

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة محمد بوضياف-المسيلة

ميدان: علوم المادة
فرع: الفيزياء
تخصص: فيزياء تطبيقية



كلية: العلوم
قسم: الفيزياء
رقم: PH/APP/06/2024

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر الأكاديمي

إعداد الطالبتين:

رحموني شيماء

والي آية ملاك

تحت عنوان:

دراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية والضوئية للمركب $CdSiP_2$

تمت المناقشة يوم: 2024 /06/20 أمام اللجنة المكونة من:

رئيسا	جامعة محمد بوضياف-المسيلة	د. بري السعدي
مشرفا	جامعة محمد بوضياف-المسيلة	د. إبرير ميلود
ممتحنا	جامعة محمد بوضياف-المسيلة	د. مقاق نفيسة

السنة الجامعية: 2024/2023.

شكر وتقدير

اللهم لك الحمد حتى ترضى ولك الحمد إذا رضيت ولك الحمد بعد الرضا، يطيب لنا وقد من الله علينا بإكمال هذه المذكرة أن نره الجميل لأهله وننسب الفضل لأصحابه فاشكر الله أولاً وآخراً على نعمه العظيمة وأفضاله الجسيمة على ما يسر لنا من إنجاز هذه المذكرة، فله الحمد والثناء بما هو أهله.

وإنطلاقاً من قول المصطفى - صلى الله عليه وسلم -: "لا يشكر الله من لا يشكر الناس" (رواه أحمد والترمذي)، نقدم شكرنا للأستاذ: "إبراهيم ميلود" المشرف على هذه المذكرة، وكذلك نشكر اللجنة المناقشة للأستاذ "بري السعدي" رئيس اللجنة والأستاذة "مقاق نفيسة" ممتحننا.

كما لا يفوتنا أن نتقدم بكل الشكر والإمتنان لرئيس قسم الفيحاء "سلي محمد" وأساتذة القسم خاصة الأستاذ بوشلاغم أحمد وجملي عمر جزاهم الله خير ما جرى به استناداً عن طالبه،

وكل من ساهم في إخراج هذه المذكرة من قريب أو بعيد بالتقليل أو الكثير.

الإهداء

إلى من كلله الله بالهيبه والوقار، إلى من علمني أن النجاح لا يأتي إلا بالصبر والإصرار، إلى النور الذي أثار دمي

والسراج الذي لا ينطفئ نوره بقلبي أبداً والدي "حفظه الله ورعاه"

إلى رمز العطاء نبض قلبي وسيدة عمري أطل الله عمرها، إليك أمامه قطرة من بحر العظيم حبا وبراً وطاعة

إلى من شدوت عضدي بحم فكانوا لي ينابيع أتوي منها إلى إخواني وإخواتي

إلى من كانوا سنداً في هذا الطريق للأصدقاء والأوفياء ورفقاء السنين

إلى أصحاب الشدائد والأزمات، إلى من أفاضني بمشاعره الصادقة

إلى كل العائلة دون استثناء،

إلى من قامتني مشقة البحث 'شيماء'

وإلى كل من أماننا في أيامنا العجاف وترك فينا أثراً طيباً.

ولي آية ملاك

الإهداء

بسم الله خالقي وميسر أموري وعصمة أمري لك الحمد والامتنان.

لم تكن الرحلة قصيرة ولم يكن الحلم قريباً ولا الطريق كان مخفوفاً بالتسهيلات لكنني فعلتها فالحمد لله الذي يسر

البدايات وبلغنا النهايات.

أهدي ثمرة جهدي المتواضع:

إلى من وهبني الحياة والأمل، والنشأة على شغف الاطلاع والمعرفة، ومن علموني أن أرتقي سلم الحياة بحكمة

وصبر برّ، وإحساناً، ووفاء لهما والدي العزيز.

إلى من وهبني الله نعمة وجودهم في حياتي إلى العقد المتين من كانوا عوناً لي في رحلة بحثي إخوتي... إلى من

ساندني بكل حب وقت ضعفي وأزاح عن طريقي كل المتاعب ثمهد لي الطريق، إلى من كان سبباً في إتمام

دراستي... سندي والكتف الذي أستند عليه دائماً... أخي هشام.

إلى من كانتني ونحن نشق الطريق معاً نحو النجاح في مسيرتنا العلمية إلى رفيقة ديلي ملاك.

وأخيراً إلى كل من ساعدني، وكان له دور في إتمام هذه الدراسة من قريب أو بعيد.

والله الشكر كله أن وفقني لهذه اللحظة راجية من الله تعالى أن ينفعني بما علمني وأن يعلمني ما أجهل.

رحموني شيماء

الفهرس

فهرس المحتويات:

.....	شكر وتقدير
.....	الإهداء
2.....	المقدمة العامة
الفصل الأول I: نظرية دالية الكثافة DFT	
5	1.I المقدمة
5	2.I معادلة شرودينغر للبلورة
7	3.I التقريب الأدياباتيكي (الكاسم)
7	4.I تقريب هار تري - فوك
9	5.I نظرية دالية الكثافة DFT
9	1.5.I نظرية توماس - فارمي
11	2.5.I نظرية هوهنبارغ - كوهن
12	3.5.I معادلة كوهن - شام
13	4.5.I حلول معادلة كوهن - شام
15	5.5.I تقريب كثافة الموضع LDA
15	6.5.I تقريب التدرج المعمّم GGA
16	7.5.I تقريب L SDA + U
17	8.5.I تقريب GGA + U
الفصل الثاني II: طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً والكمون الكامل	
19	1.II مقدمة
19	2.II طريقة APW
22	3.II مبدأ طريقة FP - LAPW
22	4.II دور الطاقات الخطية E_1
23	5.II بنية الدوال الشعاعية

23	6.II الدوال الشعاعية اللانسيية
25	7.II الدوال الشعاعية النسبية
27	8.II تحديد الكمونات
29	9.II برنامج WIEN2K
29	1.9.II مميزات WIEN2K
30	2.9.II خوارزمية WIEN2K

الفصل الثالث III: النتائج والمناقشة

34	1.III مقدمة
34	2.III ثوابت الحساب
35	3.III الخصائص البنيوية
38	4.III الخصائص الإلكترونية
38	1.4.III عصابة الطاقة
39	2.4.III كثافة الحالات الكلية والجزئية
41	5.III الخصائص الضوئية
46	الخاتمة العامة
47	قائمة المراجع
50	الملخص

الفصل الأول

11..... 1.I مخطط لنظرية دالية الكثافة DFT

الفصل الثاني

15..... 1.II شكل كمون M. T

28..... 2.II بنية برنامج Wien2K

الفصل الثالث

33..... 1.III البنية البلورية للمركب $CdSiP_2$

33..... 2.III منحني تغيرات الطاقة بدلالة الحجم للمركب $CdSiP_2$

34..... 3.III منحني تغيرات الطاقة بدلالة $\frac{c}{a}$ للمركب $CdSiP_2$

36..... 4.III بنية عصابة الطاقة للمركب $CdSiP_2$

37..... 5.III كثافة الحالات الجزئية والكلية للمركب $CdSiP_2$

40..... 6.III الجزء الحقيقي من الدالة الكهربائية المحسوبة بالاعتماد على طاقة الفوتونات لـ $CdSiP_2$

40..... 7.III منحني معامل الانكسار للمركب $CdSiP_2$

41..... 8.III منحني معامل الامتصاص للمركب $CdSiP_2$

فهرس الجداول:

- 1.III نتائج ثابت الشبكة البلورية \AA (a) ومعامل الإنضغاطية (B) GPa والمشتقة الأولى له 34
- 2.III قيم فجوة الطاقة في عملنا وقيم تجريبية أخرى 36
- 3.III قيم ثابت العزل الكهربائي الساكن ϵ ومؤشر الانكسار n للمركب CdSiP_2 40

مقدمة عامة:

تعد فيزياء المواد أحد أهم فروع الفيزياء التي ساهمت في فهم ودراسة الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمركبات الكيميائية، بالإضافة إلى التحكم فيها على المستوى الذري والجزيئي كما يتضمن علم المواد على العديد من المجالات المهمة بما في ذلك أشباه الموصلات (أشباه النواقل) فهو مجال مهم للغاية في البحث والتكنولوجيا الحديثة. لقد تميزت السنوات الأخيرة بجهد متواصل في تطوير وإتقان مواد جديدة ذات إمكانيات تكنولوجية عالية اعتمادا على مركبات أشباه الموصلات.

أشباه الموصلات هي مواد تقع في خصائصها الكهربائية بين الموصلات والعوازل. وقد أحدثت مركبات شبه الموصلات ثورة في مجال التكنولوجيا الحديثة وحظيت بالكثير من الاهتمام في الآونة الأخيرة، وذلك راجع إلى خصائصها الفيزيائية المتعددة، فمن بين التطبيقات التكنولوجية على سبيل المثال لا الحصر استخدامها في تصميم الأجهزة الإلكترونية والخلايا الكهروضوئية والأجهزة الحرارية وغيرها وذلك من خلال دمجها كمكونات. من بين مركبات أشباه الموصلات نجد الكالكوبايرت Chalcopyrite ك $CdSiP_2$.

شهدت الدراسات الفيزيائية الحاسوبية تقدما كبيرا في السنوات الأخيرة، وذلك من خلال استعمال المحاكاة وبفضل ما تقدمه من معلومات قيمة عن مختلف المركبات مقارنة بالنتائج التجريبية حيث اكتسبت مكانة بارزة في الدراسات الحديثة، فمختلف الحسابات تعتمد أساسا على ميكانيك الكم الذي يهتم بدراسة خصائص المواد عن طريق حل معادلة شرودنجر، فهذه الأخيرة قد نجحت في الكثير من الأنظمة المعقدة والمركبة بالإستعانة بجهاز الكمبيوتر الذي يستخدم بعض التقريبات التي تعتمد على نظريات محددة للحصول على معلومات دقيقة تقريبا تخص المركبات المدروسة. من بين النظريات المعتمدة نظرية دالية الكثافة وهي التي يعتمد عليها في إيجاد الخصائص الفيزيائية والكيميائية للأنظمة بمعرفة البنية الإلكترونية لها، حيث تضمنت هذه النظرية العديد من الطرق الحسابية والتي أثبتت قدرتها على التنبؤ بالخصائص الفيزيائية للمواد، من بين هذه الطرق طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل المدمجة ضمن البرنامج الحسابي Wien2k.

في هذا العمل تمت دراسة خصائص المركب $CdSiP_2$ البنيوية والإلكترونية والضوئية باستخدام طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا (FP-LAPW). حيث تم تقسيم الدراسة إلى ثلاث فصول وهي:

الفصل الأول: بعنوان نظرية دالية الكثافة DFT والذي تطرقنا فيه لمعادلة شرودنجر وتقريباتها بالإضافة إلى نظرية دالية الكثافة بتقريباتها.

الفصل الثاني: بعنوان طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW وأخيرا عرجنا على برنامج Wien2k المستعمل في الدراسة الحالية لإنجاز الحسابات مع ذكر بعض استخداماته.

الفصل الثالث: قدمنا وناقشنا مختلف النتائج المتحصل عليها من خصائص بنيوية وإلكترونية وضوئية وهذا لمعرفة طبيعة المركب المدروس ومجال تطبيقه.

الفصل الأول: نظرية دالية الكثافة DFT

1.I المقدمة

في خضم تفاصيل الكم وألغازه، نجد أنفسنا أمام لغزٍ آخر يلفه الغموض الذي يتمثل في دالة الموجة، المقدمة من قبل العالم النمساوي أروين شرودينغر في عشرينيات القرن الماضي، حيث تشكل الأساس الرياضي للفيزياء الكمومية، ولكن هناك تحديات تكمن في البحث عن حل دقيق لهذه المعادلة، حيث يظهر الحل المضبوط فقط في حالة نظام نووي أو جزيئي يحتوي على غلكترون وحيد، نظرية دالية الكثافة تبرز كحل قوي لهذه التحديات خاصة في مجال فيزياء المواد، حيث يحاول العلماء فهم الأنظمة ذات الأعداد الكبيرة من الغلكترونات، كما يُعد تقديم نظرية هوهنبارغ وكوهن خطوة هامة نحو فهم أعماق هذا العالم الكمومي المعقد.

في هذا الفصل سنخوض في عالم الكم، مستعرضين الأسس التي تستند إليها نظرية دالية الكثافة، سنقف عند نظرية هوهنبارغ وكوهن والتي قمنا بالتعقيب عليها كجانب نظري، وسنلقي نظرة على معادلات كوهن - شام مع طرح مختلف التقريبات المستخدمة، كل ذلك بهدف فهم حركة الإلكترونات وكيفية تحديد قيم الطاقة الكامنة للتبادل والإرتباط.

2.I معادلة شرودينغر للبلورة

تعتبر معادلة شرودينغر هي منطلق كل الدراسات الكمية للنظام الكوانتي للبلورات، يوصف نظام الجسيمات (أيونات + إلكترونات) المتفاعلة بالمعادلة شرودينغر التالية:

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

H يمثل الهاملتونيان

ψ دالة الموجة

E طاقة النظام

الهاملتونيان الكلي للجملة يكون مؤلف من الطاقة الحركية لكل الجسيمات وطاقة التفاعل فيما بينها وعند إقتضاء طاقة التفاعل مع الوسط الخارجي، عند غياب الحقل الخارجي يكتب الهاملتونيان:

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

أين :

$$T_e = \sum_i \frac{P_i^2}{2m} = \sum -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla^2 i)$$

الطاقة الحركية للإلكترونات

$$T_N = \sum_\alpha \frac{P_\alpha^2}{2M_\alpha} = \sum -\frac{\hbar^2}{2M} (\nabla^2 \alpha)$$

الطاقة الحركية للنوية

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

طاقة تفاعل إلكترون - إلكترون

$$V_{eN} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} -\frac{e^2 Z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|}$$

طاقة تفاعل إلكترون - نواة

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

طاقة تفاعل نواة - نواة

المعاملات خاصة بالإلكترونات.

المعاملات خاصة بالنوية.

M, m كتل الإلكترونات والنوية على الترتيب.

$Z_\alpha e$ شحنة النوية.

$|R_\alpha - R_\beta|$ المسافة بين النواتين $\alpha; \beta$.

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

$|r_i - r_j|$ المسافة بين الإلكترونين.

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2}$$

مؤشر لابلاس.

في حالة السكون معادلة شرودينغر تكون مستقلة عن الزمن.

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

دالة الموجة وتتعلق بكل إحداثيات الجسيمات (إلكترونات + نوية)، ψ تمثل القيم الذاتية الموافقة. بحيث

تمثل

معادلة شرودينغر لذرة تحوي متغير، مثلاً عندما في يصبح لدينا مجهول تقريباً، أي أن معادلة شرودينغر بهذه الكيفية مستحيلة الحل، لذلك وضعت عدّة تقريبات لتبسيط هذه المعادلة نذكر منها:

I.3 التقريب الأديابتيكي (الكاظم)

يعتمد هذا التقريب على فصل حركة الإلكترونات عن الأنوية، والذي يأخذ بعين الاعتبار الإختلاف الكبير بين كتلة الإلكترونات وكتل الأنوية، حيث أن كتلة الإلكترون أقل بكثير من كتلة النواة في حين أن سرعة الإلكترونات أكبر بكثير من سرعة النواة [1]، معناه إهمال الطاقة الحركية للنواة بحيث تعتبر ساكنة أمام الإلكترونات ويُؤخذ حد تفاعل الأنوية فيما بينها ثابت أي: $V_{NN} = Cte$ ، $T_{NN} = 0$.

أي يصبح الهاملتونيان الكلي للجملة مؤلف من هاملتونيان إلكتروني وهاملتونيان نووي على الشكل:

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

بحيث:

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

ويسمى H_e بهاملتونيان الإلكترونات.

إذن معادلة شرودينغر للإلكترونات هي:

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

هذه المسألة الأخيرة لا يمكن حلها بالطرق الرياضية المعروفة لذلك نستخدم تقريب آخر يسمى تقريب هارترى - فوك.

I.4 تقريب هارترى - فوك

يعتمد تقريب هارترى [2]، على نموذج الإلكترون المستقل أي أن كل إلكترون يتحرك منفرد في الحقل المتوسط المتولد عن الأنوية وباقي الإلكترونات الأخرى، أي يتغير المشكل لدينا من عدد كبير من الإلكترونات إلى إلكترون وحيد، وبالتالي يكتب الهاملتونيان للجملة بـ:

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

مع أن:

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

$U_i(r_i) = -\sum_K \frac{z_K e^2}{4\pi|r_i - R_K^0|}$ تمثل الطاقة الكامنة للإلكترون i في حقل الأنوية K .
 R_K^0 يمثل موضع الأنوية.

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

ونكتب المعادلة (8.1) بـ:

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

تكتب دالة الموجة الكلية للجملة كجداء دوال الحالة لكل الغلكترونات على الشكل:

$$\Psi(r_1, r_2, \dots) = \prod_{i=1}^N \Psi_i(r_i) \quad (10)$$

ونكتب الطاقة الكلية للجملة كمجموع الطاقات الموافقة لكل حالة إلكترونية:

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

إن معادلة شرودينغر للإلكترونات تصبح:

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

حسنً فوق [3]، تقريب هرتري وذلك بإدخال مبدأ السبين لنظام الإلكترونات بحيث توجد $N!$ احتمال لوضع

N إلكترون على N موضع $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$.

مثلاً أول إمكانية هي:

$$\psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\psi_3(r_3) \dots \dots \dots \psi_N(r_N) \quad (13)$$

وثاني إمكانية هي:

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

عند تطبيق كل التبادلات نحصل على $N!$ حد لنفس النوع.

دالة الموجة هي مجموع كل الحدود مع الأخذ بعين الاعتبار الإشارتين (+) و (-) لتصبح بشكل محدد يُدعى محدد سلتر.

$$\psi(r_1, r_2, \dots \dots \dots r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \dots & \dots & \dots & \psi_N(r_1) \\ \psi_1(r_2) & \dots & \dots & \dots & \psi_N(r_2) \\ \dots & \dots & \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(r_N) & \dots & \dots & \dots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (15)$$

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

ومن بين الصعوبات التي تصادف حساب بنية عصابات الطاقة هو تحديد الكمون داخل البلورة.

5.I نظرية دالية الكثافة DFT

في مختلف طرق حساب بنية عصابات الطاقة يتم التركيز على اختيار شكل كمون دالة الموجة، وذلك لحساب الطاقة الكلية للنظام E ، فيما يلي نستخدم في كتابة كل المؤثرات شكل الكمون ودالة موجة لتحديد الطاقة E عنصر الكثافة الإلكترونية $\rho(r)$ ، والتي تكون كدالة للإحداثيات (x, y, z) .

أي نكتب الطاقة الكلية E لنظام الإلكترونات بالشكل:

$$E = E(\rho) \quad (16)$$

1. 5.I نظرية توماس - فارمي

في 1927 صاغ توماس - فارمي الطاقة الكلية لغاز الإلكترونات اللامتجانسة كدالة لكثافة الإلكترونات المعروفة لغاز متجانس [4،5]، وذلك بإجراء عدّة تقسيمات عنصرية على منطقة بريلوين، حيث أنه عند آخر تقسيم تعتبر الكثافة الإلكترونية ثابتة في كل منطقة من المناطق بريلوين المقسمة.

إن تكتب الطاقة الكلية للنظام E على الشكل:

$$E = \int \varepsilon_i[\rho(r)]dr \quad (17)$$

تعطى كثافة غاز متجانس بـ:

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m_e}{h^2} \right)^{3/2} E_f^{3/2} \quad (18)$$

E_f طاقة فارمي.

الطاقة الحركية لغاز متجانس هي:

$$T = \frac{3}{5} \rho E_f \quad (19)$$

من المعادلتين (18) و(19) نجد:

$$T = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} \rho^{5/3} \quad \text{و} \quad E_f = \frac{\rho^{2/3}}{2m_e} \left(3\pi^2 \right)^{2/3} \quad (20)$$

الطاقة الحركية لتوماس - فارمي هي:

$$T_{TF} = \int T dr \Rightarrow T_{TF} = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2) \int \rho^{5/3} dr \quad (21)$$

نظرية توماس - فارمي هي تقريب موضعي لكثافة الإلكترونات لا يأخذ بعين الاعتبار ارتباط الإلكترونات، إذن الطاقة الكلية لنظام الإلكترونات في تقريب توماس - فارمي تأخذ الشكل التالي:

$$E_{TF} = \frac{3}{5} \frac{h^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3} dr + \int V(r)\rho(r)dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' \quad (22)$$

كما أجريت بعض التحسينات لهذه النظرية:

أولاً: فعل التبادل المقترح من طرف ديراك:

$$E_{TFD} = E_{TF} - C_x \int \rho^{4/3} dr \quad (23)$$

ثانياً: فعل الارتباط المقترح من طرف فيغنز:

$$E_c[\rho] = -\frac{0,056 \rho^{4/3}}{0,079 + \rho^{1/3}} \quad (24)$$

نعود لنذكر أن تقريب توماس - فارمي هو تقريب موضعي لكثافة الإلكترونات.

2.5.I نظرية هونبارغ - كوهن

أخذ هونبارغ - كوهن [6]، الطاقة الكلية لنظام الإلكترونات المتفاعلة في كمون خارجي (كمون الأنوية) هو دالية وحيدة لكثافة الإلكترونات $\rho(r)$ أي:

$$E = E(\rho) \quad (25)$$

حيث قاما ببرهان أن الكثافة التي تُعطي الحد الأدنى هي كثافة الحالة الأساسية للجسيمات بالضبط، وكل خصائص الحالة الأساسية هي دالية لكثافة الإلكترونات كالتالي:

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

بحيث يُعبر عن دالية الطاقة بـ:

$$E(\rho) = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (27)$$

بحيث:

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

أين T, U كمون تفاعل والطاقة الحركية للإلكترونات على الترتيب.

بإستخدام تقريب هرتري نجد:

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

$$= F_{H,K}(\rho) + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr$$

حيث $G(\rho)$ تمثل الطاقة الحركية للإلكترونات زائد الفرق بين طاقة التفاعل الحقيقية وطاقة تفاعل هرتري، كما أثبت هوهنبارغ - كهون أن كثافة الحالة الأساسية هي كثافة الحد الأدنى F_{HK}

3.5.I معادلة كوهن - شام

في 1965 كتب كوهن - شام [7] كثافة الإلكترونات كمجموع كثافة الجسيمات مع استخدام مبدأ التغيرات للحصول على طاقة الحالة الأساسية، بحيث تعطى كثافة احتمال تواجد الشحنة بـ:

$$\rho(r) = \sum \Psi_i^*(r)\Psi_i(r) \quad (30)$$

دالية الطاقة الكلية للإلكترونات $E_e(\rho)$ و $E_{H.F}(\rho)$ طاقة هرتري - فوك تعطى بـ:

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

$$E_{H.F} = T_0 + (V_H + V_x) \quad (32)$$

حيث T الطاقة الحركية للجسيمات في حالة التفاعل.

V كمون التفاعل إلكترون - إلكترون.

V_H كمون هرتري.

T_0 الطاقة الحركية للإلكترونات الحرة.

V_x كمون تبادل الإلكترونات والذي يُعرف بـ: $V_x = V - V_H$.

V_c كمون إرتباط الإلكترونات والذي يُعرف بـ: $V_c = T - T_0$.

إذن الدالية $F_{H.K}$ هي:

$$\begin{aligned} F_{H.K} &= T + V + T_0 - T_0 \\ &= T_0 + V_H + (V_x + V_c) \end{aligned} \quad (33)$$

$V_{xc} = V_x + V_c$ هو كمون تبادل - ارتباط.

أي دالية الطاقة الكلية هي:

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

معادلة كوهن - شام هي:

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

4.5.I حلول معادلة كوهن - شام

تركز مختلف طرق حساب بنية عصابات الطاقة مبدئياً على DFT وترتب حسب استخدامها للكثافة، الكمون ومدارات كوهن - شام [8]، طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطياً FP-LAPW تعتمد على مدارات كوهن - شام، وبالتالي دالة الموجة الأساسية هي:

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

بحيث أن $C_{i\alpha}$ هي معاملات النشر لدالة الموجة.

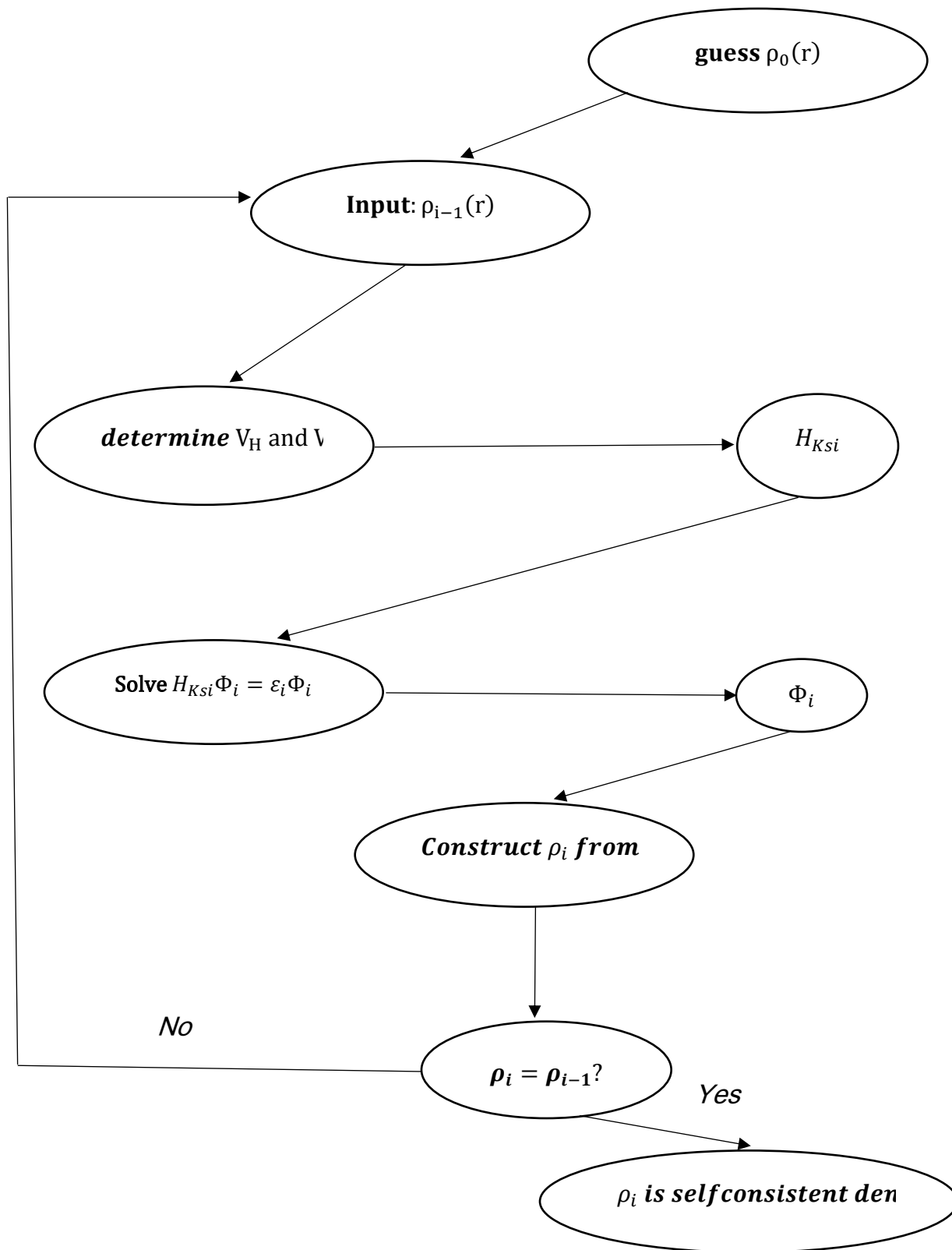
عملياً لحساب المعاملات $C_{i\alpha}$ يجب حل المعادلات الأساسية بطريقة الدورات التكرارية الممثلة في الشكل (1.I) بحيث تؤخذ طاقة النظام أصغريه.

حلول معادلة كوهن - شام هي:

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

H هميلتونيان كوهن - شام.

O مصفوفة التغطية.



الشكل (1.1) : مخطط لنظرية دالية الكثافة DFT

5.5.I تقريب كثافة الموضع LDA

تقريب كثافة الموضع هو تقريب لنظام الإلكترونات اللامتجانس باعتباره موضعياً متجانس [25]، بحيث تُعطى طاقة تبادل - ارتباط في هذا التقريب بـ:

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

وباستخدام مبدأ سبين تكتب طاقة تبادل - ارتباط بـ:

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

مع العلم أن طاقة تبادل - ارتباط تُقسم إلى قسمين:

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

طاقة تبادل هي: $\varepsilon_x = \frac{-0,4582}{r_s}$ وذلك باستخدام الوحدات الذرية و $\rho = \left(4\pi \frac{r_s^3}{3}\right)^{-1}$

طاقة ارتباط هي: $\varepsilon_c = \frac{-0,44}{r_s+7,8}$

ولحساب كثافة الإلكترونات يتم الجمع على كل المدارات المشغولة أي:

$$\rho(r) = \sum \Psi_i^*(r) \Psi_i(r) \quad (41)$$

6.5.I تقريب التدرج المعمّم GGA

تصحّيات LDA المستخدم حالياً أخذت بعين الاعتبار تغير كثافة الإلكترونات $\rho(r)$ عبر تدرج $\nabla\rho(r)$ [10،9]، أي أن النتيجة المحصل عليها في تقريب كثافة الموضع L(S)DA نُعيد ترجمتها كسلسلة لمنشور تايلور في تقريب التدرج المعمّم L(S)DA.

إذن: طاقة تبادل - ارتباط في تقريب التدرج المعمّم تأخذ الشكل التالي:

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

$\nabla\rho(r)$ يعبر عن تدرج الكثافة الإلكترونية.

7.5.I تقريب $LSDA + U$

في كثير من الأنظمة التي تحوي المعادن الانتقالية أو العناصر الأرضية النادرة المعدنية، أثبت عدم نجاح تقريب LSDA في وصف الخصائص الإلكترونية، تقريب LSDA + U نجح في وصف ومعالجة الأنظمة الإلكترونية في حالة الترتيبات الخطية الطويلة.

كما تم وبنجاح معالجة وتحديد بعض الخصائص مثل المانع الطاقى، العزم المغناطيسي ومعامل التبادل بين الذرات [27].

هذه التقريبات تركز بالعمل على نظامين منفصلين:

النظام الأول يركز على مساهمة السويان الطاقيان F, d والتفاعل الكولومبي بين المدارات $d-d$ الموصوفة في نموذج هيربارد [11]، والمعرفة بالحد: $\frac{1}{2}U \sum_{i \neq j} n_i n_j$ ، النظام الثاني يركز على مساهمة الالكترونات المستقلة للسويان الطاقيان p, s والموصوفة في نموذج المدارات المستقلة كموون الإلكترون المنفرد. وتُعطى دالية الطاقة الكلية بـ:

$$E^{LSDA+U} = E^{LDA} - UN(N-1)/2 + \frac{1}{2}U \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad (43)$$

الحد الأول يصف إلكترونات السويان p, s والمحصلة عنها في LDA، **الحد الثاني** يصف التصحيحات في التفاعل الكولومبي للمدارات $d-d$ والمعلنة في نموذج هيربارد، هو التفاعل بين النظامين.

n_i إلكترونات السوي الطاقى d .

U يمثل طاقة الفصل بين المدارات السفلية والعلوية لـ هيربارد.

8.5.I تقريب $GGA + U$

تقريبات $DFT + U$ موضوعة أساساً لمعالجة الأنظمة التي تحوي المعادن الانتقالية أو العناصر الأرضية النادرة [26]، أي بمعنى الأنظمة المحتواة للتفاعل الكولمبي بين المدارات d و f وذلك بإضافة حد هيبارد وتعطى الطاقة بـ:

$$E^{GGA+U} = E^{GGA} + \left(\frac{\bar{U}}{2} - \frac{\bar{J}}{2} \right) \sum_{\sigma} \left[\left(\sum_m n_{m,m}^{\sigma} \right) - \left(\sum_{m,m'} n_{m,m'}^{\sigma}, n_{m',m}^{\sigma} \right) \right] \quad (44)$$

\bar{U} و \bar{J} هما مقلوب العناصر المصفوفية لتفاعل الكولومبي.

n المصفوفة الخاصة بالمدارات المشغولة للسوي الطاقى $3d$.

m أو m' تأخذ القيم $2, 1, 0, -1, -2$ تشير لمختلف المدارات d .

$\sigma = 1$ و $\sigma = -1$ تشير إلى حالات السبين.

الفصل الثاني:
طريقة الأمواج المستوية
المتزايدة خطيا والكمون الكامل

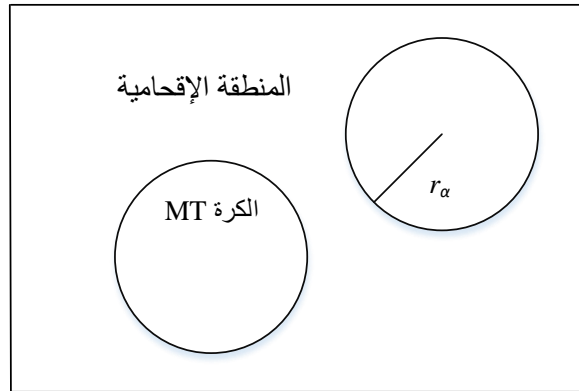
1.II. مقدمة

في الفصل الأول تطرقنا إلى عدة تقريبات لتبسيط معادلة شرودينجر وإيجاد حلول لمشاكل طاقة التبادل للإلكترونات مع بعضها ومع النواة انطلاقا من تقريب بورن-أوبنهايمر إلى غاية نظرية الكثافة. سنحاول في هذا الفصل شرح معنى الأمواج المستوية المتزايدة APW وسبب دمجها مع الكمون الكلي بالإضافة إلى مبدأ عمل هذه الطريقة وذكر البرنامج الحسابي المستعمل وخصائصه.

2.II. طريقة APW

في 1937م نشر سلتر [19] طريقة الموجة المستوية المتزايدة APW، بعد ذلك عرض اندرسون [11] طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW، وهذه الطريقة هي أساسا تحسين لطريقة APW.

ولكتابة دالة الموجة الإلكترونية الخاصة بكمون M.T أو ما يسمى كمون (خلية النحل)، والذي يقسم الفضاء المحيط بالذرات إلى منطقتين الشكل (II.01)



شكل (1.II): شكل كمون M.T.

الفصل الثاني: طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل

المنطقة الأولى داخل الكرة M.T تشمل كل من الأنوية والإلكترونات شديدة الارتباط بها.

المنطقة الثانية المنطقة الإقحامية تحيط بالكرات، وتشمل الإلكترونات ضعيفة الارتباط بالأنوية.

حيث r_α يمثل نصف قطر الكرة M.T .

والذي يعطى بالعلاقة :

$$\phi = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > r_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r) Y_{lm}(r) & r < r_\alpha \end{cases} \quad (1)$$

أين:

Ω حجم الخلية الموحدة.

Y_{lm} الدالة الهرمونية (التوافقية) الكروية.

C_g معاملات النشر.

وحلول معادلة شرودينغر تكون:

-أولا: حلول شعاعية داخل الكرة M.T .

ثانيا: موجة مستوية في المنطقة الإقحامية.

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

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

الفصل الثاني: طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل

$V(r)$ يمثل الجزء الخاص بالكمون الكروي و E_l تمثل الطاقة الخطية، في حين أن الدالة الشعاعية المعرفة في العلاقة (2.II) تكون معامدة لكل حالات الذاتية القلبية، تنتهي شروط التعامد عند حدود كرة M.T من أجل الدوال الشعاعية U_1 و U_2 الموافقة للقيم الذاتية E_1 و E_2 تصبح معادلة شرودينغر كالتالي:

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2 rU_1}{d^2 r} - U_1 \frac{d^2 U_2}{d^2 r} \quad (3)$$

ولضمان استمرارية الدالة $\phi(r)$ على سطح الكرة M.T تنشر المعاملات A_{lm} بدلالة المعاملات C_G الخاصة بالأمواج المستوية في المنطقة الإقحامية، المعاملات الطاقوية E_l تسمى معاملات التغير في الطريقة APW بعد الحسابات الجبرية نحصل على:

$$(3.II) A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{1/2}U_l(R_l)} \sum_G C_G j_l(|K+g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K+G)$$

الدوال الذاتية المعرفة ب: G تصبح متوافقة مع الدوال الشعاعية في كرة M.T وبالتالي نتحصل على دالة أساسية APW_s .

الدوال APW_s هي حلول معادلة شرودينغر داخل كرة M.T الموافقة للطاقة E_l ، أي نتحصل على عصابة الطاقة الموافقة للمعامل G .

في الطريقة APW ظهرت مجموعة من الصعوبات خاصة في الدوال $U_l(r_\alpha)$ وذلك لأن في حالة نقصان المعاملات A_{lm} قيم $U_\alpha(r_\alpha)$ تكون معدومة على سطح كرة M.T وبالتالي الدوال الشعاعية تكون منفصلة عن دوال الموجة المستوية في المنطقة البينية، ولحل هذا المشكل أدخل كولينغ [36] وأندرسون [11] مجموعة من التغيرات على طريقة الأمواج المستوية المتزايدة APW تركز أساسا على تمثيل الدالة الشعاعية $\phi(r)$ خارج كرة M.T بترتيبات خطية $U_l(r)$ مع إمتلاكها مشتقات بالنسبة للطاقة $U_l(r)$ ، سميت بطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا FP-LAPW.

3.II. مبدأ طريقة FP-LAPW

في طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا FP-LAPW الدالة الأساسية داخل كرة M.T تكون على شكل ترتيبات خطية للدالة الشعاعية $U_l(r)Y_{lm}(r)$ وتمتاز باشتقاق $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ بالنسبة للطاقة، الدالة U_l تعرف مثل دالة الطريقة APW (2.II)، والدالة $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ تخضع للشرط التالي:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = r U_l(r) \quad (4)$$

في الحالة اللانسبية الدوال U_l و \dot{U}_l مضمونة الاستمرارية على سطح كرة M.T أي استمرارية هذه الدوال مع الموجة المستوية في المنطقة البينية (خارج كرة M.T)، إذن دالة الموجة المتزايدة ($LAPW_s$) تصبح دالة أساسية للطريقة FP-LAPW:

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{1/2}} \sum_G C_G e^{i(G+k)r} & r > r_\alpha \\ \sum_{lm} \{ A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \} Y_{lm} & r < r_\alpha \end{cases} \quad (5)$$

حيث المعاملات B_{lm} الموافقة للدالة \dot{U}_l لها نفس طبيعة المعاملات A_{lm} .

الدوال $LAPW_s$ تكون الموجة المستوية الوحيدة في المنطقة الإقحامية مثل حالة الطريقة APW، داخل كرة M.T الدوال $LAPW_s$ أفضل من الدوال APW_s، باختلاف E_l قليلا عن عصابة الطاقة E الترتيبات الخطية تنتج أحسن دالة شعاعية APW_s والدالة U_l يمكن أن تنشر على الدالة المشتقة والطاقة E_l بالشكل:

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + O((E - E_l)^2) \quad (6)$$

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

طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا FP-LAPW تضمن استمرار دالة الموجة على سطح كرة M.T.

4.II. دور الطاقات الخطية E_l

الدوال U_l و \dot{U}_l متعامدان مع الحالات القلبية بدقة متناهية على سطح كرة M.T، لكن هذه الشروط ليست كافية عندما تكون الحالات القلبية موافقة لنفس القيمة، ومن جهة أخرى نأخذ خطر الخلط بين الحالات نصف القلبية مع حالة التكافؤ، فهو غير معالج في الطريقة APW، إذن الدوال الغير معامدة لأي حالة من

الفصل الثاني: طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل

الحالات القلبية في طريقة FP-LAPW يلزم إختيار دقيق للطاقة E_l ، في هذه الحالة من غير الممكن إجراء الحسابات دون تغيير E_l ، أحسن حل يكون باستخدام النشر على مدارات الموضع فقط ويختار أكبر نصف قطر ممكن لكرة M.T مع العلم أن هذه لخاصية غير واردة في كل البرامج.

مع أنه يجب ملاحظة أن مختلف الطاقات الخطية E_l يجب أن تعرف على أنها مستقلة عن بعضها البعض. لإجراء حساب دقيق جدا للبنية الإلكترونية، E_l يمكن أن تختار عصابة الطاقة الموافقة لنفس العصابة/.

5.II. بنية الدوال الشعاعية

الدوال الأساسية لطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا FP-LAPW تكون موجة مستوية في المنطقة الإقحامية، والتي تنتشر على شكل دالة شعاعية داخل كرة M.T، تحت شرط أن الدوال الأساسية لها اشتقاق يكون مستمر على سطح كرة M.T فبنية الدوال الأساسية للطريقة FP-LAPW تصيح تحدد ب:

أولاً: دوال شعاعية $U_l(r)$ لها مشتقة بالنسبة للطاقة $U(r)$.

ثانياً: المعاملات a_m و b_m تحقق الشروط الحدودية.

الشروط الحدودية تسمح بتحديد العزم الزاوي القطع L_{max} ، الممثل للكرات في حدود معاملات الأمواج المستوية، G_{max} يمثل أكبر طول موجة في الكرة M.T من أجل نصف قطر الكرة r_α ، من الملائم نختار حدود القطع المغلق $cutOff$ ب $r_\alpha G_{max} = L_{max}$ ، تقنيا التقارب مضمون في طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا FP-LAPW إذا كان $r_\alpha G_{max}$ يتغير بين 7 و 9.

6.II. الدوال الشعاعية اللانسية

في الحالة اللانسية الدوال الشعاعية $U_l(r)$ تكون حلول معادلة شرودينغر التالية للكمون الكروي والطاقة الخطية E_l .

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} rU_l(r) = 0 \quad (7)$$

حيث $V(r)$ هو جزء الكمون الكروي لكرة M.T في $L=0$. الشروط الحدودية $rU_l(0)=0$ حالياً مطبقة، الإشتقاق بالنسبة للطاقة E_l هو:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_l(r) = rU_l(r) \quad (8)$$

الحلول الشعاعية تصبح مقننة في كرة M.T:

$$(9.II) \int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^2(r) dr = 1$$

حيث أن U_l هو حل متجانس للمعادلة لا متجانسة (8.II) على شكل:

$$h_l \dot{U}_l - E \dot{U}_l = U_l \quad (10)$$

باستخدام شروط التقنين (9.II) يتضح أن الدالة U_l ومشتقاتها تكونا متعامدتان.

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l(r) \dot{U}_l(r) dr = 0 \quad (11)$$

الدالة \dot{U}_l تكون مقننة.

$$N_l \equiv \int_0^{R_\alpha} r^2 \dot{U}_l^2(r) dr \quad (12)$$

شروط التقنين في طريقة FP-LAPW يمكن تعويضها بالمعادلة التالية:

$$R_\alpha^2 (U'_\alpha(R_\alpha) \dot{U}_\alpha(R_\alpha) - U_l(R_\alpha) \dot{U}'_\alpha(R_\alpha)) = 1 \quad (13)$$

مع أن:

$$U'_\alpha(E, r) \equiv \frac{\partial U_l(E, r)}{\partial r} \quad \text{و} \quad \dot{U}_l(R, r) \equiv \frac{\partial U_l(E, r)}{\partial E}$$

يمكن حل المعادلة عددياً، الدوال U_l و \dot{U}_l من شروط التقنين يمكن أن ننشر U_l على الشكل:

$$U_l(E + \delta) = U_l(E) + \delta \dot{U}_l(E) + \dots \quad (14)$$

الفصل الثاني: طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً والكمون الكامل

مع هذا الاختيار، تقنين $U_l(r)$ أي $\| \dot{U}(r) \|$ ، يشير لرتبة عرض الطاقة E_l ، الخطأ على الطاقة الخطية يكون مقبول حسب أندرسون [11] عندما:

$$\| \dot{U}(r) \| |E_l - E| \leq 1$$

إذا كان هذا الاختيار غير ممكن، نلجأ إلى:

- يقسم المجال الطاقى إلى نوافذ طاقة ويعالج كل نافذة طاقية مفصولة، مع أخذ طاقة كل حالة.
- نستخدم النشر على مواضع المدارات.

II. 7. الدوال الشعاعية النسبية

عندما تقترب سرعة الإلكترون من سرعة الضوء تُصحح الدالة الشعاعية اللانسبية إلى دالة شعاعية نسبية، بحيث أن التأثيرات النسبية تدخل في الحساب داخل كرة M.T و تهمل في المنطقة الإقحامية، التغيرات النسبية تعتمد أساساً بتعويض (8.II) و (9.II) في معادلة ديراك المكافئة [13] تقنياً تعرض عدة علماء [13]- [16] لحل معادلة ديراك مع أخذ الكمون كروي و إهمال في البداية تأثير فعل سبين- مدار و إدراجه فيما بعد. هاميلتونيان ديراك يعطى بـ:

$$H_D = C\alpha p + (\beta - 1)mc^2 + V(r) \quad (15)$$

α, β تأخذ الشكل المصفوفي التالي:

$$\alpha = \begin{bmatrix} 0 & \sigma \\ \sigma & 0 \end{bmatrix} ; \quad \beta = \begin{bmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{bmatrix} \quad (16)$$

ψ الشعاع الذاتي لهاملتونيان ديراك H_D ويكتب:

$$\psi \begin{bmatrix} \phi \\ \chi \end{bmatrix} \quad (17)$$

حيث ϕ : تدعى المركبة الكبيرة للدالة الموجة و χ المركبة الصغيرة.

إذن معادلة شرودينغر تصبح:

$$c(\sigma p)\chi = (\varepsilon - V)\phi \quad (18)$$

$$c(\sigma p)\phi = (\varepsilon - V + 2mc^2)\chi \quad (19)$$

من المعادلتين (18) و (19) ينتج:

$$\frac{1}{2m}(\sigma p)\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)^{-1}(\sigma p)\phi + V\phi = \varepsilon\phi \quad (20)$$

باستخدام التقريب:

$$\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)^{-1} \approx 1 - \frac{\varepsilon - V}{2mc^2} \quad (21)$$

ومع العلاقة:

$$pV = Vp - i\hbar\nabla V \quad (22)$$

ينتج:

$$(\sigma\nabla V)(\sigma p) = (\sigma\nabla p) + i\sigma[\nabla, p] \quad (23)$$

نعود لنحصل على معادلة تفاضلية تحقق الدالة ϕ :

$$\left[\left(1 + \frac{\varepsilon - V}{2mc^2}\right)\frac{p^2}{2m} - V\right]\phi - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}(\nabla V\nabla\phi) + \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}(\sigma[\nabla V, p]\phi) = \varepsilon\phi \quad (24)$$

في حالة الكمون يقبل تناظر كروي:

$$\left[\frac{p^2}{2m} + V - \frac{p^4}{8m^3c^2} - \frac{\hbar^2}{4m^2c^2}\frac{dV}{dr}\frac{\partial}{\partial r} + \frac{1}{2m^2c^2}\frac{1}{r}\frac{dV}{dr}(\vec{L} \cdot \vec{S})\right]\phi = \varepsilon\phi \quad (25)$$

الفصل الثاني: طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل

لما يكون الحد الأخير دالة ذاتية للعزم السبين حلول معادلة ديراك داخل الكرة M.T هي:

$$\psi_{kv} = \begin{bmatrix} g_k \chi_{kv} \\ -i f_k \sigma_r \chi_{kv} \end{bmatrix} \quad (26)$$

في حين أن الدوال f_k و g_k تحقق المعادلة الشعاعية الآتية:

$$\frac{df_k}{dr} \equiv f'_k = \frac{1}{c} (V - E) g_k + \left(\frac{k-1}{r} \right) f_k \quad (27)$$

$$\frac{df_k}{dr} \equiv g'_k = -\frac{(k-1)}{r} g_k + 2mcf_k \quad (28)$$

8.II. تحديد الكمونات

الكمون المستخدم في معادلة K.S يشتمل على حد تبادل-ارتباط وحد الكمون الكولبي $V_c(r)$ ، حد الكمون الكولبي هو مجموع كمون هرتزي $[V_H(r)]$ ، وكمون النواة $V_c(r)$ الذي يحسب من كثافة بواسن من كثافة الشحنة (إلكترونات وأنوية):

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad (29)$$

تكامل هذه المعادلة يكون فقط ممكن في فضاء الشبكة المعكوسة، طريقة الحل تسمى شبه-الشحنة [18,17] وتتركز على ملاحظتين:

أولاً: كثافة الشحنة مستمرة وتتغير ببطئ في المنطقة الإقحامية وسريعة جدا داخل الكرة.

ثانياً: الكمون الكولمبي في المنطقة الإقحامية متعلق مرة بالشحنة الإقحامية ومتعددة الشحنة داخل الكرة. في المنطقة الإقحامية كثافة الشحنة تنشر كسلسلة فورييه:

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G) e^{iGr} \quad (30)$$

دوال الموجة $e^{iG.r}$ تحسب إنطلاقاً من معادلة باسل J_e .

$$\int_0^R r^{l+2} J_l(G.r) d\vec{r} = \begin{cases} R^{l+3} \frac{J_l(G.r)}{Gr} & G = 0 \\ \frac{R^3}{3} \sigma_{l,0} & G \neq 0 \end{cases} \quad (32)$$

$$e^{i\vec{G}\cdot\vec{r}} = 4\pi e^{iGr} \sum_{lm} i^l J^l(|G||r - r_\alpha|) Y_{lm}^*(G) Y_{lm}(r - r_\alpha) \quad (33)$$

حيث:

r الإحداثيات الكروية

r_α نصف قطر كرة α

الكمون الكولومبي يصبح على الشكل:

$$V_c(\vec{G}) = \frac{4\pi\rho(\vec{G})}{G^2} \quad (34)$$

فنحصل على (34.II) نكامل المعادلة:

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{pw}(r) Y_{lm}(r) = \sum_V V_V^{pw}(r) K_V(r) \quad (35)$$

أين V_{pw} يمثل كمون المنطقة الإقحامية.

لما

$$K_V(r) = \sum_m C_{lm} Y_{lm}(r) \quad (36)$$

نقوم بحساب الكمون داخل كرة M.T باستخدام معادلة غرين.

$$\begin{aligned}
 V_V(r) = & V_{lm}^{PW}(r) \left[\frac{r}{R} \right] \\
 & + \frac{4\pi}{2l+1} \left\{ \frac{1}{r^{l+1}} \int_0^x dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right. \\
 & \left. + r^l \int_x^R dr' r'^{l-1} \rho_v(r') \frac{r^l}{R^{2l+1}} \int_0^{R_x} dr' r'^{l+2} \rho_v(r') \right\}
 \end{aligned}
 \tag{37}$$

أين $\rho_v(r)$: يمثل الجزء الشعاعي لكثافة الشحنة.

9.II. برنامج WIEN2K

هو برنامج مؤسس من طرف بيتر بلاها وكارلهاينز شفارتز سنة 1999م من معهد كيمياء المواد في جامعة فيينا للتكنولوجيا، ومع ذلك الوقت تطور تطورا سريعا وأضيفت له تحسينات عديدة. يسمح هذا البرنامج بالقيام بالعمليات الحسابية التي تخص البنية الإلكترونية للمادة باستخدام نظرية دالية الكثافة. يعمل هذا البرنامج تحت نظام LUNIX الذي يتكون من مجموعة برامج مستقلة لإجراء الحسابات التي تخص البنية الإلكترونية وبعض الخصائص الأخرى للمادة الصلبة [24].

1.9.II. مميزات WIEN2K

✓ تبدأ عملية هذا البرنامج بإدخال معاملات البنية البلورية ومواقع الذرات في البلورة، بالإضافة إلى تحديد نوع الذرات. بعد ذلك يتم تعيين الإختيارات المتعلقة بطريقة الحساب، مثل طريقة شبه الكمون ودقة الحساب. يتم تشغيل دورة الحساب SCF ومن ثم يتم البدء في حساب الخصائص البنيوية والإلكترونية للمادة.

✓ يمكنه إضافة برامج مرفقة كبرنامج XCeyDen الذي يسمح بمشاهدة بنية المادة بشكل ثلاثي الأبعاد وكذلك الكثافة الإلكترونية وغيرها.

الفصل الثاني: طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل

✓ يقوم البرنامج برسم مختلف المنحنيات بشكل تلقائي مع وضع البيانات اللازمة لذلك، وكذلك استنتاج بعض المعاملات الفيزيائية تلقائيا وذلك بفضل قاعدة بياناته التي تحوي معلومات حول عناصر الجدول الدوري.

✓ برنامج WIEN2K يساهم في حساب مجموعة من خصائص المواد منها:

- عصابات الطاقة، كثافة الحالة ومساحات فيرمي.
- كثافة الإلكترون، كثافة السبين ومعامل البنية الأشعة السينية.
- الطاقة الكلية، القوى الذرية، هندسيات التوازن والخصائص البنيوية.
- تدرج الحقل الكهربائي والخصائص الكهربائية.
- طيف إصدار وامتصاص الأشعة السينية.

2.8.II. خوارزمية WIEN2K

لإجراء عمليات حسابية للبنية الإلكترونية تتبع تسلسل البرامج الفرعية المرتبطة ببعضها البعض والممثلة في الشكل (2.II).

1. تحضير ملف البنية أو التهيئة Structure generator:

من الضروري انشاء بيانات البدء في الملف الرئيسي (case struc) الذي يحتوي على جميع المعلومات الخاصة بالبنية البلورية للمادة المراد دراستها من هذه المعلومات الزمرة الفضائية (space group)، معاملات البنية البلورية (ثوابت الشبكة البلورية ومواقع الذرات وغيرها) ونصف قطر كرة ميفنتين R_{MT} لكل ذرة.

2. برنامج الإعداد (Initianilizatio):

يقوم هذا البرنامج بتحضير كل المعطيات والمقادير المطلوبة لحل معادلات كوهن وشام بطريقة التماسك الذاتي SCF، ويتم هذا عن طريق استخدام سلسلة من البرامج الفرعية المساعدة التالية:

▪ برنامج حساب البعد NN:

يعطي هذا البرنامج المسافات بين الذرات انطلاقا من مسافة الجوار الأقرب الأول (يجب أن تكون مسافة الجوار الأقرب بين ذرتين أكبر من مجموع أنصاف قطريهما).

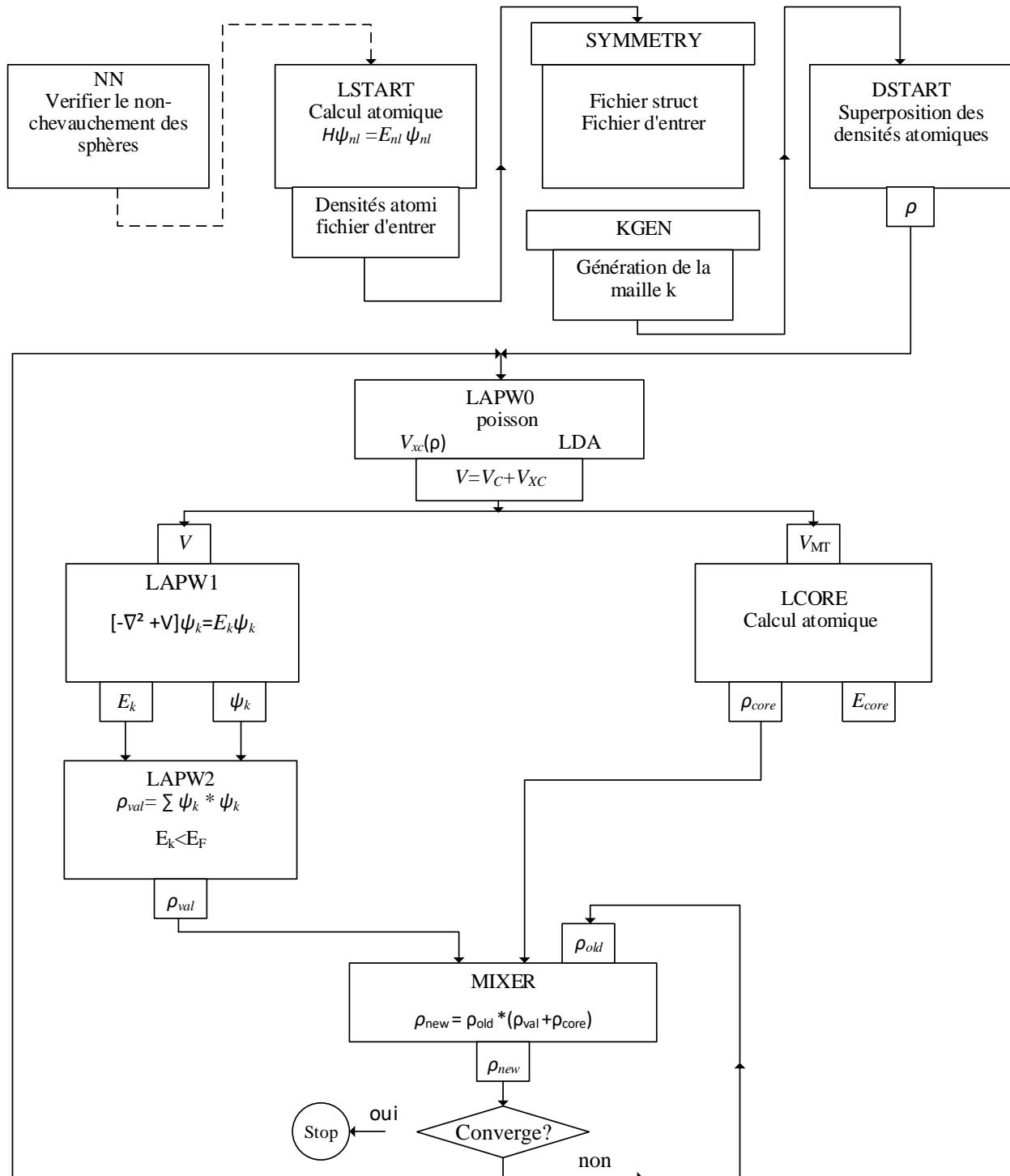
الفصل الثاني: طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً والكمون الكامل

- برنامج المجموعة الفضائية (SGROUP):
يحدد هذا البرنامج الزمرة الفضائية للبنية المعطاة في ملف (case.struct).
- برنامج التناظر (SYMMETRY):
يسمح هذا البرنامج بحساب عمليات التناظر لفضاء المجموعة (الدوران، الإنعكاس... الخ) وذلك من خلال معلومات ملف البنية من أجل تقليص مدة الحساب اعتماداً على بنية التناظر.
- برنامج LSTART:
يولد الكثافة الذرية ويحدد كيفية معالجة المدارات الذرية المختلفة في حساب شرائط الطاقة أي حساب بنية العصابات في حالة القلب والتكافؤ.
- برنامج KGEN:
يقوم بتوليد الشبكة K في منطقة بريلوان الأولى.
- برنامج DSTART:
يولد الكثافة الأولية لبداية دورات الحساب الذاتي SCF عن طريق تراكل الكثافة الذرية المتولدة من LSTART.

3. حساب مجال الإتساق الذاتي SCF في برنامج WIEN2K:

تحسب الطاقة والكثافة الإلكترونية للحالة الأساسية وفقاً لمعايير التقارب باتباع الخطوات التالية:

- LAPW0: يولد الكمونات انطلاقاً من الكثافة الإلكترونية.
- LAPW1: حساب عصب أو شرائط التكافؤ، القيم الذاتية والأشعة الذاتية.
- LAPW2: حساب كثافة التكافؤ من الأشعة الذاتية.
- LCORE: حساب الحالات والكثافة القلبية.
- MIXER: مزج الكثافة الداخلية والخارجية



الشكل (2.II): بنية برنامج Wien2k

الفصل الثالث: النتائج والمناقشة

1.III مقدمة

سنقوم في هذا الفصل بدراسة الخصائص البنيوية الإلكترونية والضوئية للمركب $CdSiP_2$ وذلك باستخدام البرنامج الحسابي wien2k الذي يعتمد على طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً بالكمون الكامل FP-LAPW، يعتمد على نظرية دالية الكثافة DFT وذلك باستخدام التقريب LDA. إذ أن معرفة الخصائص البنيوية في فيزياء المواد لا بد منه وخاصة إذا كان الأمر يتعلق بالحاكاة، لأنه يعطينا معلومات عن البنية المجهرية للمادة ولأجل دراسة الخصائص الفيزيائية للمادة لا بد من المرور بالخصائص البنيوية.

2.III ثوابت الحساب

لحساب الخصائص الفيزيائية ومن أجل الحصول على الدقة المرجوة والتي تتأثر بالوقت والتقريب المستعمل فلا بد من أخذ الشروط التالية:

❖ نصف قطر كرة (Muffin-Tin): إختبار نصف القطر R_{MT} والذي يبني على أساسين:

- ضمان شمولية كل الإلكترونات القلبية في كرة (Muffin-Tin).
- تجنب التداخل بين الكرات (Muffin-tin).

❖ معامل القطع $K_{max} * R_{MT}$

- R_{MT} : هو أصغر قيمة لقطر كرة MT.
- K_{max} : المعيار الأكبر لشعاع الموجة المستعمل من أجل نشر على شكل موجة مستوية للدوال الذاتية .
- G_{max} : المعيار الأكبر لشعاع الموجة المستعمل من أجل النشر على شكل موجة مستوية
- K_{point} : النقاط المعتبرة في منطقة بريليون.
- L_{max} : العزم الزاوي.

حيث تم تحديد قيم ثوابت الحساب كالتالي:

- $K_{point}=750$
- $R_{MT}(Cd)=2.25$
- $R_{MT}(P)=1.80$
- $R_{MT}(Si)=1.75$

التوزيع الإلكتروني لعناصر المركب $CdSiP_2$:

- Cd: $[Kr] 4d^{10} 5s^2$
- Si: $[Ni] 3s^2 3p^2$
- P: $[Ne] 3s^2 3p^3$

3.III. الخصائص البنيوية

يتبلور المركب $CdSiP_2$ وفق بنية متوازي المستطيلات كما هو موضح في الشكل (1.III). إن حساب الخصائص البنيوية مهم جدا لدراسة أي مادة حيث يعتبر الخطوة الأولى والأساسية التي يجب اتخاذها في أي حساب نظري، لأنها تسمح لنا باستخدام النتائج المتحصل عليها في تحديد الخصائص الأخرى، حيث يتم تحديد حجم الخلية عند التوازن الموافق للحد الأدنى من الطاقة E وكذا معامل الإنضغاطية B ومشتقته الأولى B' وقد تم حساب طاقات الحالة الأساسية كدالة لثابت الشبكة البلورية $a(\text{Å})$ للمركب $CdSiP_2$.

حيث نستخدم معادلة الحالة لـ Murnaghan والتي تعطى كالتالي:

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0}{B'} \left[\left(\frac{V}{V_0} \right)^{-B'} \frac{1}{B'-1} + 1 \right] - \frac{B_0 V_0}{B'-1} \quad (1)$$

حيث:

$E(V)$: الطاقة الإجمالية كدالة للحجم V .

E_0 : الطاقة الكلية في حالة توازن.

V_0 : حجم توازن الشبكة الأولية.

B : معامل الإنضغاط والمعروف بالعلاقة:

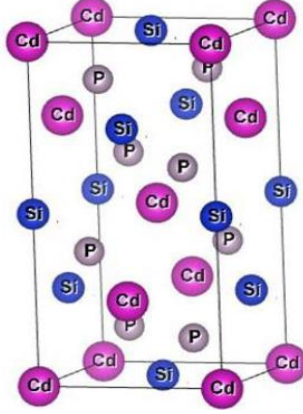
$$B = V_0 \left(\frac{\delta^2 E}{\delta V^2} \right) \quad (2)$$

B' : مشتق وحدة الإنضغاط ونحصل عليه كالتالي:

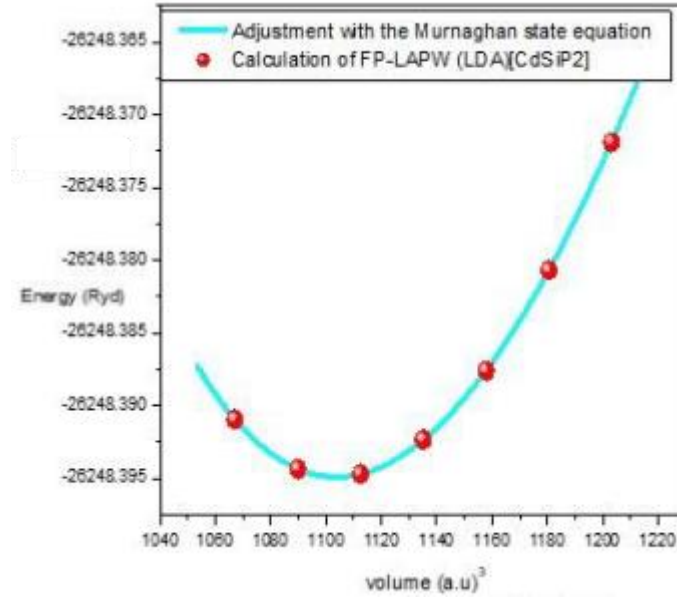
الفصل الثالث: النتائج والمناقشة

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

تم تمثيل منحني الطاقة بدلالة الحجم وفق معادلة Murnaghan كما يبينه الشكل (2.III).



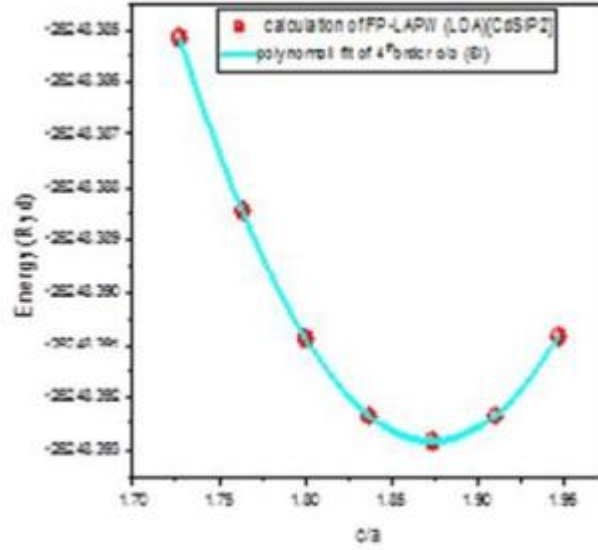
الشكل (1.III): البنية البلورية للمركب $CdSiP_2$



الشكل (2.III): منحني تغيرات الطاقة بدلالة الحجم للمركب $CdSiP_2$

كما تم تمثيل منحني تغيرات الطاقة بدلالة النسبة $\frac{c}{a}$ للمركب $CdSiP_2$ الشكل (3.III)

الفصل الثالث: النتائج والمناقشة



الشكل (3.III): منحنى تغيرات الطاقة بدلالة $\frac{c}{a}$ للمركب CdSiP_2 .

حيث نلاحظ أن منحنى تغيرات الطاقة يتناقص إلى قيمة دنيا ثم يزداد (أي أن قيمة حدية دنيا E_{min} توافق حجم معين وقيمة $\frac{c}{a}$ معينة) هذه القيمة تتوافق مع قيمة كثافة الحالة الأساسية للجسيمات حيث ترتبط جميع الخصائص الفيزيائية بهذه الحالة.

$$E[\rho_0(r)] = \min E[\rho(r)] \quad (4)$$

يلخص الجدول التالي القيم المتحصل عليها للمعاملات البنيوية ثابت الشبكة a ومعامل الإنضغاطية B بالإضافة إلى المشتقة الأولى لمعامل الإنضغاطية B' بالإضافة إلى القيم النظرية لها.

الثوابت	النتائج التجريبية [18]	النتائج النظرية [19]
a (Å)	5.671	5.731
c (Å)	10.431	10.554
$\frac{c}{a}$	1.841	1.837
B (GPa)	97	89.3
B'	4.604	/

جدول: (1.III) نتائج ثابت الشبكة البلورية a ومعامل الإنضغاطية B والمشتقة الأولى له

من خلال النتائج المتحصل عليها ومقارنتها مع نتائج النظرية الأخرى نلاحظ أن:

الفصل الثالث: النتائج والمناقشة

قيمة ثابت الشبكة $a(\text{Å})$ التي حصلنا عليها في عملنا متقاربة مع نتائج حسابات أخرى.

قيمة معامل الإنضغاطية B التي حصلنا عليها متقاربة مع الحسابات الأخرى.

4.III. الخصائص الإلكترونية

للخصائص الإلكترونية أهمية كبيرة في دراسة المركبات، حيث تسمح لنا بمعرفة طبيعة الروابط المختلفة بين ذرات المادة، وتحديد ماهية المركب سواء كان عازلاً، ناقلاً أو نصف ناقلاً اعتماداً على عصابة الطاقة وكثافة الحالات الإلكترونية.

1.4.III. عصابة الطاقة

هي نمذجة لقيم الطاقة التي يمكن أن يتخذها الإلكترون داخل المواد الصلبة تشكل هذه القيم عصابات الطاقة وتنقسم إلى نوعين عصابات مسموحة " عصابة تكافؤ وعصابة نقل " وأخرى ممنوعة والتي تعرف ب'فجوة الطاقة' وهي الطاقة اللازمة لنقل الإلكترونات من قمة شريط التكافؤ إلى أسفل شريط النقل وتسمح لنا بتحديد ماهية المركب.

كما يوجد نوعين من الفجوات الطاقوية:

● فجوة طاقوية مباشرة (Gap direct):

عند انتقال الإلكترون من قمة حزمة التكافؤ إلى قعر حزمة التوصيل عند النقطة نفسها بصورة عمودية، يسمى هذا الانتقال بالانتقال المباشر وحينئذ تكون الفجوة مباشرة.

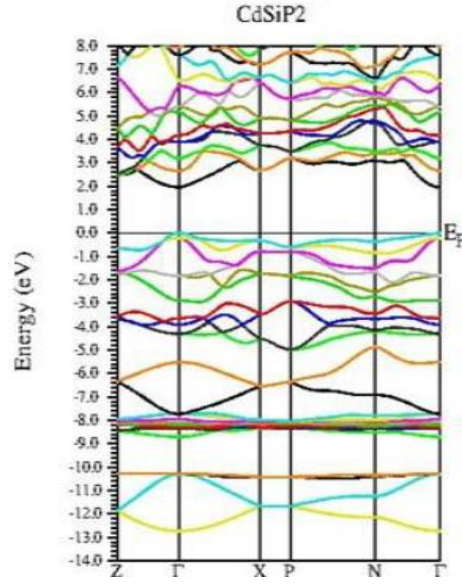
● فجوة طاقوية غير مباشرة (Gap indirect):

عند انتقال الإلكترون من أعلى قمة إلى أدنى قمة في حزمة التوصيل بصورة غير عمودية يسمى هذا الانتقال بالانتقال غير المباشر وحينئذ تكون الفجوة غير مباشرة.

رسمت بنية عصابة الطاقة للمركب المدروس CdSiP_2 في حدود المجال الطاقوي [8;-14] حيث

درست في الإتجاهات الأساسية في منطقة بريليون كما هو موضح في الشكل (4.III)

الفصل الثالث: النتائج والمناقشة



الشكل (4.III): بنية عصابة الطاقة للمركب CdSiP_2

نلاحظ أن مركب ال CdSiP_2 هي أشباه موصلات أنصاف نواقل تظهر عصابة الطاقة فجوة نطاق مباشرة عند النقطة Γ لأن الحافة العلوية لعصابة التكافؤ والحافة السفلية لعصابة النقل حيث أن قيم فجوات الطاقة مذكورة في الجدول التالي:

E_g (eV)				
المركب	LDA	mBJ	نتائج عملنا	النتائج المتوفرة
CdSiP_2	1.22	1.96	2.45-2.20[43]	1.91-2.05[44]

جدول (2.III): قيم فجوة الطاقة في عملنا وقيم تجريبية أخرى

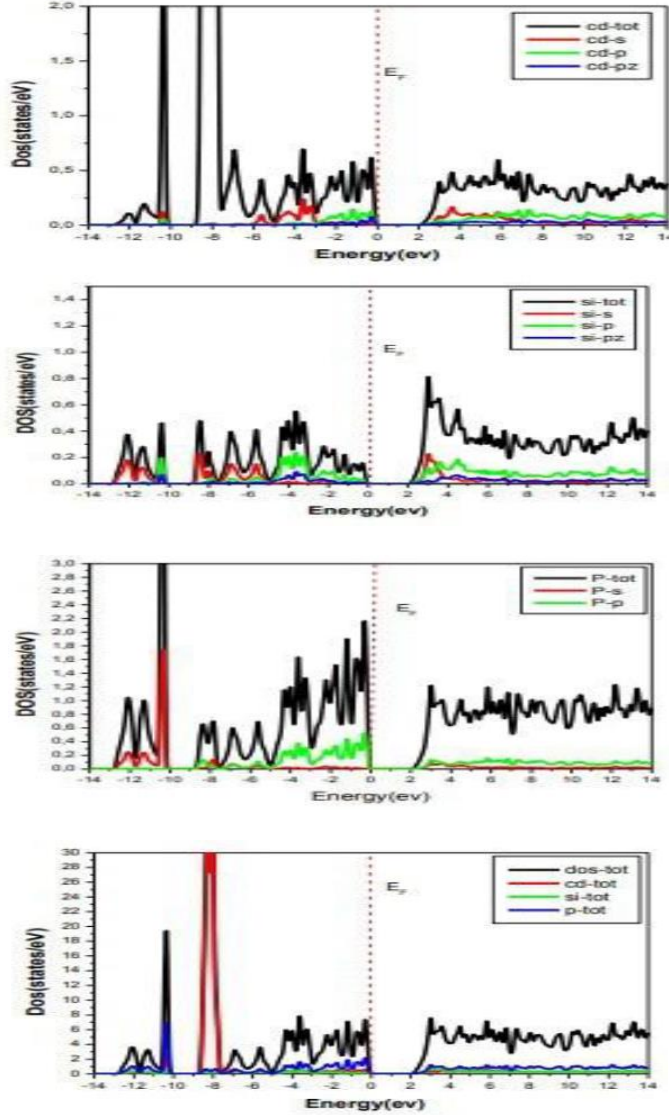
نلاحظ أن التقريب mbj يقدم نتائج أقرب للنتائج التجريبية مقارنة بالتقريب LDA الذي يميل إلى التقليل من هذه القيم وعموما يقدم التقريبين فجوات نطاق منطقية مقارنة بالمراجع.

2.4.III. كثافة الحالات الكلية والجزئية

من أجل فهم أعمق لبنية النطاق الإلكتروني وفهم حركة الإلكترون القريبة من مستوي فارمي عبر منطقة بريليون بأكملها يتوجب علينا تحديد كافة الحالات للإلكترونات الكلية والجزئية للمركبات المدروسة التي تعد سبب في تحديد التوزيع العام لحالات المادة، حيث تعرف كثافة الحالات DOS على أنها عدد الحالات الإلكترونية التي يمكن شغلها ولديها طاقة، ولتحديد أصل الحالات التي شكلت عصابات التكافؤ وعصابات

الفصل الثالث: النتائج والمناقشة

التوصيل مع فهم طبيعة التجاذبات التي تحدث بين ذرات المركب $CdSiP_2$ نقوم بتحليل كثافة الحالة الكلية والجزئية (PDOS-TDOS) الممثلة في الشكل (5.III)، لمجال تغير الطاقة. $[-14;8eV]$



الشكل (5.III): كثافة الحالات الجزئية والكلية للمركب $CdSiP_2$

يوضح الشكل (5.III) كثافة الحالات الإجمالية والجزئية بالنسبة للطاقة. في مجال الطاقات المنخفضة بين $[-12 ; -7]$ ، توجد ذروتان مكتفتان، ينحصر تأثير الذروة الأولى بحالات الإلكترونات التي تتأثر بالذرات الفوسفورية (P)، أما الذروة الثانية فتأثيرها يعزى إلى حالات الإلكترونات المرتبطة بالذرات الكاديومية (Cd) بينما تشغل حالات الإلكترونات المرتبطة بالفوسفور تشغل الجزء العلوي من عصابة

الفصل الثالث: النتائج والمناقشة

التكافؤ بمساهمة كبيرة بين [0; 4.7-]، بينما مشاركة حالات العنصر Si قليلة نوعًا ما في عصابة التكافؤ. هذا يعني أن لجميع الذرات دور في توصيل الكهرباء عند الطاقات العالية؛ فالذرة Cd، والذرة P، وكذلك الذرة Si.

اعتمادًا على النتائج التي تم الحصول عليها مسبقًا، قد أثبتنا أن مركب CdSiP₂ شبه موصل ذو فجوة طاقة مباشرة، لذا فإن هذا المركب مرشح جيد لتطبيقات الأجهزة البصرية-الإلكترونية. في هذا السياق، سندرس الخصائص الضوئية أيضًا. نلاحظ أيضًا وجود كثافة عالية من الحالات الإلكترونية بالقرب من نطاق التوصيل. الكثافة العالية للحالات الإلكترونية غالبًا ما ترتبط بحركية إلكترونية أعلى، مما يسمح للإلكترونات بالتحرك بسرعة أكبر عبر المادة استجابةً للجهد الكهربائي. هذا يحسن من التوصيلية الكهربائية العامة، ويجعل هذه المواد تمتلك خصائص كهروحرارية.

5.III. الخصائص الضوئية

تعتبر دراسة الخصائص الضوئية أهم مصدر لإعطاء معلومات حول تركيبة الحزم الإلكترونية، لذلك نقوم بتسليط حزمة فوتونات على الجسم مادي والتي تتشكل من الأشعة الكهرومغناطيسية لتنتج هذه الأخيرة ثلاث ظواهر متمثلة في الإمتصاص، الإنعكاس والانعكاس.

يمكن معرفة الخواص الضوئية للمادة بمعرفة دالة العزل:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega) \quad (5)$$

حيث:

$\varepsilon_1(\omega)$: الجزء الحقيقي ويمثل إنتشار الضوء داخل المادة.

$\varepsilon_2(\omega)$: الجزء التخيلي ويمثل امتصاص المادة للضوء.

يحسب الجزء التخيلي بالعلاقة التالية:

الفصل الثالث: النتائج والمناقشة

$$\varepsilon(\omega) = \frac{ve^2}{2\pi\hbar m^2 \omega^2} \int d^3K \sum mn' |\langle kn|p|kn' \rangle|^2 f(kn)[1 - f(kn')] \delta[E_{kn} - E_{kn'} - \hbar\omega] \quad (6)$$

$\hbar\omega$: طاقة الفوتون

| $\langle kn|p|kn' \rangle$ | : عناصر المصفوفة لعزوم ثنائي القطب.

kn' و kn : هما الحالة الابتدائية والنهائية.

$f(kn)$: هي دالة توزيع فارمي.

| $\langle kn|p|kn' \rangle|^2 f(kn)[1 - f(kn')]$: إحصائية الإنتقال من الحالات لشريط التكافؤ نحو الحالات kn' لشريط النقل.

$\delta[E_{kn} - E_{kn'} - \hbar\omega]$: دالة ديرك.

أما الجزء الحقيقي يحسب عن طريق الجزء التخيلي وذلك بعلاقة كرامر-كرونينغ:

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{\pi}{2} p \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} \quad (7)$$

مع p هي القيمة الأساسية لتكامل كوشي.

تتيح معرفة الأجزاء الحقيقية والخيالية لدالة العزل إلى إمكانية حساب الثوابت الضوئية المهمة باستخدام العلاقات التالية:

ثابت الإنعكاسية $R(\omega)$

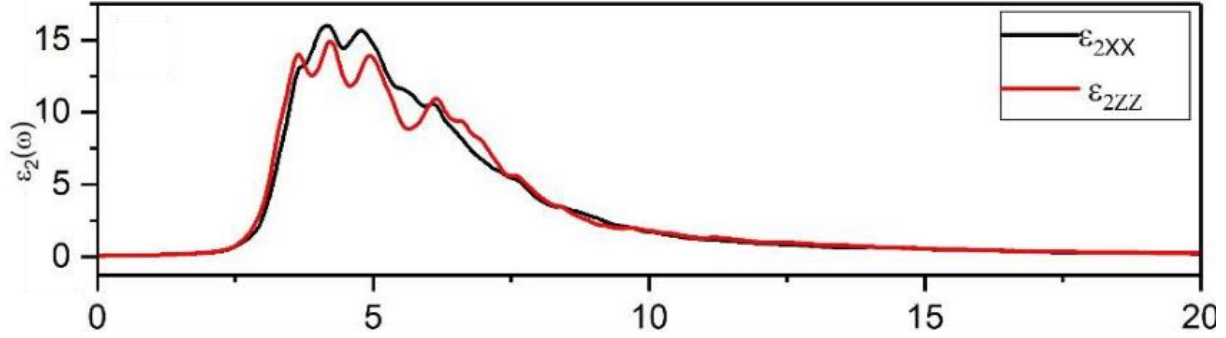
$$R(\omega) = \left| \frac{\varepsilon(\omega)^{0.5} - 1}{\varepsilon(\omega)^{0.5} + 1} \right|^2 \quad (8)$$

معامل الإنكسار $n(\omega)$

$$n(\omega) = \left[\frac{\varepsilon_1}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (9)$$

الفصل الثالث: النتائج والمناقشة

عند قيامنا بتحليل ودراسة هذه الظواهر نتمكن من معرفة مناطق الإمتصاص العليا لمستويات الطاقة الناتجة عن إنتقال الإلكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل.



شكل (6.III): الجزء الحقيقي من الدالة الكهربائية المحسوبة بالاعتماد على طاقة الفوتونات لـ CdSiP_2

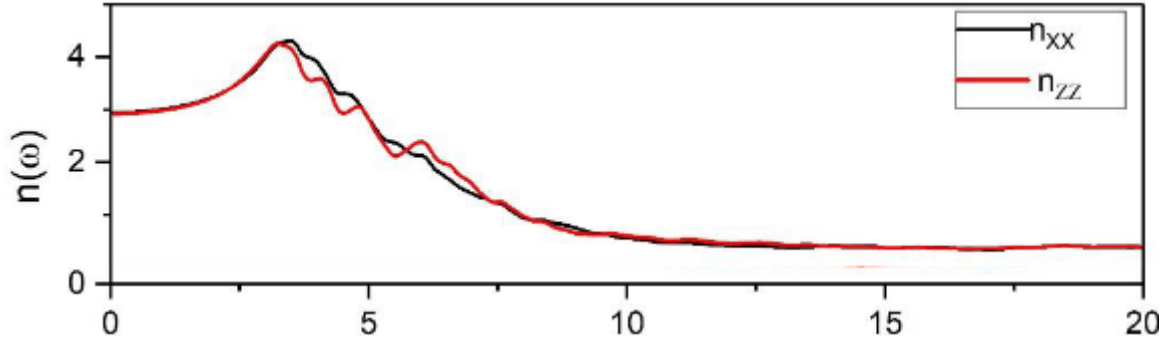
القيمة الأساسية للجزء الحقيقي $\epsilon_1(\omega)$ هي القيمة الحدية عند الترددات المنخفضة $\epsilon_1(0)$ والتي تمثل ثابت العزل الكهربائي الساكن والذي يرتبط بطاقة الفجوة E_g .

الجزء الحقيقي من الثابت العازل $\epsilon_1(\omega)$ يحتفظ بقيمته الموجبة حتى تصل الطاقة إلى 5.15 eV في المحور xx و 5.21 eV في المحور zz.

$n(0)$		$\epsilon_1(0)$		الخصائص الضوئية
n_{zz}	n_{xx}	ϵ_{zz1}	ϵ_{xx1}	المركب
2.91	2.95	8.84	8.9	CdSiP_2
3.017 [46]	3.047 [46]	8.25 [45]	8.46 [45]	

جدول (3.III): قيم ثابت العزل الكهربائي الساكن ϵ ومؤشر الإنكسار n للمركب CdSiP_2 .

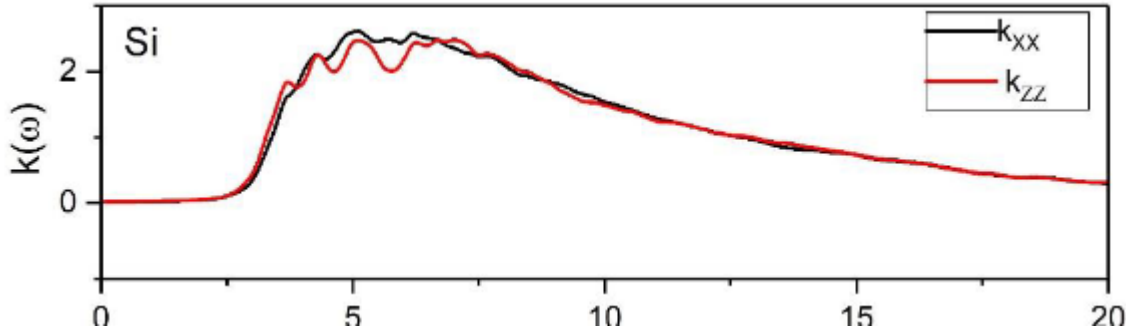
الفصل الثالث: النتائج والمناقشة



الشكل (7.III): منحنى معامل الإنكسار للمركب CdSiP_2

نلاحظ أن قيمة معامل الإنكسار n للمركب CdSiP_2 تساوي 2.4 ثم يتزايد مع تزايد طاقة الفوتونات لتبلغ قيمة 4.1 عند الطاقة 3 eV.

تم تحديد معامل الإمتصاص بالنسبة لطاقة الفوتونات باستخدام تقريب LDA كما هو موضح في الشكل التالي:



الشكل (8.III): منحنى معامل الإمتصاص للمركب CdSiP_2

من خلال الشكل (8.III) يتبين لنا أنه:

لا يظهر أي إمتصاص عند الطاقات المنخفضة.

الفصل الثالث: النتائج والمناقشة

أطياف معامل الإمتصاص تظهر إمتصاصا جيدا في نطاق واسع من الطاقة قيم k من 1.9 eV

وتستمر حتى 20eV .

خاتمة عامة:

خاتمة عامة

في هذا العمل قمنا بدراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية والضوئية للمركب $CdSiP_2$ وذلك باستعمال طريقة الأمواج المستوية خطياً، المدمجة في برنامج $Wien2K$ وذلك في إطار نظرية دالية الكثافة DFT معتمدين في ذلك على تقريب التدرج المعمّم ($GGA-WC$)، تقريب كثافة الموضع ($GGA + U$)، $(LSDA)$ وتقريب $LSDA + U$ ، تبين أن هذه المحاكاة المبدئية كانت قادرة على الاستكمال، بل وحتى استبدال البيانات التجريبية بشكل مثير للاهتمام، تعرف هذه الطريقة بكفاءتها في التنبؤ بخصائص المواد الفيزيائية مقارنة بالقياسات التجريبية.

نتائج حساباتنا للخصائص البنيوية للحالة الأرضية، مثل معاملات الشبكة a ، c ، U ، ومعامل الانضغاطية ومشتقه الأول، باستخدام التقريب LDA ، تتفق بشكل مرضٍ مع القيم التجريبية، وكذلك مع محاكاة نظرية أخرى، فيما يتعلق بالخصائص الإلكترونية، فإن تقريب $Becke Johnson$ المعدل قدّم وصفاً جيداً لهيكل نطاق الطاقة لمواد الكالكوبيرات وهي $CdSiP_2$ ، حيث تكون الفجوات الطاقوية ذات طبيعة مباشرة عند نقطة التناظر العالية Γ ، قيمة هذه الفجوة الطاقوية هي $1.96eV$ ، وتتفق هذه النتائج بشكل مرضٍ مع البيانات التجريبية وأيضاً مع حسابات نظرية أخرى، أما بالنسبة للخصائص الضوئية فقد تركزت دراستنا على تحديد الدالة العازلة في كل من مكوناتها التخليبي ϵ_2 ومكونها الحقيقي ϵ_1 ، استناداً إلى نتائج الخصائص الإلكترونية من خلال تقريب mBJ .

كان هدف هذا النهج هو الحصول على بيانات لتحديد الثابت العازل ϵ_0 ومعامل الانكسار n_0 للمركب المدروس، تشير النتائج التي حصلنا عليها مثل طبيعة الفجوة الطاقية والقيمة العالية لامتصاص الضوء، إلى أن الكالكوبير المدروس مشجعة للاستخدام في الأجهزة البصرية الإلكترونية والخلايا الشمسية، خاصة في تطبيق خلايا الطاقة الشمسية في مناطق الضوء المرئي وفوق البنفسجي (UV).

في الختام، نعتبر أن هذه الدراسة قد حققت هدفها بشكل كبير، ومع ذلك من المهم ملاحظة أن بعض النتائج التي تم الحصول عليها ستتطلب تحقيقاً أكثر عمقاً. لا تزال الأبحاث التجريبية هي النهج الأفضل للتحقق من النتائج النظرية التي تم تطويرها خلال هذه الدراسة.

قائمة المراجع:

- [1] Sutcliffe, B. T. (1992). The Born-Oppenheimer Approximation. In *Methods in Computational Molecular Physics* (pp. 19-46). Boston, MA: Springer US.
- [2] Hartree, D. R. (1928, January). The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods. In *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* (Vol. 24, No. 1, pp. 89-110). Cambridge university press.
- [3] Gáspár, R. (2000). Concerning an approximation of the Hartree–Fock potential by a universal potential function. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 501, 1-15.
- [4] Dirac, P. A. (1930, July). Note on exchange phenomena in the Thomas atom. In *Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society* (Vol. 26, No. 3, pp. 376-385). Cambridge University Press.
- [5] Fermi, E. (1928). Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. *Zeitschrift für Physik*, 48(1), 73-79.
- [6] Wangchhuk, J., & Meher, S. R. (2022). Structural, electronic and magnetic properties of inverse spinel NiFe₂O₄: DFT+ U investigation. *Physics Letters A*, 443, 128202.
- [7] Sham, L. J., & Kohn, W. (1966). One-particle properties of an inhomogeneous interacting electron gas. *Physical Review*, 145(2), 561.
- [8] Cottenier, S. (2002). Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction. *Instituut voor Kern-en Stralingsfysica, KU Leuven, Belgium*, 4(0), 41.
- [9] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865.
- [10] Wu, Z., & Cohen, R. E. (2006). More accurate generalized gradient approximation for solids. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 73(23), 235116.
- [11] Hubbard, J. (1963). Electron correlations in narrow energy bands. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 276(1365), 238-257.

- [12] Slater, J. C. (1937). Wave functions in a periodic potential. *Physical Review*, 51(10), 846.
- [13] Andersen, O. K. (1975). Linear methods in band theory. *Physical Review B*, 12(8), 3060.
- [14] Koelling, D. D., & Arbman, G. O. (1975). Use of energy derivative of the radial solution in an augmented plane wave method: application to copper. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 5(11), 2041.
- [15] Rosicky, F., Weinberger, P., & Mark, F. (1976). Relativistic scattered-wave theory by means of the elimination method. *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, 9(17), 2971.
- [16] Wood, J. H., & Boring, A. M. (1978). Improved Pauli Hamiltonian for local-potential problems. *Physical Review B*, 18(6), 2701.
- [17] Takeda, T. (1979). Linear methods for fully relativistic energy-band calculations. *Journal of Physics F: Metal Physics*, 9(5), 815.
- [18] MacDonald, A. H., Pickett, W. E., & Koelling, D. D. (1980). A linearised relativistic augmented-plane-wave method utilising approximate pure spin basis functions. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, 13(14), 2675.
- [19] Suh, C., & Rajan, K. (2004). Combinatorial design of semiconductor chemistry for bandgap engineering: “virtual” combinatorial experimentation. *Applied surface science*, 223(1-3), 148-158.
- [20] Shaposhnikov, V. L., Krivosheeva, A. V., Borisenko, V. E., Lazzari, J. L., & d’Avitaya, F. A. (2012). Ab initio modeling of the structural, electronic, and optical properties of A II B IV C 2 V semiconductors. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 85(20), 205201.
- [21] Xiao, J., He, Z., Zhu, S., Chen, B., & Jiang, G. (2016). Hybrid functional study of structural, electronic, bonding and optical properties of CdSiP₂. *Computational Materials Science*, 117, 472-477.
- [22] Murtaza, G., Khenata, R., Reshak, A. H., Hayat, S. S., & Omran, S. B. (2014). Towards from indirect to direct band gap and optical properties of XYP₂ (X= Zn, Cd; Y= Si, Ge, Sn). *Physica B: Condensed Matter*, 441, 94-99.

- [23] Slater, J. C. (1937). Wave functions in a periodic potential. *Physical Review*, 51(10), 846.
- [24] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G. K., Kvasnicka, D., & Luitz, J. (2001). wien2k. *An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties*, 60(1).
- [25] Blaha, P. (1990). WIEN97, Vienna University of Technology, Vienna, 1997; Updated version of P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and SB Trickey. *Comput. Phys. Commun*, 59, 399.
- [26] Loschen, C., Carrasco, J., Neyman, K. M., & Illas, F. (2007). First-principles LDA+ U and GGA+ U study of cerium oxides: Dependence on the effective U parameter. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 75(3), 035115.
- [27] Anisimov, V. I., Solovyev, I. V., Korotin, M. A., & Czy, M. T. (1993). yk, and GA Sawatzky. *Phys. Rev. B*, 48(16929), 14.

المُلخَص:

الملخص:

في هذا العمل قمنا بواسطة طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً والكمون الكامل بدراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية والضوئية للمركب $CdSiP_2$ وذلك باستعمال برنامج wien2k. تشير نتائجنا فيما يتعلق بالخصائص البنيوية إلى أن المركب الذي تم فحصه يظهر ثباتاً في بنية الكالكوبيرايت الخاصة به، سمحت لنا الخواص الإلكترونية، التي تم تقييمها من خلال كثافات الحالة والبُنى الطاقية، بتصنيف هذا المركب على أنه شبه ناقل ذو فجوة طاقة مباشرة، بالإضافة إلى ذلك، أظهرت حساباتنا للخصائص الضوئية أن هذا المركب يمكن استخدامه في مجال ضوئي واسع، يغطي المجالين المرئي والأشعة فوق البنفسجية.

Abstract :

In this work, we have studied the structural, electronic, and optical properties of compound $CdSiP_2$, using the method of linearly increasing plane waves and full latency by implementing the wien2k program. Our results with regard to the structural properties indicate that the investigated compound shows stability. In its chalcopyrite structure, the electronic properties, evaluated through state densities and energy structures, allowed us to classify this compound as a direct bandgap semiconductor. In addition, our calculations of the optical properties showed that this compound can be used in a wide optical range. It covers the visible and ultraviolet fields.