات كوهن - شام وحلولها
15	5) اهم التقريبات المستخدمة لتقدير كمون الارتباط - التبادل
15	5-1 تقريب كثافة الموضع LSDA
16	5-2 تقريب التدرج المعمم GGA
16	5-3 تقريب EVGGA
16	5-4 تقريب mBJ
17	6- طريقة الأمواج المستوية APW
19	6-1 طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا للكمون الكامل FP-LAPW
20	6-2 طريقة LAPW+LO
21	7- شرح برنامج الحساب WEIN2K
23	8- قائمة المراجع

الفصل الثاني

النتائج والمناقشة

حساب خواص المركبين $MnAgF_3$ و $NiAgF_3$

26	(1) - مقدمة
26	(2) - تفاصيل الحساب
27	(3) - الخواص البنوية للمركبين $MnAgF_3$ و $NiAgF_3$
32	(4) - الخواص المغناطيسية
32	(1-4) - السلوك المغناطيسي للإلكترون
32	(2-4) - السلوك المغناطيسي للذرات
33	(3-4) السلوك المغناطيسي للمادة
34	(1-3-4) - مواد دايامغناطيسية:
34	(2-3-4) - مواد بارامغناطيسية:
34	(3-3-4) - مواد فارومغناطيسية:
34	(4-3-4) - مواد ضد مغناطيسية:
34	(5-3-4) - مواد فاري مغناطيسية
37	(5) - الخواص الإلكترونية
37	(1-5) - عصابات الطاقة
38	(2-5) - كثافة الحالات الكلية ((TDOS) والجزئية ((PDOS
39	(3-5) - تحليل منحنيات بنية عصابات الطاقة وكثافة الحالات الكلية والجزئية للمركبين $MnAgF_3$ و $NiAgF_3$
46	(6) - الخواص الضوئية
58	(7) - المراجع

قائمة الاشكال :

- 14 الشكل (1.I): المخطط التكراري لحل معادلة كوهن-شام في اطار نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT).
- 18 الشكل (2. I): شرح تقريب Muffin-Tin
- 22 الشكل (3.I) : وظيفة اهم البرمجيات التي يتضمنها برنامج [10]wien2k
- 27 الشكل(1.II):البنية البلورية للمركبين $MnAgF_3$ و $NiAgF_3$
- 29..... الشكل(2.II):تغيرات الطاقة الكلية للمركب $MnAgF_3$ بدلالة تغيرات الحجم الخلوية البلورية
- 30 الشكل(3.II):تغيرات الطاقة الكلية للمركب $NiAgF_3$ بدلالة تغيرات الحجم الخلوية البلورية .
- 32..... الشكل (4.II):العزم المغناطيسي السبيني والمداري للإلكترون.
- 33..... الشكل (5.II):أصل السلوك المغناطيسي في الذرات المغناطيسية واللامغناطيسية
- 35..... الشكل (6.II): تصنيف المواد بحسب حالتها المغناطيسية
- الشكل (7. II): تغيرات العزم المغناطيسي الكلي والجزئي للمركب $MnAgF_3$ بدلالة تغيرات حجم
- 36..... الخلية البلورية باستعمال التقريب GGA
- الشكل (8.II): تغيرات العزم المغناطيسي الكلي والجزئي للمركب $NiAgF_3$ بدلالة تغيرات طول
- 36..... حجم الخلية البلورية باستعمال التقريبين **GGA**
- الشكل (9.II) :منطقة بريلوين الأولى و النقاط عالية التناظر المستعملة في حساب عصابات الطاقة
- 38..... للمركبين $NiAgF_3$ و $MnAgF_3$
- الشكل (10. II): منحني بنية عصابات الطاقة للمركب $MnAgF_3$
- 40..... في كلا حالتي السبين المحسوبة باستعمال تقريب **Mbj**
- الشكل (11.II): منحني بنية عصابات الطاقة للمركب $NiAgF_3$ في كلا حالتي السبين
- 41..... المحسوبة باستعمال تقريب **mBJ**
- الشكل (12.II) توزيع كل من كثافة الحالة الكلية والجزئية للمركب $MnAgF_3$
- 42..... المحسوبة باستعمال التقريب **mBJ**
- الشكل (13.II):توزيع كثافة الحالات الكلية والجزئية للمركب $NiAgF_3$
- 44..... المحسوبة باستعمال التقريب **mBJ**

الشكل (14.II): توزيع كل من كثافة الحالة الكلية والجزئية للمركب $MnAgF_3$ المحسوبة باستعمال التقريب **mBJ**

في حالة سبين الى الاسفل (**Spin Down**) وسبين الى الاعلى (**Spin Up**)،.....49-48

الشكل (15.II): الجزء الحقيقي والتخيلي لدالة العزل للمركبين $NiAgF_3$ و $MnAgF_3$

المحسوبة باستعمال التقريب **mBJ**.....50

الشكل (16.II): معامل الامتصاص للمركبين $NiAgF_3$ و $MnAgF_3$ المحسوبة باستعمال التقريب **GGA**.... 52-51

الشكل (17.II): معامل الانعكاس للمركبين $NiAgF_3$ و $MnAgF_3$

والمحسوبة باستعمال التقريب **GGA**.....53

الشكل (18.II): معامل الانكسار والخمود للمركبين $NiAgF_3$ و $MnAgF_3$

المحسوبة باستعمال التقريب **GGA**.....55

الشكل (19.II): معامل الضياع الطاقى للمركبين $NiAgF_3$ و $MnAgF_3$

المحسوبة باستعمال التقريب **mBJ**.....57-56

قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	الجدول
31	قيم الخواص البنيوية للمركب $MnAgF_3$ المحسوبة باستعمال التقريب GGA	الجدول (01.II)
31	قيم الخواص البنيوية للمركب $NiAgF_3$ المحسوبة باستعمال التقريب GGA	الجدول (02.II)

مقدمة عامة

مقدمة عامة :

تعتبر الطاقة الضوئية من بين أهم مصادر الطاقة المتجددة في العصر الحديث، حيث تمتاز بوفرة وتجدد دائم ما يمكن من الاعتماد عليها في بعض الصناعات التحويلية للطاقة وتحويلها ضوء الشمس مباشرة إلى طاقة كهربائية باستخدام الخلايا الشمسية [3-1]. تتألف هذه الخلايا عادةً من مواد شبه موصلة مثل السيليكون والجاليوم والكاديوم، التي تتمتع بخصائص تسمح بتحويل الطاقة الضوئية إلى طاقة كهربائية بكفاءة. يُعتبر اختيار المواد المستخدمة في تصنيع هذه الخلايا أمرًا بالغ الأهمية، حيث يجب أن تتوفر فيها بعض المعايير مثل الكفاءة، الاستقرارية البنوية والالكترونية، وتكلفة الإنتاج، ومقاومة خواصه الفيزيائية لمتخلف التأثيرات الخارجية كالضغط والحرارة وهذا بغية تحقيق أفضل أداء ممكن بأقل تكلفة ممكنة. من المهم أيضًا النظر في عوامل بيئية مثل إمكانية إعادة التدوير وتأثيرها على البيئة.

عُنيت فيزياء المواد المكثفة والصلبة كغيرها من التخصصات المهمة بالمجال الاقتصادي الطاقوي بدراسة المواد وتحديد طبيعتها سواء كانت ناقلة او عازلة او نصف ناقلة والتحقق من مدى تأهلها وجاهزيتها للاستعمال في مختلف تطبيقات المجال الطاقوي. حيث تلعب دورا رئيسيا في التطبيقات التكنولوجية والطاقات المتجددة ، فهي تشكل مجالا واسعا ينشط فيه الباحثين التجريبيين والنظريين. ففي السنوات الأخيرة تم التركيز على تطوير مواد صلبة جديدة بخصائصها الفيزيائية والكيميائية الفريدة والمحددة وجودتها العالية مراعين في ذلك الوفرة الطبيعية لهاته المواد أو على الأقل إمكانية تصنيعها بأقل التكاليف.

انتقاء المواد اعتمادا على كفاءتها خصوصا في التطبيقات الكهروضوئية والفوتوضوئية يستند الى العديد من العوامل وابرزها طبيعة المواد التي تصنع منها، وخاصة اشباه النواقل (انصاف الموصلات) التي اثارته اهتماما شديدا في كل من تحليلها التجريبي وتطويرها النظري حيث شكلت انصاف النواقل دعما جديدا في تحديث الالكترونيات الرقمية وكذا المستعملة في التحكم عن بعد. أشباه الموصلات التي لها فجوة طاوقية تسمح باستخدامها في أجهزة التحويل الكهروضوئي والتي تتبلور في بنية البيروفسكايت شكلت اهتماما كبيرا لما تمتلكه من خصائص كهربائية ومغناطيسية الفريدة من نوعها. وكذلك سلوكها الضوئي الخاص حيث تم استخدام كلمة بيروفسكايت لأول مرة في سنة 1839 من قبل العالم الألماني غوستاف روز (Gustav Rose). عندما كان يعمل أستاذاً للمعادن في جامعة برلين، وقام بأبحاث عديدة في مجال علم المعادن والحيولوجيا يعتبر واحداً من رواد علم المعادن. تم اكتشاف هذا النوع من المركبات في روسيا وبالضبط في جبال "الاورال". للإشارة الى تينانات الكالسيوم من الصيغة « CaTiO_3 » كان اختبار هذا الاسم هو احياء ذكرى عالم المعادن الروسي ألكسيفيتش بيروفوكسي alxivitch-birovoxy (1858- 1792).

ويجب التذكير أيضا الى ان استعمال مركبات البروفسكايت يخضع لعدة عوامل تؤثر عليها كالضغط ودرجة الحرارة وكذا سلوكها الإلكتروني الحراري وحالتها الكهرومغناطيسية بالإضافة الى سلوكها الضوئي والحراري والتي تؤثر في مجملها على بنيتها التي تتعلق بطبيعة المادة وقيمة العامل المؤثر .

العمل المنجز في هاته المذكرة يتمثل في استعمال طرق الحساب للخواص البنيوية والالكترونية والمغناطيسية والضوئية للمركبين $MnAgF_3$ و $NiAgF_3$ ولتحقيق هذا العمل ركزنا على فصلين رئيسيين حيث تناولنا في :

✓ **الفصل الأول :** دراسة نظرية للنظام البلوري المتعدد الذرات والمعبر عنه بالمعادلة الموجية لشرودينغر المستقلة عن الزمن [1]، بعد ذلك سلطنا الضوء على التقريبات التي تم اعتمادها في تبسيط حل معادلة شرودينغر كتقريب بورن –أوبنهايمر – وتقريب هارترى –وتقريب هارترى فوك. ونظرية دالية الكثافة (DFT) [5–10] بالإضافة الى ذلك، قمنا بعرض اهم تقريبي لتقدير تفاعل التبادل –الارتباط بين الالكترونات، كما قدمنا شرحا لطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا للكمون الكامل FP-LAPW [11–16].

✓ **الفصل الثاني :** قمنا بتطبيق ما تم تناوله في الفصل الأول وهذا باستعمال برنامج WIEN2K [17] حيث قمنا بحساب الخواص البنيوية لكلا المركبين المذكورين بتقريب GGA ، حيث تمكنا خلاله من حساب ثابت الخلية ، معامل الانضغاطية B والمشتقة الأولى لمعامل الانضغاطية B' . كخطوة ثانية، قمنا بدراسة السلوك الإلكتروني لكل مركب على حدى حيث تم تحديد قيمة الفجوة الطاقوية لكل منهما وكذا المدارات الإلكترونية المساهمة لكل عصابة طاقوية من خلال دراسة منحنيات كثافة الحالة في كلا حالتي اتجاه السبين (الى الأعلى او الى الاسفل)، اما فيما يخص الخواص المغناطيسية فقد حددنا الطبيعة المغناطيسية لكل مركب بعد حساب العزم المغناطيسي الكلي لكل مركب. والعزوم المغناطيسية للذرات المكونة لكل مركب . كما تم التطرق دراسة الخواص الضوئية ، الامتصاص $\alpha(\omega)$ ، معامل الانعكاسية $R(\omega)$ معامل الانكسار $n(\omega)$ معامل الخمود $k(\omega)$ دالة ضياع الطاقة الإلكترونية $L(\omega)$ والناقلية الضوئية $\sigma(\omega)$ وهذا من خلال العلاقات التالية [18].

قائمة المراجع:

- [1] M Liao, W Xu, Y Song, Z Pan, H Zheng, Y Li, X Qin, L Wang, J Lu, and Z Wang *Nano Energy* **116** 108831 (2023).
- [2] E Peksu, A Coskun, and H Karaagac *Nanotechnology* **34** 352003 (2023).
- [3] J Li, X Mu, J Zhou, S Zhu, Y Gao, X Wang, J-L Chen, and L Miao *ACS Appl. Mater. Interfaces* acsami.4c00710 (2024).
- [4] E SCHROEDINGER *Annalen Der Physik* (1926).
- [5] A Görling *Physical Review A* **59** 3359 (1999).
- [6] P Hohenberg and W Kohn *Physical Review* **136** B864 (1964).
- [7] Á Nagy *Physics Reports* **298** 1 (1998).
- [8] B T Sutcliffe *The Fundamentals of Electron Density, Density Matrix and Density Functional Theory in Atoms, Molecules and the Solid State* 3 (2003).
- [9] R G Parr *Horizons of Quantum Chemistry* 5 (1980).
- [10] T A Wesołowski *Challenges and Advances in Computational Chemistry and Physics* 153 n.d.
- [11] J C Slater *Physical Review* **51** 840 (1937).
- [12] D D Koelling and G O Arbman *Journal of Physics F: Metal Physics* **5** 2041 (1975).
- [13] O K Andersen *Physical Review B* **12** 3060 (1975).
- [14] D R Hamann *Physical Review Letters* **42** 662 (1979).
- [15] D Singh and H Krakauer *Physical Review B* **43** 1441 (1991).
- [16] E Sjöstedt, L Nordström, and D J Singh *Solid State Communications* **114** 15 (2000).
- [17] P Blaha, K Schwarz, F Tran, R Laskowski, G K Madsen, and L D Marks *The Journal of Chemical Physics* **152** 074101 (2020).
- [18] H Tributsch *Zeitschrift Für Naturforschung A* **32** 972 (1977).

الفصل الأول:

نظرية دالية الكثافة لدراسة الأنظمة البلورية المنتظمة بشكل دوري

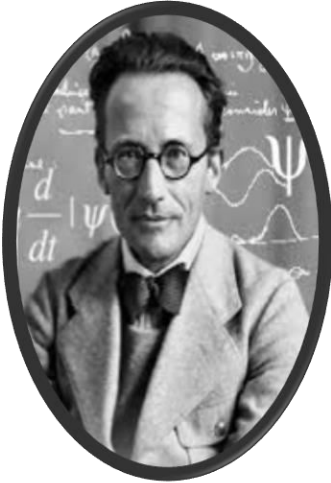
- 1) معادلة شرودينغر: 5
- 2) التقريب الادياباتيكى لبورن-أوبنهايمر Born-Oppenheimer 7
- 3) تقريب هارترى-فوك Hartree-Fock: 8
- 4) نظرية دالية الكثافة DFT: 9
- 1-4) نظرية هونبيرغ-كوهن 10
- 2-4) معادلات كوهن - شام وحلولها 11
- 5) اهم التقريبات المستخدمة لتقدير كمون الارتباط - التبادل 15
- 1-5) تقريب كثافة الموضع المعتمد على حالة السبين LSDA: 15
- 2-5) تقريب التدرج المعمم GGA 16
- 3-5) تقريب EVGGA 16
- 4-5) تقريب mBJ 16
- 6) طريقة الأمواج المستوية APW 17
- 1-6) طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا للكمون الكامل FP-LAPW 19
- 2-6) طريقة LAPW+LO 20
- 7) شرح برنامج الحساب WEIN2K 20
- 8) قائمة المراجع: 23

تتغير الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد الصلبة بناءً على بنيتها البلورية، حيث يحدد نمط عدد وطبيعة الذرات وكذا نمط تموضعها طابعها البلوري. ويكون الترتيب الدوري والمنتظم للذرات أساساً لانتمائها وتصنيفها إلى المواد البلورية، بينما يجعل الترتيب العشوائي وغير المنتظم تصنيفها ضمن المواد غير البلورية. يتم دراسة المواد البلورية باستخدام ميكانيكا الكم، التي تتيح دراسة معمقة لها تبدأ من تحليل التفاعلات بين الإلكترونات والأنوية، سواء كانت تفاعلات نواة-نواة، نواة-إلكترون، أو إلكترون-إلكترون.

على هذا الأساس، باشرنا في هذا الجزء بإيجاز أهم المفاهيم والنظريات والطرق المستخدمة في حساب الخواص البنيوية والإلكترونية والضوئية والمغناطيسية لبعض المركبات البروفيسكايت. يتم التركيز أيضاً على التقريبات والتسهيلات التي تلعب دوراً في تسهيل عملية الحساب وتسهم في تقديم نتائج دقيقة وفعالة.

1) معادلة شرودينغر:

تم صياغة معادلة شرودينغر في عام 1926 على يد العالم النمساوي إروين شرودينغر **Erwin Schrodinger** (1887-1961) [1]، الذي نال جائزة نوبل للفيزياء مشتركاً مع بول ديراك عام 1933 نظير إسهامهما البارزة في مجال فيزياء الكم. تعد هذه المعادلة حجر الأساس لعلم ميكانيكا الكم، الذي يختص في دراسة الأنظمة التي تشمل جسيمات ميكروسكوبية في تطوير هذه المعادلة. استند شرودينغر إلى أفكار عدد من العلماء مثل بلانك وديبرولي، الذين اهتموا بدراسة النظام المتكون من الأنوية والإلكترونات المتحركة حيث أن هذه الجسيمات تتبادل التأثير فيما بينها عبر دالتها الموجية، والتي تحمل جميع المعلومات الضرورية حول النظام المدروس [2,3] تُعبر معادلة شرودينغر عن هذا السياق بواسطة العلاقة الرياضية التالية:



$$H\Psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i) = E\Psi(\vec{R}_I, \vec{r}_i) \quad (1 - I)$$

يحيث:

H : هاملتوني النظام المكون من N أجسام؛ يشير إلى العبارة الرياضية التي تمثل طاقة النظام المكون من N أجسام..

Ψ : الدالة الموجية؛ تُعتبر دالة رياضية تمثل حالة النظام الكمومي وتتعلق بإحداثيات الجسيمات المكونة للنظام. تحمل الدالة الموجية معلومات حول حالة وتوزيع الجسيمات والطاقة في النظام،

E : القيم الذاتية الموافقة؛ تمثل قيم الطاقة التي يمكن أن تأخذها النظام عند حل معادلة شرودينغر له.

يرتبط النظام الهاميلتوني بالطاقة الحركية وطاقات التفاعل للإلكترونات والأنوية في النظام. يُمثل المؤثر الهاميلتوني الكلي للنظام، الذي يرمز له بالرمز H ، العبارة التالية

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

حيث:

$$(3 - I) \quad T_e = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} = \sum -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_i^2) \quad \text{الطاقة الحركية للإلكترونات.}$$

$$(4 - I) \quad T_N = \sum_\alpha \frac{p_\alpha^2}{2M_\alpha} = \sum -\frac{\hbar^2}{2M} (\nabla_\alpha^2) \quad \text{الطاقة الحركية للأيونات.}$$

$$(5 - I) \quad V_{ee} = \sum_{i,j \neq i} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{2} \left(\frac{e^2}{|\vec{r}_\alpha - \vec{r}_j|} \right) \quad \text{طاقة تفاعل إلكترون - إلكترون.}$$

$$(6 - I) \quad V_{eN} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} -\frac{e^2 Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad \text{طاقة الكامنة للتفاعل إلكترون - نواة.}$$

$$(7 - I) \quad V_{NN} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} -\frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad \text{طاقة الكامنة تفاعل نواة - نواة.}$$

يمثل الرمزين i, j عبارة عن معاملات خاصة بالإلكترونات، بينما تمثل الرموز α و β معاملات خاصة بالأنوية، $m_j m_i$ كتل الإلكترونات M و M_α كتل الأنوية.

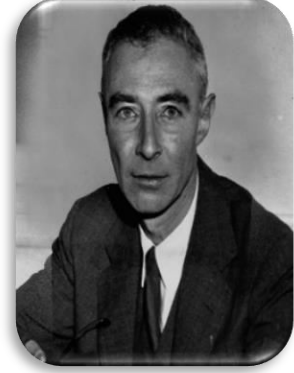
$$|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta| \quad \text{هي المسافة بين النواتين } \alpha \text{ و } \beta.$$

$$|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha| \quad \text{هي المسافة بين النواة } \alpha \text{ والإلكترون } i.$$

$$|\vec{r}_i - \vec{r}_j| \quad \text{هي المسافة بين الإلكترونين } i \text{ و } j.$$

(2) التقريب الادياباتكي لبورن-

أوبنهايمر Born-Oppenheimer



اعتمد تقريب بورن-أوبنهايمر لتسهيل دراسة الأنظمة البلورية حيث تم اقتراحه من قبل العالمين ماكس بورن وروبرت أوبنهايمر Born-Oppenheimer في عام 1927 [4]. يعتمد هذا التقريب على فكرة فصل دراسة حركة النوى عن حركة الإلكترونات، أي اعتماد الاستقلالية في الدراسة دون الحاجة للنظر في التفاعل بينهما. ويرتكز هذا

الاعتماد على حقيقة بطئ حركة الأنوية مقارنة بحركة الإلكترونات، ويعزى ذلك إلى الفارق الكبير في الكتلة بين الإلكترونات والنواة. وبناءً على ذلك، يمكن افتراض أن النواة، بالنسبة للإلكترونات، تكون في حالة سكون، مما يسمح بتجاهل حركة الأنوية واعتبار طاقة التفاعل بين النواة والنواة كمقدار ثابت ($V_{nn} = \text{Constante}$)

تم تطبيق تقريب بورن-أوبنهايمر على معادلة شرودينغر، مما أدى إلى تحقيق تقدم ملحوظ في حل المعادلة. كانت أبرز النتائج كالتالي:

أ - يتم تحسين وإعادة صياغة الدالة الموجية الكلية للنظام، المُمثلة بـ $\Psi(\vec{R}_I^0, \vec{r}_i)$ عبر تمثيلها على شكل جداء بين دالة الموجة الإلكترونية $\Psi(\vec{R}_I^0, \vec{r}_i)$ ودالة الموجة النووية $\Psi_n(\vec{R}_I^0)$ ، أحدثت هذه إعادة صياغة تقنية متقدمة في دراسة الأنظمة الكمومية. تُظهر هذه الطريقة الجديدة للتمثيل كيف يتم تفكيك الدالة الموجية الكلية إلى عناصرها الأساسية المتعلقة بالإلكترونات والنوى.

$$(8-I) \quad \Psi(\vec{R}_I^0, \vec{r}_i) = \Psi_n(\vec{R}_I^0) \Psi_e(\vec{R}_I^0, \vec{r}_i)$$

ب- تم تحقيق إمكانية فصل حركة الإلكترونات عن حركة النوى، وبالتالي تمثلت معادلة شرودينغر بعد تبسيط بورن-أوبنهايمر على النحو التالي:

$$(9-I) \quad \begin{cases} [T_e + V_{ee} + V_{en}] \Psi_e(\vec{R}_I^0, \vec{r}_i) = E_e(\vec{R}_I^0) \Psi_e(\vec{R}_I^0, \vec{r}_i) \\ [T_n + V_{nn} + E_e(\vec{R}_I^0)] \Psi_n(\vec{R}_I^0) = E \Psi_n(\vec{R}_I^0) \end{cases}$$

بالرغم من توظيف تبسيطات بورن-أوبنهايمر في معادلة شرودينغر، يظل تفاعل الإلكترون-الإلكترون تحديًا معقدًا يعوق جهود حل المعادلة. نظرًا لهذا التعقيد، لا تزال المعادلة تشكل تحديًا للحل باستخدام الطرق الرياضية المعتادة، مما يدفع العلماء إلى اللجوء إلى تقريبات أخرى لتسهيل حله

(3) تقريب هارترى-فوك Hartree-Fock

..Fock



قدم العالم هارترى تقريبًا جديدًا لمعادلة شرودينغر في عام 1928 [7-5] بعد تقريب بورن وأوبنهايمر. يعتمد هذا التقريب على مبدأ الجسيمات المستقلة، [8,9]، حيث يُعتبر أن جميع الإلكترونات متماثلة ومنفصلة عن بعضها. يتحرك كل إلكترون بشكل مستقل داخل حقل متوسط ينشأ من تأثير الجسيمات الأخرى، ويتم معالجة التفاعلات بينها كتفاعلات بين شحنات متماثلة. التقريب يُنظر إليه



بإيجابية نظرًا لتبسيط معادلة شرودينغر، مع العلم أنه يحمل عيوبًا تتعلق بتجاهل مبادئ الكم مثل سبين الإلكترون ومبدأ استثناء باولي

تقدم تقريب هارترى لمعادلة شرودينغر إيجابية من خلال تبسيطها، حيث يركز على دراسة الإلكترون الواحد بدلاً من عدد كبير من الإلكترونات. ورغم هذا التبسيط، يظهر التقريب عيوبًا لا يمكن تجاهلها، حيث لم يُؤخذ بعين الاعتبار سبين الإلكترون ومبدأ استثناء باولي [3,10]. وفي هذا السياق، يُمثل الهاميلتوني الكلي H للإلكترونات مجموع هاميلتونيات الفردية h_i ، لكل إلكترون، وتُمثل الدالة الموجية الكلية للنظام الإلكتروني بضرب الدوال الموجية الفردية لكل إلكترون. في النهاية، يُمثل التقريب هذا معادلة الهاميلتوني للإلكترون الواحد وفقًا لتقريب هارتر كميالي:

$$H = \sum_i h_i \quad (10-I)$$

$$h_i = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i - \sum_I \frac{Z_I e^2}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I^0|} + \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (11-I)$$

تُظهر الدالة الموجية للنظام الإلكتروني وكذلك الطاقة الكلية للنظام معلومات حاسمة تتعلق بسلوك النظام الكمي. يُمثل النظام الإلكتروني بواسطة دالة الموجة، ويُمثل الطاقة الكلية للنظام بواسطة عبارات رياضية محددة كالتالي:

$$\Psi_e = \prod_i \Psi_i \quad (12-I)$$

$$.E_e = \sum_i \varepsilon_i \quad (13-I)$$

تعد الإضافة التي أدرجها العالم فوك في العام 1930، [3,8,10,11] والتي كانت تركز على تقريب هارترى، خطوة ذات أهمية بالغة في حل معادلة شرودينغر لنظام الإلكترونات. [12]. قام فوك بتحسين النموذج السابق بمراعاة حد التبادل بين الإلكترونات، وهو الجانب الذي تجاهله العالم هارترى في مراحل سابقة. ونتيجة لهذا التقريب، أصبح التفاعل بين الإلكترونات يأخذ في اعتباره حد التفاعل الكولومبي

بين الشحنات السالبة للإلكترونات، [3,10] بالإضافة إلى التبادل. قام فوك بتعديل الدوال السابقة باستخدام دوال ضد التناظر وقام بإدخال حالة السبين في تفاعلات الإلكترونات، واستبدال دالة الموجة السابقة بمحدد سلاتر [12] يتم التعبير عن هذا المحدد بواسطة العلاقة:

$$(14-I) \quad \Psi_{HF}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N_e!}} \begin{bmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \psi_1(\vec{r}_N) \\ \psi_2(\vec{r}_1) & \psi_2(\vec{r}_2) & \dots & \psi_2(\vec{r}_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_N(\vec{r}_1) & \psi_N(\vec{r}_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{bmatrix}$$

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

بالرغم من الإنجازات الإيجابية التي حققها تقريب هارترى-فوك، إلا أنه ظل غير قادر على حل تحدي الارتباط الكمي بين الإلكترونات، الذي ينطوي على التفاعل الكمي. وبالإضافة إلى ذلك، تظل معادلة شرودينغر مستمرة في تقديم تحديات تحليلية. ولهذا السبب، توجهت الدراسات اللاحقة بعد أعمال هارترى-فوك نحو البحث عن نظريات أكثر بساطة ودقة من حيث النتائج، والتي تتجلى في نظرية الكثافة الدالية DFT .

(4) نظرية دالية الكثافة DFT :

تتسم نظرية دالية الكثافة DFT بمحاولة تقديم صياغة أكثر تبسيطاً لمعادلة شرودينغر التي تصف حركة الإلكترونات. يتم ذلك من خلال استخدام الكثافة الإلكترونية بدلاً من الدوال الموجية، وذلك للتعبير عن الطاقات الحركية والتفاعلات بين الإلكترونات. تم تطوير نظرية الدالة الوظيفية للكثافة في عام 1927 من قبل العلماء توماس وفيرمي [13,14]، حيث قاموا بتشبيه النظام الإلكتروني بغاز إلكتروني متجانس ومنتظم. ونتيجة لهذا النهج، تم الوصول إلى علاقتين رياضيتين تعبر عن كثافة الغاز الإلكتروني المتجانس وطاقته الحركية بشكل تناوبي

$$(15-I) \quad \rho = \frac{1}{3 \pi^2} E_f^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2m_e}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}}$$

$$(16-I) \quad E_c = \frac{3}{5} \left(\frac{h^2}{2m_e} \right) (3 \pi^2)^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{5}{3}}$$

أسهمت الأبحاث النظرية لعلماء مثل لديرالك [12]، سلاتر [12]، هوهنبورغ وكوهن [12] في تقدم نظرية دالية الكثافة، وقد أسفرت هذه الجهود عن تحقيق نتائج تقترب بشدة من النتائج التجريبية.

1-4) نظرية هوهنبورغ-كوهن



أسست نظرية دالية الكثافة على أساسين اثنين هما النظريتين الأولى والثانية المقدمتين من قبل العلماء هوهنبورغ وكوهين. خلال يُعتبر تصور الطاقة الكلية لنظام الإلكترونات المتواجد داخل كمون خارجي $V(\vec{r})$ كدالة للكثافة الإلكترونية، ومن خلال تحديد هذه الكثافة يمكن استنتاج جميع الخصائص المتعلقة بالنظام



$$E[\rho(\vec{r})] = F[\rho(\vec{r})] + \int V(\vec{r})\rho(\vec{r})dr^3 \quad (18-I)$$

تعتبر $F[\rho(\vec{r})]$ هي دالة شاملة للكثافة الإلكترونية للنظام، حيث تمثل

تأثيرات الطاقة الحركية والتفاعلات بين الإلكترونات [10,15]. يتم تمثيل هذه الدالة بواسطة علاقة رياضية تحدد مساهمتها في توصيف النظام الكمومي. توضح هذه العلاقة بشكل دقيق كيف يتم تجميع مساهمات مختلفة للطاقة الحركية والتفاعلات الإلكترونية في الكثافة الإلكترونية الشاملة للنظام.

$$F[\rho] = T[\rho] + U[\rho] \quad (18-I)$$

بالنسبة للكمون الخارجي المتولد بفعل تأثير الأنوية فيعطى بالعلاقة :

$$V_{ext}(\vec{r}_i) = -\sum_A \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (19-I)$$

النظرية الثانية في سياق نظرية دالية الكثافة تقتصر على تحديد شروط الحصول على الطاقة الكلية للحالة الأساسية للنظام الإلكتروني. يتم ذلك من خلال تحديد الكثافة الإلكترونية المتناسبة، التي تجعل دالية الكثافة تتخذ قيمتها الأدنى.

$$E(\rho_0(\vec{r})) \leq E[\rho(\vec{r})] \quad (20-I)$$

$$E(\rho_0) = \lim_{\rho \rightarrow N} \langle \Psi | \hat{T} + \sum_i V_{ext} + V_{ee} | \Psi \rangle \quad (21-I)$$

لتحديد الكثافة الإلكترونية المتناسبة مع الحالة الأساسية، نستعين بمبدأ التغيرات [16] الذي يُعبّر عن التفاضل في الطاقة الكلية بالنسبة للكثافة الإلكترونية. يتم ذلك من خلال تطبيق العلاقة الرياضية، التي تعتمد بشكل كلي على الدالة الشاملة $F[\rho(\vec{r})]$ والكمون الخارجي $V(r)$ [10].

$$\frac{dF[\rho(r)]}{d\rho(r)} + V(r) = 0 \quad (22-I)$$

4-2) معادلات كوهن - شام وحلولها



تعتبر معادلات كوهن - شام وحلولها أمراً تحدياً في التعامل مع نظام إلكتروني يحتوي على إلكترونات متحركة وتفاعلية. يعود التعقيد الرياضي في هذا السياق إلى صعوبة وصف الطاقة الحركية والتفاعلات الإلكترونية - الإلكترونية بواسطة كثافة الإلكترونات. في محاولة لحل هذه المشكلة، قام العلماء كوهن وشام [17] في عام 1965 بتطوير نهج يتمثل في استخدام نموذج إلكتروني خيالي،



حيث يفترض أن سلوك الإلكترونات في هذا النموذج غير تفاعلي ومستقل عن بعضها البعض. يتأثر هذا النموذج بكمون فعال، المعروف بكمون كوهن-شام، والذي يجمع بين تأثير الأنوية وتأثير الإلكترونات الأخرى على الإلكترون المحدد [10]..

تُعتبر الطاقة الحركية للنظام الخيالي عن طاقة الإلكترونات غير المترابطة مع الإلكترونات الأخرى، بينما تمثل الطاقة الحركية في النظام الحقيقي جملة « T_R » تكون هذه الجملة مجموع للطاقة الحركية في النظام الخيالي « T_f » وعامل تصحيح يُعبر عن تأثير الارتباط « T_c » على طاقة الحركة للإلكترون [10]. يمكن تعبير عن هذا بالتفصيل من خلال التعبير الرياضي المعني.

$$(24-I) \quad T_c = \langle \Psi | T | \Psi \rangle - \langle \phi | T_s | \phi \rangle$$

أما فيما يخص التفاعل V_{ee} بين الإلكترونات في النظام الحقيقي فتم كتابته بالعلاقة التالية [10]:

$$(25-I) \quad \langle \Psi | V_{ee} | \Psi \rangle = U_H + U_x + U_c$$

حيث تمثل الحدود .

- $T_s[\rho]$ الطاقة الحركية للإلكترون في النظام الخيالي
- U_H : طاقة التنافر الكولومبي بين الإلكترونات (كمون هارترى): يشير إلى الطاقة الناتجة عن التنافر الكولومبي بين الإلكترونات ذات الشحنة السالبة في النظام الإلكتروني. يُعرف أيضاً باسم "كمون هارترى"،
- U_x : طاقة التبادل بين الإلكترونات ذات نفس السبين
- تُمثل الطاقة المرتبطة بتبادل الإلكترونات التي تحمل نفس السبين (الدوران الإلكتروني) في النظام الإلكتروني.
- U_c : طاقة الارتباط بين الإلكترونات. تُمثل الطاقة المترتبة عن التفاعلات الكومبية بين الإلكترونات في النظام.

ببساطة، تصاغ معادلة كوهن-شام للنظام الإلكتروني بدلالة كل من الطاقة الحركية للإلكترون، طاقة الكمون الخارجي، تفاعل هارترزي، وطاقة التبادل-الارتباط. يتمثل الهدف في فهم الحالة الكمومية للنظام وتحديد حدوده، حيث تلعب هذه العوامل الرئيسية أدوارًا حاسمة في تحديد الطاقة الكلية للنظام والتفاعلات بين الإلكترونات.

- $T_s[\rho]$ يُمثل الطاقة الحركية للإلكترون في النظام الخيالي في معادلة كوهن-شام للنظام الإلكتروني، ،

$$(26-I) \quad T_s[\rho] = \left\langle \varphi_i \left| -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta \right| \varphi_i \right\rangle = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \int \varphi_i \nabla^2 \varphi_i^* dr_i$$

- $V_{NE}[\rho]$ الكمون الخارجي المتولد عن تأثير الأنوية (التفاعل الأنوية-إلكترون)

$$(27-I) \quad V_{NE}[\rho] = - \int \sum_{I,i} \frac{Z_I \rho(\vec{r})}{|\vec{R}_I - \vec{r}|} dr \quad (26-I)$$

- $U_H[\rho]$ تفاعل هارترزي (تفاعل كولومبي بين الإلكترونات)

$$(28-I) \quad U[\rho] = \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} dr dr'$$

- $E_{xc}[\rho]$ طاقة التبادل-الارتباط وهي عبارة عن مجموع حدي الارتباط والتبادل وليس لهاته الطاقة عبارة

رياضية دقيقة انما يتم تقديرها عن طريق تقريبات

تُعتبر طاقة التبادل-الارتباط، المُمثلة بالرمز $E_{xc}[\rho]$ عنصرًا حاسمًا في معادلة كوهن-شام للنظام الإلكتروني. تُعبر هذه الطاقة عن مجموع حدود الارتباط والتبادل بين الإلكترونات، وتمثل عنصرًا مركبًا للحالة الكمومية للنظام. يجمع حساب هذه الطاقة بدقة العديد من التأثيرات الكمومية المعقدة المرتبطة بتفاعلات الإلكترونات. يجدر بالذكر أن طاقة التبادل-الارتباط لا تُعبر عن طريق عبارة رياضية دقيقة بشكل مباشر، بل يتم تقديرها باستخدام تقريبات..

$$(29-I) \quad E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho]$$

وبالتالي فمعادلة كوهن شام تكتب كمايلي [18–20]:

$$(30-I) \quad H_{KS} \varphi_i(\vec{r}) = [T_s[\rho] + V_{KS}(\vec{r})] \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon^{KS} \varphi_i(\vec{r})$$

$$(31-I) \quad V_{KS}(\vec{r}) = V_{ext}(\vec{r}) + V_H(\vec{r}) + V_{XC}(\vec{r})$$

$$(32-I) \quad E[\rho] = T_s[\rho] + V_{NE}[\rho] + U_H[\rho] + E_{xc}[\rho]$$

عملية حلا لمعادلة كوهن-شام تتطلب التحقق من العبارات التحليلية أو التقديرية لجميع حدود الكمون الفعال لكوهن-شام $V_{KS}(\vec{r})$ ، ومن بينها حد التبادل-الارتباط الكموني $E_{xc}[\rho]$. يجب أن يتم هذا التحقق باستخدام التقنيات الرياضية المناسبة لضمان دقة النتائج. يلاحظ أن حد التبادل-الارتباط الكموني لا يتمتع بصيغة رياضية محددة، ولكن يمكن تقديره باستخدام التقريبات المعتادة.

بالإضافة إلى ذلك، يتطلب البحث عن الدوال الموجية التي تمثل حلولاً لمعادلة كوهن-شام جهداً كبيراً. يمكن التعبير عن هذه الدوال الموجية التي تمثل حلولاً لمعادلة كوهن-شام، والتي يمكن التعبير عنها بواسطة العلاقة :

$$(33-I) \quad \varphi_{KS}(\vec{r}) = \sum_j C_{ij} \varphi_j(\vec{r})$$

حيث أن C_{ij} تعبر عن معاملات النشر المتعلقة بدالة الموجة، و φ_j تمثل دوال الموجة ذات الأهمية البالغة في دراستنا. تأخذ هذه الدوال موجية الشكل الموجود في العلاقات الرياضية المتعلقة بالنظام الإلكتروني. بمعنى آخر، تمثل الحالات الكمومية المختلفة للنظام، وتستخدم لتمثيل الدوال الموجية المرتبطة بالإلكترونات.

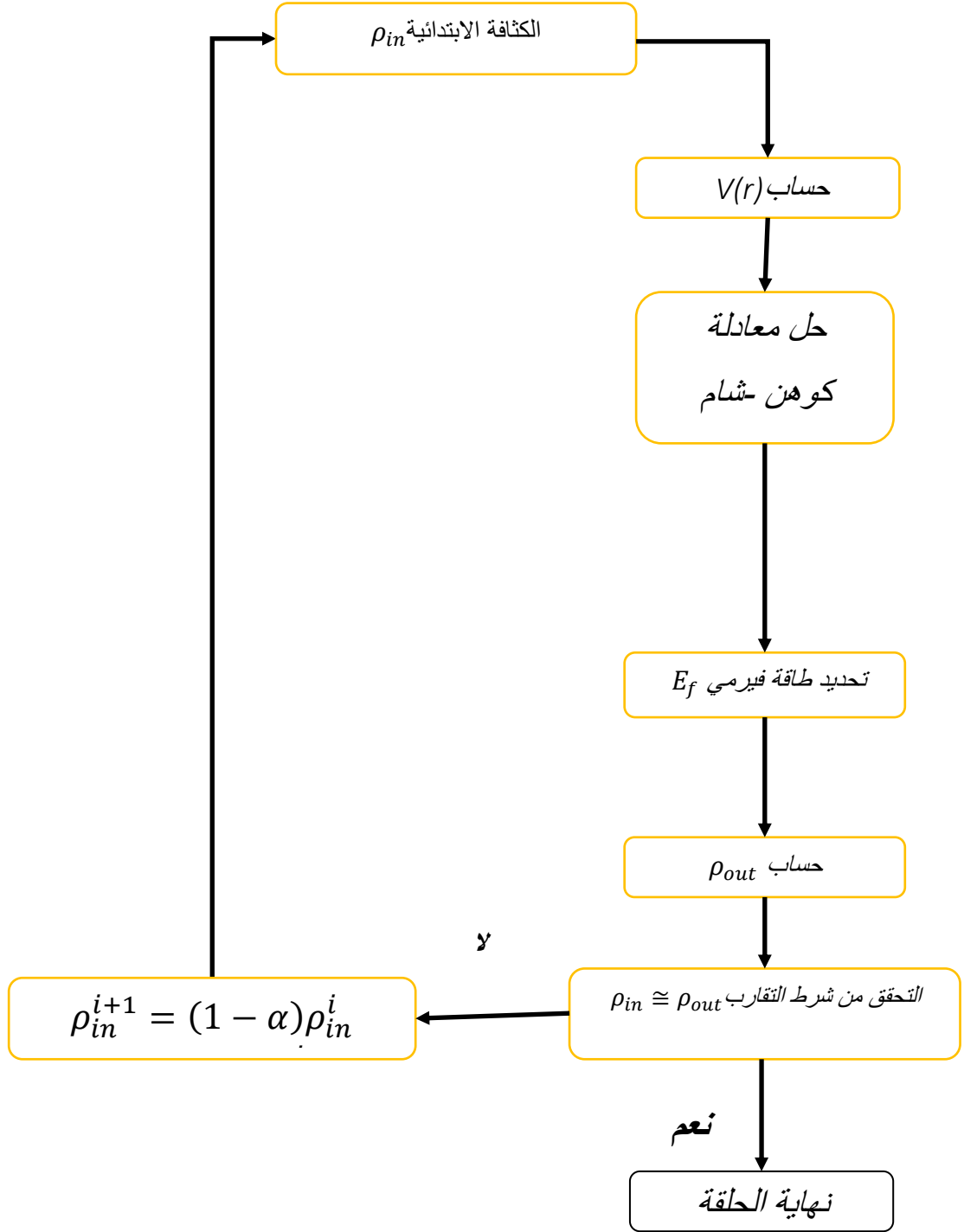
بتبسيط هذه العلاقات وتعويضها في معادلة كوهن-شام، نحصل على تمثيل دقيق للتفاعلات الكمومية وتأثيرات الإلكترونات في النظام. يُبرز هذا التمثيل الرياضي الأهمية البالغة للمعاملات والدوال الموجية في فهم الحالة الكمومية للنظام الإلكتروني، وبالتالي يُسهّم في تفسير وتحليل التفاعلات بين الإلكترونات في النظام بشكل أدق.

$$(34-I) \quad \sum_j C_{ij} H_{KS} |\varphi_j\rangle = \sum_j C_{ij} \varepsilon_{KS} |\varphi_j\rangle$$

$$(35-I) \quad \langle \varphi_k | \sum_j C_{ij} H_{KS} |\varphi_j\rangle = \langle \varphi_k | \sum_j C_{ij} \varepsilon_{KS} |\varphi_j\rangle$$

$$(36-I) \quad \sum_j (\langle \varphi_k | H_{KS} |\varphi_j\rangle - \varepsilon_{KS} \langle \varphi_k | \varphi_j\rangle) C_{ij} = 0$$

تتم حلاً لمعادلة كوهن-شام من خلال التركيب الفعّال للمعاملات C_{ij} . يتم ذلك باستخدام برمجيات وخوارزميات تعتمد على حلقات تكرارية، حيث تخضع هذه الحلقات لشروط التقارب المحددة، والتي يتم توضيحها في الشكل (1.1) يتم بدء الحلقة التكرارية بناءً على كثافة ابتدائية ρ_{in} ، وبعد اكتمالها بتنفيذ الخوارزميات لحل معادلة كوهن-شام، يتم حساب الكثافة الجديدة ρ_{out} . يتم ثم إجراء اختبار لشروط التقارب، وإذا تحقق الشرط، يتم إيقاف الحساب. إذا لم يتحقق شرط التقارب، يتم تكرار الحلقة بمزج كثافتي الإلكترونيتين لمرحلتين متتاليتين ρ_{in} و ρ_{out} . وهكذا.



الشكل (1.1): المخطط التكراري لحل معادلة كوهن-شام في اطار نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT).

(5) اهم التقريبات المستخدمة لتقدير كمون الارتباط - التبادل

(1-5) تقريب كثافة الموضع المعتمد على حالة السبين LSDA :

وكذا الكمون الموافق لها بدلالة الكثافة الالكترونية على النحو التالي:

الخطوة الأولى الحاسمة في حل معادلة كوهن-شام هي فهم التحليل الرياضي لطاقة الارتباط التبادلي بين الإلكترونات. لتحقيق هذا الهدف، تم استخدام أساليب تقريبية واسعة الانتشار. يعتبر تقريب كثافة الموضعية المعتمد على حالة السبين (LSDA) هو التقريب الأكثر استخدامًا على نطاق واسع. ويعد تقريب كثافة الموضعية LSDA [21] هو الأبسط وقد تم تقديمه من قبل العلماء كوهن وشام في عام 1964

يتميز هذا التقريب بتقديم تعبير بسيط يرتبط بكثافة الإلكترونات. وتتعلق هذه العبارة بالطاقة الارتباط التبادلي وكذلك بالكمون المتناغم معه. يعكس هذا التقريب تأثير الكثافة الإلكترونية على الطاقة الارتباطية، ويتيح فهمًا أوليًا للتفاعلات بين الإلكترونات في النظام الإلكتروني. تشير هذه الخطوة إلى أهمية تقدير كثافة الموضعية وتأثيرها في فهم خصائص الارتباط التبادلي وكذا الكمون الموافق لها بدلالة الكثافة الالكترونية على النحو التالي:

$$(37-I) \quad E_{XC}^{LSDA} = \int \rho(\vec{r}) E_{xc}[\rho(\vec{r})] d\vec{r}$$

$$(38-I) \quad V_{xc} = \frac{dE_{XC}^{LDA}[\rho]}{d\rho} = \varepsilon_{XC}^{LDA} + \rho(\vec{r}) \frac{d\varepsilon_{XC}^{LDA}}{d\rho}$$

عند فحص حالة السبين، سواء كانت الإلكترونات تتجه للأعلى أو للأسفل، يتم تمثيل الكثافة الإلكترونية الكلية بمجموع كثافتي الإلكترونين $\rho(\vec{r}) = \rho_{\uparrow}(\vec{r}) + \rho_{\downarrow}(\vec{r})$ هذا التمثيل يعكس التوزيع الإلكتروني للنظام بمراعاة اتجاه السبين. [10]:
يُشير ذلك إلى وجود تأثيرات محورية للدوران الكوموي على النظام الإلكتروني.

$$(39-I) \quad \begin{cases} \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}^{\uparrow}(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_{\text{KS}}^{\uparrow} \varphi_i(\vec{r}) \\ \left(-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{\text{eff}}^{\downarrow}(\vec{r}) \right) \varphi_i(\vec{r}) = \varepsilon_{\text{KS}}^{\downarrow} \varphi_i(\vec{r}) \end{cases}$$

بينما تعطى عبارة الكمون الفعال تعطى عبارته كمايلي [10]:

$$(40-I) \quad \begin{cases} V_{\text{eff}}^{\uparrow}(\vec{r}) = V_{\text{ext}} + V_{\text{xc}}^{\uparrow} = V_{\text{ext}} + \frac{d\varepsilon_{XC}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]}{d\rho_{\uparrow}(\vec{r})} \\ V_{\text{eff}}^{\downarrow}(\vec{r}) = V_{\text{ext}} + V_{\text{xc}}^{\downarrow} = V_{\text{ext}} + \frac{d\varepsilon_{XC}^{LSDA}[\rho_{\uparrow}(\vec{r}), \rho_{\downarrow}(\vec{r})]}{d\rho_{\downarrow}(\vec{r})} \end{cases}$$

5-2) تقريب التدرج المعمم [22]GGA:

التقريب السابق افترض أن الكثافة الإلكترونية في النظام الإلكتروني موزعة بانتظام، مما يجعلها متجانسة. ومع ذلك، أظهر هذا التقريب تباعدًا نوعيًا عن النتائج التجريبية في العديد من الحالات. ، تم اقتراح تقريب جديد يفترض أن الكثافة الإلكترونية الموضعية غير متجانسة وتتغير بين المواقع داخل النظام الإلكتروني.

تم تعديل الفكرة السابقة عبر النظر إلى أن الطاقة الكلية للنظام الإلكتروني تعتمد على الكثافة الإلكترونية بتدرجات مختلفة، ويمكن تمثيلها بشكل رياضي. يتميز التقريب الجديد في دراسة النظم الإلكترونية بأنه يعتبر الكثافة الإلكترونية غير متجانسة، ويقوم بتدرج الطاقة الكلية للنظام بناءً على التغير في الكثافة الإلكترونية. في هذا السياق، تعتمد دالة GGA [22] الوظيفية على الكثافة الإلكترونية وتدرجها في نقطة معينة. يُمثل هذا التقريب تقدمًا هامًا في فهم تفاعلات الإلكترونات، خاصة في المواد المغناطيسية، حيث يتم احتساب التفاعلات بين الإلكترونات مع النظر إلى الشحنة وحالة السبين في وقت واحد. ويتم تمثيلها بالشكل:

5-3) تقريب [23]EVGGA

هذا التقريب أظهر كفاءة جد قريية من النتائج التجريبية في تحقيق توقعات دقيقة للخصائص الهيكلية، إلا أنهما فشلا في تقدير فجوات الطاقة بشكل فعال في المواد الصلبة. يُلاحظ أن الفجوات المتحصل عليها من حسابات بنية النطاق في تقريب الكثافة (LDA) تكون أقل بنسبة تقارب 40% مقارنة بالنتائج التجريبية [22]. يُعزى هذا النقص إلى استخدام LDA و GGA لدوال بسيطة في معالجة إمكانية الارتباط التبادلي. في هذا السياق، يتبوأ التفكير في صياغة بديلة لطاقة الارتباط التبادلي أهمية بالغة. يتعين إضافة تصحيح جديد على مستوى تقريبي GGA و LDA لتحسين الدقة، على الأقل فيما يتعلق بالخصائص الإلكترونية. لتحقيق هذا التصحيح، قام Engel و Vosko [23] بتعديل التصحيح المُجرى على مصطلح الارتباط. تم تحسين هذا التصحيح بواسطة دمج الترتيب الثاني لتدرج المعمم مع مصطلح ارتباط Hartree-Fock الدقيق. ينجم عن هذا التعديل إطلاق تقريب EV-GGA الجديد لإمكانية التبادل-الارتباط، الذي يُتوقع بشكل أفضل فجوات الطاقة لتقريبها إلى النتائج التجريبية.

5-4) تقريب mBJ

قدم التقريب المعدل من طرف Becke و Johnson (BJ) صياغة جديدة لكمون التبادل-الارتباط [24] نموذجًا جديدًا يسهم في تحسين دقة فجوة الطاقة، خاصة في سياق وظائف التبادل والارتباط اللامكانية (LDA) والتي تعتمد على الكثافة الإلكترونية اللامكانية ووظائف الكثافة العامة (GGA) التي تعتمد على التدرج الكثافي. ويمكن صياغتها على النحو التالي:

$$(42-I) \quad V_{x,\sigma}^{BJ}(r) = V_{x,\sigma}^{BR}(r) + \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{6}} \sqrt{\frac{t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}}$$

حيث تشير :

$\rho_{\sigma}(r)$ تعبر عن كثافة الإلكترون

$t_{\sigma}(r)$ تمثل كثافة الطاقة الحركية.

σ : هو السبين يُستخدم كرمز للإشارة إلى الحالة الكمومية أو التكافؤ الإلكتروني للإلكترونات في النظام.

بصورة أخرى، أجرى Blaha وفريق البحث (Blaha et al) تعديلاً مهماً على نموذج حساب كمون التبادل والارتباط الذي تم اقتراحه بواسطة Becke و Johnson. يهدف هذا التعديل إلى تحسين تقديرات كمون التبادل والارتباط، والتي يُعتبر تحقيق نتائج أقرب إلى النتائج التجريبية لخصائص أشباه الموصلات من خلال تقنيات LDA أو GGA.

يتم توجيه اهتمام خاص إلى الكمون الجديد المعروف باسم mBJ ، الذي يُعطى بواسطة عبارة رياضية خاصة التالية:

$$(43-I) \quad V_{x,\sigma}^{mBJ}(r) = cV_{x,\sigma}^{BR}(r) + (3c - 2) \frac{1}{\pi} \sqrt{\frac{5}{12}} \sqrt{\frac{2t_{\sigma}(r)}{\rho_{\sigma}(r)}}$$

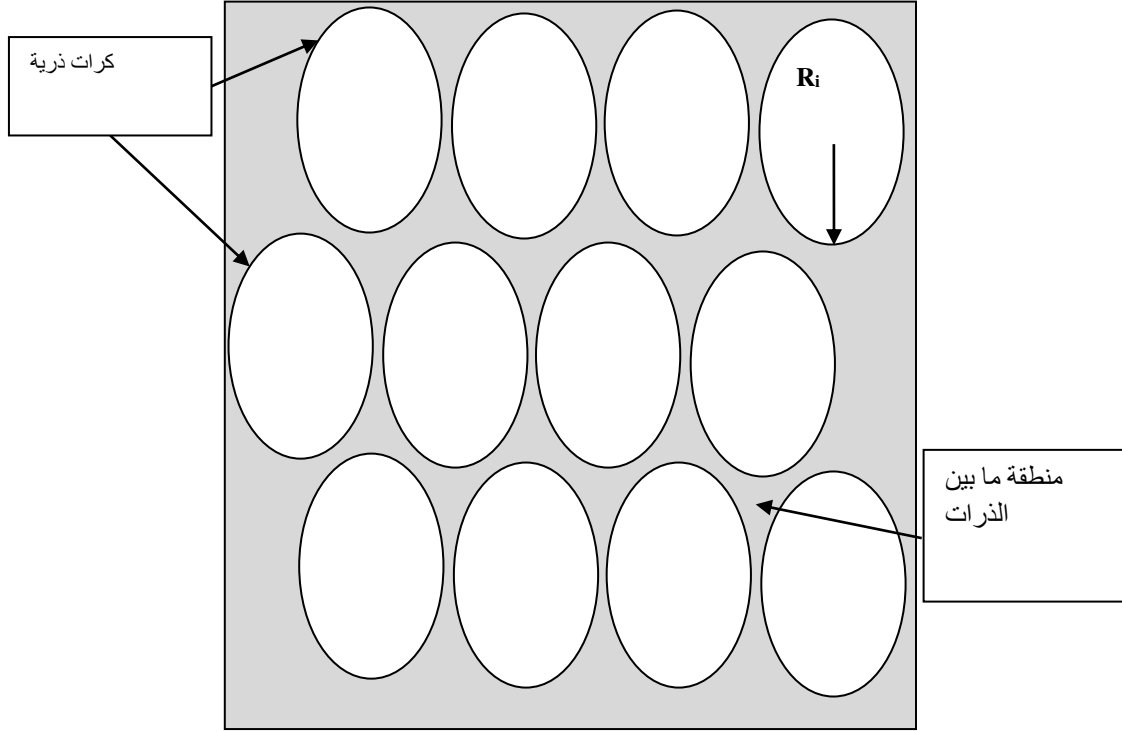
ووفقاً لهذا النموذج تعطى عبارة كثافة الإلكترونات بالعبارة

$$(44-I) \quad \rho_{\sigma}(r) = \sum_{i=1}^{n_e} |\psi_{i,\sigma}(r)|^2$$

$$(45-I) \quad t_{\sigma}(r) = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^{n_e} \nabla \psi_{i,\sigma}^*(r) \nabla \psi_{i,\sigma}(r)$$

6) طريقة الأمواج المستوية APW :

تقدم طريقة الأمواج المستوية (Augmented Plane Wave) APW نهجاً دقيقاً وعلمياً لوصف الدالة الموجية التي هي حل معادلة كوهن-شام بعد تجاوز شكل تحديد كمون التبادل-الارتباط. يقترح العالم سلاتر [12] لحل هذه المعادلة استخدام تقريب Muffin-Tin [25] ، حيث يتم تقسيم الفضاء البلوري إلى قسمين، كما هو موضح في الشكل 2.1 في هذا التقريب، تُمثل الذرات بكرات غير متداخلة، حيث يتواجد داخل نصف قطرها R_i الإلكترونات القلبية. يكون ارتباط الإلكترونات بنواة ذرتها قوياً، وتوجد منطقة ببنية بين هذه الكرات تحتوي على الإلكترونات الحرة البعيدة عن أنوية ذراتها. يتيح هذا النهج اختيار الدوال الأمثل ووصف حالة الإلكترونات بشكل دقيق لتحقيق فهم أفضل للتفاعلات الإلكترونية في الأنظمة البلورية.



الشكل (2. I): شرح تقريب Muffin-Tin

تظهر الفروق في الخصائص الكمومية للإلكترونات على مستوى الذرة بناءً على موقع تواجدها داخل الكرات الذرية أو في المنطقة الفراغية بين الذرات. يُلاحظ أن الكمون الذي تتعرض له الإلكترونات داخل الكرات يكون متناظرًا بناءً على تقريب سلاتر، بينما يكون الكمون في المنطقة الفراغية ثابتًا وفقًا للمعادلة:

$$(46-I) \quad \dots V(\vec{r}) = \begin{cases} V(r) & r \leq R_0 \\ 0 & r > R_0 \end{cases}$$

يختلف وصف الإلكترونات في منطقة داخل الكرات عن تلك الموجودة في المنطقة الفراغية ولهذا تختلف الدوال الموجية الموجودة في المنطقتين. تأخذ الأمواج المستوية شكلها داخل المنطقة الفراغية، في حين تتكون الأمواج داخل الكرات بشكل جداء دوال شعاعية وتوافقية كروية، وذلك وفقًا للمعادلة:

$$(47-I) \quad \varphi(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{l=0}^{\infty} \sum_{m=-l}^l A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r \leq R_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} & r > R_0 \end{cases}$$

حيث الدوال الشعاعية $U_l(r)$ هي الحلول المنتظمة لمعادلة شرودينغر [26]

$$(48-I) \quad \left(-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} V(\vec{r}) \right) r U_l = E_l U_l$$

1-6 طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا للكمون الكامل FP-LAPW

المشكل الناجم عن تطبيق التقريب السابق، خاصة باستخدام طريقة الأمواج المستوية APW، هو البطء كبير في عمليات الحساب. هذا البطء أثر سلبًا على كفاءة وسرعة إجراء التحليلات الإلكترونية. للتغلب على هذه التحديات، أجرى اندرسون [27] تحسينات على طريقة الأمواج المستوية APW [28] قام بذلك من خلال إدخال نشر تايلور لكتابة الدوال الشعاعية $U_l(r)$. يعزز هذا التحسين الدقة الحسابية ويعزز كفاءة الحسابات، مما يساهم في تحسين الأداء الشامل للطريقة. هذه التعديلات تعكس التفاني في السعي لتطوير أساليب الحساب الإلكتروني وتعزيز الدقة العلمية في فهم الظواهر الفيزيائية للنظم البلورية.

$$(49-I) \quad U_l(r, E) = U_l(r, E_l) + (E_l - E) \frac{dU_l(r, E)}{dE} \Big|_{E=E_l} + O(E_l - E)^2$$

وبالتالي تم تعديل عبارة الكمون داخل وخارج كرات Muffin-Tin لتصبح كالآتي :

$$(50-I) \quad V(r) = \begin{cases} \sum_{lm}^m V_{lm}(r) Y_{lm} & r \leq R_0 \\ \sum_{lm}^m V_k(r) e^{ikr} & r > R_0 \end{cases}$$

وكذلك الدوال الموجية في داخل الكرات بدلالة الدوال الشعاعية ومشتقاتها. حيث تكتب الدوال الموجية كمايلي [29,30]:

$$(51-I) \quad \dots \Phi_{\vec{K}+\vec{G}}(\vec{r}) = \begin{cases} \sum_{lm} (A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)) Y_{lm}(r) & r \leq R_0 \\ \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(\vec{K}+\vec{G})\vec{r}} & r > R_0 \end{cases}$$

حيث \vec{K} الشعاع الموجي، \vec{G} شعاع الشبكة العكسية والمعاملين A_{lm} و B_{lm} .

A_{lm} معامل مرتبط بالدوال الشعاعية

$$(52-I) \quad ..A_{lm} = \frac{4\pi r_0^2 i^l}{\sqrt{\Omega}} Y_{lm}^*(K + G) a_l(K + G)$$

B_{lm} معامل مرتبط بمشتق الدوال الشعاعية

$$(53-I) \quad .B_{lm} = \frac{4\pi r_0^2 i^l}{\sqrt{\Omega}} Y_{lm}^*(K + G) b_l(K + G)$$

تبرز طريقة الأمواج المستوية المتزايدة بنتائج استثنائية، مما يجعلها تعتبر إحدى الأساليب الرائدة في دراسة المركبات، وذلك بفضل فعاليتها البارزة في تحليل الخصائص الإلكترونية للنظم الذرية والجزيئية. يتميز استخدامها كمون كامل بتحسين الدقة الحسابية والتفاصيل الدقيقة في وصف الهياكل الإلكترونية.

2-6) طريقة LAPW+LO

تمت معالجة التحديات المتعلقة بالتعامل مع الإلكترونات القريبة نسبياً من النواة، خاصةً تلك ذات الطاقة المنخفضة، في طريقة الأمواج المستوية المتزايدة LAPW لتحسين أداء الطريقة، يتم استخدام نافذتين من الطاقة حيث يتم حل المعادلات الدنيوية الناتجة عنهما بشكل منفصل. يُقترح من قبل العالم سينغ [31] استخدام طريقة LAPW + LO، حيث يتم استحداث فئة ثالثة من وظائف الأساس. يتم الإشارة في هذه الحالة إلى هذه الوظائف بمصطلح "المدارات المحلية (LO)" تتكون هذه الدوال من الجمع الخطي لدالتين شعاعيتين تتناسبان مع طاقتين مختلفتين، ويتم تشكيلهما بواسطة المشتق فيما يتعلق بإحدى تلك الطاقات. تأخذ الوظيفة الذاتية لهذه المدارات المحلية الشكل التالي:

$$(54-I) \quad \phi(\vec{r}) = \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r, E_{1,l}) + B_{lm} \dot{U}_l(r, E_{1,l}) + C_{lm} U_l(r, E_{2,l})] Y_{lm}(r) \quad r < R_0$$

حيث تكون المعاملات C_{lm} منقسمة على المعاملين A_{lm} و B_{lm} المحددين سابقاً.

تواجه طريقة FP-LAPW [32-37] تحديات في اختيار قيمة E_l وذلك لتجنب الاندماج بين حالات الطاقة الأساسية وحالات التكافؤ نتيجة لعدم التعامد لبعض الحالات الأساسية. هذا يستدعي الحاجة إلى اختيار دقيق لقيمة E_l مما يتطلب تعديلها في كل مرة. ومع ذلك،

لتفادي هذه التحديات، يعتمد الباحثون على اختيار مناسب لـ E_l وفي الوقت نفسه يتم اعتماد نصف قطر كرة MT المناسب. يُلاحظ أن عند اختيار نصف قطر كرة MT صغير، يصبح من الصعب وصف الذرات القريبة جداً من النواة. وعلى الجانب المقابل، عند اختيار نصف قطر كبير، لا تكون الدوال الموجية كافية لوصف المنطقة البعيدة عن النواة.

لذا، لضمان حصول على حسابات دقيقة ونتائج موثوقة للبنية الإلكترونية، يصبح من الضروري ضبط قيمة $K_{max} * R_{MT}$ هذا يتطلب اختيار مناسب لها في نطاق عملي يتراوح بين $(9 < R_{MT} * K_{max} < 7)$. هذا التحكم الدقيق يسهم في تحسين الأداء الحسابي وضمان تمثيل فعال للظروف المحيطة للذرات،

7) شرح برنامج الحساب WEIN2K

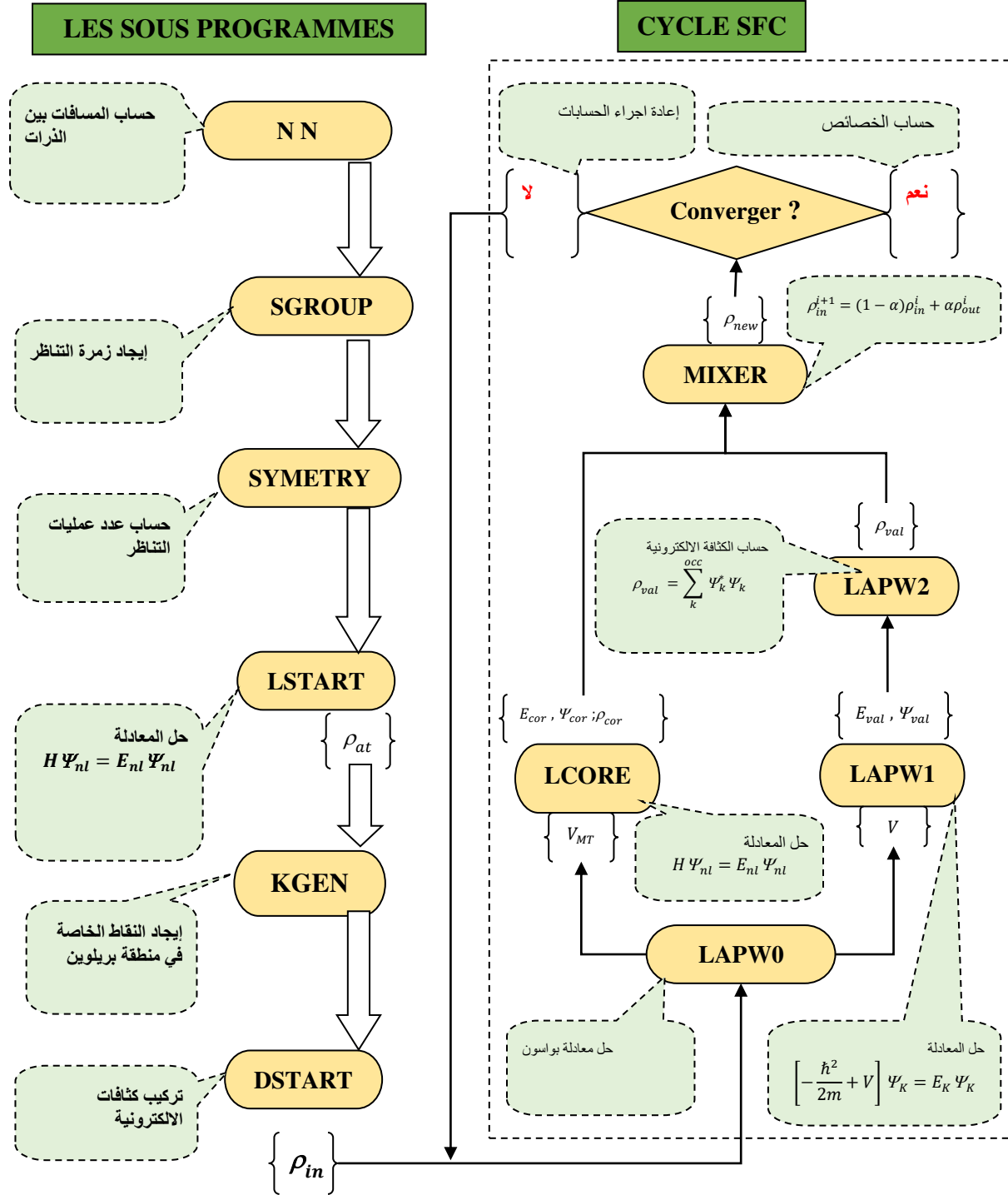
في معهد كيمياء المواد في فيينا [38]، نجح الباحثون في تطوير برنامج Wien2k باستخدام لغة البرمجة "فورتران"، والذي يُعتبر من بين أهم البرامج المستخدمة في دراسة خصائص المواد الصلبة. يتكون هذا البرنامج من عدة برمجيات مدمجة ومرتبطة، تم تنفيذها بلغة فورتران، وتعتمد على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) باستخدام طريقة الأمواج المستوية المتزايدة كطريقة لحساب الكمون الكامل FP-LAPW، وذلك لدراسة خواص المركبات [10].

يُثبت برنامج Wien2k على نظام Linux ويتوفر بعدة إصدارات. تشمل البرمجيات الرئيسية ووظائفها في برنامج Wien2k المختلفة ما يلي [10]:

- NN: يقوم هذا البرنامج بحساب المسافات بين الذرات المجاورة، وذلك بهدف تحديد قيمة نصف قطر الكرة الذرية المناسبة، كما يتحقق من عدم وجود تداخل بين الذرات

- SGROUP: مهمة هذا البرنامج هي تحديد زمرة المجموعة الفضائية التي ينتمي إليها المركب.
- SYMMETRY: يقوم هذا برنامج بحساب عدد عمليات التناظر لمجموعة الفضاء الخاصة بالمركب.
- LSTART: يقوم هذا البرنامج بحساب كثافة إلكترونية للذرات الحرة ويحدد كيفية معالجة المدارات المختلفة في حسابات بنية النطاق.
- KGEN: يولد شبكة من النقاط K في الجزء غير القابل للاختزال من منطقة Brillouin الأولى (Z.B).
- DSTART: يقوم بحساب كثافة أولية لدورة SCF عن طريق تركيب الكثافات الذرية.

يتميز البرنامج بقدرته على دمج برمجيات أخرى مثل برنامج xcrysden وبرنامج الرسم gnuplot، مما يوفر إمكانيات إضافية للتحليل والتصوير البصري للنتائج. هذا التقدم البرمجي يسهم بشكل كبير في تحسين الفهم العلمي لخصائص المواد الصلبة والتفاعلات الإلكترونية.



الشكل (3.1) : وظيفة اهم البرمجيات التي يتضمنها برنامج wien2k [10]

(8) قائمة المراجع :

- [1] E SCHROEDINGER *Ann. Phys.* (1926).
- [2] S S Essaoud, M Imadalou, and D E Medjadi *Int J Mod. Theo Phys.* **5** 8 (2016).
- [3] S Saad Essaoud (2013).
- [4] M Born and R Oppenheimer *Ann. Phys.* **389** 457 (1927).
- [5] D R Hartree *СборникСтатей К МультимедийномуЭлектронномуУчебно-МетодическомуКомплексуПоДисциплине «физикаАтома И АтомныхЯвлений»отвРедШундалов МБ БГУ ФизическийФакультет* (1928).
- [6] D R Hartree *The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. Part II. Some results and discussion* (Cambridge University Press) p 111 (1928).
- [7] D R Hartree *The wave mechanics of an atom with a non-coulomb central field. part iii. term values and intensities in series in optical spectra* (Cambridge University Press) p 426 (1928).
- [8] G Shadmon and I Kelson *Nucl. Phys. A* **241** 407 (1975).
- [9] J F Berger (1991).
- [10] S Saad Essaoud *DOCTORAT THESIS* (2020).
- [11] V Fock *Z. Für Phys.* **62** 795 (1930).
- [12] J C Slater *Phys. Rev.* **51** 840 (1937).
- [13] L H Thomas *Math. Proc. Camb. Philos. Soc.* **23** 542 (1927).
- [14] E Fermi *Z. Für Phys.* **48** 73 (1928).
- [15] R M Dreizler and E K U Gross (1990).
- [16] R.M. Dreizler, Providência (1985).
- [17] W Kohn and L J Sham *Phys. Rev.* **140** A1133 (1965).
- [18] C Fiolhais, F Nogueira, and M A Marques *A primer in density functional theory* (Springer Science & Business Media) (2003).
- [19] F M Bickelhaupt and E J Baerends *Rev. Comput. Chem.* **15** 1 (2000).
- [20] J A Pople, P M Gill, and B G Johnson *Chem. Phys. Lett.* **199** 557 (1992).
- [21] W Kohn and L J Sham *Phys. Rev.* **140** A1133 (1965).
- [22] J P Perdew, K Burke, and M Ernzerhof *Phys. Rev. Lett.* **77** 3865 (1996).

- [23] J P Perdew *Int. J. Quantum Chem.* **28** 497 (1985).
- [24] A D Becke and E R Johnson *J. Chem. Phys.* **124** 221101 (2006).
- [25] O K Andersen and T Saha-Dasgupta *Phys. Rev. B* **62** R16219 (2000).
- [26] D D Koelling and G O Arbman *J. Phys. F Met. Phys.* **5** 2041 (1975).
- [27] O K Andersen *Phys. Rev. B* **12** 3060 (1975).
- [28] M Petersen, F Wagner, L Hufnagel, M Scheffler, P Blaha, and K Schwarz *Comput. Phys. Commun.* **126** 294 (2000).
- [29] D R Hamann *Phys. Rev. Lett.* **42** 662 (1979).
- [30] M Weinert *J. Math. Phys.* **22** 2433 (1981).
- [31] D Singh and H Krakauer *Phys. Rev. B* **43** 1441 (1991).
- [32] J C Slater *Phys. Rev.* **51** 840 (1937).
- [33] D D Koelling and G O Arbman *J. Phys. F Met. Phys.* **5** 2041 (1975).
- [34] O K Andersen *Phys. Rev. B* **12** 3060 (1975).
- [35] D R Hamann *Phys. Rev. Lett.* **42** 662 (1979).
- [36] D Singh and H Krakauer *Phys. Rev. B* **43** 1441 (1991).
- [37] E Sjöstedt, L Nordström, and D J Singh *Solid State Commun.* **114** 15 (2000).
- [38] P Blaha, K Schwarz, F Tran, R Laskowski, G K Madsen, and L D Marks *J. Chem. Phys.* **152** 074101 (2020).

الفصل الثاني

دراسة خواص المركبين NiAgF_3 و MnAgF_3

26.....	(1) مقدمة.....
26.....	(2) تفاصيل الحساب.....
27.....	(3) الخواص البنوية للمركبين NiAgF_3 و MnAgF_3 :
32.....	(4) الخواص المغناطيسية.....
32.....	(1-4) السلوك المغناطيسي للإلكترون.....
32.....	(2-4) السلوك المغناطيسي للذرات.....
33.....	(3-4) السلوك المغناطيسي للمادة.....
34.....	(1-3-4) مواد دايامغناطيسية:.....
34.....	(2-3-4) مواد بارامغناطيسية:.....
34.....	(3-3-4) مواد فارومغناطيسية:.....
34.....	(4-3-4) مواد ضد مغناطيسية:.....
34.....	(5-3-4) مواد فاري مغناطيسية:.....
37.....	(5) الخواص الالكترونية :
37.....	(1-5) عصابات الطاقة :
38.....	(2-5) كثافة الحالات الكلية (TDOS) والجزئية (PDOS).....
39.....	(3-5) تحليل منحنيات بنية عصابات الطاقة وكثافة الحالات الكلية والجزئية للمركبين NiAgF_3 و MnAgF_3 :.....
46.....	(6) الخواص الضوئية.....
57.....	(7) المراجع.....

1) مقدمة

تسليط الضوء على خواص الفيزيائية للمركبين NiAgF_3 و MnAgF_3 من شأنه أن يحدد المجال الصناعي الأنسب لهما إضافة الى الشروط الأنسب لهما للحصول على كفاءة ومردود عمل جيد. على هذا الأساس قمنا في هذا الجزء بحساب أهم خصائص المركبين NiAgF_3 و MnAgF_3 حيث قمنا في بداية الامر بدراسة الخواص البنوية للمركبين MnAgF_3 و NiAgF_3 وتم خلاله حساب كل من طول الضلع للخلية، معامل الانضغاطية والمشتق الاول لمعامل الانضغاطية بعد ذلك قمنا بتحديد السلوك الالكتروني للمركبين وهذا من خلال دراسة وتحليل منحنيات بنية العصابات وكثافة الحالة، وفي الأخير تم حساب الخصائص الالكترونية واستنتاج طبيعة كل مركب. كما قمنا بحساب الخواص المغناطيسية حيث حددنا قيمة العزم المغناطيسي الكلي للمركبين ومن ثم العزوم المغناطيسية الجزئية للذرات المكونة لهما. إضافة الى ذلك، قمنا بحساب الخواص الضوئية للمركبين كمعامل الامتصاص، معاملي الانعكاس والانكسار وغيرها من الميزات الأخرى.

2) تفاصيل الحساب

النتائج التي تحصلنا عليها في هذا العمل تمت حسابها باستخدام طريقة الامواج المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP- [6-1] LAPW المدمجة في برنامج المحاكاة [7] Wien2k المرتكز اساسا على نظرية الكثافة حيث استخدمنا لمعالجة كمون الارتباط التبادل (exchange-correlation) تقريب التدرج المعمم (GGA) [8] في تقدير خصائص الهيكلية والمغناطيسية بينما استعملنا تقريب mBJ [9] لتحليل الخواص الالكترونية.

خلال اطوار العمل المنجز استندنا الى تقريب [10] Muffin-Tin و قمنا بتقسيم الفضاء الي منطقتين :

المنطقة الاولى: اعتبرنا فيها ان الذرات ككرات ذات انصاف اقطار R_{MT} حيث توصف دالة الموجة بداخلها بدوال توافقية كروية ذات عزم زاوي أعظمي $l_{max} = 10$. بالنسبة للمركبين الذين قمنا بدراستهما اخذنا القيم 2.3 a.u لذرتي Ni و Mn .

2.1 a.u لذرة الفضة Ag و 1.6 a.u لذرة الفلور F كأصاف اقطار للذرات المكونة مع ضرورة تواجد الالكترونات الداخلية "الالكترونات القلب" داخل هاته الكرات وبشكل لا يحدث فيها تداخل بين هاته الكرات .

المنطقة الثانية: وهي المنطقة البينية التي تمثل الفضاء المتبقي من المنطقة الاولى اي الفراغات البينية وتكون فيه دالة الموجة كأموح مستوية بمعامل قطع $R_{MT} \times K_{max}$ حيث R_{MT} هو متوسط نصف قطر كرات Muffin-Tin و K_{max} هي القيمة القصوى لمعامل متجه الموجة لشبه العكسية حيث تم اختيار القيمة الامثل لمعامل القطع $R_{MT} \times K_{max} = 8$ و K_{point} تساوي 1000. نشير الى ان معيار و شرط التقارب للطاقة الكلية في كل الحسابات المنجزة لكلا المركبين و باستعمال كلا التقريبيين يساوي 10^{-4} Ry .
التوزيع الالكتروني للذرات المشكلة للمركبين كان على النحو التالي:

Mn: $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$

Ni: $[\text{Ar}] 3d^8 4s^2 2p^5$

F: $[He]2s^2$

Ag : $[Kr] 3d^{10}5s^1$

(3) الخواص البلورية للمركبين $NiAgF_3$ و $MnAgF_3$:

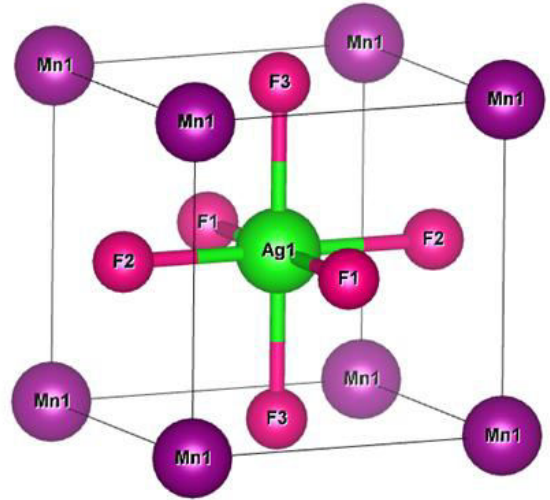
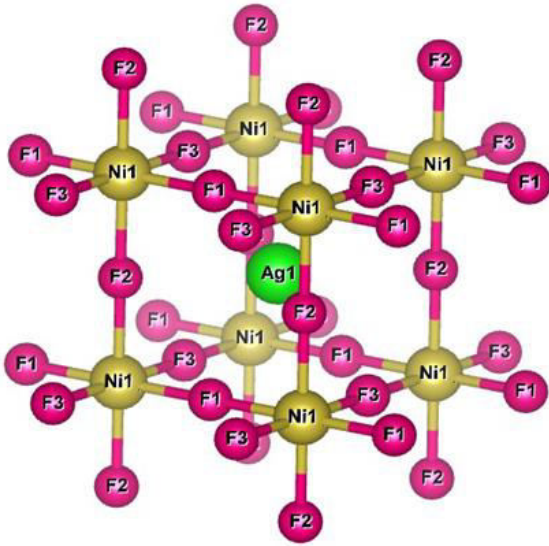
قمنا بدراسة كل من المركبين $NiAgF_3$ و $MnAgF_3$ الذين ينتميان لعائلة البروفيسكيت ، حيث يتبلور هذين المركبين في البنية المكعبة كما تظهر **الشكل (1.II)** والتي تم رسمها باستعمال برنامج [11–14] **VESTA** ، حيث وكما يبدو هذا الشكل تتكون الخلية البلورية من خمس ذرات تشغل مواضع Wyckoff التالية :

Mn:(0. 0. 0)

Ag:(0.5 0.5 0.5)

Ni:(0.0. 0)

F:(0.0.5.0.5) (0.5 0 0.5) (0.5. 0.5 .0)



الشكل(1.II):البنية البلورية للمركبين $MnAgF_3$ و $NiAgF_3$.

عند حساب الخواص البلورية للمركبين $MnAgF_3$ و $NiAgF_3$ تم من خلال بحساب تغيرات الطاقة الكلية للخلية الابتدائية عند حجوم مختلفة مستعملين في ذلك التقريب **GGA** وذلك فيالحالة المغناطيسية **FM (Ferromagnetic)** وقمنا برسم منحنى تغيرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم (كما هو موضح في **الشكل (2.II)** و **الشكل (3 .II)** بالاعتماد على معادلة Murnaghan [15] "المعبر عنها بالعلاقة التالية :

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

بحيث تمثل المعاملات

V_0 : حجم الخلية عند حالة التوازن.

E_0 : الطاقة الكلية للخلية الابتدائية في حالة التوازن.

B : معامل الانضغاطية

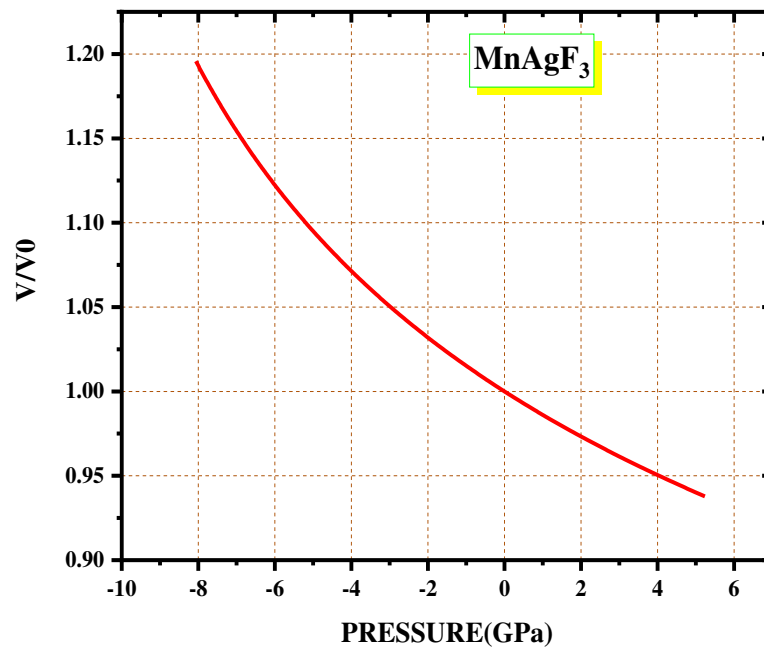
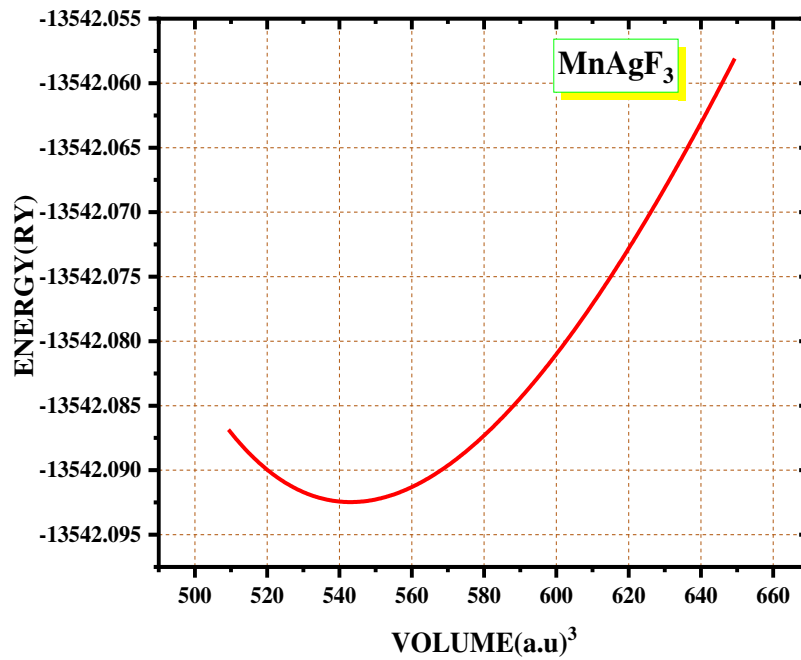
B' المشتق الأول لمعامل الانضغاطية

بعد تحديد الحالة الاكثر استقرار لكلى المركبين NiAgF_3 و MnAgF_3 قمنا بحساب بعض الخواص البنيوية ككتابت الخلية ومعامل الانضغاطية والطاقة الدنيا وكذلك طول الضلع , كما هو موضح في الجداول (1.II) و (2.II). كتحليل للنتائج المتحصل عليها في الجدولين ، نلاحظ أن المركب MnAgF_3 له ثابت خلية بلورية (Å) أكبر من المركب NiAgF_3 عند حالة التوازن (الحالة الاكثر استقرارا)، وتجدر الإشارة أن القيم التي تحصلنا عليها باستعمال تقريب GGA لكلا المركبين كانت جد قريبة من النتائج المتحصل عليها في أبحاث أخرى [16,17].

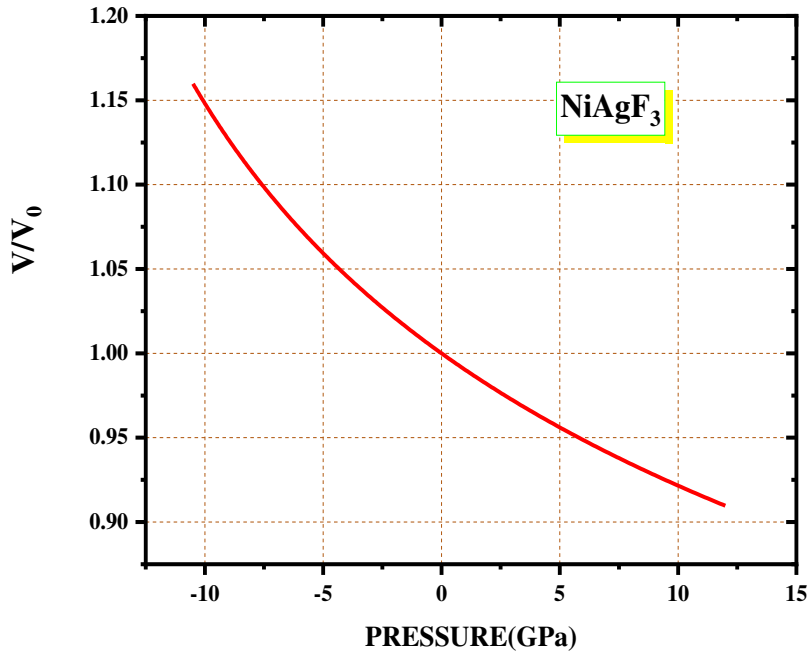
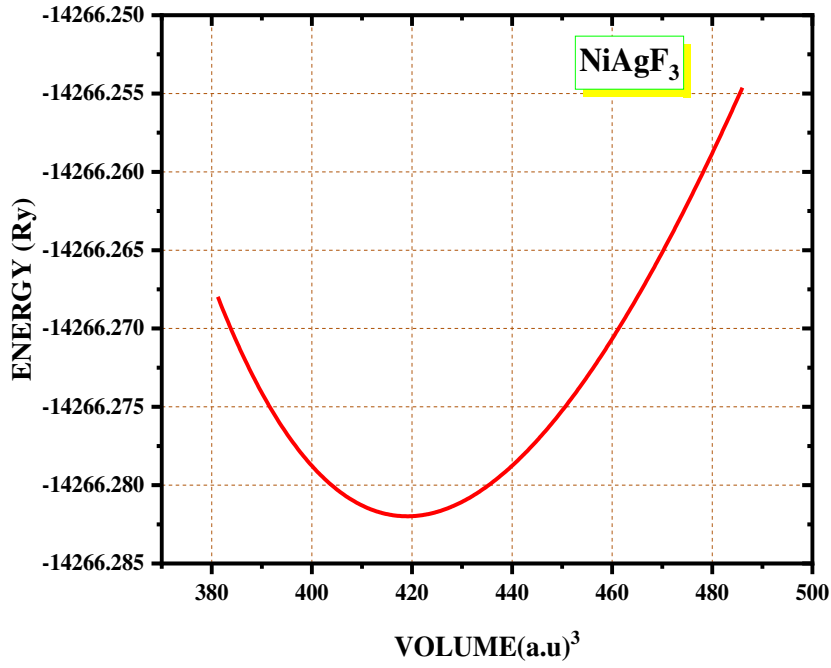
بالنسبة لمعامل الانضغاطية فمعرفة قيمته تعطي فكرة عن اكبر قيمة ضغط يمكن ان تتحملها المادة دون ان يحدث لها

تشوه. من خلال النتائج المتحصل عليها وجدنا ان المركب NiAgF_3 له قيمة معامل الانضغاط اكبر من المركب MnAgF_3 وبالتالي فهو اكثر مقاومة للضغط.

بالنظر الى تغير حجم الخلية البلورية بتغير الضغط لكلا المركبين، لاحظنا من خلال منحنيات تغير الحجم بدلالة الضغط أن الحجم يتغير بشكل شبه خطي بزيادة الضغط.



الشكل(2.II):تغيرات الطاقة الكلية للمركب MnAgF_3 بدلالة تغيرات الحجم الخلوية البلورية .



الشكل (3.II): تغيرات الطاقة الكلية للمركب NiAgF_3 بدلالة تغيرات الحجم الخلوية البلورية.

نتائج الدراسات الاخرى [16,17]	النتائج التي حصلنا عليها	
	543.0595	V_0 (a.u) ³
	-13542.092471	E_{mini} (Ry)
4.30	4.3173	a(Å)
	68.877	B(GPa)
	5.1273	B'(GPa)

الجدول(01.II): قيم الخواص البنوية للمركب MnAgF_3 المحسوبة باستعمال التقريب **GGA**

نتائج الدراسات الاخرى [16,17]	النتائج التي حصلنا عليها	
	419.0553	V_0 (a.u) ³
	-14266.281985	E_{mini} (Ry)
3.936	3.96	a(Å)
	99.5969	B(GPa)
	4.8929	B'(GPa)

الجدول(02.II): قيم الخواص البنوية للمركب NiAgF_3 المحسوبة باستعمال التقريب **GGA**

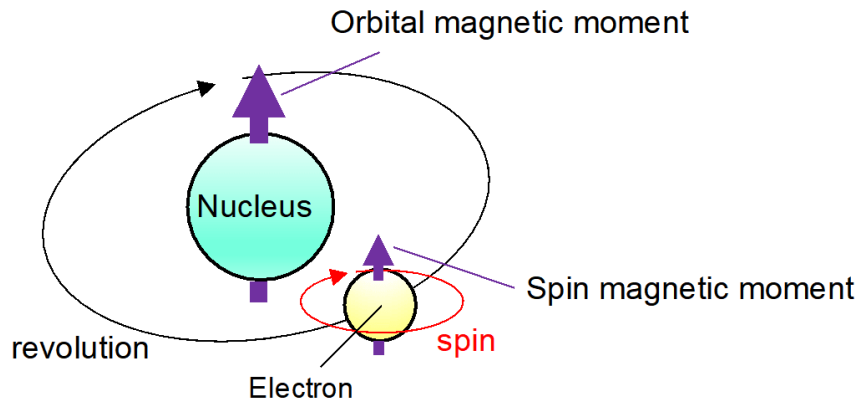
4) الخواص المغناطيسية

التركيب الذري للمواد الصلبة له تأثير بالغ الأهمية في عديد الخواص ومن بينها الخواص المغناطيسية. لهذا الغرض قمنا بتوضيح أصل السلوك المغناطيسي داخل المركبات الصلبة [18–26] ومصدره حيث تناولنا مصدر السلوك المغناطيسي في المواد من خلال شرح الطواهر المغناطيسية على ثلاث مستويات:

4-1) السلوك المغناطيسي للإلكترون

الإلكترون كجسيم مشحون سلبا يدور حول نفسه حول نواة موجبة الشحنة يملك عزم مغناطيسي سبيني يعطى بالعبارة

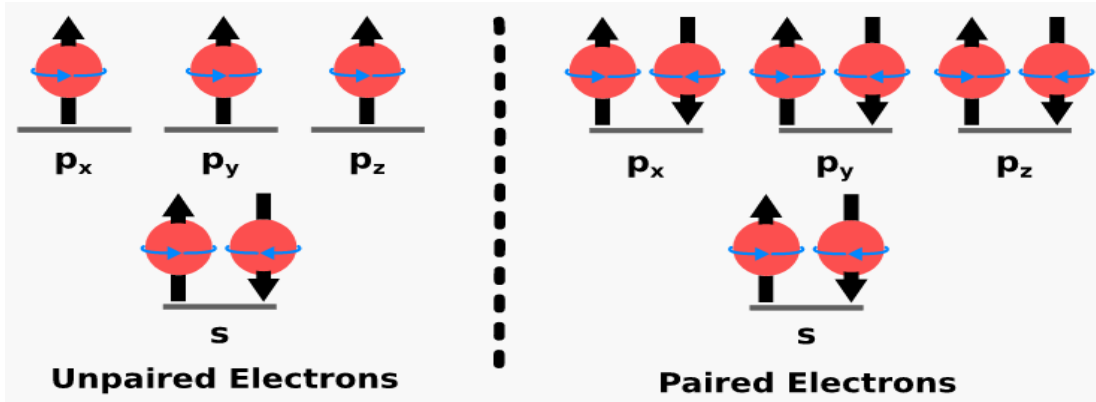
$$\vec{\mu}_s = -g \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{S} \quad \text{كما هو موضح في الشكل (4.II)} \quad \vec{\mu}_{sI} = \frac{\mu_B}{\hbar} \vec{I}$$



الشكل (4.II): العزم المغناطيسي السبيني والمداري للإلكترون.

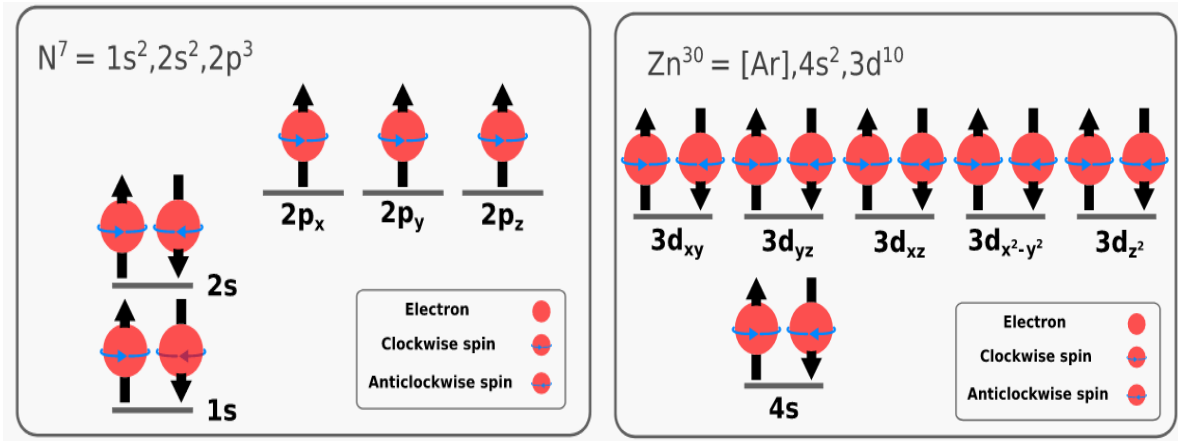
4-2) السلوك المغناطيسي للذرات

السلوك المغناطيسي للذرة يخضع الى طريقة تموضع الكترونات مدارها الخارجي أي التوزيع الإلكتروني لمدارها الخارجي، فإذا كانت كل هاته الإلكترونات متموضعة بشكل مقترن وباتجاهين متضادين (أحدهما له عزم مغناطيسي الى الأعلى والاخر الى الأسفل) فستكون الذرة لا مغناطيسية لكون مجموع العزوم المغناطيسية للإلكترونات معدوم (كمثال عن ذلك ذرة الزنك Zn في الشكل (5.II.أ)، أما اذا كانت إلكترونات المدار الخارجي متموضعة بشكل فردي فستكون الذرة مغناطيسية وكمثال عن ذلك لاحظ ذرة الأزوت N في الشكل (5.II.ب).



ب - مثال ذرة الآزوت

أ - مثال ذرة الزنك



الشكل (5.II): أصل السلوك المغناطيسي في الذرات المغناطيسية واللامغناطيسية

4-3) السلوك المغناطيسي للمادة

السلوك المغناطيسي للمادة هو المستوى الأكثر وضوحاً، حيث يخضع أساساً لعدة عوامل، إذ يعتمد بشكل رئيسي على طبيعة الذرات المكونة للمادة (إما مغناطيسية أو لا مغناطيسية)، والمسافات بين الذرات وتفاعلات التبادل بينها تأثير الضغط المطبق عليها، تأثير درجة الحرارة وما إذا كانت تخضع لحقل مغناطيسي أم لا. بالنسبة للتفاعلات المغناطيسية بين الذرات، فهي تفاعلات التبادل المتعلقة بالعزم المغناطيسية للذرات، والمسافة بينها، والمجال المغناطيسي الخارجي الذي تتعرض له [19]. تم وصف هذه التفاعلات من قبل Heisenberg بالهاميلتوني المعطى بالعلاقة:

$$(2 - II) \quad H_{mag} = \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + \sum_i g_i \mu_B \vec{h} \cdot \vec{S}_i$$

حيث $B \mu_B$ يمثل مغنطون بور، g_i هي ثابت المغناطيسية، \vec{S}_i شعاع العزم المغناطيسي السبين، \vec{h} هو المجال المغناطيسي الخارجي، و J_{ij} هي ثابت اقتران لتفاعل التبادل وهو عبارة عن تكامل.

تصنف المواد من حيث ميزاتها المغناطيسية الى خمسة أقسام ممثلة في الشكل (6.11) وهي كالآتي:

1-3-4 مواد دايامغناطيسية:

المواد الدايامغناطيسية هي مواد صلبة تتكون عادة من ذرات لا مغناطيسية وهذا لكون جميع الكترونات المدار الخارجي للذرات المكونة لها في حالة اقتران مثنى-مثنى وبالتالي يكون مجموع عزوم الالكترونات معدوم [18-22,27].

2-3-4 مواد بارامغناطيسية:

المواد البارامغناطيسية هي مواد صلبة تتكون عادة من ذرات مغناطيسية تضم كل منها الكترونات في مدارها الخارجي غير مقترنة ونظرا لكون المسافات بين الذرات كبيرة فلا يحدث تفاعل تبادل بين العزوم المغناطيسية للإلكترونات (الذرات) وبالتالي فستتجه العزوم المغناطيسية بشكل عشوائي ويكون المجموع الكلي للعزوم المغناطيسية للذرات معدوم [18-22,27].

3-3-4 مواد فارومغناطيسية:

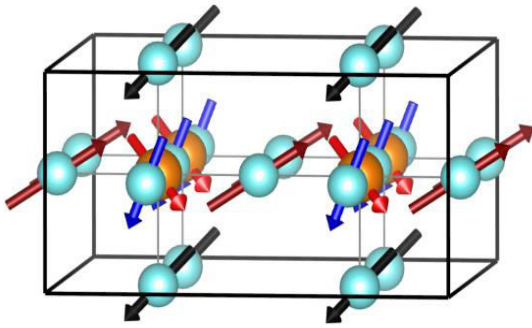
المواد الفارومغناطيسية هي مواد صلبة تتكون عادة من ذرات مغناطيسية تضم كل منها الكترونات في مدارها الخارجي غير مقترنة ونظرا لكون المسافات بين الذرات صغيرة، يحدث معامل الاقتران بين العزوم المغناطيسية للإلكترونات J_{ij} سالب وبالتالي فستتجه العزوم المغناطيسية بشكل متوازي ويكون العزم الكلي للمركب عبارة عن مجموع للعزوم المغناطيسية للذرات الغير معدوم [18-22,27].

4-3-4 مواد ضد مغناطيسية:

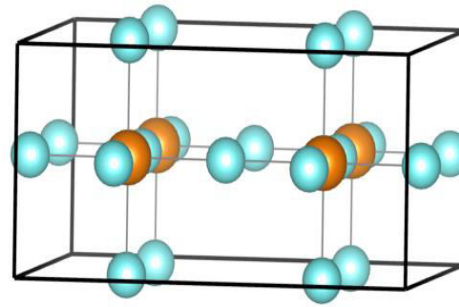
المواد ضد مغناطيسية هي مواد صلبة تتكون عادة من ذرات مغناطيسية تضم كل منها الكترونات في مدارها الخارجي غير مقترنة ونظرا لكون المسافات بين الذرات صغيرة جدا، يكون معامل الاقتران بين العزوم المغناطيسية للإلكترونات J_{ij} موجب وبالتالي فستتجه العزوم المغناطيسية بشكل متضاد (احدهما الى الأعلى والآخر الى الأسفل) ولأن الذرات المكونة للمركب لها عزوم مغناطيسية متساوية في القيمة ومتعاكسة في الاتجاه فان المجموع الكلي للعزوم المغناطيسية للذرات معدوم [18-22,27].

5-3-4 مواد فاري مغناطيسية:

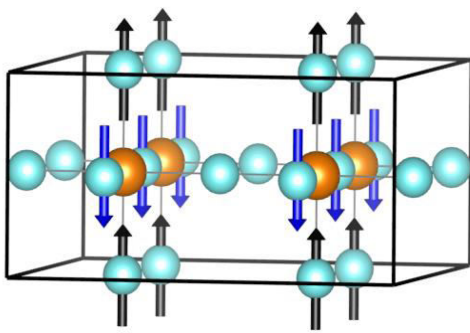
تعتبر المواد الفاريمغناطيسية حالة وسطية بين الحالة الضد مغناطيسية والحالة الفارومغناطيسية حيث تتكون من ذرات مغناطيسية يكون معامل الاقتران بين العزوم المغناطيسية للإلكترونات J_{ij} سالب وبالتالي فستتجه العزوم المغناطيسية بشكل متضاد (احدهما الى الأعلى والآخر الى الأسفل) ولكون الذرات تمتلك عزوما مغناطيسية متعاكسة في الاتجاه الا ان قيمتها غير متساوية فسيكون المجموع الكلي للعزوم المغناطيسية للذرات غير معدوم [18-22,27].



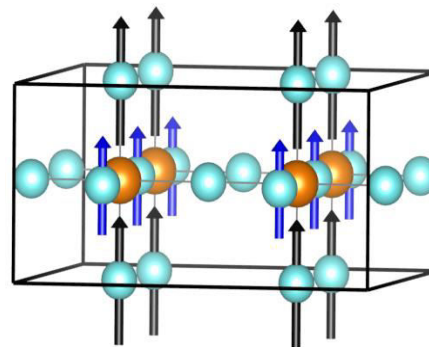
PARAMAGNETIC



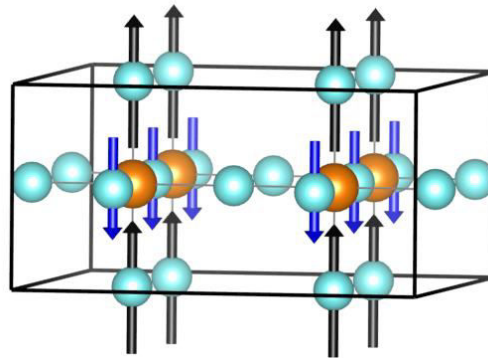
DIAMAGNETIC



ANTIFEROMAGNETIC

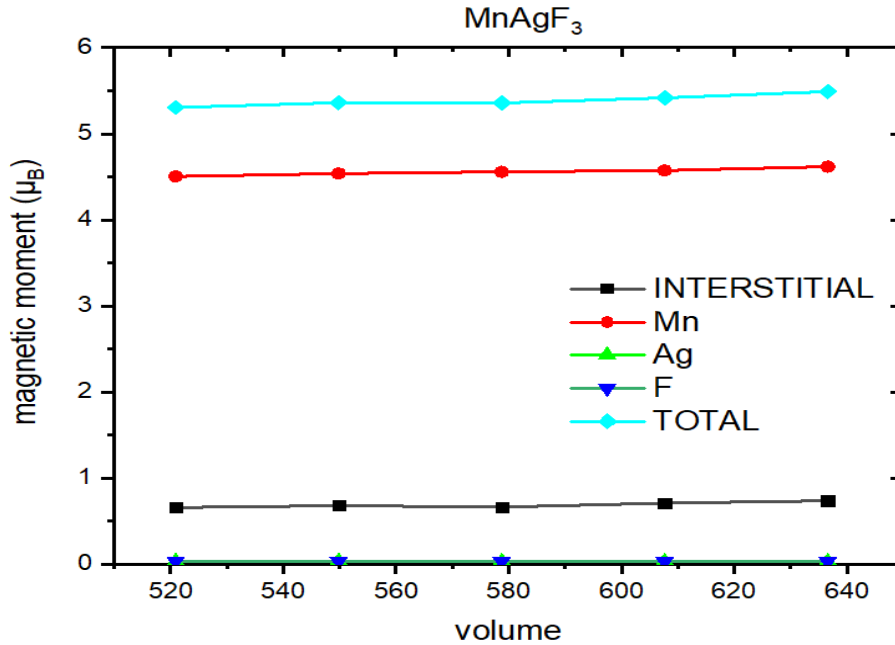


FEROMAGNETIC

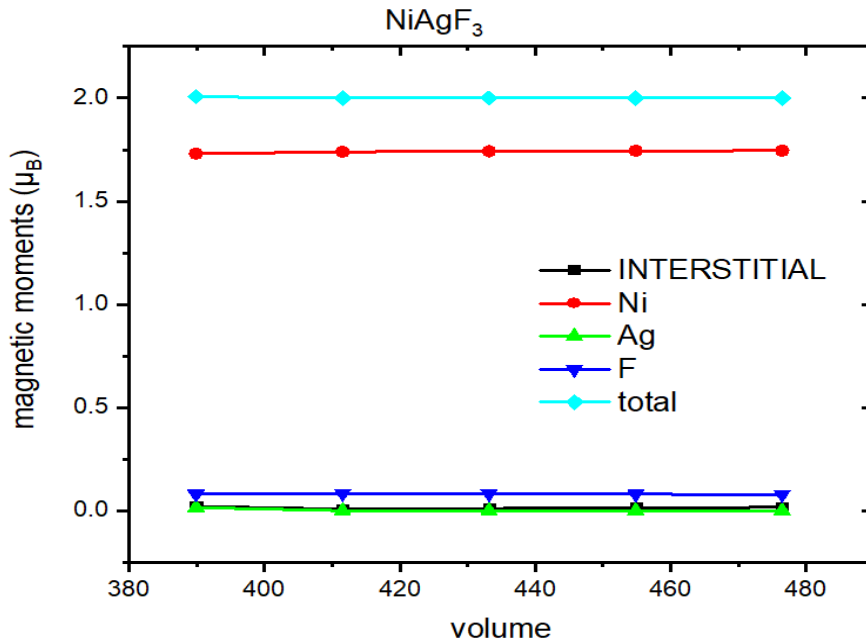


ANTIFERIMAGNETIC

الشكل (6.11): تصنيف المواد بحسب حالتها المغناطيسية



الشكل (II.7): تغيرات العزم المغناطيسي الكلي والجزئي للمركب $MnAgF_3$ بدلالة تغيرات حجم الخلية البلورية باستخدام التقريب GGA.



الشكل (II.8): تغيرات العزم المغناطيسي الكلي والجزئي للمركب $NiAgF_3$ بدلالة تغيرات طول حجم الخلية البلورية باستخدام التقريب GGA.

الشكل (7.II) يبرز ان المركب $MnAgF_3$ له عزم مغناطيسي كبير نوعا ما تبلغ قيمته $(5.5 \mu_B)$ كما يمكن ادراك ان العزوم المغناطيسية الذرية للذرات $Mn-Ag-F_3$ لهم قيم موجبة وبالتالي فالعزوم المغناطيسية للذرات الثلاثة متجهة مع بعض بشكل متوازي (بنفس الاتجاه) ومنه فالمركب ذو طبيعة فارو مغناطيسية (FM). الملاحظ ايضا ان الذرتين Ag و F لهما عزم مغناطيسي شبه معدوم بينما ذرة المنغنيز Mn لها المساهمة الغالبة في هذا العزم الكلي. اما بخصوص تأثير طول ضلع الخلية البلورية (حجم الخلية البلورية) على العزم المغناطيسي للمركب فنلاحظ انه كلما زاد حجم الخلية البلورية زاد العزم المغناطيسي الكلي بشكل طفيف.

الشكل (8.II) يبرز أن المركب $NiAgF_3$ له عزم مغناطيسي أقل من المركب الاخر حيث تبلغ قيمته $(2 \mu_B)$ ، كما يظهر أيضا أن العزوم المغناطيسية الذرية للذرات $Ni-Ag-F_3$ لهم قيم موجبة وبالتالي فالعزوم المغناطيسية للذرات الثلاثة متجهة مع بعض بشكل متوازي (بنفس الاتجاه) ومنه فالمركب ذو طبيعة فارو مغناطيسية (FM). الملاحظ ايضا ان الذرتين Ag و F لهما عزم مغناطيسي شبه معدوم بينما ذرة النيكل Ni لها المساهمة الغالبة في هذا العزم الكلي. اما بخصوص تأثير حجم الخلية البلورية على العزم المغناطيسي للمركب فنلاحظ انه كلما زاد حجم الخلية البلورية بقي العزم المغناطيسي الكلي ثابت (خط مستقيم أفقي).

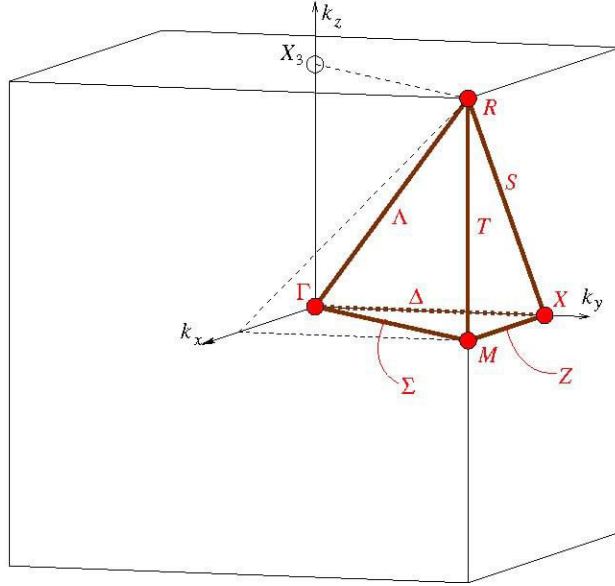
(5) الخواص الالكترونية :

استكشاف الخواص الالكترونية للمركب له أهمية كبيرة لما تسمح لنا بمعرفة واختيار المجال الكهربائي أو الإلكتروني الأنسب لاستخدام مادة ما ، ويتحقق هذا الغرض بعد التدقيق في الخصائص الإلكترونية للمركب ، لهذا قمنا بدراسة نطاقات الطاقة للمركبين من أجل تحديد السلوك الإلكتروني (أي الى اي صنف من أصناف المواد ينتمي المركب المدروس "عازل ، ناقل ، شبه موصل أو نصف ناقل") وكثافة الحالة لتحديد مدارات الذرات التي لها تأثير على كل نطاق وبالتالي فهم كيفية تشكل الروابط البين ذرية .

(1-5) عصابات الطاقة :

تحتل الكترونات الذرات المكونة للمركبات الصلبة مستويات طاقة منفصلة وكنتيجة للتأثيرات المتبادلة بين معظم الذرات يحدث تهجين لمستويات الطاقة وتنقسم إلى مستويات قريبة من بعضها البعض مشكلة عصابة طاقوية، وهو ما يسمى بطيف الطاقة (نطاق طاقي). يختلف كل نطاق طاقي عن غيره في طبيعة المدارات المتشكل منها وكذا المنطقة التي يحتلها (منطقة التوصيل أو التكافؤ) وكذا عرض النطاق وخصوصا الكترونات المدارات الذرية المساهمة في نشأتها.

تمت دراسة عصابات الطاقة لكلا المركبين $MnAgF_3$ و $NiAgF_3$ في الحالة الأكثر استقرارًا في منطقة Brillouin بريلوين الأولى المعرفة في فضاء الشبكة العكسية عند النقاط ذات التناظر العالي وهذا بإتباع المسار (R- Γ -X-M- Γ) حيث تعطى إحداثيات هاته النقاط لكلا المركبين $MnAgF_3$ و $NiAgF_3$ كما في الشكل (9) التالي :



الشكل (9.II): منطقة بريلوبين الأولى و النقاط عالية التناظر المستعملة في حساب **عصابات**

الطاقة للمركبين $MnAgF_3$ و $NiAgF_3$

5-2) كثافة الحالات الكلية (TDOS) والجزئية (PDOS)

فهم طبيعة تشكل عصابات الطاقة التي تم ذكرها في العنصر 5-1 يقتضي تحديد الإلكترونات المساهمة في تشكيل كل عصابة طاقةية وهو ما يمكن أيضا من تفسير تشكل بعض الروابط الذرية يمكن ان يتم بكل سهولة استنادا الى منحنيات توزيع كثافة الحالات الكلية والجزئية بدلالة الطاقة. كثافة الحالة (TDOS) لنظام بلوري يحدد عدد الحالات الإلكترونية الممكنة تواجدتها عند طاقة معينة. يمكننا أيضا استخدام كثافة الحالة كأداة تكملية لتفسير تكوين عصابات الطاقة معينة، وكذا معرفة المدارات الذرية المسؤولة عن تكوين الروابط ونوع التهجين الحاصل.

تُعرف كثافة الحالة للطاقات المحصورة في المجال $[\varepsilon, \varepsilon + \delta\varepsilon]$ بحيث يمثل $g(\varepsilon)d\varepsilon$ عدد الحالات الطاقةية المتواجدة في هذا المجال بالنسبة لكل وحدة حجم [19] إذ تكون كثافة الحالة الكلية عبارة عن مجموع كل الحالات الممكنة التي لها طاقات محصورة في المجال الطاقى $[\varepsilon, \varepsilon + \delta\varepsilon]$. تعطى عبارة كثافة الحالة بالعلاقة تربطها مع بنية العصابات وفقا للصيغة الرياضية التالية:

(3 - II)

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

يمكننا إعادة كتابة كثافة الحالة الكلية بالمعادلة:

(4 - II)

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

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

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

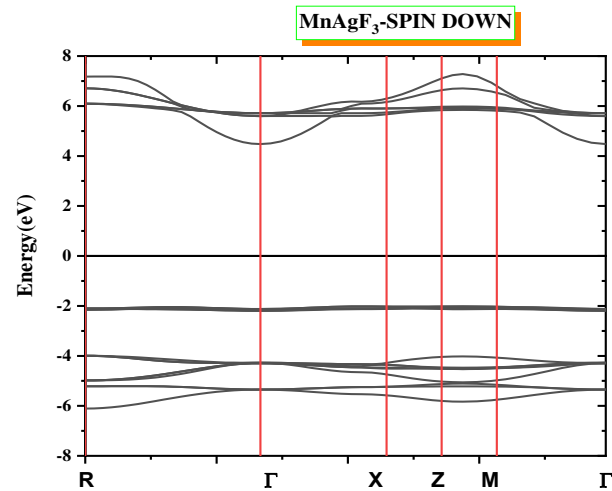
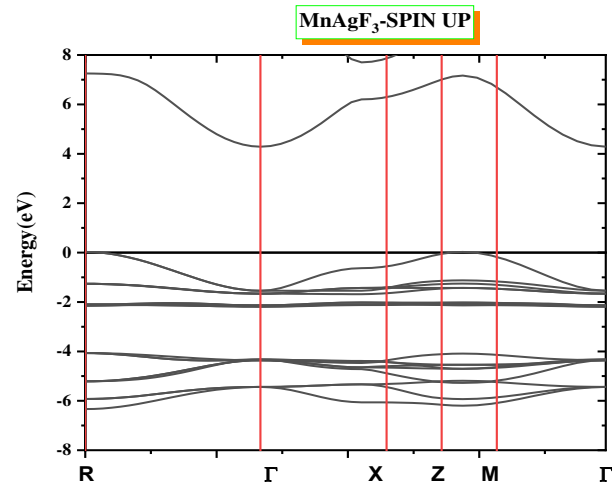
$$(5 - \text{II}) \quad n_i(\varepsilon) = \sum_n \delta(\varepsilon - \varepsilon_n) |P_{ni}^a|^2$$

5-3 تحليل منحنيات بنية عصابات الطاقة وكثافة الحالات الكلية والجزئية للمركبين MnAgF_3 و NiAgF_3 :

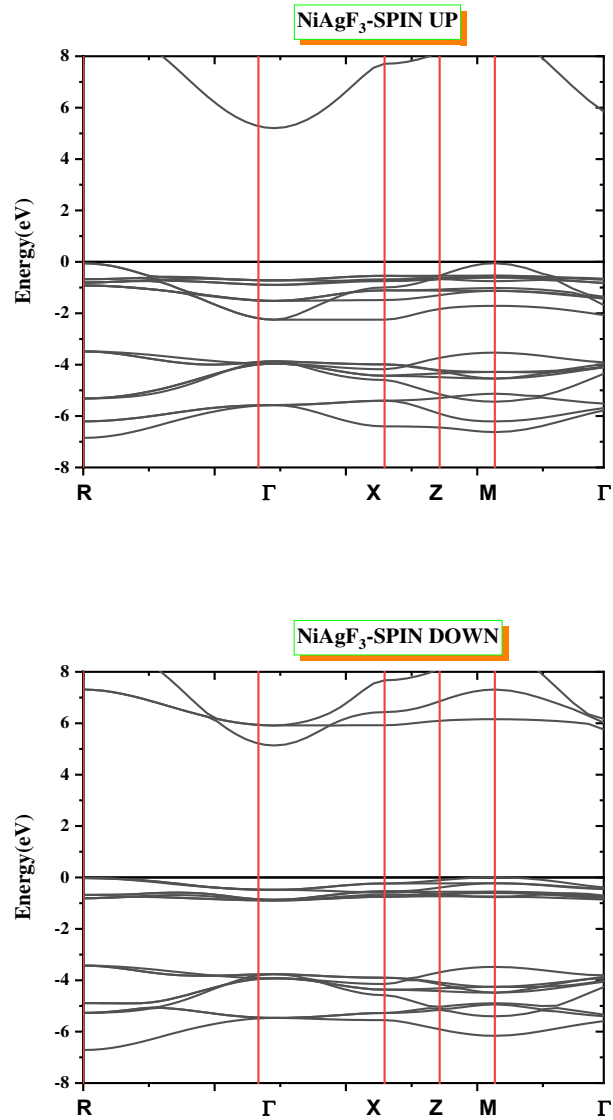
على ضوء الشكلين (10.II) و الشكل (11.II) الممثل لمنحنيات عصابة الطاقة في كلا حالتي السبين (الاعلى والاسفل) للمركبين MnAgF_3 و NiAgF_3 تمكننا من اجراء تحليل يخص الخواص الالكترونية للمركبين حيث سجلنا الملاحظات التالية:

- أ. **حالة سبين الى الأعلى** نلاحظ ان هناك فجوة طاقوية (عصابة مانعة) غير مباشرة ($Z-\Gamma$) بين عصابة التكافؤ وعصابة التوصيل لكلا المركبين المدروسين مع عدم وجود اي عصابة تقطع مستوى فيرمي ، تقدر قيمة هذه الفجوة الطاقوية ب (eV) 4.1 و 4.6 eV للمركبين MnAgF_3 و NiAgF_3 على الترتيبو عليه فكلا المركبين لهما سلوك شبه موصل في حالة السبين الى الاسفل بفجوة طاقوية كبيرة نوعا ما.
- ب. **حالة سبين الى الاسفل** نلاحظ ان هناك فجوة غير مباشرة ($Z-\Gamma$) بين عصابة التكافؤ وعصابة التوصيل مع عدم وجود اي عصابة تقطع مستوى فيرمي ، تقدر قيمة هذه الفجوة الطاقوية ب (eV) 6.7 و 5.2 eV للمركبين MnAgF_3 و NiAgF_3 على الترتيب.

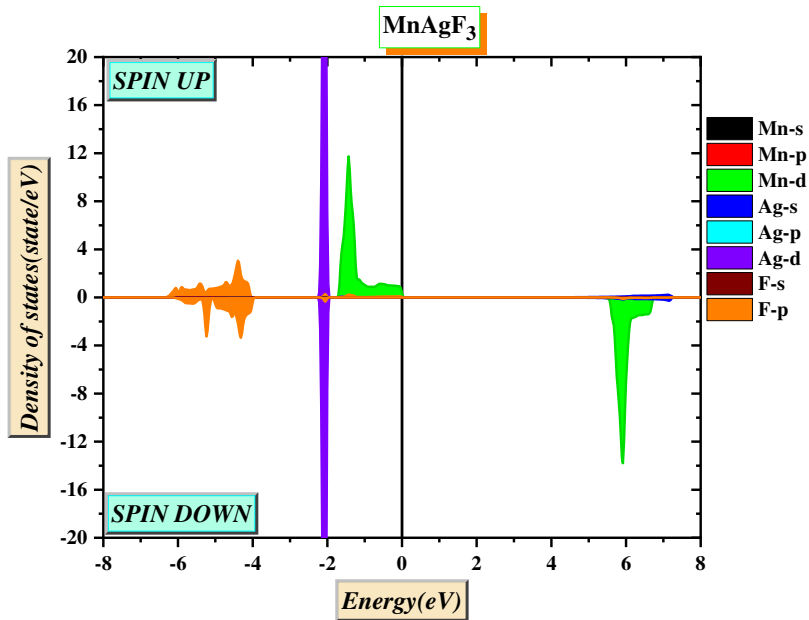
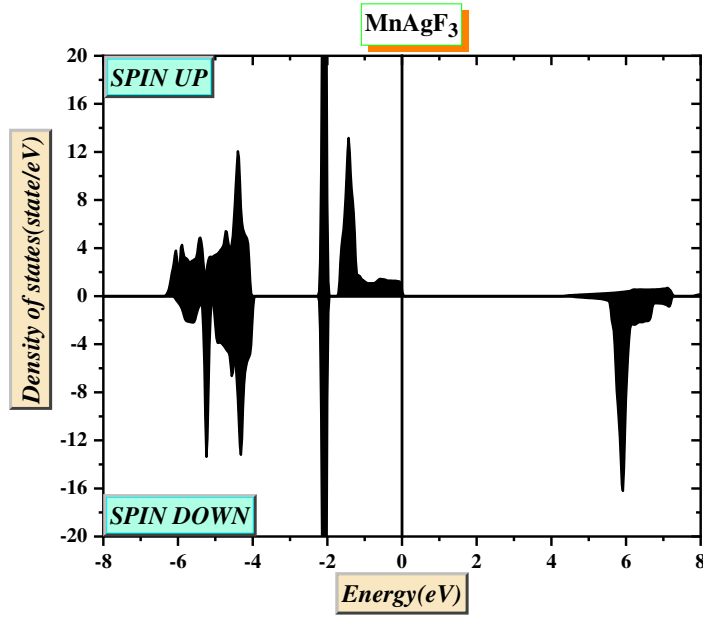
لفهم و شرح كيفية تشكل هاته العصابات نلجأ الى تحليل منحنيات توزيع كثافة الحالات الجزئية والكلية للمركبين MnAgF_3 و NiAgF_3 في كلا حالتي السبين كما هو موضح في الشكل (12.II) و الشكل (13.II)



الشكل (II. 10): منحى بنية عصابات الطاقة للمركب MnAgF_3 في كلا حالتي السبين المحسوبة باستعمال تقريب Mbj



الشكل (11.11): منحني بنية عصابات الطاقة للمركب NiAgF_3 في كلا حالتي السبين المحسوبة باستعمال تقريب mBJ .



يبين الشكل (12.II) توزيع كل من كثافة الحالة الكلية والجزئية للمركب $MnAgF_3$ المحسوبة باستعمال التقريب mBJ في حالة سبين الى الاسفل (Spin Down) وسبين الى الاعلى (Spin Up)، حيث من خلاله يمكننا تسجيل الملاحظات التالية :

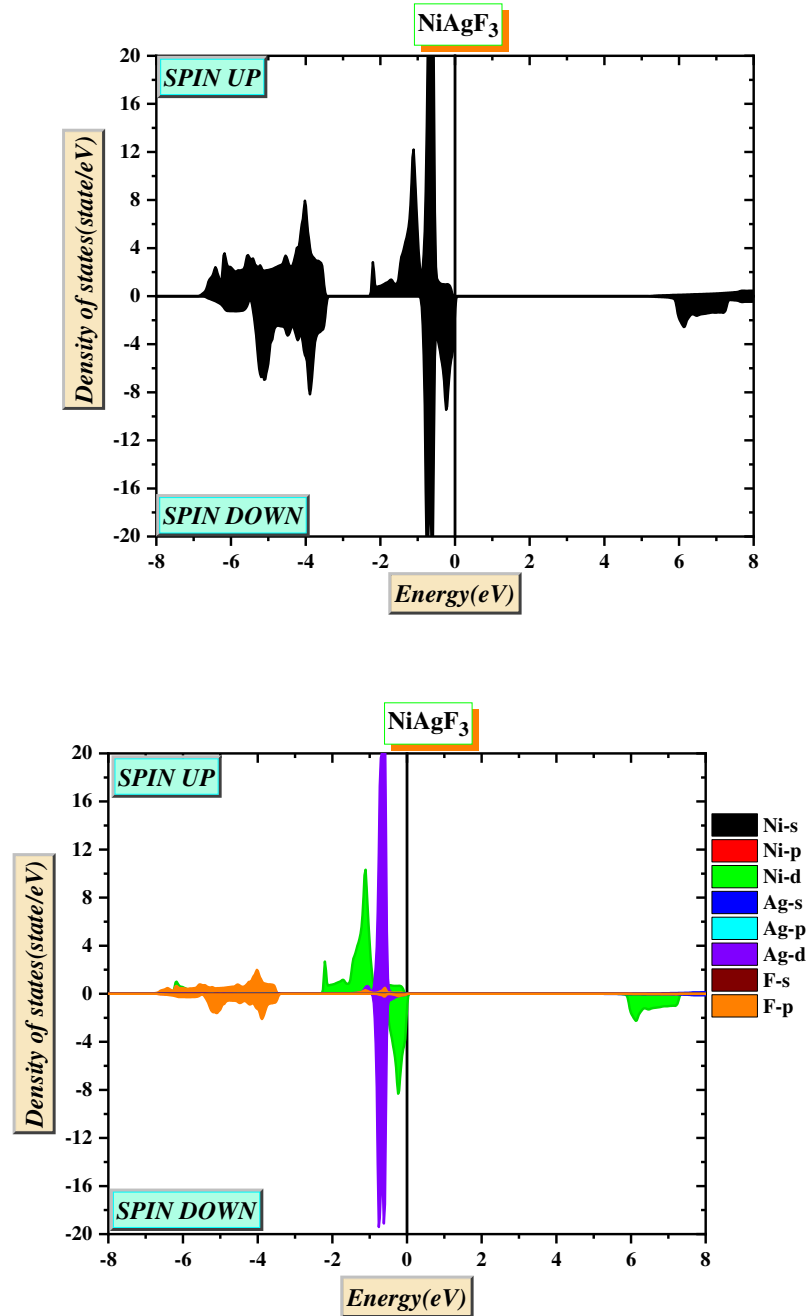
بالنسبة للمركب MnAgF_3 نلاحظ عدم وجود كثافة للحالات عند مستوى فيرمي في كلا حالتي السبين الى الأعلى والأسفل ، وهو ما يؤكد ما تم استخلاصه من منحنيات عصابة الطاقة، إضافة الى ذلك ، يظهر من منحني توزيع كثافة الحالات وجود فجوة طاقوية تفصل عصابات التوصيل عن عصابة التكافؤ.

حالة سبين الى الاعلى: لاحظنا عدم وجود كثافة للحالات عند مستوى فيرمي على طول مجال طاقي يمتد من مستوى فيرمي (0 eV) الى حدود الطاقة **4.2 eV** ما يؤكد أن هذا المركب له سلوك شبه موصل . لاحظنا ايضا وجود العديد من القمم المتفرقة للطاقة وعليه يمكن تميز اربعة مناطق مهمة وهي :

- ✓ **المنطقة الاولى** $[-6\text{eV}, -4\text{eV}]$: مساهمة الكترونات المدار $\langle\langle P \rangle\rangle$ لذرة الفلور $\langle\langle F \rangle\rangle$
- ✓ **المنطقة الثانية** $[-2.3\text{eV}, -2\text{eV}]$: مساهمة الكترونات المدار $\langle\langle d \rangle\rangle$ لذرة الفضة $\langle\langle Ag \rangle\rangle$
- ✓ **المنطقة الثالثة** $[-1.8\text{eV}, 0\text{eV}]$: مساهمة الكترونات المدار $\langle\langle d \rangle\rangle$ لذرة المنغنيز $\langle\langle Mn \rangle\rangle$.
- ✓ **المنطقة الرابعة** $[4.1\text{eV}, 6\text{eV}]$: مساهمة ضعيفة جدا الكترونات المدار $\langle\langle d \rangle\rangle$ لذرة الفضة $\langle\langle Ag \rangle\rangle$

حالة سبين الى الأسفل: كما هو مبين في الشكل المركب لاحظنا عدم وجود كثافة للحالات عند مستوى فيرمي على طول امتداد مجال طاقي يمتد من -2 eV الى +4.2 eV. لاحظنا أيضا أن طيف توزيع كثافة الحالات الكلية موزع على ثلاثة مناطق مهمة وهي :

- ✓ **المنطقة الاولى** $[-6\text{eV}, -4\text{eV}]$: مساهمة الكترونات المدار $\langle\langle P \rangle\rangle$ لذرة الفلور $\langle\langle F \rangle\rangle$
- ✓ **المنطقة الثانية** $[-2.3\text{eV}, -2\text{eV}]$: مساهمة الكترونات المدار $\langle\langle d \rangle\rangle$ لذرة الفضة $\langle\langle Ag \rangle\rangle$
- ✓ **المنطقة الثالثة** $[4.5\text{eV}, 6.8\text{eV}]$: مساهمة الكترونات المدار $\langle\langle d \rangle\rangle$ لذرة المنغنيز $\langle\langle Mn \rangle\rangle$.



الشكل (13.II): توزيع كثافة الحالات الكلية والجزئية للمركب NiAgF_3 المحسوبة باستعمال التقريب mBJ في حالة سبين الى الاسفل (Spin Down) وسبين الى الاعلى (Spin Up)

بالنسبة للمركب NiAgF_3 نلاحظ عدم وجود كثافة للحالات عند مستوى فيرمي في كلا حالتي السبين الى الأعلى والاسفل ، وهو ما يؤكد ما تم استخلاصه من منحنيات عصابة الطاقة، إضافة الى ذلك ، يظهر من منحنى توزيع كثافة الحالات وجود فجوة طاغوية تفصل عصابات التوصيل عن عصابة التكافؤ.

حالة سبين الى الاعلى: لاحظنا عدم وجود كثافة للحالات عند مستوى فيرمي على طول مجال طاقي يمتد من مستوى فيرمي (0 eV) الى حدود الطاقة $4.6eV$ ما يؤكد أن هذا المركب له سلوك شبه موصل . لاحظنا ايضا وجود العديد من القمم المتفرقة للطاقة وعليه يمكن تميز منطقتين مهمتين وهي :

✓ **المنطقة الاولى** $[-7eV, -4.5 eV]$: مساهمة الكترونات المدار $\ll P \gg$ لذرة الفلور $\ll F \gg$

✓ **المنطقة الثانية** $[-2.4 eV, 0 eV]$: مساهمة الكترونات المدار $\ll d \gg$ لذرة الفضة $\ll Ag \gg$

وكذا مساهمة قوية للكترونات المدار $\ll d \gg$ لذرة المنغنيز $\ll Ni \gg$.

حالة سبين الى الأسفل: كما هو مبين في الشكل المركب لاحظنا عدم وجود كثافة للحالات عند مستوى فيرمي على طول امتداد مجال طاقي يمتد من 0eV الى $+5.3eV$ لاحظنا أيضا أن طيف توزيع كثافة الحالات الكلية موزع على ثلاثة مناطق مهمة وهي :

✓ **المنطقة الاولى** $[-7eV, -4.5 eV]$: مساهمة الكترونات المدار $\ll P \gg$ لذرة الفلور $\ll F \gg$

✓ **المنطقة الثانية** $[-1 eV, 0 eV]$: مساهمة الكترونات المدار $\ll d \gg$ لذرة الفضة $\ll Ag \gg$ وكذا مساهمة

قوية للكترونات المدار $\ll d \gg$ لذرة المنغنيز $\ll Ni \gg$.

✓ **المنطقة الثالثة** $[5.8 eV, 7.7 eV]$: مساهمة الكترونات المدار $\ll d \gg$ لذرة المنغنيز $\ll Ni \gg$.

من خلال دراسة الخواص الالكترونية لكلا المركبين أدركنا ان تغيير ذرة المنغنيز بذرة النيكل من شأنه أن يغير قيمة الفجوة الطاقوية التي تفصل عصابات التكافؤ عن عصابات التوصيل

(6) الخواص الضوئية

تلعب طبيعة المادة ، تركيبها الكيميائي ، بنيتها البلورية ، الروابط بين ذراتها ، سلوكها الإلكتروني (نواقل أو عوازل أو أشباه النواقل) ، وكذلك كثافتها الإلكترونية ، والفجوة التي تفصل نطاقات التكافؤ عن التوصيل ، وعدد الروابط بين ذراتها وطبيعتها سواء كانت أيونية أو تساهمية دورا بارز الأهمية في نتائج تجاوبها مع الأشعة الضوئية الساقطة عليها . كتفصيل أكثر ، في حالة ما إذا كانت المادة الصلبة عبارة عن شبه ناقل ، فإن هذا الاختلاف يرجع بشكل أساسي إلى قيمة الطاقة التي تحملها الموجات الكهرومغناطيسية والتفاعل بينها (الفوتونات) وإلكترونات نطاق التكافؤ حيث أن المجال الكهربائي من الموجات الكهرومغناطيسية تتفاعل مع الإلكترونات التي تستقطب في نفس اتجاه الحقل .

وكنتيجه لهذا الاستقطاب ، يمكن امتصاص طاقة الضوء من خلال عملية إثارة إلكترونات التكافؤ ، حيث يعطي هذا الضوء طاقة كافية للإلكترونات تسمح لها بالانتقال من نطاق التكافؤ إلى نطاق التوصيل في مايلي- يسمى الانتقال بين العصابات (interband transition) . يمكن استنتاج وتحديد الإلكترونات المشاركة في الإثارة ، ونطاق الطاقة الذي يحدث فيها لانتقال البيني ، والمدار الذري الذي تتحول إليها ومنه اعتمادا على تحليل كثافة الحالة الإلكترونية. كنتيجة أخرى للاستقطاب ، يحدث تخفيض لسرعة هذه الموجات الكهرومغناطيسية عند عبورها المادة نتيجة لتفاعلها مع إلكترونات المادة فيحدث انكسار للضوء ويتغير مساره [33-30]. لذا فكل مادة تختلف عن غيرها من ناحية تفاعلها مع الضوء سواء من حيث قدرتها على امتصاص طاقته الضوئية، معامل الانعكاس ومعامل الانكسار الذي يمكن ان تؤثر به على الضوء ومعدل فقدان الضوء لجزء من طاقته. هاته المميزات من شأنها أن توجه وتحدد قابلية استخدام المواد في مجال معين، سواء كمرشحات ضوئية، أو أجهزة كشف بصرية، أو أجهزة استشعار ، أو طلاء المضادة للانعكاس [33-30].

دراسة التفاعل ضوء - مادة لاستنباط السلوك الضوئي للمواد الصلبة تم وصفه رياضيا من خلال دالة العزل $\epsilon(\omega)$ التي تعطى بدلالة الجزء الحقيقي $\epsilon_1(\omega)$ والتخيلي $\epsilon_2(\omega)$ بالعلاقة التالية [37-34]:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i \epsilon_2(\omega) \quad (7 - \text{II})$$

يمثل الجزء الحقيقي $\epsilon_1(\omega)$ من دالة العزل الكهربائي تشتت الفوتونات الساقطة بواسطة أجزاء المادة [38] حيث يعطي لنا فكرة حول حالة الاستقطاب الإلكتروني للمادة، بينما الجزء التخيلي $\epsilon_2(\omega)$ يعبر عن الطاقة التي تمتصها المادة [39]. يتم تقدير الجزء التخيلي $\epsilon_2(\omega)$ باستخدام بنية عصابات الطاقة الإلكترونية أي من خلال ربط بين عناصر مصفوفة العزم للحالات الإلكترونية المشغولة وغير المشغولة [40] ، في حين يمكن الحصول على الجزء الحقيقي $\epsilon_1(\omega)$ بالاعتماد على تحويل كرامر - كروني [41] .

بعد حساب كل من الجزء الحقيقي والجزء التخيلي لدالة العزل يصبح من السهل إيجاد بقية الخواص الضوئية كمعامل الامتصاص $\alpha(\omega)$ ، معامل الانعكاسية $R(\omega)$ معامل الانكسار $n(\omega)$ معامل الخمود $k(\omega)$ دالة ضياع الطاقة الإلكترونية $L(\omega)$ والناقلية الضوئية $\sigma(\omega)$ وهذا من خلال العلاقات التالية [41] :

$$(8 - \text{II}) \quad \alpha(\omega) = \frac{\sqrt{2}}{c} \omega \sqrt{-\varepsilon_1(\omega) + \sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}}$$

$$(9 - \text{II}) \quad R(\omega) = \left| \frac{\sqrt{\varepsilon(\omega)} - 1}{\sqrt{\varepsilon(\omega)} + 1} \right|^2$$

$$(10 - \text{II}) \quad n(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} + \varepsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$(11 - \text{II}) \quad k(\omega) = \frac{1}{\sqrt{2}} \left[\sqrt{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2} - \varepsilon_1(\omega) \right]^{\frac{1}{2}}$$

$$(12 - \text{II}) \quad L(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1(\omega)^2 + \varepsilon_2(\omega)^2}$$

$$(13 - \text{II}) \quad \sigma(\omega) = -\frac{i\omega}{4\pi} \varepsilon(\omega)$$

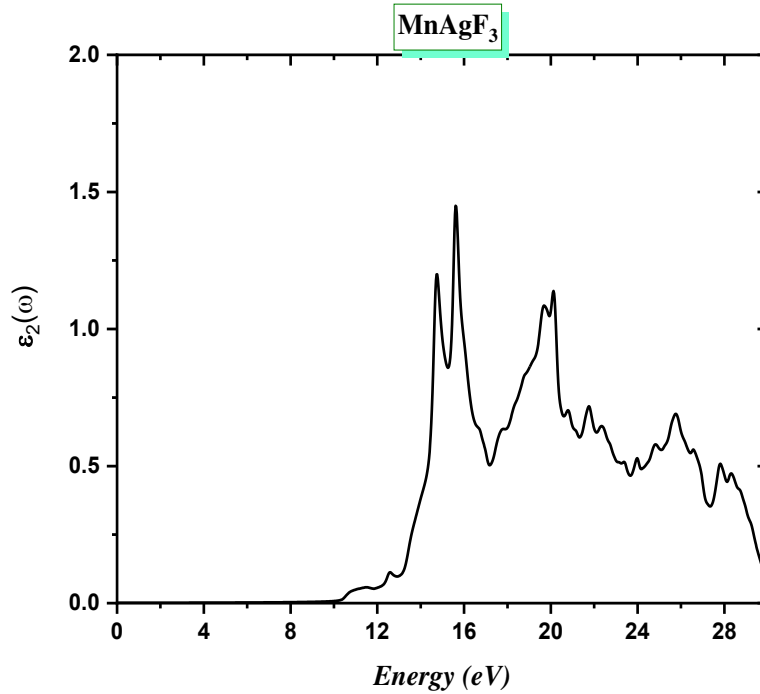
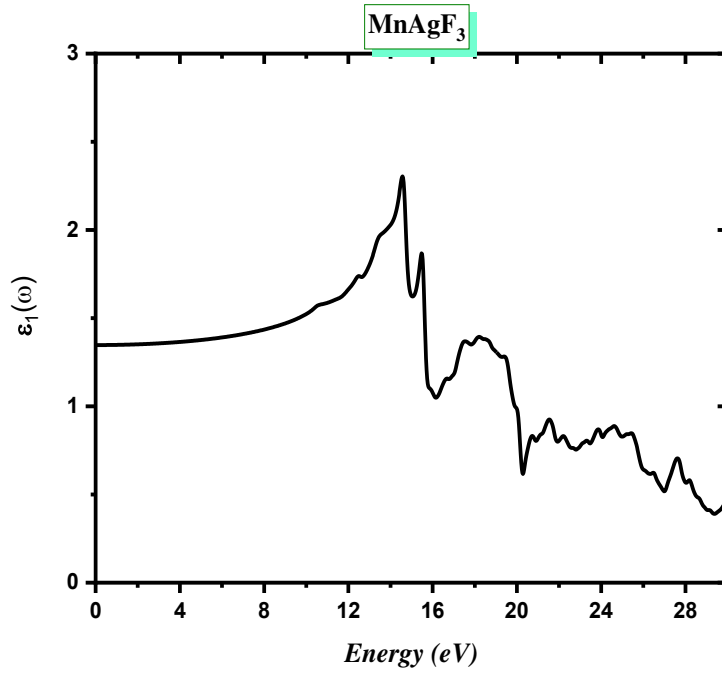
النتائج التي تحصلنا عليها لهاته المعاملات كانت متقاربة الى حد كبير مع ما تم الحصول عليه في أبحاث علمية أخرى [42].
فمنا برسم المعاملات الضوئية على الترتيب في الصور من (14.II) إلى غاية الصورة (19.II) وتحليلها كان على النحو التالي:

الشكل (14.II) يبين تغيرات الجزء الحقيقي والتخيلي لكلا المركبين ومن خلاله يمكننا ان نلاحظ تشابه كبير بين المنحنيات المتحصل عليها باستعمال التقريب GGA. نلاحظ أيضا أن الجزء الحقيقي عند التردد صفر للمركب $MnAgF_3$ أقل بقليل من الجزء الحقيقي للمركب $NiAgF_3$ عند التردد المساو للصفر. بعد هاته القيمة يبدأ الجزء الحقيقي في الزيادة ليصل إلى قيمته العظمى عند الطاقة **14.5eV** بالنسبة للمركب $MnAgF_3$ ثم يتناقص مباشرة إلى القيمة 16ev ثم يتزايد في المجال

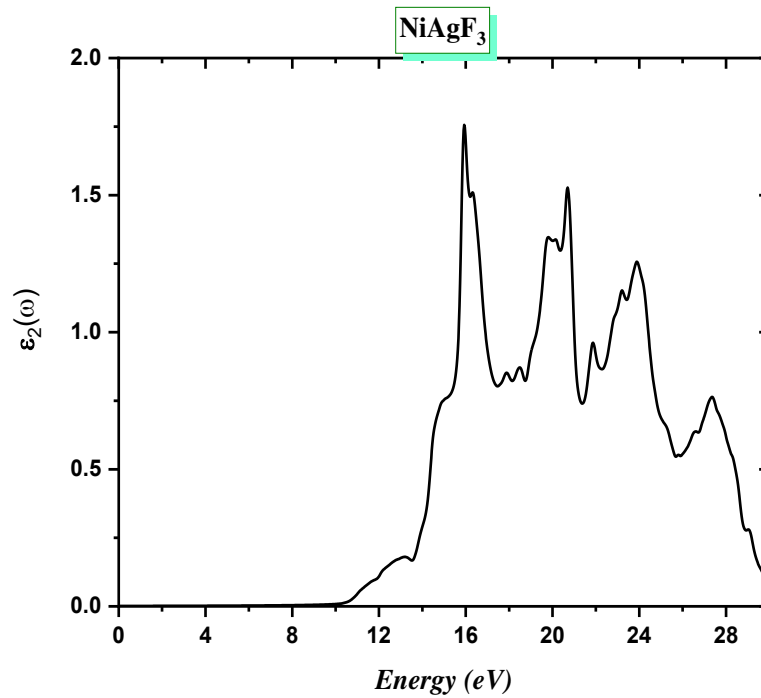
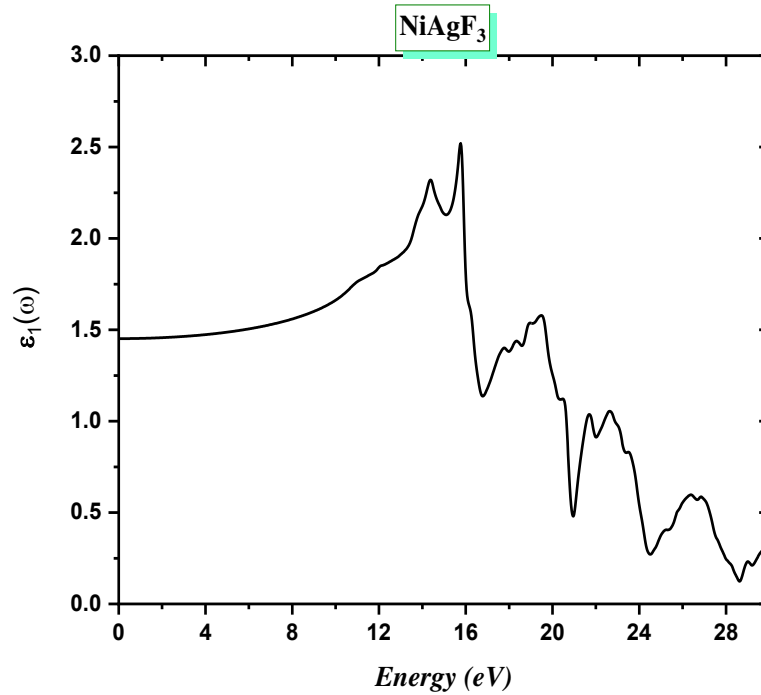
[16ev - 18 ev] بعدها يتناقص تدريجيا. بالنسبة للمركب $MnAgF_3$

أما بالنسبة للمركب $NiAgF_3$ يتزايد الجزء الحقيقي تدريجيا إلى ان يبلغ قيمته العظمى عند **16ev** ثم تتناقص تدريجيا ليبلغ ادنى قيمة للطاقة **28.5 ev** ثم يبدأ في التزايد.

اما بالنسبة للجزء التخيلي والذي يمثل امتصاص لكلا المركبين للطاقة الضوئية، نلاحظ **تشابه** بين المركبين من حيث بداية الامتصاص. بالنسبة للمركبين **حيث** لا يحدث امتصاص للضوء اذا كانت طاقة الضوء المسلط على المادة اكبر من قيمة الفجوة الطاقة التي تحصلنا عليها عند دراستنا للخواص الإلكترونية لهذا المركب في الجزء السابق حيث يبدأ الامتصاص عند الطاقة **10 ev** لاحظنا أيضا من خلال الشكل قيم عظمى للامتصاص في المجال **[15eV-20eV]** بالنسبة للمركب $MnAgF_3$ يحدث امتصاص للطاقة الضوء المسلط على المادة اكبر بقليل من فجوة الطاقة التي تحصلنا عليها عند دراستنا للخواص الإلكترونية لهذا المركب في الجزء السابق. حيث يبدأ الامتصاص مباشرة عند الطاقة **10 ev**. وقيم عظمى للامتصاص في المجال **[16eV-24eV]** بالنسبة للمركب $NiAgF_3$ يحدث امتصاص للطاقة الضوء المسلط على المادة اكبر بقليل من فجوة الطاقة التي تحصلنا عليها عند دراستنا للخواص الإلكترونية للمركب في الجزء السابق. حيث يبدأ الامتصاص مباشرة عند الطاقة **10 ev**

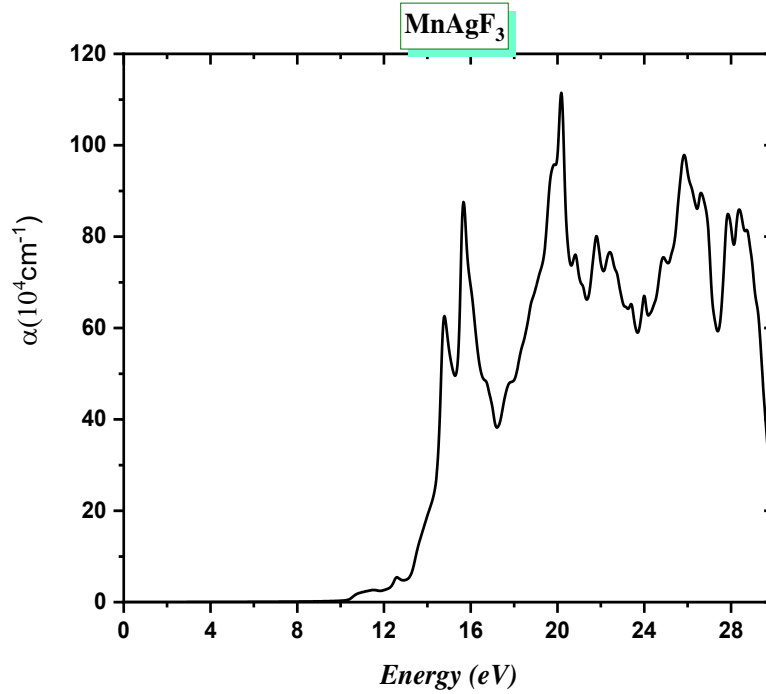


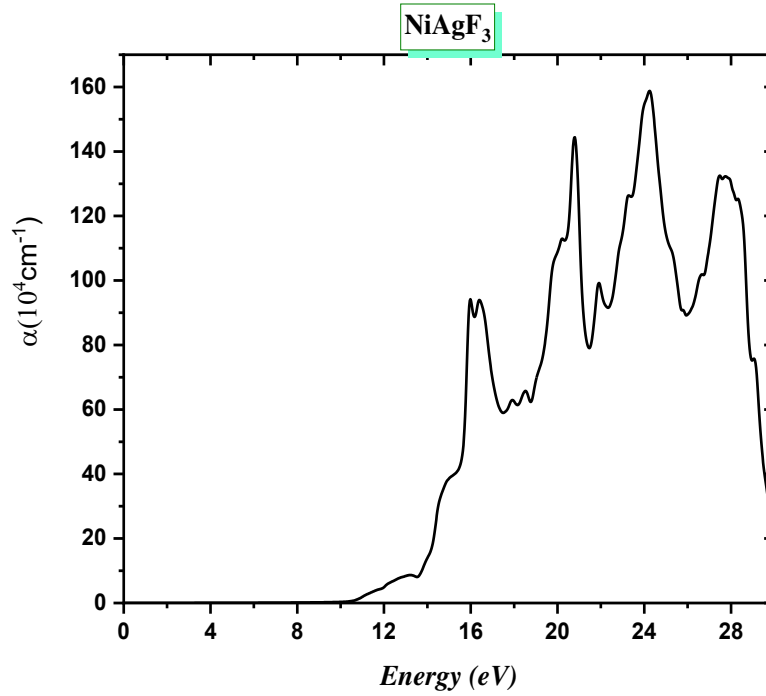
الشكل (14.II): الجزء الحقيقي والتخييلي لدالة العزل للمركب MnAgF_3 و المحسوبة باستعمال التقريب mBJ



الشكل (15.11): الجزء الحقيقي والتخيلي لدالة العزل للمركب NiAgF_3 المحسوبة باستخدام التقريب mBJ

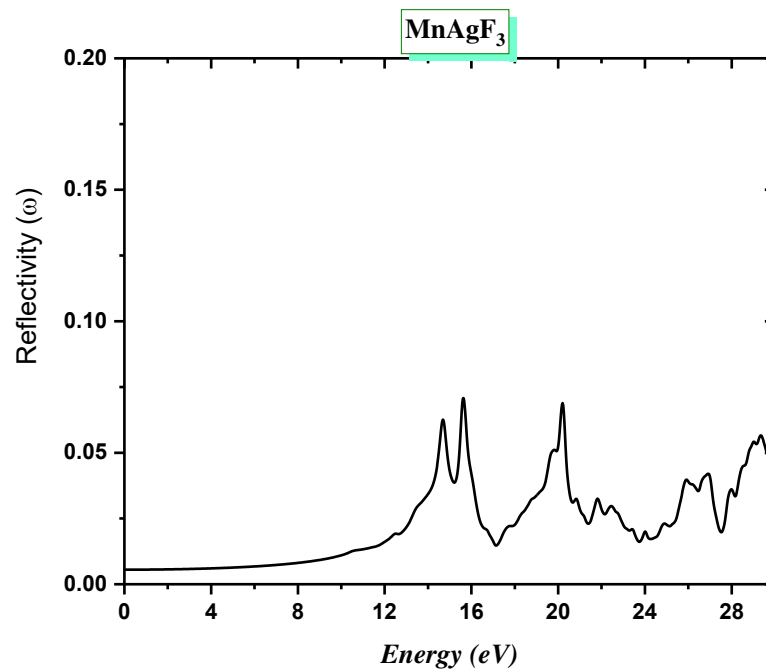
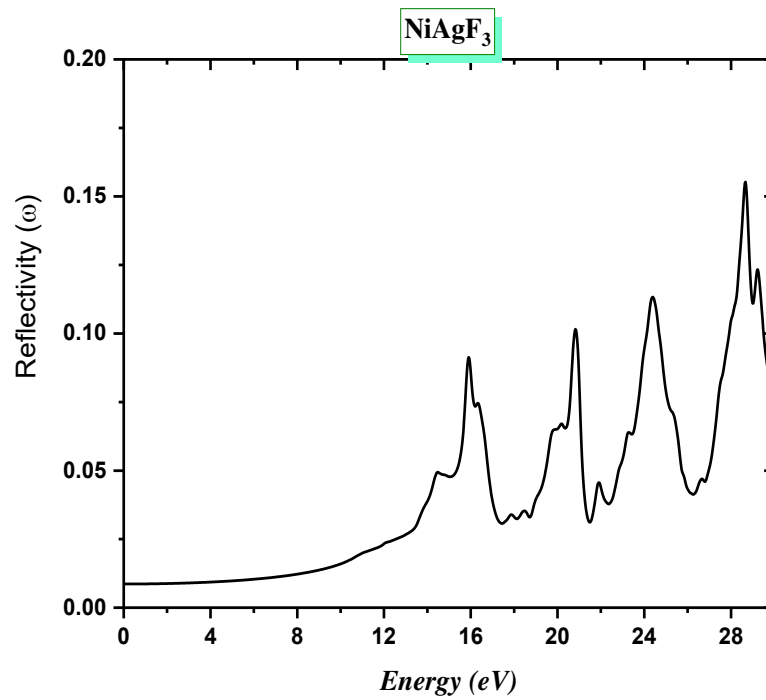
الشكل (16.ii) يوضح تغيرات معامل الامتصاص بدلالة طاقة الضوء المسلط على المادة لكلا المركبين وباستعمال التقريب المذكورين مسبقا. يتعلق معامل الامتصاص بالخواص الالكترونية للمادة فلا يمكن ان يحدث إلا إذا كانت طاقة الضوء المسلط أكبر من قيمة الفجوة الطاقية بين عصابات التكافؤ وعصابات التوصيل (النقل). ويحدث الامتصاص نتيجة الإثارة الإلكترونية من حالات التكافؤ تحت مستوى فيرمي إلى حالات التوصيل فوق مستوى فيرمي حيث تستغل الكترونات التكافؤ الطاقة المقدمة من طرف الضوء في الانتقال بين العصابتين الطاقيتين. من خلال الشكل يتضح لنا أن الامتصاص يكون اعظمي للامتصاص في المجالات الاربعة $[15.5\text{eV}-17\text{eV}]$ و $[20\text{eV}-21.5\text{eV}]$ و $[25.5\text{eV}-27.5\text{eV}]$ و $[28\text{eV}-29.5\text{eV}]$ بالنسبة للمركب MnAgF_3 وفي المجالات الاربعة $[16\text{eV}-17.5\text{eV}]$ و $[20\text{eV}-22\text{eV}]$ و $[24\text{eV}-26\text{eV}]$ و $[27\text{eV}-29\text{eV}]$ بالنسبة للمركب NiAgF_3 . عند مقارنة معاملي الامتصاص للمركبين نجد أن معامل الامتصاص للمركب NiAgF_3 اكبر منها للمركب MnAgF_3 .





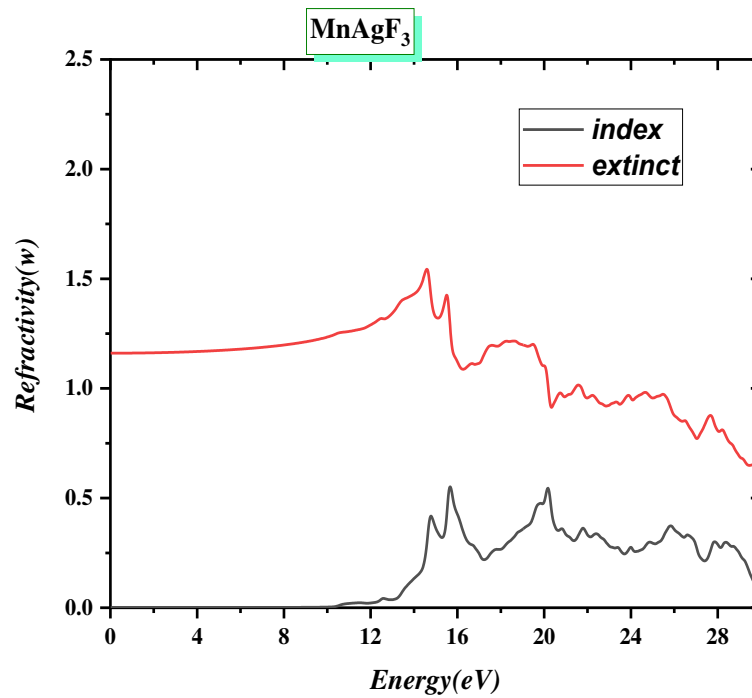
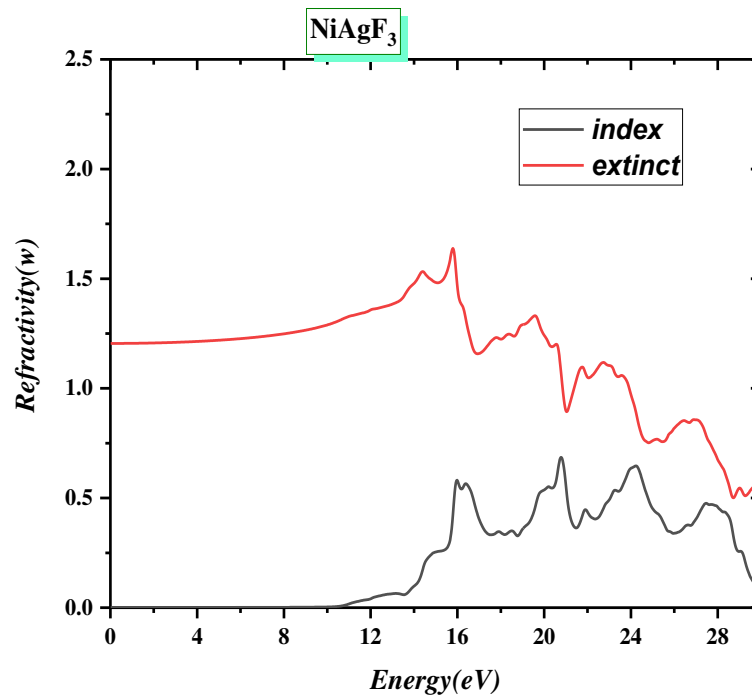
الشكل (16.II): معامل الامتصاص للمركبين NiAgF_3 و MnAgF_3 المحسوبة باستعمال التقريبيين GGA

الشكل (17.II) يوضح تغيرات معامل الانعكاس لكلا المركبين. وفقا لهاته لهذا الشكل نلاحظ أن معامل الانعكاس يكون بصفة قوية عند قيم الطاقة الموافقة للقمم العظمى لمعامل الانعكاس حيث كانت القمم عند الطاقات (16; 21; 24.5; 28.5) eV بالنسبة للمركب NiAgF_3 و عند قيم الطاقات (14.8; 15.5; 20; 29.5) eV بالنسبة للمركب MnAgF_3 . وعند مقارنة معاملي الانعكاس للمركبين نجد أن معامل الانعكاس للمركب NiAgF_3 اكبر منها للمركب MnAgF_3 وعند القمم العظمى لمعامل الانعكاس..



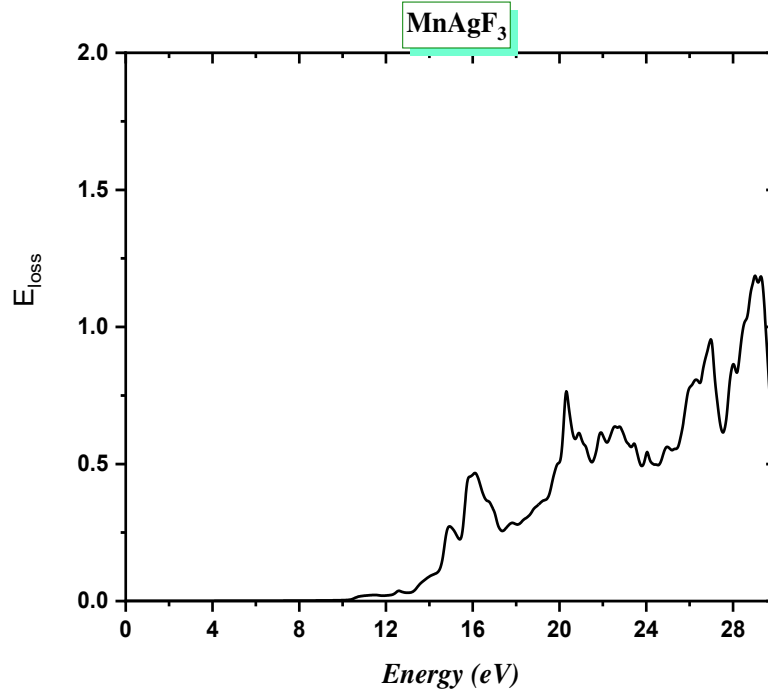
الشكل (17.11): معامل الانعكاس للمركبين NiAgF_3 و MnAgF_3 والمحسوبة باستخدام التقريبين GGA

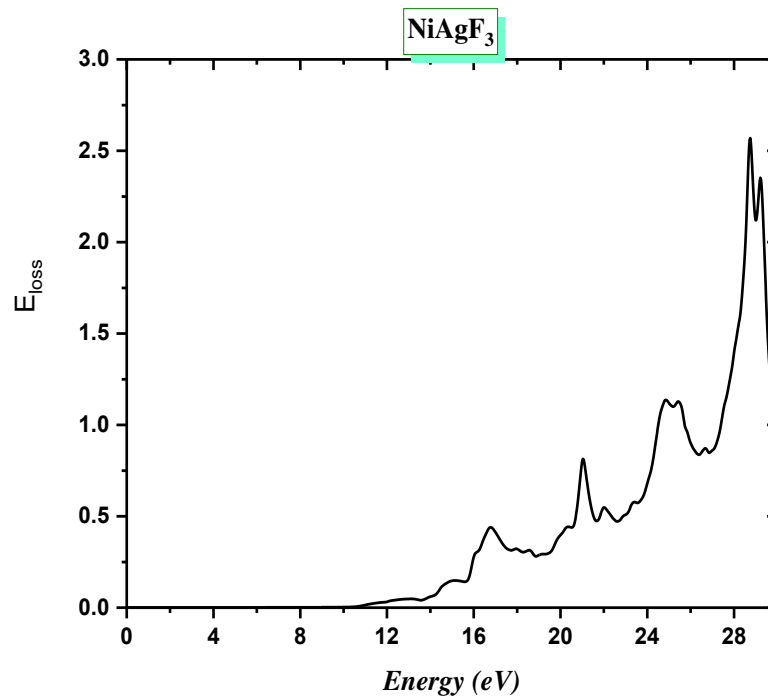
الشكل (18.ii): بالنسبة لمعامل الانكسار المبين في الشكل (18.ii) حيث قمنا برسم تغيرات معامل الانكسار لكلا المركبين. من خلال هذا الرسم نلاحظ أن معامل الانكسار يكون بصفة قوية عند ما تكون قيمة طاقة الضوء المسلط أقل من 24 eV للمركب NiAgF_3 حيث لاحظنا قيمة حدية عند 16 eV هذا بالنسبة للمركب NiAgF_3 . اما معامل الانكسار للمركب MnAgF_3 يكون بصفة قوية عند ما تكون قيمة طاقة الضوء المسلط عليه أقل من 20 eV حيث لاحظنا قيمة حدية عند 14.5 eV للمركب MnAgF_3 في هذا المجال. كما نلاحظ ان معامل الانكسار متقارب بالنسبة للمركبين . اما قيم معامل الخمود المبينة في الشكل (18.ii) لكلا المركبين فان الخمود يكون معدوما لكلا المركبين في المجال $0 \text{ eV} - 10 \text{ eV}$ ثم يتزايد في المجال $[14 \text{ eV} - 28 \text{ eV}]$ "لكلا المركبين " حيث يبلغ قيمتين أعظمتين للمركب MnAgF_3 عند القيمتين 16 eV و 20 eV وثلاثة قيم أعظمية بالنسبة للمركب NiAgF_3 عند القيم 16 eV و 20.8 eV و 24 eV



الشكل (18.11): معامل الانكسار و الخمود للمركبين NiAgF_3 و MnAgF_3 المحسوبة باستعمال التقريبين GGA

الشكل (19.ii): أما فيما يخص تغيرات معامل الضياع الطاقى للضوء عندما يمر بسرعة داخل المادة لكلا المركبين، وعلى حسب الشكل نلاحظ أن معامل الضياع الطاقى يكون معدوماً في المجال $[0\text{eV} - 10\text{eV}]$ ثم يتزايد تدريجاً في المجال $[14\text{eV} - 29\text{eV}]$ لكلا المركبين. حيث تبلغ أكبر قيمة للضياع عند الطاقة 29eV بالنسبة لكل مركب كما نسجل أن قيمة الضياع الطاقوى للمركب MnAgF_3 أقل منها بالنسبة للمركب NiAgF_3 .





الشكل (19.II): معامل الضياع الطاقي للمركبين NiAgF_3 و MnAgF_3 المحسوبة باستعمال التقريب mBJ

7) المراجع

- [1] J.C. Slater, Damped electron waves in crystals, Phys. Rev. 51 (1937) 840.
- [2] D.D. Koelling, G.O. Arbman, Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper, J. Phys. F Met. Phys. 5 (1975) 2041.
- [3] O.K. Andersen, Linear methods in band theory, Phys. Rev. B 12 (1975) 3060.
- [4] D.R. Hamann, Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core pseudopotentials, Phys. Rev. Lett. 42 (1979) 662.
- [5] D. Singh, H. Krakauer, H-point phonon in molybdenum: Superlinearized augmented-plane-wave calculations, Phys. Rev. B 43 (1991) 1441.
- [6] E. Sjöstedt, L. Nordström, D.J. Singh, An alternative way of linearizing the augmented plane-wave method, Solid State Commun. 114 (2000) 15–20.
- [7] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, Wien2k, (2001).
- [8] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865–3868. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.77.3865>.
- [9] A.D. Becke, E.R. Johnson, A simple effective potential for exchange, J. Chem. Phys. 124 (2006) 221101.
- [10] O.K. Andersen, T. Saha-Dasgupta, Muffin-tin orbitals of arbitrary order, Phys. Rev. B 62 (2000) R16219.
- [11] F. Izumi, K. Momma, Three-dimensional visualization in powder diffraction, in: Solid State Phenom., Trans Tech Publ, 2007: pp. 15–20.
- [12] K. Momma, F. Izumi, VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data, J. Appl. Crystallogr. 44 (2011) 1272–1276.
- [13] K. Momma, F. Izumi, VESTA: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis, J. Appl. Crystallogr. 41 (2008) 653–658.
- [14] K. Momma, F. Izumi, An integrated three-dimensional visualization system VESTA using wxWidgets, Comm. Crystallogr Comput IUCr Newslett 7 (2006) 106–119.
- [15] F.D. Murnaghan, The compressibility of media under extreme pressures, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 30 (1944) 244.
- [16] L.Q. Jiang, J.K. Guo, H.B. Liu, M. Zhu, X. Zhou, P. Wu, C.H. Li, Prediction of lattice constant in cubic perovskites, J. Phys. Chem. Solids 67 (2006) 1531–1536.
- [17] A.S. Verma, V.K. Jindal, Lattice constant of cubic perovskites, J. Alloys Compd. 485 (2009) 514–518.

- [18] S.S. Essaoud, Z. Charifi, H. Baaziz, G. Uğur, Ş. Uğur, Electronic structure and magnetic properties of manganese-based $\text{MnAs}_{1-x}\text{Px}$ ternary alloys, *J. Magn. Magn. Mater.* 469 (2019) 329–341.
- [19] S. Saad Essaoud, Les composés à base de manganèse: investigation théorique des propriétés structurales électroniques et magnétiques, DOCTORAT THESIS, 2020.
<https://doi.org/10.13140/RG.2.2.30742.68169>.
- [20] S.S. Essaoud, A.S. Jbara, First-principles calculation of magnetic, structural, dynamic, electronic, elastic, thermodynamic and thermoelectric properties of Co_2ZrZ (Z= Al, Si) Heusler alloys, *J. Magn. Magn. Mater.* (2021) 167984.
- [21] O. Volnianska, P. Boguslawski, Magnetism of solids resulting from spin polarization of p orbitals, *J. Phys. Condens. Matter* 22 (2010) 073202. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/22/7/073202>.
- [22] J.M.D. Coey, ed., Magnetism of localized electrons on the atom, in: *Magn. Magn. Mater.*, Cambridge University Press, Cambridge, 2010: pp. 97–127. <https://doi.org/10.1017/CBO9780511845000.005>.
- [23] M.D. Johannes, I.I. Mazin, Microscopic origin of magnetism and magnetic interactions in ferropnictides, *Phys. Rev. B* 79 (2009) 220510.
- [24] M. Valant, T. Kolodiazny, I. Arčon, F. Aguesse, A.-K. Axelsson, N.M. Alford, The Origin of Magnetism in Mn-Doped SrTiO_3 , *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012) 2114–2122.
- [25] J. Degauque, Magnétisme et matériaux magnétiques: introduction, *J. Phys. IV* 2 (1992) C3-1.
- [26] P. Langevin, Sur la théorie du magnétisme, *J Phys Theor Appl* 4 (1905) 678–693.
- [27] I. Jum'h, H. Baaziz, Z. Charifi, A. Telfah, Electronic and Magnetic Structure and Elastic and Thermal Properties of Mn 2-Based Full Heusler Alloys, *J. Supercond. Nov. Magn.* (n.d.) 1–12.
- [28] C. Rostgaard, The projector augmented-wave method, *ArXiv Prepr. ArXiv09101921* (2009).
- [29] W.-Y. Ching, P. Rulis, *Electronic Structure Methods for Complex Materials: The orthogonalized linear combination of atomic orbitals*, Oxford University Press, 2012.
- [30] مساهمة في دراسة الخصائص الفيزيائية لـ X_2GdIn (X= Au, Ag, Cu) بري, السعدي, PhD Thesis, 2019.
- [31] F. MEZRAG, Etude des propriétés optoélectroniques et diélectriques des matériaux semiconducteurs, PhD Thesis, Université Mohamed Khider-Biskra, 2012.
- [32] F. Mezrag, Effet du désordre compositionnel sur les propriétés optoélectroniques et diélectriques de l'alliage ternaire semiconducteur $\text{GaAs}_x\text{Sb}_{1-x}$, PhD Thesis, Université de M'Sila-Mohamed Boudiaf, n.d.
- [33] F. Mezrag, N. Bouarissa, Optical properties of $\text{Al}_x\text{In}_{1-x}\text{P}$ ternary semiconductor alloys, *J. Comput. Methods Sci. Eng.* 18 (2018) 299–305.
- [34] M.A. Khan, A. Kashyap, A.K. Solanki, T. Nautiyal, S. Auluck, Interband optical properties of Ni 3 Al, *Phys. Rev. B* 48 (1993) 16974.

- [35] Optical Properties of Materials and Their Applications, 2nd Edition | Wiley, Wiley.Com (n.d).
<https://www.wiley.com/en-us/Optical+Properties+of+Materials+and+Their+Applications%2C+2nd+Edition-p-9781119506317>
(accessed February 4, 2021).
- [36] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo, Linear optical properties of solids within the full-potential linearized augmented planewave method, *Comput. Phys. Commun.* 175 (2006) 1–14.
- [37] M. Gajdoš, K. Hummer, G. Kresse, J. Furthmüller, F. Bechstedt, Linear optical properties in the projector-augmented wave methodology, *Phys. Rev. B* 73 (2006) 045112.
- [38] B.U. Haq, S. AlFaify, A.S. Jbara, R. Ahmed, F.K. Butt, A. Laref, A.R. Chaudhry, Z.A. Shah, Optoelectronic properties of three PbSe polymorphs, *Ceram. Int.* 46 (2020) 22181–22188.
- [39] A.S. Jbara, Z. Othaman, H.A. Aliabad, M.A. Saeed, Electronic and Optical Properties of γ - and β -Alumina by First Principle Calculations, *Adv. Sci. Eng. Med.* 9 (2017) 287–293.
- [40] A.S. Jbara, J. Munir, B.U. Haq, M.A. Saeed, Density functional theory study of mixed halide influence on structures and optoelectronic attributes of CsPb (I/Br) 3, *Appl. Opt.* 59 (2020) 3751–3759.
- [41] H. Tributsch, Solar energy-assisted electrochemical splitting of water. Some energetical, kinetical and catalytical considerations verified on MoS₂ layer crystal surfaces, *Z. Für Naturforschung A* 32 (1977) 972–985.
- [42] A.H. Shakeel, S. Khan, A. Laref, G. Murtaza, J. Bila, Pressure induced physical variations in the lead free fluoropervoskites XYF₃ (X= K, Rb, Ag; Y= Zn, Sr, Mg): Optical materials, *Opt. Mater.* 109 (2020) 110325.

تهدف هذه المذكرة إلى إجراء دراسة نظرية حول خصائص المركبين NiAgF_3 و MnAgF_3 باستخدام برنامج Wien2k، وذلك ضمن إطار نظرية الكثافة الدالة (DFT) باستخدام طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً للكمون الكامل (FP-LAPW) لحل معادلة شرودينغر لنظام البلوري متعدد الذرات والإلكترونات. تم تبسيط البحث عن حلول للمعادلة شرودينغر باستخدام التبسيطات مثل تبسيط بورن-أوبنهايمر تقريب هار تري وتقريب هار تري-فوك، وأسفر ذلك عن وصولنا إلى معادلة جديدة تسمى معادلة كوهين-شام. أهم النتائج المستخلصة من حساب خواص المركبين جاءت على النحو التالي :

(1) الخواص المغناطيسية

- العزم المغناطيسي للمركب MnAgF_3 والذي تبلغ قيمته $5.5(\mu_B)$ اكبر من العزم المغناطيسي للمركب NiAgF_3 الذي تبلغ قيمته $2(\mu_B)$ ،
- العزم المغناطيسي للمركب MnAgF_3 يزداد بزيادة حجم الخلية البلورية (طول ضلع الخلية البلورية) حيث يزداد العزم المغناطيسي الكلي بشكل طفيف. اما بالنسبة للمركب NiAgF_3 فكلما زاد حجم الخلية البلورية بقي العزم المغناطيسي الكلي ثابت.

(2) الخواص البنيوية

بعد ان قمنا بحساب كل من طاقة التماسك ومعامل الانضغاطية تبين لنا ان المركب NiAgF_3 اكثر مقاومة للضغط الخارجي واكثر تماسكا مقارنة بالمركب MnAgF_3 . ، نلاحظ أن المركب MnAgF_3 له ثابت خلية بلورية $a(\text{Å})$ أكبر من المركب NiAgF_3 عند حالة التوازن (الحالة الأكثر استقراراً)

(3) الخواص الالكترونية

لاحظنا ان هناك فجوة طاقوية (عصابة مانعة) غير مباشرة ($Z-\Gamma$) بين عصابة التكافؤ وعصابة التوصيل لكلا المركبين المدروسين مع عدم وجود اي عصابة تقطع مستوى فيرمي والفجوة الطاقوية للمركب NiAgF_3 اكبر منها في المركب MnAgF_3 ومنه فان كلا المركبين لهما سلوك شبه موصل حيث تلعب المدارات الذرية دورا هاما في تشكيل عصابات التكافؤ والتوصيل ذات الطاقات اقل واكبر من مستوى فيرمي . ومن خلال دراستنا للخواص الإلكترونية ادركنا ان تغيير ذرة المنغنيز بذرة النيكل قد يغير قيمة الفجوة الطاقوية التي عصابات التكافؤ عن عصابات التوصيل.

(4) الخواص الضوئية

أدر كنا من خلال النتائج المتحصل عليها تشابه بين المركبين من حيث بداية الامتصاص. بالنسبة للمركبين حيث لا يحدث امتصاص للضوء اذا كانت طاقة الضوء المسلط على المادة اكبر من قيمة الفجوة الطاقة . يبدأ الامتصاص عند الطاقة 10 eV بالنسبة للمركب $MnAgF_3$ ويكون الامتصاص اعظمي في المجال [15eV-20eV]. اما بالنسبة للمركب $NiAgF_3$ يبدأ الامتصاص مباشرة عند الطاقة 10 eV. ويكون الامتصاص اعظمي في المجال [16eV-24eV] بالنسبة للمركب $NiAgF_3$

- معامل الانعكاس : عند مقارنة معاملي الانعكاسي للمركبين نجد ان معامل الانعكاس للمركب $NiAgF_3$ اكبر منه للمركب $MnAgF_3$.
- معاملي الانكسار والخمود للمركب $MnAgF_3$ اقل من معاملي الانكسار والخمود للمركب $NiAgF_3$.
نلاحظ ان معامل الانكسار متقارب لكلا المركبين. مع وجود قيمة حدية لكل مركب.
- اما معامل الخمود فيكون معدوما لكلا المركبين في المجال [0ev -10ev]. اما خارج هذا المجال فتكون قيمة معامل الخمود للمركب $NiAgF_3$ اكبر منها للمركب $MnAgF_3$.
- معامل الضياع الطاقوي يكون معدوما في المجال [0 ev -10 ev]. ثم يتزايد في المجال [14 ev -29ev] للمركبين فتكون قيمة معامل الضياع الطاقوي للمركب $NiAgF_3$ اكبر منها للمركب $MnAgF_3$.

ملخص

في عملنا هذا أجرينا دراسة نظرية لحساب الخواص البنيوية، الإلكترونية والمغناطيسية و الضوئية لمركبين هما MnAgF_3 و NiAgF_3 في إطار نظرية دالية الكثافة (DFT) وباستعمال برنامج Wien2k المعتمد على طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطيا (FP_LAPW) وهذا بالاعتماد على كل من تقريب التدرج المعمم (GGA) والتقريب المعدل (mBJ) لحساب كمون تبادل ارتباط . فيما يخص الخواص البنيوية، حددنا قيم كل من ثابت الشبكة، معامل الانضغاطية وطاقة التماسك. ولفهم السلوك الإلكتروني لكل مركب قمنا بحساب وتحليل بنية عصابات الطاقة الإلكترونية وكثافة الحالة الإلكترونية الكلية (TDOS) والجزئية (PDOS). ومن جهة أخرى قمنا أيضا بدراسة العزم المغناطيسي الكلي والجزئي للذرات المكونة للمركبات الثلاثة. في نهاية عملنا قمنا بحساب الخواص الضوئية لكلا المركبين MnAgF_3 و NiAgF_3 وهذا بعد حساب الجزء الحقيقي والتخيلي لدالة العزل ومن ثم استخراج بقية المعاملان الضوئية كالاتصاص، معامل الانكسار والخمود والناقلية الضوئية.

Abstract

In this work, we conducted a theoretical study to calculate the structural, electronic, magnetic, and optical properties of two compounds, MnAgF_3 and NiAgF_3 , within the framework of Density Functional Theory (DFT) using the Wien2k program based on the Full-Potential Linearized Augmented Plane Wave (FP-LAPW) method. We utilized both the Generalized Gradient Approximation (GGA) and the modified Becke-Johnson (mBJ) approximation to calculate the exchange-correlation potential. For the structural properties, we determined the values of the lattice constant, compressibility modulus, and cohesive energy. To understand the electronic behavior of each compound, we calculated and analyzed the electronic band structure and the total (TDOS) and partial (PDOS) electronic density of states. Additionally, we studied the total and partial magnetic moments of the atoms constituting the three compounds. Finally, we calculated the optical properties of both MnAgF_3 and NiAgF_3 by computing the real and imaginary parts of the dielectric function and subsequently deriving other optical parameters such as absorption, refractive index, extinction coefficient, and optical conductivity..