

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



ميدان: علوم المادة
فرع: الفيزياء
تخصص: فيزياء المواد

كلية: العلوم
قسم: الفيزياء
رقم: PH/MAT/24/2022

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر أكاديمي

إعداد الطالب(ة): طرافي نورالهدى

تحت عنوان

مساهمة في دراسة الخواص الفيزيائية لبعض المواد السبينية الأوكسيدية

تمت المناقشة يوم 05 / 06 / 2022 أمام اللجنة المكونة من:

رئيسا	جامعة محمد بوضياف - المسيلة	د. صابر ساعد السعود
مشرفا ومقررا	جامعة محمد بوضياف - المسيلة	د. جمال علالي
مناقشا	جامعة محمد بوضياف - المسيلة	د. الربيع عماري

السنة الجامعية: 2022/2021

شكر وعرّفان

الحمد لله الذي أنار لي درب العلم والمعرفة وأعانني على إنجاز هذه المذكرة.

أتوجه بجزيل الشكر الامتنان الى استاذي المشرف جمال علالي الذي لم يبخل عليا بتوجيهاته ونصائحه القيمة ومساعدته الدائمة ومرافقته لأجل التميز هذا العمل. كما اشكر الأساتذة الأفاضل أعضاء اللجنة المناقشة.

الإهداء

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات الذي نزل على عبده كتابا
محكم الآيات وجعله محفوظا لا يتطرق لساحته تحريف ولا يشوبه
تبديل ولا تزيف وصلاة والسلام على خير الأنام المبعوث رحمة
للعالمين سيدنا ونبينا محمد عليه أفضل الصلاة وأزكى التسليم أما

بعد:

أهدي عملي هذا الذي هو ثمرة جهدي الى أمي الغالية التي
كانت نبراسا ينير دربي ومنبع الحنان ورمز العطاء حفظها الله.
الى إخوتي عبد الله وعبدالصمد ولخضر عبد المؤمن والى
أختي عزيزة وأولادها الى أبي الغالي رحمه الله وأنار قبره وجعله
روضة من رياض الجنة.

الى من كان حبه واهتمامه قوام عزيمتي من أقاربي.

الى رفيقات الدرب التي كانت تجمعنا غرفة واحدة V40

	تشكرات
	الاهداء
1	مقدمة
4	المراجع
9	الفصل الأول: نظرية دالية الكثافة DFT
10	1. I. مقدمة
11	2. I. المستوى الأول: تقريب بورن-ابنهايمر <i>Born – Oppenheimer Approximation</i>
12	3. I. المستوى الثاني: نظرية دالية الكثافة <i>Density Functional Theory</i>
12	1.3. I. نظريتي هوهنبارغ و كوهن <i>Theorems of Hohenberg and Kohn</i>
13	2.3. I. معادلات كوهن-شام <i>Kohn – Sham equations</i>
16	4. I. المستوى الثالث: حلول معادلات كوهن-شام <i>Solving Kohn – Sham equations</i>
16	5. I. دالية تبادل-ارتباط <i>Exchange – Correlation Functional</i>
16	1.5. I. تقريب كثافة الموضع <i>Local Density Approximation</i>
17	2.5. I. تقريب التدرج المعمم <i>Generalized Gradient Approximation</i>
18	المراجع
19	الفصل الثاني: الأمواج المستوية مع الكمون الكاذب
20	1. II. مقدمة
21	2. II. نظرية بلوخ والموجات المستوية
22	3. II. طريقة الكمون الكاذب
23	1.3. II. الكمونات الكاذبة مع المعايير المحفوظة
23	4. II. توليد كمون كاذب ذري
25	5. II. تفاصيل الحساب
25	1.5. II. وصف برنامج الحساب
26	المراجع
27	الفصل الثالث: النتائج والمناقشة
28	1. III. الخواص البنيوية

32	2.III. الخواص الإلكترونية
32	1.2.III.1. شرائط الطاقة الإلكترونية <i>Electronic band structure</i>
35	2.2.III. كثافة الحالات الإلكترونية الكلية والجزئية للمركبات
39	3.III. الخواص الضوئية
39	1.3.III. تعاريف
41	2.3.III. مناقشة النتائج
41	1.2.3.III. دالية السماحية
42	2.2.3.III. معامل الامتصاص
43	3.2.3.III. قرينة الانكسار ومعامل الخمود
44	4.2.3.III. طيف الانعكاس ودالة ضياع الطاقة الإلكترونية
47	4.III. دراسة الخواص الترموديناميكية
47	1.4.III. النموذج الشبه الهرموني لديباي <i>The quasi-harmonic Debye model</i>
49	2.4.III. مناقشة النتائج
49	1.2.4.III. تغيرات ثابت الشبكة البلورية مع درجة الحرارة والضغط
50	2.2.4.III. معامل الانضغاط
51	3.2.4.III. معامل التمدد الحراري
52	4.2.4.III. تغيرات السعة الحرارية بثبوت الحجم
53	5.2.4.III. تغيرات السعة الحرارية بثبوت الضغط
54	6.2.4.III. تغيرات درجة حرارة ديبياي
56	المراجع
57	الخاتمة
	الملخص

مقدمة

تعتبر فيزياء المادة المكثفة وعلم المواد في وقتنا الحاضر علم من بين العلوم التي لها دورا مهما وأساسيا في التطور التكنولوجي، حيث ينشط عدد كبير من الباحثين التجريبيين والنظريين في هذا المجال. فقبل اختيار مادة ما لاستعمالها في تطبيق التكنولوجي، يجب أولا التأكد من ملائمة خواصها الفيزيائية والكيميائية مع التطبيقات المرغوبة تتعلق الخواص الفيزيائية والكيميائية للمواد الصلبة ببنيته الإلكترونية، ولذلك فإن الهدف الرئيسي لفيزياء وكيمياء المواد الصلبة هو تحديد البنية الإلكترونية لهذه المواد. إن معرفة البنية الإلكترونية للمواد ضروري لفهم وتفسير النتائج التجريبية المتحصل عليها وللتنبؤ بخواصها الفيزيائية والكيميائية التي لم يتم بعد تخصيصها تجريبيا. ويمكن الحصول نظريا على البنية الإلكترونية للمواد بحل معادلة شرودينغر حسب نظرية ميكانيكا الكم. وهناك عدة طرق ونماذج لحل معادلة شرودينغر للذرات والجزيئات والمواد والتي يمكن تصنيفها في صنفين. الصنف الأول ويشمل الطرق المسماة طرق شبه تجريبية وذلك لاحتواء هذه النماذج على بعض المعاملات التي لا يمكن تحديد قيمها إلا بالاستعانة ببعض المعطيات التجريبية. أما الصنف الثاني فيشمل الطرق المسماة طرق المبادئ الأولى والتي تمتاز بأنها أكثر دقة وعدم حاجتها للمعطيات التجريبية لحساب البنية الإلكترونية للمادة ماعدا معرفة الطبيعة الكيميائية للعناصر المشكلة للمادة المدروسة. لقد أصبحت الطرق الحسابية المبنية على المبادئ الأولى تشكل في وقتنا الحاضر أداة أساسية وفعالة لحساب البنية الإلكترونية للذرات والجزيئات والمواد ومنه التنبؤ بخواصها الفيزيائية.

تستمد الطرق الحسابية الحديثة المبنية على أساس المبادئ الأولى فعاليتها ودقتها من فعالية ودقة نظرية دالية الكثافة [2،1]. تركز نظرية دالية الكثافة على نظرية هوهنبارغ وكوهن [1]. ولقد بنيت العديد من الطرق الحسابية ضمن إطار نظرية دالية الكثافة. ومن بين الطرق الأكثر دقة لحساب البنية الإلكترونية للمواد الصلبة في وقتنا الحالي والتي أثبتت قدرتها على التنبؤ بالعديد من خواص المواد البلورية نجد طريقة الأمواج المستوية مع الكمون الكاذب (*Pseudopotential plane-wave (PP-PW)*).

تتميز عائلة المواد السبينالية الأوكسيدية ذات الصيغة الكيميائية AB_2O_4 بالعديد من الخصائص الفيزيائية والكيميائية الملائمة لبعض التطبيقات التكنولوجية. تمتاز هذه المواد بامتلاكها لنقطة انصهار عالية، انعكاسية عالية، استقرار كيميائي وحراري، صلادة عالية، فجوة نطاق أساسية واسعة، ناقلية كهربائية جيدة، وخصائص مغناطيسية ممتازة [4،3]. ترشح هذه الخواص المذكورة أنفا المواد السبينالية الأوكسيدية لعدة تطبيقات تكنولوجية محتملة [3] في مجال الجيوفيزياء والبيئة [9-5]، المواد المغناطيسية [15-10]، المحفزات والمحفزات الضوئية [19-16]، أنظمة المستشعرات الحيوية [22،21]. عوامل التباين بالرنين

المغناطيسي (MRI) [23]، أنظمة مضادات الميكروبات [24]، علاج السرطان [25]، توصيل الأدوية [26]، مادة الأنود لبطاريات أيونات الليثيوم [27-30]، أجهزة الكهربية الإلكترونية [31] وأجهزة الكشف عن الأشعة فوق البنفسجية [32] وما إلى ذلك. لقد تم دراسة المواد السبينية الأوكسيدية بشكل مكثف تجريبيا [33-37] ونظريا [38-54] مع التركيز على الخصائص البنيوية، الإلكترونية، الميكانيكية، الضوئية والديناميكية.

لقد أدى الطلب المتزايد لأوكسيدات ناقلة شفافة (TCO: *Transparent Conducting Oxides*) جديدة ذات كفاءة عالية وثمان منخفض من أجل التطبيقات التكنولوجية في مجال الأجهزة الالكتروضوئية، مثل الشاشات المسطحة (*Flat-panel displays*) والخلايا الشمسية [55، 56]، إلى أبحاث مكثفة حول هذه المواد [57]. لقد برزت الأوكسيدات السبينية SiMg_2O_4 ، SiZn_2O_4 و SiCd_2O_4 كأوكسيدات ناقلة شفافة واعدة. لقد كانت هذه الأوكسيدات السبينية موضوع عدد قليل من الأبحاث النظرية والتجريبية، فإن الخواص المعروفة فقط لهذه المواد المدروسة هي خواصها البنيوية [58-61]. تجريبيا، قد تمت تحضير ودراسة مركب الفورستيريت (Mg_2SiO_4) بطريقة المحاليل الغروية من طرف الطالبة شودار خديجة [62]. كما تمت دراسة تجريبية لتحضير ودراسة المركب الحيوي الخزفي Mg_2SiO_4 انطلاقا من مساحيق نانومترية من طرف الطالبة ديلمي زينب [63]. تتبلور هذه المواد عادة في البنية المكعبة أو البنية المعينية المتعامدة المستقيمة (*Orthorhombic*) حسب ظروف التحضير [57، 64، 65]. أما نظريا فقد تمت دراسة باستعمال طريقة الموجة المستوية مع الكمون الكاذب (*Pseudopotential plane-wave (PP-PW)*)، للخواص البنيوية، الإلكترونية والمرونة لهذه المركبات السبينية التي تتبلور في البنية المكعبة العادية قام بها بوحامدو وخنائة [66]. لقد بينت دراسة نظرية باستعمال طريقة FP-LAPW مع تقريب ال LDA و GGA-PBEsol، للخواص البنيوية، الإلكترونية والضوئية للمركبات SiCd_2O_4 و SiZn_2O_4 ، SiMg_2O_4 في البنية المكعبة المباشرة قام بها علالي ومساعدوه [67]، أن لهذه المركبات موانع طاقة مباشرة ومساوية 5.92eV و 3.43eV و 1.98eV، على الترتيب.

يتضح مما سبق أن هناك عددا من الخواص الفيزيائية للمركبات SiCd_2O_4 و SiZn_2O_4 ، SiMg_2O_4 مثل الخواص الضوئية والترموديناميكية لم تدرس باستعمال طريقة الموجة المستوية مع الكمون الكاذب رغم أهمية معرفتها من أجل التطبيقات التكنولوجية. لهذا فإن هدف مذكرتنا هذه هو دراسة الخواص البنيوية والإلكترونية والضوئية والترموديناميكية للمواد السبينية التالية: SiCd_2O_4 و SiZn_2O_4 ، SiMg_2O_4 باستعمال طريقة الموجة المستوية مع الكمون الكاذب (*Pseudopotential plane-wave (PP-PW)*). لقد تمت دراسة الخواص الفيزيائية لهذه المركبات السبينية باستعمال تقريب كثافة الموضع LDA [68] وتقريب التدرج المعمم GGA [69] من أجل كمون تبادل-ارتباط.

تحتوي هذه المذكرة، إضافة إلى المقدمة العامة والخاتمة، على ثلاثة فصول:

✓ يقدم الفصل الأول مبادئ نظرية دالية الكثافة DFT وتقريباتها؛ تقريب كثافة الموضع LDA وتقريب التدرج المعمم GGA ويبين الفصل الثاني طريقة الموجة المستوية مع الكمون الكاذب (*Pseudopotential plane-wave (PP-PW)*)، التي تركز على DFT والمدمجة في برنامج CASTEP (*Cambridge Serial Total Energy Package*) code [70].

✓ يعرض الفصل الثالث النتائج الحسابية (المحسوبة باستعمال الطريقة المذكورة في القسم الاول)، ومناقشتها مناقشة علمية، ومقارنتها مع الدراسات النظرية والتجريبية المتوفرة في المنشورات العلمية، يحتوي هذا الفصل على خواص البنية البلورية والالكترونية والضوئية و الترموديناميكية للمركبات SiMg_2O_4 ، SiCd_2O_4 و SiZn_2O_4 . وفي النهاية نختم بملخص عامة والتي تلخص أهم النتائج المتحصل عليها في هذا البحث.

المراجع

- [1] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 684.
- [2] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133.
- [3] A. Bouhemadou, D. Allali, K. Boudiaf, B. Al Qarni, S. Bin-Omran, R. Khenata, Y. Al-Douri, " Electronic, optical, elastic, thermoelectric and thermodynamic properties of the spinel oxides $ZnRh_2O_4$ and $CdRh_2O_4$ " J. Alloys Compd. 774 (2019) 299-314
- [4] S.Zh. Karazhanov, P. Ravindran "Ab initio study of double oxides ZnX_2O_4 ($X = Al, Ga, In$) having spinel structure" J. Am. Ceram. Soc. 93 (2010) 3335-3341.
- [5] A. Govindaraj, E. Flahaut, C. Laurent, A. Peigney, A. Rousset and C. N. R. Rao " An investigation of carbon nanotubes obtained from the decomposition of methane over reduced $Mg_{1-x}M_xAl_2O_4$ " J. Mater. Res. 14 (1999) 2567
- [6] G. Gusmano, G. Montesperelli, E. Traversa and G. Mattogno " Microstructure and Electrical Properties of $MgAl_2O_4$ Thin Films for Humidity Sensing" J. Am. Ceram. Soc. 6(1993) 743
- [7] N. J. Van der Laag "Environmental effects on the fracture of oxide ceramics" Doctoral Thesis Technical University, Eindhoven (2002).
- [8] T. Irifune, K. Fujino and E. Ohtani "A new high-pressure form of $MgAl_2O_4$ " Nature 349(1991) 409.
- [9] R. J. Hill, J. R. Graig and G. V. Gibbs "Systematics of the Spinel Structure Type" Phys. Chem. Miner. 4(1979) 317.
- [10] M. Coisson, G. Barrera, F. Celegato, M. Luca, N. K. Shashank, S. Raghuvanshi, F. Vinai and P. Tiberto" Hysteresis losses and specific absorption rate measurements in magnetic nanoparticles for hyperthermia applications" BBA – Acta General Subjects (2016), 1861(2016)1545.
- [11] M. Satalkar, S. N. Kane, M. Kumaresavanji and P. Araujo " On the role of cationic distribution in determining magnetic properties of $Zn_{0.7-x}Ni_xMg_{0.2}Cu_{0.1}Fe_2O_4$ nano ferrite. " Mater Res Bull 91(2017) 14.
- [12] S. N. Kane, M. Satalkar. " Correlation between magnetic properties and cationic distribution of $Zn_{0.85-x}Ni_xMg_{0.05}Cu_{0.1}Fe_2O_4$ nano spinel ferrite: effect of Ni doping" J Mater Sci 52(2016) 3467.
- [13] M. A. Ahmed, H. E. Hassan, M. M. Eltabey, K. Latka and T. R. Tatarchuk. "Mössbauer spectroscopy of $Mg_xCu_{0.5-x}Zn_{0.5}Fe_2O_4$ ($x = 0.0, 0.2$ and 0.5) ferrites system irradiated by γ -rays " Physica B: Cond Matt 530 (2018) 195.

- [14] T. R. Tatarchuk, D. N. Paliychuk, M. Bououdina, B. Al-Najar, M. Pacia, W. Macyk and A. Shyichuk. "Effect of cobalt substitution on structural, elastic, magnetic and optical properties of zinc ferrite nanoparticles " *J. Alloys. Compd.* 731 (2017) 1256.
- [15] T. Tatarchuk, M. Bououdina, W. Macyk, O. Shyichuk, N. Paliychuk, I. Yaremiy, B. Al-Najar and M. Pacia. "Structural, optical, and magnetic properties of Zn-doped CoFe_2O_4 nanoparticles " *Nanoscale. Res. Lett.* 12(2017) 141.
- [16] S. A. Kurta, I. M. Mykytyn, T. R. Tatarchuk "Structure and the catalysis mechanism of oxidative chlorination in nanostructural layers of a surface of alumina" *Nanoscale. Res. Lett.* 9(2014)357.
- [17] Y. Liu, J. Hsu, Y. Fu and T. Kuoan, "Preparation of Cu–Zn ferrite photocatalyst and it' s application " *Int. J. Hydrog. Energy.* 41(2016)15696.
- [18] K. Karthik, S. Dhanuskodi, C. Gobinath, S. Prabukumar and S. Sivaramkrishnan. "Photocatalytic and antibacterial activities of hydrothermally prepared CdO nanoparticles" *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 28(2017)11420.
- [19] Sato, J. Kobayashi, H. Ikarashi, K. Saito, N. Nishiyama, H.; Inoue, Y. "Photocatalytic Activity for Water Decomposition of RuO_2 -Dispersed Zn_2GeO_4 with d^{10} Configuration" *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 4369–4375.
- [20] D. H. K. Reddy, Y. S. Yun. " Spinel ferrite magnetic adsorbents: alternative future materials for water purification" *Coord. Chem. Rev.* 315(2016) 90.
- [21] M.H. Yang, J. M. Jeong, K. G. Lee, D. H. Kim, S. J. Lee and B. G. Choi. "Hierarchical porous microspheres of the Co_3O_4 @graphene with enhanced electrocatalytic performance for electrochemical biosensors" *Biosens. Bioelectron.* 89(2017)612.
- [22] M. Zhao, S. Fan, J. Liang" Synthesis of mesoporous grooved ZnFe_2O_4 nanobelts as peroxidase mimetics for improved enzymatic biosensor" *Ceram. Int.* 41(2015)10400.
- [23] T. Ahmad, H. Bae, Y. Iqbal, I. Rhee, S. Hong, Y. Chang, J. Lee and D. Sohn. "Chitosan-coated nickel-ferrite nanoparticles as contrast agents in magnetic resonance imaging" *J. Magn. Mater.* 381(2015)151.
- [24] K. Kombaiyah, J. J. Vijaya, J. L. Kennedy, M. Bououdina, R. Jothi Ramalingam and H. A. Al-Lohedan. " Okra extract-assisted green synthesis of CoFe_2O_4 nanoparticles and their optical, magnetic, and antimicrobial properties" *Mater Chem Phys* 204(2018)410.
- [25] Z. Abdel-Hamid, M. M. Rashad, S. M. Mahmoud and A. T. Kandil " Electrochemical hydroxyapatite cobalt ferrite nanocomposite coatings as well hyperthermia treatment of cancer" *Mater. Sci. Eng. C.* 76(2017)827.

- [26] G. Wang, D. Zhao, Y. Ma, Z. Zhang, H. Che, J. Mu, X. Zhang and Z. Zhang. "Synthesis and characterization of polymer-coated manganese ferrite nanoparticles as controlled drug delivery" *Appl. Surf. Sci.* 428(2018)258.
- [27] W. Wang, J.W. Qin, M.H. Cao "Structure Interlacing and Pore Engineering of Zn₂GeO₄ Nanofibers for Achieving High Capacity and Rate Capability as an Anode Material of Lithium Ion Batteries" *ACS Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 1388–1397.
- [28] G.N. Suresh babu, D. Suriyakumar, N. Kalaiselvi "Synthesis of phase-pure Cd₂GeO₄/G nanorods for high capacity Na-ion battery anode" *J. Alloys Compd.* 851 (2021) 156894.
- [29] M. Li, Z. Zhang, X. Ge, Z. Wei, Y. Yao, H. Chen, C. Wang, F. Du, G. Chen "Enhanced electrochemical properties of carbon coated Zn₂GeO₄ micron-rods as anode materials for sodium-ion batteries" *Chem. Eng. J.* 331 (2018) 203-210.
- [30] J. Han, J. Qin, L. Guo, K. Qin, N. Zhao, C. Shi, E. Liu, F. He, L. Ma, C. He " Ultrasmall Fe₂GeO₄ nanodots anchored on interconnected carbon nanosheets as high- performance anode materials for lithium and sodium ion batteries" *Appl. Surf. Sci.* 427 (2018) 670-679.
- [31] Wang, J. X.; Yan, C. Y.; Magdassi, S.; Lee, P. S " Zn₂GeO₄ Nanowires as Efficient Electron Injection Material for Electro- Luminescent Devices" *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5(2013) 6793–6796.
- [32] Yan, C. Y.; Singh, N.; Lee, P. S. " Wide-bandgap Zn₂GeO₄ nanowire networks as efficient ultraviolet photodetectors with fast response and recovery time" *Appl. Phys. Lett.* 96(2010) 053108.
- [33] A. Wanner. "Elastic modulus measurements of extremely porous ceramic materials by ultrasonic phase spectroscopy " *Mater. Sci. Eng. A.* 35(1998)248.
- [34] C. Aksel, B. Rand, F. L. Riley and P. D. Warren."Mechanical properties of magnesia-spinel composites". *J. Eur. Ceram. Soc.* 22(2002) 745.
- [35] T. Suzuki, G. S. Murugan and Y. Ohishi. "Spectroscopic properties of a novel near-infrared tunable laser material Ni: MgGa₂O₄. " *J. Lumin.* 113(2005) 265.
- [36] I. V. Afanasyev-Charkin, D. W. Cooke, V. T. Gritsyna, M. Ishimaru and K. E. Sickafus "Effects of He⁺ ion implantation on optical and structural properties of MgAl₂O₄ " *Vacuum* 58(2000) 2.
- [37] A. Ibarra, R. Vila and F. A. Garner. "Optical and dielectric properties of neutron irradiated MgAl₂O₄ spinels" *J. Nucl. Mater.* 233(1996) 1336.
- [38] S. H. Wei and S. B. Zhang." First-principles study of cation distribution in eighteen closed-shell A^{II}B^{III}₂ O₄ and A^{IV}B^{II}₂ O₄ spinel oxides " *Phys. Rev. B* 63 (2001) 045112.

- [39] A. Bouhemadou, R. Khenata and F. Zerarga. "Ab initio study of the structural and elastic properties of spinels MgX_2O_4 ($X= Al, Ga, In$) under pressure" *Eur. Phys. J. B.* 56(2007) 1
- [40] A. Bouhemadou and R. Khenata "Pseudo-potential calculations of structural and elastic properties of spinel oxides ZnX_2O_4 ($X= Al, Ga, In$) under pressure effect" *Phys. Lett. A.* 360(2006) 339.
- [41] A. Bouhemadou, R. Khenata and F. Zerarga."Prediction study of structural and elastic properties under pressure effect of CdX_2O_4 ($X=Al, Ga, In$) spinel oxides" *Comput. Mater. Sci.* 39(2007) 709
- [42] A. Bouhemadou and R. Khenata."Calculated structural, elastic and electronic properties of SiX_2O_4 ($X=Mg, Zn, Cd$) compounds under pressure" *Modelling. Simul. Mater. Sci. Eng.* 15(2007) 787.
- [43] A. Bouhemadou, "Theoretical study of the structural, elastic and electronic properties of the GeX_2O_4 ($X = Mg, Zn, Cd$) compounds under pressure" *Modelling. Simul. Mater. Sci. Eng.* 16 (2008) 055007.
- [44] Mo Shang-D and W. Y. Ching. "Electronic structure of normal, inverse, and partially inverse spinels in the $MgAl_2O_4$ system" *Phys. Rev. B.* 54 (1996) 16555.
- [45] R. Khenata, M. Sahnoun, H. Baltache, M. Rérat, H. Reshak Ali, Y. Al-Douri and B. Bouhafs. "Full-potential calculations of structural, elastic and electronic properties of $MgAl_2O_4$ and $ZnAl_2O_4$ compounds" *Phys. Lett. A.* 344(2005) 271.
- [46] Xu Yong-Nian and W. Y. Ching. "Self-consistent band structures, charge distributions, and optical-absorption spectra in MgO , $\alpha-Al_2O_3$ and $MgAl_2O_4$ " *Phys. Rev. B.* 43(1991) 4461.
- [47] A. Martin Pendas, Costales Aurora, M. A. Blanco, J. M. Recio and V. Luana, "Local compressibilities in crystals" *Phys. Rev. B* 62(2000) 13970.
- [48] P. Thibaudeau and F. Gervais "Ab initio investigation of phonon modes in the $MgAl_2O_4$ spinel" *J. Phys. Condens. Matter.* 14(2002) 3543
- [49] R. Khenata, H. Baltache, M. Sahnoun, A. Bouhemadou, B. Bouhafs and M. Rérat "Optical properties of spinel oxides $MgAl_2O_4$ and $ZnAl_2O_4$ under hydrostatic pressure" *Algerian. J. Adv. Mater.* 3(2006) 171.
- [50] J. M. Leger, J. Haines, M. Schmidt, J. P. Petitet, A. S. Pereira and J. A. H. Jordana "Discovery of hardest known oxide" *Nature* 383(1996) 401
- [51] A. Bouhemadou, R. Khenata, D. Rached, F. Zerarga and M. Maamache "Structural, electronic and optical properties of spinel oxides cadmium gallate and cadmium indate " *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* 38(2007) 203

- [52] D. Allali, A. Bouhemadou and S. Bin-Omran " Theoretical prediction of the structural, electronic and optical properties of SnB_2O_4 (B = Mg, Zn, Cd) " *Comput. Mat. Sci.* 51(2012) 194.
- [53] F. Zerarga, A. Bouhemadou, R. Khenata and S. Bin-Omran, Structural, electronic and optical properties of spinel oxides ZnAl_2O_4 , ZnGa_2O_4 and ZnIn_2O_4 , *Solid. State. Sci.*, 13(2011)1638.
- [54] F. Zerarga, A. Bouhemadou, R. Khenata and S. Bin-Omran "FP-LAPW study of the structural, elastic and thermodynamic properties of spinel oxides ZnX_2O_4 (X = Al, Ga, In) *Comput. Mat. Sci.* 50(2011) 2651.
- [55] K. Nomura, H. Ohta, T. Ueda, M. Hirano, H. Hosono, *Science* 300 (2003) 1269.
- [56] B.G. Lewis, D.C. Paine, *MRS Bull.* 25 (2000) 22.
- [57] S.H. Wei, S.B. Zhang, *Phys. Rev. B* 63 (2001), p.045112-045120.
- [58] D. Allali, A. Bouhemadou, E. Muhammad Abud Al Safi, S. Bin-Omran, M. Chegaar, R. Khenata, A.H. Reshak, *Physica B* 443 (2014) 24.
- [59] S.H. Wei, S.B. Zhang, *Phys. Rev. B : Condens. Matter* 63 (2001) 045112.
- [61] J. Łażewski, P.T. Jochym, K. Parlinski, P. Piekarczyk, *J. Mol. Struct.* 596 (2001) 3.
- [62] CHOUDER Khadidja, Mémoire Master Physique des Matériaux, Université Mohamed Boudiaf - m'sila, (2021).
- [63] DILMI Zineb, Mémoire Master Physique des Matériaux, Université Mohamed Boudiaf - m'sila, (2021).
- [64] M.V. Nikolić, T. Ivetić, D.L. Young, K.M. Paraskevopoulos, T.T. Zobra, V. Blagojević, P.M. Nikolić, D. Vasiljević-Radović, M.M. Ristić, *Mater. Sci. Eng. B* 138 (2007) 7.
- [65] L. Gracia, A. Beltrán, J. Andrés, *J. Phys. Chem.* 115 (2011) 7740.
- [66] A. Bouhemadou, R. Khenata, *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng* 15 (2007) 787.
- [67] Bouhemadou, A., Allali, D., Bin-Omran, S., Al Safi, E. M. A., Khenata, R., & Al-Douri, Y., Elastic and thermodynamic properties of the SiB_2O_4 (B= Mg, Zn and Cd) cubic spinels: An ab initio FP-LAPW study. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 38 (2015), 192-202.
- [68] J.P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* 45 (1992) 13244.
- [69] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996) 3865.
- [70] Segall M D, Lindan P J D, Probert M J, Pickard C J, Hasnip P J, Clark S J and Payne M C 2002 First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code *J. Phys.: Condens. Matter* 14 2717

الفصل الأول

نظرية دالية الكثافة

DENSITY FUNCTIONL THEORY

1.1.I مقدمة

تحتوي المواد الصلبة على عدد كبير من الجسيمات المتفاعلة فيما بينها والمتمثلة في الإلكترونات، وهي جسيمات سالبة الشحنة، والأنوية الذرية، وهي جسيمات موجبة الشحنة وتكون عادة مرتبة في نظام بلوري شبكي. إذا كان لدينا N نواة سنكون أمام مسألة تفاعل كهرومغناطيسي لعدد $N+ZN$ من الجسيمات. بما أن الخواص الفيزيائية للمادة الصلبة مرتبطة ارتباطا وثيقا بديناميكية هذه الجسيمات الخفيفة فإن وصف هذه الجملة يتطلب استخدام قوانين الميكانيك الكمي. تتعلق خواص المادة الصلبة بحركية هذه الجسيمات الخفيفة. توصف حركية هذه الجملة من الجسيمات الخفيفة في ميكانيكا الكم بواسطة معادلة شرودينغر المستقلة عن الزمن والتي تعطى بالعلاقة التالية [1، 2]:

$$\hat{H} |\Psi\rangle = E |\Psi\rangle \quad (I.1)$$

حيث $|\Psi\rangle$ هي دالة الموجة للبلورة و E هي طاقة الحالة الأساسية للبلورة.

\hat{H} هو الهاملتونيان الذي يصف التفاعل الكهروستاتيكي بين الجسيمات (الأنوية و الإلكترونات) داخل البلورة:

$$\hat{H}_{tot} = \hat{T}_e + \hat{T}_N + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{N-N} + \hat{V}_{e-N} \quad (I.2)$$

حيث أن:

$$\hat{T}_e = -\frac{\hbar^2}{2m} \sum_i \Delta_i \quad (\text{الطاقة الحركية للإلكترونات}) \quad (I.3)$$

$$\hat{T}_N = -\frac{\hbar^2}{2M} \sum_k \Delta_k \quad (\text{الطاقة الحركية للأنوية}) \quad (I.4)$$

$$\hat{V}_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} U_{ij} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (\text{التفاعل المتبادل إلكترون-إلكترون}) \quad (I.5)$$

$$\hat{V}_{N-N} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} U_{kl} = \frac{1}{2} \sum_{k,l \neq k} \frac{e^2 Z_k Z_l}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{R}_l|} \quad (\text{التفاعل المتبادل نواة-نواة}) \quad (I.6)$$

$$\hat{V}_{e-N} = \sum_{i,k} U_{ik} = -\sum_{i,k} \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} \quad (\text{التفاعل المتبادل نواة-إلكترون}) \quad (I.7)$$

m : كتلة الإلكترون الحر.

e : الشحنة العنصرية.

M : كتلة النواة وتساوي من 10^3 إلى 10^4 من كتلة الإلكترون m .

\vec{r}_i و \vec{r}_j : متجهها موضعي للإلكترونين (i) و (j) ، على الترتيب.

\vec{R}_i و \vec{R}_k : متجهها موضعي للنواتين (i) و (k) ، على الترتيب.

Z_i و Z_k : العدد الذري للنواتين (i) و (k) ، على الترتيب.

تحتوي معادلة شرودينغر (1.I) على $3(Z+1)N$ متغيرا؛ N عدد الذرات في البلورة. إذا كان يوجد في كل واحد cm^3 من البلورة الصلبة حوالي 5×10^{22} ذرة و بوضع $Z=14$ فإن عدد المتغيرات سيكون مساويا 2×10^{24} متغيرا [3]. يستحيل إيجاد حل عام تحليلي أو رقمي للمعادلة هذه. لا توجد أي طريقة عامة في ميكانيك الكم الحديث تسمح بإيجاد حل لهذه المسألة التي تحتوي على عدد كبير من الجسيمات. تدخل العديد من التقريبات على مستويات مختلفة لتبسيط المعادلة (1.I) حتى تصبح قابلة للحل. عموما، يتم إدخال ثلاثة تقريبات على ثلاث مستويات مختلفة.

2.I المستوى الأول: تقريب بورن-ابنهايمر Born – Oppenheimer Approximation

إن كتلة الأنوية ثقيلة مقارنة بالنسبة لكتلة الإلكترونات (كتلة النواة M تساوي بالتقريب من 10^3 إلى 10^4 من كتلة الإلكترون m)، وبالتالي حركة الإلكترونات أسرع كثيرا من حركة الأنوية. وعليه تقريب أولي يمكن اعتبار حركة الأنوية ثابتة عند دراسة حركة الإلكترونات [4]. وكننتيجة لهذا التقريب يمكن إهمال الطاقة الحركية للأنوية (T_N) ويؤخذ حد تفاعل الأنوية فيما بينها (V_{N-N}) كثابت. وبالتالي تبسط المعادلة (2.I) إلى النحو التالي:

$$\hat{H}_{tot} = \hat{H}_e + \hat{V}_{N-N} \quad (I.8)$$

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{N-e} + \hat{V}_{e-e} \quad (I.9)$$

حيث \hat{H}_e هو الهاملتونيان الإلكتروني. ينحصر المشكل الآن في البحث عن القيم والدوال الذاتية من أجل الإلكترونات، أي حل المعادلة التالية:

$$H_e \varphi = E_e \varphi \quad (\text{I.10})$$

بفضل تقريب بورن-ابنهايمر تم تبسيط المسألة من جملة $(Z+1)N$ جسيما إلى مسألة ZN جسيما و لكن تبقى حل المعادلة (10.I) غير ممكن لا تحليليا و لا رقميا. لقد طورت العديد من الطرق من أجل حل معادلة شرودينغر متعددة الالكترونات نذكر منها طريقة هارترى (Hartree)، هاتري-فوك (Hartree-Fock) و نظرية دالية الكثافة. سنكتفي هنا بإعطاء المبادئ الأساسية لنظرية دالية الكثافة التي تم استعمالها في دراسة موضوع المذكرة

3.I. المستوى الثاني: نظرية دالية الكثافة Density Functional Theory

ظهرت الفكرة الأساسية لنظرية دالية الكثافة (DFT) عام 1927 على يد العالمان توماس وفارمي (Thomas and Fermi) [5، 6] اللذان أثبتا أن طاقة الغاز المتجانس للإلكترونات هو دالية للكثافة الالكترونية. لقد تم تطوير ال DFT على مرحلتين:

- نظرية هوهنبارغ وكوهن (Hohenberg and Kohn)، عام 1964 [7]
- معادلات كوهن وشام (Kohn – Sham equations)، عام 1965 [8]. قد تم منح كوهن جائزة نوبل عام 1998 لمساهمته في تطوير ال DFT.

1.3.I. نظريتي هوهنبارغ و كوهن Theorems of Hohenberg and Kohn

تم تأسيس نظرية دالية الكثافة على أساس نظري متين في نظريتين لهوهنبارغ وكوهن [7]. هاتين النظريتين لهوهنبارغ وكوهن قابلة للتطبيق على $3N$ من الإلكترونات المتفاعلة في وجود كمون خارجي ناتج عن الأنوية (V_{ext}).

✓ النظرية الأولى First Theorem

تبين النظرية الأولى أن خواص الحالة الأساسية لنظام متعدد الإلكترونات تحدد بواسطة الكثافة الالكترونية للحالة الأساسية $\rho(\vec{r})$ التي تعتمد على الإحداثيات الفضائية الثلاثة. ويتم بواسطة هذه النظرية تخفيض عدد الإحداثيات الفضائية من $3N$ إلى 3 باستعمال دالية الكثافة الالكترونية. تعطى قيمة كل مرصودة للحالة الأساسية \hat{O} كدالية وحيدة للكثافة الالكترونية للحالة الأساسية:

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = O[\rho] \quad (\text{I.11})$$

✓ النظرية الثانية Second Theorem

تبين هذه النظرية أن الكثافة الإلكترونية للحالة الأساسية هي التي تقابل القيمة الصغرى للطاقة الكلية للجمله.

ليكن H هاملتونيان الجمله الإلكترونية داخل كمون خارجي V_{ext} ، فإن الطاقة الكلية للحالة الأساسية للجمله تعطى كالتالي:

$$H[\rho] \equiv E_{V_{ext}}[\rho] \quad (I.12)$$

$$E_{V_{ext}}[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle \quad (I.13)$$

$$E_{V_{ext}}[\rho] = F_{HK}[\rho] + \int \rho(\vec{r}) V_{ext}(\vec{r}) d\vec{r} \quad (I.14)$$

$$F_{HK}[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle \quad (I.15)$$

حيث:

F_{HK} : هي دالية هوهنبارغ وكوهن في نظام متعدد الالكترونات.

$E_{V_{ext}}[\rho]$: هي الطاقة الكلية لـ N جسيمة متفاعلة في وجود الكمون الخارجي V_{ext} والتي تعطي القيمة الصغرى للطاقة الكلية المقابلة لكثافة الحالة الأساسية أي الطاقة الكلية للحالة الأساسية.

إن دالية الكثافة F_{HK} لا تحتوي على أي معلومات حول النواة و مواقعها، بل هي دالية لنظام متعدد

الالكترونات. يمكن إيجاد قيمة الطاقة الكلية للحالة الأساسية باستعمال مبدأ التباين لـ Rayleigh – Ritz القيمة

الصغرى للطاقة الكلية $E_{V_{ext}}[\rho]$ توافق كثافة الحالة الأساسية في وجود الكمون الخارجي $V_{ext}(\vec{r})$ [7].

2.3.I. معادلات كوهن-شام Kohn – Sham equations

نشرت معادلات كوهن وشام في عام 1965 [8]. تقدم معادلات كوهن وشام طريقة عملية لحساب

الكثافة الإلكترونية والطاقة الكلية لجمله من الإلكترونات المتفاعلة فيما بينها داخل كمون خارجي. ترتكز

هذه الطريقة على فكرة تحويل مسألة جملة الإلكترونات المتفاعلة فيما بينها بوجود كمون خارجي ثابت إلى

مسألة جملة إلكترونات غير متفاعلة فيما بينها والتي تتحرك في كمون فعال. يتضمن الكمون الفعال الكمون

الخارجي وتأثير بقية الإلكترونات على الإلكترون المعبر. لقد بين كوهن وشام أنه يمكن حساب كثافة الحالة

الأساسية $\rho(\vec{r})$ لجمله متكونة من N إلكترونات متفاعلا بوجود كمون خارجي $V_{ext}(\vec{r})$ باستعمال العلاقة:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\vec{r}) * \phi_i(\vec{r}) \quad (I.16)$$

حيث $\phi_i(\vec{r})$ هي الدوال الذاتية لهاملتونيان كوهن-شام \hat{H}_{KS} :

$$\hat{H}_{KS}\phi_i = (\hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext})\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \quad (I.17)$$

$$\hat{H}_{KS} = \hat{T}_0 + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext}$$

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{\hbar^2}{2m_e}\nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\int\frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|}d\vec{r}'+\hat{V}_{xc}+\hat{V}_{ext} \quad (I.18)$$

حيث:

$T_0(\rho)$: الطاقة الحركية للإلكترونات غير المتفاعلة (Kinetic energy of the non-interacting electrons)

V_H : كمون هارترتي (Hartree potential)

V_{xc} : دالية كمون تبادل-ارتباط (Exchange-correlation potential functional)

ε_i : القيمة الذاتية المقابلة للدالة الذاتية $\phi_i(\vec{r})$

يمكننا صياغة نظرية كوهن وشام كما يلي: كثافة الحالة الأساسية $\rho(\vec{r})$ في نظام متعدد الإلكترونات

(N -electron system) هي $\rho(\vec{r}) = \sum_{i=1}^N \phi_i(\vec{r}) * \phi_i(\vec{r})$ ، حيث $\phi_i(\vec{r})$ هي حلول معادلة كوهن-شام المقابلة ل

N أدنى قيمة ذاتية:

$$\hat{H}_{KS}\phi_i(r) = \varepsilon_i\phi_i(r) \quad (I.19)$$

يعتمد كل من مؤثر هارترتي \hat{V}_H ومؤثر تبادل-ارتباط \hat{V}_{xc} على دالية الكثافة الإلكترونية $\rho(r)$ ، و التي بدورها تتعلق ب $\phi_i(r)$ ، و هذه الاخيرة هي المجهول الذي نبحث عنه. هذا يعني أننا أمام مسألة تماسك ذاتي (self-consistency). نحتاج لحل المعادلة (I. 17) إلى طريقة الدورات التكرارية. نقوم أولاً بإدخال قيمة تخمينية للكثافة الابتدائية ρ^0 والتي بواسطتها ننشئ الهاملتونيان H_{KS}^1 . بحل المعادلة (I. 17) نحصل على $\phi_i^1(r)$ و التي بواسطتها يمكن حساب الكثافة الإلكترونية $\rho^1(\vec{r})$ و التي تكون في أغلب الحالات تختلف عن الكثافة الابتدائية ρ^0 . ندخل الكثافة الجديدة $\rho^1(\vec{r})$ والتي بواسطتها ننشئ الهاملتونيان H_{KS}^2 . تحسب الكثافة $\rho^2(\vec{r})$ بعد حساب $\phi_i^2(r)$. وهكذا في كل مرة ندخل الكثافة الجديدة المتحصل عليها ونحسب دالة الموجة ونواصل العملية حتى الوصول إلى قيمة $\rho^f(\vec{r})$ تحقق التقارب المحدد والتي بواسطتها ننشئ الهاملتونيان H_{KS}^f . يبين الشكل 1.I مخطط دورة لحساب التماسك الذاتي.

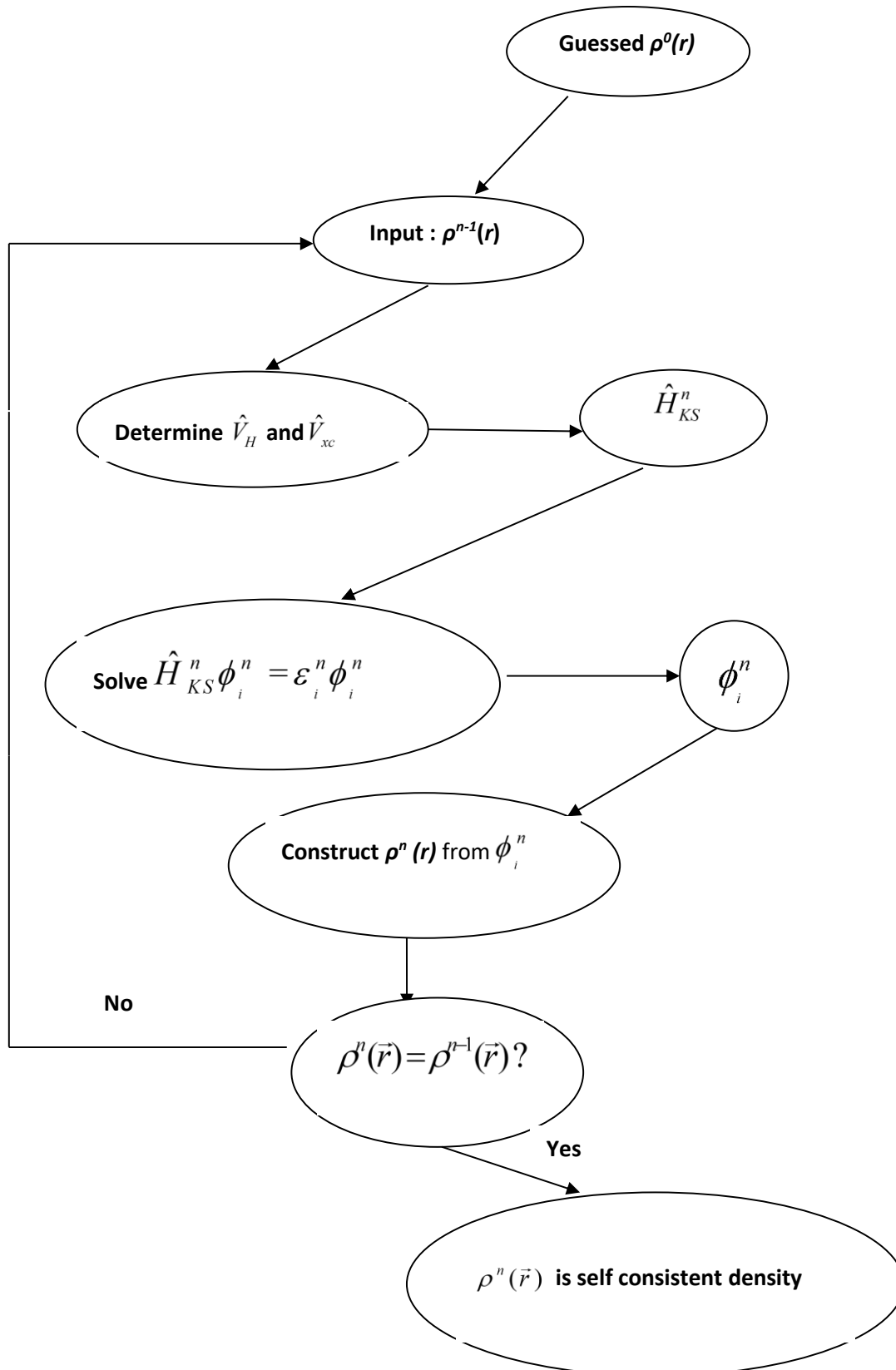


Figure I.1: Flow chart for iterative solution of the Kohn-Sham equations.

4.I. المستوى الثالث: حلول معادلات كوهن-شام *Solving Kohn – Sham equations*

حل معادلات كوهن-شام يتطلب منا اختيار الأساس ϕ_p^b والتعبير عن دالة الموجة ϕ_m بالشكل التالي:

$$\phi_m = \sum_{p=1}^P c_p^m \phi_p^b \quad (I.20)$$

وبهذا يختصر حلول معادلات كوهن-شام في إيجاد المعاملات c_p^m المطلوبة للتعبير عن ϕ_m في مجموعة الأساس المختار.

5.I. دالية تبادل-ارتباط *Exchange – Correlation Functional*

لا توجد هناك عبارة رياضية محددة لدالية تبادل-ارتباط $E_{xc}(\rho(\vec{r}))$. إن إيجاد صيغة لدالية تبادل-ارتباط مازال موضوع بحث. يوجد حالياً عدة اختيارات متاحة لمعالجة كمون تبادل-ارتباط، سنذكر هنا أهمها.

1.5.I. تقريب كثافة الموضع *Local Density Approximation*

تم اقتراح تقريب كثافة الموضع (LDA) لأول مرة من طرف كوهن وشام (Kohn and Sham) في سنة 1965 [9]، والتي تعالج نظام الإلكترونات اللامتجانس باعتباره موضعياً متجانساً، بحيث تعطى طاقة تبادل-ارتباط في هذا التقريب بـ:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(\vec{r})] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(\vec{r})] dr^3 \quad (I.21)$$

هي طاقة تبادل-ارتباط لغاز الإلكترون المتجانس ρ تكون بالصيغة التالية:

$$V_{xc}^{LDA}(r) = \frac{\partial E_{xc}^{LDA}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} = \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \quad (I.22)$$

في حالة المواد المغناطيسية، وباستخدام مبدأ السبين الإلكتروني، يصبح تقريب كثافة الموضع (LDA) من الشكل تقريب كثافة السبين الموضعي ((Local Spin Density Approximation (LSDA))، طاقة تبادل-ارتباط E_{xc} تقسم الكثافة إلى كثافة سبين فوق وسبين تحت.

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho \downarrow, \rho \uparrow] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)] dr^3 \quad (I.23)$$

2.5.I. تقريب التدرج المعمم *Generalized Gradient Approximation*

على الرغم من بساطة تقريب ال LDA إلا أنه أعطى نتائج متوافقة جيدا مع النتائج التجريبية في الكثير من الحالات، ولكن هناك عديد الحالات حيث تكون النتائج المتحصل عليها باستعمال ال LDA غير متوافقة كما يجب مع النتائج التجريبية. لهذا السبب تم ادخال التدرج في كثافة الالكترونات مما يقودنا إلى تقريب التدرج المعمم (*Generalized Gradient Approximations (GGA)*) أين الطاقة E_{xc} تكون بدلالة الكثافة الإلكترونية وتدرجها:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}^{\text{hom}}[\rho(r), \nabla\rho(r)] dr^3 \quad (\text{I.24})$$

هناك عدد من النسخ لتقريب ال GGA نذكر منها تلك المقترحة من طرف بيك (Becke) و التي يرمز لها بـ B88 [10]، بارديو و ونغ (Perdew and Wang) و التي يرمز لها بـ GGA-PW أو GGA91 [11]، بارديو و بيرك و ارنزهوف (Perdew, Burke and Ernzerhof) و التي يرمز لها بـ GGA-PBE أو GGA96 [12]، هامر و مساعدوه (Hammer et al.) و التي يرمز لها بـ GGA-RPBE [13]، وي و كون (Wu and Cohen) و التي يرمز لها بـ GGA-WC أو GGA06 [14] و بارديو و مساعدوه (Perdew et al.) و التي يرمز لها بـ GGA-PBESol أو GGA08 [15]. بصفة عامة، تحسن ال GGA عددا من الخواص الفيزيائية مقارنة بال LDA، مثل الطاقة الكلية وطاقة الارتباط. استعملنا في هذا العمل تقريب التدرج المعمم GGA-PBE، المقترح من طرف بارديو و بيرك و ارنزهوف [12] والذي أعطى نتائج جد مرضية.

المراجع

- [1] E. Schrödinger, Ann. Phys. 79 (1926) 361.
- [2] E. Schrödinger, Ann. Phys. 79 (1926) 489.
- [3] P. Kiréev, *la physique des semi-conducteurs* (Edition Mir, Moscou (1979))
- [4] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87 (1927) 457.
- [5] L.H. Thomas, Proc. Cambridge. Philos. Soc. 23 (1928) 542.
- [6] E. Fermi, Z. Phys 48 (1928) 73.
- [7] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [8] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133.
- [9] L.J. Sham, W. Kohn, Phys. Rev 145 (1966) 561.
- [10] A.D. Becke, Phys. Rev. A 38 (1989) 3098.
- [11] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45 (1992) 13244.
- [12] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77 (1996) 3865.
- [13] B. Hammer, L.B. Hansen, J.K. Norskov, Phys. Rev. B 59 (1999) 7413.
- [14] Z. Wu, R.E. Cohen, Phys. Rev. B 73 (2006) 235116.
- [15] J.P. Perdew, A. Ruzsinszky, G.I. Csonka, O.A. Vydrov, G.E. Scuseria, L.A. Constantin, X. Zhou, K. Burke, Phys. Rev. Lett. 100 (2008) 136406.

الفصل الثاني

الأمواج المستوية مع الكمون الكاذب

1.II. مقدمة

لقد أدى البحث عن إيجاد طريقة فعالة لحل معادلة كوهن وشام للمواد الصلبة والجزئيات:

$$-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}[n(r)]\Psi_i(r) = \varepsilon_i\Psi_i(r)$$

إلى تطوير العديد من الطرق الأكثر دقة وفعالية لحساب البنية الإلكترونية، مثل طريقة الموجة المستوية مع الكمون الكاذب (*Pseudo-Potential Plane-Wave (PP-PW)*) وطريقة الأمواج المستوية المزادة خطياً مع الكمون الكامل... إلخ.

لقد أصبحت الطرق الحاسوبية المبنية على المبادئ الأولى تشكل في وقتنا الحاضر أداة أساسية وفعالة لحساب البنية الإلكترونية للذرات والجزئيات والمواد ومنه التنبؤ بخواصها البنوية والإلكترونية والميكانيكية والضوئية والمغناطيسية وغيرها. لقد أصبحت هذه الطرق الوسيلة المفضلة لتفسير وفهم النتائج التجريبية المتحصل عليها بل أنها حلت محل التجربة في كثير من الأحيان التي يصعب أو يستحيل فيها إجراء القياسات التجريبية.

تستمد الطرق الحاسوبية الحديثة المبنية على أساس المبادئ الأولى فعاليتها ودقتها من فاعلية ودقة نظرية دالية الكثافة. لقد بُنيت العديد من الطرق الحاسوبية ضمن إطار نظرية دالية الكثافة. ومن بين الطرق الأكثر دقة لحساب البنية الإلكترونية للمواد الصلبة في الوقت الحالي والتي أثبتت قدرتها على التنبؤ بالعديد من خواص المواد البلورية نجد طريقة الموجة المستوية مع الكمون الكاذب (*Pseudo-Potential Plane-Wave (PP-PW)*) والتي تم استعمالها في دراستنا الحالية.

في الفصل الأول، تم تحويل مسألة الجسيمات المتفاعلة فيما بينها والمتمثلة في الإلكترونات والأنوية الذرية، إلى مسألة جسيم مفرد يتحرك في جهد خارجي فعال مع أنوية ثابتة، وذلك بواسطة تقريب بورن-ابنهايمر ونظرية دالية الكثافة. ومع ذلك، هناك طرق أخرى للتعامل مع عدد لا حصر له من الإلكترونات غير المتفاعلة التي تتحرك في وجود جهد ساكن مع عدد من الأنوية ثابتة. في هذه الحالة يجب أولاً حساب دالة الموجة لكل عدد لا حصر له من الإلكترونات في النظام، وتمتد كل دالة موجة الكترونية على المادة الصلبة بأكملها، فإن مجموعة الأساس المطلوبة هي توسيع كل دالة موجة الكترونية لا نهائية [1]. هدفنا الآن هو تطوير مخطط رقمي عملي لحل معادلات كوهن وشام أحادية الجسيم الناتجة عن أنظمة ممتدة مثل المواد الصلبة أو السوائل البلورية.

وُجدت العديد من طرق المبادئ الأولى في الحساب *ab initio* [2] التي يستخدمها الفيزيائيون والكيميائيون منذ أكثر من بضعة عقود، حيث كان معظمهم قادرًا فقط على نمذجة أنظمة من ذرات قليلة، ومن ثم كان قابليتها للتطبيق على أنظمة محدودة للغاية. تم تحسين جميع طرق المبادئ الأولى في الحساب بشكل مستمر خلال السنوات الأخيرة واستفادت جميعها من توفر أجهزة كمبيوتر قوية بشكل متزايد. يمكن

لمعظم الطرق الآن نمذجة لدراسة الأنظمة الممتدة مثل المواد الصلبة. ومن بين الطرق الأكثر دقة لحساب البنية الإلكترونية للمواد الصلبة في وقت الحالي والتي أثبتت قدرتها على التنبؤ بالعديد من خواص المواد البلورية نجد طريقة الأمواج المستوية مع الكمون الكاذب (*Pseudopotential plane-wave (PP-PW)*). بسبب تواترها، سيكون الخيار الأكثر وضوحًا للبلورة هو توسيع دالية الموجة لكوهن وشام إلى موجات مستوية، لأن الموجات المستوية متعامدة، فهي قطرية في المساحة وتنفيذ الطرق القائمة على الموجة المستوية مباشرة بسبب بساطتها. ومع ذلك، لا تتقارب مجموعات أساس الموجة المستوية في وجود كمون بلوري واحد في النواة، حيث تتنوع دوال الموجات الإلكترونية بسرعة كبيرة بالقرب منها. في هذه الحالة، ستكون هناك حاجة إلى مجموعة الأساس الكبيرة لتمثيل دوال الموجة بدقة، يجعل مصفوفة الهاملتونيان قطرية، ونقول عن الموجات المستوية غير عملي إن لم يكن مستحيلًا. وبالتالي، لا يمكن استخدام مجموعات أساس الموجة المستوية إلا في سياق تقريب احتمالي زائف للكمونات الحقيقية حيث تم استبدال الكمونات (I/r) بكمونات سلسلة مناسبة [3]. طريقة الأمواج المستوية مع الكمون الكاذب (*Pseudopotential plane-wave (PP-PW)*) هي أحد الطرق الأكثر استخدامًا لحساب خصائص الحالة الأساسية للأنظمة داخل إطار نظرية دالية الكثافة. تؤدي بساطة الموجات المستوية إلى مخططات رقمية فعالة للغاية لحل معادلات كوهن شام، ويضمن استخدام مؤهلات الكمون الكاذب توسيع دوال الموجة في مجموعة صغيرة نسبيًا من الموجات المستوية.

يتم استبدال تجاذب الكولوم بين الإلكترونات والنواة بكمون كاذب لهدفين رئيسيين. أولاً، يتم إدخال إلكترونات التكافؤ فقط في معظم الحسابات، لأنها تشارك في كيمياء النظام بينما تكون كثافة شحنة الإلكترونات الأساسية شديدة الانحدار وتتطلب عددًا كبيرًا جدًا من الموجات المستوية لوصفها. يتمثل الدور الثاني للطاقات الكامنة الزائفة في استبدال مدارات التكافؤ بدوال سلسلة في المنطقة الأساسية، مع الحفاظ على تقريب جيد جدًا لها خارج المنطقة الأساسية [4].

II.2. نظرية بلوخ والموجات المستوية

ناقش فيليكس بلوخ عام 1929، [5] عواقب تناظر الحالة الصلبة على حسابات دالة الموجة. تقول نظرية بلوخ أنه في المادة الصلبة الدورية، يمكن كتابة كل دالة موجية $\exp(i\vec{k}\cdot\vec{r})$ على أنها حاصل ضرب موجة مستوية ودالة $f_k(\vec{r})$ لها دورية شبكة برافي:

$$\phi_k(\vec{r}) = \exp(i\vec{k}\cdot\vec{r}) f_k(\vec{r}) \quad (\text{II.1})$$

$$\text{Où } f_k(\vec{r} + \vec{R}) = f_k(\vec{r}) \quad (\text{II.2})$$

\vec{k} : يسمى متجه بلوخ ويعمل كرقم كمي للنقل. يميز دالة موجة الإلكترون الواحد ϕ_k والقيم الذاتية الموافقة ε_k . المتجه \vec{k} هو متجه للشبكة العكسية المحصورة في منطقة بريلمان الأولى (ZB)، وهي أصغر وحدة في الشبكة العكسية تسمح بإعادة بناء النظام بالكامل عن طريق التناظر. يمكن بعد ذلك اختزال المشكلة إلى دراسة خلية أولية من البلورة اللانهائية. نستنتج أن:

$$\phi_k(\vec{r} + \vec{R}_L) = e^{i\vec{k}\vec{R}_L} \phi_k(\vec{r}) \quad (\text{II.3})$$

في المعادلة أعلاه، يمثل \vec{R}_L متجه الشبكة المباشرة. المصطلح الأول هو الجزء المتموج، بينما المصطلح الثاني هو الجزء الدوري من دالة الموجة. يمكن التعبير عن المصطلح الأخير من خلال التمدد إلى عدد محدود من الموجات المستوية التي تكون نواقلها متجهات موجية للشبكة العكسية للبلورة. لذلك، تعطي نظرية بلوخ الشرط الحدودي للموجات المستوية من الجسيمات المفردة. تمثل المعادلة التالية الحل العام الذي يلبي شروط الحدود هذه، حيث يوجد \vec{G} متجه الشبكة العكسية.

$$\phi_k(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} \sum_{\vec{G}} C_{\vec{G}}(\vec{k}) e^{i\vec{G}\vec{r}} = e^{i\vec{k}\vec{r}} \omega(\vec{k}, \vec{r}) \quad (\text{II.4})$$

باستعمال نظرية بلوخ، تم إسقاط مسألة عدد لا حصر له من الإلكترونات على مسألة التعبير عن دالة الموجة من حيث عدد لا حصر له من متجهات الفضاءية العكسية داخل منطقة بريلمان الأولى من الشبكة الدورية \vec{k} . تتم معالجة هذه المسألة بأخذ عينات من منطقة بريلمان لمجموعات خاصة من النقاط \vec{k} . يتم الآن التعبير عن دوال الموجة الإلكترونية في كل نقطة \vec{k} من خلال أساس موجة مستوية منفصلة. من حيث المبدأ، سلسلة فورييه هذه لانهائية. ومع ذلك، فإن لكل من معاملات الموجة المستوية $C_{\vec{G}}(\vec{k})$ طاقة حركية معينة $(\hbar^2/2m)|\vec{k} + \vec{G}|^2$. تلعب الموجات المستوية ذات الطاقة الحركية المنخفضة دورًا أكبر بشكل عام من الموجات ذات الطاقة الحركية العالية جدًا. وبالتالي، فإن إدخال "نصف قطر القطع" يجعل من الممكن تقليل القاعدة إلى بُعد محدود. يؤدي إدخال قطع الطاقة الحركية هذا إلى حدوث خطأ في تقدير إجمالي طاقة النظام. ستؤدي هذه الطاقة الحركية المقطوعة إلى خطأ في الطاقة الإجمالية للنظام، ولكن من حيث المبدأ، من الممكن جعل هذا الخطأ صغيرًا جدًا عن طريق زيادة حجم القاعدة المحددة مما يسمح بقطع طاقة أكبر. يعتمد الحد الفاصل المستخدم في الممارسة على الأنظمة المدروسة.

3.II. طريقة الكمون الكاذب

هناك نوعان من الإلكترونات، الإلكترونات القلبية والإلكترونات التكافؤ، وهذا الأخير هو الذي يحدد الخصائص الفيزيائية والكيميائية من الدرجة الأولى للمواد لأن الإلكترونات القلبية لا تشارك في الروابط الكيميائية، فهي غير حساسة للغاية لتعديل البنية الذرية ولذلك يمكن معاملتها على أنها مدارات مجمدة، أي لن يتم تعديلها أثناء التفاعلات الكيميائية.

لقد قام العالم فارمي سنة 1934 بإزالة الحالات القلبية واستبدال تأثيرها بالكمون الكاذب وذلك لتبسيط حساب البنية الالكترونية [6].

لم يعد النظام الذي نتعامل معه الآن هو النظام (الكترونات + أنوية) بل هو ((أنوية + الكترونات قلبية) + الكترونات التكافؤ) يساوي (أنوية + الكترونات التكافؤ). لذلك نسعى لاستبدال كمون فعال حقيقي في معادلات كوهن وشام بكمون كاذب أضعف، والذي يمثل الكمون الذي تشعر به الكترونات التكافؤ، والذي يترجم فحص النواة بواسطة الكترونات قلبية. تقلل هذه الطريقة بشكل كبير من حجم العمليات الحسابية التي يجب إجراؤها، خاصةً إذا كان النظام قيد الدراسة يحتوي على ذرات ثقيلة. يتم اختيار شكل الكمون الكاذب بحيث يكون لدوال الموجة الكاذبة ودوال موجة التكافؤ نفس الطاقة الذاتية [7].

تنقسم طرق الكمونات الكاذبة إلى قسمين وفقاً للأساس المستخدم لتطوير الدوال الكاذبة:

✓ طرق الحفظ المعيارية (المعيارية المحفوظة الكمونات الكاذبة التي أدخلها هامان ومساعدوه (Hamman et al.) [8]).

✓ (ii) طرق عدم الحفاظ على المعيارية (الكمونات الكاذبة فائقة النعومة التي قدمها فاندربيلت (Vanderbilt) [9]).

لقد اخترنا استعمال الكمونات الكاذبة المعيارية المحفوظة لبعاطتها في المفهوم والتطبيق العددي.

1.3.II. الكمونات الكاذبة مع المعايير المحفوظة

يقال إن الجهد الكاذب قد حافظ على المعايير، إذا تم تعديله بطريقة تجعل كثافة الشحنة الكاذبة (كثافة الشحنة التي تم إنشاؤها من دوال الموجة الكاذبة) مساوية لكثافة التكافؤ. وبالتالي، يجب أن يكون الكمون الكاذب سلساً قدر الإمكان، مما يعني أنه يجب أن يسمح بتمثيل دالة الموجة باستخدام أصغر عدد ممكن من الموجات المستوية، ويجب أن تكون قابلة للتحويل قدر الإمكان، مما يعني أن الجهد الكاذب المتولد عن الذرة يجب أن يعيد التكوين إنتاج التكوينات الأخرى بالضبط.

يعد استخدام الكمون الكاذب المعياري المحفوظ مكلفاً للغاية في حالة المعادن الانتقالية أو المواد الترابية النادرة. هذه الذرات لها مدارات موضعية وتتطلب عدداً كبيراً من الموجات المستوية (الطاقة الفاصلة أكبر). من الضروري بعد ذلك استخدام كمون كاذب لا يحافظ على القاعدة، وهذا هو كمون فاندربيلت (Vanderbilt) الكاذب الذي يُطلق عليه أيضاً "الكمون الكاذب".

4.II. توليد كمون كاذب ذري

تم توضيح طريقة توليد الكمون الكاذب الذري في الشكل 1.II. بدءاً من العنصر المختار (العدد الذري، التكوين الإلكتروني) ويعطى على شكل دالة التبادل والارتباط، يتم تنفيذ جميع حسابات الإلكترون من خلال إجراء متماسكا ذاتياً. ثم نحصل على القيم الذاتية لكل مدار ذري ويمكننا اختيار تلك التي سنعتبرها

مدارات تكافؤ. تكون على شكل محدد من الكمون الكاذب الأيوني، على سبيل المثال نموذج ترولييه-مارتينز (Troullier-Martins) والحفاظ على نفس الشكل لدالة الارتباط التبادلي كما هو الحال في الحساب AE ، يتم تعديل مقادير (معاملات) الكمون الكاذب (بشكل أساسي نصف قطر القطع). في هذا المستوى، نتحقق من دقة ما يلي:

✓ دوال الموجة الكاذبة لحالات التكافؤ تساوي بالفعل الدوال الموجية لحالات التكافؤ التي تتجاوز نصف قطر القطع المختار،

✓ القيم الذاتية الكاذبة تساوي القيم الذاتية لحالات التكافؤ. تم التحقق من هذين الشرطين، نحصل على كمون كاذب للعنصر المختار. كل ما تبقى هو اختيار جزء محلي واختباره.

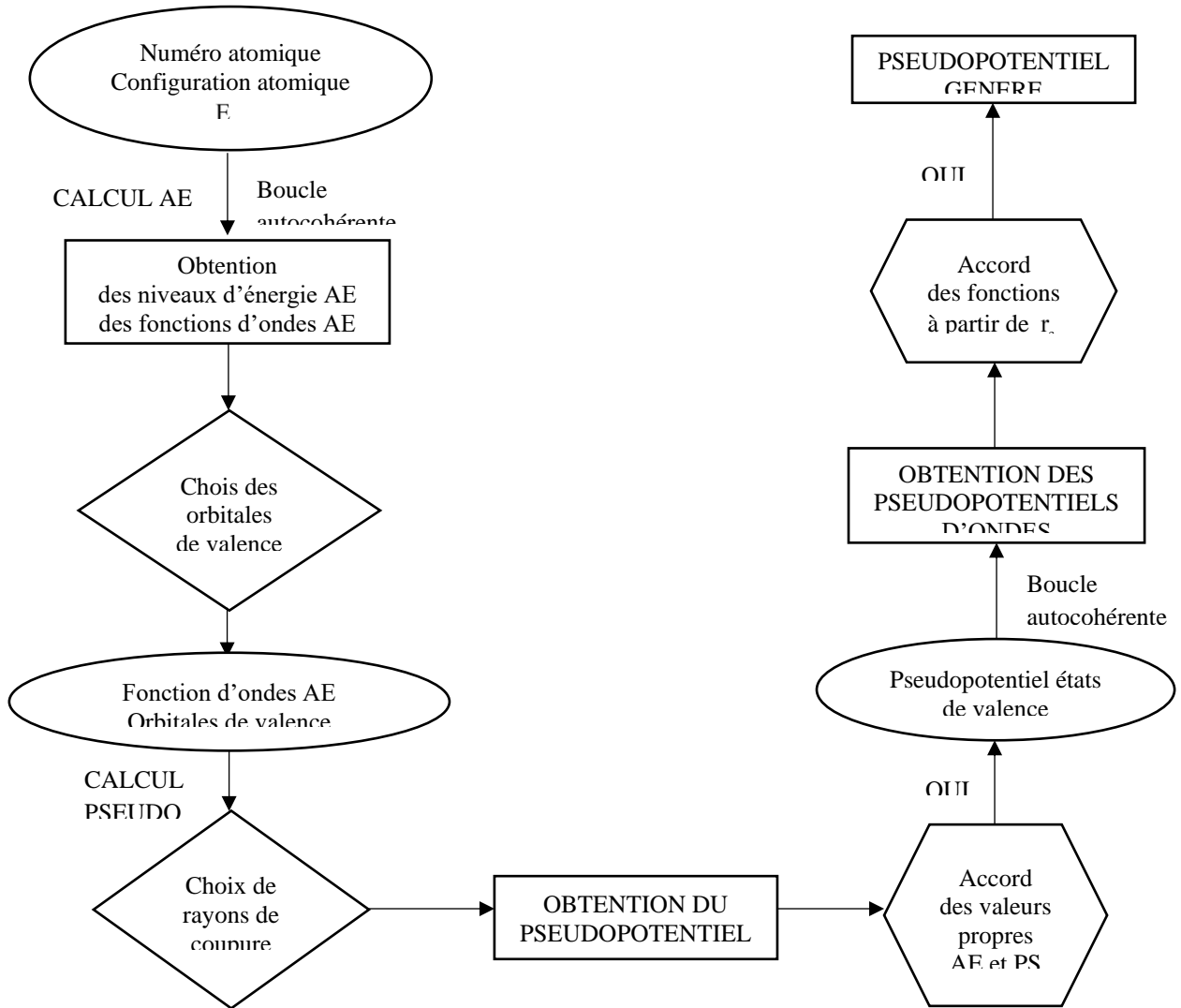


Figure II.1: Method for generating a pseudopotential

5.II. تفاصيل الحساب

1.5.II. وصف برنامج الحساب

لقد تمت كل الحسابات المنجزة في إطار تحضير هذه المذكرة باستعمال طريقة الموجة المستوية مع الكمون الكاذب (*Pseudo - Potential Plane - Wave (PP - PW)*) المؤسسة على نظرية دالية الكثافة (DFT) [10، 11] والمدمجة في البرنامج CASTEP (*Cambridge Sequential Total Energy Package*) [12]، لقد تم تطوير برنامج CASTEP من طرف باين و مساعدوه (Payne et al) [13-15]. تجدر الإشارة هنا أن دقة نتائج الحسابات باستعمال هذه الطريقة تتعلق بحسن اختيار عدد من معاملات ومدخلات الحسابات نذكر منها داليات معالجة كمون التبادل والارتباط الإلكتروني، عدد نقاط منطقة بريلوان، طاقة القطع التي تحدد عدد الأمواج المستوية المختارة لنشر دالة الموجة... الخ.

1. لا توجد دالية محددة لكمون التبادل والارتباط الإلكتروني لهذا يعالج هذا الكمون باستعمال داليات تقريبية نذكر منها تقريب كثافة الموضع (LDA) وتقريب التدرج المعمم (GGA). لقد تم استعمال التقريبات التالية لمعالجة كمون التبادل والارتباط:

- تقريب كثافة الموضع (LDA) المدرج من طرف بارديو وونغ (Perdew and Wang) [16].

- تقريب التدرج المعمم المدرج من طرف بارديو وبورك وأرنازار هوب (Perdew, Burke and Ernzerhop)

، والذي يرمز له عادة GGA-PBE وأحيانا GGA96 [17].

2. من أجل الحساب الدقيق للخواص الفيزيائية للمادة يجب الأخذ بعين الاعتبار مساهمة كل حالة إلكترونية في الخاصية المعتمدة. تحدد الحالة الإلكترونية في المادة بمتجه \vec{k} في منطقة بريلوان وبرقم شريط الطاقة. بما أنه لا يمكن عمليا إجراء الحسابات إذا أخذنا مساهمة كل الحالات الإلكترونية فإنه يتم أخذ عدد محدود من الحالات التي يمكنها تمثيل بقية الحالات وفق خوارزمية معينة أخذين بعين الاعتبار تناظر البنية البلورية للمادة. طبعا كلما ازداد عدد الحالات المختارة أكبر كلما كانت دقة الحسابات أكبر ولكن كانت مدة الحسابات أطول. لهذا يجب القيام باختبارات تسمح بتحديد أحسن عدد من النقاط ($k - points$) في منطقة بريلوان التي تعطي دقة كافية للحسابات ومدة زمنية معقولة لإتمام الحسابات. من جهة ثانية يتطلب نشر دالة موجية إلكترونية نظريا عدد لا نهائي من الأمواج المستوية لكن عمليا قد نكتفي بعدد محدود من الأمواج المستوية للحصول على الدقة المقبولة.

المراجع

- [1] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. A. Arias, and J. D. Joannopoulos, *Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients*, Rev. Mod. Phys. 64, 1045-1097 (1992).
- [2] C. Pisani, R. Dovesi, *Hartree-Fock Ab Initio Treatment of Crystalline Systems*, Spriger Verlag, 1986.
- [3] S. Blügel and G. Bihlmayer, *Full-Potential Linearized Augmented Planewave Method*, edited by Johannes Grotendorst, Stefan Blügel and D. Marx, NIC Series Volume 31, 85-129 (2006).
- [4] A. Filippetti, D. Vanderbilt, W. Zhong, Y. Cai and G. B. Bachelet, *Chemical hardness, linear response, and pseudopotential transferability*. Phys. Rev. B 52, 11793-11804 (1995).
- [5] P. Kireev, *la physique des semiconducteurs*, 2ème édition Mooscou. (1975).
- [6] E. Fermi, Il Nuovo Cimento. 11 (1934) 157.
- [7] Y. Pouillon, *Propriétés structurales et électroniques d'agrégats CuO_n ($n=1-6$) et du composé solide $Cu_2(OH)_3(NO_3)$: une étude par la fonctionnelle de densité*, Thèse de doctorat, Université Louis Pasteur, Strasbourg I. 2002.
- [8] D.R. Hamman, M. Schuller, and C. Chiang. Phys. Rev. Lett. 43 (1979) 1494.
- [9] D. Vanderbilt. Phys. Rev. B. 41 (1990) 7892.
- [10] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136 (1964) 864.
- [11] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A 140 (1965) 1133.
- [12] S.J. Clark, M.D. Segall, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, M.J. Probert, K. Refson, M.C. Payne, First principles methods using CASTEP, Zeitschrift fuer Kristallographie 220 (2005) 567-570.
- [13] M.C. Payne, M.P. Teter, D.C. Allan, T.A. Arias and J.D. Joannopoulos , Reviews of Mod. Phy, 64 (4)1992
- [14] C.J. Stewart, M.D. Segall, C.J. Pickard , J.P. Hasnipm, M.J. Probert , K. Refson and M. C. Payne, Z. Kristallogr. 220 (2005) 567.
- [15] M.D. Segall, P.J.D Lindan, M.J. Probert, C.J. Pickard, P.J. Hasnip, S.J. Clark and M.C. Payne, J. Phys. Cond. Matter. 14 (2002) 2717.
- [16] J.P. Perdew, Y. Wang, Phys. Rev. B 45 (1992) 13244.
- [17] J.P. Perdew, S. Burke, M. Ernzerhof, Phys. Rev. Let. 77 (1996) 3865.

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

1.III. الخواص البلورية

تتبلور المركبات السبينالية العادية المكعبة، ذات الصيغة الكيميائية AB_2O_4 ، في بنية بلورية مكعبة ممركرة الوجوه (FCC: Face-centered cubic) ذات تعبئة متراسة، في الزمرة الفضائية $Fd\bar{3}m$ (رقم 227 في الجداول البلورية) [1]. يمثل الشكل 1.1 البنية البلورية لخلية أولية للمركب $SiMg_2O_4$ كنموذج للبنية البلورية للمواد السبينالية العادية المكعبة. تحتوي الخلية الأولية للمواد السبينالية العادية المكعبة على 8 جزيئات AB_2O_4 ، أي 32 أنيون O و 8 كاتيونات A و 16 كاتيون B. توجد هناك 96 فجوة بين الأنيونات في المواد السبينالية العادية المكعبة. تشغل الكاتيونات A ثمن (1/8) الـ 64 فجوة رباعية السطوح، في حين تشغل الكاتيونات B نصف (1/2) الـ 32 فجوة ثمانية السطوح [2]. تتعلق إحداثيات الذرات داخل البلورة الأولية للسبيناليات المكعبة بالموقع المختار لمبدأ الخلية. هناك إكمانيتان لاختيار مبدأ الخلية الأولية وهما نقطتان متكافئتان، الأولى ذات تناظر نقطي $4\bar{3}m$ وتكون في موقع الكاتيون A أما الثانية ذات تناظر نقطي $3\bar{m}$ وتكون في موقع فجوة رباعية السطوح. في حالة اختيار مبدأ الخلية الأولية في النقطة ذات التناظر النقطي $3\bar{m}$ ، تكون إحداثيات الذرات كما يلي: الكاتيونات A تشغل موقع فيكوف (Wyckoff position) $8a (0.125, 0.125, 0.125)$ و الكاتيون B يشغل الموقع $16d (0.5, 0.5, 0.5)$ و الأنيونات O تتموقع في الموقع $32e (u, u, u)$ ، حيث u يدعى الإحداثية الداخلية للأنيون O وتكون قيمتها عادة محصورة بين 0.24 و 0.27 أما قيمتها المثالية (u_{ideal}) تكون مساوية 0.25 [2]. عندما تنزاد قيمة u يقترب الأنيون O من الكاتيون A في الاتجاه [111] مما يؤدي إلى ازدياد حجم الفجوة رباعية السطوح A ونقصان حجم الفجوة ثمانية السطوح B. أما في حالة اختيار المبدأ ذو التناظر $4\bar{3}m$ ، تكون الإحداثيات الذرية كما يلي: $A (0, 0, 0)$ ، $O (u, u, u)$ و $B (5/8, 5/8, 5/8)$ و القيمة المثالية u_{ideal} تكون في هذه الحالة مساوية 0.375.

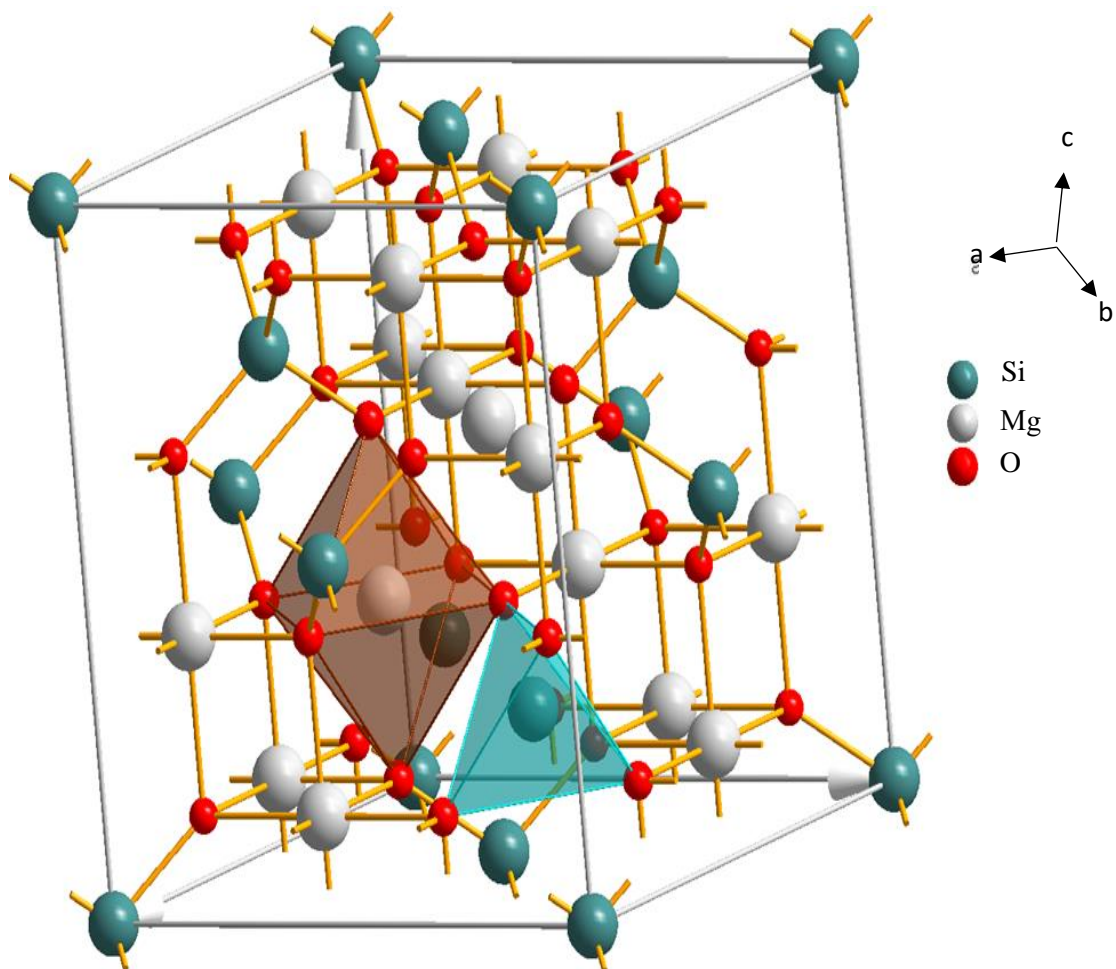


Figure III.1: A schematic representation of the cubic spinel structure of SiMg_2O_4 . The oxygen atoms (red spheres) occupy the corners of the octahedral and tetrahedral; Si and Mg are at the centres of the tetrahedral and octahedral, respectively. The origin of the unit-cell is chosen at the B (i.e., Si) position.

Table III.1: Calculated lattice constant a_0 (in Å), internal coordinate of the oxygen atom u , bulk modulus B (in GPa), and the pressure derivative of the bulk modulus B' for the SiMg_2O_4 , SiZn_2O_4 and SiCd_2O_4 compounds in comparison with available experimental and theoretical results in the literature [3-5].

	SiMg_2O_4			SiZn_2O_4		SiCd_2O_4	
	Present	Expt.	Others	Present	Others	Present	Others
a_0	8.1457 ¹	8.0709 ^a	8.1318 ^b	8.1606 ¹	8.1718 ^b	8.7382 ¹	8.7504 ^b
	8.0226 ²		8.0351 ^b	8.0320 ²	8.0499 ^b	8.6001 ²	8.6164 ^b
			8.039 ^c		8.0830 ^c		8.6170 ^c
			8.1385 ^a				
u	0.2434 ¹		0.2419 ^b	0.2429 ¹	0.2409 ^b	0.2357 ¹	0.2333 ^b
	0.2432 ²		0.24315 ^b	0.2427 ²	0.2427 ^b	0.2348 ²	0.2349 ^b
			0.2442 ^c		0.2432 ^c		0.2362 ^c
B_0	183.68 ¹		169 ^b	204.58 ¹	186 ^b	169.39 ¹	155 ^b
	197.73 ²		193 ^b	221.61 ²	206 ^b	190.24 ²	191 ^b
B'	3.95 ¹		4.32 ^b	4.21 ¹		4.72 ¹	5.0 ^b
	4.05 ²		3.80 ^b	4.47 ²		4.62 ²	4.35 ^b

¹ Present work using the GGA-PBEsol; ² Present work using the LDA;

^a Ref. [3]: J. Łażewski, P.T. Jochym, K. Parlinski, P. Piekarczy, J. Mol. Struct. 596 (2001) 3;

^b Ref. [4]: S.H. Wei, S.B. Zhang, Phys. Rev. B: Condens. Matter 63 (2001) 045112.;

^c Ref. [5]: A. Bouhemadou, R. Khenata, Modell. Simul. Mater. Sci. Eng 15 (2007) 787.

لقد تمت هذه الحسابات باستعمال كل من ال LDA وال GGA PBEsol. يبين الجدول 1.1 التوافق الجيد بين نتائجنا والنتائج التجريبية والنظرية المتوفرة. لا يتجاوز الاختلاف النسبي بين القيم المتحصل عليها في عملنا هذا والقيم التجريبية لثابت الشبكة البلورية a_0 للمركبات SiMg_2O_4 ، SiZn_2O_4 و SiCd_2O_4 في حدود 0.92%، 0.13% و 0.13% على الترتيب، باستعمال تقريب ال GGA و في حدود 0.59%، 1.7% و 1.7%، على الترتيب، باستعمال تقريب ال LDA. كما نلاحظ التوافق المثالي بين نتائجنا ونتائج الحسابات السابقة في حالات استعمال نفس دالية كمون التبادل والترابط. تتزايد قيم ثابت الشبكة البلورية للمركبات المدروسة على النحو التالي: $a_0(\text{SiCd}_2\text{O}_4) < a_0(\text{SiZn}_2\text{O}_4) < a_0(\text{SiMg}_2\text{O}_4)$ وهو ما يمكن إرجاعه لزيادة نصف قطر الذرة B في المركبات SiMg_2O_4 ، SiZn_2O_4 و SiCd_2O_4 ، $(R^{\text{Cd}} = 1.48\text{\AA}) < (R^{\text{Zn}} = 1.31\text{\AA}) < (R^{\text{Mg}} = 1.30\text{\AA})$. أما المعامل الداخلي الأيوني u فيتناقص على نحو التالي: $u(\text{SiMg}_2\text{O}_4) > u(\text{SiZn}_2\text{O}_4) > u(\text{SiCd}_2\text{O}_4)$. تتوافق نتائج حساباتنا توافقا معقولا مع نتائج الحسابات السابقة للمركبات SiMg_2O_4 ، SiZn_2O_4 و SiCd_2O_4 باستعمال طريقة الأمواج المستوية مع الكمون الكاذب. تتناقص قيم معامل الانضغاط B للمركبات SiMg_2O_4 ، SiZn_2O_4 و SiCd_2O_4 على النحو التالي $B_0(\text{SiMg}_2\text{O}_4) > B_0(\text{SiZn}_2\text{O}_4) > B_0(\text{SiCd}_2\text{O}_4)$ وهي في توافق مع العلاقة المعروفة بين B_0 و V_0^{-1} ($B_0 \propto V_0^{-1}$).

2.III. الخواص الإلكترونية

يُعرف مانع الطاقة (فجوة الطاقة) بأنه الطاقة اللازمة لإثارة (نقل) الإلكترونات من قمة شريط التكافؤ (*Valence band maximum (VBMa)*) إلى أسفل شريط النقل (*Conduction band minimum (CBMi)*)، أو هي فسحة الطاقة الموجودة بين شريطي التكافؤ والنقل، وقد سميت باليمنوعة لأنها مكان خالي من الحالات الإلكترونية ولا تستقر فيها الإلكترونات في أنصاف النواقل النقية. تسمح قيمة المانع الطاقي من التمييز بين العوازل، أنصاف النواقل، أنصاف المعادن، المعادن والنواقل. تعد فجوة الطاقة واحدة من أهم الثوابت الضوئية في فيزياء أنصاف النواقل التي تحدد صلاحية أنصاف النواقل لتصنيع العديد من الأجهزة الإلكترونية مثل الخلايا الشمسية والكواشف والتثائيات الضوئية وغيرها.

1.2.III. شرائط الطاقة الإلكترونية *Electronic band structure*

تحصلنا باستعمال طريقة الأمواج المستوية مع الكمون الكاذب على شرائط الطاقة وفق خطوط واصله بين نقاط عالية التناظر في منطقة بريلوان الأولى للمركبات SiMg_2O_4 ، SiZn_2O_4 و SiCd_2O_4 . يبين الشكل 1.2 منطقة بريلوان الأولى للبنية المكعبة ممرزة الوجوه (*FCC*) المعرفة في فضاء الشبكة المعكوسة والمميزة بنقاط عالية التناظر: $\Gamma(0, 0, 0)$ ، $L(1/2, 1/2, 1/2)$ ، $W(1/2, 1/4, 3/4)$ ، $U(3/8, 3/8, 3/4)$ و $X(1/2, 0, 1/2)$.

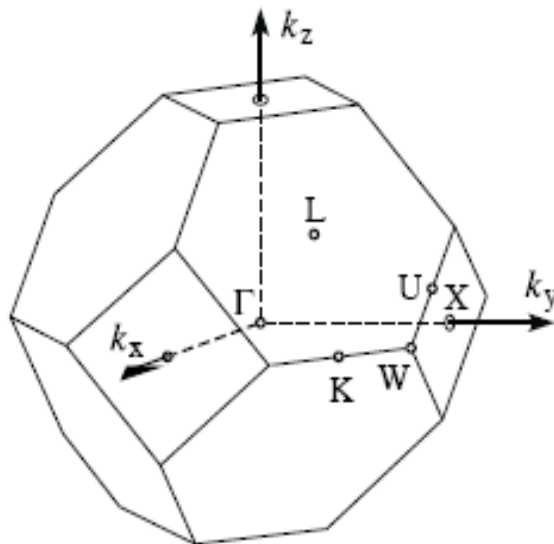


Figure III.2: First Brillouin zone of the FCC lattice, the high symmetry points are indicated.

لقد حسبنا شرائط الطاقة لكل مركب سينيالي من المركبات المدروسة باستعمال تقريبين لكمون تبادل-ترابط وهي تقريبات ال LDA ، ال GGA – PBE . لا نلاحظ وجود فروقات في مظاهر شرائط الطاقة المتحصل عليها باستعمال التقريبين، ولكن هناك فروقات واضحة في قيم موانع الطاقة كما هو موضح بالأشكال 3.III، 4.III و 5.III، التي تعطي شرائط الطاقة المتحصل عليها باستعمال تقريبي ال LDA و ال GGA و الجدول 2.III، الذي يعطي قيم موانع الطاقة المتحصل عليها باستعمال التقريبين السابقين الذكر. يتموضع كلا من قمة شريط التكافؤ وقعر شريط النقل للمواد المدروسة بنفس النقطة Γ في منطقة بريلوان مما يدل على ان لهذه المواد موانع طاقة أساسية مباشرة Γ - Γ . يلخص الجدول 2.III قيم موانع الطاقة المباشرة Γ - Γ عند الضغط الهيدروستاتيكي المعدوم ($P = 0$ GPa) باستعمال تقريبات ال LDA و ال GGA للمواد السينيالية SiMg_2O_4 ، SiZn_2O_4 و SiCd_2O_4 مقارنة مع النتائج النظرية [5] المتوفرة في المنشورات العلمية. تجدر الإشارة إلى غياب القيم التجريبية لموانع الطاقة للمواد المدروسة. تتوافق قيمنا لموانع الطاقة المحسوبة باستعمال طريقة الأمواج المستوية مع الكمون الكاذب مع تقريبي ال LDA و ال GGA توافقا مقبولا مع نتائج الحسابات السابقة المستعملة لنفس التقريبات [5]. تتناقص قيم مانع الطاقة الأساسي عند المرور من مركب إلى آخر حسب التسلسل التالي: $E_g(\text{SiMg}_2\text{O}_4) > E_g(\text{SiZn}_2\text{O}_4) > E_g(\text{SiCd}_2\text{O}_4)$

Table III.2: Calculated fundamental band gap energy E_g (in eV) using two different approaches for the exchange-correlation potential: LDA and GGA-PBEsol compared with available theoretical results.

System	Present work		Other [5]	
	LDA	GGA-PBEsol	LDA	GGA
SiMg₂O₄	5.26	4.90	5.01	5.19
SiZn₂O₄	2.84	2.56	2.77	2.90
SiCd₂O₄	1.36	1.18	1.17	1.34

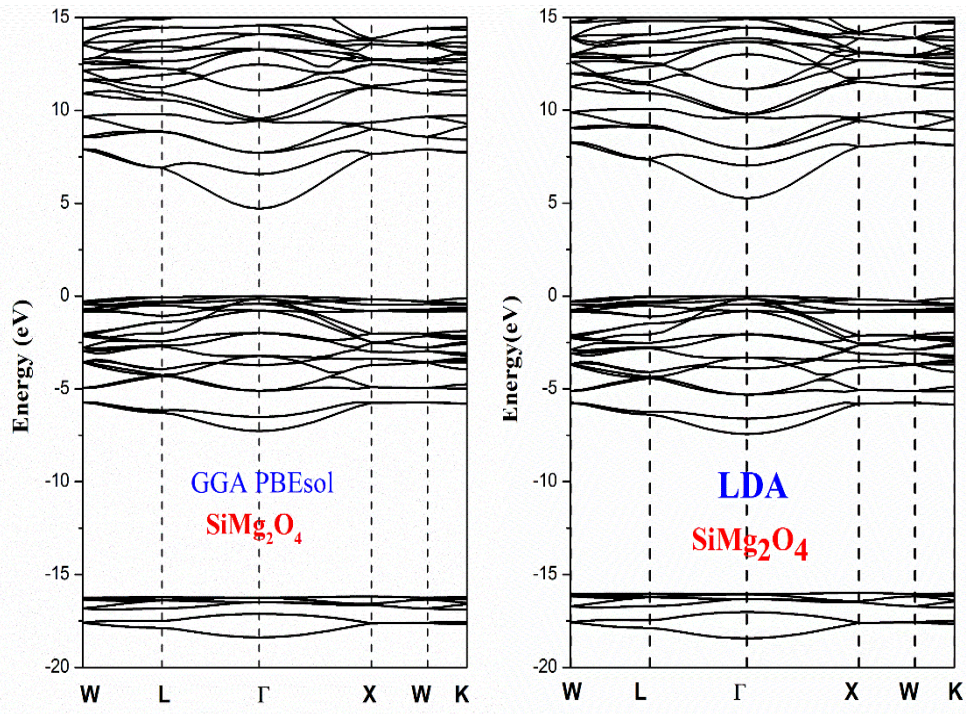


Figure III.3: Electronic band structure of the cubic spinel SiMg_2O_4 along the high-symmetry directions in the Brillouin zone, calculated using the LDA and GGA PBEsol. The Fermi level is shifted to zero.

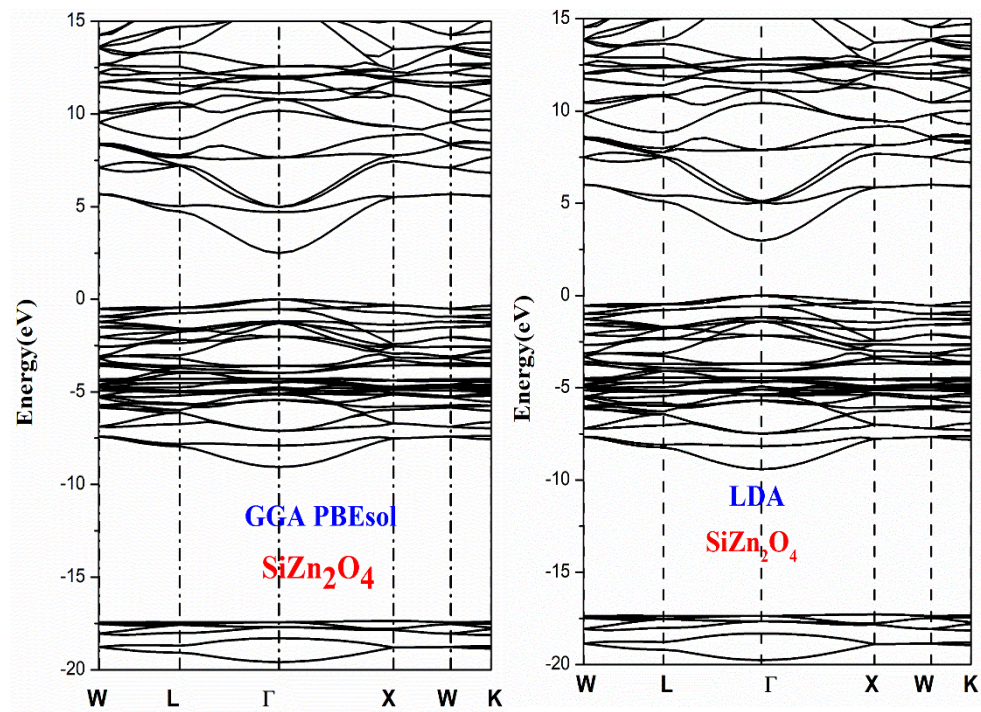


Figure III.4: Electronic band structure of the cubic spinel SiZn_2O_4 along the high-symmetry directions in the Brillouin zone, calculated using the LDA and GGA PBEsol. The Fermi level is shifted to zero.

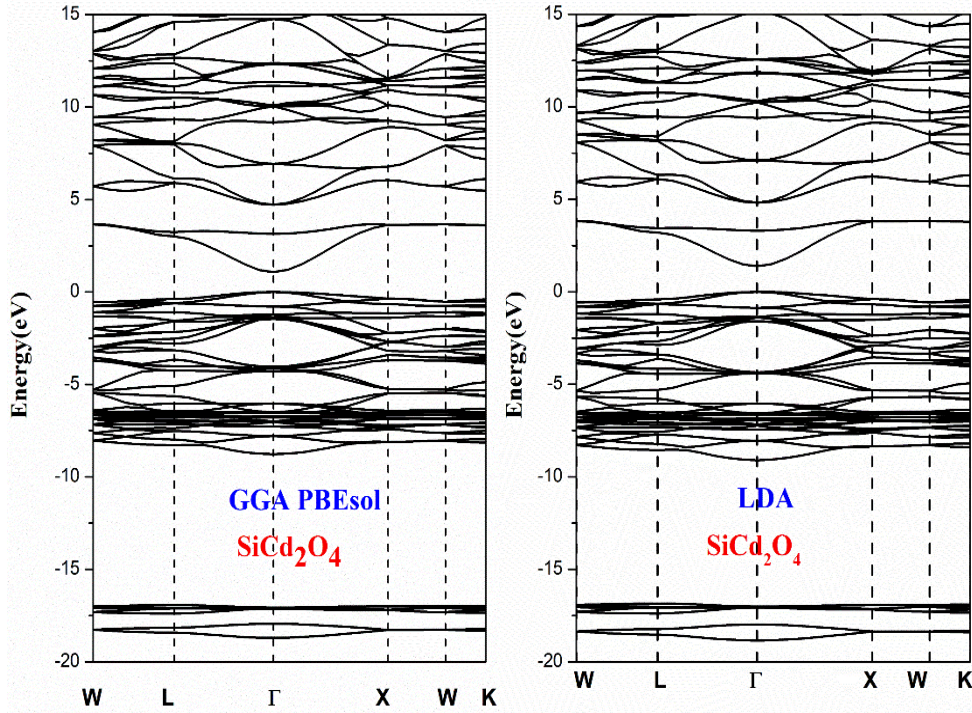


Figure III.5: Electronic band structure of the cubic spinel SiCd_2O_4 along the high-symmetry directions in the Brillouin zone, calculated using the LDA and GGA PBEsol. The Fermi level is shifted to zero.

III.2.2. كثافة الحالات الإلكترونية الكلية والجزئية للمركبات

لتوضيح طبيعة شرائط الطاقة الإلكترونية، قمنا بحساب كثافة الحالات الكلية (TDOS: Total Density of States) والجزئية (PDOS: Partial Density of States) SiMg_2O_4 و SiZn_2O_4 و SiCd_2O_4 . تبين الأشكال 6.III، 7.III و 8.III كثافة الحالات الكلية و الجزئية للمواد السبينية SiMg_2O_4 ، SiZn_2O_4 و SiCd_2O_4 على الترتيب. باستعمال تقريب GGA PBEsol. يمكن تقسيم شرائط التكافؤ الى ثلاثة مناطق وهي BV1، BV2 و BV3 حيث BV3 هي المنطقة الاخفض طاقة. تمتاز البنيات الاثني BV2 و BV3 بضيق عرضها مقارنة مع البنية BV1. تتمركز البنية BV3 عند -17.74eV ، -19.05eV و -18.37eV من أجل SiMg_2O_4 ، SiZn_2O_4 و SiCd_2O_4 ، على الترتيب، وهي تتشكل من مساهمة الحالات الإلكترونية Si-3s في حالة المركب SiMg_2O_4 والحالة Zn-3p في حالة المركب SiZn_2O_4 والحالة Cd-4p في حالة المركب SiCd_2O_4 . تتمركز المنطقة BV2 عند -16.53eV ، -17.76eV و -17.11eV من أجل SiMg_2O_4 ، SiZn_2O_4 و SiCd_2O_4 ، على الترتيب، وهي تتشكل من مساهمة الحالات الإلكترونية Si-3p، Mg-3s و O-2s في حالة المركب SiMg_2O_4 والحالات Si-3p و Zn-3s في حالة المركب SiZn_2O_4 والحالات Si-3p و Cd-4d في حالة المركب SiCd_2O_4 . يفصل بين المنطقة BV2 والمنطقة الثانية BV1 مانع الطاقة مساويا تقريبا ل

8.49eV، 8.28eV و 7.65eV من أجل SiMg_2O_4 ، SiZn_2O_4 و SiCd_2O_4 ، على الترتيب. تتمركز المنطقة BV1 عند -3.68eV، -4.39eV و -4.42eV من أجل SiMg_2O_4 ، SiZn_2O_4 و SiCd_2O_4 ، على الترتيب. تتشكل المنطقة BV1 من الحالات الإلكترونية O-2p مع مشاركة ضعيفة للحالات Mg-3s+2p في المركب SiMg_2O_4 . أما SiZn_2O_4 و SiCd_2O_4 فتتشكل هذه المنطقة في شرائط النقل من الحالات الإلكترونية Zn-3d مع مساهمة ضعيفة للحالات Zn-3d (Cd-3p) و Zn-2s. تتشكل أخفض منظمة في شرائط النقل من الحالات الإلكترونية Si-3p مع مشاركة ضعيفة للحالات Mg-2p في حالة المركب SiMg_2O_4 والحالات Zn-3d في حالة SiZn_2O_4 و الحالات Cd-4d في حالة المركب SiCd_2O_4

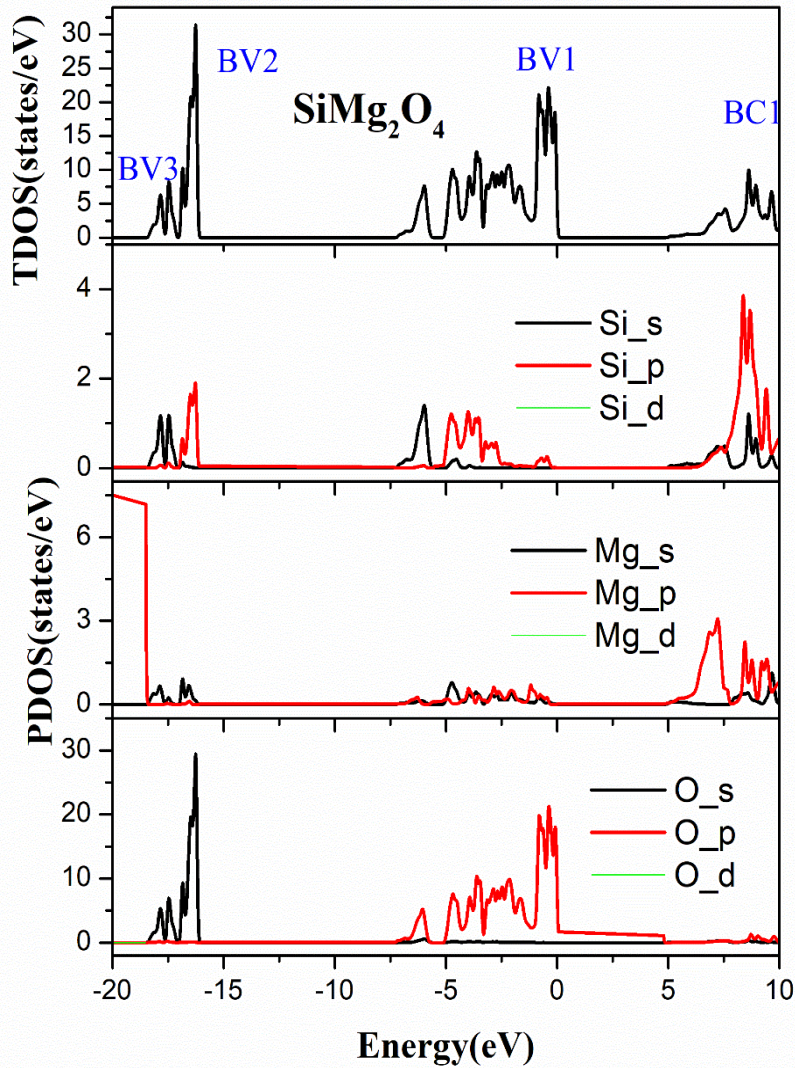


Figure III.6: Site and angular momentum decomposed DOS for the cubic spinel SnMg_2O_4 .

The Fermi level is set to zero.

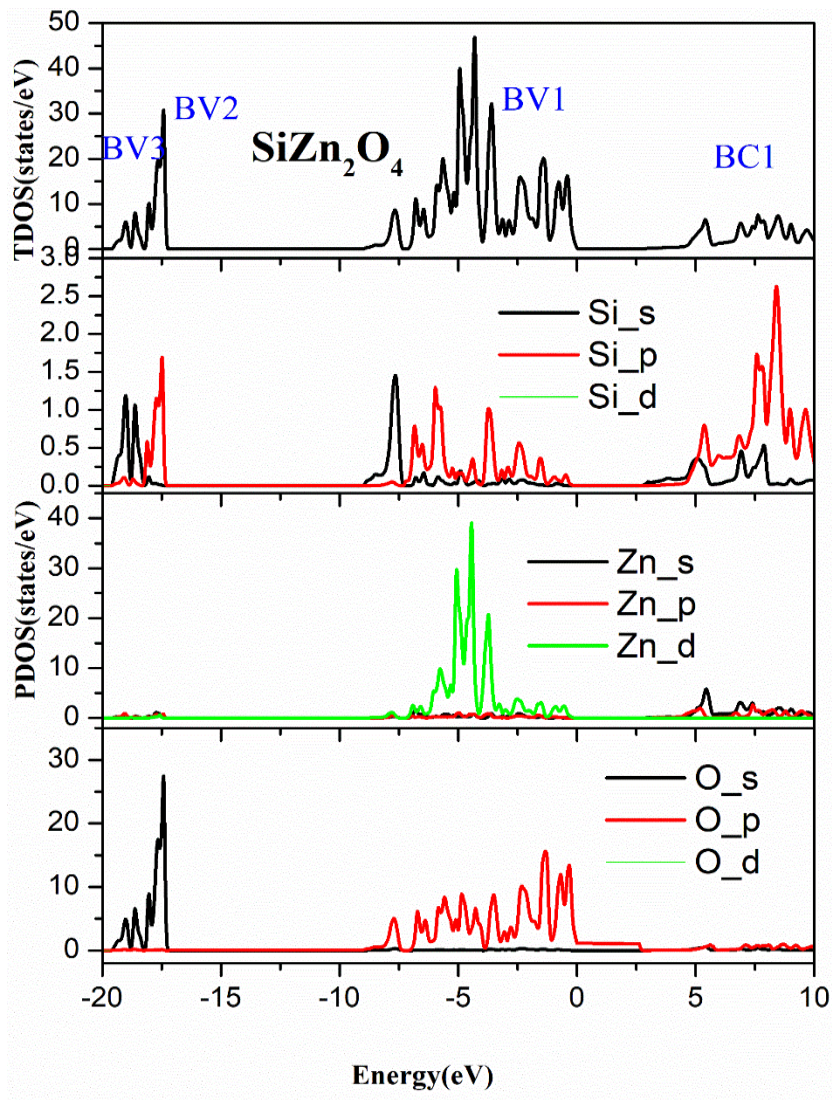


Figure III.7: Site and angular momentum decomposed DOS for the cubic spinel SiZn_2O_4 .

The Fermi level is set to zero

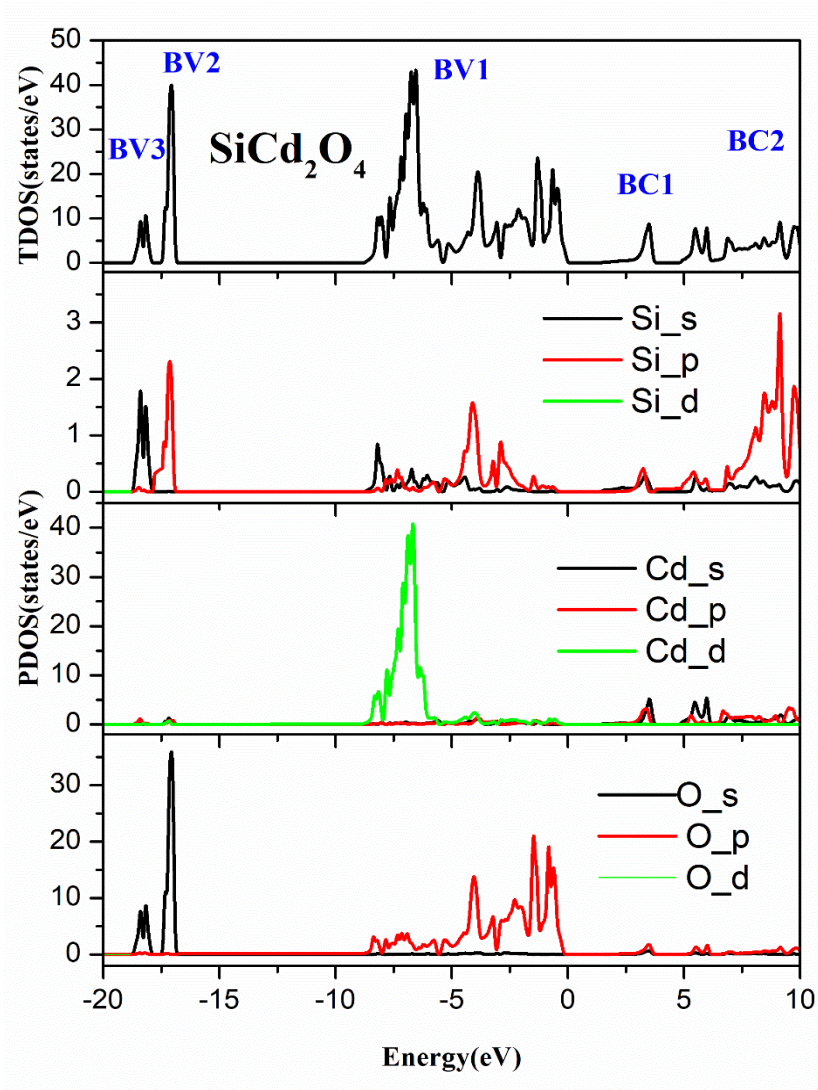


Figure III.8: Site and angular momentum decomposed DOS for the cubic spinel SiCd_2O_4 .

The Fermi level is set to zero.

3.III. الخواص الضوئية

1.3.III. تعاريف

عند سقوط حزمة من الأشعة الكهرومغناطيسية على جسم مادي، يمكن حدوث الظواهر الضوئية التالية المتمثلة في الامتصاص والانعكاس والانكسار والنفوذ (الشكل 9.III)، ويمكننا أن نستمد العديد من المعلومات عن خواص المادة المدروسة من مانع طاقي وحركة الإلكترونات بين شرائطها... بتحليل هذه الظواهر. عند مستويات الطاقة العليا تمتص الفوتونات نتيجة انتقال الإلكترونات من شريط التكافؤ إلى شريط النقل.

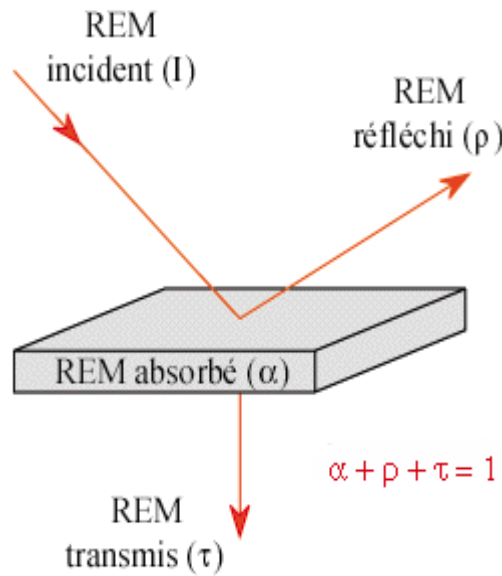


Figure III.9: Interactions of electromagnetic radiation with matter-absorption, reflection, transmission.

يمكن معرفة الخواص الضوئية للمادة بمعرفة دالة السماحية $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ ، حيث الجزء التخيلي $\varepsilon_2(\omega)$ يميز امتصاص المادة للضوء أما الجزء الحقيقي $\varepsilon_1(\omega)$ فهو يميز انتشار الضوء داخل المادة. يحسب الجزء التخيلي $\varepsilon_2(\omega)$ نظريا باستعمال العلاقة [6]:

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{Ve^2}{2\pi\hbar m^2 \omega^2} \int d^3k \sum_{nn'} |\langle kn | P | kn' \rangle|^2 f(kn) \times [1 - f(kn')] \delta(E_{kn} - E_{kn'} - \hbar\omega) \quad (\text{III.1})$$

حيث \hbar هو ثابت بلانك، ω تمثل تواتر الفوتون الساقط، $\hbar\omega$ هي طاقة الفوتون الساقط، $\langle kn | P | kn' \rangle$ تمثل عناصر المصفوفة لعزوم ثنائي القطب، kn و kn' هما الحالة الابتدائية و النهائية على التوالي، $|kn\rangle$ الدالة الذاتية ذات القيمة الذاتية E_{nk} ، $f(kn)$ هي دالة توزيع فارمي، الجداء $f(kn)(1 - f(kn'))$ $|\langle kn | P | kn' \rangle|^2$

يمثل احتمالية الانتقال من الحالات kn لشريط التكافؤ نحو الحالات kn' لشريط النقل و $\delta(E_{kn} - E_{kn'} - \hbar\omega)$ هي دالة ديراك.

يحسب الجزء الحقيقي من الجزء التخيلي باستعمال علاقة كرامر-كرونينغ (Kramers – Kronig) [7، 8].

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

حيث P هي القيمة الأساسية لتكامل كوشي.

بمعرفة دالة السماحية $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ يمكن حساب بقية الثوابت الضوئية مثل ثابت

الانعكاسية $R(\omega)$ ، معامل الانكسار $n(\omega)$ ، معامل الخمود $k(\omega)$ ، دالة ضياع الطاقة الإلكترونية $L(\omega)$ و معامل الامتصاص $\alpha(\omega)$ باستعمال العلاقات التالية:

$$R(\omega) = \left| \frac{\varepsilon(\omega)^{0.5} - 1}{\varepsilon(\omega)^{0.5} + 1} \right|^2 \quad (III.3)$$

$$n(\omega) = \left[\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right]^{1/2} \quad (III.4)$$

$$k(\omega) = \left[-\frac{\varepsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)}}{2} \right]^{1/2} \quad (III.5)$$

$$L(\omega) = \left| \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega)} \right| \quad (III.6)$$

$$\alpha(\omega) = \frac{\varepsilon_2(\omega) \cdot \omega}{c \cdot n} \quad (III.7)$$

عند التواتر $\omega = 0$ نتحصل على العلاقة التالية:

$$n(0) = \varepsilon^{\frac{1}{2}}(0) \quad (III.8)$$

يتطلب حساب الخواص الضوئية ادخال عدد كبير من النقاط k في منطقة بريلوان. لقد تمت حسابات

الخواص الضوئية باستعمال 3500 نقطة k في منطقة بريلوان الأولى، التي توافق 120 نقطة خاصة في

منطقة بريلوان. لقد استعملنا معامل توسيع (brodening coefficient) مساويا 0.02.

2.3.III. مناقشة النتائج

1.2.3.III. دلالة السماحية

يعطي الشكل 10.III أطيف الجزء التخيلي ($\epsilon_2(\omega)$) لدالة السماحية للمركبات SiZn_2O_4 ، SiMg_2O_4 و SiCd_2O_4 في مجال طاقي من 0 الى 30eV باستعمال GGA PBEsol. يبين طيف ($\epsilon_2(\omega)$) أن عتبة الامتصاص الأساسي الناتجة في الانتقال الضوئي المباشر بين أعلى نقطة في شريط التكافؤ وأدنى في شريط النقل ($\Gamma_V \rightarrow \Gamma_C$) تبدأ عند الطاقة 4.7eV في المركب SiMg_2O_4 ، 2.5eV في المركب SiZn_2O_4 و 1.18eV في المركب SiCd_2O_4 . تتبع عتبة الامتصاص هذه النقطة بثلاث ذروات ممرزة في 9.48eV، 11.76eV و 15.91eV من أجل SiMg_2O_4 ، 8.47eV، 14.2eV و 2.99eV من أجل SiZn_2O_4 و 3.73eV، 7.35eV و 13.41eV من أجل SiCd_2O_4 . ويكون الامتصاص اعظمي عند الذروات الرئيسية ذات الطاقة 15.91eV، 16.29eV و 18.43eV من اجل المواد SiMg_2O_4 ، SiZn_2O_4 و SiCd_2O_4 على الترتيب.

يعطى الشكل 11.III أطيف الجزء الحقيقي (التشتت) ($\epsilon_1(\omega)$) لدالة السماحية للمركبات SiMg_2O_4 ، SiZn_2O_4 و SiCd_2O_4 . نلاحظ انعدام ($\epsilon_1(\omega)$) عند الطاقة 19.26eV في المركب SiMg_2O_4 ، 16.29eV في المركب SiZn_2O_4 و 17.52eV في المركب SiCd_2O_4 .

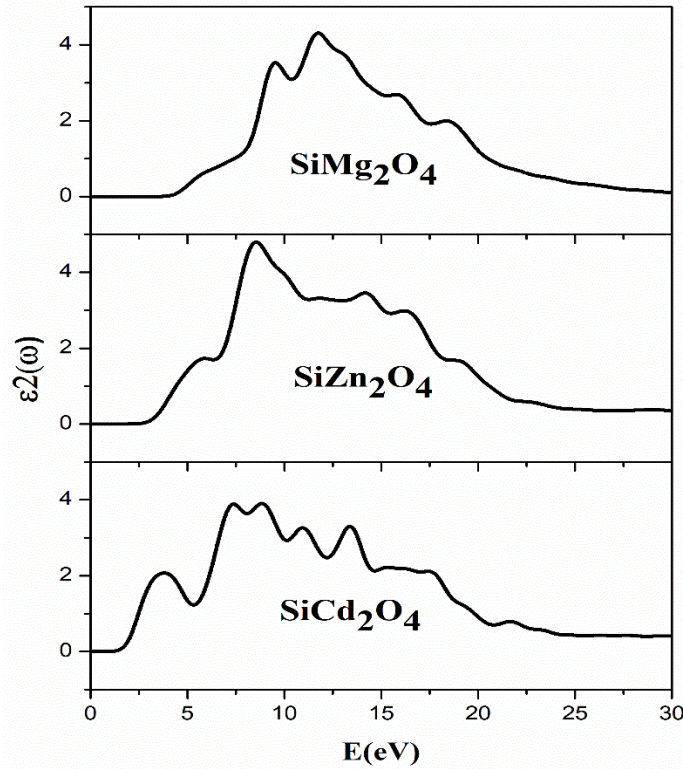


Figure III.10: Calculated imaginary part of the dielectric function for the cubic spinels:

SiMg_2O_4 , SiZn_2O_4 and SiCd_2O_4 at zero pressure.

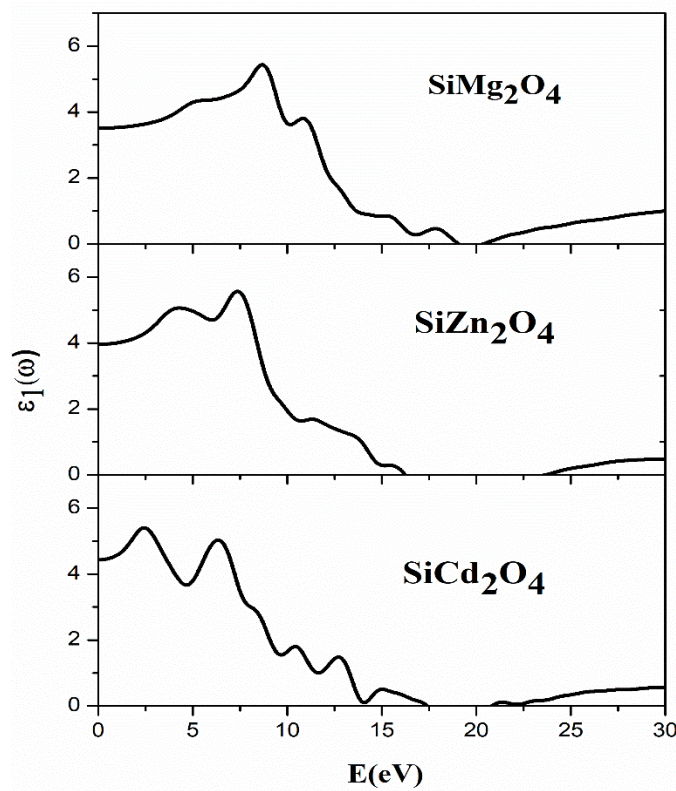


Figure III.11: Calculated real part of the dielectric function for the cubic spinel: SiMg_2O_4 , SiZn_2O_4 and SiCd_2O_4 at zero pressure.

III.2.2.3.2.2.3. III معامِل الامتصاص

يمثل الشكل 12.III أطياف الامتصاص للمواد المدروسة. توافق عتبة الامتصاص التي تبدأ عند 4.7eV ، 2.5eV و 1.18eV من أجل SiMg_2O_4 ، SiZn_2O_4 و SiCd_2O_4 ، على الترتيب، وهي تقابل موانع الطاقة المباشرة $\Gamma_V - \Gamma_C$. عتبة الامتصاص سببها الانتقالات الإلكترونية المباشرة من الحالات المشغولة $O-p$ في أعلى شريط التكافؤ نحو الحالات الفارغة $Si-s$ الأكثر مساهمة في أسفل شريط النقل تحدث الذرة الأولى في طيف الامتصاص عند 9.67eV في SiMg_2O_4 ، 14.77eV في SiZn_2O_4 و 9.34eV في SiCd_2O_4 . تتبع عتبة الامتصاص هذه بثلاث ذروات ممرزة 13.43eV ، 16.26eV و 19.06eV في SiMg_2O_4 ، 14.56eV ، 17.11eV و 19.63eV في SiZn_2O_4 و 11.33eV ، 13.74eV و 18.04eV في SiCd_2O_4 . تكون هذه المواد شفافة في المنطقة المرئية وممتصة في المنطقة فوق البنفسجية.

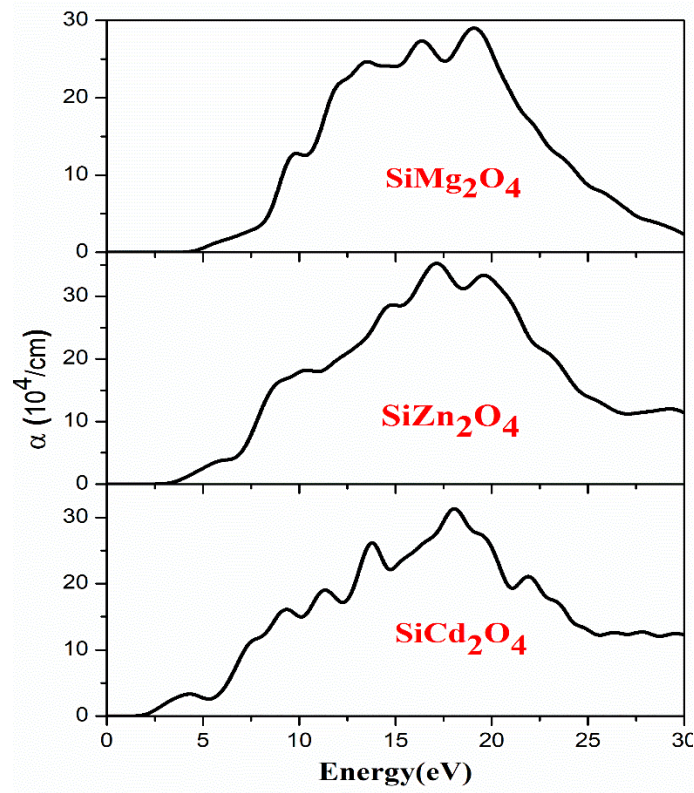


Figure III.12: Absorption spectra of the spinel oxides SiMg_2O_4 , SiZn_2O_4 and SiCd_2O_4 as calculated using the GGA PBEsol functional.

3.2.3.III قرينة الانكسار ومعامل الخمود

يبين الشكل 13.III أطياف معامل الانكسار $n(\omega)$ ومعامل الخمود (معامل الانكسار التخيلي) $K(\omega)$ للمواد المدروسة. تكون قيم معامل الانكسار الساكن $n(0)$ للمركبات SiMg_2O_4 ، SiZn_2O_4 و SiCd_2O_4 بالجدول 3.III. معامل الانكسار $n(\omega)$ مع تزايد طاقة الفوتونات لتبلغ القيمة 2.030 عند الطاقة 11.52eV في المركب SiMg_2O_4 ، 2.089 عند الطاقة 10.24eV في المركب SiZn_2O_4 و 2.087 عند الطاقة 8.97eV في المركب SiCd_2O_4 .

Table III.3: Calculated static dielectric constant $\epsilon_1(0)$, static refractive index $n(0)$, and pressure coefficients of the refractive index $n(0)$ for the SiMg_2O_4 , SiZn_2O_4 and SiCd_2O_4 compounds.

System	$\epsilon_1(0)$	$n(0)$	$E (n=1)$	$\frac{1}{n_0} \frac{dn}{dp} (10^{-5} (GPa)^{-1})$
SiMg_2O_4	2.195	1.479	18.88	-2.43
SiZn_2O_4	2.396	1.548	16.62	-2.56
SiCd_2O_4	2.483	1.682	19.82	-2.68

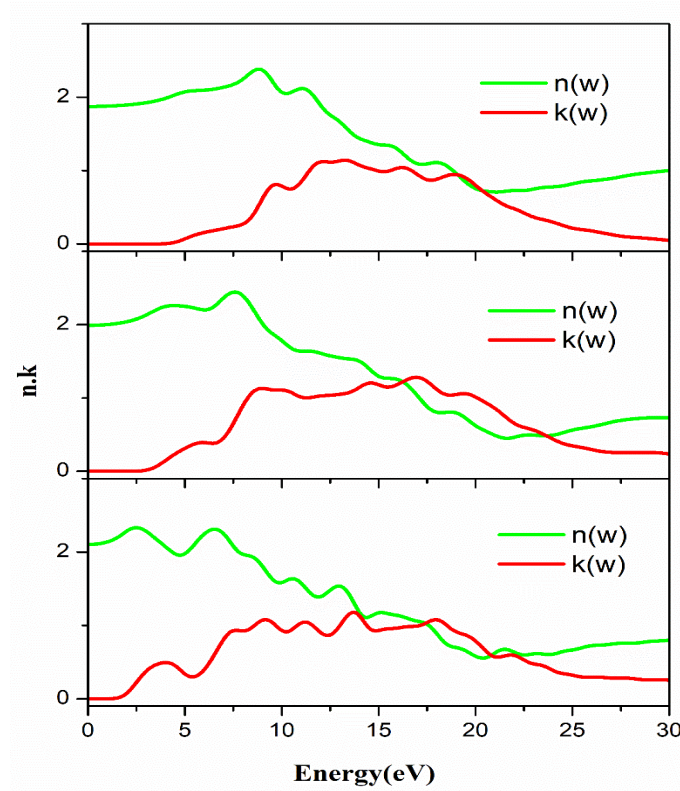


Figure III.13: Refractive index $n(\omega)$ and extinction coefficient $K(\omega)$ spectra for the cubic spinel SiMg_2O_4 , SiZn_2O_4 and SiCd_2O_4 .

III.4.2.3. طيف الانعكاس ودالة ضياع الطاقة الإلكترونية

يبين الشكل III.14، III.15 و III.16 طيف الانعكاس $R(\omega)$ ودالة ضياع الطاقة الإلكترونية $L(\omega)$ للمركبات SiMg_2O_4 ، SiZn_2O_4 و SiCd_2O_4 ، على الترتيب. تتزايد الانعكاسية (انطلاقاً من القيمة 9.36% في SiMg_2O_4 ، 11.12% في SiZn_2O_4 و 12.57% في SiCd_2O_4 عند $\omega = 0$ حتى تصل الى 21.52% عند الطاقة 11.8eV في SiMg_2O_4 ، 33.60% عند الطاقة 21.01% في SiZn_2O_4 و 26.66% عند الطاقة 18.45eV في SiCd_2O_4 ، ثم تبدأ في التناقص بسرعة من أجل الطاقات العليا. وهذا يعني ان هذه المواد تتصرف تصرف أنصاف النواقل. دالة فقد الطاقة للإلكترون $L(\omega)$ هي معامل مهم لوصف فقدان طاقة إلكترون سريع يعبر المادة. الذروات التي تظهر في طيف دالة فقد الطاقة تمثل خاصية مرتبطة مع تجاوب البلازما (الحركة الاهتزازية الجماعية للإلكترونات التكافؤ) والتواتر المرفق يسمى تواتر البلازما ω_p [9]. تتواجد ذروات طيف $L(\omega)$ للمواد SiMg_2O_4 ، SiZn_2O_4 و SiCd_2O_4 عند الطاقة 22.34eV، 24.17eV و 23.87eV، على الترتيب، وهي توافق التناقص المفاجئ لطيف الانعكاس $R(\omega)$.

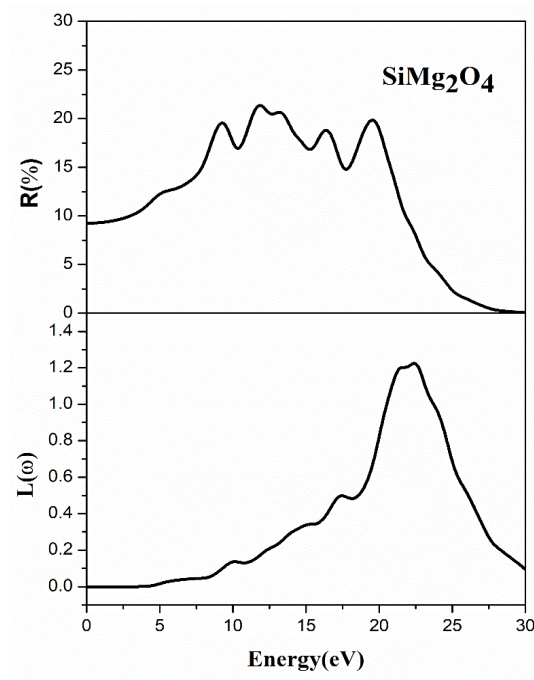


Figure III.14: Optical reflectivity $R(\omega)$ and electron energy-loss function $L(\omega)$ spectra for the cubic spinel SnMg_2O_4 .

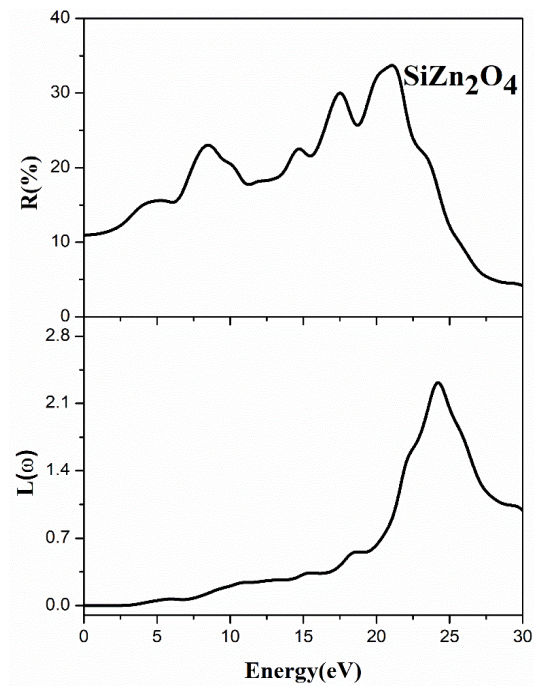


Figure III.15: Optical reflectivity $R(\omega)$ and electron energy-loss function $L(\omega)$ spectra for the cubic spinel SnZn_2O_4 .

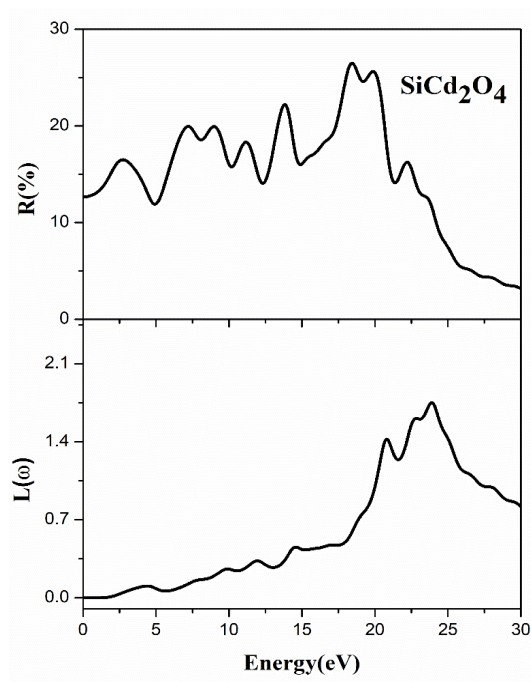


Figure III.16: Optical reflectivity $R(\omega)$ and electron energy-loss function $L(\omega)$ spectra for the cubic spinel SnCd_2O_4 .

4.III. دراسة الخواص الترموديناميكية

في الفصول السابقة درسنا الخواص الفيزيائية للمواد المدروسة عند درجة حرارة صفر مطلق (0K) أي بدون أخذ أي تأثير حراري بعين الاعتبار. وفي هذا الفصل قمنا بدراسة تأثير الحرارة والضغط على العديد من المعاملات الفيزيائية المايكروسكوبية المهمة مثل ثابت الشبكة البلورية (a)، معامل الانضغاط (B)، معامل التمدد الحراري (α)، السعة الحرارية بثبوت الحجم (C_V) وبثبوت الضغط (C_P) ودرجة حرارة ديبياي (θ_D) للمركبات SnMg_2O_4 ، SnZn_2O_4 و SnCd_2O_4 . من أجل حساب الخواص الترموديناميكية للمواد السيليالية في هذه المذكرة استخدمنا النموذج الشبه الهرموني لديبياي (Quasi – harmonic Debye model) المدمج في برنامج جيبس (Gibbs) [10-14].

1.4.III. النموذج الشبه الهرموني لديبياي *The quasi-harmonic Debye model*

يمكن إضافة التأثيرات الحرارية في الحسابات عن طريق طاقة الاهتزاز الحرة لهيلمهولتز (Helmholtz) التي تظهر في عبارة طاقة جيبس $G^*(V; P, T)$:

$$G^*(V; P, T) = E(V) + PV + A_{\text{vib}}(V; T) \quad (\text{III.9})$$

تتعلق الطاقة $G^*(V; P, T)$ بالحجم والضغط ودرجة الحرارة فقط. تعطى طاقة الاهتزازات $A_{\text{vib}}(V; T)$ في تقريب شبه هرموني بدلالة كثافة حالات الفونونات (كثافة الحالات الاهتزازية) $g(\omega)$:

$$A_{\text{vib}}(V; T) = \int_0^\infty \left[\frac{1}{2} \hbar + k_B T \ln(1 - e^{-\hbar\omega/k_B T}) \right] g(\omega) d\omega \quad (\text{III.10})$$

تتطلب المرحلة المولية استعمال نموذج ديبياي من أجل كثافة حالات الفونونات للمساهمة في الاهتزازات A_{vib} :

$$A_{\text{vib}}(\theta; T) = nk_B T \left[\frac{9}{8} \frac{\theta}{T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) - D(\theta/T) \right] \quad (\text{III.11})$$

حيث $D(\theta/T)$ تكامل ديبياي معرف بـ:

$$D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (\text{III.12})$$

θ درجة حرارة ديبياي، n عدد الذرات في وحدة الحجم.

ترتبط درجة حرارة ديبياي θ المميزة للمادة الصلبة في المعادلة (3.7)، بسرعة الصوت المتوسطة، والتي تعتبر كأمواف مرنة في نظرية ديبياي لاهتزاز المادة الصلبة. نفرض أن المادة صلبة موحدة الخواص (متساوي الخواص في جميع الاتجاهات)، مع معامل بواسون η ، يمكن أن تحسب درجة حرارة ديبياي θ انطلاقاً من العلاقة [10]:

$$\theta = \frac{\hbar}{k_B} [6\pi^2 V^{1/2} n] f(\eta) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad (\text{III.13})$$

حيث M الكتلة المولية، B_s معامل الانضغاط الكظوم (كاظم للحرارة)، $f(\eta)$ معرف كما يلي:

$$f(\eta) = \left\{ 3 \left[2 \left(\frac{2}{3} \frac{1+\eta}{1-2\eta} \right)^{2/3} + \left(\frac{1}{3} \frac{1+\eta}{1-\eta} \right)^{2/3} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (\text{III.14})$$

معامل الانضغاط الكظومي B_s معرف كما يلي:

$$B_s = V \left(\frac{d^2 E(V)}{dV^2} \right) \quad (\text{III.15})$$

الآن نبحث عن حالة التوازن (P, T) من أجل إيجاد الحد الأدنى لطاقة جيبس $G^*(V; P, T)$ بالنسبة لـ V :

$$\left(\frac{\partial G^*(V; P, T)}{\partial V} \right)_{P, T} = 0 \quad (\text{III.16})$$

بهذه الطريقة، يعطي الحجم $V_{opt}(P, T)$ الحد الأدنى لـ G^* في معادلة الحالة الترموديناميكية $V(P, T) = V_{opt}(P, T)$ والكمون الكيميائي $\mu(P, T) = G^*(V_{opt}(P, T); P, T)$. وفي الأخير معامل الانضغاط بثبوت درجة الحرارة (isotherme) معرف كما يلي:

$$B_T(P, T) = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (\text{III.17})$$

أي أن V حجم التوازن، يمكن كتابته كالتالي:

$$B_T(P, T) = \left[V \left(\frac{\partial^2 G^*(V; P, T)}{\partial V^2} \right)_{P, T} \right]_{V_{opt}(P, T)} \quad (\text{III.18})$$

من أجل تبسيط آلية الحد الأدنى والاشتقاق المفروض في المعادلات (8.7) و (10.7) من الضروري مطابقة القيم العددية $G^*(V; P, T)$ و $E(V)$ باستعمال دالة تحليلية مناسبة (مشروح بالتفصيل في المرجعين [10]،

[11]. عند حصولنا على حالة التوازن من أجل ضغط ودرجة حرارة معطاة (P, T) ، هناك خواص ترموديناميكية أخرى يمكن حسابها باستعمال حجم التوازن الموافق في العبارة الترموديناميكية المناسبة. مثلاً طاقة الاهتزاز الداخلية (U_{vib}) والسعة الحرارية $(C_{V,vib})$ في حجم ثابت والأنتروبي (S_{vib}) في النموذج الشبه هرموني لديباي المعرف كما يلي:

$$U_{vib} = nk_B T \left[\frac{9}{8} \frac{\theta}{T} + 3D(\theta/T) \right] \quad (III.19)$$

$$C_{V,vib} = 3nk_B \left[4D(\theta/T) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T} - 1} \right] \quad (III.20)$$

ومعامل كرنسين (Grüneisen) معرف كما يلي:

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V} \quad (III.21)$$

وفي الأخير، نتحصل على معادلات معامل التمدد الحراري (α) ، السعة الحرارية بثبوت الضغط $(C_{P,vib})$ ومعامل الانضغاط الكظومي.

$$\alpha = \frac{\gamma C_{V,vib}}{B_T V} \quad (III.22)$$

$$C_{P,vib} = C_{V,vib} (1 + \alpha \gamma T) \quad (III.23)$$

$$B_s = B_T (1 + \alpha \gamma T) \quad (III.24)$$

للمزيد من الشرح يمكن الاستعانة بالمرجعين [10، 11].

2.4.III. مناقشة النتائج

1.2.4.III. تغيرات ثابت الشبكة البلورية مع درجة الحرارة والضغط

يبين الشكل 17.III تغيرات ثابت الشبكة a مع تغيرات درجة الحرارة تحت ضغوط ثابتة مختلفة $(0, 10, 20, 30 \text{ GPa})$ للمركبات SiCd_2O_4 و SiZn_2O_4 ، SiMg_2O_4 . توضح هذه الأشكال انه من أجل ضغط ثابت معطى يزداد ثابت الشبكة البلورية مع تزايد درجة الحرارة، وينخفض معدل تغير ثابت الشبكة البلورية مع انخفاض درجة الحرارة عند زيادة الضغط. مما يشير الى ان زيادة في الضغط تؤدي الى انخفاض تمدد الحراري.

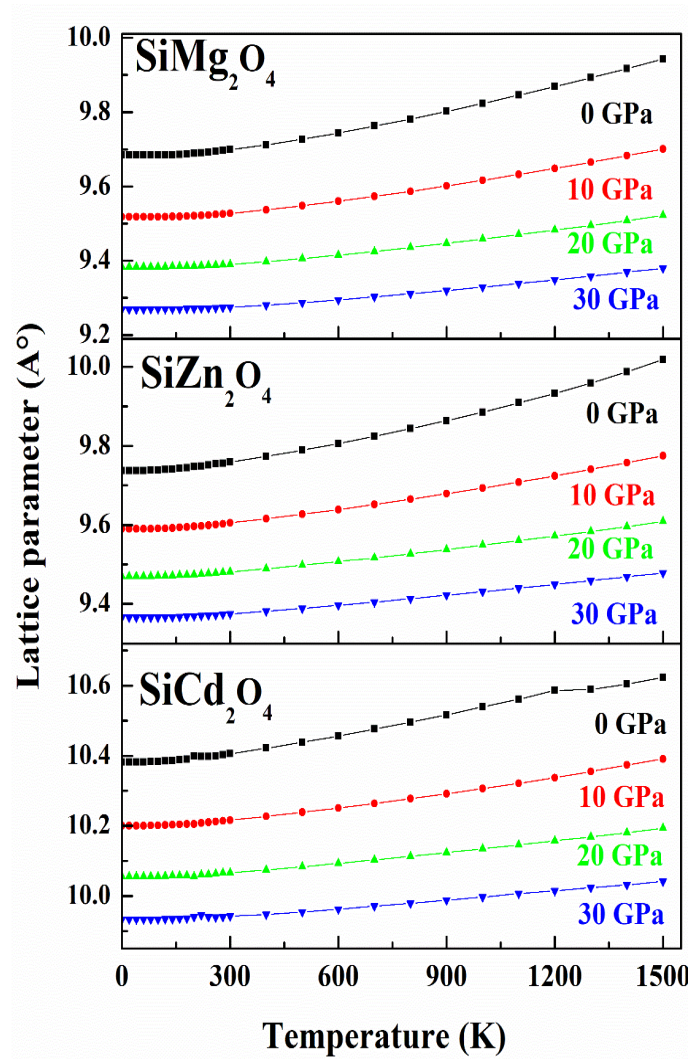


Figure III.17: Temperature dependence of the lattice parameter at some fixed pressures for SiMg_2O_4 , SiZn_2O_4 and SiCd_2O_4 .

III.2.2.4.2.2.4. معامل الانضغاط

يبين الشكل III.18 تغيرات معامل الانضغاط B (يميز مقاومة الجسم لتغير حجمه عندما ينضغط) مع تغيرات درجة الحرارة تحت ضغوط ثابتة مختلفة (0، 10، 20، و 30 GPa) للمركبات SiMg_2O_4 ، SiZn_2O_4 و SiCd_2O_4 . يكون معامل الانضغاط (B) ثابتاً في درجة الحرارة المنخفضة أقل من 200K ثم يتناقص خطياً مع تزايد درجة الحرارة من أجل $T \geq 200\text{K}$ للمركبات المدروسة. وهذا ما يفسر زيادة حجم المادة المدروسة بزيادة درجة الحرارة. هناك تناسب عكسي بين معامل الانضغاط والحجم ($B \propto V^{-1}$) وتناسب عكسي كذلك بين معامل الانضغاط ودرجة الحرارة ($B \propto T^{-1}$). أما الانضغاطية β ($\beta = \frac{1}{B}$) فتزداد مع تزايد درجة الحرارة تحت ضغط ثابت معطى وتتناقص مع تزايد الضغط في درجة الحرارة ثابتة

معطاة. تكون قيم معامل الانضغاط للمركبات SiCd_2O_4 و SiZn_2O_4 ، SiMg_2O_4 عند درجة حرارة $T=300\text{K}$ والضغط المعدوم مساوية الى 167 GPa، 187 GPa و 158 GPa على الترتيب.

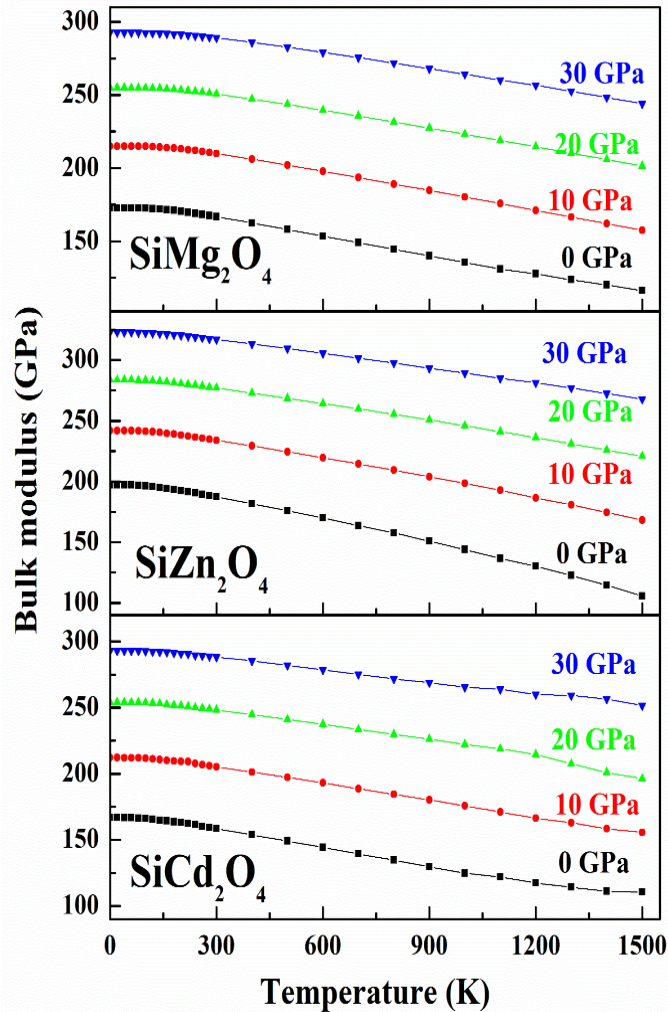


Figure III.18: Temperature dependence of the bulk modulus at some fixed pressures for SiMg_2O_4 , SiZn_2O_4 and SiCd_2O_4 .

III.3.2.4.3. معامل التمدد الحراري

يبين الشكل III.19 تغيرات معامل التمدد الحراري الحجمي α (ناتج عن زيادة معدل المسافة بين الذرات المادة الصلبة عند تسخينها [15]) مع تغيرات درجة الحرارة تحت ضغوط ثابتة (0، 10، 20 و 30 GPa) للمركبات SiCd_2O_4 و SiZn_2O_4 ، SiMg_2O_4 . يزداد معامل التمدد الحجمي α بسرعة كبيرة مع تزايد درجة الحرارة الى غاية 300 K، ثم بعد ذلك تخف سرعته ويقترب تدريجيا من الازدياد الخطي للمركبات المدروسة. وهذا يعني ان تعلق α بدرجة الحرارة يكون ضعيفا عند درجات الحرارة المرتفعة. يتناقص معامل التمدد الحراري الحجمي مع تزايد الضغط. تكون قيم معامل التمدد الحراري الحجمي α

للمركبات SiMg_2O_4 ، SiZn_2O_4 و SiCd_2O_4 عند درجة حرارة $T=300\text{K}$ و الضغط المعدوم مساوية $3.70 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ ، $4.16 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ و $4.27 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ على الترتيب.

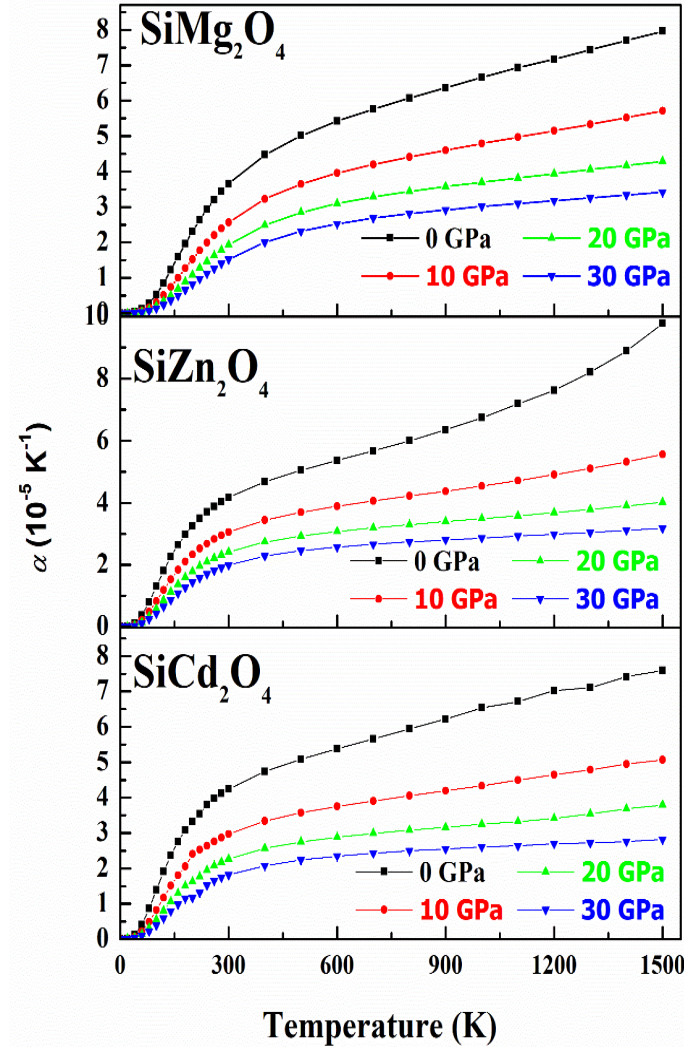


Figure III.19: Temperature dependence of the volume thermal expansion coefficient at some fixed pressures for SiMg_2O_4 , SiZn_2O_4 and SiCd_2O_4 .

III.4.2.4. تغيرات السعة الحرارية بثبوت الحجم

يبين الشكل III.20 تغيرات السعة الحرارية بثبوت الحجم (C_V) مع تغيرات درجة الحرارة تحت ضغوط ثابتة (0، 10، 20، 30 GPa) للمركبات SiMg_2O_4 ، SiZn_2O_4 و SiCd_2O_4 . تتزايد السعة الحرارية بثبوت الحجم (C_V) بسرعة كبيرة مع تزايد درجة الحرارة الى غاية 400K؛ تخضع لقانون $C_V \sim T^3$ ، المبرهن تجريبيا عند درجة الحرارة المنخفضة، ثم تتباطئ سرعتها لتقترب تدريجيا من القيمة الحدية لدلينغ و بييتي (Dulong – Petit limit)، $C_V = 3nR = 349.19 \text{Jmol}^{-1} \text{K}^{-1}$ ، حيث n هو عدد الذرات في

الجزئية ($n=14$)، عدد أفوغادرو و K_B ثابت بولتزام بالنسبة للمركبات الثلاثة [16]؛ وهذا سلوك شائع في جميع المواد الصلبة عند درجات الحرارة المرتفعة. من جهة أخرى، تتغير السعة الحرارية مع تغير الضغط، يكون تغير سريعا عندما يكون الضغط منخفضا بالنسبة للمركبات الثلاثة. تكون قيم السعة الحرارية C_V للمركبات $SiCd_2O_4$ و $SiZn_2O_4$ ، $SiMg_2O_4$ عند درجة الحرارة 300K والضغط المعدوم مساويا الى $294 J.mol^{-1}. K^{-1}$ و $293.1 J.mol^{-1}. K^{-1}$ ، $233.06 J.mol^{-1}. K^{-1}$ على الترتيب.

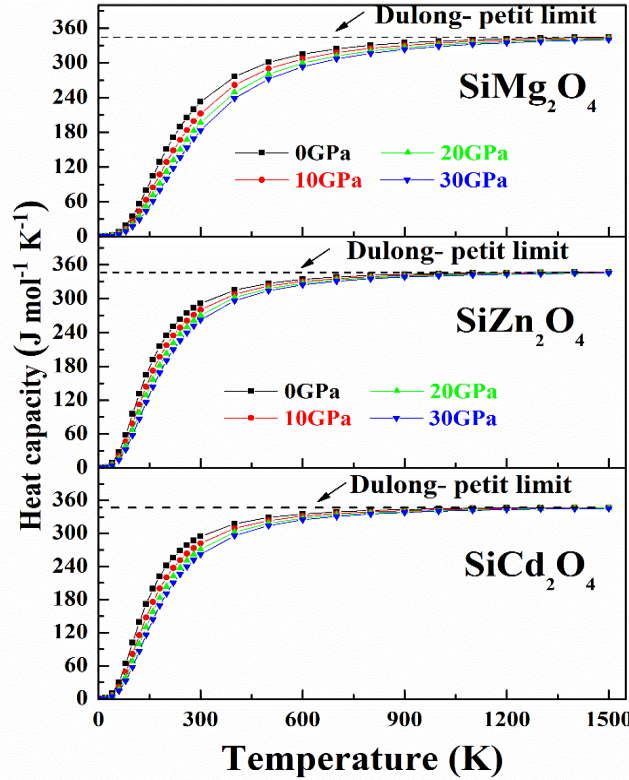


Figure III.20: Temperature dependence of the constant volume heat capacity at some fixed pressures for $SiMg_2O_4$, $SiZn_2O_4$ and $SiCd_2O_4$.

III.2.4.5. تغيرات السعة الحرارية بثبوت الضغط

يبين الشكل III.21 تغيرات السعة الحرارية بثبوت الضغط C_p مع تغيرات درجة الحرارة تحت ضغوط ثابتة (0، 10، 20، 30 GPa) للمركبات $SiMg_2O_4$ ، $SiZn_2O_4$ و $SiCd_2O_4$. تتزايد السعة الحرارية بثبوت الضغط (C_p) بسرعة كبيرة مع تزايد درجة الحرارة الى غاية 400K، ثم تتزايد بسرعة أقل مع تزايد درجة الحرارة ولا تؤول الى قيمة ثابتة. تتناقص السعة الحرارية C_p مع تزايد الضغط. تكون قيم السعة الحرارية C_p للمركبات $SiCd_2O_4$ و $SiZn_2O_4$ ، $SiMg_2O_4$ عند درجة الحرارة 300K والضغط المعدوم مساويا الى $303.05 J.mol^{-1}. K^{-1}$ و $300.4 J.mol^{-1}. K^{-1}$ ، $238.6 J.mol^{-1}. K^{-1}$ على الترتيب.

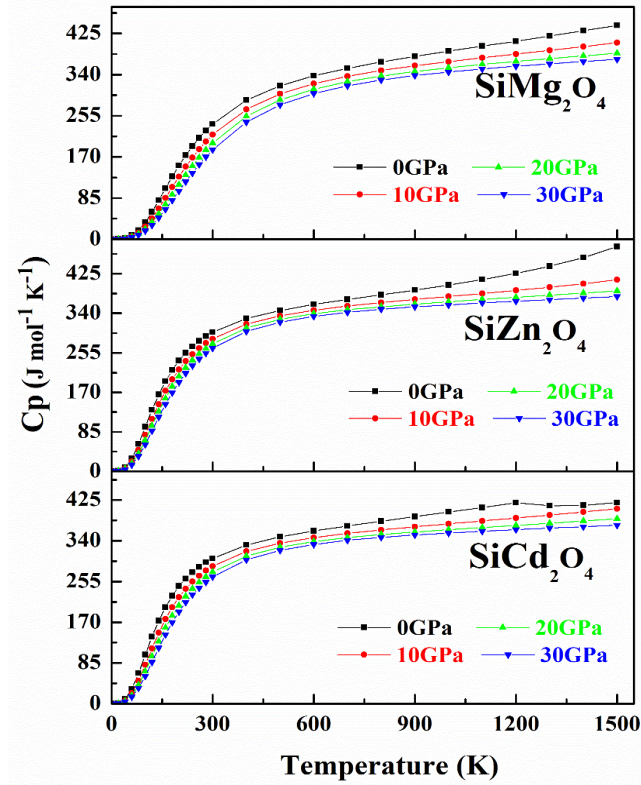


Figure III.21: Temperature dependence of the constant pressure heat capacity at some fixed pressures for SiMg_2O_4 , SiZn_2O_4 and SiCd_2O_4 .

6.2.4.III. تغيرات درجة حرارة ديبياي

يبين الشكل 22.III تغيرات درجة حرارة ديبياي θ_D مع تغيرات درجة الحرارة تحت ضغوط ثابتة (0، 10، 20 و 30 GPa) للمركبات SiMg_2O_4 ، SiZn_2O_4 و SiCd_2O_4 . تكون درجة حرارة ديبياي تقريبا ثابتة من 0 الى 100K، ثم تتناقص خطيا مع تزايد درجة الحرارة. تكون قيم درجة حرارة ديبياي θ_D للمركبات SiMg_2O_4 ، SiZn_2O_4 و SiCd_2O_4 . عند درجة الحرارة 300K والضغط المعدوم مساويا الى 895.41K، 563.5K و 583.24K.

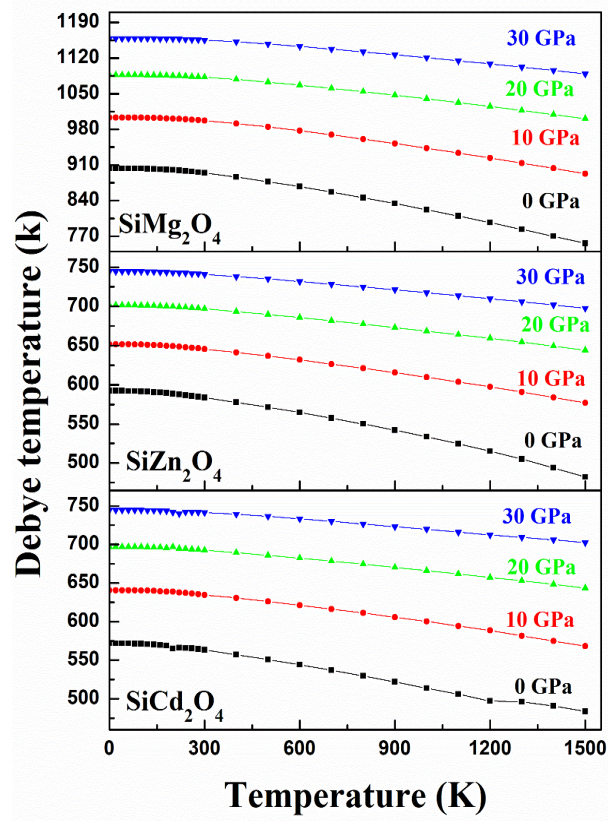


Figure III.22: Temperature dependence of the Debye temperature at some fixed pressures for SiMg_2O_4 , SiZn_2O_4 and SiCd_2O_4 .

المراجع

- [1] H. Sawada, Materials Research Bulletin 30 (1995) 341.
- [2] S.M. Hosseini, Phys. Stat. Sol. B 245 (2008) 2800.
- [3] J. Łażewski, P.T. Jochym, K. Parlinski, P. Piekarz, J. Mol. Struct. 596 (2001) 3.
- [4] S.H. Wei, S.B. Zhang, Phys. Rev. B: Condens. Matter 63 (2001) 045112 ;
- [5] A. Bouhemadou, R. Khenata, Modell. Simul. Mater. Sci. Eng 15 (2007) 787.
- [6] C. Ambrosch-Draxl, J.O. Sofo, Comput. Phys. Commun. 175 (2006) 1.
- [7] H.A. Kramers, Collected Science Papers, North. Holland, Amsterdam, (1956) 333.
- [8] R. deL. Kronig, J. Opt. Soc. Am. 12 (1926) 547.
- [9] M. Fox, *Optical Properties of Solids*. Academic Press, New York, (1972).
- [10] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, Comput. Phys. Commun. 158 (2004) 57.
- [11] M.A. Blanco, A. Martín Pendás, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, J. Molec. Struct. Theochem. 368 (1996) 245.
- [12] M. Flórez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco, A. Martín Pendás, Phys. Rev. B 66 (2002) 144112.
- [13] E. Francisco, J.M. Recio, M.A. Blanco, A. Martín Pendas, J. Phys. Chem. 102 (1998) 595.
- [14] E. Francisco, M.A. Blanco, G. Sanjurjo, Phys. Rev. B. 63 (2001) 94107.
- [15] H.D. Goidsamid, *The Thermal Properties of solids*, Dover Publications, Ing. New York (1965).
- [16] A.T. Petit, P.L. Dulong, Ann. Chim. Phys. 10 (1819) 395.

الخاتمة

لقد قمنا في هذه المذكرة بدراسة الخواص البنيوية، الإلكترونية، الضوئية و الترموديناميكية للمواد السبينية SiCd₂O₄ و SiZn₂O₄، SiMg₂O₄، باستعمال طريقة الأمواج المستوية مع الكمون الكاذب (PP-LAPW) في إطار نظرية دالية الكثافة الإلكترونية (DFT) المدمج في برنامج CASTEP. لقد استعملنا تقريب كثافة الموضع (LDA) وتقريب التدرج المعمم (GGA-PBEsol) من أجل حساب الخواص البنيوية اما الخواص الإلكترونية والضوئية و الترموديناميكية فقد تمت دراستها بطريقة GGA-PBEsol

كانت النتائج كما يلي:

- فيما يخص ثابت الشبكة a ، المعامل الداخلي الأيوني u ، معامل الانضغاط B ومشتق معامل الانضغاط B' كانت نتائجهم جيدة مقارنة مع القيم التجريبية.
- المركبات SiCd₂O₄ و SiZn₂O₄، SiMg₂O₄ تنتمي لعائلة أنصاف النواقل بموانع طاقة أساسية مباشرة $\Gamma - \Gamma$
- بين تحليل كثافة الحالات الإلكترونية الكلية TDOS والجزئية PDOS ان تناقص قيم الطاقة عند المرور من SiCd₂O₄ و SiZn₂O₄، SiMg₂O₄.
- تم حساب الجزء التخيلي $\varepsilon_2(\omega)$ والجزء الحقيقي $\varepsilon_1(\omega)$ لدالة السماحية $\varepsilon(\omega)$ ، الانعكاسية $R(\omega)$ ، قرينة الانكسار $K(\omega)$ ، دالة ضياع الطاقة الإلكترونية $L(\omega)$ ومعامل الامتصاص $\alpha(\omega)$ في مجال الطاقوي من 0 الى 30eV.
- معامل الانضغاط (B) ثابت في درجات الحرارة المنخفضة ثم يتناقص خطيا مع درجة الحرارة من أجل $T \geq 200K$.
- تتزايد C_V بسرعة كبيرة مع تزايد درجة الحرارة الى غاية 400K، ثم تتباطأ سرعتها لتقترب تدريجيا من القيمة الحدية لديلينغ وبيتي.
- تتزايد C_p بسرعة كبيرة مع تزايد درجة الحرارة الي غاية 400K، ثم تتزايد بسرعة أقل مع تزايد درجة الحرارة.
- يزداد معامل التمدد الحراري الحجمي α بسرعة كبيرة مع تزايد درجة الحرارة الي غاية 300K، ثم بعد ذلك تخف سرعته.
- تكون درجة حرارة ديباي ثابتة من 0 الى 100K، ثم تتناقص مع تزايد درجة الحرارة.

تمت دراسة الخواص البنيوية، الالكترونية، الضوئية و الترموديناميكية للمواد السبينالية SiMg_2O_4 ، SiZn_2O_4 و SiCd_2O_4 . باستعمال طريقة الأمواج المستوية مع الكمون الكاذب (PP-LAPW) في إطار نظرية دالية الكثافة. استعملت ال LDA وال GGA لمعالجة كمون التبادل الترابط (XC) لحساب الخواص البنيوية والالكترونية و الضوئية و الترموديناميكية. تتوافق قيم معاملات البنية البلورية (ثابت الشبكة البلورية، الإحداثيات الذرية ومعامل الانضغاط) المحسوبة للحالة الأساسية مع النتائج التجريبية والنظرية المتوفرة. بينت نتائج الحسابات أن المواد المدروسة تنتمي لعائلة أنصاف النواقل بموانع طاقة أساسية $\Gamma - \Gamma$. كما أظهرت نتائج شرائط الطاقة الالكترونية المتحصل عليها باستعمال GGA-PBESol تحسنا معتبرا مقارنة بالتقريبات الأخرى وهي أقرب الى النتائج التجريبية. بين تحليل كثافة الحالات الإلكترونية أن تناقص قيم موانع الطاقة عند المرور من SiMg_2O_4 إلى SiZn_2O_4 ثم إلى SiCd_2O_4 يمكن إرجاعه الى تفاعل p-d في المركبات SiZn_2O_4 و SiCd_2O_4 . تم حساب الثوابت الضوئية في مجال طاقي من 0 الى 30eV. تمت دراسة تأثير الحرارة والضغط على العديد من المعاملات الفيزيائية المايكروسكوبية المهمة (ثابت الشبكة، معامل الانضغاط، معامل التمدد الحراري، السعة الحرارية بثبوت الحجم وبثبوت الضغط ودرجة حرارة ديبياي) باستعمال النموذج الهرموني لديبياي.

Abstract

The structural, electronic, optical and thermodynamic properties of three principal representatives of spinel oxides SiMg_2O_4 , SiZn_2O_4 and SiCd_2O_4 have been investigated using the Pseudopotential plane-wave (PP-PW) within density functional theory. The structural parameters, including the lattice constant (a), the free internal parameter (u) of the oxygen atom, the bulk modulus (B) and its pressure derivative (B') of the considered compounds, calculated using both the local density (LDA) and generalized gradient approximations (GGA) to the exchange-correlation potential, are consistent with the available literature data. The electronic properties, including the band structure and density of states, of the studied materials are explored in detail using, in to the LDA and GGA-PBE, The results obtained for the band structure using GGA-PBESol show a significant improvement over other theoretical works and are closer to the experimental data. Optical functions, including the dielectric function (ϵ), the refractive index (n), the extinction coefficient (k), the reflectivity (R), the linear absorption spectrum (α) and the electron energy-loss (L) are calculated for the energy range 0-30 eV. Thermal and pressure effects on some macroscopic properties of SnMg_2O_4 , SnZn_2O_4 and SnCd_2O_4 are predicted using the quasi-harmonic Debye model in which the lattice vibrations are taken into account. We have computed the variations of the lattice constant (a), bulk modulus (B), volume expansion coefficient (α), heat capacities (C_V and C_P) and Debye temperature (θ_D) versus pressure and temperature in the ranges of 0 –30 GPa and 0 –1600 K. The results of the present study are compared with the available experimental and theoretical data in the scientific literature to test the reliability of our results.