

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية  
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



جامعة العربي التبسي - تبسة  
كلية العلوم الدقيقة وعلوم الطبيعة والحياة  
قسم: علوم المادة

مذكرة مقدمة لنيل شهادة الماستر

الميدان: علوم المادة

الشعبة: فيزياء

التخصص: فيزياء المواد

دراسة الخصائص البنيوية، المرونية، الإلكترونية والضوئية  
للمركب الثلاثي NaMgAs بطريقة ab-initio

جامعة العربي التبسي - تبسة  
من طرف  
Université Larbi Tébessi - Tébessa

عطية عبد الحكيم & حنيني أميرة

أمام اللجنة

رئيس  
مقرر  
ممتحن

أستاذ محاضر - أ-  
أستاذ محاضر - ب-  
أستاذ مساعد - أ-

❖ حفظ الله عبد القادر  
❖ طق محمد أمين  
❖ لحسانة أميرة

تاريخ المناقشة 2019/06/24

# الإهداء

أهدي ثمرة هذا العمل إلى والدي الكريمين، إلى منبع الحنان، ومصدر الأمان، أمي الغالية، إلى المعين الذي لا ينضب حبا وشموخا والدي العزيز.  
إلى زوجتي الكريمة والعزيزة التي ساندتني رغم كل الظروف وكانت لي عضدا يشد على ساعدي حتى أتممت هذه الرسالة.

إلى ابنتي الغالية آمنة.

إلى الإخوة: صلاح، خالد، إلى أخواتي الكريمات.

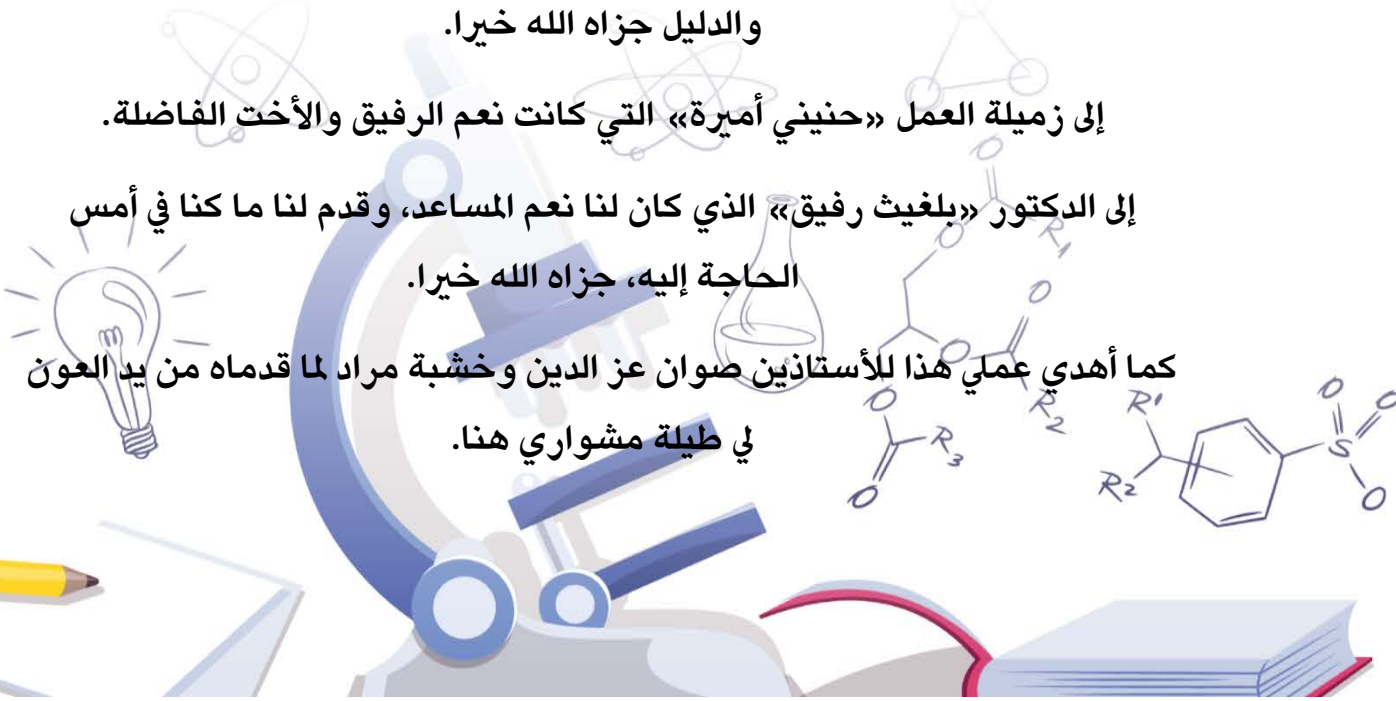
إلى الأخت التي وقفت معي وشجعتني في كل خطواتي جنان زموري.

إلى المشرف الدكتور طق محمد لمن الذي ما بخل عني بشيء وكان لي نعم الموجه والدليل جزاه الله خيرا.

إلى زميلة العمل «حنيني أميرة» التي كانت نعم الرفيق والأخت الفاضلة.

إلى الدكتور «بلغيث رفيق» الذي كان لنا نعم المساعد، وقدم لنا ما كنا في أمس الحاجة إليه، جزاه الله خيرا.

كما أهدي عملي هذا للأستاذين صوان عز الدين وخشبة مراد لما قدماه من يد العون لي طيلة مشوارتي هنا.



# الإهداء

بعد شكر الله سبحانه وتعالى على توفيقه لنا في إتمام هذا العمل

اهدي ثمرة جهدي الى التي حملتني وهنا على وهن، غمرتني بحنانها ولم تنساني  
بدعائها "امي الحبيبة" اطال الله في عمرها.

الى من كرس حياته في سبيل اسعادي وتقديم الأفضل لي قدوتي ومثلي الأعلى "أبي  
الغالي".

الى سندي في الحياة وان طالت بيننا المسافات، قرّة عيني اخي "محمد أكرم".

الى زهرات حياتي والشمعات التي تنير دربي اخواتي العزيزات.

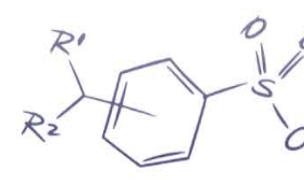
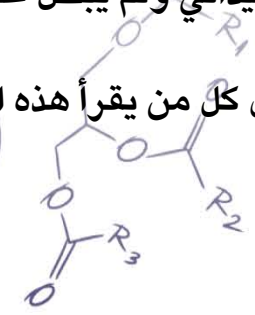
إلى الأخوات اللواتي لم تدهن أمي أعز صديقاتي نهاد، سعيدة وبثينة.

الى من شاركني هذا العمل السيد المحترم " عطية عبد الحكيم".

كما أتقدم بجزيل الشكر والعرفان الى استاذنا المؤطر الذي أشرف علينا طيلة التربص

الميداني ولم يبخل علينا من توجيهاته ونصائحه: "د. محمد الأمين طق"

الى كل من يقرأ هذه المذكرة باهتمام..... الى كل من يستحق هذا الاهداء.



# شكرو عرفان

أولا وقبل كل شيء نحمد ونشكر الله عز وجل على توفيقه لنا على إتمام هذا العمل.  
تحت إشراف الدكتور طق محمد أمين الذي قدم لنا كل ما نريده من توجيهات ويد  
المساعدة وكان نعم الموجه والمؤطر.

كما نخصص شكرنا الكبير إلى الدكتور حفظ الله عبد القادر الذي شرفنا برئاسة  
لجنة المناقشة.

كما نقدم شكرنا الجزيل للدكتورة لحسانة أميرة عضوة لجنة المناقشة.

وأخيرا نوجه شكرنا الخاص للدكتور بلغيث رفيق الذي قدم كل المساعدة على انجاز  
هذا العمل.

## ملخص

في هذا العمل قمنا باستعمال حسابات المبدأ الأول  $ab - initio$  وذلك للتحري على الخصائص البنيوية، المرونية فالضوئية مرورا بالخواص الإلكترونية للمركب الثلاثي  $NaMgAs$  وفق حالاته البلورية الثلاث  $(Cu_2Sb, LiGaGe, MgSrSi)$ ، وذلك باستعمال برنامج  $Wien2k$  الذي في حقيقة الأمر يعمل وفق طريقة  $FP - LAPW$  التي تدرج تحت إطار نظرية دالية الكثافة  $DFT$ ، حيث فيما يخص الخواص البنيوية فقد تم البحث عن ثوابت الشبكة البلورية وكذا معامل الإنضغاطية، أما فيما يخص الخواص المرونية فقد تم البحث على الثوابت المرونية  $C$  والمعاملات الميكانيكية، كما تم دراسة تباين هذه الأخيرة.

كل من عصابات الطاقة وكثافة الحالات وكذا التوزيع الشحني، تم دراستها على أساس أنها خواص إلكترونية، أما فيما يتعلق بالخواص الضوئية فقد تم رسم بيان الجزء الحقيقي والتخيلي لدالة العزل ومناقشتها.

**الكلمات المفتاحية:** نظرية دالية الكثافة،  $FP-LAPW$ ،  $Wien2k$ ،  $NaMgAs$ .

## Résumé

Dans ce travail, on a utilisé les calculs du premier principe, ab-initio, et ce dans le but d'investigation sur les propriétés structurales, élastique et optique, tout en passe par les propriétés électroniques du composé  $NaMgAs$ , selon ses trois états cristallins ( $Cu_2Sb$ ,  $LiGaGe$ ,  $MgSrSi$ ), en utilisant le code Wien2k. Qui travaille selon la méthode FP-LAPW qui fait partie de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT).

On a obtenu les paramètres de structures ainsi le module de compressibilité mais, pour les propriétés élastiques on a procédé à la recherche des constantes élastiques C et les coefficients mécaniques tout en étudiant l'anisotropie de ceux-ci.

Concernant les propriétés électroniques, on étudie les bandes d'énergie, la densité des états aussi que la distribution des charges.

Enfin, les propriétés optiques on a tracé et discuté la courbe de la partie réelle et imaginaire de la fonction diélectrique.

**Mots clé :** DFT, FP-LAPW, Wien2k,  $NaMgAs$ .

## **Abstract**

In this work, we used the calculations of the first principle, ab-intio, to investigate the structural properties of the *NaMgAs* in accordance with its three crystal states (*Cu<sub>2</sub>Sb*, *LiGaGe*, *MgSrSi*), using the Wien2*k* program which actually works According to the FP-LAPW method, which falls under the framework of the Density Functional Theory (DFT). In terms of structural properties, the crystalline network constants and the compressive factors have been calculated. In terms of the elastic properties, the constants C and mechanical coefficients were investigated.

The energy bands, the density of states and the charge distribution were studied as electronic properties. As for optical properties, the real and imaginary part of the isolation function was drawn and discussed.

**Keywords** : DFT, FP-LAPW, Wien2*k*, *NaMgAs*.

# الفهرس

1.....المقدمة العامة

## الفصل الأول ا. نظرية دالية الكثافة

4.....1.I مقدمة

4.....2.I معادلة شرودينغر

6.....3.I مختلف التقريبات

6.....3.I.أ تقريب بورن ابنهايمر BORN-OPPENHEIMER

6.....3.I.ب طريقة هار تري HARTREE

7.....3.III.ج تقريب هار تري فوك HARTREE-FOCK

8.....4.I نظرية دالية الكثافة (DFT)

8.....4.III.أ مقدمة

8.....4.III.ب نظرية هوهنبرغ كوهن

9.....4.III.ج معادلات كوهن-شام

10.....4.III.د دالية تبادل-ترابط EXCHANGE-CORRELATION FUNCTIONAL

10.....4.III.ه تقريب كثافة الموضع LDA

11.....4.III.و تقريب التدرج المعمم GGA

12.....5.I حلول معادلات كوهن-شام لجسم واحد

## الفصل الثاني II. طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا LAPW

15.....1.II طريقة الأمواج المستوية المتزايدة APW



17.....	2.II مبدأ طريقة LAPW
18.....	3.II دور الطاقات الخطية $E_l$
19.....	4.II بنية الدوال القطرية
19.....	5.II الدوال القطرية اللانسيبية
20.....	6.II الدوال القطرية النسبية
21.....	7.II تحديد المعاملات $A_{lm}^\alpha$ و $B_{lm}^\alpha$
22.....	8.II تمثيل كثافة الشحنة والجهد
23.....	9.II جهد كولمب
23.....	10.II جهد التبادل والترابط
23.....	11.II برنامج WIEN2K

### الفصل الثالث III. النتائج والتحليل

28.....	1.III مقدمة
28.....	2.III طرق الحساب
29.....	3.III مناقشة النتائج
29.....	1.3.III الخصائص البنيوية
32.....	2.3.III الخصائص المرورية والميكانيكية
43.....	3.3.III الخصائص الإلكترونية
43.....	• عصابات الطاقة (علاقة التشتت)
47.....	• كثافة الحالات
47.....	• الكثافة الشحنية (التوزيع الشحني)
51.....	4.3.III الخصائص الضوئية

### الخاتمة العامة

58.....	الخاتمة العامة
---------	----------------

## قائمة الأشكال

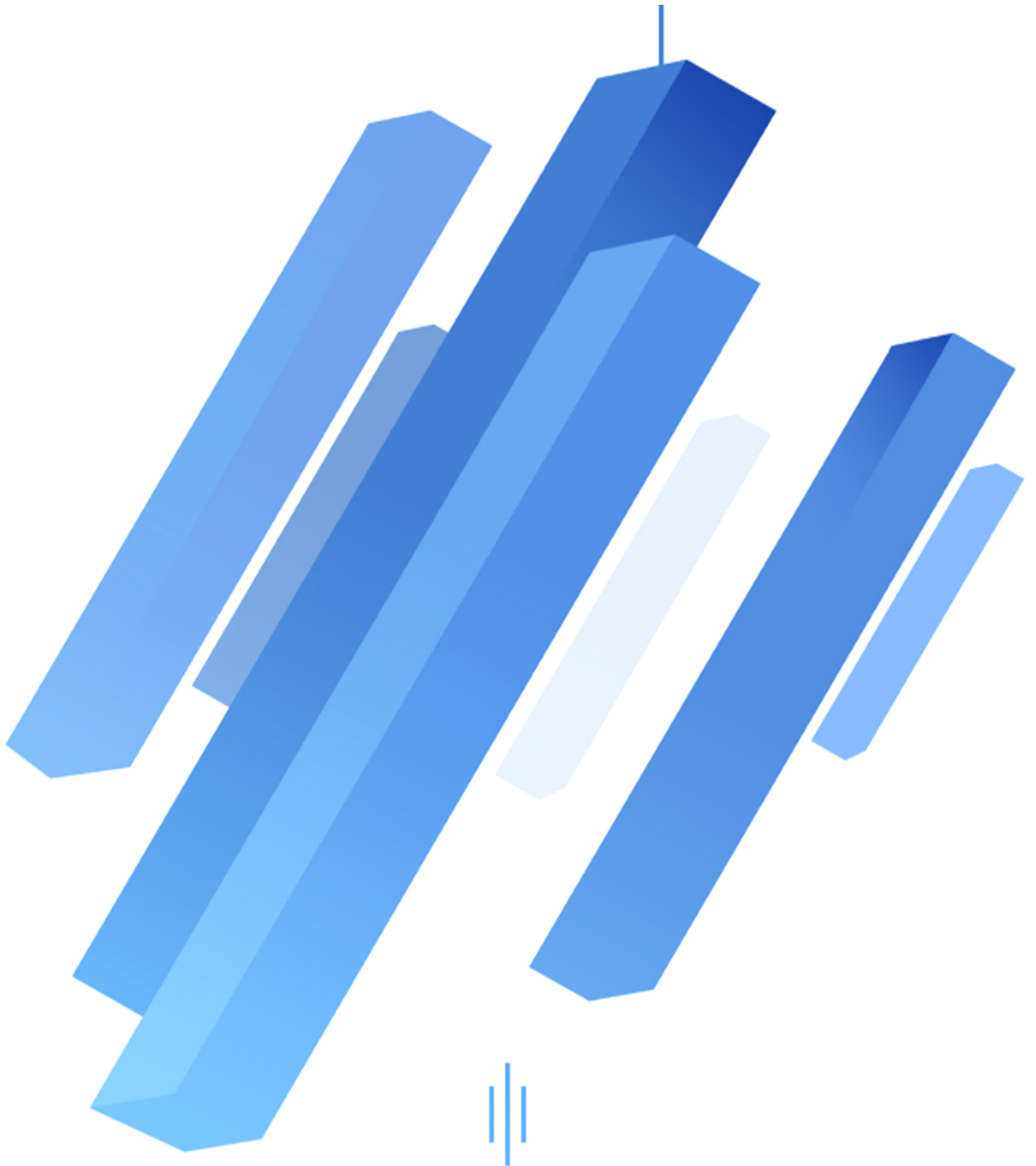
الصفحة	العنوان	الأشكال
<b>الفصل الأول</b>		
13	العملية الدورية لحلول معادلة كوهن-شام	الشكل 1.I
<b>الفصل الثاني</b>		
15	مخطط تمثيلي للخلية الأساسية على شكل كرات والمنطقة الفراغية	الشكل 1.II
26	بنية برنامج Wien2k	الشكل 2.II
<b>الفصل الثالث</b>		
29	البنى البلورية للمركب NaMgAs (أ) حالة بلورة Cu <sub>2</sub> Sb، (ب) حالة بلورة LiGaGe، (ج) حالة بلورة MgSrSi	الشكل 1.III
31	منحنى بيان الطاقة بدلالة حجوم البلورة للحالات الثلاث (LiGaGe، MgSrSi، Cu <sub>2</sub> Sb) للمركب NaMgAs	الشكل 2.III
32	منحنى بيان علاقة الأنتالبي بدلالة الضغوط بالنسبة للحالات البلورية الثلاث للمركب NaMgAs	الشكل 3.III
39	السطح ثلاثي الأبعاد للمعاملات الميكانيكية (الإنضغاطية، القص، يونغ) للحالة البلورية Cu <sub>2</sub> Sb للمركب الثلاثي NaMgAs	الشكل 4.III
40	السطح ثلاثي الأبعاد للمعاملات الميكانيكية (الإنضغاطية، القص، يونغ) للحالة البلورية LiGaGe للمركب الثلاثي NaMgAs.	الشكل 5.III
41	السطح ثلاثي الأبعاد للمعاملات الميكانيكية (الإنضغاطية، القص، يونغ) للحالة البلورية MgSrSi للمركب الثلاثي NaMgAs.	الشكل 6.III
44	عصابات الطاقة و كثافة الحالات للبلورة Cu <sub>2</sub> Sb للمركب الثلاثي NaMgAs	الشكل 7.III
45	عصابات الطاقة و كثافة الحالات للبلورة MgSrSi للمركب الثلاثي NaMgAs	الشكل 8.III
46	عصابات الطاقة و كثافة الحالات للبلورة LiGaGe للمركب الثلاثي NaMgAs	الشكل 9.III
48	كثافة الحالات الكلية والجزئية للحالة البلورية Cu <sub>2</sub> Sb للمركب الثلاثي NaMgAs	الشكل 10.III
49	كثافة الحالات الكلية و الجزئية للحالة البلورية MgSrSi للمركب الثلاثي NaMgAs	الشكل 11.III
50	كثافة الحالات الكلية و الجزئية للحالة البلورية LiGaGe للمركب الثلاثي NaMgAs	الشكل 12.III
51	التوزيع الشحني للحالات البلورية الثلاث للمركب الثلاثي (أ)Cu <sub>2</sub> Sb، (ب)MgSrSi، (ج) LiGaGe	الشكل 13.III
52	دالة العزل (الجزء الحقيقي الجزء التخيلي) للحالة البلورية Cu <sub>2</sub> Sb للمركب NaMgAs	الشكل 14.III
53	دالة العزل (الجزء الحقيقي الجزء التخيلي) للحالة البلورية LiGaGe للمركب NaMgAs	الشكل 15.III
54	دالة العزل (الجزء الحقيقي الجزء التخيلي) للحالة البلورية MgSrSi للمركب NaMgAs	الشكل 16.III

## قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	الجدول
<b>الفصل الثالث</b>		
30	قيم كل من ثوابت الشبكة ( $A^\circ$ ) ومواقع الذرات ومعامل الإنضغاطية $B(\text{GPa})$ والمشتقة الأولى له للحالات البلورية الثلاث للمركب $\text{NaMgAs}$	الجدول 1.III
33	الثوابت البلورية للحالات البلورية الثلاث للمركب $\text{NaMgAs}$ ( $C_{ij}, S_{ij}$ ) ب ( $\text{GPa}$ )	الجدول 2.III
36	المعاملات الميكانيكية للحالات البلورية الثلاث للمركب $\text{NaMgAs}$ ب ( $\text{GPa}$ )	الجدول 3.III
38	مؤثرات التباين للحالات البلورية الثلاث للمركب $\text{NaMgAs}$	الجدول 4.III
42	قيم حرارة ديبياي وسرعة الصوت الطولية والعرضية والمتوسطة داخل البلورات الثلاث للمركب الثلاثي $\text{NaMgAs}$ .	الجدول 5.III
47	طاقات الفجوات المباشرة و غير المباشرة للحالات $\text{Cu}_2\text{Sb}$ , $\text{LiGaGe}$ , $\text{MgSrSi}$ للمركب الثلاثي $\text{NaMgAs}$	الجدول 6.III
55	دالة العزل الكهروستاتيكي للحالات البلورية $\text{Cu}_2\text{Sb}$ , $\text{LiGaGe}$ , $\text{MgSrSi}$ للمركب $\text{NaMgAs}$	الجدول 7.III

المقدمة

العام



## مقدمة عامة

إن دراسة الخواص الفيزيائية للمواد أخذت حيزا كبيرا من اهتمام الباحثين منذ فترة و لحد الساعة وذلك نظرا للمساهمة الكبيرة التي تلعبها في التكنولوجيا الحديثة و كذا فهم بعض الظواهر التي تقع على مستوى المادة و نظرا للعدد الهائل لهذه المواد تم تصنيف بعضها وفق عائلات وهذا حسب الوظيفة التي تتميز بها أو حسب تبلورها، ومن بين أهم هذه العائلات في الآونة الأخيرة والتي أخذت حيزا كبيرا من الاهتمام، عائلة مركبات نوتتي- جوزا (Nowntny-Juza) [1-3] والتي تتكون من عناصر العمود الأول و كذا عناصر العمود الثاني والخامس ( $A^I B^{II} C^V$ )، حيث يعتبر  $NaMgAs$  أحد عناصر هذه العائلة. والذي وجد أنه يتبلور في الطبيعة وفق البنية البلورية  $Cu_2Sb$  ذات الزمرة البلورية ( $P_4/NMM$ ) مماثل لعائلة المركب  $NaMgX$  حيث [1]: ( $X = P, As, Sb$ ).

نظريا قام العالم *Bennet* [4] وفريقه سنة 2012 بأول عمل نظري، يبين فيه قدرة هذا المركب على التبلور وفق البنية  $LiGaGe$ ، و ذلك باستعمال طريقة الإستقطاب الكهربائي لبنية عالية التناظر كالبنية  $Ni_2In$ ، و ذلك في محاولة للاستغناء عن المواد المعروفة بالأكاسيد  $ABO_3$  و التي لها خاصية كهربائية عالية، حيث أنهم تكهنوا أن المركب  $NaMgAs$  يمكن أن يحمل هذه الخاصية و يصبح بديلا فعالا في هذه التكنولوجيا. بعد ذلك بسنة تقريبا (2013) [5] قامت نفس المجموعة بدراسة حول امكانية بعض المركبات أن تتبلور وفق الحالة  $MgSrSi$  و ذلك باستعمال طريقة الاستقطاب الكهربائي المضاد و التي بينت مرة أخرى قدرة المركب  $NaMgAs$  أن يتبلور وفق الحالة السالفة الذكر و يكون بديلا فعالا لهاته العائلة. و لكن لحد الساعة لا يوجد دراسات أخرى تتكلم حول هذا المركب وفق الحالتين  $MgSrSi$  و  $LiGaGe$  و هذا ما حفزنا و دفعنا لأن نقوم بدراسة مفصلة حول هذا المركب.

كما سلفنا الذكر فإن دراسة المواد أخذت حيزا كبيرا من اهتمام الباحثين و هاته الدراسات تأتي بعدة طرق منها التجريبية، النصف أمبيرية و النظرية أو ما يعرف بالمحاكات، حيث تعتبر هذه الأخيرة الأكثر انتشارا خاصة في عالمنا الثالث و ذلك لتميزها باقتصاد المال و كذا الوقت و قدرتها على التكهن بنتائج يصعب ايجادها حتى تجريبيا و من أشهر النظريات التي أخذت رواجا كبيرا و التي أخذ عليها موجدتها العالم هونبارغ جائزة نوبل هي طريقة نظرية دالية الكثافة او كما تعرف بالـ (DFT) [6] و التي سنتطرق اليها بالتفصيل في الفصل الأول من عملنا، حيث سنعتمد على طريقة الأمواج المستوية و المتزايد خطيا-FP LAPW [7] و التي سنفصلها في الفصل الثاني، حيث أهم خصائص هذه الطريقة أنها تأخذ كل الكترونات البلورة بعين الاعتبار أو ما يعرف بالكمون الكامل عكس ما هو الحال في طريقة الكمون الكاذب أو ما يعرف بـ *Pseudo potential* التي تأخذ في اعتبارها الا الكترونات التكافؤ.

ان دراستنا هذه قمنا بتلخيصها في هذه المذكرة، حيث ابتدأناها بمقدمة عامة ثم تكلمنا بشكل مفصلة حول نظرية دالية الكثافة وكذا طريقة الأمواج المستوية والمتزايدة خطيا في كل من الفصل الأول والثاني على التوالي، بعد ذلك أنشئنا فصلا ثالثا يحتوي على دراستنا التطبيقية حيث تطرقنا لدراسة الخواص البنيوية وكذا المرونية فالضوئية مرورا بالخواص الالكترونية، حيث تعتبر دراستنا هي الأولى من نوعها والتي ينتظر أن تصدر على شكل بحث علمي، بعد ذلك أنهينا بحثنا بخاتمة عامة كتبنا فيها أهم النتائج المتحصل عليها.

## المراجع

- [1] A.H. Reshak, S. Auluck, Thermoelectric properties of Nowotny – Juza NaZnX ( X = P , As and Sb ) compounds, *Comput. Mater. Sci.* 96 (2015) 90–95. doi:10.1016/j.commatsci.2014.09.008.
- [2] L. Kalarasse, A. Mellouki, B. Bennecer, F. Kalarasse, Pressure effect on the optical properties of the filled tetrahedral semiconductors LiZnX (X = N, P, and As), *J. Phys. Chem. Solids.* 68 (2007) 2286–2292. doi:10.1016/j.jpcs.2007.06.015.
- [3] B.W. Montag, M.A. Reichenberger, K.R. Arpin, M. Sunder, K.A. Nelson, P.B. Ugorowski, D.S. McGregor, Synthesis and characterization of LiZnP and LiZnAs semiconductor material, *J. Cryst. Growth.* 412 (2015) 103–108. doi:10.1016/j.jcrysgr.2014.10.019.
- [4] J.W. Bennett, K.F. Garrity, K.M. Rabe, D. Vanderbilt, Hexagonal ABC semiconductors as ferroelectrics, *Phys. Rev. Lett.* 109 (2012) 1–5. doi:10.1103/PhysRevLett.109.167602.
- [5] J.W. Bennett, K.F. Garrity, K.M. Rabe, D. Vanderbilt, Orthorhombic ABC semiconductors as antiferroelectrics, *Phys. Rev. Lett.* 110 (2013) 1–5. doi:10.1103/PhysRevLett.110.017603.
- [6] J. Kohanoff, N.I. Gidopoulos, Density functional theory: basics, new trends and applications, in: *Wiley-Blackwell, 2003: p. 532–568 BT–Handbook of Molecular Physics and Qu.*
- [7] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn. Universität Wien, Austria, Wien, Austria, 2001. citeulike-article-id:6205108.

# الفصل الأول

## نظرية دالية الكثافة



## الفصل I. نظرية دالية الكثافة

### 1.I. مقدمة

تهتم فيزياء وكيمياء المادة المكثفة بدراسة وفهم الأنظمة التي يتفاعل فيها الإلكترونات مع النواة، حيث تستعمل معادلة شرودنغر لدراسة خصائص هذه الأنظمة دراسة كمية.

هناك حلول تحليلية وعددية دقيقة لهذه المعادلة في حالة الأنظمة العادية التي تحتوي على عدد قليل من الذرات أو الجزيئات. لكن لحساب الحالة الأساسية لنظام ذو  $N$  جسم، أي أن معادلة شرودنغر تحوي في هذه الحالة على  $3(Z+1)N$  متغير، فإنه من المستحيل إيجاد الحل الرياضي لمعادلة شرودنغر وهذا بسبب التفاعلات شديدة الارتباط بين الإلكترونات.

إضافة الى ذلك لا توجد أي طريقة عامة تحليلية او عددية في ميكانيك الكم الحديث تسمح بإيجاد حل لهذه المسألة التي تحتوي على عدد كبير من الجسيمات، لذلك تدخل العديد من التقريبات على مستويات مختلفة لتبسيط المعادلة حتى تصبح قابلة للحل.

لان كل جسيم يتفاعل مع كل الجسيمات الأخرى عموما يتم ادخال ثلاثة تقريبات على ثلاث مستويات مختلفة. سنهتم فقط في دراستنا ب (نظرية دالية الكثافة) Density functional Theory حيث ظهرت الفكرة الأساسية لهذه النظرية سنة 1927 على يد العالمان توماس Thomson وفارمي Fermi. ثم تم تطويرها سنة 1964 على يد العالم هوهنبارغ Hohenberg و كوهن Kohn، حيث تعتبر هذه الطريقة فعالة في إيجاد الخصائص الفيزيائية للأنظمة المدروسة، وقد منح كوهن جائزة نوبل عام 1998 لمساهمته في تطوير ال DFT [1].

### 2.I. معادلة شرودنغر للبلورة

تعتبر معادلة شرودنغر هي منطلق كل الدراسات الكمية للنظام الكوانتي للبلورات. يوصف نظام الجسيمات الخفيفة (الإلكترونات) والثقيلة (النوية) المتفاعلة بمعادلة شرودنغر في الحالة المستقرة التالية:

$$\hat{H} \Psi(r_i, R_\alpha) = E \Psi(r_i, R_\alpha) \quad (I.1)$$

حيث  $\hat{H}$  يمثل مؤثر الهاملتوليان للجملة المكونة من كل حدود الطاقة الحركية و كمون التفاعلات بين جسيمات هذا النظام.

$E$  الطاقة الكلية للنظام

$\Psi$  دالة الموجة للنظام والتي هي دالة في احداثيات مواضع الأنوية والإلكترونات والتي تحوي كل المعلومات المحتملة حول النظام، يمكن صياغتها بالعلاقة:

$$\Psi = \Psi(r_1, r_2, \dots, r_{N_e}, R_1, R_2, \dots, R_{N_\alpha}) \quad (I.2)$$

حيث  $r_i$  ( $i = 1, \dots, N_e$ ) تمثل الاحداثيات العامة لمواضع الالكترونات،  $N_e$  يمثل عدد الالكترونات الكلي. بينما  $R_\alpha$  ( $\alpha = 1, \dots, N_\alpha$ ) فهي تمثل الاحداثيات العامة للأنوية المكونة للنظام حيث  $N_\alpha$  هو العدد الكلي للذرات.

الهاميلتوليان الكلي للجملة يكون مؤلف من الطاقة الحركية لكل الجسيمات وكمون التفاعل فيما بينهم وأحيانا طاقة التفاعل مع الوسط الخارجي.

عند غياب الحقل الخارجي يكتب الهاميلتونيان على الشكل التالي:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_z + \hat{U}_e + \hat{U}_z + \hat{U}_{ez} \quad (I.3)$$

حيث تشمل المقادير المكونة لهذا الهاملتون ما يلي:

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^{N_e} \left( -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i \right)$$

$$\hat{T}_z = \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \left( -\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \Delta_\alpha \right)$$

$$\hat{U}_e = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|}$$

$$\hat{U}_z = \frac{1}{2} \sum_{\alpha \neq \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{|R_\alpha - R_\beta|}$$

$$\hat{U}_{ez} = - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|}$$

حيث رمزنا ب  $m$  لكتلة الالكترون و  $M_\alpha$  لكتلة كل نوي مكون للنظام.

وبذلك يمكن كتابة معادلة شرودينغر على الشكل:

$$(\hat{T}_e + \hat{T}_z + \hat{U}_e + \hat{U}_z + \hat{U}_{ez})\Psi(r_i, R_\alpha) = E\Psi(r_i, R_\alpha) \quad (I.4)$$

المعادلة (I.4) تحوي على  $3(Z + 1)N_\alpha$  متغير، وحيث أنه نجد على الأقل في وحدة ال  $cm^3$  على ما يقارب  $10^{22}$  ذرة، إذن كما نلاحظ أنه لو فرضنا ان الحاسوب الحديث ينجز مليار عملية في الثانية الواحدة فانه يجب علينا انتظار تقريبا مليون سنة حتى نجد النتيجة وهذا امر مستحيل.

لذلك تعتمد طرق تقريبية وفعالة من اجل الحصول على النتائج الفيزيائية للنظام. ومن التقريبات المعروفة يوجد تقريب بورن أبنهايمر Born-Oppenheimer [2] وهو اهم تقريب حيث يفصل دالة الحالة للأنوية عن دالة الحالة للالكترونات، وكذلك توجد نظرية دالية الكثافة DFT التي تمكننا من حل معادلة شرودينغر لدالة الحالة الالكترونية.

### 3.I مختلف التقريبات

#### 3. I. أ. تقريب بورن أبنهايمر Born – Oppenheimer

إن كتلة الأنوية ثقيلة مقارنة بكتلة الإلكترونات وبالتالي نجد أن حركة الإلكترونات أسرع بكثير من حركة الأنوية. وعليه كتقريب أولي يمكن اعتبار حركة الأنوية ثابتة عند دراسة حركة الإلكترونات، وكنتيجه لهذا التقريب يمكن إهمال الطاقة الحركية للأنوية  $\hat{T}_Z = 0$  و يؤخذ حد تفاعل الأنوية فيما بينها  $\hat{U}_Z = Cst$  كثابت.

يعتبر هذا التقريب فعال لأنه عند حساب النسبة بين كتلة الإلكترونات وكتلة الأنوية فنجدها تقريبا  $10^{-5} \approx \frac{m}{M}$  أي أن تأثير هذا التقريب شبه معدوم بالنسبة للنتائج المتحصل عليها.

يسمى هذا التقريب ب تقريب بورن أبنهايمر [2].

لذلك فالحاملتون الجديد الناتج من هذا التقريب يكتب بالعلاقة:

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{U}_e + \hat{U}_{eZ} \quad (I.5)$$

وبالتالي تبسط المعادلة شرود نغر الى النحو التالي:

$$\left[ \sum_{i=1}^{N_e} \frac{-\hbar^2 \Delta_i}{2m} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i=1}^{N_e} \sum_{\alpha=1}^{N_\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha^0|} \right] \Psi_e(r, R_\alpha^0) = E_e(R_\alpha^0) \Psi_e(r, R_\alpha^0) \quad (I.6)$$

تقريب بورن - أبنهايمر يساعد على تبسيط المسألة بشكل معمق من خلال حذف حدين من الهاملتون الكلي لكن يبقى حل المعادلة غير ممكن لا تحليليا ولا رقميا. لذلك طورت العديد من الطرق من أجل حل معادلة شرودينغر متعددة الإلكترونات نذكر منها طريقة هارترى، هارترى-فوك ونظرية دالية الكثافة .

#### 3. I. ب. طريقة هارترى Hartree

في سنة 1927 اقترح العالم هارترى [3] طريقة تسمح بحساب دالة الموجة متعددة الإلكترونات وذلك بكتابتها على شكل جداء لعدة دوال أمواج لإلكترون واحد. بحيث يكون لكل الكترون مدار مرافق له وتكتب دالة الموجة الإلكترونية الاجمالية على شكل جداء لدوال أمواج لجسيم واحد، متعامدة فيما بينها:

$$\Psi_e = \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \dots \psi_N(r_N) \quad (I.7)$$

حيث يعتمد تقريب هارترى، على نموذج الإلكترون الحر أي أن كل إلكترون يتحرك منفرد في الحقل المتوسط المتولد عن الأنوية وباقي الإلكترونات الأخرى، أي يتغير المشكل لدينا من عدد كبير من الإلكترونات الى إلكترون وحيد، حيث تهمل التفاعلات بين الإلكترونات ومبدأ السبين لنظام الإلكترونات.

مما نتج عنه ما يلي:

- قيمة مبالغ فيها لمجموع قوى تنافر كولوم  $V_{e-e}$ .
- عدم أخذ مبدأ باولي بعين الاعتبار.

النتيجة الثانية أكبر اشكالا من الأولى حيث هنا لم يعتمد مبدأ التناظر لدوال الموجة (مبدأ باولي)، حيث هنا لم يحدد نوع الجسيمات الداخلة في التفاعل (فرميونات أو بوزونات) والمعروف هنا ان الإلكترونات عبارة عن فرميونات.

يبين الحساب التبايني (إيجاد القيمة الأصغرية للطاقة المتوسطة  $\langle H \rangle$ ) انه من أجل أخذ كل دالة موجة  $\Psi_i(r)$  يجب ان تكون حلا لمعادلة تفاضلية من الدرجة الثانية والتي تمثل معادلة شرودينغر لجسيم وحيد التالية:

$$[-\nabla^2 + W(r) + U_i(r)]\Psi_i(r) = E_i\Psi_i(r) \quad (I.8)$$

حيث أخذنا الوحدات الذرية كما يلي ( $\hbar=m_e=1$ ) و  $1 \text{ u.a.}$  ذات طول  $0.529177 \text{ \AA}$  و  $1\text{Ry}=13.605814 \text{ eV}$ .

يمثل الحد الأول  $W(r)$  تفاعل الإلكترون مع كل ايونات البلورة، الحد الثاني يمثل الجهد المتوسط لتنافر كولوم المطبق من طرف الكترون  $i$  على باقي الإلكترونات حيث  $j \neq i$ .

$$U_i(r) = \iiint \frac{q^2 \rho_i(r')}{|r - r'|} d^3r' \quad (I.9)$$

حيث  $\rho(r')$  تمثل الكثافة الإلكترونية عند نقطة  $r'$  وتعطى بالعلاقة:

$$\rho(r') = \sum_{j \neq i} |\Psi_j(r')|^2 \quad (I.10)$$

كما نلاحظ في المعادلة (I.8) فانه توجد  $N$  معادلة تفاضلية (واحدة لكل الكترون)، الفرق بين هذه المعادلات هو الارتباط بين هذه الإلكترونات والموجود في الكمون  $U(r)$ . ومنه لا نستطيع حل هذه المعادلات دون استخدام طرق تقريبية إضافية.

### I.3. ج. تقريب هارثري فوك

في سنة 1930، اثبت فوك Fock [4] ان طريقة هارثري لا تأخذ بعين الاعتبار مبدأ اللاتناظر لدالة الموجة فيما يخص الفرميونات والتي تنص، حسب مبدأ باولي، أنه لا يمكن لإلكترونين ان يكونا معا في نفس الحالة الكوانتية.

تسمح طريقة هار تري-فوك [4] بإعطاء حل تقريبي لمعادلة شرودينغر لنظام مكون من  $N_e$  الكترون و  $N$  نواة و تكتب دالة الموجة  $\Psi_{HF}$  عندئذ على الشكل محدد سلاتر Slater الذي يأخذ بعين الاعتبار اللاتناظر لدالة الموجة :

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \Psi_1(r_1) & \Psi_1(r_2) & \dots & \dots & \Psi_1(r_N) \\ \Psi_2(r_1) & \Psi_2(r_2) & \dots & \dots & \Psi_2(r_N) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \Psi_N(r_1) & \Psi_N(r_2) & \dots & \dots & \Psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (I.11)$$

#### I. 4. نظرية دالية الموجة (DFT)

##### I. 4. أ. مقدمة

يعتمد مبدأ نظرية دالية الكثافة أساسا في التعبير على طاقة نظام متعدد الالكترونات بواسطة الكثافة الالكترونية  $\rho(\vec{r})$  والتي بواسطتها يمكن تطبيق مبدأ الفعل الأصغري لهذا النظام. تعود الفكرة الاصلية لهذه الطريقة الى اعمال توماس [5] Thomas و فرمي [6] Fermi، حيث يعبر عن جميع حدود الطاقة الكلية (طاقة حركية إلكتروستاتيكية) بدلالة كثافة الالكترونات. هذا التقريب يعتمد على تحويل نظام غير متجانس الى نظام ذو سلوك متجانس بكثافة ثابتة. بدأ استخدام كثافة الالكترونات كمتغير أساسي لكتابة خصائص نظام ما منذ اكتشاف البنية الالكترونية للمادة ولكن لم يتم اثباتها الا بعد النظريتين الاساسيتين لهوهنبرغ Hohenberg وكوهن Kohn سنة 1964 [7] ثم كوهن Kohn وشام Sham سنة 1965 [1] واللتان توضحان بدقة منهجية تطبيق DFT. معادلات كوهن-شام تهتم بدراسة نظام ذو  $N$  جسم كنظام ذو جسم واحد في حقل فعال باستعمال معادلة شرودينغر، مع الاخذ بعين الاعتبار كل التفاعلات وتوفير قاعدة نظرية أساسية للقيام بالحسابات الخاصة ببنية المستويات الطاقوية.

##### I. 4. ب. نظرية هوهنبرغ-كوهن

تتعلق نظريتي هوهنبرغ و كوهن [7] بأنظمة الالكترونات (الفرميونات) في حقل خارجي  $V_{ext}(r)$  مثل الذي تنتجه الأنوية، و تتمثل هاتين النظريتين في:

##### • نظرية 1:

من اجل أنظمة الالكترونات التي تتفاعل فيما بينها يتم تحديد الكمون الخارجي  $V_{ext}(r)$  بواسطة كثافة الالكترونات للحالة الأساسية  $\rho_0(r)$  فقط. تحسب كل خصائص النظام بدلالة كثافة الالكترونات للحالة الأساسية  $\rho_0(r)$ .

• نظرية 2:

الطاقة الاجمالية للنظام يمكن ان تكتب كدالية لكثافة الالكترونات،  $E = E(\rho)$ ، حيث يتعلق الحد الأدنى للطاقة الكلية للنظام بكثافة معينة تميز الحالة الأساسية  $\rho(r) = \rho_0(r)$  (مبدأ الفعل الأصغري). كما تعتبر أيضا بقية خصائص الحالة الأساسية دوال لكثافة الالكترونات في الحالة الأساسية. يمكن تطبيق هذه الخصائص في نظام مغناطيسي، وتصبح دالية لعزمين مغناطيسيين:

$$E[\rho] = E[\rho_\uparrow, \rho_\downarrow] \quad (I.12)$$

تطبيق DFT يتعلق بشكل دالية الكثافة  $\rho$ ، من اجل هاتين النظريتين السابقتين فانها لا تعطي أي دلالة، وهذا ما يستوجب إيجاد تقريبات كافية (دقيقة) تسمح بدراسة  $\rho$ .

I.4. ج. معادلات كوهن-شام

نشرت معادلات كوهن وشام عام 1965 [1]. تقدم معادلات كوهن وشام طريقة عملية لحساب الكثافة الإلكترونية والطاقة الكلية لجملة من الإلكترونات المتفاعلة فيما بينها داخل كمون خارجي. تركز 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  $\rho(r)$  لجملة متكونة من  $N$  إلكترونات متفاعلا بوجود كمون خارجي. تسمح بجعل DFT وسيلة تطبيقية من اجل حساب طاقة الحالة الأساسية لنظام الكتروني، بحيث تعتمد على الفكرة التالية:

يمكن التعبير عن الغاز الإلكتروني بدلالة الجسيمات الداخلة في التفاعل، والمعرفة بدالة موجة أحادية الجسيم  $\Psi_i(r)$  تكون للجسيمات في الحالة الأساسية نفس الكثافة ومنه نفس قيمة الطاقة  $E[\rho]$  لغاز الكتروني حقيقي:

$$H_{KS}\Psi_i = [T_e(r) + V_{eff}(r)]\Psi_i = \varepsilon_i\Psi_i \quad (I.13)$$

حيث  $T_e(r)$  الطاقة الحركية للجسيمات،  $\varepsilon_i$  طاقة الحالة  $\Psi_i(r)$  الكمون الفعال للجسيمات  $V_{eff}(r)$  و هو مجموع ثلاثة كمونات:

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \quad (I.14)$$

$V_{ext}(r)$ : الكمون الخارجي الذي تفرضه النواة.

$V_H(r)$ : كمون هارترزي أو كمون التفاعل الكولومبي الكلاسيكي بين جسيمات الغاز الإلكتروني.

$V_{xc}(r)$ : كمون التبادل والترابط.

يعبر عن هذين الكمونين الأخيرين عن طريق دالية الكثافة:

$$V_H(r) = e^2 \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} d^3 r' \quad (I.15)$$

$$V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc} \rho(r)}{\delta \rho(r)} \quad (I.16)$$

إن نظريتي هوهنبرغ وكوهن وكذلك التطور الذي أدى إلى معادلات كوهن وشام أحادية الجسيمات صارم للغاية ويتم الحصول عليهما دون اللجوء إلى التقريبات. ومع ذلك، فإن دالية تبادل-ترابط  $V_{xc}(r)$  التي تظهر في المعادلات تجعل أي حل دقيق مستحيلًا، نظرًا لأن شكله التحليلي غير معروف.

#### I. 4. دالية تبادل-ارتباط Exchange – Correlation Functional

طاقة تبادل-ارتباط هي بكل بساطة طاقة التفاعل الإلكترونيستاتيكي بين الإلكترون وثقب التبادل والترابط الذي يحيط به، يتم استخدام ثقب التبادل والترابط لترجمة الانخفاض في كثافة الإلكترون في جميع أنحاء الفضاء مدفوعًا بوجود إلكترون في نقطة معينة، يتشكل ثقب التبادل والترابط عن طريق ثلاثة تأثيرات

- تأثير التصحيح (التفاعل الذاتي)، وهو التفاعل الكلاسيكي الذي ينص على عدم تفاعل الإلكترون مع نفسه.
- مبدأ الاستبعاد لباولي الذي يميل إلى جعل كل الكترونيين متماثلتي العزم الدوراني المغزلي على ابعاد مسافة ممكنة من الفضاء.

- تنافر كولوم، توجد مسافة تفصل بين كل الكترونيين.

بحيث التأثير الأول والثاني مسؤولين على طاقة التبادل، أما التأثير الثالث فهو المسؤول على طاقة

الارتباط.

لا يمكن إعطاء قيمة مضبوطة لكمون تبادل-ارتباط لذلك يتم اللجوء إلى تقريبات تهتم بدراسة تأثير

التبادل والارتباط الإلكترونيات فيما بينها، ومن أهم هذه التقريبات.

- تقريب الكثافة المحلية (LDA, Local Density Approximation).

- تقريب التدرج المعمم (GGA, generalized gradient approximation).

#### I. 4. ه. تقريب كثافة الموضع LDA

في هذا التقريب يتم اعتبار أن الكثافة الإلكترونية للجسم المدروس تشبه محليا كثافة غاز الإلكترونات

المتجانس، هذا يعني أن تفاعلات التبادل والترابط لها تأثير محلي. في هذه الحالة، طاقة التبادل والترابط

يمكن صياغتها على الشكل التالي:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho]\rho(r)d^3r \quad (I.17)$$

حيث  $\varepsilon_{xc}^{LDA}$  طاقة تبادل-ارتباط لجسيمات غاز الكتروني ذو كثافة منتظمة  $\rho$ . هذه الطاقة يمكن تركيبها على

شكل مجموع لطاقة التبادل  $\varepsilon_x[\rho]$  وطاقة الترابط  $\varepsilon_c[\rho]$ :

$$\varepsilon_{xc}^{LDA}[\rho] = \varepsilon_x[\rho] + \varepsilon_c[\rho] \quad (I.18)$$

مساهمة طاقة التبادل  $\varepsilon_x[\rho]$  يعبر عنها ديراك [8] بالعلاقة:

$$\varepsilon_x[\rho] = -\frac{3}{4}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}\rho^{\frac{4}{3}} \quad (I.19)$$

في حالة المواد المغناطيسية، فإن تقريب LDA يمدد الى LSDA أو التقريب المحلي لكثافة السبين، وذلك لأنه يجب ادخال حالات السبين للمواد المغناطيسية. أول من اقترح هذا التعديل هو العالم سلاتر [9] Slater والذي سمح بحل بعض الإشكالات في طريقة LDA. دالية طاقة التبادل في تقريب LSDA يعبر عنها بالعلاقة:

$$\varepsilon_x[\rho_\alpha, \rho_\beta] = -\frac{3}{4}\left(\frac{6}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}}\left(\rho_\alpha^{\frac{4}{3}} + \rho_\beta^{\frac{4}{3}}\right) \quad (I.20)$$

حيث المعاملات  $\alpha$  و  $\beta$  تمثل السبين up و down.

طاقة الارتباط  $\varepsilon_c[\rho]$  لغاز متجانس من الالكترونات يمكن تحديدها عموماً عن طريق محاكاة مونتيكارلو الكوانتية (VQMC) Variational Quantum Monte Carlo لـ سيبرلاي [10,11] Ceperley وتحويلها الى عبارة تحليلية. توجد عدة عبارات أخرى لدالية طاقة الارتباط نذكر منها بيردو Perdow و زانجر [12] Zunger و فوسكو ومساعديه [13] Vosko et al.

#### I.4.و. تقريب التدرج المعمم GGA

أدى نجاح تقريب الكثافة المحلية إلى تطوير تقريب التدرج المعمم (GGA)، مما يوفر تحسناً واضحاً للأخير وبالتالي تكيفاً أفضل مع الأنظمة التي تمت دراستها. يعد هذا التقريب بمثابة اعتبار مصطلح التبادل والترابط ليس كدالة فقط للكثافة، ولكن بشكل عام كدالة للكثافة  $\rho$  وتدرجها المحلي  $|\vec{\nabla}\rho|$ . أول تقريب ل (GGA) تم تقديمه من طرف كوهن وشام [1]، ومع ذلك، لا يمكن لهذا التقريب أن يعطي التحسينات المتوقعة إلى LDA. تكمن فكرة تقريب التدرج المعمم (GGA) في اختيار الدوال، مما يتيح التكيف بشكل أفضل مع الاختلافات الواسعة للحفاظ على الخصائص المرغوبة. يعبر عن الطاقة بصفة عامة في هذا التقريب على الشكل.



$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r) \varepsilon_x^{hom}] d^3r \quad (I.21)$$

$$\equiv \int \rho(r) \varepsilon_x^{hom}(\rho) F_{xc}[\rho|\vec{\nabla}_\rho|] d^3r$$

حيث  $\varepsilon_x^{hom}$  هي طاقة التبادل لنظام متجانس ذو كثافة  $\rho(r)$ . و توجد عدة اشكال ل  $F_{xc}$  ، و اكثرها استعمالا Becke [14] (B88), Perdew-Wang (PW) [15], Perdew et al. (mPW) [16]

### 5.I. حلول معادلات كوهن و شام لجسيم واحد

تركز مختلف طرق حساب بنية عصابات الطاقة مبدئيا على DFT وترتب حسب استخدامها للكثافة، الكمون ومدارات كوهن-شام. الطريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا FP-LAPW تعتمد على مدارات كوهن-شام، وبالتالي دالة الموجة الأساسية هي:

$$\Psi_i(k, r) = \sum_j C_{ij} \varphi_j(k, r) \quad (I.22)$$

حيث  $C_{ij}$  هي معاملات النشر لدالة الموجة.

يتم حل معادلات KS بطريقة تكرارية باستخدام دورة تكرار الارتباط التلقائي الذي يوضحه المخطط الانسيابي في الشكل (I.1).

نبدأ بإدخال كثافة الشحنة الأولية  $\rho_{in}$  من اجل تقطير المعادلة:

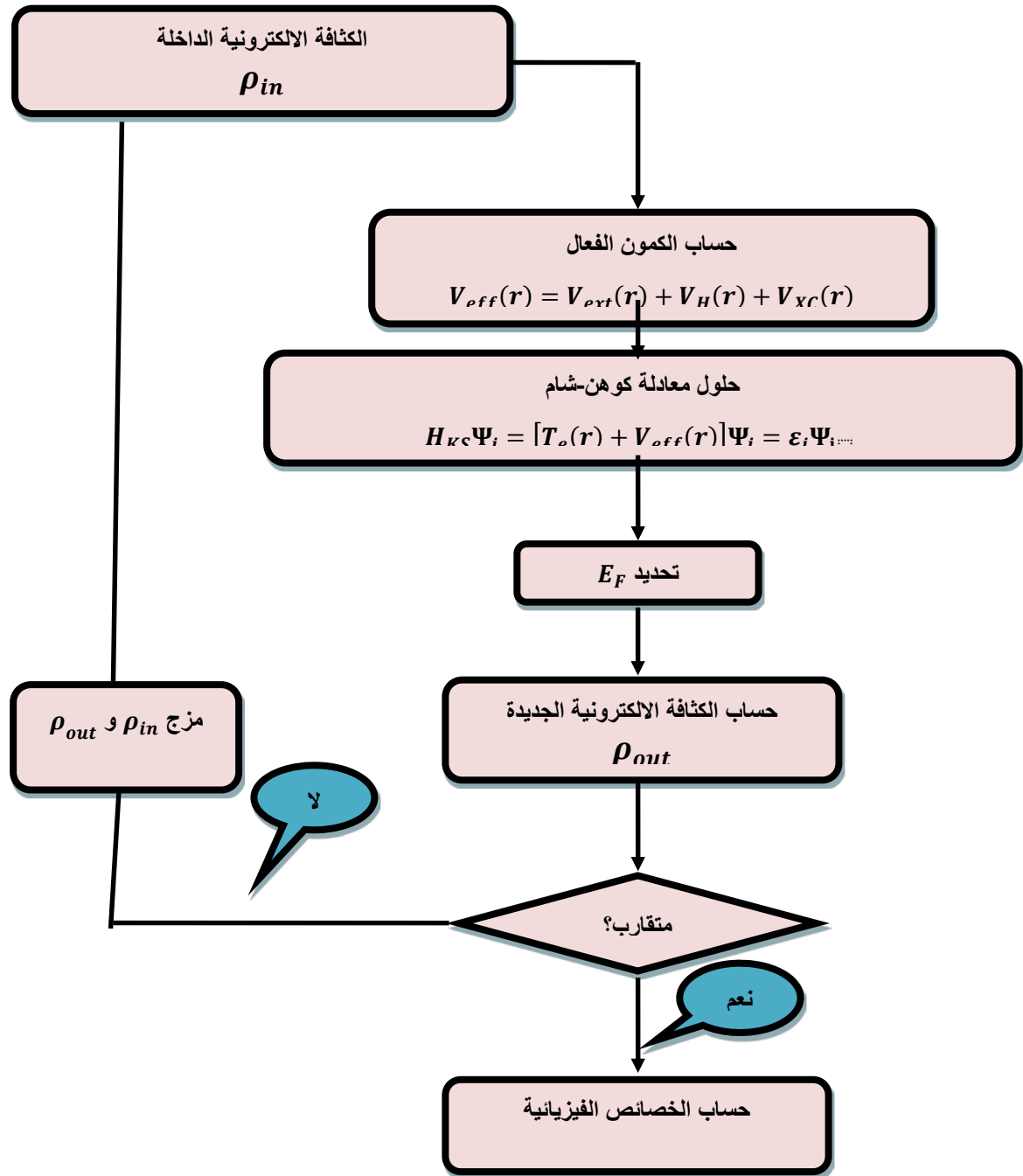
$$H - \varepsilon_i S = 0 \quad (I.23)$$

حيث  $H$  هاميلتون كوهن-شام و  $S$  مصفوفة التغطية. بعد ذلك يتم إيجاد كثافة شحنة جديدة  $\rho_{out}$  وذلك بإيجاد الأشعة الذاتية للمعادلة (I.23). نقوم بمقارنة كثافة الشحنة الجديدة مع كثافة الشحنة الأولية فاذا كان الفرق بينهما كبير نقوم بخلط بين هاتين الكثافتين حسب العلاقة:

$$\rho_{in}^* = (1 - \alpha) \rho_{in} + \alpha \rho_{out} \quad (I.24)$$

حيث  $\alpha$  ثابت يتم اختياره عشوائيا بين القيم 0 و 1.

ثم نعيد الكرة من جديد مع كثافة الشحنة الجديدة  $\rho_{in}^*$ ، وهكذا حتى نصل الى الحد الذي تكون فيه كثافة الشحنة الداخلة هي نفسها تقريبا كثافة الشحنة الخارجة.



شكل 1.I. العملية الدورية لحل معادلة كوهن-شام.

## المراجع

- [1] W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. 140, A1133 (1965).
- [2] M. Born and R. Oppenheimer, Annalen der Physik 389, 457 (1927).
- [3] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philo. Soc. 24, 89 (1928).
- [4] V. Fock, Z. Phys. 61. 126, 795 (1930).
- [5] L. H. Thomas, Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. 23, 542 (1927).
- [6] E. Fermi, Rend. Accad. Naz. Lincei 6, 602 (1927).
- [7] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [8] P. A. M. Dirac, Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. 26, 376 (1930).
- [9] J. C. Slater, Phys. Rev. 81, 385 (1951).
- [10] D. M. Ceperley, Phys. Rev. B 18, 3126 (1978).
- [11] D. M. Ceperley and B. J. Alder, Phys. Rev. Lett. 45, 566 (1980).
- [12] J. P. Perdew and A. Zunger, Phys. Rev. B 23, 5048 (1981).
- [13] S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, Can. J. Phys. 58, 1200 (1980).
- [14] A. D. Becke, Phys. Rev. A 38, 3098 (1988).
- [15] J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B 33, 8800 (1986).
- [16] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. 77, 3865 (1996).

# الفصل الثاني

طريقة الأمواج المستوية

المتزايدة خطيا LAPW

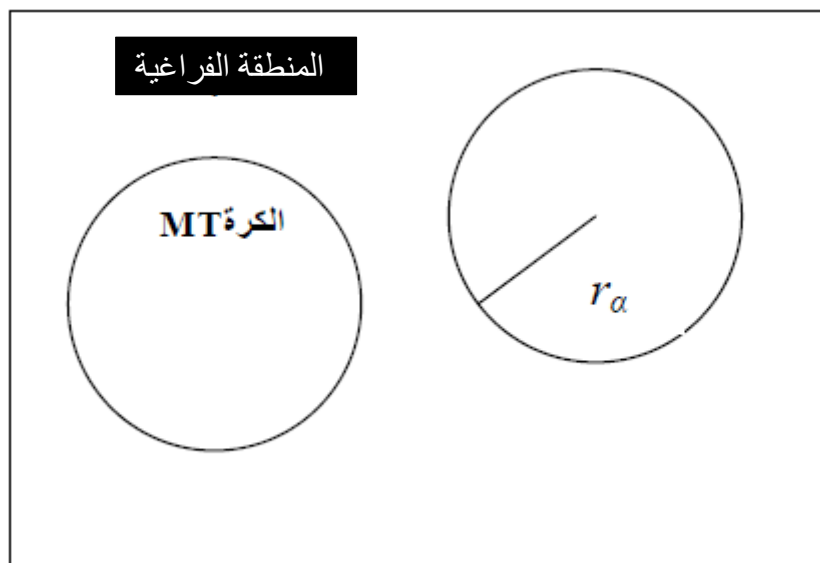
## الفصل II. طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً LAPW

### 1.II. طريقة الأمواج المستوية المتزايدة APW

طريقة الأمواج المستوية المتزايدة (*Augmented Plane Wave*) APW استخدمت لأول مرة من طرف سلاتر Slater سنة 1937 [1]، وذلك من أجل كتابتها كقاعدة للدالة الموجة الإلكترونية الكلية وبذلك استنتاج حلول معادلة شرودينغر للإلكترون وحيد، والتي تشبه معادلة كوهن-شام (مع عدم أخذ كمون التبادل والترابط بعين الاعتبار) في طريقة DFT.

قام اندرسون Anderson سنة 1969 [2] باستخدام طريقة محسنة ل APW وقد سميت طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً (*Linearised Augmented Plane Wave*) LAPW، بعد ذلك عرض طريقة الكمون الكامل  $FP - LAPW$  وهي المستخدمة في هذه المذكرة.

في طريقة الأمواج المستوية المتزايدة APW اعتمد سلاتر على كتابة دالة الموجة الإلكترونية على شكل دالة الإلكترونات الخاصة بكمون "*Muffin - tin*" (اختصاراً *MT*) أو ما يسمى بكمون (خلية النحل) والذي يقسم الفضاء المحيط بالذرات إلى منطقتين كما موضح في الشكل 1.II.



شكل 1.II. مخطط تمثيلي للخلية الأساسية على شكل كرات والمنطقة الفراغية.

المنطقة الأولى: وهي عبارة عن كرات نصف قطرها  $R_\alpha$  تسمى *MT* حيث تشمل النواة و الإلكترونات شديدة الارتباط بها (الكترونات القلب).

المنطقة الثانية: تسمى المنطقة الفراغية تحيط بالكرات وتشمل الإلكترونات ضعيفة الارتباط بالأنوية (الكترونات التكافؤ).

حيث ان الالكترون يكون شبه حر في المنطقة الفراغية وبذلك نعبر عن دالة موجته على أنها دالة موجة مستوية، بينما داخل الكرة تكون دالة الموجة للإلكترونات على شكل أمواج كروية للمدارات الالكترونية للذرة، وبذلك تعطى دالة الموجة بالعلاقة:

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm}^\alpha U_l^\alpha(r) Y_{lm}(\theta, \varphi) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.1})$$

حيث:

$\varphi(r)$  دالة الموجة الكلية.

$\Omega$  يمثل حجم الخلية الوحودية.

$U_l^\alpha(r)$  الدال القطرية.

$Y_{lm}$  الدوال الهرمونية الكروية.

$C_G$  معاملات النشر للأمواج المستوية.

$\vec{K}$  شعاع الموجة في منطقة بريلوان الأولى (ZB).

$\vec{G}$  الشعاع الاساسي للشبكة المعكوسة.

الدالة  $U_l^\alpha(r)$  الموجودة داخل الكرة  $MT$  هي حلول معادلة شرودينغر للجزء القطري والتي تكتب من اجل النواة  $\alpha$  على الشكل:

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

في حين  $V(r)$  يمثل الجزء الخاص بالكمون الكروي المركزي داخل الكرة  $MT$  و  $E_l$  تمثل القيم الذاتية، في حين أن الدالة القطرية المعرفة في العلاقة السابقة تكون متعامدة لكل الحالات الذاتية القلبية، تنتهي شروط التعامد عند حدود الكرة  $MT$  وذلك ما تبرهنه العلاقة التالية:

$$(E_2 - E_1)rU_1U_2 = U_2 \frac{d^2rU_1}{dr^2} - U_1 \frac{d^2rU_2}{dr^2} \quad (\text{II.3})$$

حيث  $U_1$  و  $U_2$  الدوال القطرية الموافقة للقيم الذاتية  $E_1$  و  $E_2$ .

المعاملات  $A_{lm}^\alpha$  تحدد عن طريق شروط الاستمرارية لدالة الموجة  $\varphi(r)$  بين حدود الكرة  $MT$  والمنطقة الفراغية، لذلك تكون بدلالة المعاملات  $C_G$  الخاصة بالأمواج المستوية. من أجل ذلك قام سلاتر بنشر الدوال المستوية على شكل الدوال الكروية لبيسال  $Bessel$ ، بعد ذلك نساوي بين معاملات النشر لهذه الدوال مع  $A_{lm}^\alpha$  فنجد:

$$A_{lm}^\alpha = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_l^\alpha(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|\vec{k} + \vec{G}| R_\alpha) Y_{lm}^*(\vec{k} + \vec{G}) \quad (\text{II.4})$$

حيث  $J_l(r)$  هي دوال بيسال الكروية.

الدوال الموجية الذاتية المعرفة بالمعامل  $G$  والتي تأخذ الشكلين، موجة مستوية في المنطقة الفراغية ودالة قطرية في المنطقة  $MT$  تسمى أمواج مستوية متزايدة  $APW_S$ .

في الطريقة APW ظهرت مجموعة من الصعوبات وذلك لأن في حالة المعاملات  $A_{lm}^\alpha$  المعرفة بالعلاقة (II.4) تحوي على الحد  $U_l^\alpha(R_\alpha)$  في المقام، اذن من الممكن ان نجد قيم ذاتية للطاقة يكون فيها هذا الحد معدوم على سطح الكرة  $MT$ . وبالتالي الدوال القطرية تكون منفصلة عن دوال الموجة المستوية في المنطقة البيئية، ولحل هذا المشكل أدخل كولينغ Koelling [3] وأندرسون Anderson [2] مجموعة من التعديلات على طريقة الأمواج المستوية المتزايدة APW تركز أساساً على تمثيل الدالة الموجية  $\varphi(r)$  داخل الكرة  $MT$  على شكل تدرج خطي ل  $U_l^\alpha(r)$ ، أي أنه يوجد تركيب خطي بين  $U_l^\alpha(r)$  ومشتقاته بالنسبة للطاقة  $\dot{U}_l^\alpha(r)$ ، سميت هذه الطريقة بطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً FP-LAPW.

## 2.II. مبدأ طريقة LAPW

في طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً LAPW (أو FP-LAPW حيث FP تعني الكمون الكامل) الدالة الأساسية داخل الكرة  $MT$  تكون على شكل تركيبات خطية للدوال القطرية  $U_l^\alpha(r)$  ومشتقاتها بالنسبة للطاقة  $\dot{U}_l^\alpha(r) = \frac{\partial U_l^\alpha(r)}{\partial E}$ . اذن الدوال تكون ممثلة بالعلاقة:

$$\varphi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} [A_{lm}^\alpha U_l^\alpha(r) + B_{lm}^\alpha \dot{U}_l^\alpha(r)] Y_{lm} & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.5})$$

حيث الدوال القطرية  $U_l^\alpha(r)$  تحقق نفس المعادلة القطرية (II.2) الخاصة بطريقة APW. بينما مشتقاتها بالنسبة للطاقة  $\dot{U}_l^\alpha(r)$  تحقق المعادلة الغير متجانسة التالية:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l^\alpha(r) = r U_l^\alpha(r) \quad (\text{II.6})$$

حيث المعاملات  $B_{lm}^\alpha$  المرافقة للمشتقات  $\dot{U}_l^\alpha(r)$  لها نفس طبيعة المعاملات  $A_{lm}^\alpha$  للذرة  $\alpha$ .

الدوال LAPW<sub>S</sub> تكون موجة مستوية في المنطقة الفراغية مثل حالة الطريقة APW.

داخل كرة MT الدوال LAPWS أفضل من الدوال APWS، باختلاف صغير في الطاقة  $E_l$  عن طاقة عصابة الطاقة  $E$  التركيبات الخطية تحسن في الدالة قطرية ل APW<sub>S</sub>، كذلك الدالة القطرية  $U_l^\alpha(r)$  يمكن ان تستنتج عن طريق النشر المحدود في جوار الطاقة  $E$ .

طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً FP-LAPW تضمن استمرار دالة الموجة على سطح كرة MT.

### 3.II. دور الطاقات الخطية $E_l$

الطاقة الخطية  $E_l$  تلعب دور مهم في طريقة FP-LAPW، لكن اختيار هذا المعامل ليس بالسهل دائما، عندما تكون الطاقة الخطية  $E_l$  تساوي طاقة العصابة  $E$  فان LAPW تختصر الى طريقة APW والاطاء على دالة الموجة يكون في حدود  $(E - E_l)^2$  وعلى عصابات الطاقة في حدود  $(E - E_l)^4$ ، وهذا يعني انه اذا اردنا نتائج جيدة فان احسن اختيار للمعامل  $E_l$  يجب ان يكون في مركز العصابة.

نحسب الطاقة الكلية للنظام من أجل قيم مختلفة للطاقة  $E_l$ ، ونختار المعامل الذي تكون فيه الطاقة دنيا.

لكن هذا الشرط ليس محقق دائما في بعض الحالات وذلك بسبب ظهور حالات قلبية موسعة تسمى الحالات نصف قلبية والتي تؤثر بشكل معمق في الحساب.

من اجل الحالات القلبية المحتوات كليا داخل الكرات MT فإن الدوال القطرية  $U_l^\alpha$  و  $\dot{U}_l^\alpha$  تكون متعامدة، وهذا في حالة عدم وجود حالات قلبية لها نفس العزم الزاوي  $l$ ، واذا كان هذا الشرط غير محقق فإن هذه الدوال القطرية تكون غير متعامدة. في بعض الأحيان عندما يكون هناك مشكل في الحالات القلبية فإنه تظهر ما يسمى عصابة شبح [4] في مستويات الطاقة والتي تؤكد ظهور حالات نصف قلبية. وحل هذا المشكل هو زيادة نصف قطر الكرة MT بحيث تحتوي هذه الحالات نصف قلبية.



## 4.II. بنية الدوال القطرية

الدوال الأساسية لطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً FP-LAPW تكون موجة مستوية في المنطقة الفراغية، و التي تنتشر على شكل دالة قطرية داخل الكرة MT ، تحت شرط أن الدوال الأساسية لها اشتقاق يكون مستمر على سطح كرة M.T فبنية الدوال الأساسية للطريقة FP-LAPW تصبح تحدد ب:

أولاً: دوال قطرية  $U_l^\alpha(r)$  لها مشتقة بالنسبة للطاقة  $\dot{U}_l^\alpha(r)$ .

ثانياً: المعاملات  $A_{lm}$  و  $B_{lm}$  تحقق الشروط الحدودية للاستمرار.

يوجد نوعين من الدوال الشعاعية.

## 5.II. الدوال القطرية اللانسية

في الحالة اللانسية الدوال القطرية  $U_l^\alpha(r)$  تكون حلول معادلة شرودنغر للكومون الكروي و الطاقة الخطية  $E_l$  المعرفة بالعلاقة (II.2).

اين  $V(r)$  هو جزء الكومون الكروي لكرة M.T في الحالة  $l = 0$ ، عند اشتقاق العلاقة (II.2) بالنسبة ل  $E$  فان ذلك يؤدي الى المعادلة الغير متجانسة الخاصة بالمشتق  $\dot{U}_l^\alpha(r)$  المعرفة بالعلاقة السابقة (II.6). كما هو معروف فان الحلول القطرية يجب ان تكون مقننة، في حالتنا هذه تكون مقننة داخل الكرة M.T باستعمال علاقة التنظيم:

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 [U_l^\alpha(r)]^2 dr = 1 \quad (II.7)$$

حيث ان  $U_l^\alpha$  هو حل متجانس للمعادلة الغير متجانسة (II.6).

الدوال القطرية  $U_l^\alpha(r)$  و مشتقاتها  $\dot{U}_l^\alpha(r)$  تكونا متعامدتان، أي:

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 U_l^\alpha(r) \dot{U}_l^\alpha(r) dr = 0 \quad (II.8)$$

وكذلك الدالة  $\dot{U}_l^\alpha(r)$  تكون مقننة، أي:

$$\int_0^{R_\alpha} r^2 [\dot{U}_l^\alpha(r)]^2 dr = 1 \quad (II.9)$$

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

$$R_\alpha^2 \left( \frac{\partial U_l^\alpha}{\partial r} \Big|_{r=R_\alpha} \dot{U}_l^\alpha(R_\alpha) - U_l^\alpha(R_\alpha) \frac{\partial \dot{U}_l^\alpha}{\partial r} \Big|_{r=R_\alpha} \right) = 1 \quad (II.10)$$

المعادلة (II.10) يمكن لها ان تحدد لنا قيم  $U_l^\alpha$  و  $\dot{U}_l^\alpha$  عدديا حيث نستخدم النشر المحدود ل  $U_l^\alpha$  في جوار  $E_l$  من الدرجة الأولى على الشكل:

$$U_l^\alpha(E, r) = U_l^\alpha(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l^\alpha(E, r) + \dots \quad (II.11)$$

هذا الاختيار يشير لرتبة عرض الطاقة  $E_l$  على الطاقة الخطية يكون مقبول حسب اندرسون عندما يتحقق الشرط التالي:

$$\|\dot{U}_l^\alpha\| |E_l - E| \leq 1 \quad (II.12)$$

اذا كان هذا الاختيار غير ممكن فإنه توجد عدة خيارات منها:

- يقسم المجال الطاقى إلى نوافذ طاقيّة ويعالج كل نافذة طاقيّة مفصولة، مع أخذ طاقة كل حالة.
- نستخدم النشر على المدارات المحلية.
- تقليص نصف قطر الكرة  $MT$ ، والذي يؤدي الى نقصان في قيمة  $\dot{U}_l^\alpha$ .

## II.6. الدوال القطرية النسبية

التصحیحات النسبية تصبح مهمة عندما تكون الطاقة الحركية للإلكترونات كبيرة. بما أن عصابات الطاقة، والتي لديها أهمية في الجسم الصلب، تكون صغيرة، هذا يعني ان التأثيرات النسبية تأخذ بعين الاعتبار في المناطق حيث الكمون سلبي جدا (بالقرب من النواة). ومنه في طريقة  $FP-LAPW$ ، التأثيرات النسبية تأخذ بعين الاعتبار داخل الكرة  $MT$  وتهمل في المنطقة الفراغية [5]. لأن التصحيحات النسبية يكون لها أثر فقط عندما تقترب سرعة الإلكترونات من سرعة الضوء، بينما في المنطقة الفراغية فان سرعة الإلكترونات محدودة ب القطع  $cutoff$  في الفضاء  $k$ .

في الواقع، يتكون التعديل النسبي من استبدال المعادلتين (II.2) و (II.6) بالمعادلات النسبية لديراك Dirac ومشتقاتها فيما يتعلق بالطاقة، والاحتفاظ بالعبارات النسبية في وقت تطور مساهمة الكرة  $MT$  لعناصر مصفوفة هاملتون.

قدم كولينج *Koelling* وهارمون *Harmon* [3]، ماكدونالد ومساعدوه *Macdonald et al.* [6]، تقنية لحل معادلات ديراك هذه مع كمون كروي حيث تم إهمال تأثير مدار-sبين في البداية، ولكن يمكن إدراجها بعد ذلك.

## 7.II. تحديد المعاملات $A_{lm}^\alpha$ و $B_{lm}^\alpha$

في طريقة FP-LAPW تكون الدوال الأساسية ومشتقاتها مستمرة في حدود الكرة MT، وهذا ما يسمح لنا بتحديد المعاملات  $A_{lm}^\alpha$  و  $B_{lm}^\alpha$  من أجل كل شعاع موجة مستوية و من أجل كل ذرة [7].

الدوال الأساسية هي عبارة عن أمواج مستوية في المنطقة الفراغية، أي من الشكل:

$$\varphi(r, k_n) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} e^{ik_n \cdot r} \quad (\text{II.13})$$

$\Omega$  هو حجم الخلية العنصرية.

$k_n$  هو شعاع من الشبكة المرافقة، حيث  $k_n = k + G_n$ .

حيث هنا  $k$  يمثل شعاع الموجة و  $G_n$  شعاع الشبكة المعكوسة.

بينما داخل الكرة فان الدوال الأساسية تكتب على شكل تركيب خطي من الشكل:

$$\varphi(r, k_n) = \sum_{lm} [A_{lm}^\alpha U_l^\alpha(r, E_l) + B_{lm}^\alpha \dot{U}_l^\alpha(r, E_l)] Y_{lm}(r) \quad (\text{II.14})$$

الشروط الحدية عند سطح الكرة *MT* تسمح باستعمال نشر الأمواج المستوية (II.13) لـ *Rayleigh*

$$\varphi(k_n, R_\alpha) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} \sum_{lm} i^l J(k_n, R_\alpha) Y_{lm}^*(k_n) Y_{lm}(R_\alpha) \quad (\text{II.15})$$

مع الاخذ بعين الاعتبار استمرارية العزم الزاوي نجد:

$$A_{lm}^\alpha(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(k_n) a_l^\alpha(k_n) \quad (\text{II.16})$$

$$B_{lm}^\alpha(k_n) = \frac{4\pi}{\sqrt{\Omega}} R_\alpha^2 i^l Y_{lm}^*(k_n) b_l^\alpha(k_n)$$

حيث أن:

$$\begin{cases} a_l^\alpha(k_n) = \frac{\dot{U}_l^\alpha(R_\alpha) \left( \frac{dJ_l(k_n, R_\alpha)}{dr} \right) - \left( \frac{d\dot{U}_l^\alpha}{dr} \right) J_l(k_n, R_\alpha)}{R_\alpha^2 \left[ \left( \frac{dU_l^\alpha}{dr} \right) \dot{U}_l^\alpha(R_\alpha) - U_l^\alpha(R_\alpha) \left( \frac{d\dot{U}_l^\alpha}{dr} \right) \right]} \\ b_l^\alpha(k_n) = \frac{\left( \frac{dU_l^\alpha}{dr} \right) J_l(k_n, R_\alpha) - U_l^\alpha(R_\alpha) \left( \frac{dJ_l(k_n, R_\alpha)}{dr} \right)}{R_\alpha^2 \left[ \left( \frac{dU_l^\alpha}{dr} \right) \dot{U}_l^\alpha(R_\alpha) - U_l^\alpha(R_\alpha) \left( \frac{d\dot{U}_l^\alpha}{dr} \right) \right]} \end{cases} \quad (\text{II.17})$$

حيث يؤخذ الاشتقاق بالنسبة ل  $r$  ويعوض من اجل  $r = R_\alpha$ ، باستعمال علاقة النشر المحدود (II.11) فإن المعادلات (II.17) تصبح:

$$\begin{cases} a_l^\alpha(k_n) = \dot{U}_l^\alpha(R_\alpha) \left. \frac{\partial J_l(k_n, r)}{\partial r} \right|_{r=R_\alpha} - \left. \frac{\partial \dot{U}_l^\alpha}{\partial r} \right|_{r=R_\alpha} J_l(k_n, R_\alpha) \\ b_l^\alpha(k_n) = \left. \frac{\partial U_l^\alpha}{\partial r} \right|_{r=R_\alpha} J_l(k_n, R_\alpha) - U_l^\alpha(R_\alpha) \left. \frac{\partial J_l(k_n, r)}{\partial r} \right|_{r=R_\alpha} \end{cases} \quad (\text{II.18})$$

## 8.II. تمثيل كثافة الشحنة والجهد

حلول معادلات كوهن وشام [8]، تحوي كمون التبادل والترابط، وحد الكمون الكولومبي للنواة والذي يمكن تمثيله على الشكل التالي:

$$V_H(r) = \begin{cases} \sum_k V_k e^{ikr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (\text{II.19})$$

هذا الشكل يضمن استمرارية الكمون على سطح الكرة  $MT$ ، كذلك يبسط تركيبة كثافة الشحنة وتخفيض مصفوفة الهاملتون وزمن الحساب.

في طريقة  $LAPW$  نعتبر أن كثافة الشحنة:

- تمتلك تناظر الموقع داخل الكرات  $MT$ .
- تمتلك تناظر مجموعة الفضاء في المنطقة الفراغية.
- لديها قيمة حقيقية.

- الكثافة داخل الذرات، المرتبطة بعمليات التناظر، متطابقة.  
يشمل الجهد مصطلح الارتباط-التبادل، كولومبيان  $V_H(r)$ ، والجهد النووي.

## 9.II. جهد كولومب

الجهد الكولومبي  $V_C(r)$  معرف بمعادلة بواسون انطلاقاً من كثافة الشحنة.

$$\nabla^2 V_C(r) = 4\pi\rho(r) \quad (\text{II.20})$$

لحل هذه المعادلة، هامن *Hamenn* [9] ووينارت *Weinert* [10] اقترحا طريقة تسمى "طريقة شبه الشحنة"، اعتماداً على ملاحظتين:

- كثافة الشحنة مستمرة، تتغير بسرعة في المنطقة الكروية *MT* وبيطئ في المنطقة الفراغية.
- جهد كولومب في المنطقة الفراغية لا يرتبط فقط بالشحنات في هذه المنطقة ولكن متعلق كذلك بالشحن في المنطقة الكروية *MT*.

## 10.II. جهد التبادل و الترابط

يمكن حل كمون التبادل و الترابط باستخدام تقريب الكثافة المحلية *LDA* وتقريب التدرج المعمم *GGA*، هذا الكمون مختلف عن الكمون الكولومبي، ومنه يجب حسابه في الفضاء الحقيقي حيث يتم تقطيره.

ولكن في حالة المواد المغناطيسية، نعم الطريقة باستخدام السبين المستقطب، هذه الطريقة تعتمد على تحويل كثافة السبين *up* والسبين *down* الى الفضاء الحقيقي، نحسب المركبتين ل  $V_{XC}$  ونحوه بعد ذلك الى تمثيل *LAPW*.

كمون التبادل و الترابط يحسب في كل نقطة من الخلية باستخدام تحويل فوريي السريع *FFT* لإيجاد الفضاء الحقيقي للكثافة الفراغية وبعد ذلك تحويل  $V_{XC}$  من الفضاء الحقيقي الى فضاء الاطوار للموجة المستوية.

داخل كرات *MT* نطبق نفس العملية مع قيم مختلفة لكثافة الشحنة  $\rho$  والكمون ذو التناظر الكروي.

## 11.II. برنامج Wien2k

لقد استخدمنا في حساباتنا طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً مع الكمون الكامل (*FP - LAPW*)

الدمجة في برنامج *Wien2k*. لقد تم تطوير برنامج *Wien2k* في معهد كيمياء المواد في الجامعة التقنية في فيينا من طرف بلاها ومساعدوه. *Blaha et al* [11] يسمح هذا البرنامج بدراسة خواص البلورات.

لقد كتب البرنامج الحسابي بلغة الفورترون (*FORTTRAN 90*) وهو عبارة عن مجموعة من البرامج الفرعية المرتبطة مع بعضها. دور البرامج المرتبطة بـ *Wien2k* موضحة في الشكل II. 2. لإجراء عمليات حسابية للبنية الإلكترونية باستعمال برنامج *Wien2k* نتبع الخطوات التالية:

#### (أ) تحضير ملف البنية *Structure generator*

في هذه المرحلة، نقوم بإنشاء الملف الرئيسي المسمى "*case.struct*" والذي يحوي جميع المعلومات المتعلقة بالبنية البلورية للمادة المراد دراستها مثل الزمرة الفضائية (*space group*) معاملات البنية البلورية) ثوابت الشبكة البلورية، مواقع الذرات (و نصف قطر كرة ميفينتتن (*RMT*) لكل ذرة.

#### (ب) برنامج الإعداد

يقوم هذا البرنامج بتحضير كل المقادير والمعطيات اللازمة لحل معادلة كوهن وشام بطريقة التماسك الذاتي ويتم ذلك بفضل استخدام سلسلة من البرامج الفرعية المساعدة:

#### • برنامج حساب البعد *NN*

يقوم بحساب المسافات بين الذرات، انطلاقاً من مسافة الجوار الأقرب الأول، وكشرط أساسي يجب أن تكون مسافة الجوار الأقرب بين ذرتين أكبر من مجموع أنصاف قطريهما، وذلك من خلال استعمال ملف البنية.

#### • برنامج *LSTART*

يسمح لنا بتوليد الكثافة الذرية؛ ويحدد كذلك كيف تعالج مختلف المدارات الذرية في حساب عصابات الطاقة.

#### • برنامج *SYMMETRY*

يسمح هذا البرنامج بحساب عمليات التناظر لفضاء المجموعة (عمليات الانعكاس، الدوران... إلخ) باستخدام معلومات ملف البنية لأجل تقليص مدة الحساب، اعتماداً على عمليات التناظر.

#### • برنامج *KGEN*

يقوم هذا البرنامج بتوليد الشبكة *K* في منطقة بريلوان الأولى.

#### • برنامج *DSTART*

يولد الكثافة الأولية لبداية دورات الحساب الذاتي *SCF* المنتجة من الكثافة الذرية والمولدة من *LSTART*.

## (ج) إعداد دورة SCF

في هذه المرحلة، تحسب الطاقة والكثافة الإلكترونية للحالة الأساسية، وفقاً لمعيار التقارب (الطاقة، كثافة الشحنة والقوة). وذلك باستعمال البرامج الفرعية التالية:

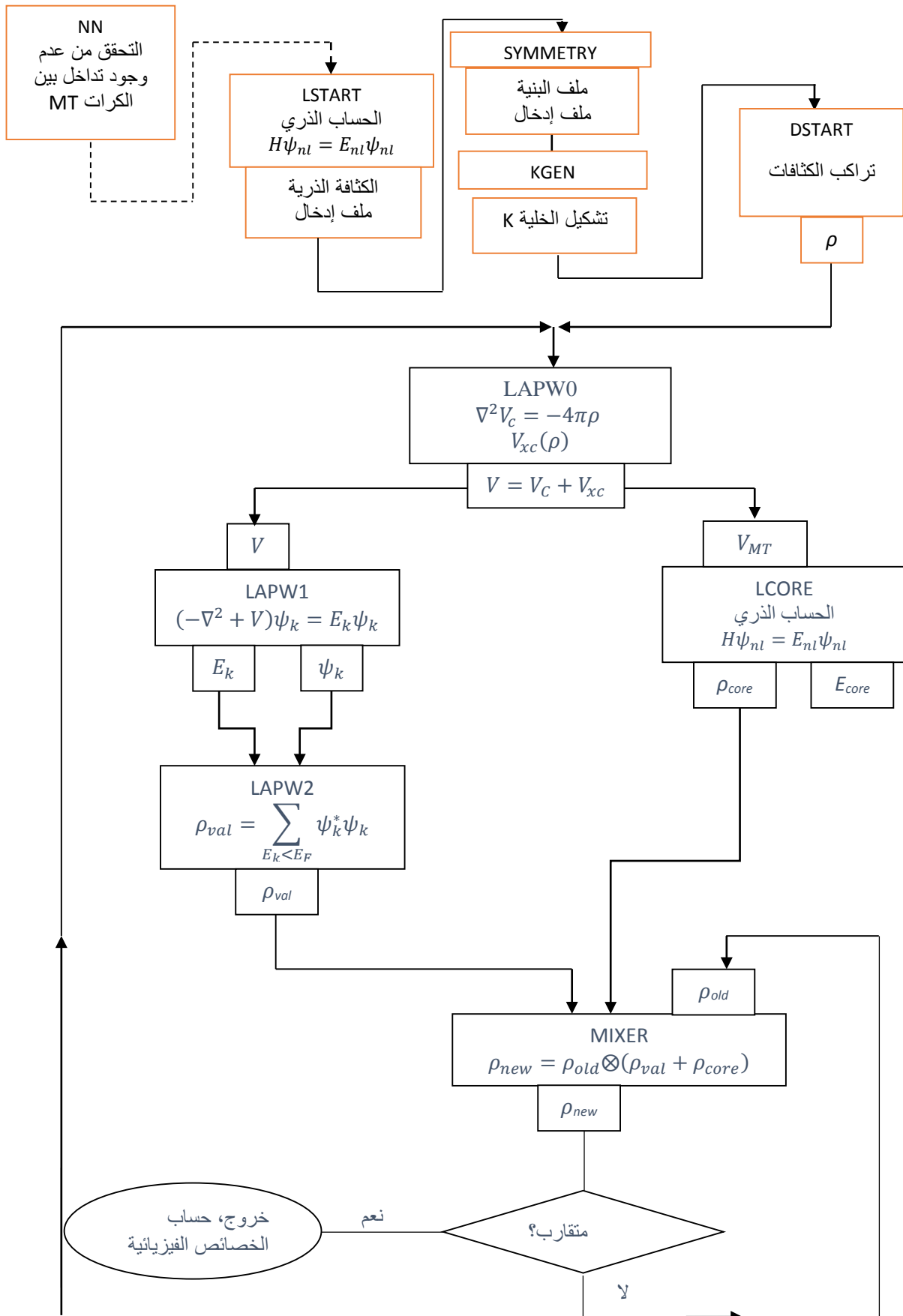
**LAPW0**: يولد الكمون الفعال (كمون هار تري انطلاقاً من معادلة بواسون وكمون التبادل-ترابط) انطلاقاً من الكثافة الإلكترونية.

**LAPW1**: حساب عصابات الطاقة لحالات التكافؤ (القيم الذاتية و الأشعة الذاتية).

**LAPW2**: حساب كثافة التكافؤ من الأشعة الذاتية.

**LCORE**: حساب الحالات و الكثافة القلبية.

**MIXER**: يمزج الكثافة الداخلية و الخارجية.



شكل II. 2. بنية برنامج WIEN2k



## المراجع

- [1] C. Slater, Phys. Rev. 51, 846 (1937).
- [2] O. K. Anderson, Phys. Rev. B12, 3060 (1975).
- [3] D. D. Koelling and B. N. Harmon, J. Phys. C10, 3107 (1977).
- [4] P. Blaha, D. J. Snigh, P. I. Sorantin and K. Schwarz, Phys. Rev. B46, 1321 (1992).
- [5] P. Novak, Institute of physics, Cukrovanick 10, 16253 praha 6, Czech Republic.
- [6] A. H. Macdonald, W. E. Pickett and D. D. Koelling, J. Phys. C13, 2675 (1980).
- [7] T. L. Louks, The augmented plane wave method, (Benjamin, New York 1967).
- [8] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev. B 140, 1133 (1965).
- [9] D.R. Hamann, Phys. Rev. Lett. 42, 662 (1979).
- [10] M. Weinert, J. Math. Phys. 22, 2433 (1981).
- [11] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k, An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for calculating Crystal Properties, Vienna University of Technology, Vienna, Austria (2008).

# الفصل الثالث

## مناقشة النتائج

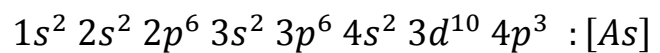
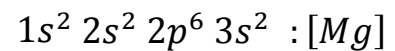
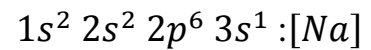


### الفصل III. مناقشة النتائج

#### 1.III. مقدمة

في هذا الفصل سنقوم بتقديم أهم النتائج المتعلقة بالخصائص الفيزيائية للمركب الثلاثي  $NaMgAs$  وفق حالاته البلورية الثلاثة: للنظام البلوري الرباعي القائم ( $Cu_2Sb$  (Tetragonal Cristal System)، النظام السداسي ( $LiGaGe$  (Hexagonal Cristal System) والنظام المعيني القائم ( $MgSrSi$  (Orthorombic Cristal System). في بادئ الأمر نهتم بعملية البحث على الحجم الأمثل للبلورات والذي يرتبط بالطاقة الدنيا لهذا المركب، وفي صدد هذا الغرض تم إيجاد كل من الثوابت البلورية وكذا معامل الإنضغاطية للحالات الثلاث المذكورة اعلاه. بعد ذلك مررنا الى دراسة الخواص المرونية الذي كان هدفنا فيها هو ايجاد الثوابت المرونية  $C_{ij}$  التي من خلالها نستنتج المعاملات الميكانيكية وكذا تباين هاته الأخيرة. بعدها قمنا بعملية بحث حول الخصائص الإلكترونية والتي انحصرت في كل من بيان عصابات الطاقة، كثافة الحالات والتوزيع الشحني داخل البلورة. وفي الاخير قمنا بدراسة الخواص الضوئية وذلك باستعمال دالة العزل ( $dielectric function$ ) ومناقشة كل من جزئها الحقيقي والتخيلي.

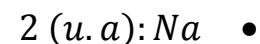
يعطي التوزيع الإلكتروني للعناصر كما يلي:



#### 2.III. طرق الحساب

لدراسة الخصائص البنيوية، المرونية، الميكانيكية، الإلكترونية، والضوئية إستخدمنا طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل ( $FP - LAPW$ ) والمدمجة في برنامج  $Wien2k$ ، وتم اجراء الحسابات في إطار نظرية دالية الكثافة الإلكترونية ( $DFT$ ) [1,2]، حيث أنه لحساب كمون تبادل – ترابط استخدمنا التقريب التدرج المعمم ( $WC - GGA$ ) [3]، الذي يأخذ من الكثافة الإلكترونية كتدرج، وقد قمنا باستخدام التصحيح ( $mBJ - GGA$ ) [4]، بالنسبة للخصائص الإلكترونية والضوئية لتفادي سوء التقدير المتعارف عليه في كل من تقريب ( $LDA$ ) و ( $GGA$ ) [5,6].

كما اخترنا العزم الزاوي ( $L_{max}=10$ )، وتم اختيار أنصاف أقطار كرة  $MT$  على الشكل التالي:



2.2 (u. a): As •

2.4 (u. a): Mg •

وتم انتقاء اختباري للنقاط الخاصة  $R_{mt} * K_{max} K_{point}$  وذلك حسب تقريب التدرج المعمم باستخدام الحساب الذاتي (Self Consistent).

$R_{mt} * K_{max}$  في كل الحالات البلورية ( $Cu_2Sb, LiGaGe, MgSrSi$ ) يساوي سبعة.  
 $K_{point}$  معرف كالآتي :

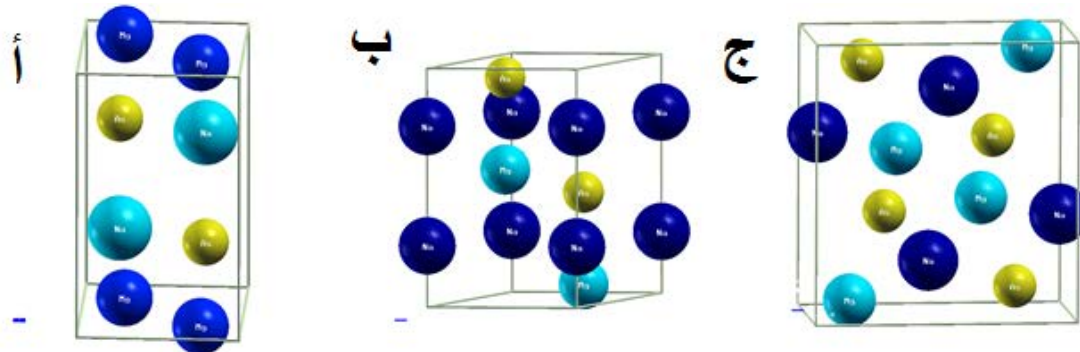
❖ 200 بالنسبة للبنية  $MgSrSi$ .

❖ 500 بالنسبة للبنيتين ( $Cu_2Sb, LiGaGe$ ).

### 3.III. مناقشة النتائج

#### 1.3.III. الخصائص البنيوية

إن المركب الثلاثي  $NaMgAs$  يتبلور في الشروط العادية وفق النظام البلوري الرباعي القائم ( $Tetragonal Crystal System$ ) ذو الزمرة البلورية  $P4/nmm$  و هذا النظام يتميز بزوايا الثلاث القائمة ( $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) بينما ثوابت الشبكة البلورية يكون فيها ( $a = b \neq c$ ) وبالنسبة لمركبنا فإننا قمنا بإعطاء شكل البلورة في الشكل (1.III.أ) بينما في العمل النظري الذي تم نشره من طرف ( $Bennet$ ) [7-9] وفريقه الذي يشير إلى قدرة هذا المركب على التبلور وفق نظامين آخرين هما النظام السداسي ( $Hexagonal Crystal System$ ) ذو الزمرة البلورية  $P63mc$  وهذا النظام يتميز بالزوايا الثلاث القائمة ( $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) والثوابت البلورية تكون ( $a = b \neq c$ ) الشكل (1.III.ب) والنظام المعيني القائم ( $Orthorhombic Crystal System$ ) ذو الزمرة  $Pnma$  النظام الذي يمتاز بالزوايا ( $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ) و الثوابت البلورية ( $a \neq b \neq c$ ) الشكل (1.III.ج).



الشكل (1.III): البنى البلورية للمركب  $NaMgAs$ ، (أ) حالة بلورة  $Cu_2Sb$ ، (ب) حالة بلورة  $LiGaGe$ ، (ج) حالة بلورة  $MgSrSi$ .

لغرض دراسة الخصائص الفيزيائية لهذا المركب وفق اشكاله الثلاث وجب علينا في بداية الأمر أن نقوم بعملية حساب طاقات الحالة الأساسية لكل منهم علماً أن الطاقة للحالة الأساسية تكون موافقة لثوابت شبكة مختلفة عن الثوابت المتحصلة عليها تجريبياً. والإجراء المتبع لحساب هاته الطاقة في الحالتين الرباعية القائمة والسداسية ويكون وفق العملية الاتية.

أولاً نقوم بإنشاء البلورة وفق ثوابت شبكة أولية غالباً ما تكون الثوابت التجريبية ثم نقوم بحساب قيمة المعامل  $(c/a)$  الموافقة للطاقة الدنيا والتي تستعمل مرة أخرى في حساب الحجم الأمثل (*optimal volume*) الموافق لطاقة الحالة الأساسية أما فيما يخص النظام المعيني القائم فالاختلاف يكمن في حساب كل من المعاملين  $(c/a)$  و  $(b/a)$  قبل إستعمالهما في حساب الحجم الأمثل بعد إكمال هاته الإجراءات يمكننا الحصول على ثوابت شبكة جديدة و مقادير فيزيائية المتمثلة في كل من معامل الانضغاطية  $B$  ومشتقته الأولى  $B'$  و طاقة الحالة الأساسية.

جل ما تم الحصول عليه تم جدولته في الجدول (1.III) مرفقا بالحسابات التجريبية والنظرية السابقة لغرض المقارنة بينها.

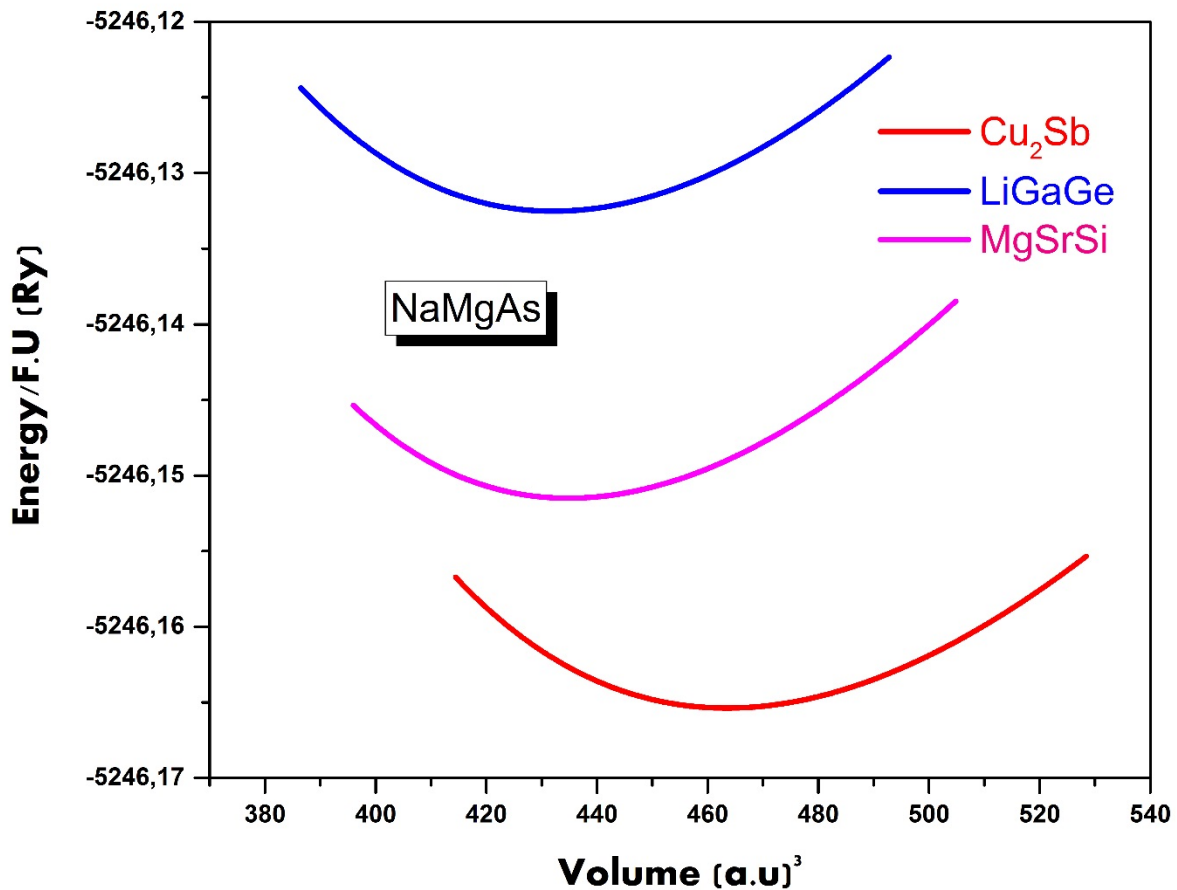
parameter	Cu <sub>2</sub> Sb		MgSrSi		LiGaGe	
	Our Calc	expt	Our calc	Others calc	Our calc	Other calc
$a$ (Å)	4.38	4.41	7.56	7.53	4.53	4.55
$b$ (Å)	4.38	4.41	4.41	4.40	4.53	4.55
$c$ (Å)	7.14	7.13	8.09	8.05	7.27	7.26
$B$ (GPa)	40.49	-	44.07	-	42.44	-
$B'$	4.08	-	4.18	-	3.26	-
$x_{Na}$	0.25	0.25	0.019	0.019	0	0
$z_{Na}$	0.628	0.630	0.672	0.668	0.25	0.25
$x_{Mg}$	0.75	0.75	0.141	0.146	0.33	0.33
$z_{Mg}$	0	0	0.075	0.073	0.312	0.314
$x_{As}$	0.25	0.25	0.280	0.282	0.66	0.66
$z_{As}$	0.220	0.214	0.400	0.388	0.704	0.715

الجدول (1-III): قيم كل من ثوابت الشبكة ( $A^\circ$ ) ومواقع الذرات ومعامل الإنضغاطية

$B$  (GPa) والمشتقة الأولى له للحالات البلورية الثلاث للمركب  $NaMgAs$ .

من خلال الجدول أعلاه يمكننا أن نستنتج ما يلي:

- ❖ أن نتائجنا الحسابية للثوابت البلورية جد متوافقة ومتقاربة مع تلك التي تم إيجادها في الأعمال السابقة التجريبية أو النظرية وهذا ما يؤكد واقعية حساباتنا.
- ❖ نلاحظ أن معامل الانضغاطية يكون كبير في البلورة ذات النوع  $MgSrSi$  والأصغر يكون بالنسبة للنوع  $Cu_2Sb$  لمزيد من التوضيح تم رسم البيان الذي يربط الحجم البلوري بالطاقة وهذا ما تم وضعه في الشكل (III-2) وذلك باستعمال معادلة الحالة لمورنغن [10].*Murnagn* من خلال هذا الشكل يمكن ملاحظة أن البلورة ذات النوع  $Cu_2Sb$  هي الأكثر استقرارا في الطبيعة وذلك لإكتسابها الطاقة الدنيا وتليها بعد ذلك كل من النوع  $MgSrSi$  وأخيرا النوع  $LiGaGe$ ، هذا ما دفعنا لدراسة أخرى والتحرري على ضغوط الانتقال بين هاته الحالات الثلاث للمادة  $NaMgAs$  وتم ذلك باستعمال عبارة الأنتالبي (*Enthalpy*) بدلالة الضغط ( $H = E + PV$ ) كما هو مبين في الشكل (III.3).

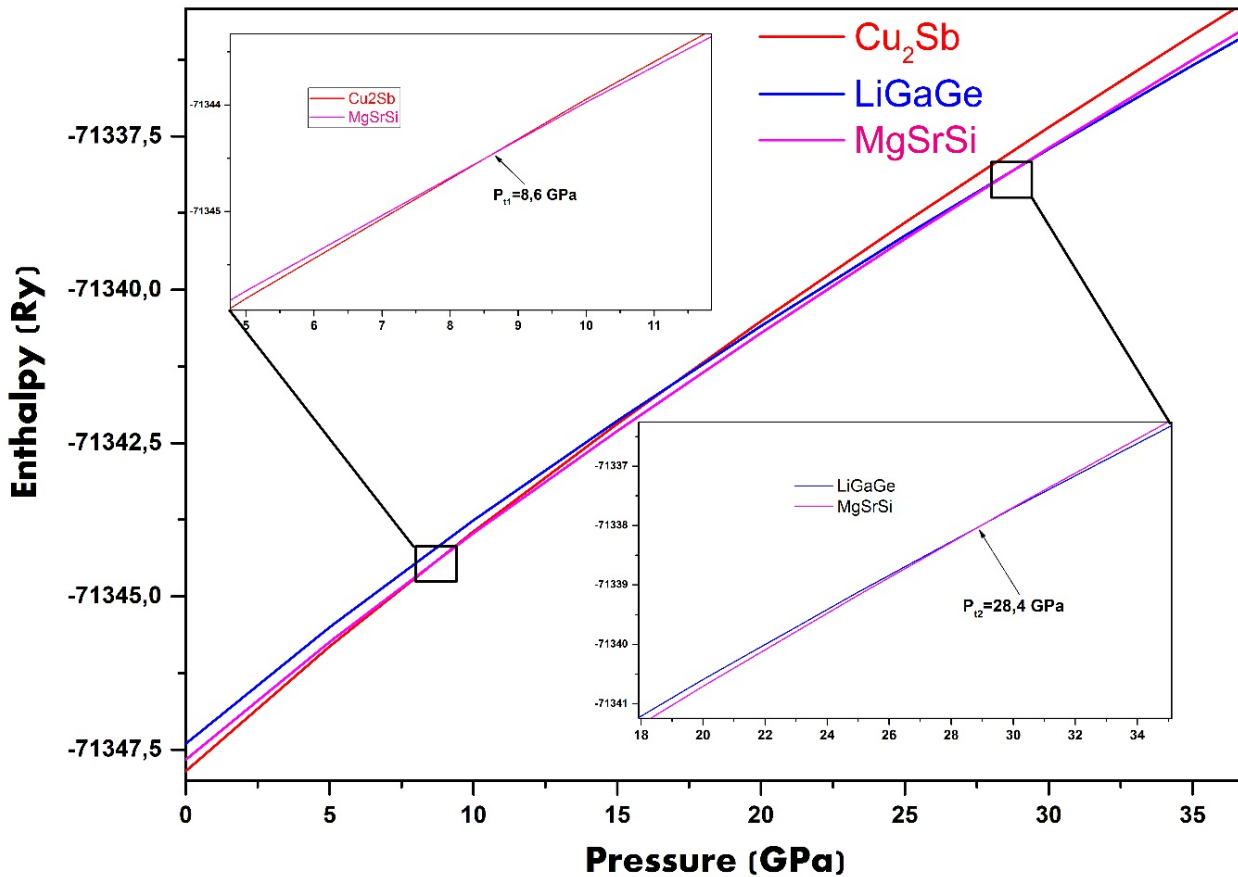


الشكل (III.2): منحني بيان الطاقة بدلالة حجوم البلورة للحالات الثلاث ( $MgSrSi, Cu_2Sb$ ،  $LiGaGe$ ) للمركب  $NaMgAs$ .

من خلال هذا البيان الممثل في الشكل (3.III) نستنتج أن أول انتقال يحدث بين البلورة  $Cu_2Sb$  إلى البلورة  $MgSrSi$  وذلك بضغط قدره  $P_{t1} = 8.6\text{GPa}$  ثم يليه الانتقال الثاني بين النوع  $MgSrSi$  إلى النوع  $LiGaGe$  بضغط قدره  $P_{t2} = 28.4\text{GPa}$  وتعتبر هذه النتائج الأولى من نوعها وهذا تحت أمل إجراء أبحاث تجريبية للتأكد من ذلك.

### 2.3.III. الخصائص المرورية والميكانيكية

ان الخصائص المرورية والميكانيكية للبلورات لها أهمية كبيرة نظرا لارتباطها المباشر بالخصائص الأساسية للمواد مثل: الكمون بين الذرات، اهتزازات الشبكة، وكذلك تزودنا بمعلومات حول الصلابة الميكانيكية، الاستقرار الميكانيكي، الشدة وكذا القساوة الميكانيكية، والهشاشة للمواد. بالنسبة لمركبنا الذي قلنا له ثلاثة حالات بلورية (بنىات بلورية) فإن لكل شكل عدد معين من الثوابت المرورية.



الشكل (3.III): منحني بيان علاقة الأنتالبي بدلالة الضغوط بالنسبة للحالات البلورية الثلاث للمركب

$.NaMgAs$

الحالة البلورية  $MgSrSi$  لها تسع ثوابت مرونية: [11]

$$C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{22}, C_{23}, C_{33}, C_{44}, C_{55}, C_{66} \quad (III.1)$$

الحالة البلورية  $Cu_2Sb$  لها ست ثوابت مرونية: [12]

$$C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{44}, C_{66} \quad (III.2)$$

الحالة البلورية  $LiGaGe$  لها خمس ثوابت مرونية: [13]

$$C_{11}, C_{12}, C_{13}, C_{33}, C_{55} \quad (III.3)$$

حساباتنا بالنسبة لهاته الثوابت ولكل بنية من البنى الثلاث ثم عملية وضعها في الجدول (III - 2) من الممدد  $(S_{ij}, C_{ij})$  المرافق لها.

لا يوجد لحد الساعة وحسب معرفتنا نتائج سابقة لهاته الثوابت، يمكننا أن نعتبر نتائجنا كمرجع حتى يتم التأكيد تجريبيا منها، إن معايير الاستقرار الميكانيكي حسب بورن  $Born$  هي كالتالي:

Phases	$C_{11}$	$C_{12}$	$C_{13}$	$C_{22}$	$C_{23}$	$C_{33}$	$C_{44}$	$C_{55}$	$C_{66}$
$Cu_2Sb$	90.47	11.38	26.30	-	-	71.85	17.14		19.48
$MgSrSi$	87.82	14.23	20.58	91.24	24.05	85.03	33.02	33.48	23.40
$LiGaGe$	86.78	38.40	29.78	-	-	58.31	-	33.01	-
	$S_{11}$	$S_{12}$	$S_{13}$	$S_{22}$	$S_{23}$	$S_{33}$	$S_{44}$	$S_{55}$	$S_{66}$
$Cu_2Sb$	0.01237	-0.00026	-0.00443	-	-	0.01716	0.05831	-	0.05133
$MgSrSi$	0.01219	-0.00121	-0.00260	0.01196	-0.00309	0.03027	0.03027	0.02986	0.04271
$LiGaGe$	0.01561	-0.00505	-0.00539	-	-	0.02265	-	0.03028	-

الجدول (III. 2): الثوابت البلورية الثلاث للمركب  $NaMgAs$ ،  $(C_{ij}; S_{ij})$  ب (GPa).

بالنسبة للبنية  $MgSrSi$ : [11]

$$\begin{aligned} C_{11} > 0; C_{22} > 0; C_{33} > 0; C_{44} > 0; C_{55} > 0; C_{66} > 0; \\ (C_{11} + C_{22} - 2C_{12}) > 0; (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0; \\ (C_{22} + C_{33} - 2C_{23}) > 0; \\ (C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2C_{12} + 2C_{13} + 2C_{23}) > 0 \end{aligned} \quad (III.4)$$

بالنسبة للبنية  $Cu_2Sb$ :

$$\begin{aligned} (C_{11} - C_{12}) > 0; (C_{11} + C_{33} - 2C_{13}) > 0; \\ (2C_{11} + C_{33} + 2C_{12} - 4C_{13}) > 0; \\ C_{11} > 0; C_{33} > 0; C_{44} > 0; C_{66} > 0 \end{aligned} \quad (III.5)$$



بالنسبة للبنية  $LiGaGe$ :

$$\begin{aligned} C_{11} > 0; \quad C_{44} > 0; \quad C_{11} > C_{12}; \\ (C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2 > 0 \end{aligned} \quad (III.6)$$

كما هو واضح في الجدول (2.III) فإن الثوابت المرورية  $C_{ij}$  للبنية الثلاث لمركب  $NaMgAs$  توافق معايير الاستقرار الميكانيكي لبورن  $Born$  وهذا ما يسمح لنا بالقول إنها مستقرة ميكانيكياً. في حسابنا الحالي نلاحظ أن  $C_{11} > C_{33}$  بالنسبة لجل الأشكال وهذا ما يدفعنا للقول إن الانضغاطية وفق المحور ( $X$ ) تكون أكبر منها وفق المحور ( $Z$ )، أما فيما يخص البنية  $MgSrSi$  فإن المحور ( $Y$ ) هو الذي يحتوي على أكبر معامل انضغاطي أي  $C_{22} > C_{11} > C_{33}$  وهذا يسمح لنا بالقول إن قوة الروابط على طول المحور  $[1\ 0\ 0]$  أكبر منه من قوتها على المحور  $[0\ 0\ 1]$  بالنسبة للبنيتين  $LiGaGe$  و  $Cu_2Sb$ ، أما في البنية  $MgSiSr$  فإن قوتها تتصاعد وفق  $[0\ 0\ 1] > [1\ 0\ 0] > [0\ 1\ 0]$ . نلاحظ أن  $C_{44} > C_{66}$  والذي يدل على أن القص يكون أصعب في الاتجاه  $[100](0\ 1\ 0)$  من القص في الاتجاه  $[100](0\ 0\ 1)$  زيادة على هذا فإن المعاملات الميكانيكية لهاته البنية الثلاث للمادة  $NaMgAs$  ثم حسابها و ذلك باستعمال التقريبات الثالث لفويت ( $Voigt$ ) وروس ( $Reuss$ ) وهيل (Hill) [14–16] أين يكونا كل من معامل الانضغاطية و القص كما يلي:

بالنسبة للبنية  $MgSrSi$ :

$$B_V = \frac{1}{9}(C_{11} + C_{22} + C_{33} + 2C_{12} + 2C_{13} + 2C_{23}) \quad (III.7)$$

$$G_V = \frac{1}{15}(C_{11} + C_{22} + C_{33} - C_{12} - C_{13} - C_{23} + 3C_{44} + 3C_{55} + 3C_{66}) \quad (III.8)$$

$$\frac{1}{B_R} = (S_{11} + S_{22} + S_{33}) + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23}) \quad (III.9)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{G_R} = \frac{4}{15}(S_{11} + S_{22} + S_{33} - S_{12} - S_{13} - S_{23}) \\ + \frac{3}{15}(S_{44} + S_{55} + S_{66}) \end{aligned} \quad (III.10)$$


بالنسبة للبنية  $Cu_2Sb$ :

$$B_V = \frac{1}{9}(2C_{11} + C_{33} + 2C_{12} + 4C_{13}) \quad (III.11)$$

$$B_R = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + C_{33} - 4C_{13}} \quad (III.12)$$

$$G_V = \frac{1}{15} (2C_{11} + C_{33} - C_{12} - 2C_{13} + 6C_{44} + 3C_{66}) \quad (III.13)$$

$$\frac{1}{G_R} = \frac{2[2(C_{11} + C_{12}) + 4C_{13} + C_{33}]}{15C} + \frac{[2C_{44}C_{66} + (C_{11} - C_{12})(C_{44} + 2C_{66})]}{5\hat{C}} \quad (III.14)$$

بالنسبة للبنية  $LiGaGe$  

$$C_V = \frac{(2C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + C_{33} - 4C_{13}} \quad (III.15)$$

$$C_R = \frac{15}{4(2S_{11} + S_{33}) - 4(2S_{13} + S_{12}) + 3(2S_{44} + S_{66})} \quad (III.16)$$

$$B_R = \frac{(C_{11} + C_{12})C_{33} - 2C_{13}^2}{C_{11} + C_{12} + C_{33} - 4C_{13}} \quad (III.17)$$

$$B_V = \frac{1}{9} (2C_{11} + C_{33} + 2C_{12} + 4C_{13}) \quad (III.18)$$

في المعاملات أعلاه كل من  $V$  و  $R$  مؤشرات فويت (*Voigt*) وروس (*Reuss*) أما بالنسبة لهيل (*Hill*) فإن معامل الانضغاطية، معامل القص، معامل يونغ (*Young*) وثابت بواسون (*Poisson*) يكتب من الشكل:

$$\begin{aligned} B_H &= \frac{B_V + B_R}{2} \\ G_H &= \frac{G_V + G_R}{2} \\ E &= \frac{9B_H G_H}{3B_H + G_H} \\ \nu &= \frac{3B_H - 2G_H}{2(3B_H + G_H)} \end{aligned} \quad (III.19)$$

وكذا ثابتي لامبي Lamé ( $\lambda, \mu$ ) يعبر عنهما بالعلاقة: [17]

$$\begin{aligned} \mu &= \frac{E}{2(1 + \nu)} \\ \lambda &= \frac{\nu E}{(1 + \nu)(1 - 2\nu)} \end{aligned} \quad (III.20)$$

إن النتائج المعاملات الميكانيكية للمركب  $NaMgAs$  بيناه الثلاث ثم طرحها في الجدول (3.III) ومن خلال هذا الجدول يمكن رؤيته أن معامل الانضغاطية للبنى الثلاث هو كالآتي:

$Cu_2Sb$  (42.3 G Pa) و  $MgSrSi$  (42.4 G Pa) و  $LiGaGe$  (46.29 GPa)

Phases	B(GPa)			G(GPa)				
	$B_V$	$B_R$	$B_H$	$G_V$	$G_R$	$G_H$		
$CuSb_2$	42.31	42.291	42.30	23.34	21.18	22.26		
$MgSrSi$	42.42	42.37	42.40	31.66	30.86	31.26		
$LiGaGe$	47.53	45.04	46.29	26.96	25.65	26.31		
							$H_V(GPa)$	
	$E(GPa)$	$\nu$	$B/G$	$\mu$	$\lambda$	$2(k^2G)^{0.583}$	0.151G	
						- 3		
$CuSb_2$	56.81	0.276	1,90027	22,26097	27,4287	2,79587	3,36126	
$MgSrSi$	75.29	0.204	1,35637	31,26661	21,54861	7,4886	4,72026	
$LiGaGe$	66.36	0.261	1,75941	26,31245	28,73452	3,99394	3,97281	

الجدول (3.III): المعاملات الميكانيكية للحالات البلورية الثلاث للمركب  $NaMgAs$  ب(GPa).

نلاحظ أن نتائجنا متقاربة مع تلك التي تم طرحها في الخصائص البلورية ويعود الاختلاف الصغير الى التشوه الصغير للبلورة في الخصائص المرورية، ومن جهة أخرى نلاحظ أن  $MgSrSi$  تملك أعلى قيمة لمعامل الانضغاطية بينما البنية  $Cu_2Sb$  هي الأصغر بالرغم من ان الفوارق جد طفيفة بينها. أما فيما يخص معامل القص فإن النتائج المتحصل عليها ترينا أن معامل القص يكون أكبر في البنية  $MgSrSi$  بينما البنية  $Cu_2Sb$  هي التي تملك أصغر معامل. واضح جدا أن معامل يونغ (Young) يكون أكبر في البنية  $MgSrSi$  وأصغر قيمة له في البنية  $Cu_2Sb$  مما يدل على أن البنية  $Cu_2Sb$  هي الأكثر صلابة.

باستعمال معيار بوغ (Pugh)، [18] الهشاشة (Brittleness) والليونية (ductility) يمكن التكهن بهما من خلال المعامل (B/G)، فإذا كان هذا المعامل أكبر من 1.75 نقول عن المركب انه لين بينما إذا كان اقل فهو هش ومنه يمكن استنتاج ان كلا البنيتين  $Cu_2Sb$  و  $LiGaGe$  هما بنيتين لينتين ولكن  $Cu_2Sb$  أكثر ليونة بينما  $MgSrSi$  هي بنية هشة. بينما اقترح فرايتسفيش (Frabtsvich) استعمال معامل (Poisson) لمعرفة تصرف المركبات إذا كانت هشة او لينة حيث قال إذا كان  $\nu > 0.26$  فان المركب لين وإذا كان  $\nu < 0.26$  فإن المركب هش ومن الجدول تؤكد ما تم استنتاجه وفق المعامل (B/G) وهذا

ما يؤكد صلاحية حساباتنا. من ناحية أخرى فإن المعامل ( $\nu$ ) معامل بواسون (*Poisson*) يستعمل كذلك لمعرفة طبيعة القوى بين الروابط أي طبيعة الروابط داخل المركب فإذا كان هذا المعامل في حدود 0.1 فإن الروابط تكون ذات طبيعة تساهمية بينما إذا كان في حدود 0.25 أو أكثر فإن الطبيعة الأيونية تكون هي الغالبة. في مركبنا الطبيعة الأيونية هي الغالبة في حالاته البلورية الثلاث. كما هو متعارف عليه فإن صلادة المواد خاصة مهمة للتطبيقات الصناعية، عديد من النماذج النصف امبيرية تم استعمالها لحساب هذا المقدار (الصلادة) بالنسبة لنا استعملنا نموذجين الأكثر انتشارا وذلك حسب أعمال (Chen) [11] وتم طرحهما في الجدول أعلاه من خلال النتائج يمكن ان نقول ان البنية  $MgSrSi$  هي الأكثر صلادة ثم تليها  $LiGaGe$  وأخيرا  $Cu_2Sb$  ننوه أنه لا توجد أي أعمال تجربة أو نظرية لهاته المقادير ولذلك يمكن أن يكون عملنا هذا كمرجع للأعمال المستقبلية.

مما تم إيجاده من خلال الثوابت المرورية فإن هاته الخصائص للبنى الثلاث للمركب  $NaMgAs$  هي خصائص متباينة المناحي (*Anisotropy*) ولذا توجب علينا دراسة التباين لهذا المركب وذلك باستعمال مؤشرات التباين المتمثلة في مؤشر التباين الكلي  $A^U$  ومؤشر تباين معامل الانضغاطية  $A_B$  ومؤشر تباين معامل القص  $A_G$  يمكن إيجادها وفق العلاقات التالية:

$$A^U = 5 \frac{G_V}{G_R} + \frac{B_V}{B_R} - 6 \geq 0$$

$$A_B = \frac{B_V - B_R}{B_V + B_R} \quad (III.21)$$

$$A_G = \frac{G_V - G_R}{G_V + G_R}$$

وكذلك معاملات التباين للقص ( $A_1, A_2, A_3$ ) يمكن إيجادها وفق العلاقات التالية:

$$A_1 = \frac{4C_{44}}{C_{11} + C_{33} - 2C_{13}}$$

$$A_2 = \frac{4C_{55}}{C_{22} + C_{33} - 2C_{23}} \quad (III.22)$$

$$A_3 = \frac{4C_{66}}{C_{11} + C_{22} - 2C_{12}}$$

نتائج مؤثرات التباين للمناحي والقص للحالات البلورية الثلاث للمركب  $NaMgAs$  سجلناها في الجدول (III.4) أدناه.

Phases	$A^U$	$A_B$	$A_G$	$A_1$	$A_2$	$A_3$
$Cu_2Sb$	0.51036	2.245E-4	0,04852	0.6248	1.5051	0.8288
$MgSrSi$	0.1308	5.896E-4	0,0128	1.54379	1.54379	1
$LiGaGe$	0.31064	0.0269	0,0249	2.7269	4.6281	3.3209

الجدول (4.III): مؤثرات التباين للحالات البلورية الثلاث للمركب  $NaMgAs$ .

ان القيمة 0 توضح التماثل التام للخصائص المرونية بينما المقدار 1 يبين اعلى قيمة تبيان يمكن الحصول عليها يمكن ان نلاحظ ان  $A_G$  أكبر بكثير من  $A_B$  وهذا ما يبين ان معامل القص يبين التباين الميكانيكي لهذا المركب وفق بنائه الثلاث أكثر منه من معامل الانضغاطية.

في حقيقة الامر ان أحسن وسيلة لرؤية واضحة للتباين في أي مقدار فيزيائي برسم مظهر ثلاثي البعد لهذا المقدار وفق الاتجاهات الثلاث وبالنسبة لنا يمكن ان نطبق هذا المفهوم باستعمال العلاقات الآتية:

❖ بالنسبة للبنية  $Cu_2Sb$ :

$$\begin{aligned} \frac{1}{B} &= (S_{11} + S_{12} + S_{13})(l_1^2 + l_2^2) + (2S_{13} + S_{33})l_3^2 \\ \frac{1}{E} &= S_{11}(l_1^4 + l_2^4) + (2S_{13} + S_{44})(l_1^2l_3^2 + l_2^2l_3^2) + S_{33}l_3^4 \\ &\quad + (2S_{12} + S_{66})l_1^2l_2^2 \end{aligned} \quad (III.23)$$

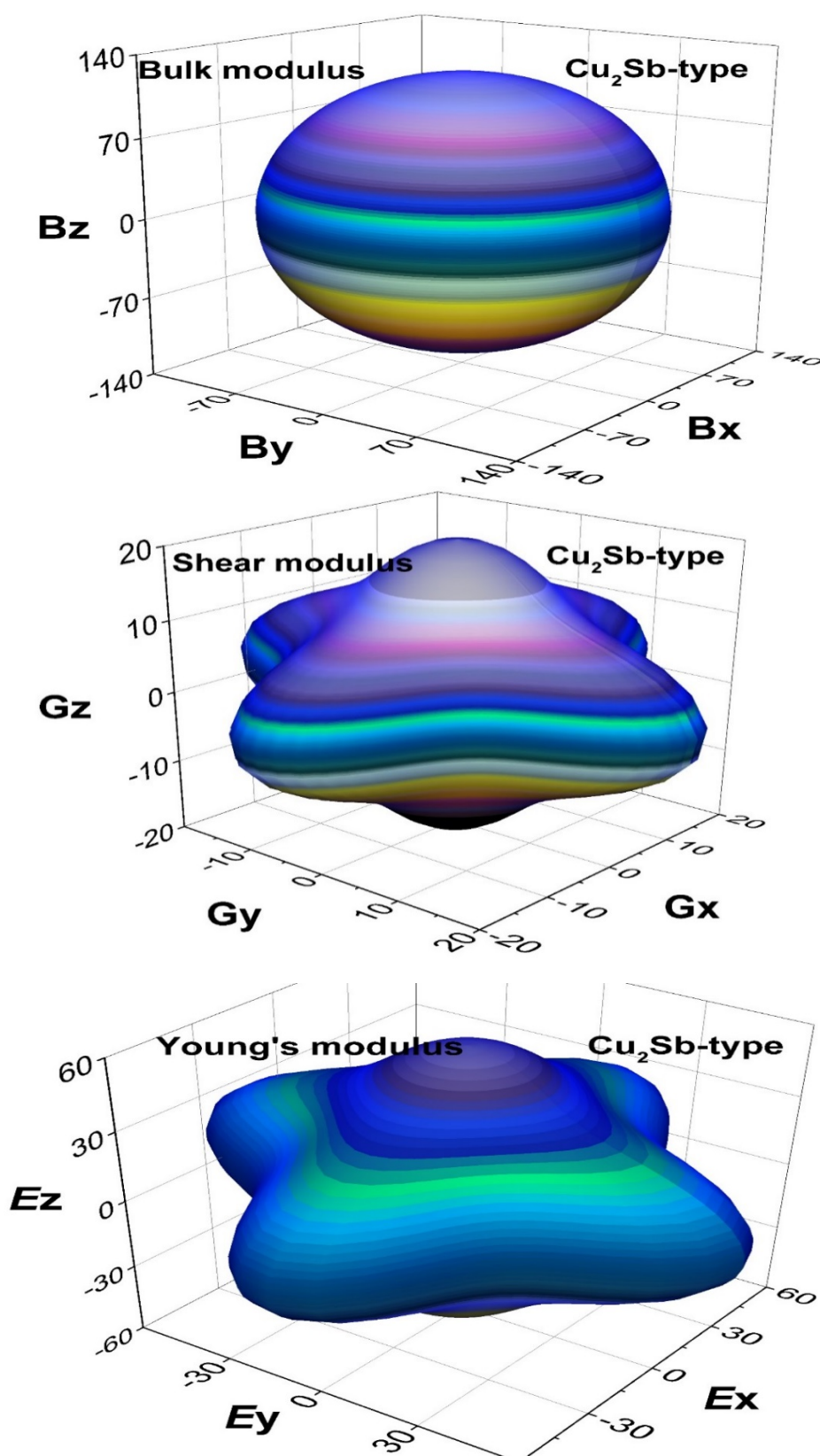
❖ بالنسبة للبنية  $LiGaGe$ :

$$\begin{aligned} \frac{1}{B} &= (S_{11} + S_{12} + S_{13}) + (S_{11} + S_{12} - S_{13} + S_{33})l_3^2 \\ \frac{1}{E} &= S_{11}(1 - l_3^2) + l_3^2(2S_{13} + S_{44})(1 - l_3^2) + S_{33}l_3^4 \end{aligned} \quad (III.24)$$

❖ بالنسبة للبنية  $MgSrSi$ :

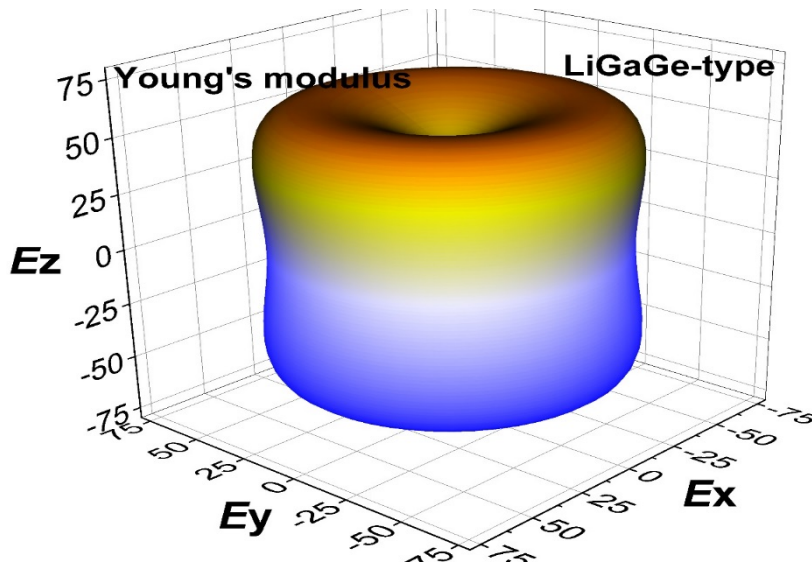
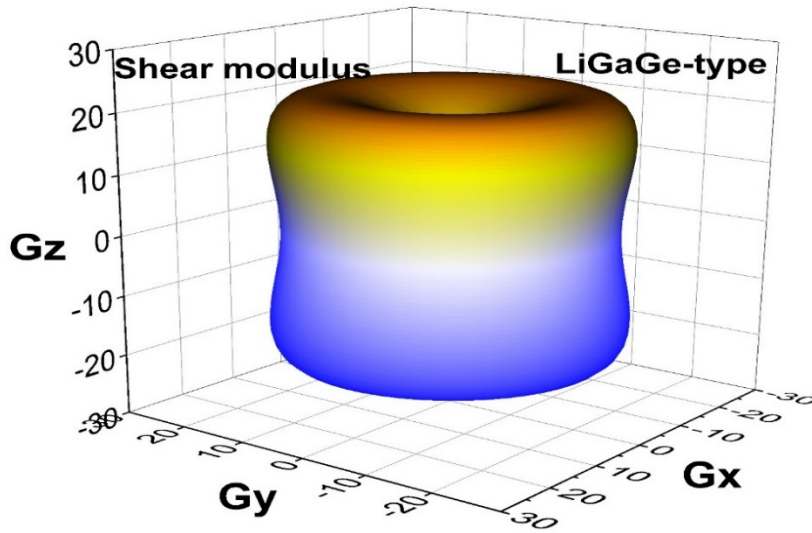
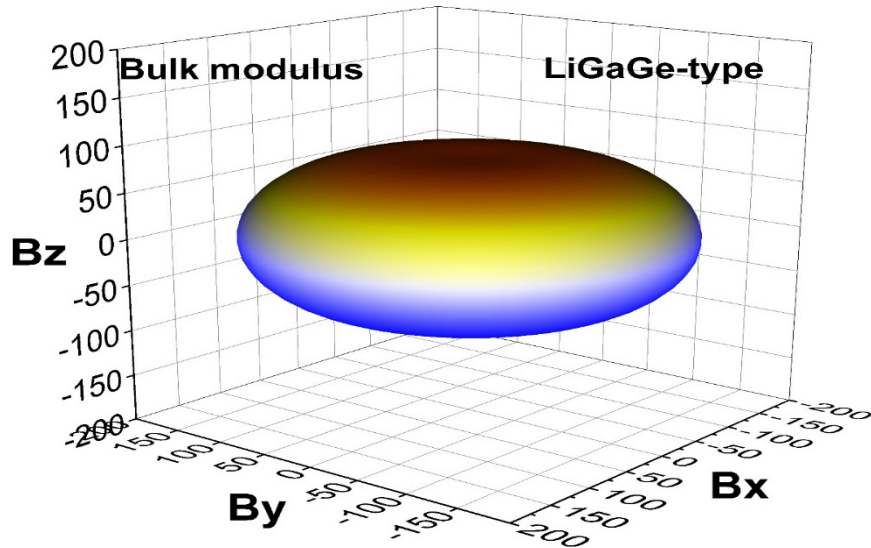
$$\begin{aligned} \frac{1}{B} &= (S_{11} + S_{12} + S_{13})l_1^2 + (S_{12} + S_{22} + S_{33})l_2^2 + (S_{13} + S_{23} + S_{33})l_3^2 \\ \frac{1}{E} &= l_1^4S_{11} + l_2^4S_{22} + l_3^4S_{33} + 2l_1^2l_2^2S_{12} + 2l_1^2l_3^2S_{13} + 2l_2^2l_3^2S_{23} \\ &\quad + l_2^2l_3^2S_{44} + l_1^2l_3^2S_{55} + l_1^2l_2^2S_{66} \end{aligned} \quad (III.25)$$

وتحصلنا على كرات تباين المناحي الموضحة في الاشكال التالية (الشكل (4.III)، الشكل (III.5) والشكل (6.III)).



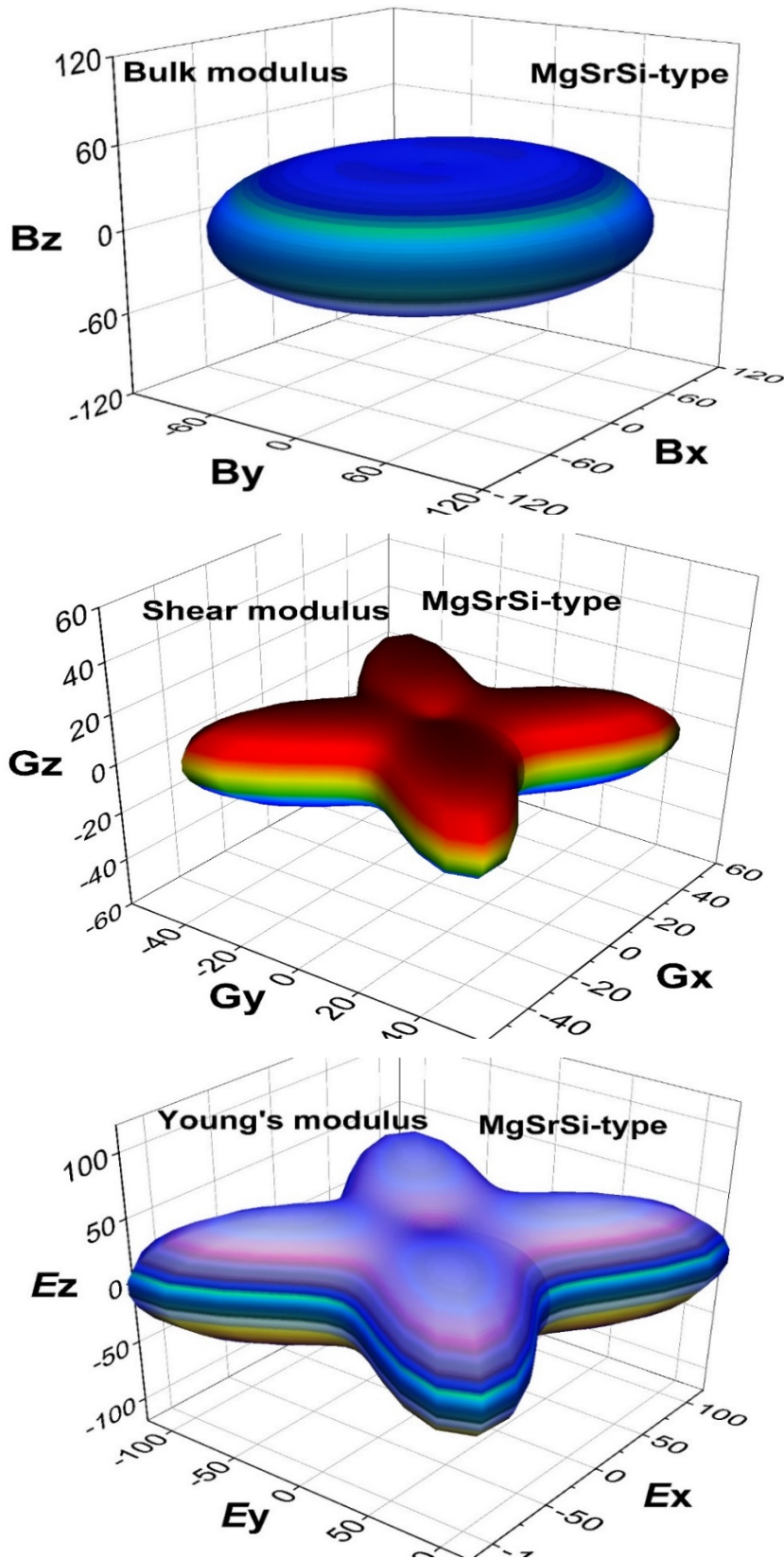
الشكل (4.III): السطح ثلاثي الأبعاد للمعاملات الميكانيكية (الإنضغاطية، القص، يونغ) للحالة البلورية

$\text{Cu}_2\text{Sb}$  للمركب الثلاثي  $\text{NaMgAs}$ .



الشكل (III. 5): السطح ثلاثي الأبعاد للمعاملات الميكانيكية (الإنضغاطية، القص، يونغ) للحالة البلورية

*LiGaGe* للمركب الثلاثي *NaMgAs*.



الشكل (III. 6): السطح ثلاثي الأبعاد للمعاملات الميكانيكية (الإنضغاطية، القص، يونغ) للحالة البلورية

$MgSrSi$  للمركب الثلاثي  $NaMgAs$ .



درجة حرارة  $Debye(\theta_D)$  هي المعامل الأساسي في خصائص الديناميكية الحرارية للمواد الصلبة وذلك لعلاقتها المباشرة بعدد من الخصائص الفيزيائية مثل: التمدد الحراري، الحرارة النوعية، والمعاملات المرونية والتي يمكن كتابتها بالشكل.

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[ \frac{3n}{4\pi} \left( \frac{N_A \rho}{M} \right) \right]^{\frac{1}{3}} v_m \quad (III.1)$$

إن سرعة الأمواج الصوتية الطولية والعرضية يمكن كتابتها وفق الصيغة الآتية:

$$v_m = \left[ \frac{1}{3} \left( \frac{1}{v_l^3} + \frac{2}{v_t^3} \right) \right]^{-\frac{1}{3}} ; v_l = \left( \frac{B + \frac{4}{3}G}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} ; v_t = \left( \frac{G}{\rho} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (III.2)$$

إن نتائج كل من هاتاه المعاملات تم تدوينها في الجدول (5.III) والذي من خلاله يمكن استنتاج ما يلي: أن البنية  $MgSrSi$  هي التي لها أكبر قيمة من  $(\theta_D)$  والأصغر هي  $Cu_2Sb$  ومنه يمكن القول أن البنية  $MgSrSi$  هي الأكبر من حيث الناقلية الحرارية بينما الأصغر هي  $Cu_2Sb$ . مرة أخرى لا يوجد نتائج سابقة لهذا المعامل ومنه يمكن أخذ نتائج كمرجع.

Phases	Sound velocity (m/s)			$\theta_D$ (°K)
	$v_l$	$v_t$	$v_m$	
$Cu_2Sb$	4935.78	2744.86	3056.86	320.50
$MgSrSi$	5167.24	3150.77	3479.92	372.70
$LiGaGe$	5067.31	2881.42	3203.11	343.77

الجدول (5.III): قيم حرارة ديبياي وسرعة الصوت الطولية والعرضية والمتوسطة داخل البلورات الثلاث للمركب الثلاثي  $NaMgAs$ .

أما فيما يخص سرعة الأمواج الصوتية فنلاحظ أنها كبيرة جدا في  $MgSrSi$  بينما تكون صغيرة بالنسبة للبنية  $Cu_2Sb$  أما من ناحية الأمواج العرضية فنرى أنها أصغر من الطولية في كل البنى.

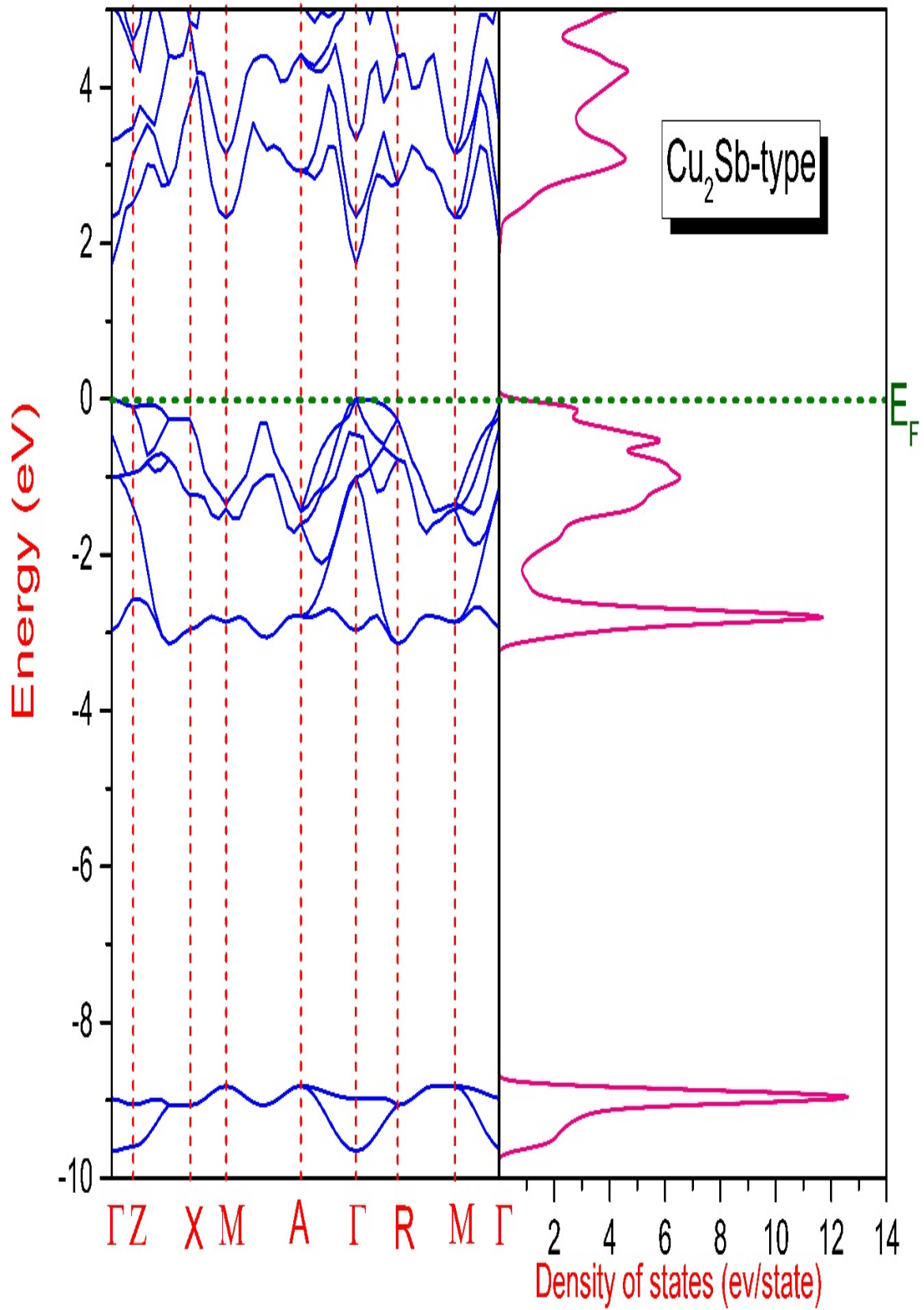
### 3.3.III. الخصائص الإلكترونية

ان دراسة الخصائص الإلكترونية يعتبر جد مهما نظرا لأنها تقوم بتزويدنا بعدة معلومات حول المواد المدروسة، كما أن معرفتنا لخصائصها الإلكترونية يسمح لنا أن نقرر في أي مجال من المجالات التكنولوجية يمكننا أن نستخدم هذه المواد، ولغرض القيام بهذه الدراسة قمنا في عملنا بالبحث عن كل من علاقة التشتت (عصابات الطاقة)، كثافة الحالات وكذا التوزيع الشحني لكل من الحالات البلورية الثلاث للمركب  $NaMgAs$ ، كما هو متعارف عليه في الآونة الأخيرة فان كل من تقريبي  $LDA$  و  $GGA$  يعطيان قيم بعيدة لطاقة الفجوة بالنسبة للمواد نصف الناقلة التي يدخل في تركيبها عناصر تحوي المستويات "d" و "f". ولذا ارتأ الباحثون في هذا المجال تصحيح هذين التقريبين في حالة أنصاف النواقل فتوالت عملية كتابة تقريبات جديدة من بينها (ev-GGA) و ( $mBJ$ ) كما استخدمت طرق جديدة منها ( $WG$ ) [19] وبالنسبة لنا قمنا باستعمال تصحيح  $mBJ - GGA$  [4] لأنه يعتبر الأنسب من حيث الوقت ودقة النتائج.

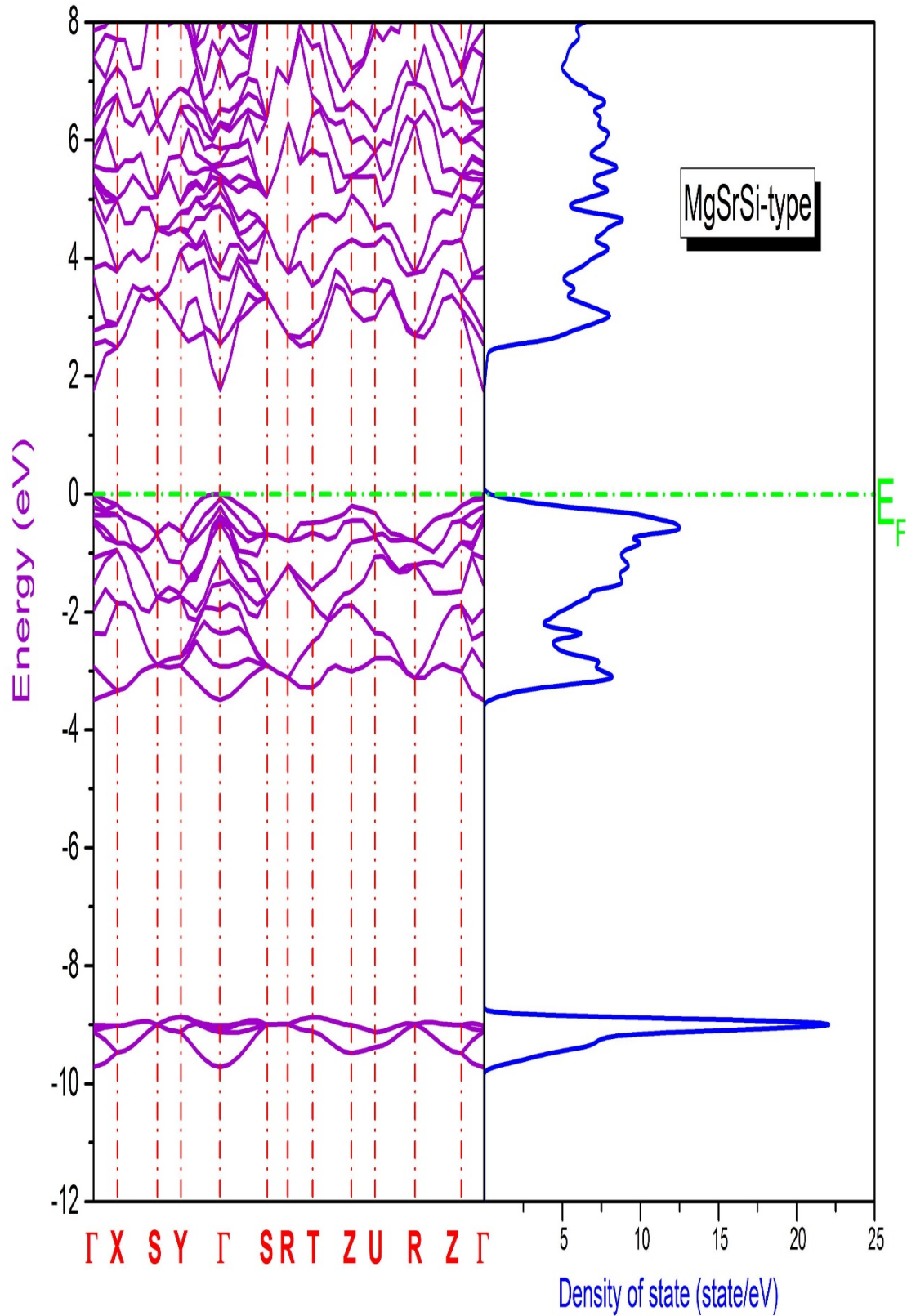
#### ➤ عصابات الطاقة (علاقة التشتت)

لقد قمنا في عملنا بعملية رسم بيان علاقة التشتت بالنسبة لكل الحالات البلورية ( $Cu_2Sb, MgSrSi, LiGaGe$ ) للمركب  $NaMgAs$  وذلك في منطقة بريلوان Brillouin المختزلة (الأولى) ومنحنيات كثافة الحالات حيث يعتبر كل من عصابات الطاقة وكثافة الحالات وجهين لعملة واحدة. من خلال البيانات (الشكل 7.III)، الشكل (8.III) و الشكل (9.III) يمكن أن نستخلص ما يلي:

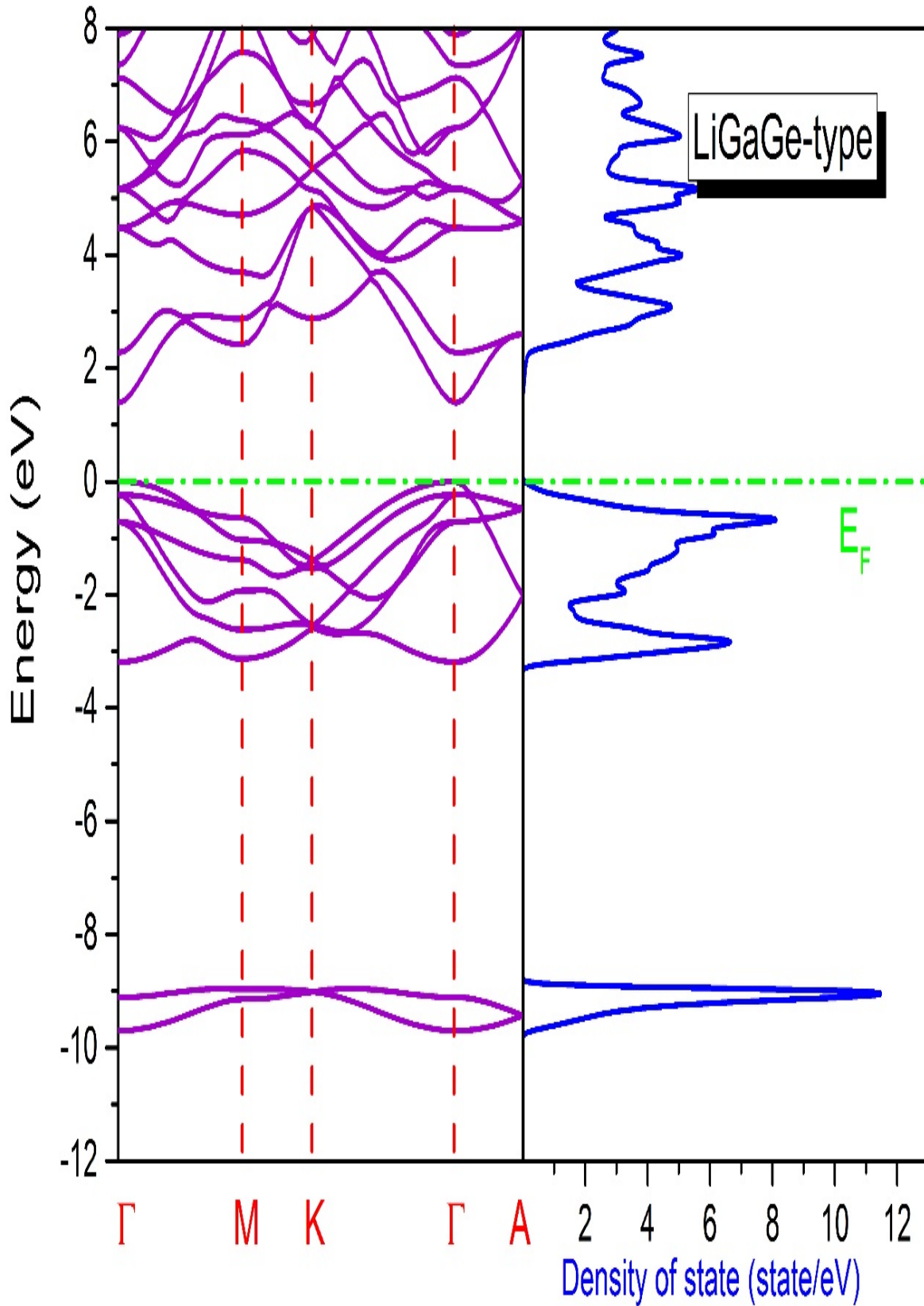
- ❖ وجود فجوة بين عصابة التكافؤ وعصابة النقل مما يجعل المركب في حالاته الثلاث عبارة عن نصف ناقل.
- ❖ في كل الحالات الثلاث نلاحظ أن أعلى قيمة في عصابة التكافؤ وأخفض قيمة في عصابة النقل يتموضعان في اتجاه النقطة عالية التناظر  $\Gamma$  ومنه نقول إن مركبنا عبارة عن نصف ناقل ذو فجوة مباشرة ( $\Gamma - \Gamma$ ) في حالاته الثلاث.
- ❖ كما قمنا بجدولة قيم طاقات الفجوات المباشرة وغير المباشرة في الجدول (6.III) وقارنا بالنتائج السابقة والتي وجدناها أكثر عقلانية وذلك لاستعمالنا التصحيح ( $mBJ - GGA$ ).
- ❖ كما نلاحظ أن هناك فجوة كبيرة بين عصابة التكافؤ والكترونات القلب وهذا ما يبين بوجود تصرف أيوني للمركب وهذا ما يؤكد نتائجنا في الخصائص الميكانيكية.



الشكل (7.III): عصابات الطاقة وكثافة الحالات للبلورة  $\text{Cu}_2\text{Sb}$  للمركب الثلاثي  $\text{NaMgAs}$ .



الشكل (8.III): عصابات الطاقة وكثافة الحالات للبلورة  $MgSrSi$  للمركب الثلاثي  $NaMgAs$ .



الشكل (9.III): عصابات الطاقة وكثافة الحالات للبلورة *LiGaGe* للمركب الثلاثي *NaMgAs*.

NaMgAs	Diffrents gap values (eV)								Others
	$\Gamma-\Gamma$	$\Gamma-S$	$\Gamma-Z$	$\Gamma-T$	$\Gamma-Y$	$\Gamma-X$	$\Gamma-U$	$\Gamma-R$	
$Cu_2Sb$	1.75	-	2.50	-	-	3.81	-	2.72	0.97 [7]
$MgSrSi$	1.81	3.32	3.15	2.63	2.72	2.46	3.02	2.68	0.97 [7,9]
$LiGaGe$	1.40	-	-	-	-	-	-	-	0.76 [7,8]

الجدول (6.III): طاقة الفجوات المباشرة وغير المباشرة للحالات  $Cu_2Sb, MgSrSi, LiGaGe$  للمركب  $NaMgAs$ .

### ➤ كثافة الحالات

لغرض فهم أعمق للخصائص الإلكترونية قمنا برسم بيانات كثافة الحالات الكلية و الجزيئية للمركب  $NaMgAs$  وفق حالاته البلورية الثلاث ( $Cu_2Sb, MgSrSi, LiGaGe$ )، كما هو موضح في الأشكال: الشكل (10.III)، الشكل (11.III)، الشكل (12.III). من خلال هذه البيانات يمكننا أن نلاحظ أن:

❖ أن بنية البيانات الثلاث شبه متماثلة ويمكن أن تجزأ الى ثلاثة مجالات كما يلي:

$[-10, -8.8]ev$  الحالة المسؤولة عليه هي "s" للعنصر  $As$ .

$[-3, 0]ev$  هذه البنية عبارة على مساهمة عدة حالات وهي الحالة "p" للذرة  $As$  و الحالة "p" و "s"

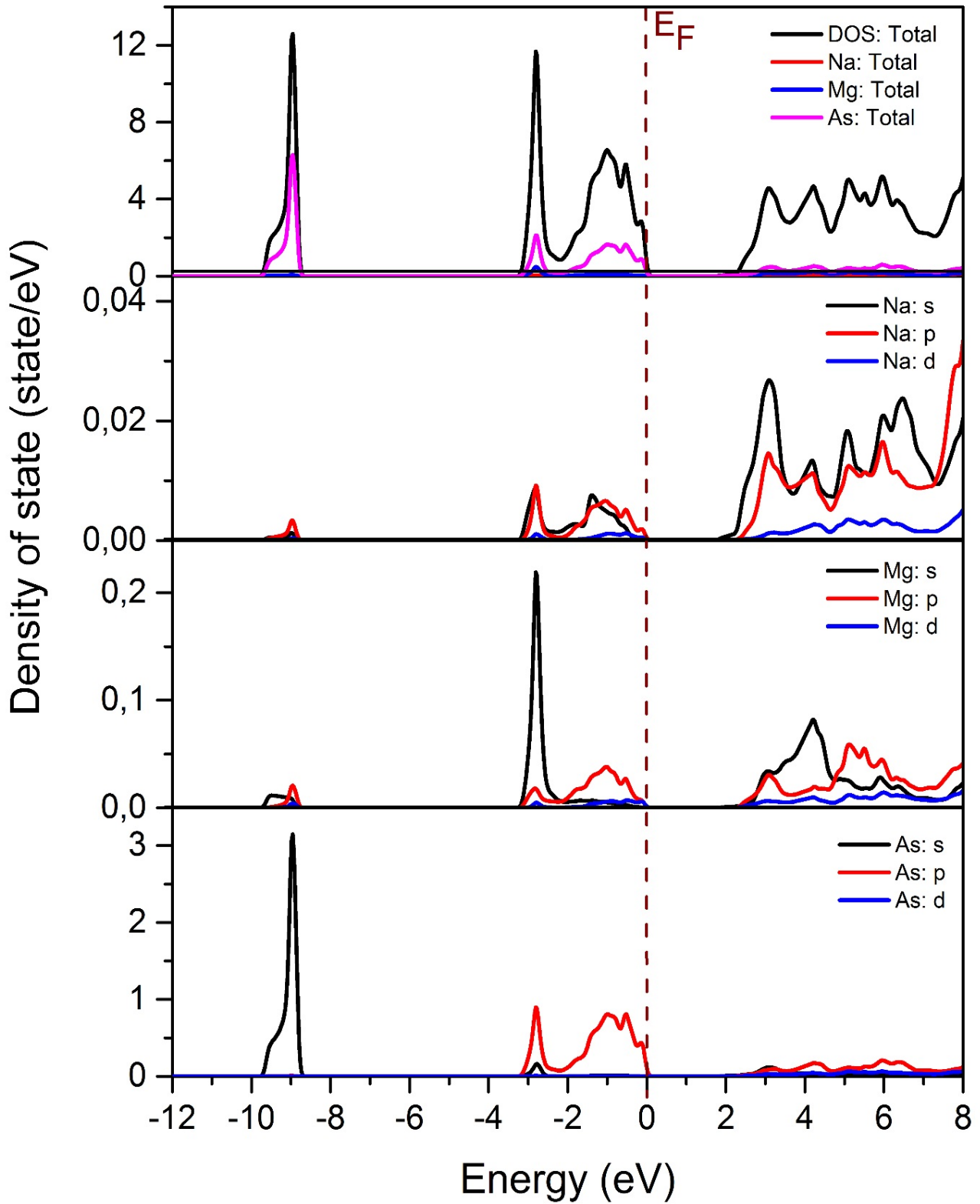
للذرة  $Mg$  و كذا مساهمة طفيفة للحالة "s" و "p" للذرة  $Na$ .

❖ أما فيما يخص عصابة النقل فهي تتألف من الحالات "p" للذرة  $As$  وكذا الحالات الثلاث

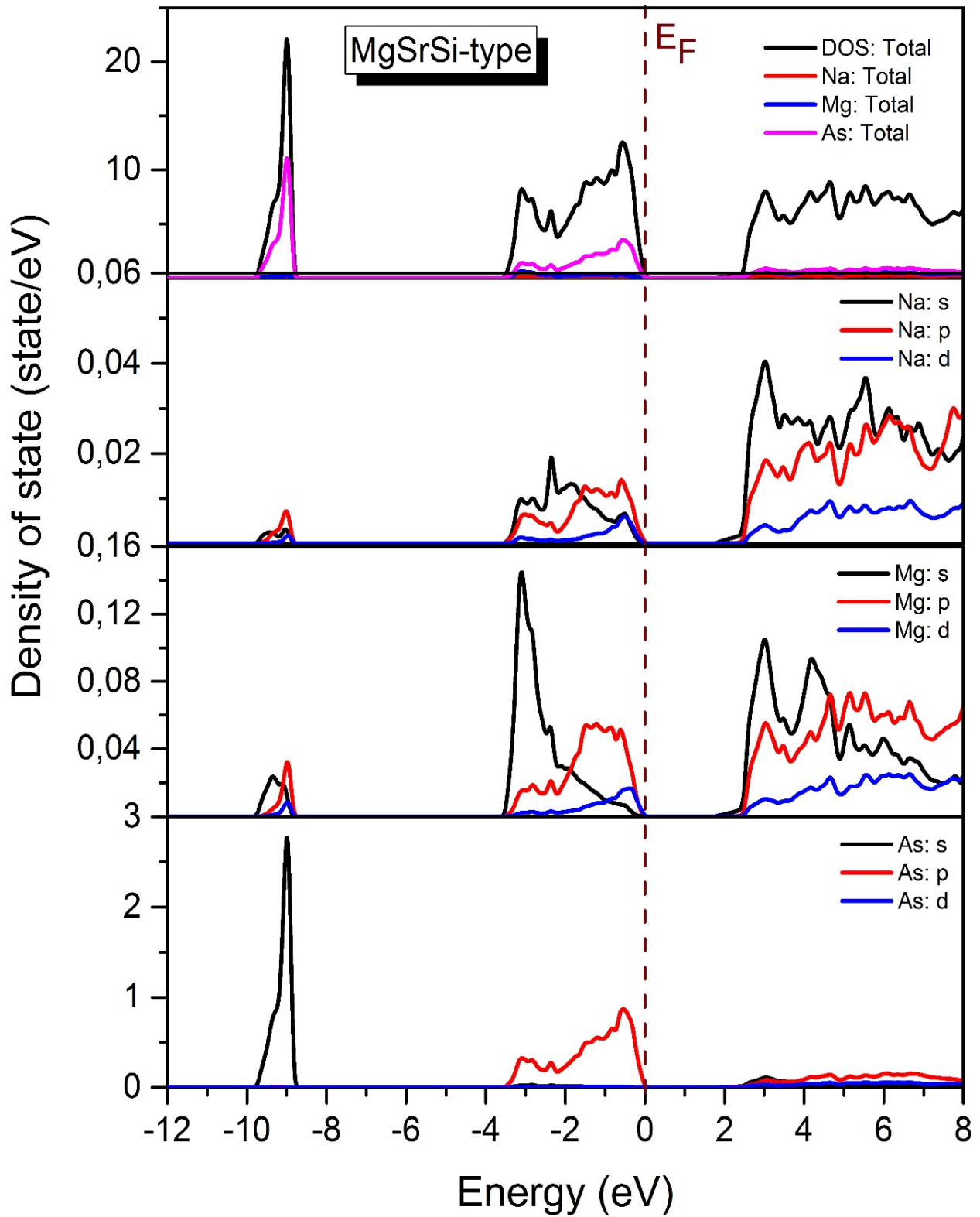
للذرة  $Mg$ .

### ➤ الكثافة الشحنية (التوزيع الشحني)

من أجل الحصول على معلومات أكثر حول الروابط الكيميائية بين الذرات داخل مركبنا في حالاته البلورية الثلاث، قمنا بعرض كل من التوزيع الشحني خلال السطح (100) للحالة  $Cu_2Sb$  والسطح (111) للحالتين  $LiGaGe$  و  $MgSrSi$  من خلال هذه البيانات يمكن أن نلاحظ أن الخاصية الأيونية هي الغالبة في بلوراتنا وذلك لوجود توزيع شحني كبير حول الذرات بينما يكون بينها ضعيف أو بصفة أقل وهذا ما يؤكد نتائجنا السابقة. كما هو ملاحظ في الشكل (13.III).

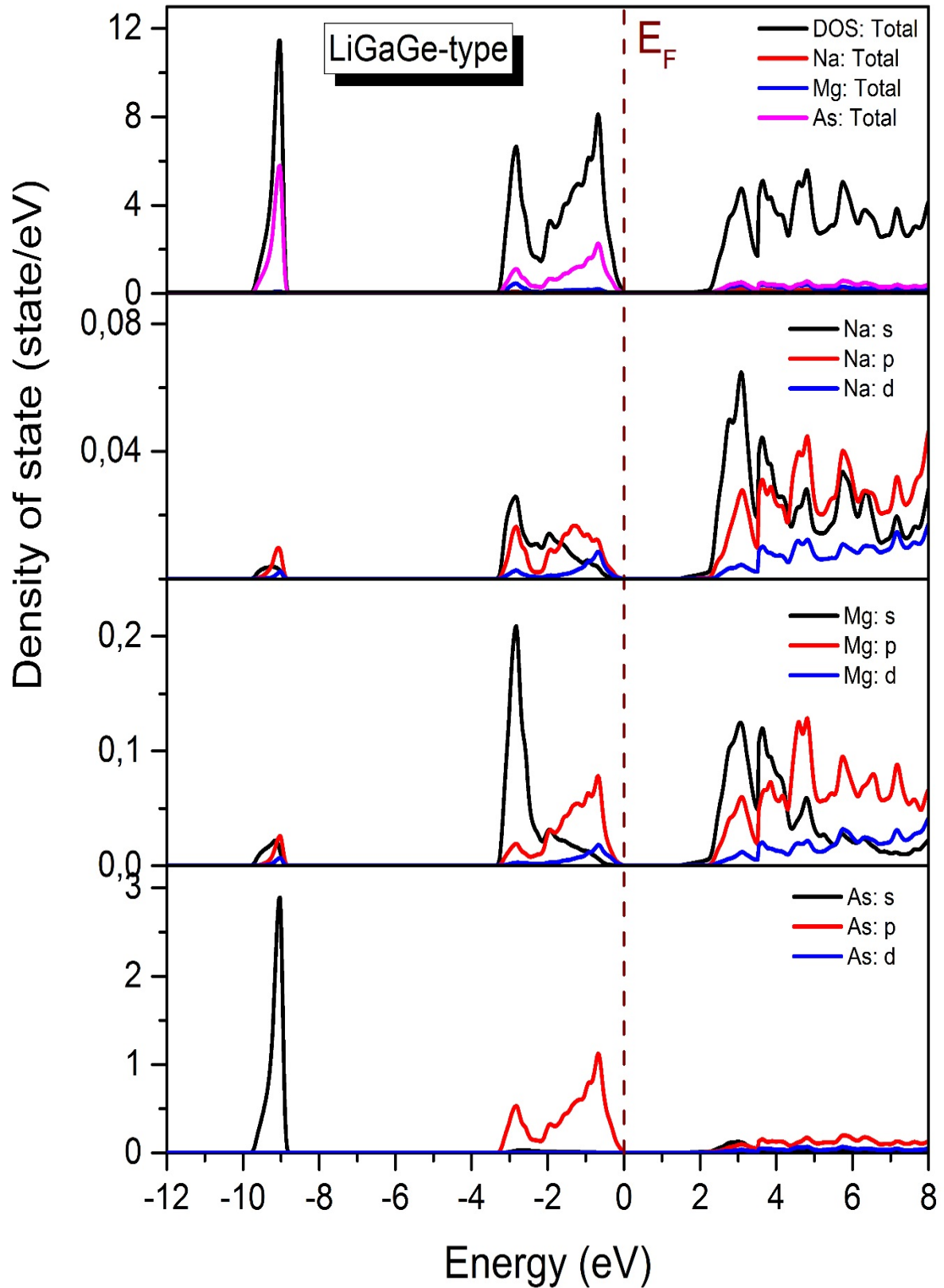


الشكل (10.III): كثافة الحالات الكلية والجزئية للحالة البلورية  $Cu_2Sb$  للمركب الثلاثي  $NaMgAs$ .

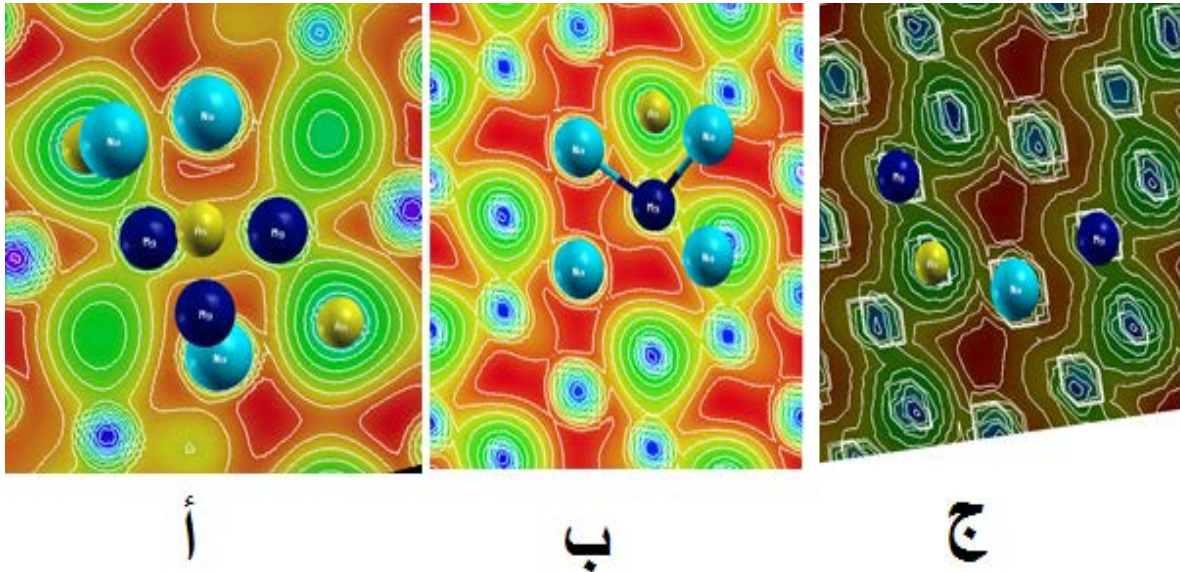


الشكل (11.III): كثافة الحالات الكلية والجزئية للحالة البلورية  $MgSrSi$  للمركب الثلاثي  $NaMgAs$ .





الشكل (12.III): كثافة الحالات الكلية والجزئية للحالة البلورية  $LiGaGe$  للمركب الثلاثي  $NaMgAs$ .



الشكل (13.III): التوزيع الشحني للحالات البلورية الثلاث للمركب الثلاثي  $NaMgAs$  (أ) -  $Cu_2Sb$ ، (ب) -  $MgSrSi$ ، (ج) -  $LiGaGe$ .

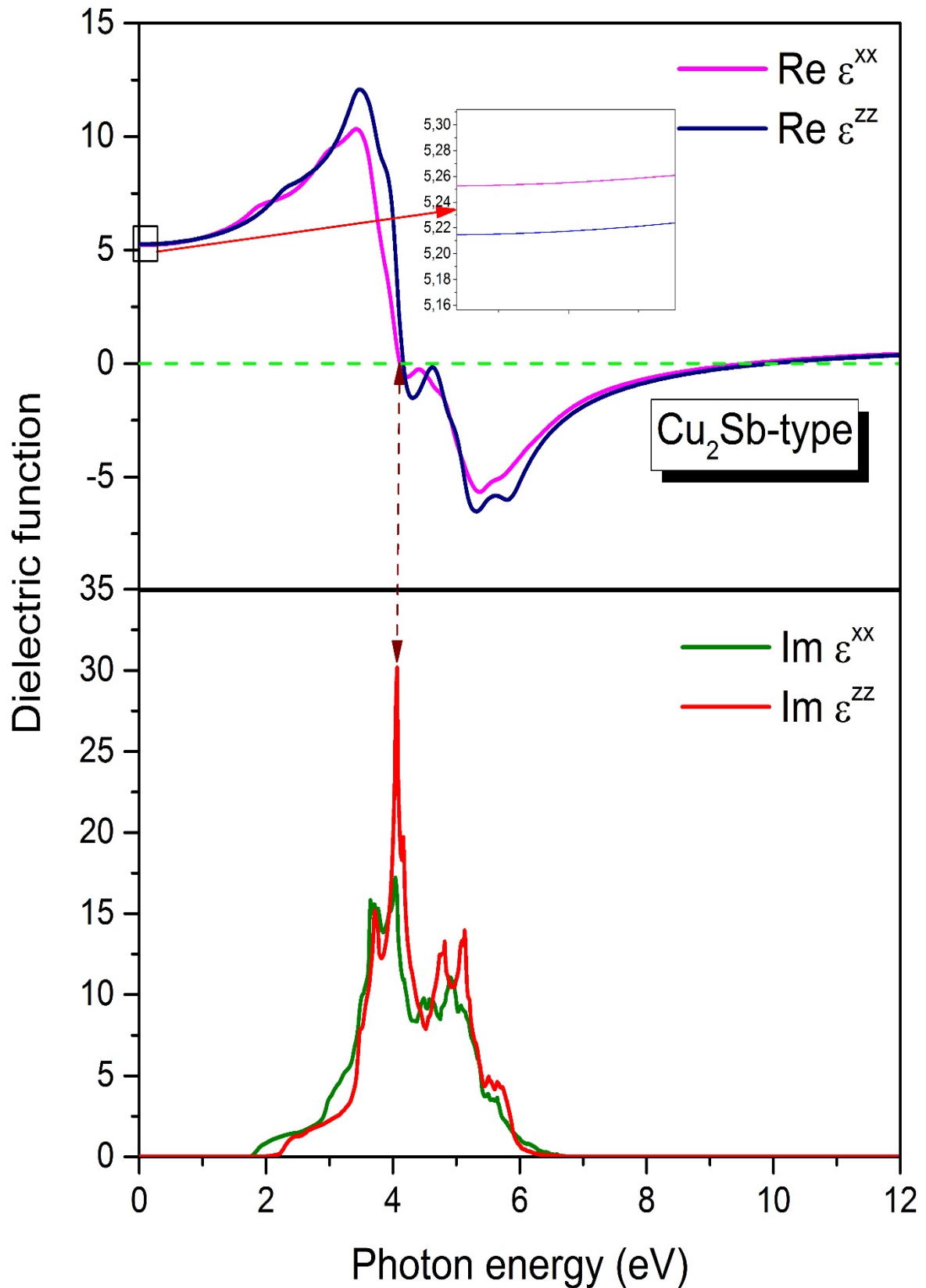
### 4.3.III. الخصائص الضوئية

ان الخواص الضوئية للمواد تقوم بتوضيح عملية تفاعلها مع الأمواج الكهرومغناطيسية والتي تعرف من خلال دالة العزل Dielectric function المعرفة بالعلاقة [20]:  $\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i \epsilon_2(\omega)$  والتي يمكن أن نستخلص منها جل المقادير والدوال الضوئية كالإمتصاص والإنكسار ودالة ضياع الطاقة وكذا الانعكاس. بما أن الحالات الثلاث للمركب  $NaMgAs$  مختلفة من حيث البنية البلورية:

- ❖ بالنسبة للبنية  $Cu_2Sb$  و  $LiGaGe$  فإننا نميز مركبتين للمدد الضوئي  $(\epsilon^{XX}, \epsilon^{YY})$
- ❖ بالنسبة للبنية  $MgSrSi$  نميز ثلاث مركبات للمدد الضوئي  $(\epsilon^{XX}, \epsilon^{YY}, \epsilon^{ZZ})$ .

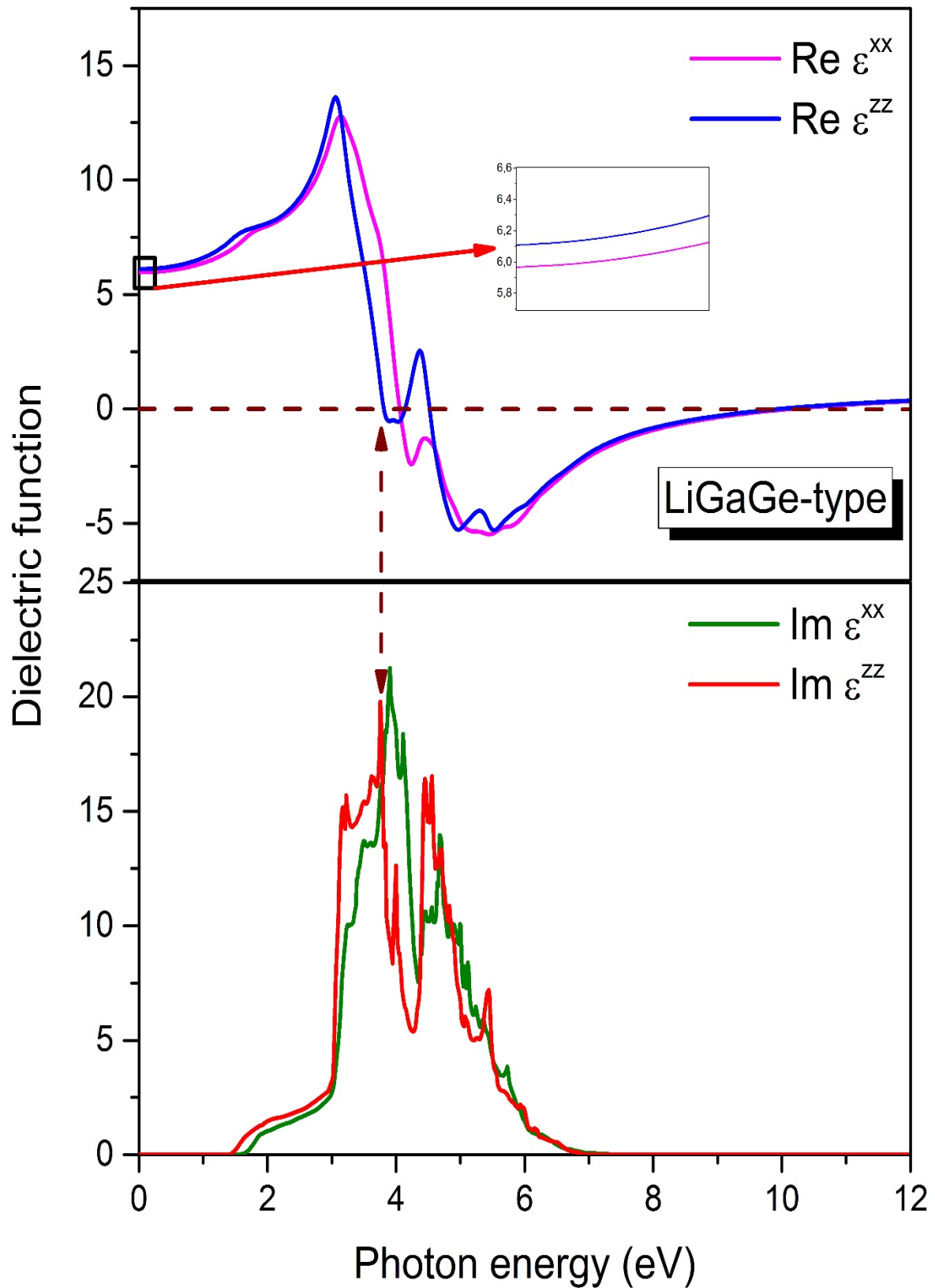
في الأشكال (الشكل (14.III)، الشكل (15.III) والشكل (16.III)) قمنا بعرض المنحنيات البيانية للجزء الحقيقي والجزء التخيلي لدالة العزل بدلالة طاقة الفوتونات في كل الاتجاهات الممكنة للبلورة والنتائج التي يمكن أن نستخلصها من خلال هذه الأطياف هي:

- ❖ ثابت دالة العزل الستاتيكي  $\epsilon^{(0)}$  للحالات الثلاث يتناقص من  $LiGaGe$  إلى  $MgSrSi$  أنظر الجدول (7.III) وهذا يدل على أن المركب  $NaMgAs$  في الحالة  $LiGaGe$  يكون أكثر تباينا ضوئيا.
- ❖ نلاحظ أنه عند المرور عند القيمة صفر (0) للجزء الحقيقي  $\epsilon_1(\omega)$  تتوافق مع أعلى قيمة للجزء التخيلي  $\epsilon_2(\omega)$  وهذا التوافق منطقي لأنه عندما يكون الامتصاص أعظمي يكون التشتت في حالته الدنيا.



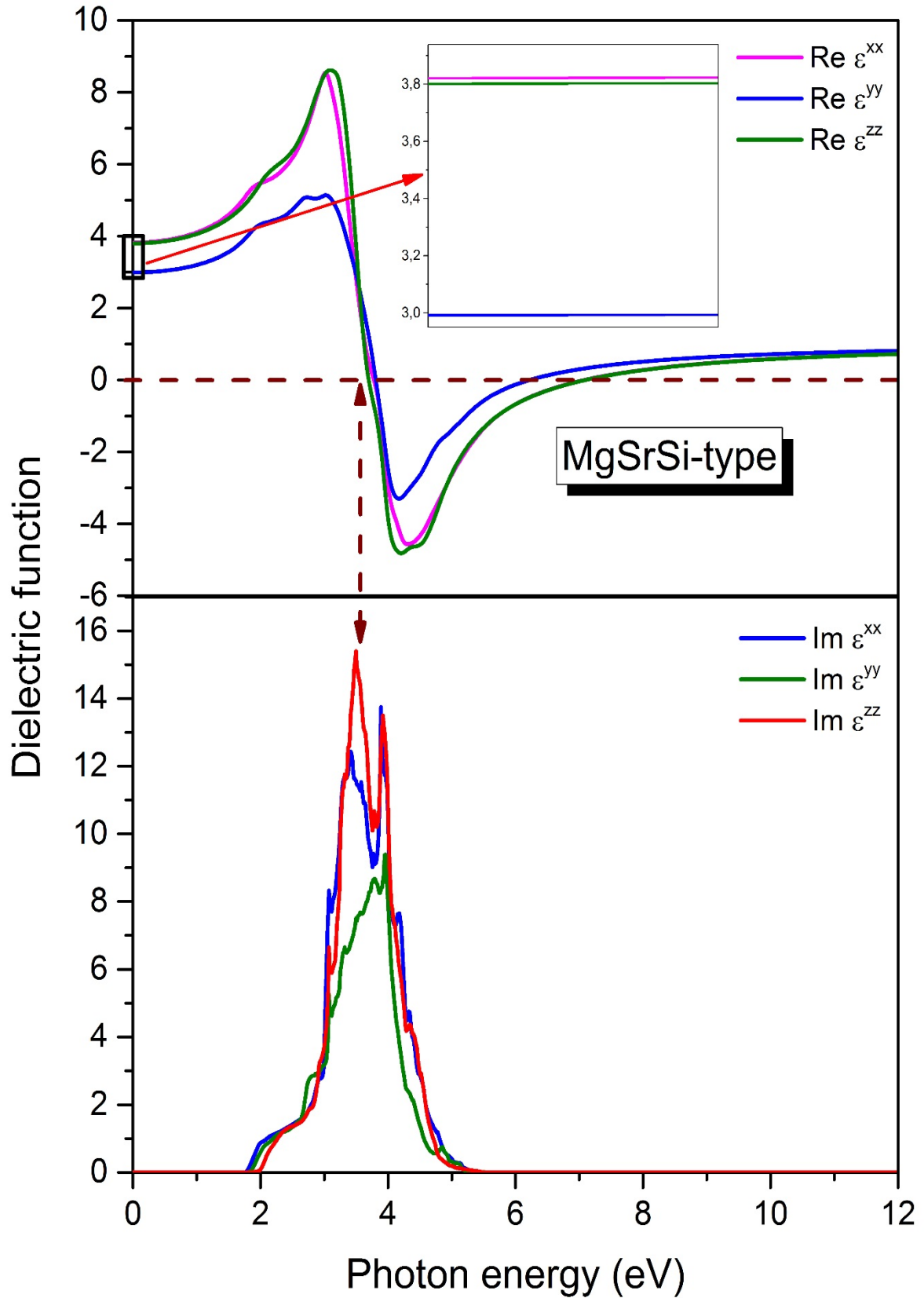
الشكل (14.III): دالة العزل (الجزء الحقيقي الجزء التخيلي) للحالة البلورية  $Cu_2Sb$  للمركب

$.NaMgAs$



الشكل (15.III): دالة العزل (الجزء الحقيقي الجزء التخيلي) للحالة البلورية  $LiGaGe$  للمركب

$.NaMgAs$



الشكل (16.III): دالة العزل (الجزء الحقيقي الجزء التخيلي) للحالة البلورية  $MgSrSi$  للمركب

$.NaMgAs$

- ❖ بالنسبة للحالة  $MgSrSi$  نلاحظ أن الامتصاص يكون أعظمي وفق الاتجاه (Z) بينما يكون الأصغر وفق الاتجاه (Y).
- ❖ طاقة العتبة للامتصاص في حالة توافق مثالية مع طاقة الفجوات المذكورة سابقا وهذه النتائج جد مقبولة لأن الحالات الثلاث عبارة عن أنصاف نواقل ذوي فجوات مباشرة.
- ❖ أما فيما يخص الحالة  $Cu_2Sb$ ، الإمتصاص يكون أعظمي وفق المحور (Z) عكس ما هو عليه بالنسبة للبنية  $LiGaGe$  فيكون أعظمي وفق الاتجاه (X).
- ❖ نختم هذا الجزء بالقول إن الحالة  $Cu_2Sb$  هي التي لها قيمة امتصاص مهمة كما يمكن أن نقول إنه يمكننا استعمال هذا المركب في حالاته الثلاث في صنع الأجزاء والمركبات الخاصة بالتكنولوجيا الكهروضوئية.

	$Cu_2Sb$	$MgSrSi$	$LiGaGe$		$Cu_2Sb$	$MgSrSi$	$LiGaGe$
$\epsilon_1^{xx}(0)$	5.25	3.82	5.90	$\epsilon_2^{xx}(max)$	17.20	13.77	21.31
$\epsilon_1^{yy}(0)$	5.25	3.00	5.90	$\epsilon_2^{yy}(max)$	17.20	09.31	21.31
$\epsilon_1^{zz}(0)$	5.21	3.80	6.10	$\epsilon_2^{zz}(max)$	30.16	15.36	19.75
$\epsilon_2^{xx}(threshold)$	1.77	1.75	1.66				
$\epsilon_2^{yy}(threshold)$	1.77	1.86	1.66				
$\epsilon_2^{zz}(threshold)$	2.03	1.78	1.42				

الجدول (7.III): دالة العزل الكهروستاتيكي للحالات  $Cu_2Sb, MgSrSi, LiGaGe$  للمركب  $.NaMgAs$

## المراجع

- [1] K. Schwarz, P. Blaha, G.K.H. Madsen, Electronic structure calculations of solids using the WIEN2k package for material sciences, *Comput. Phys. Commun.* 147 (2002) 71–76. doi:http://dx.doi.org/10.1016/S0010-4655(02)00206-0.
- [2] A.D. Becke, Density-functional thermochemistry . III . The role of exact exchange, 5648 (2001). doi:10.1063/1.464913.
- [3] Z. Wu, R.E. Cohen, More accurate generalized gradient approximation for solids, *Phys. Rev. B.* 73 (2006) 235116. <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.73.235116>.
- [4] D. Koller, F. Tran, P. Blaha, Merits and limits of the modified Becke-Johnson exchange potential, *Phys. Rev. B.* 83 (2011) 195134-1–10. doi:10.1103/PhysRevB.83.195134.
- [5] E. Engel, S.H. Vosko, Exact exchange-only potentials and the virial relation as microscopic criteria for generalized gradient approximations, *Phys. Rev. B.* 47 (1993) 13164–13174. doi:10.1103/PhysRevB.47.13164.
- [6] D. V. Suetin, I.R. Shein, A.L. Ivanovskii, Structural, elastic, electronic and magnetic properties of perovskite-like Co<sub>3</sub>WC, Rh<sub>3</sub>WC and Ir<sub>3</sub>WC from first principles calculations, *Solid State Sci.* 12 (2010) 814–817. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2010.02.013.
- [7] J.W. Bennett, K.F. Garrity, K.M. Rabe, D. Vanderbilt, Supplemental material for Orthorhombic ABC semiconductors as antiferroelectrics, *Phys. Rev. Lett.* 110 (2013).

- doi:10.1103/PhysRevLett.110.017603.
- [8] J.W. Bennett, K.F. Garrity, K.M. Rabe, D. Vanderbilt, Hexagonal ABC semiconductors as ferroelectrics, *Phys. Rev. Lett.* 109 (2012) 1–5. doi:10.1103/PhysRevLett.109.167602.
- [9] J.W. Bennett, K.F. Garrity, K.M. Rabe, D. Vanderbilt, Orthorhombic ABC semiconductors as antiferroelectrics, *Phys. Rev. Lett.* 110 (2013) 1–5. doi:10.1103/PhysRevLett.110.017603.
- [10] A. Delin, P. Ravindran, O. Eriksson, J.M. Wills, Full-potential optical calculations of lead chalcogenides, *Int. J. Quantum Chem.* 69 (1998) 349–358. doi:10.1002/(SICI)1097-461X(1998)69:3<349::AID-QUA13>3.0.CO;2-Y.
- [11] X.H. Zhu, T. Zhang, Y. Cheng, X.R. Chen, L.C. Cai, Structural and elastic properties of orthorhombic  $\text{CaGeO}_3$  under pressure from first principles, *Phys. B Condens. Matter.* 411 (2013) 81–87. doi:10.1016/j.physb.2012.11.025.
- [12] Q. Wei, Q. Zhang, M. Zhang, Crystal structures and mechanical properties of  $\text{Ca}_2\text{C}$  at high pressure, *Materials (Basel)*. 9 (2016). doi:10.3390/MA9070570.
- [13] G.S. Priyanga, A.T.A. Meenaatci, R.R. Palanichamy, K. Iyakutti, First principles study of structural, electronic and mechanical properties of transition metal hydrides (TMH, TM=Mo, Tc, Ru), *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)* 23 (2013) 2700–2707. doi:10.1016/S1003-6326(13)62787-9.
- [14] R. Hill, The Elastic Behaviour of a Crystalline Aggregate, *Proc. Phys. Soc. Sect. A.* 65 (1952) 349. <http://stacks.iop.org/0370-1298/65/i=5/a=307>.
- [15] W. Voigt, *Lehrbuch der kristallphysik (mit ausschluss der kristalloptik)*, B.G. Teubner, Leipzig; Berlin, 1928.



- 
- [16] A. Reuss, Berechnung der Fließgrenze von Mischkristallen auf Grund der Plastizitätsbedingung für Einkristalle ., ZAMM - J. Appl. Math. Mech. / Zeitschrift Für Angew. Math. Und Mech. 9 (1929) 49–58. doi:10.1002/zamm.19290090104.
- [17] T. Seddik, R. Khenata, A. Bouhemadou, D. Rached, D. Varshney, S. Bin-Omran, Structural, electronic and elastic properties of the new ternary alkali metal chalcogenides KLiX (X = S, Se and Te), Comput. Mater. Sci. 61 (2012) 206–212. doi:https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2012.04.020.
- [18] S.F. Pugh, Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals, Philos. Mag. Ser. 7. 45 (1954) 823–843. doi:10.1080/14786440808520496.
- [19] P. Mavropoulos, N. Papanikolaou, The Korringa-Kohn-Rostoker ( KKR ) Green Function Method I . Electronic Structure of Periodic Systems, 31 (2006).
- [20] W.C. Hinds, Optical Properties, Aerosol Technol. Prop. Behav. Meas. Airborne Part. (1982) 315–346. doi:10.1016/0165-1633(89)90057-9.

الخاتمة

العامية



### الخاتمة العامة

إن هذا العمل جاء قصد فهم معمق ودقيق للحالات الفيزيائية الثلاث  $MgSrSi$ ،  $LiGaGe$ ،  $Cu_2Sb$  للمركب الثلاثي  $NaMgAs$  و قصد هذا الغرض استعملنا طريقة نظرية الأمواج المستوية المتزايدة خطيا  $FP-LAPW$  و التي تندرج تحت إطار نظرية دالية الكثافة  $DFT$  و التي يعمل بها برنامج  $Wien2k$  الذي استعملناه و أهم النتائج التي استخلصها من دراستنا لمختلف الخصائص الفيزيائية هي كالآتي:

#### ❖ الخصائص البنيوية

- إن النتائج المتحصل عليها سواء ثابته الشبكة البلورية وكذا مواضع الذرات جد متقاربة مع الأعمال الأخرى سواء كانت نظرية أو تجريبية.
- الحالة الأكثر استقرارا تم إيجادها وهي  $Cu_2Sb$ .
- هناك تكهن موجود على انتقال حالة بواسطة ضغط هيدروستاتيكي من الحالة  $Cu_2Sb$  إلى الحالة  $MgSrSi$  ثم من انتقال من الحالة الأخيرة إلى الحالة  $LiGaGe$ .

#### ❖ الخصائص المرورية

- جل الحالات البلورية للمركب  $NaMgAs$  مستقرة ميكانيكيا.
- كلا بنيتين  $LiGaGe$  و  $CuSb$  يظهران الصفة اللينة لهذه المادة بينما البنية  $MgSrSi$  تظهر صفة الهشاشة في هذه الحالة الأخيرة.
- الروابط تكون طبيعتها الأيونية هي الغالبة في جل الحالات الثلاث.
- دراستنا للتباين بواسطة ثلاثي الأبعاد بين تباين الخواص الميكانيكية لهذا المركب.

#### ❖ الخواص الإلكترونية

- مركبنا عبارة على نصف ناقل ذو فجوة مباشرة ( $\Gamma - \Gamma$ ) في حالاته البلورية الثلاث.
- تم التطرق لمساهمة كل حالة إلكترونية لكل ذرة.
- التوزيع الشحني يؤكد الخاصية الأيونية للمركب في الحالات البلورية الثلاث.

#### ❖ الخواص الضوئية

- كل من الجزء الحقيقي والتخيلي لدالة العزل تمت مناقشتهما وتم استخلاص أن المركب يستطيع أن يكون بديل فعال في مجال التكنولوجيا التي تعتمد على المركبات الكهروضوئية.