



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي

كلية العلوم الدقيقة

قسم : الفيزياء



رقم الترتيب:

رقم التسلسل:

مذكرة تخرج مقدمة لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

تخصص: فيزياء تطبيقية إشعاع وطاقة

من إعداد: سهيلة حاج عمار

الموضوع

دراسة الخصائص البلورية والبصرية للمركب γ -LiAlH₄

نوقشت يوم: الأحد 2018/06/10

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

رئيسا

أستاذ مساعد - أ -

لتيم فتحي

مناقشنا

أستاذة مساعدة - أ -

مختاري ماجدة

مؤطرا

أستاذ مساعد - أ -

فاروق لعجايلبية

الموسم الجامعي 2018/2017

شكر وعرفان

الحمد لله رب العالمين والصلوة والسلام على أشرف المرسلين رحمة للعالمين

وعلى آله وصحبه أجمعين معلم البتيرة وهادى بها إلى الطريق المستقيم

أول شكرنا لله سبحانه وتعالى على ما أصبغ علينا من نعم وعلى تيسره للسبل الحمد لله وأشكره الذي بفضلته ورحمته وتوفيقه تم انجاز

هذا العمل المتواضع الذي يعد من الفيض فورة راجين من المولى عز وجل التوفيق والسداد والنجاح لمن يطلب العلم لتيسره

أمنة.

أما بعد..

وقد تشرفت هذه المنكرة بإشراف الأستاذ الفاضل "فاروق لعجايلية" الذي سعدنا بتوجيهاته القيمة وله الفضل الكبير في

انجاز هذه المنكرة والحمد للمقدّم للإتمام وإخراج هذا العمل فتكر خاص له للإسعة ملء الصفحات ونسأل الله عز وجل أن

يوفقه ويسدد خطاه.

ووفاء وعرفانا بالفضل نقدم بالشكر الجزيل لكل أساتذتنا الكرام الذين منحونا الكثير من معارفهم وحلوهم ووقفهم السمين

"أساتذة قسم الفيزياء"

كما نقدم بجزيل الشكر للأعضاء لجنة المناقشة

كما لا يفوتني أن أشكر من ساعدني من قريب أو من بعيد

وأخص بالذكر زميلاتي اللاتي يتبعنني لانجاز هذا العمل

..... سهلة

الفهرس

I	قائمة الأشكال
II	قائمة الجداول
III	قائمة الرموز
V	قائمة الاختصارات
9	المقدمة العامة
11	مراجع المقدمة العامة
		الفصل الأول: البنية البلورية
13	المقدمة
13	1.I. البنية البلورية
13	2.I. الشبكة البلورية
14	3.I. شبكة برافي
14	4.I. خلية أولية أساسية وخلية أولية غير أساسية
15	5.I. خلية فيكنرزايتس
16	6.I. الشبكة المعكوسة
17	7.I. مناطق بريليون
18	مراجع الفصل الأول
		الفصل الثاني: البنية الطاقوية
20	مقدمة
20	1.II. نظرية العصابات
20	2.II. عازل ، أشباه نواقل ، نواقل
21	3.II. نظرية بلوخ
22	4.II. معادلة شرودينغر
23	5.II. دراسة الخصائص البصرية
23	1.5.II. تذكير ببعض المفاهيم الأساسية

26 مراجع الفصل الثاني

الفصل الثالث: طريقة الأمواج الطائرة الخطية المتزايدة

28 مقدمة

28 1.III مبدأ طريقة LAPW

30 2.III تأثير الطاقة الخطية

30 3.III بناء وظائف الأساسية

30 1.3.III وظائف شعاعية

31 2.3.III المعاملات A_{lm} و B_{lm}

31 4.III تمثيل كثافة الشحنة و الإمكانيات

32 1.4.III بناء النجوم

34 2.4.III بناء التوافقيات للشبكة

36 3.4.III تحديد الاحتمالات

36 1.3.4.III إمكانيات كولومبي

37 2.3.4.III إمكانية التبادل والارتباط

39 5.III معادلات التباين هم

39 6.III بنية كود برنامج wien2k

41 1.6.III تهيئة الحساب

41 2.6.III دورة متناسقة scf

42 3.6.III حساب الخصائص

43 مراجع الفصل الثالث

الفصل الرابع: النتائج والمناقشة

45 1.IV تفاصيل الحساب

45 تعريف المركب الثلاثي γ -LiAlH ₄ من خلال بحث العلماء.....
46 التقارب NK_{pt} و RK_{max}
47 الخصائص الهيكلية للمركب LiAlH ₄
51 الخصائص البصرية.....
51 الخصائص البصرية للمركب γ -LiAlH ₄
51 الجزء الحقيقي من دالة العزل الكهربائي.....
52 الجزء التخيلي من دالة العزل الكهربائي.....
52 معامل الامتصاص.....
53 مؤشر الانكسار.....
53 الانعكاسية.....
54 الاستنتاج.....
55 مراجع الفصل الرابع.....
59 الخاتمة العامة.....
 الملخص.....

قائمة الأشكال

الصفحة	العنوان	الشكل
15	خلية أولية أساسية داخل الخلية الأولية الغير أساسية	الشكل (1.I)
15	خلية فيكنرزايتمس للبلورة المكعبة ل fcc و bcc	الشكل (2.I)
17	منطقة بريلوين الأولى	الشكل (3. I)
33	بناء النجوم	الشكل (1. III)
35	بناء توافقيات الشبكة	الشكل (2.III)
37	معادلة السمك بالطريقة شبه الحمل	الشكل (3. III)
38	إمكانية التبادل والارتباط	الشكل (4. III)
40	برنامج حساب متناسق من رمز وين 2k	الشكل (5. III)
46	هيكل بلوري للمركب $LiAlH_4$	الشكل (1. IV)
47	تباين الطاقة الكلية كدالة لحجم المركب $LiAlH_4$ بواسطة γ بواسطة تقريب GGA	الشكل (2. IV)
48	تباين الطاقة الكلية كدالة لحجم المركبات $LiAlH_4$ بواسطة تقريب GGA	الشكل (3. IV)
49	اختلاف الطاقة الكلية كدالة لحجم المركبات $LiAlH_4$ بواسطة تقريب GGA	الشكل (4. IV)
51	اختلاف الجزء الحقيقي والتخيلي من الدالة العزل الكهربائي للمركب التالي $LiAlH_4$ بالتقريب GGA	الشكل (5. IV)
52	تباين الامتصاص $\alpha(w)$ لدالة طاقة الفوتون الناتجة من المركب $LiAlH_4$ وفقاً للاتجاهات (xx), (yy) و (zz)	الشكل (6.IV)
53	تباين معامل الانكسار $n(w)$ بدالة طاقة الفوتون الناتجة لمركب $LiAlH_4$ وفقاً للاتجاهات (xx), (yy) و (zz)	الشكل (7.IV)
54	تباين الانعكاسية $R(w)$ لدالة طاقة الفوتون المنبعثة من المركب $LiAlH_4$ وفقاً للاتجاهات (xx), (yy)	الشكل (8.IV)

قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	الجدول
47	أشعة Muffin-Tin للمركب γ -LiAlH ₄	الجدول (1.IV)
50	حجم V_0 ووحدة الضغط B (Gpa) ومشتقاته B' ومجموع الطاقة (E_0) بواسطة تقريب GGA لمرحلة γ -LiAlH ₄	الجدول (2. IV)
50	الأبعاد المحسنة	الجدول (3.IV)

قائمة الرموز

الحروف اللاتينية:

شبكة معكوسة :	G
متجه شبكة برافي :	R
حجم شبكة بدائية في الشبكة المباشرة :	v
حجم شبكة بدائية في الشبكة المعكوسة :	v*
الكمون الدوري :	v(x)
دالة الهاملتون الدقيق لـ N جسم :	H
الدالة الموجية بدلالة الإحداثيات لجميع الأيونات والالكترونات :	Ψ
الطاقة المنتظمة :	E
الطاقة الحركية للالكترونات :	T_e
الطاقة الحركية للأنوية :	T_n
تفاعل بين جزيئات إلكترون-إلكترون :	V_{ee}
تفاعل بين جزيئات إلكترون-نواة :	V_{en}
تفاعل بين جزيئات نواة-نواة :	V_{nn}
معامل الانكسار :	N
مؤشر التخفيف :	K
طاقة إلكترون من $i^{ème}$ حالة :	E_i
الجزء الرئيسي من تكامل كوشي :	P
معامل الطاقة :	E₁
معاملات الموجة :	B_{1m} A_{1m}
عدد عمليات مجموعة الفضاء :	N_{OP}
عدد الموجات المستوية المستقلة في النجمة والتي يمكن أن تكون أصغر من N _{OP} :	m_s
عامل الطور الذي يضمن أن كل نجم في التماثل الكلي للشبكة :	Φ_m
بنيت عوامل المرحلة باستخدام عمليات مجموعة الفضاء :	Φ_s

مركز الذرة α :	$R\alpha$
قطع وظائف الموجة التي تحد من عدد ناقلات الشبكة التبادلية :	$R_{MT}^* K_{max}$
قطع في الفضاء المتبادل الذي يحد من عدد موجات الطائرة المستخدمة في تطوير كثافة الشحنة :	G_{max}
يحد من عدد التوافقيات الشبكة المستخدمة لتطوير كثافة الشحنة والإمكانات في مجالات MT :	I_{max}
نصف قطر المجال MT :	R_{MT}
عدد النقاط الخاصة في منطقة بريلوين :	NK_{pt}

الحروف اليونانية :

ثابت العزل الكهربائي :	$\tilde{\epsilon}$
الجزء التخيلي :	ϵ_2
الجزء الحقيقي :	ϵ_1
كميّتان يرتبطان باستقطاب الوسيط :	$\tilde{\epsilon}$ و \tilde{n}
زوايا أولر :	β, α, γ
حجم الخلية الابتدائية :	Ω
معامل الامتصاص :	$\alpha(\omega)$
مؤشر الانكسار :	$n(\omega)$
الانعكاسية :	$R(\omega)$
كرونيكر :	δ_{ij}

قائمة الاختصارات

الأمواف المستوية المتزايدة	APW
الأمواف الطائرة المستوية المتزايدة	LAPW
مافن- قاصدير	Muffin-tin
تقريب الكثافة المحلية	LDA
تقريب الانحدار المعمم	GGA
كود البرنامج	wind2k
نظرية الكثافة الوظيفية	DFT
الدورة الذاتية المتماسكة	scf
خلية فيكنرز ايتس للبلورة المكعبة الممركزة السطوح	fcc
خلية فيكنرز ايتس للشبكة المكعبة الممركزة الحجم	bcc
مبادرة النمذجة والمحاكاة للمواد	Ab-initio
نسبة وزنيه	wt%
برنامج تخزين الهيدروجين	ab- initio
مشروع ياباني	MITI , WE-NET
معيني متعامد المحاور	Pnma

المقدمة العامة

المقدمة العامة:

إن الزيادة الكبيرة في تركيز غاز ثاني أكسيد الكربون في الغلاف الجوي الناتج عن استخدام الوقود السائل والغاز (كمشتقات البترول والغاز الطبيعي) المستعمل في النقل، المصانع والعمارة منذ بداية القرن العشرين أدت إلى الزيادة في درجة حرارة الكوكب مؤثرا بذلك على السير الطبيعي للمناخ. ونظرا لتدفق الهائل للغاز التقليدي القاتل من غاز ثاني أكسيد الكربون في الجو، و بمرور الوقت ومع التقدم التكنولوجي والبحث العلمي، توصل العلماء إلى مصدر آخر للطاقة يكون فعال ومحافظ للطبيعة، وهو الهيدروجين الذي يبدو أنه الوقود المثالي والحامل للطاقة والهام للمستقبل، ومن بين خصائصه:

- 1 - هو عنصر كيميائي بسيط ، خفيف، مستقر، يمكن أن يتفاعل مع المحيط .
 - 2 - من السهل حمله.
 - 3 - يمكن إنتاجه بكميات غير محدودة وبمجرد إنتاجه، يجب تخزينه للتوزيع اللاحق، أين يمكن تخزينه بثلاث طرق مختلفة: الغازية والسائلة والصلبة. كما تختلف طرق التخزين الثلاثة من حيث كثافتها وكثافتها الجاذبية، ومراعاة تكاليف السلامة الخاصة بها.
- لقد ركزت البحوث على إمكانيات التخزين الصلب حيث يمكن تخزين الهيدروجين في شكل هيدريدات معدنية، ونستعمل خزانا مملوءا ببعض المعادن أو المركبات بين المعادن التي يمكنها تخزين ذرات الهيدروجين في شبكتها المعدنية وإنشاء روابط كيميائية.
- إن الاستفادة من استخدام هيدريد معدني لتخزين الهيدروجين هو لتقليل المخاطر المرتبطة بتخزين كميات كبيرة من الهيدروجين. هذه الطريقة لها مزايا أخرى تجعلها تتشكل في درجة حرارة الغرفة المنخفضة، وأن الهيدروجين الذي تم الحصول عليه نقي للغاية ولا يتلف الخصائص الماصة للمادة. بالإضافة إلى وجود هيدريدات فلزية، و هيدريدات معدنة لتخزين الهيدروجين على شكل بوروهيدريد و أناتات [3.2.1].
- في البحث عن المواد المناسبة لتخزين الهيدروجين والقابل للعكس. كانت هناك مركبات الهيدريد القائمة على المعادن القلوية وعناصر العائلة الثالثة ذات أهمية كبيرة في أعمال بوغدانو فيتشوشوكيردي في عام 1997 [4] ، بسبب سعة تخزين الهيدروجين العالية.
- لكن في مركبات الهيدريد، لا تزال هناك بعض المشاكل في انعكاس تفاعلات الهدرجة وكذلك في درجة حرارة التحلل العالية ومعدل التفاعل المنخفض [5].
- في إجراء البحث عن هذه المواد الجديدة، يمكن للباحث إما إتباع البروتوكولات التجريبية، أو استخدام دراسة نظرية تسمى " النمذجة والمحاكاة للمواد".
- تقنيات النمذجة والمحاكاة يمكن أن تكون تجريبية أو نظرية كمبادرة: Ab-initio المعروفة بأنها دقيقة للغاية ومستقلة عن المصادر التجريبية وهيدريدات AMH_4 ، حيث A هو معدن قلوي (A = Na , Li...etc) و M يمكن أن يكون بهيكل بلورية مختلفة [6]، وتضع دراسة البنية الإلكترونية والبصرية موضع التنفيذ باستخدام النظرية الوظيفية للكثافة (DFT) نهج النظرية عرض النطاق الترددي المستخدم من قبل طريقة الموجة الطائرة المعززة الخطية بإجمالي الجهد (FP-LAPW) [7] .
- يعتمد التقدم على تطوير تقنيات دقيقة بدقة كافية. وبالتالي فإن تطور النظرية الوظيفية للكثافة (DFT) وتقريب الإنحدار المعمم (GGA). قد لعب دورا هاما في فيزياء المادة المكثفة، ومن بين الطرق المختلفة

للحساب، هناك إحداهما : المدارات الخطية في المكعب Muffin –Tin [8] وزيادة موجة الطائفة [9] (APW).

في عملنا قمنا بدراسة الخصائص التركيبية والبصرية للمركب $\gamma\text{-LiAlH}_4$ في مراحل الإستقرار. تحتوي هذه الأطروحة على 4 فصول مع مقدمة وخاتمة عامة .

الفصل الأول يقدم معلومات أساسية عن البنية البلورية.

الفصل الثاني مكرس للأفكار الأساسية حول البنية النشطة وبعض المعلومات عن الخصائص البصرية.

في الفصل الثالث تم استكشاف الطرق المختلفة لحساب الخواص الفيزيائية للمواد بتوضيح مبدأ طريقة

الموجة الخطية المحسنة الخطية (LAPW) بواسطة كود Wien2K.

وفي الفصل الرابع تم تفسير النتائج التي تم الحصول عليها وشرحها .

مراجع المقدمة العامة :

- [1] : Berry gene. D,Salvador.M, Aceves – onboard storage alternative for hydrogen vehicles energy fuels 1998, 12(1): 49-55, and Andrer, C.M, walmsley.J, Blanchard.D,Brinks. H.w,holmestad. R,Hamback. B.C,Electron microscopy studies of lithium aluminium hydrides.J.Alloyscompd 2005,395; 307-12.
- [2]:Source Forschungszentrum Karlsruhe Mai 2003 Allemagne ;un article est paru dans la revue nanotechnologie 14,2003 pp778-785.
- [3]: L.Schlapbach, A.Zuttel,Nature 414(2001) 353-358.
- [4] :B.Bogdanovic, M.Schwickardi, j. Alloys Compd. 253.(1997)1.
- [5]: T.Ichikawa, S.Isobe,N.Hanada, H.Fujii. J.AlloysCompd 365(2004).
- [6] :M.E.Arroyo,Y.dedompablo, G.Ceder,J.All oyscCompd 364(2004)6.
- [7]: G.K.H.Madsen,D.Kvasnika,J.Laitz,Wein 2K An augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties Karlheinz Schwarz, techn Universitot. Wien.Austria,2001 ,3-9501031-1-2.
- [8] :O.k.Anderson, Phys. Rev.B12, 3060 (1975).
- [9]:C.Slater,phys.Rev.51.864 (1973).

الفصل الأول

البنية البلورية

مقدمة :

هدف هذا الفصل هو إعطاء معلومات أساسية عن البلورات التي يجب أن تسمح بفهم هيكله و عواقبه على سلوك الالكترونات في شبكة الكريستال.

في جميع الحالات (الغازية، الصلبة، السائلة) و يتم توزيع الالكترونات حول كل الذرات وذلك بترتيب الجيران دوريا في جميع أنحاء شبكة الكريستال ولكن في حالة الغاز تختل الدورة ترتيبيا ببعض المواد ويمثلها الغاز [1].

لأهمية واحد يأخذ الدورة الأولى التي هي دورة تبلور و يتم فيها ترتيب الذرات في العقد من شبكة الدورية والنتيجة هي من النوى والالكترونات ترتبط معا من قبل القوى الكولومبية [2]. حيث يعرض بعض من الخصائص الهندسية الأكثر أهمية من الشبكات الدورية في الفضاء ثلاثي الأبعاد.

1.I. البنية البلورية :

هناك نوعان للحالة الصلبة : الحالة التي يكون فيها ترتيب الذرات عشوائيا والحالة التي يتم فيه ترتيب الذرات بانتظام في عقد الشبكة. الحالة الثانية التي تهتمنا بشكل خاص هنا هي الحالة التي تكون فيها الذرات مرتبة في عقد الشبكة بشكل دوري. والنتيجة هي مجموعة من النوى والالكترونات المرتبطة معا من قبل القوى الكولومبية [2].

2.I. الشبكة البلورية:

تعرف من خلال ترتيب دوري للذرات وعدد معين من التناظر، الانعكاس، التناوب والتوازي . يمكن وصف الهيكل الصلب المثالي من قبل مجموعة من النقاط تسمى "المواقع" أو "العقد" في الفضاء ثلاثي الأبعاد.

تعرف الشبكة بثلاث أشعة أساسية تسمى الأشعة القاعدية: $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$.

نعرف موقع كل خلية للبلورة ب :

$$\vec{T} = \mu\vec{a}_1 + v\vec{a}_2 + w\vec{a}_3 \quad (1. I)$$

حيث: w, v, μ هي أعداد صحيحة .

أما حجم الخلية الأولية الأساسية فهو من الشكل:

$$v = |\vec{a}_1 (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3)| \quad (2. I)$$

3.I. شبكة برافي :

هي الشبكة التي جميع مواقعها من نفس الوسط [3]. يكون فيها الترتيب الدوري متكررا للوحدات الأولية في البلورة. كما أنها لا تمثل سوى هندسة الهيكل الدوري دون النظر في طبيعة الوحدات من (ذرة واحدة ، مجموعة من الذرات أو مجموعة جزيئات). شبكة برافي تمكن من التمييز بين مختلف الترتيبات الممكنة من الذرات لتشكيل البلور (الكريستال). لذلك نحن نقدم فكرة عن الشبكة البلورية وفقا لمعايير هذه الشبكة هناك سبعة أنظمة بلورية وأربعة عشر (14) نوع من شبكة برافي [4]. على سبيل المثال :

- 1- ثلاثية الميل أو تريكلينيك حامل [p] .
- 2- أحادية الميل أو مونوكلينيك حامل [p] و [c] .
- 3- المعينية المستقيمة أو أورثورمبيك حامل [F],[I],[c],[p] .
- 4- الرباعية أو تيتراغونال حامل [p] و [I] .
- 5- مكعب حامل [F] و [I],[p] .

أين:

[p]: شبكة برافي بسيطة.

[c]: شبكة برافي ممرضة القاعدة .

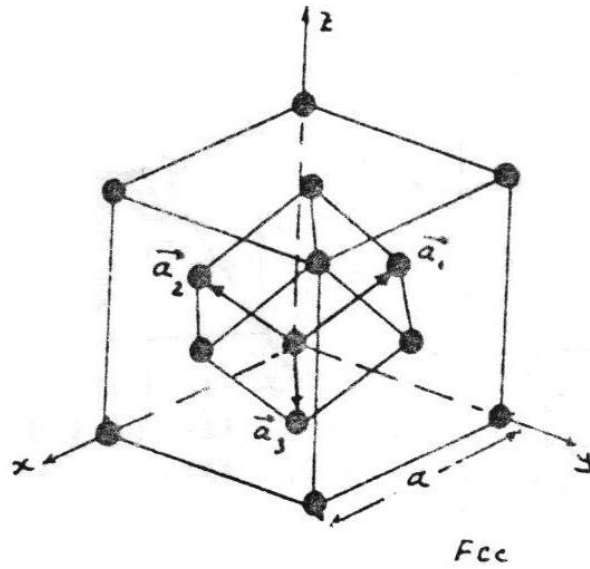
[I]: شبكة برافي ممرضة الحجم .

[F]: شبكة برافي ممرضة السطح .

4.I. الخلية الأولية الأساسية والخلية الأولية الغير الأساسية :

إن أشعة الانتقال الأساسية $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$ تتحدد من الشبكة البلورية متوازية السطوح والتي أبعادها a, b, c وزواياها الأساسية α, β, γ حيث في الحالات العامة تكون الزوايا قائمة كما أنها تختار وفق شرط التناظر الانسحابي والذي يماثل تناظر كل الشبكة لذلك نشير لأحرف الخلية الأولية بالرموز المحورية ونؤكد أن حجم أي خلية أولية غير أساسية أكبر دائما من حجم الخلية الأولية الأساسية التابعة لنفس الشبكة .

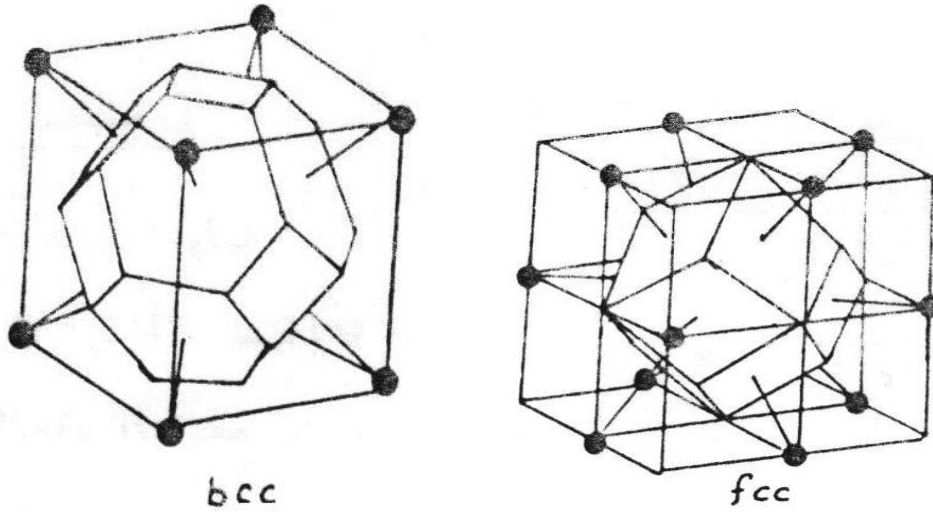
الشكل (1.I) يمثل خلية أولية أساسية وخلية أولية غير أساسية بدلالة الأشعة $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$ التي تحدد أحرف مكعب.



الشكل (1.I): خلية أولية أساسية داخل الخلية الأولية الغير أساسية .

5.I. خلية فيكنرز ايتس:

هي خلية أولية بأقل حجم ممكن وأساسية ولها تناظر مشابه لتناظر الشبكة ككل تدعى خلية فيكنرز ايتس وكمثال نأخذ خلية فيكنرز ايتس للبلورة المكعبة الممركزة السطوح fcc وهي التي خليتها الأولية الغير أساسية عبارة عن مكعب يحوي على عقدة وسط وأوجهه الستة تكون بهيئة اثني عشر معيني أي له اثنا عشر سطحاً متشابهها بهيئة معين. أما خلية فيكنرز ايتس للشبكة المكعبة الممركزة الحجم bcc و تبدو بهيئة ثماني وجوه عبارة عن سداسيات منتظمة وستة وجوه مربعة الشكل كما هو موضح في الشكل (2.I).



الشكل (2.I): خلية فيكنرز ايتس للبلورة المكعبة ل fcc و bcc.

6.I. الشبكة المعكوسة:

إن فكرة الشبكة المعكوسة مبنية على خاصية تناظرها الانسحابي وهو الأساس العام الذي تتمتع به كل الشبكات البلورية وهو ما يعبر عنه بالدورية في الفضاء (أساس فكرة الشبكة المعكوسة تعتمد نظريات الانعراج في البلورات ونظرية التوصيل الكهربائي والتوزيع الإلكتروني في البلورات). معرفة بأشعة الانسحاب التالية :

$$\begin{aligned}\vec{b}_1 &= 2\pi (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3) / \vec{a}_1 (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3) = 2\pi / \vec{a}_1 \\ \vec{b}_2 &= 2\pi (\vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1) / \vec{a}_2 (\vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1) = 2\pi / \vec{a}_2 \\ \vec{b}_3 &= 2\pi (\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2) / \vec{a}_3 (\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2) = 2\pi / \vec{a}_3\end{aligned}\quad (3. I)$$

يصبح الحجم يساوي:

$$|\vec{v}| = |\vec{a}_1 (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3)| = |\vec{a}_3 (\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2)| = |\vec{a}_2 (\vec{a}_3 \wedge \vec{a}_1)|.$$

التعريف بشبكة برافي معينة لمجموعة من الناقلات \vec{R} بمايلي :

$$\vec{R} = n_1 \vec{a}_1 + n_2 \vec{a}_2 + n_3 \vec{a}_3 \quad (4. I)$$

حيث : n_1, n_2, n_3 هي أعداد صحيحة

والنواقل $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ هي ثلاثة ناقلات لا تنتمي إلى نفس الخط.

تلعب الشبكة المعكوسة دورا أساسيا في معظم الدراسات التحليلية الدورية وهي شبكة برافي والموجة الخطية مثل $(i \vec{K} \vec{r})$ لأي موجة K لا توجد فيها موجة من شبكة برافي ولكن بالنسبة لبعض خيارات الموجات الخطية سيكون لها جميع الموجات الخطية (K) تعطي موجة مستوية من التواتر يسمى شبكة معينة من شبكة برافي معكوسة [5]. G هو الشبكة المعكوسة بنفس متجه R من شبكة برافي وبفس الترتيب :

$$\vec{a}_i \vec{b}_j = 2\pi \delta_{ij} \quad (5. I)$$

حيث : δ_{ij} هو رمز كرونكر .

أين يحدد شعاع الشبكة المعكوسة ب:

$$\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 \quad (6. I)$$

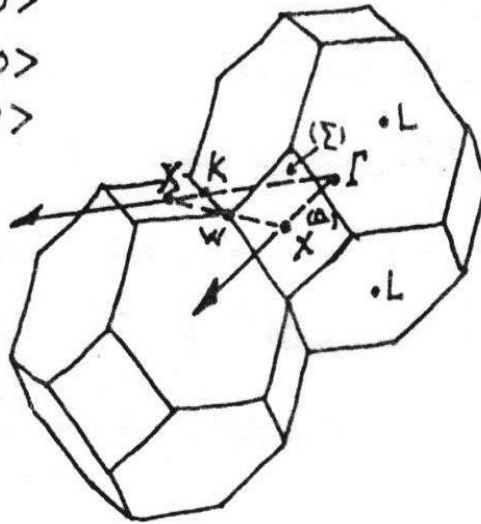
حيث : (h ,k ,l) هو مؤشر ميلر والمتجه \vec{G} في نفس الترتيب كما \vec{R} متجه الشبكة المعكوسة و

هو حجم شبكة بدائية في الشبكة المباشرة ثم الشبكة البدائية من المعكوسة إلى وحدة التخزين $[v^* = (2\pi)^3/v]$.

7.I مناطق بريليون:

إن فضاء الشبكة المعكوسة هو متوازي سطوح يمثل الخلية الأساسية للشبكة المعكوسة [6]. وهي خلية فيكنرز ايتس في أغلب الأحيان ، حيث تصمم بوصل أي عقدة من عقد الشبكة المعكوسة مع كل العقد المجاورة لها بمستقيمت ومن ثم نقيم على هذه المستقيمت ومن منصفاتها مستويات ، أن أصغر متعدد سطوح متكون من هذه المستويات يمثل منطقة بريليون الأولى والمستويات المذكورة لا نهائية لذلك فإنها تشكل فيما بينها مناطق أخرى تسمى مناطق بريليون الثانية والثالثة والرابعة الخ بحيث كل المناطق لها نفس الحجم ذلك أن الحالات على حدود هذه المناطق تلعب الدور المهم في دراسة الخصائص البصرية لنقاط التناظر، ففي الفضاء نعين منطقة بريليون الأولى من خلال مركز التناظر للمبدأ " Γ " أما محاور التناظر هم Δ , Σ ونقاط التقاطع ذات التناظر العالي و كل من هذه المحاور لحدود منطقة بريليون من أجل بناء العصابة الطاقوية [8] كما في الشكل (3. I) .

$$\begin{aligned} \Delta &\equiv \langle 100 \rangle \\ \Sigma &\equiv \langle 110 \rangle \\ \Gamma L &\equiv \langle 111 \rangle \end{aligned}$$



الشكل (3. I): منطقة بريليون الأولى .

مراجع الفصل الأول:

- [1] M. Brousseau, Physique du solide : propriétés électroniques. Masson Paris (1992).
- [2] HanryMathien, Physique des semi-conducteurs et des composantes électroniques DUNOD, Paris (2004).
- [3] Hung T.Deip, Physique de la matière condensée DUNOD, Paris (2003).
- [4] Charles Kittel, Physique de l'état solide DUNOD, Paris (2007).
- [5] I. lakhtine, Métallographie et traitement thermiques des métaux. Edition MIR, Moscou (1986).
- [6] M. Brousseau, Physique de Solide, Masson.
- [7] NeilW.Ashcroft et N. David Mermin (traduction par Franck Biet et Hamid Kachkachi) Physique des solides, EDP Sciences (2002).
- [8] Tuong Nguyen Quang, effet de spin dans les nanostructures semi-conductrices : modélisation et expériences de magnéto transport (2006).

الفصل الثاني

البنية الطاقوية

مقدمة:

في الذرة المعزولة يتم تحديد مستويات الطاقة من الإلكترونات المرتبطة بالنواة بشكل كامل وتحكمها مبادئ باولي ، يؤدي تداخل تفاعل المدارات الإلكترونية المجاورة إلى زيادة في مستويات الطاقة ، والتي تشكل بعد ذلك مجموعة من الطاقات تتشكل في مستويات طاقوية منفصلة.

إن الأصل الطبيعي للفرق بين العازل ، الناقل وأشباه نواقل هو استخدام نظرية العصابات مما يجعل من الممكن تفسير السلوك الفيزيائي لبعض المواد.

1.II. نظرية العصابات:

في الحالة العامة لم تعد الذرات معزولة في المادة الصلبة ، ولكنها مقيدة بطرق أخرى: تساهمية ، أيونية أو معدنية. تعطي ثلاثة أسماء للإلكترونات حسب أولويتها في المادة ، من إلكترونات القلب ، إلكترونات التكافؤ والإلكترونات الموصلة [1]. تشكل مستويات طاقة الإلكترونات لطبقات التكافؤ وتدعى طاقات التكافؤ.

وتسمى العصابات التي تتوافق مع الحالات المثارة للإلكترونات من الطبقات الخارجية بطاقات التوصيل ، تمتلئ هذه العصابات بالإلكترونات المتاحة في المواد وتبدأ بأقل طاقة ثم تستكمل العصابات العليا بالإلكترونات المتبقية. هذا يعطي هيئة الإلكترون الأقل طاقة.

نتحدث عن سطح تساوي الطاقة في الفضاء الذي يفصل بين الحالات المشغولة بالإلكترونات عن الحالات الغير مشغولة بدرجة الصفر المطلق 0k. من هذه الحالة يمكننا تحديد مستوى فيرمي وهو المستوى الأكثر تعقيدا حيث يأخذ سطح فيرمي الشكل الكروي في نموذج الإلكترونات الحرة.

لنتم تقديم بنية الطاقة كمجموعة من المستويات المنفصلة. والسؤال الذي نسأله لأنفسنا هو ماذا يحدث لهذه المستويات عندما تكون الذرة في بلورة.

2.II. العوازل ، أشباه النواقل ، النواقل:

من بنية عصابات الطاقة ، هناك ثلاثة نماذج من المواد الصلبة: عازل ، أشباه نواقل ونواقل. من أجل العوازل وأشباه النواقل فإن جميع الإلكترونات توجد في عصابة التكافؤ عند درجة حرارة مساوية 0k. عندما ترتفع درجة الحرارة فإن الطاقة الواردة للإلكترونات ليست كافية لنقلها من عصابة التكافؤ نحو عصابة التوصيل ، الرفع من درجة الحرارة يكشف عن الضعف في الناقلية. فيؤثر في بعض الإلكترونات في القفز من الطبقة الكاملة (التكافؤ) إلى الطبقة الفارغة (التوصيل) عبر الطبقة الممنوعة.

عرض الطبقة الممنوعة التي تفصل طبقة التكافؤ عن طبقة التوصيل هو عامل مهم في تصنيف المواد، عند العازل ، تكون الفجوة أكبر أو تساوي 6eV. في حين أنه بالنسبة لأشباه النواقل الفجوة تكون ضيقة قليلا مقارنة بالعوازل، ولكن في حالة النواقل فإنها تكون تقريبا معدومة [2].

بالنسبة للناقل المستوى الطاقوي الأعلى الذي يمكن أخذ الإلكترون منه (مستوى فيرمي) يقع داخل الطبقة المسموح بها (من التكافؤ إلى التوصيل) وبالعكس ، عند البلورة العازلة فان مستوى فيرمي يقع في الفجوة الممنوعة.

لدراسة الخواص الفيزيائية للمادة الصلبة يتطلب حلول معادلة شرودينغر، الذي يؤدي إلى تحديد حالات طاقة كل إلكترون في البلورة ، وهذا يمثل المشكل الأساسي لنظرية العصابات .

3.II. نظرية بلوخ :

نظرية دارنولد سومرفلد في 1928 [3]. تمثل الحالة الديناميكية للإلكترون وفق دالة الموجة ، لا يمكن رصد الإلكترون في المسار حول النواة ولكن يمكن التنبؤ باحتمالية وجوده .

في نفس السنة ولتعميم مما سبق نجد نظرية فيليكس بلوخ أو نظرية العصابات تعتمد على الطابع الدوري لتوزيع الأيونات في المعدن [4]. النتيجة من نظرية بلوخ هو إبراز الطاقات الممنوعة بواسطة تطبيق الكمون البلوري المحبط (وبالتالي ضعيف بشكل مزعج) على الإلكترونات الحرة ليعطينا نموذج الإلكترونات الحرة تقريبا.

لوصف حركة الإلكترونات التي من المفترض أن تكون حرة في الكمون الدوري، نحتاج إلى دالة موجية بسيطة هي حركة بلوخ [4]. حالات خاصة لحلول معادلة شرودينغر.

$$\left[\frac{p^2}{2m} + v(x) \right] \Psi(x) = E\Psi(x) \quad (1.II)$$

هي بعد بلوخ من النموذج التالي:

$$\psi_K(\vec{r}) = U_K(\vec{r}) \exp(i\vec{k}\vec{r}) \quad (2.II)$$

حيث $U_K(\vec{r})$: دالة لها تواتر الشبكة

وهذا يعني:

$$U_K(\vec{r} + \vec{R}) = U_K(\vec{r}) \quad (3.II)$$

الهاملتون:

$$H = -\left(\frac{\hbar^2}{2m}\right)\Delta + v(x) \quad (4.II)$$

حيث $v(x)$ هو الكمون الدوري .

دالة بلوخ هي دالة ملائمة للهاملتون H فيزيائيا يمكننا القول بأن دالة بلوخ (2.II) هي دالة إلكترون حر معدلة بالموجة المستوية المنتشرة $\exp(i\vec{k}\vec{r})$. بواسطة الكمون الدوري من شبكة الأيونات من خلال الدالة $U_K(\vec{r})$.

تظهر نظرية بلوخ أن دالة الموجة للإلكترون وهي متغير موجة مستوية بسعة متغيرة لكن دورية $U_K(\vec{r})$ المؤشر (k) يدل على أن الدالة مرتبطة بشعاع الموجة \vec{K} (القيمة الذاتية لوتيرة الشبكة).

وبالتالي تبسيط مشكلة عصابات الطاقة، فهي تكفي لإيجاد دوال ملائمة لإلكترون في الخلية الأولية الغير أساسية، بالتالي استعمال نظرية بلوخ لتحديدهم في الخلايا الأخرى للبلورة.

4.II. معادلة شرودينغر:

المشكل النظري الأساسي في الفيزياء للأجسام الصلبة هي فهم التنظيم الداخلي للجزيئات المشكلة للبلورة إلى أصل خصائصها. لذلك يجب علينا تفعيل ميكانيكا الكم لأن مفاهيم الميكانيك الكلاسيكية غير كافية وأساس ميكانيك الكم هو حل معادلة شرودينغر:

$$H \Psi = E \Psi \quad (5.II)$$

حيث H : يمثل هاملتون الدقيق ل N جسم.

Ψ : الدالة الموجية بدلالة الإحداثيات لجميع الأيونات والإلكترونات.

E : الطاقة المنتظمة.

الإلكترونات والأيونات هي مكونات المواد الصلبة، وبالتالي فإن الهاميلتون يتكون من:

T_e : الطاقة الحركية للإلكترونات.

T_n : الطاقة الحركية للأنوية.

طاقة كل التفاعلات بين هذه الجزيئات:

إلكترون- إلكترون، إلكترون- نواة، نواة- نواة. هم على التوالي: V_{ee} , V_{en} , V_{nn}

$$H = T_e + V_{nn} + V_{ne} + V_{ee} + T_n \quad (6.II)$$

المعادلة الأساسية التي يتعين حلها لوصف البنية الإلكترونية لنظام متعدد الأنوية والإلكترونات و هي المعادلة التي وضعت من طرف شرودينغر عام 1925 المرجع [5]. وتكتب.

$$\left[-\sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_l^A \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_l^2 - \sum_{i,l} \frac{Zle^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_l|} + \sum_{i<j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \sum_{I<J} \frac{ZIZJ e^2}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right] \Psi = E \Psi \quad (7.II)$$

إن الحدين الأولين من هاميلتون هما على التوالي المشغلين للطاقة الحركية لـ "N" إلكترون (الفهارس i) و "A" أنوية الذرية (الفهارس l) أما الحدود الثلاثة الأخرى تمثل مختلف المكونات لتفاعل إلكترون - نواة، إلكترون- إلكترون و نواة- نواة.

5.II. دراسة الخصائص البصرية :

1.5.II. تذكير ببعض المفاهيم الأساسية :

الوصف البصري للمادة الصلبة يتطلب تحديد العزم و مؤشر معامل الانكسار المجمع [6].

$$\tilde{n} = n + ik \quad (8.II)$$

حيث: "n" هو معامل الإنكسار و "k" هو معامل الإطفاء والذي يسمى أيضا مؤشر التخفيف أو ثابت العزل $\tilde{\epsilon}$ الذي يمثل الإستجابة المتوسطة في المجال الكهرومغناطيسي المستعمل في حالة من الحقل الديناميكي $\tilde{\epsilon}$ وهي وظيفة مجمع التردد من الحقل الكهربائي.

$$\tilde{\epsilon} = \epsilon_1 + i\epsilon_2 \quad (9.II)$$

فهو غير صالح بدقة ولا ينطبق إلا على المركبات المتناحية (حالة من بلور ذو التناظر المكعبي) تجدر الإشارة إلى أن $\tilde{\epsilon}(\vec{k}, \omega)$ يمكن إعتباره كمية من الحجم المحلية الذي يعتمد فقط على ω لأنه في المجال البصري \vec{k} هو صغير جدا. الجزء التخيلي ϵ_2 يعكس إمتصاص المادة بينما ϵ_1 يرتبط بإستقطاب الوسيط. الكميتان \tilde{n} و $\tilde{\epsilon}$ متعلقتان بالعلاقة :

$$\tilde{\epsilon} = \tilde{n}^2 \Rightarrow \epsilon_1 + i\epsilon_2 = (n^2 - k^2) + 2ink$$

ومن خلال التعريف نضع :

$$\epsilon_1(\omega) = n^2 - k^2 \quad (10.II)$$

$$\epsilon_2(\omega) = 2nk \quad (11.II)$$

إذن:

$$n(\omega) = \frac{1}{2} \left\{ \left[\varepsilon_1^2(\omega) + \varepsilon_2^2(\omega) \right]^{1/2} + \varepsilon_1(\omega) \right\} \quad (12.II)$$

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

أين يقدم معامل الامتصاص α ، المعرف بواسطة :

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (13.II)$$

والذي يرتبط بـ ε_2 بواسطة العلاقة التالية :

$$\alpha = \frac{\varepsilon_2 \omega}{c n} \quad (14.II)$$

هذا هو سرعة الضوء في الفراغ و يستحسن استعماله عند ε_2 في المنطقة ذات الإمتصاص المنخفض أين $n(\omega)$ متغير بدلالة ω .

ε_1 و ε_2 ليست مستقلة ولكنها متصلة بعلاقات التشتت التي تدعى علاقة كرامرز - كرونينغ (15.II) لأن الثابت الكهربائي متوافق و مبدأ السببية.

$$\varepsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\omega' \varepsilon_2(\omega')}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (15.II)$$

$$\varepsilon_2(\omega) = - \frac{2\omega}{\pi} P \int_0^\infty \frac{\varepsilon_1(\omega') - 1}{(\omega'^2 - \omega^2)} d\omega' \quad (16.II)$$

حيث: P هو الجزء الرئيسي من تكامل كوشي .

يتناسب الجزء التخيلي ε_2 بدلالة التردد ω هو يقدم مجموع كل التحولات بين الحالات المشغولة والحالات الفارغة المفصولة بالطاقة $\hbar\omega$.

$$\varepsilon_2(\omega) = \frac{4\pi^2 e^2}{m^2 \omega^2} \sum_{i,j} \int_{\mathbb{Z}^3} \left| \langle i | M | j \rangle \right|^2 f_i (1 - f_j) \delta(E_j - E_i - \hbar\omega) d^3k \quad (17.II)$$

أين $\langle i | M | j \rangle$ تعرف مكونات المادة ذات العزم ثنائي القطب i و j هي الحالات الأولية و النهائية، f_i هي دالة توزيع فرمي من $i^{\text{ème}}$ حالة .

$i^{\text{ème}}$ و E_i هي طاقة إلكترون من $i^{\text{ème}}$ حالة .

$$|\langle i | M | j \rangle|^2 f_i (1 - f_j) = P_{vc} : \text{المركب}$$

وهو عنصر من المصفوفة يمثل إحتمال إنتقال بين الحالات i من عصابة التكافئ والحالات j من عصابة التوصيل . حيث يتم الحفاظ على الطاقة خلال التحولات بواسطة وظيفة ديراك : $\delta (E_f - E_i - \hbar \omega)$.

عندما يسقط شعاع مضيء على جسم صلب يتفاعل معه بواسطة تبادل الطاقة . حيث معامل الانعكاس ممثل لجزء من الطاقة الذي هو تخيلي في داخل الواجهة من الجسم .

معامل الإنعكاس يعطى بواسطة :

$$R = \left| \frac{N - 1}{N + 1} \right|^2 = \frac{(n - 1)^2 + k^2}{(n + 1)^2 - k^2} \quad (18.II)$$

يتيح قياس معامل الإنعكاس R تحديد : $n, k, \epsilon_1, \epsilon_2$.

مراجع الفصل الثاني:

- [1] E. Fermi , Zeits . F. physic 48.73 (1928).
- [2] Jean Marie dorlot , Jean Paul bailon , Jacques masounave des matériaux ,édition de l'ecole polytechnique de matériel .
- [3] Neil w. aschcroft et N. davidmermin (traduction par franckbiet et hamidkachachi) physique des solides .
- [4] Rapport CEA-R-Nicolas Richard . Artimies et terres rares sous pression :approche pseudopotentiel .
- [5] E. schrodinger << An Undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules >>phys . Rev .Vol . 28.1926 p :1049-1070.
- [6] O. Madeling, introduction to slid- state theory translated by B.C. Taylor.

الفصل الثالث

طريقة الأمواج الطائرة الخطية
المتزايدة

مقدمة :

الأسلوب الخطي لموجات الطائرة المعززة [1] هو تعديل لطريقة APW لحل المشاكل التي واجهتها في هذه الأخيرة من بين هذه المشاكل :

- عدم وجود تباين للحرية هو APW: هي حلول لمعادلة شرودينغر فقط من أجل $E = \varepsilon_1$.
- إن تعبيرات المعاملات A_{lm} تحتوي على المصطلح U مع المقام ليتمكن بالتالي العثور على قيم الطاقة ε على سطح الكرة القاعدية MT التي تلغى الدالة U في هذه الحالة فيها الوظائف الشعاعية وموجات الطائرة التي تتضاعف بعشرة المرات و يسمى هذا "المشكلة المقاربة".

1.III. مبدأ طريقة LAPW :

في هذه الطريقة تكون الوظائف الأساسية في المجال muffin-tin هي مجموعات خطية من الدوال الشعاعية $U_l(r) Y_{lm}(r)$ ومشتقاتها $\dot{U}_l(r) Y_{lm}(r)$ فيما يتعلق بالطاقة يتم تعريف وظائف U_l كما في طريقة APW ويجب أن تفي وظيفة $U_l(r) Y_{lm}(r)$ بالحالة التالية:

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

في الحالة الغير نسبية توفر هاتان الوظيفتان الشعاعيتان $U_l(r)$ و $\dot{U}_l(r)$ سطح muffin-tin مع الاستمرارية مع الموجات المستوية من الخارج وبالتالي تصبح وظائف الموجة هي الوظائف الأساسية لـ LAPW.

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G e^{i(k+G)r} c_G r > R_{MT} \\ \sum_{lm} [A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)] Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (2. III)$$

حيث تتطابق المعاملات B_{lm} مع الدالة \dot{U}_l وتكون ذات طبيعة مماثلة للمعاملات A_{lm} . فان وظائف LAPW هي موجات مستوية فقط في المناطق الخلالية كما هو الحال في طريقة APW وفي هذه المجالات تكون وظائف LAPW متكيفة بشكل أفضل من الوظائف APW بالفعل إذا اختلفت E_l عن القليل من طاقة النطاق E فستقوم تركيبية خطية بشكل أفضل بإعادة إنتاج الدالة الشعاعية من وظائف APW التي تتكون من وظيفة شعاعية واحدة وبالتالي يمكن تطوير الوظيفة U_l وفقا لمشتقاتها \dot{U}_l وطاقة E_l

$$U_l(E, r) = U_l(E_l, r) + (E - E_l) \dot{U}_l(E, r) + o((E - E_l)^2) \quad (3. III)$$

حيث:

$$o((E - E_1)^2): \text{يمثل الخطأ التربيعي للطاقة.}$$

وبالتالي تضمن طريقة LAPW استمرارية وظيفية الموجة على سطح الكرة الأرضية ولكن مع هذا الإجراء تفقد الحسابات الدقة مقارنة بطريقة APW التي تكرر وظائف الموجة بشكل صحيح للغاية .

تشكل وظائف LAPW أساسا جيدا يجعل من الممكن باستخدام طاقة خطية مفردة ، E_1 الحصول على جميع نطاقات التكافؤ في منطقة طاقة كبيرة عندما يكون ذلك غير ممكن ، فمن الممكن بشكل عام تقسيم نافذة الطاقة إلى جزأين هو تبسيط كبير مقارنة بالطريقة APW بشكل عام إذا كان U_1 يساوي صفر على سطح الكرة فان مشتق U_1 سيكون مختلفا عن الصفر لذلك لن تنشأ مشكلة الاستمرارية على سطح الكرة في MT طريقة LAPW .

اقترح تكايدا [2] و كوبرلر تعميم طريقة LAPW التي تستخدم فيها N وظائف شعاعية ومشتقاتها ($N-1$) كل وظيفة شعاعية لها معاملها الخاص E_1 بحيث يتم تجنب الخطأ المتعلق بالخطية نجد طريقة LAPW القياسية لـ $N=2$ و E_{11} قريبة من E_{12} بينما $N > 2$.

يمكن تقليل الأخطاء للأسف تتطلب مشتقات عالية الطلب لضمان التقارب وقت حساب أكبر بكثير من الطريقة .

تلخيص بعض مزايا طريقة LAPW مقارنة مع طريقة APW نلاحظ :

- في طريقة LAPW يتم الحصول على طاقة النطاقات عند النقطة K مع قطرة واحدة بينما في طريقة APW من الضروري حساب الطاقة لكل نطاق .
- يتم حل المشكلة مقارنة في طريقة APW عن طريق إدخال مشتق من وظيفة شعاعي فيما يتعلق بالطاقة التي تضمن عدم فصل موجات الطائرة مع وظائف شعاعي .
- أساس طريقة LAPW لديه مرونة كبيرة بالمقارنة مع طريقة APW داخل الكرة.
- عند التبديل من LAPW إلى طريقة APW فان المخطئ المقدم هو من ترتيب $(E - E_1)^2$ لوظائف الموجة و $(E - E_1)^4$ لطاقات النطاق.

2.III. تأثير الطاقة الخطية :

من أجل الحصول على نتائج جيدة يجب أن يكون اختيار معامل الطاقة E_1 في مركز نطاق طيف الطاقة لأنه كما رأينا بالفعل الأخطاء الموجودة في وظيفة الموجة وكذلك في طاقات النطاق ترتيب $(E - E_1)^2$ و $(E - E_1)^4$ على التوالي في الحالة حيث يتم تخفيض معامل الطاقة E_1 يساوي القيمة E ، طريقة LAPW إلى طريقة APW.

يمكننا تحسين اختيار هذه المعامل E_1 من خلال حساب الطاقة الكلية للنظام لعدة قيم من E_1 واختيار المعامل التي تعطي أقل طاقة [3] لا يتم استيفاء شرط التعامد للوظائف المعززة $Y_{lm}(r)$ و $U_l(r)$ و $\dot{U}_l(r)$ إلى حالات القلب إلا إذا كانت هذه الحالات من النواة لها نفس المعامل من الطاقة E_1 لذلك تعتمد LAPW على اختيار E_1 التداخل بين حالات القلب والقواعد يؤدي LAPW إلى ظهور حالات خاطئة للقلب يطلق عليه عصابات الأشباح [4] ولكن إذا كانت معامل الطاقة تساوي طاقة حالة القلب يتم حل المشكلة .

3.III. بناء الوظائف الأساسية:

إن الوظائف الأساسية لطريقة LAPW هي الموجات المستوية في منطقة الخلاي حيث يتم تطويرها كوظائف شعاعية رقمية داخل الكريات MT شريطة أن تستمر الوظائف الأساسية ومشتقاتها على سطح المجال MT حتى بناء الوظائف الأساسية يأتي لتحديد :

- الوظائف الشعاعية $U_l(r)$ ومشتقاتها فيما يتعلق بالطاقة $\dot{U}_l(r)$.

- المعاملات A_{lm} و B_{lm} التي تلبي شروط الحدود .

توفر الشروط الحدودية الوسائل البسيطة لتقدير العزم الزاوي لنقلات القطع ولتمثيل الموجة القاطعة الموجة المستوية في المجال MT من أجل نصف قطر R_{MT} . الإستراتيجية المعقولة هي اختيار مثل هذه القطاعات أن $R_{MT}K_{max} = I_{max}$.

ما تم تنفيذه عمليا حيث يتم ضمان تقارب حسابات LAPW لـ $R_{MT} K_{max}$ بين 7 و 9.

1.3.III. وظائف شعاعية :

نلاحظ أن هناك نوعين من الوظائف الشعاعية غير النسبية والوظائف الشعاعية النسبية :

في أول وظائف الشعاعية (III. 3) $U_{lm}(r)$ وهي حلول لمعادلة شرودينغر مع خطية الطاقة E_1 وإمكانات كروية .

للحالة الثانية تؤخذ التأثيرات النسبية في الاعتبار داخل المجال MT ويتم إهمالها في منطقة الخلاي [6].

في الواقع في المنطقة الخلاي تكون سرعة الإلكترون محدودة بسبب القطع في لا تعد مساحة التصحيحات النسبية K مهمة إلا عندما تكون سرعة الإلكترون بنفس مستوى شدة سرعة الضوء .

III. 2.3. المعاملات A_{lm} و B_{lm} :

يتم تحديد المعاملين لكل موجة من الموجات ولكل ذرة عن طريق اشتراط الوظائف الأساسية وأول مشتقاتها لتكون مستمرة في حدود مجالات $[5, 7]$ MT تكون الوظائف الأساسية هي موجات مستوية في منطقة الخلاي .

$$\Phi(k_n) = \Omega^{-1/2} \exp(ik_n r) \quad (4. III)$$

$$k_n = k + G \quad \text{مع}$$

في منطقة كروية :

$$\Phi(k_n) = \sum_{lm} [A_{lm} U_l(E_l) + B_{lm} \hat{U}_l(E_l)] Y_{lm}(r) \quad (5. III)$$

مثل :

Ω هو حجم الخلية الابتدائية.

k هو ناقل الموجة و G هو متجه للشبكات المتبادلة .

على النقيض من طريقة APW تسمح طريقة LAPW باختيار قيم مختلفة للمعامل E_l وفقا للقيمة الزاوية .

III. 4. تمثيل كثافة الشحنة والإمكانات:

لحل معادلات كون- شام [8] علينا أن نحدد اختيارا دقيقا للإمكانات الفعالة التي تشمل مصطلح كولومبي V وفترة التبادل والارتباط أكثر في طريقة LAPW الإمكانات لكل الالكترونات (كامل المحتملين) [9].

$$V(r) = \begin{cases} \sum_k V_k \exp(ikr) & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} V_{lm}(r) Y_{lm}(r) & r < R_{MT} \end{cases} \quad (6. III)$$

يضمن هذا النموذج استمرارية الإمكانات على سطح الكرة المافن-القصدير من أجل تبسيط بناء كثافة الشحنة وتقليل مصفوفة هاميلتون بالإضافة إلى وقت الحساب من الضروري استخدام تناظر الشبكة S في طريقة LAPW نعتبرها كثافة الشحنة :

- لديه تناظر الموقع داخل المجالات .

- لديه تناظر مجموعة الفضاء في المنطقة الخلاي .

- الكثافة هي كمية حقيقية .

- تكون الكثافة متماثلة داخل الذرات المكافئة (ذرات متصلة بعمليات التماثل) .

من الناحية العملية تؤخذ هذه الاعتبارات في الاعتبار من خلال استخدام النجوم في منطقة الخلاي وتوافقيات الشبكة داخل المجالات .

III. 4. 1. بناء النجوم :

تشكل مجموعة المتجهات غير المتكافئة ما يسمى بالنجم لمتجه الموجة المعني [10].

$$\phi_s = \frac{1}{N_{OP}} \sum_R \exp[iRG(r - t_r)] = \frac{1}{m_s} \sum_m \phi_m \exp[iR_m G_r] \quad (7. III)$$

حيث :

R : هي مكونات الدوران لعمليات مجموعة الفضاء .

N_{OP} : هو عدد عمليات مجموعة الفضاء .

m_s : هو عدد الموجات المستوية المستقلة في النجمة والتي يمكن أن تكون أصغر من N_{OP} .

ϕ_m : هو عامل الطور الذي يضمن أن كل نجم في التماثل الكلي للشبكة.

في ما سبق نستخلص الاستنتاجات التالية :

- تحدث موجة مستوية معينة فقط في نجمة بسبب خصائص المجموعة .

- في حالة وجود شبكة تناظر عالية تكون النجوم عديدة مقارنة بالموجات الطائرة .

- جميع مكونات النجم لها نفس |G| لكن العكس ليس صحيحا دائما .

يمكن تطوير جميع الوظائف التي تمتلك تناظر الشبكة بنجم النجوم أيضا متعامدة

$$\frac{1}{\Omega} \int \phi_s^* \phi_s' d^3 r = \frac{1}{m_s} \delta_{ss'} \quad (8. III)$$

المربع الذي يحتوي على جميع موجات الطائرة التي يقل حجم الموجة لها عن أو يساوي قيمة القطع $G_{max} (|G_i| \leq G_{max})$ في المساحة التبادلية بعد أن يصنفها جميع G_i في القوائم وفقا الطول (نلاحظ أن عناصر نفس النجوم لها نفس الطول).

تنقسم كل قائمة إلى قوائم فرعية تحتوي كل منها على موجات مستوية ذات موجات موجة لها نفس الطول .

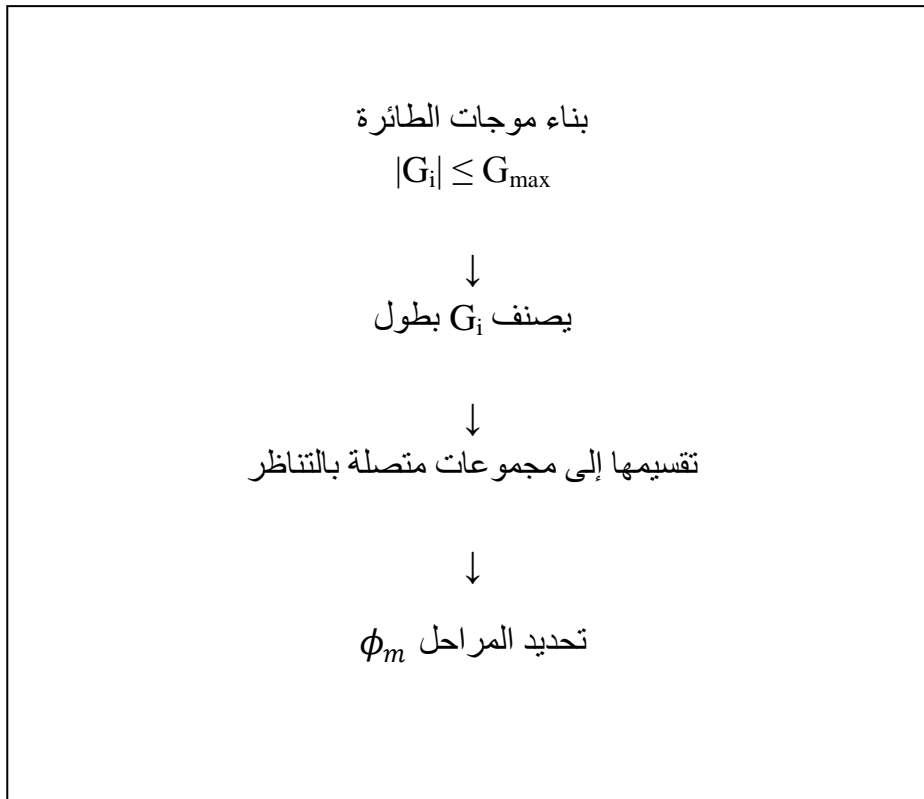
ثم يتم تقسيم كل قائمة فرعية إلى قوائم موجات طائرة متصلة بالتناظر عن طريق تطبيق عمليات المجموعة على موجات الطائرة هذا يشكل النجوم ϕ_s بنيت عوامل المرحلة باستخدام عمليات مجموعة الفضاء .

$$\{R/t\}r = Rr + t \quad (9. III)$$

و

$$\phi_m = \frac{m_s}{N_{OP}} \sum_{R \in m} \exp(-iR \cdot G_t) \quad (10. III)$$

المبلغ على جميع عمليات مجموعة الفضاء التي تحول G إلى R يتم إظهار بناء النجوم في الشكل (1.III)



الشكل (1. III): بناء النجوم .

III 2.4. بناء التوافقيات للشبكة :

تناسق شبكة K_v هي من التماثلات الكروية التي يتم الرجوع إليها إلى مركز المجال MT حيث أنها مبنية على احترام تناسق الموقع (العملية التي تحافظ على الموقع الذري) يتم إعطاؤهم من قبل :

$$K_{v,\alpha}(r-R) = \sum_m C_{vm}^\alpha Y_{lm}(r-R_\alpha) \quad (11. III)$$

حيث R_α : هو مركز الذرة α .

يتم تحديد المعاملات C_{vm}^α بطريقة تجعل التوافقيات الكروية حقيقية وثابتة تحت عمليات الدوران المقابلة للموقع المعني وأنها متعامدة .

يتم تشييد K_v من مصفوفة الدوران التالي :

$$D(r) = (-1)^l D(\alpha, \beta, \gamma) \quad (12. III)$$

حيث γ, α, β : هي زوايا أولر.

P: هو محدد R يمكن أن يأخذ إحدى القيمتين +1 أو -1 .

لاحظ أن التوافق التوافقي للشبكة $0=1$ موجود دائما ويحتوي على معامل واحد محسوب بشكل منفصل بقدر كثافة الشحنة 5 والإمكانية تكاد تكون كروية في محيط النواة (داخل الكرات) يمكن إهمال المكونات التي تحتوي على $l \neq 0$.

يتم إعطاء العناصر S للمصفوفة D بواسطة :

$$D_{mm'}(\alpha, \beta, \gamma) = \exp(-im\alpha) d_{mm'}(\beta) \exp(-im'\gamma) \quad (13. III)$$

مع $d_{mm'}(\beta) =$

$$\sum_t (-1)^t \frac{[(l+m)!(l-m)!(l+m')!(l+m')!]^{1/2}}{(l+m-t)!(l-m'-t)!(t+m'-m)!} \cdot \cos \frac{\beta}{2}^{2l+m-m'-2t} \cdot \sin \frac{\beta}{2}^{2t+m'-m} \quad (14. III)$$

ويقتصر الجمع على t على الحجج غير السلبية للمخالفات في المقام ويتم الحصول على التوافقيات للشبكة من خلال تطبيق جميع عمليات التدوير على التوافقيات الكروية الحقيقية والتجمع على جميع R.

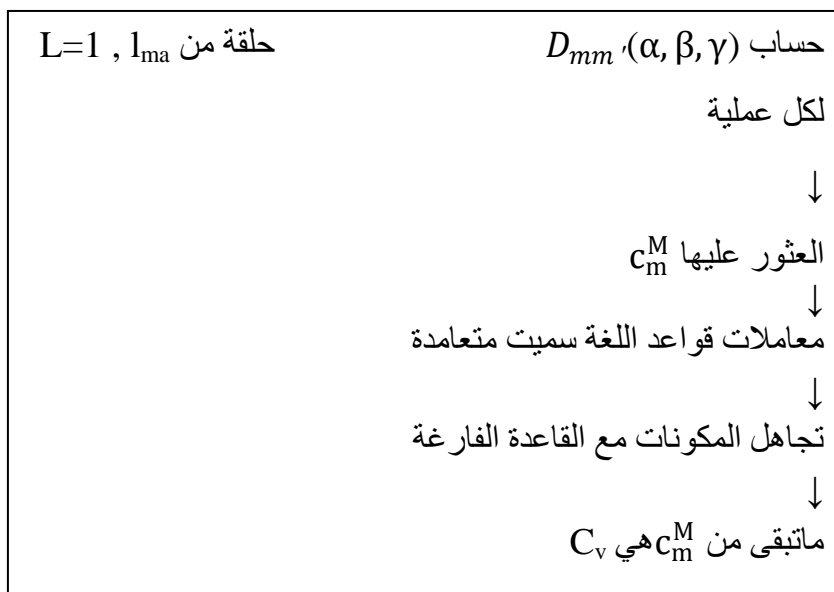
$$c_m^M = \begin{cases} \sum_R [D_{mM}(R) + (-1)^M D_{m-M}(R)] & M \geq 0 \\ \sum_R i [D_{m-M}(R) - (-1)^M D_{mM}(R)] & M < 0 \end{cases} \quad (15. III)$$

النحوي والتي لها قاعدة تعميمية c_m^M بالضبط c_m^M فارغة يتم تجاهلها والمعاملات المتبقية هي المتبقية و CV هو مجرد رقم متسلسل من V حيث يتم تطوير كثافة الشحنات الكروية في توافقيات الشبكات في شبكة شعاعية بنفس طريقة وظائف الموجة.

للحصول على تمثيل دقيق فمن الضروري استخدام عدد كاف من التوافقيات الكروية وشبكة شعاعية بما فيه الكفاية كثيفة عمليا واحد يستخدم شبكة لوغار يتم .

$$r_{i+1} = r_j \exp(\bar{\sigma}_x) = r_i \exp(\bar{\sigma}_x) \quad (16. III)$$

مع غزرة الماضي $R_\alpha = r_{im}$ يتم التوصل إلى درجة عالية من التقارب مع $\delta \Delta_x \approx 0.03$ نستخدم هذه الشبكة اللوغاريتمية من أجل دمج المعادلة التفاضلية ويظهر بناء التوافقيات للشبكة في الشكل (2. III).



الشكل (2.III): بناء توافقيات الشبكة.

III 3.4. تحديد الاحتمالات :

تتضمن الإمكانيات المستخدمة في معادلة كون - شام مصطلح التبادل والارتباط ومصطلح كولومبي .

III 1.3.4. إمكانيات كولومبي :

إمكانيات كولومبي هي مجموع إمكانيات $V_H(r)$ هارثري والإمكانيات النووية ويتم تحديد $V_c(r)$ بواسطة معادلة السمك من كثافة الشحنة .

$$\nabla^2 V_c(r) = 4\pi\rho(r) \quad (17. III)$$

تكامل هذه المعادلة ممكن فقط في المساحة التبادلية ويتم حلها بالطريقة الزائفة [11] على أساس ملاحظتين :

- كثافة الشحنة مستمرة فهي تتغير بسرعة في المنطقة الكروية ويبطء في منطقة الخلاي.
 - تعتمد إمكانيات كولوم على كل من التهمة الخلاي في منطقة الخلاي ومضاعفات الشحنة داخل المجال .
- يتم تطوير كثافة الشحنة في منطقة الخلاي في سلسلة فورية .

$$\rho(r) = \sum_G \rho(G)\exp(iGr) \quad (18. III)$$

تحسب موجات الطائرة $\exp(iGr)$ من مهام البوصلة .

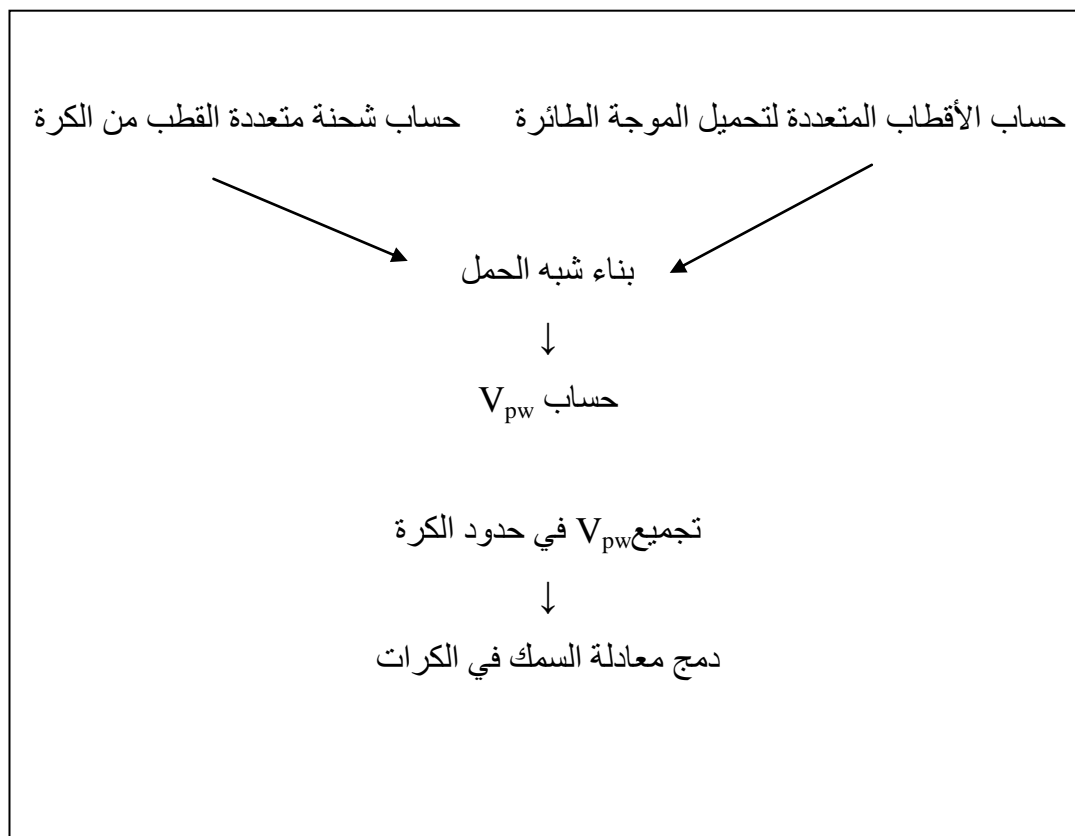
$$V_c(G) = \frac{4\pi\rho(G)}{G^2} \quad (19. III)$$

يتم إعطاء الإمكانية الخلالية V_{pw} بواسطة :

$$V_{PW} = \sum_{lm} V_{lm}^{pw}(r) Y_{lm}(r) = \sum_p V_p^{pw}(r) k_v(r) \quad (20. III)$$

حيث $K_v(r)$ هي التوافقيات في الشبكة.

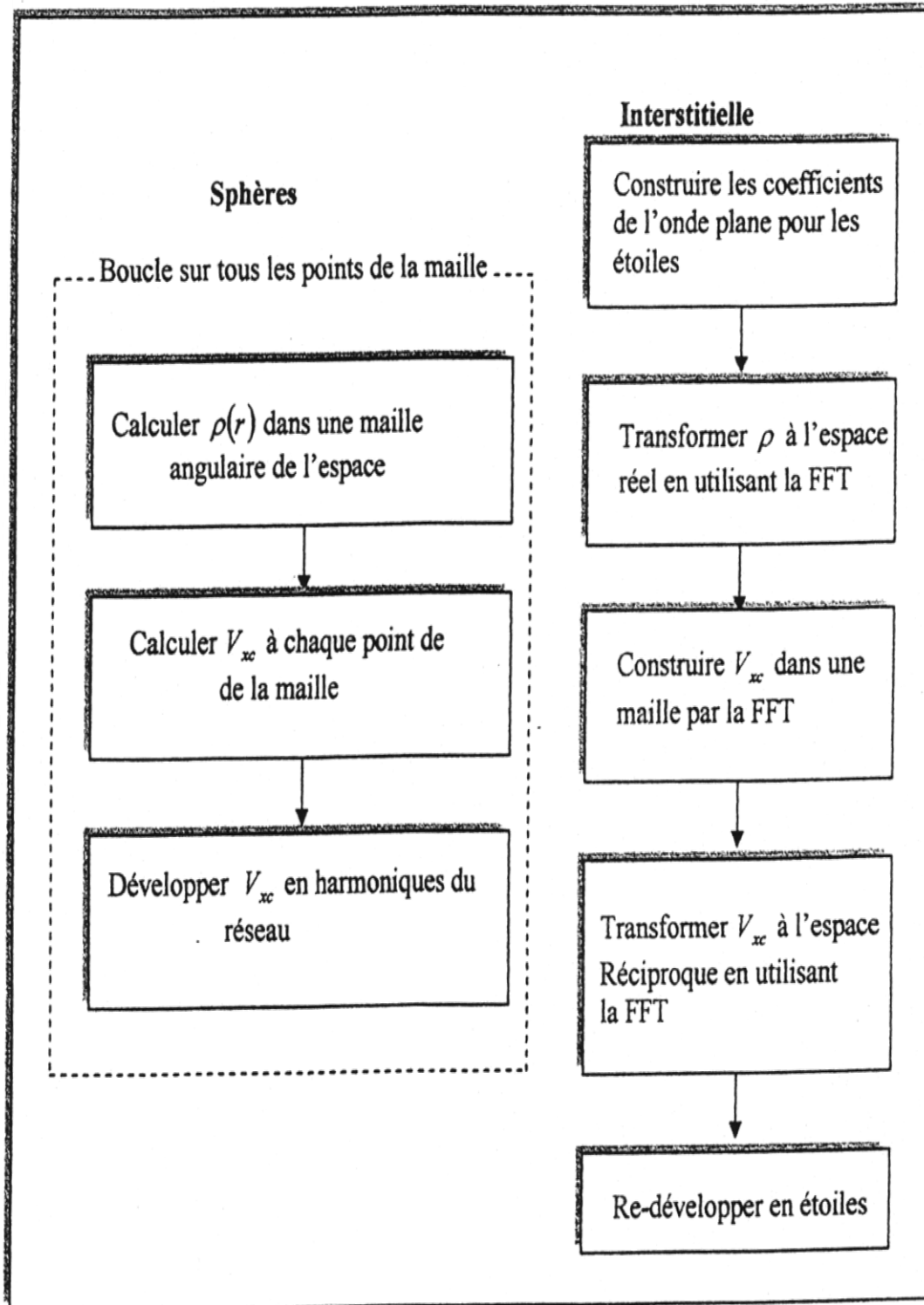
يتم تحديد الإمكانات داخل المجال MT عن طريق استخدام الدالة الخضراء يتم تمثيل دقة المعادلة بالطريقة الزائفة في الشكل (3. III).



الشكل (3. III) : معادلة السمك بالطريقة شبه الحمل.

III.2.3.4. إمكانية التبادل والارتباط :

يمكن تحديد إمكانات التبادل والارتباط باستخدام تقريبي الكثافة المحلية LDA و GGA المترتبة المعممة هذه الاحتمالية خطية على عكس احتمالية كولوم التي يجب توضيحها في الفضاء الحقيقي حيث يكون القطر هو الإجراء يتضح في الشكل (4.III) أن تمثيل الشحنة الخلالية في الفضاء الحقيقي يتم الحصول عليه مباشرة من تحويل أربعة مسارات وتحويله مرة أخرى في تمثيل APW.



الشكل (III. 4): إمكانية التبادل والارتباط .

III.5. معادلات التباين هم :

يتم حل معادلات كون- شام باستخدام طريقة التباين باستخدام الحل العام.

$$\Psi = \sum_G C_G \phi_G(K_G) \quad (21. III)$$

هذا الحل يلبي كلا من الشروط الحدودية للخلايا وظروف الترابط على سطح المجالات MT للمعادلة .

$$H_{GG'} = E S_{GG'} \quad (22. III)$$

هو حل المحدد العلماني في عناصر المصفوفة $H_{GG'}$ و $S_{GG'}$.

$$S_{GG'} = \langle \phi_G | \phi_{G'} \rangle \quad (23. III)$$

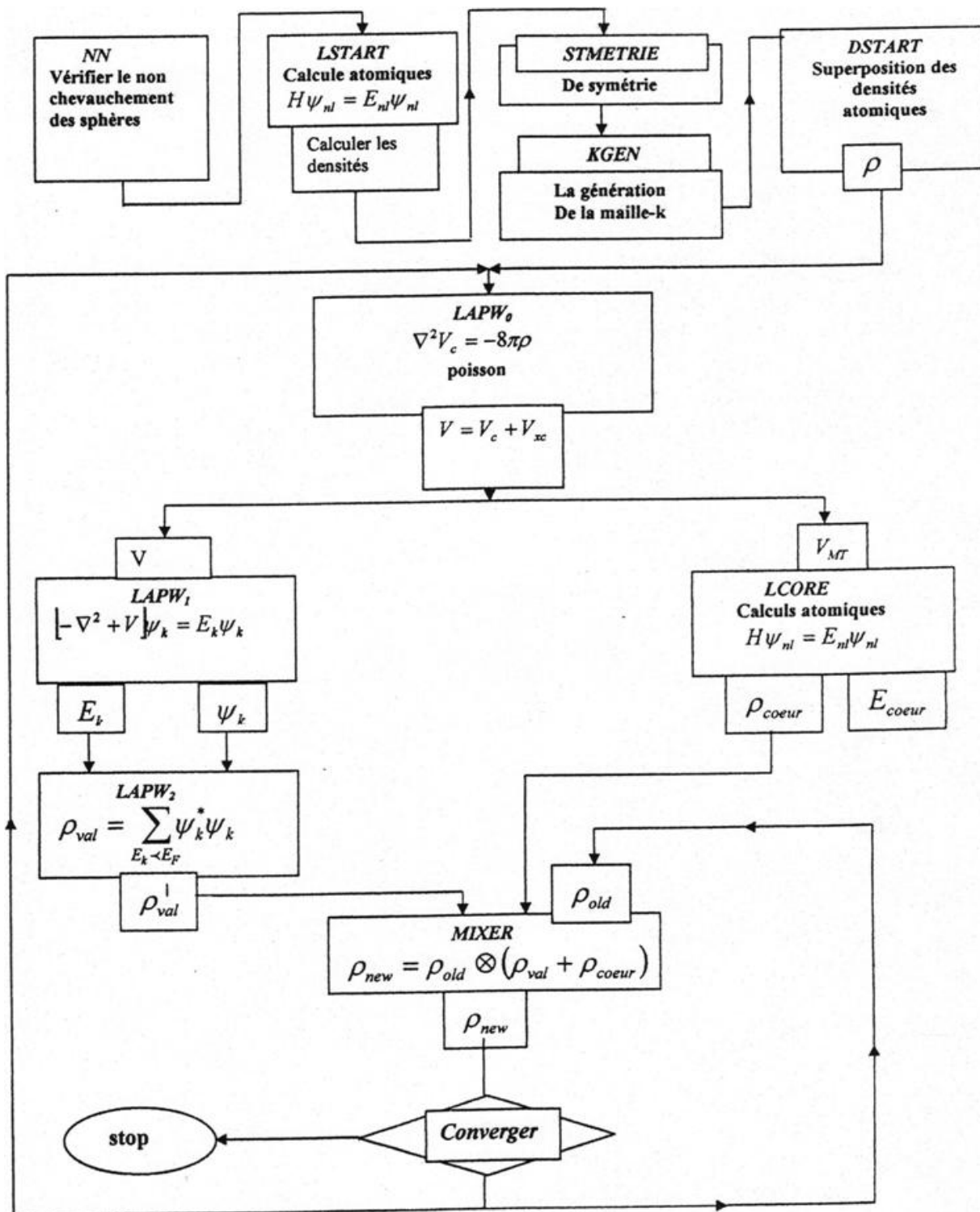
و

$$H_{GG'} = \langle \phi_G | H | \phi_{G'} \rangle \quad (24. III)$$

لتبسيط الحسابات نختار أصل الشبكة البدائية في مركز الانعكاس لجعل المصفوفات H و S من المصفوفات المتناظرة الحقيقية .

III.6. بنية كود برنامج wien2k:

تسمح المحاكاة الرقمية اليوم بمعرفة الخصائص الهيكلية والالكترونية للمواد المدروسة من بين هذه الطرق الأولية أو الطريقة الخطية الموجية ذات الموجة الخطية المعززة (LAPW) والتي تستخدم لحساب البنى الالكترونية يتم تقديم هذه الطريقة في كود برنامج wien2k الذي تم تطويره من قبل بلاها ومتعاونيه [5] يتم عرض المراحل المختلفة لهذا البرنامج في الشكل (III.5).



الشكل (III. 5): برنامج حساب متناسق من رمز وين $2k$.

يتم الحساب في ثلاث خطوات :

III. 1.6. تهيئة الحساب :

- إنشاء ملف المربع الصارم الذي يحتوي على معلم الشبكة أشعة MT والبنية البلورية .
- حساب المسافة NN:1.
- هذا بين الجيران القريبين حتى مسافة محددة للتحقق من وجود كرات متتالية غير متراكبة .
- LSTART لاختيار تبادل وإمكانات الارتباط .
- SYMMETRY توليد والتحقق من عمليات التماثل المكاني .
- KGEN حساب كثافة الشحنة البلورية بتراكم .

III. 2.6. دورة متناسقة (scf):

تم إعداد خطوات التهيئة لإعداد الدورة الذاتية المتناسقة (scf) التي تتم باستخدام برنامج نصي للبرامج كمايلي:

- برنامج LAPW0 يحسب إجمالي القدرة على حمل الكثافة الناتجة عن DSTART.
- برنامج LAPW1 يحسب القيم والمتجهات الذاتية .
- برنامج LAPWS0 يقوم بحساب القيم والحركات الذاتية بواسطة الإجراء التبايني الثاني باستخدام وظائف الموجات النسبية المحسوبة سابقا بواسطة LAPW1.
- برنامج LAPW2 يقوم بحساب كثافة تحميل التكافؤ .
- برنامج LCORE يولد (يحسب) حالات القلب.
- برنامج MIXER يخلط كثافة الشحنة المحسوبة في الدورة مع كثافة الشحنة في الدورة السابقة بعد إجراء برات (المزيج المباشر) أو يكسو 2 [11].
- في حالة أنظمة السبين المستقطب سيتم تشغيل برامج LAPW1, LAPW2 و LCORE مرة واحدة لللفات (للأعلى) ومرة واحدة للسبينات (للأسفل).

III.3.6. حساب الخصائص :

يتم حساب الخصائص الفيزيائية مع البرامج التالية :

- OPTIMIZE: يحدد هذا البرنامج الطاقة الكلية وفقا للحجم لإيجاد معلم الشبكة ووحدة الضغط .
- LAPW5 : هذا البرنامج يولد كثافة الشحنة.
- TETRA : هذا البرنامج يحدد الكثافة الكلية والجزئية للحالات .
- SPAGHETTI: هذا البرنامج يقوم بحساب بنية النطاق الخطوة الأولى (التهيئة) هي الأهم منذ إن تم إعداد الحسابات الأخرى.
- $R_{MT}^* K_{max}, G_{max}$ و NK_{pt} تلعب هذه المعالم دورا مهما في الحسابات خاصة في الدقة ووقت الحساب.
- $R_{MT}^* K_{max}$ قطع وظائف الموجة التي تحد من عدد ناقلات الشبكة التبادلية التي تدخل في تطوير وظائف الموجة كون-شام[12] على الوظائف الأساسية LAPW بحيث يحد من حجم مصفوفة هاميلتون عدد وظائف قاعدة $LAPW < +1$ يتناسب مع $(K_{max})^3$.
- G_{max} قطع في الفضاء المتبادل الذي يحد من عدد موجات الطائرة المستخدمة في تطوير كثافة الشحنة والإمكانات في منطقة الخلاي .
- I_{max} يحد من عدد التوافقيات الشبكة المستخدمة لتطوير كثافة الشحنة والإمكانات في مجالات MT .
- R_{MT} نصف قطر المجال MT .
- NK_{pt} عدد النقاط الخاصة (المتماثلات العالية) في منطقة بريلوين .
- E_1 طاقة خطية.

مراجع الفصل الثالث:

- [1] D .Singh , planes waves , pseudo–potentials and the LAPW method , (Kulmar Academic publishers 1994).
- [2] T .Takeda and J . Kubler ,J .phys .F5,661(1979).
- [3] D J ,Mesri. these de magister , Université Djilali Liabes .Sidi–Bel Abbes (2000).
- [4] O.K . Anderson ,phys . Rev .B12,3060 (1975) .
- [5] P .Blaha , K . Schwarz , P.I . Sorantin ,S.B .trickey commun (wien 2K c'est le mise a jour du code wien) .
- [6] P .Novac , <<calculation of spin-orbite coupling>>institute of physique , cukrovarnik 10,16253 praha 6 czechrepublicue .
- [7] Elhaj Hassan Fouad .contribution a l'étude des propriétés électronique et structurales des composés à base de bore et de cuivre ,thèse de doctorat Metz 2000.
- [8] W. Kohn ,L.J. Sham ,phys .Rev .B 140 ,1133 (1965).
- [9] Max Petersen, F . Wagner, L. Hufinagel ,M. scheffle .P.Blaha ,K ,Schwarz . Computer physics communication 126,294 (2000).
- [10] A. W. Joshi . Element of group theory for physics 3^{ème} editions (wileyEastenLimited) 1975 .
- [11] A. W. Joshi Element of group theory for physics 3^{ème} editions (wiley Eastern Limited) 1975.
- [12] W.Kohn ,L .J ,Scham , phys .Rev .B 140,1133 (1965).

الفصل الرابع

النتائج والمناقشة

1.IV. تفاصيل الحساب:

لتنفيذ هذا العمل نستخدم طريقة الموجات الخفية المتزايدة بإمكانيات كاملة [1]. (FP-LAPW) مطبقة في شفرة Wien2K [2]. بناء على نظرية الكثافة الوظيفية [DFT] [3]. تتم معالجة الإرتباط عن طريق التقريب الانحدار المعمم (GGA) [4]. ويتم حساب الدوال الأساسية، وكثافات الالكترونات والكمون حسب من جهة التناسق الذاتي لدراسة الخصائص البنيوية والبصرية للمركب الثلاثي الفرع الثالث γ -LiAlH₄. ونظرا لاستحالة قراءة الرمز γ أثناء الحساب فإننا نعوضه بالرمز C لتسهيل الدراسة. ومنه نبدأ أولا بتكوينات التكافؤ الإلكتروني للذرات التي تشكل المركب الثلاثي وهي:

H : [1S¹]

Al : [3 S²3P¹]

Li : [2 S¹]

ولفهم الهيدريد الثلاثي نعطي بعض التعريفات على المركب الثلاثي للفرع الثالث من γ -LiAlH₄.

1.IV.2. تعريف المركب الثلاثي γ -LiAlH₄ من خلال بحث العلماء:

P. Vajeeston, P. Ravindran, R. Vidya, H. Fjellvag et A. Kjekshus [9]

الهيدريدات الثلاثية القائمة على الفلزات المعدنية وعناصر التأثيرات العائلة من الجدول الدوري مندلييف

(1. IV).

ويتكون من الأيون ذو الشكل الهندسي رباعي السطوح [AlH₄]⁻ والشاردة Li⁺، واليابانيين هم الأوائل الذين استعملوا الهيدريدات الفلزية أثناء مناقشة الهيدروجين المخزن ببرنامج « ab- initio ». ودرس بالتفاصيل تحت ضغط عال على LiAlH₄ عن طريق الأمواج المستوية المتزايدة (APW). والمشهر تحت المشروع الياباني " MITI, WE-NET "، موازاة مع التعاونية الدولية تحت عنوان " IEA " موضوعة في المواد المنظورة من أجل تخزين أكثر من 5 wt% من الهيدروجين. ومن خلال نتائج بحث العلماء

: P. Vajeeston, P. Ravindran, R. Vidya, H. Fjellvag. Kjekshus [9]

فإن المركب LiAlH₄ بفعل الحرارة والضغط يتحول ترتيبيا إلى ثلاث مراحل :

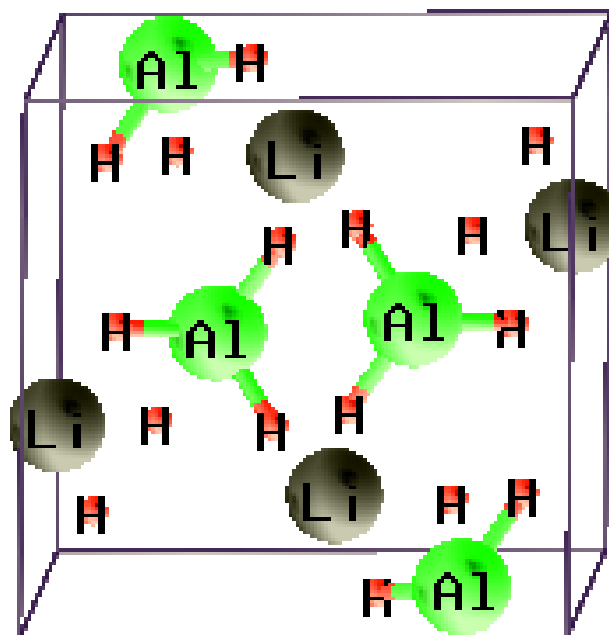
ونبدأ بدراسة المرحلة الأولى المستقرة للمركب LiAlH₄ تحت الضغط بين 0 و 2.16 (Gpa) ودرجة حرارة تعادل 25 °C مشكلة بنية أحادية الميل (ذو الأبعاد $a \neq b \neq c$ والزاوية $\beta = 120.66$) أطلق عليها بالطور α -LiAlH₄ في فضاء المجموعة (P_{21/C})، التي تتكون من أربع ذرات هيدروجين مرتبة حول الألمنيوم في تكوينات رباعي السطوح منتظمة وكبيرة.

يتألف الهيكل من أيون $[AlH_4]^-$ من وحدة جيدة مفصولة بـ $[Li^+]$ ، وتختلف المسافة (Al-H) بين 1.59\AA و 1.64\AA ، والفواصل (Li-H) بين 1.83\AA و 1.97\AA ، وترتيب أيونات الليثيوم على مسافة صغيرة (Li-Li) من 3.1\AA .

وعند الضغط على النوع الأول فوق $3(\text{Gpa})$ ، يتحول المركب $\alpha\text{-LiAlH}_4$ (أحادي الميل P21/c) إلى $\beta\text{-LiAlH}_4$ (رباعي الزوايا I41/a). (ذو الأبعاد $a = b \neq c$).

وبمواصلة الضغط على النوع الثاني فوق $34(\text{Gpa})$ يتحول المركب من $\beta\text{-LiAlH}_4$ (رباعي الزوايا I41/a) إلى $\gamma\text{-LiAlH}_4$ (معيني متعامد المحاور Pnma). (ذو الأبعاد $a \neq b \neq c$).

والشكل (1. IV): يمثل البنية البلورية للمركب $\gamma\text{-LiAlH}_4$ الأكثر ثباتا [9, 10, 11].



الشكل (1. IV) : هيكل بلوري للمركب LiAlH_4 .

2.1.IV. التقارب NK_{pt} و RK_{max} :

من خلال الوثيقة للعلماء P. Vajeeston, P. Ravindran, R. Vidya, H. Fjellvag et A. Kjekshus [9],

تم تحديد NK_{pt} و RK_{max} المتوافق والمركب الثلاثي الفرع الثالث حيث يتم تطوير هذه الكميات في مزيج من التوافقيات الكروية داخل كرات المافن - القصدير حتى $l_{max}=10$. أو في سلسلة فورييه في المنطقة الخلالي (interstitielle) ذات نصف قطر القطع.

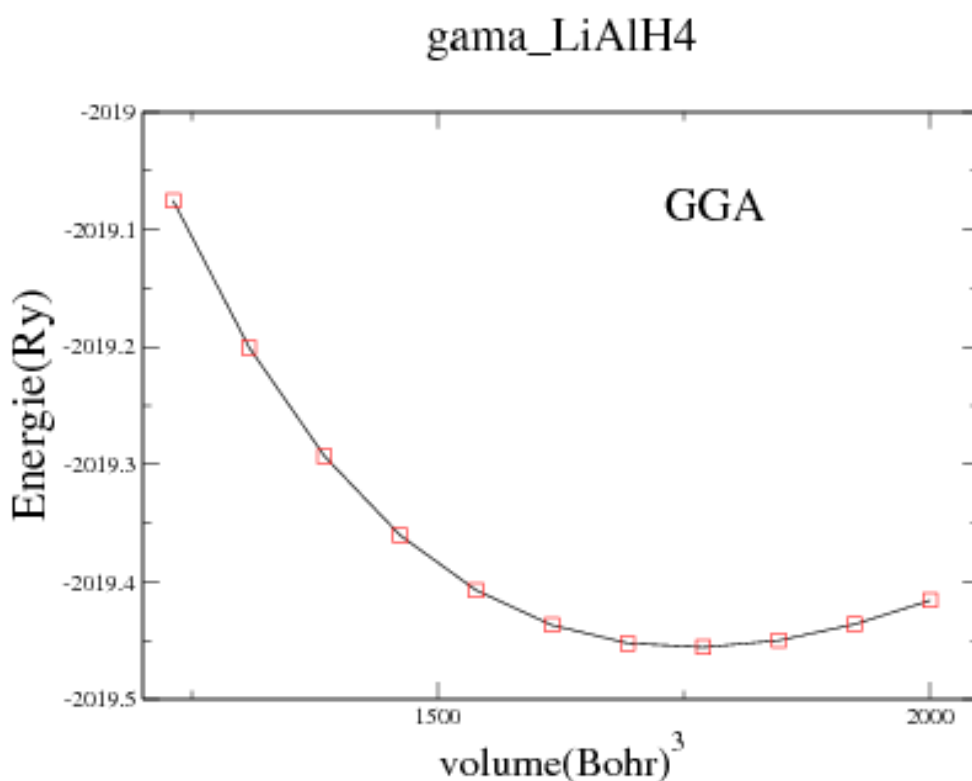
اختيارات التقارب (R_{MT} هو أصغر نصف القطر Muffin-Tin و K_{max} هي أكبر قيمة لمتجه الموجة).
للتكامل يتم استخدام شبكة K-point- 500 في أول منطقة توهج.

يتم اختيار أشعة "Muffin-Tin" للمركب الثلاثي الفرع الثالث γ -LiAlH₄ بحيث لا تتداخل كرات المافن - قصدير "Muffin-Tin" كما هو موضح في الجدول التالي لكل ذرة بوحدة (بوهر) :

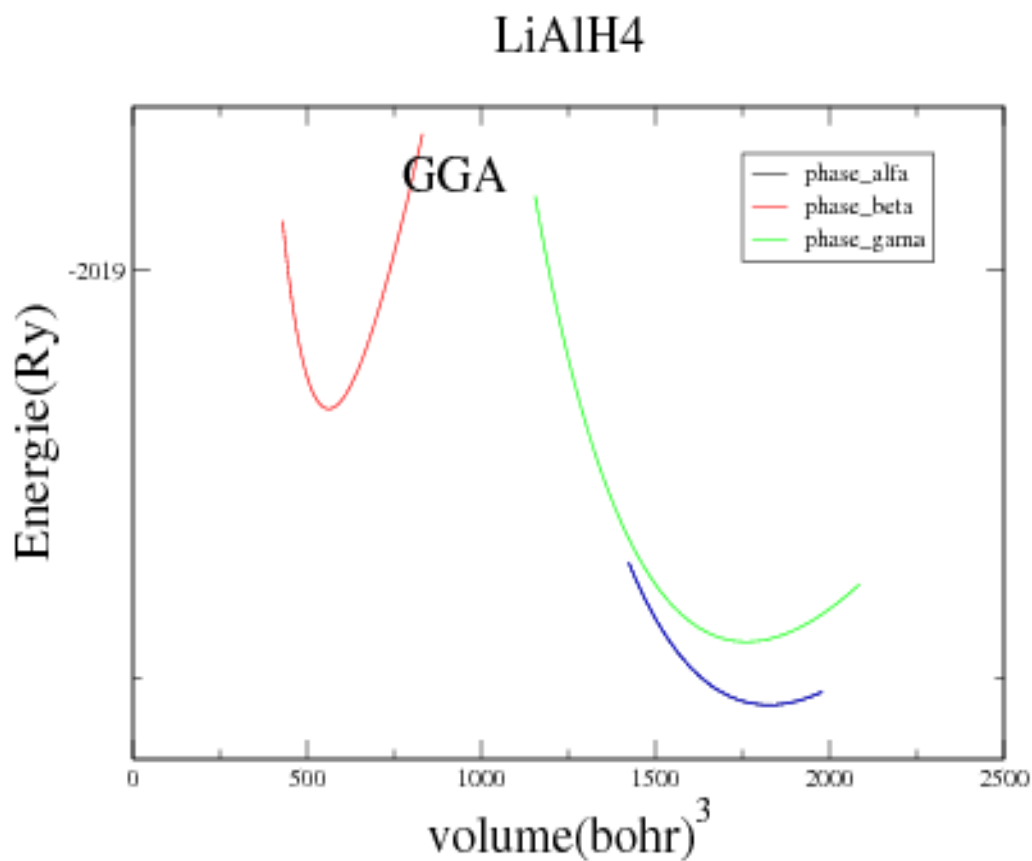
الجدول (1. IV) : أشعة Muffin-Tin للمركب γ -LiAlH₄.

المركب	R_{MT} Li Bohr	R_{MT} Al Bohr	R_{MT} H Bohr
γ -LiAlH ₄	1.6	1.5	0.8

3.1 . IV الخصائص الهيكلية للمركب LiAlH₄ :



الشكل: (2. IV) : تباين الطاقة الكلية كدالة لحجم المركب γ -LiAlH₄ بواسطة تقريب GGA.

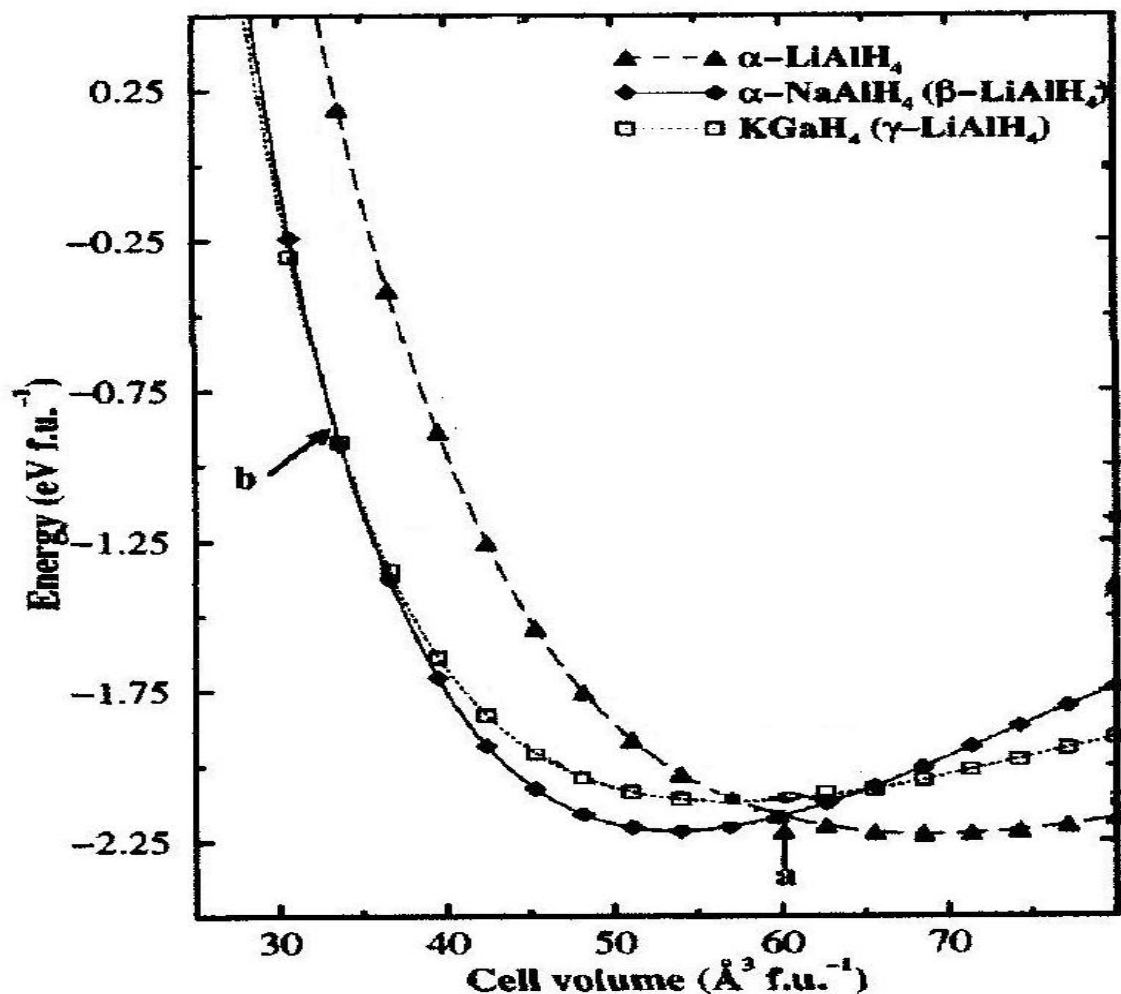


الشكل (3. IV): تباين الطاقة الكلية كدالة لحجم المركبات LiAlH₄ بواسطة تقريب GGA.

وللتأكد من نتائج عملنا نقارنها مع نتائج العلماء

P. Vajeeston, P. Ravindran, R. Vidya, H. Fjellvag et A. Kjekshus [9] ,

ويمثل الشكل (4. IV) اختلاف الطاقة الكلية كدالة لحجم المركبات LiAlH₄ بما فيها الفرع الثالث للمركب .



الشكل (4. IV) : اختلاف الطاقة الكلية كدالة لحجم المركبات LiAlH_4 بواسطة تقريب GGA. [9].

وعند العمل على تحسين أبعاد المركب باستعمال طريقة (optimisation) وباختيار نقاط الوضع من السالب حتى الموجب مرورا بالصفير تم الحصول على الشكل (2. IV) الذي يبين الأبعاد الجديدة والمحسنة والموضحة في الملف المعنون "eos- γ -LiAlH₄-outputeos" ذات المعلومات المحسنة (a_0, b_0, c_0) للمركب γ -LiAlH₄ والتي نقارنها مع المعلومات التجريبية وغيرها مع أخذ الحجم (V_0) مع وحدة الضغط B(Gpa) ومشتقاتها (B') و الطاقة (E_0) المبينة في الجدول .

وتظهر النتائج في الجدول (IV - 2):

الجدول (2. IV): حجم V_0 ووحدة الضغط B (Gpa) ومشتقاته B' ومجموع الطاقة (E_0) بواسطة تقريب GGA لمرحلة γ -LiAlH₄.

المركب	هذا العمل				أعمال أخرى	
	V_0 (Bohr) ³	B_0 (GPa)	B_0	E_0 (Ry)	(GPa)	B_0'
γ -LiAlH ₄ (Pnma)	1758,50	14 ,26	5,40	-2019.55 eV	14,25 b	4,85

ولإيجاد الأبعاد المحسنة مع تقليل القوى الأولى نعمل أولاً على تحسين المعلومة « c/a » مع الحجم الثابت ثم مع المعلومة « c_0/a_0 ». وفي الثانية نعمل على تحسين المعلومة « b/a ». وتظهر النتائج في الجدول (3. IV) للمركب γ -LiAlH₄ (معيني متعامد المحاور Pnma) ومقارنتها مع التجارب الأخرى

[9, 10,11] مع تقريب الإنحدار المعمم (GGA) حيث: $1 \text{ Bohr} = 0,529177 \text{ \AA}$.

الجدول(3. IV) : الأبعاد المحسنة

المركب	ثابت المعلومة (\AA°)	إحداثيات الذرة
	هذا العمل الآخر	هذا العمل الآخر
γ -LiAlH ₄ (Pnma)	$a_0 = 6.5196$ (6.4667)	Li: 0.2465; 0.25; 0.2474 (0.2428; 0.25; 0.2467) i
	$b_0 = 5.3916$ (5.3478)	Al: 0.5157; 0.25; 0.8228 (0.5120; 0.25; 0.8221) i
	$C_0 = 6.6471$ (6.5931)	H1: 0.2984; 0.25; 0.9591 (0.3067; 0.25; 0.9617) i
		H2: 0.7147; 0.25; 0.9614 (0.7162; 0.25; 0.9631) i
		H3: 0.4934; 0.0208; 0.2947 (0.4889; 0.9833; 0.2943) i

بإشارة : $B = I = \text{ref } 7$

2.IV. الخصائص البصرية :

لقد تكلمنا في الفصل الثاني، عند الجزء البصري، الرابط بين البنية الالكترونية والجزء التخلي من ثابت العازل الكهربائي ϵ_2 .

الحساب المباشر للخصائص البصرية يتطلب شبكة كثيفة من النقاط k . لهذا استخدمنا 3000k نقطة في منطقة بريلوين الكلية من أجل المركب المدروس. الدالة العازلة كهربائيا للمركب γ -LiAlH₄ المشكلة للبلورة ذات البنية لمعيني متعامد المحاور.

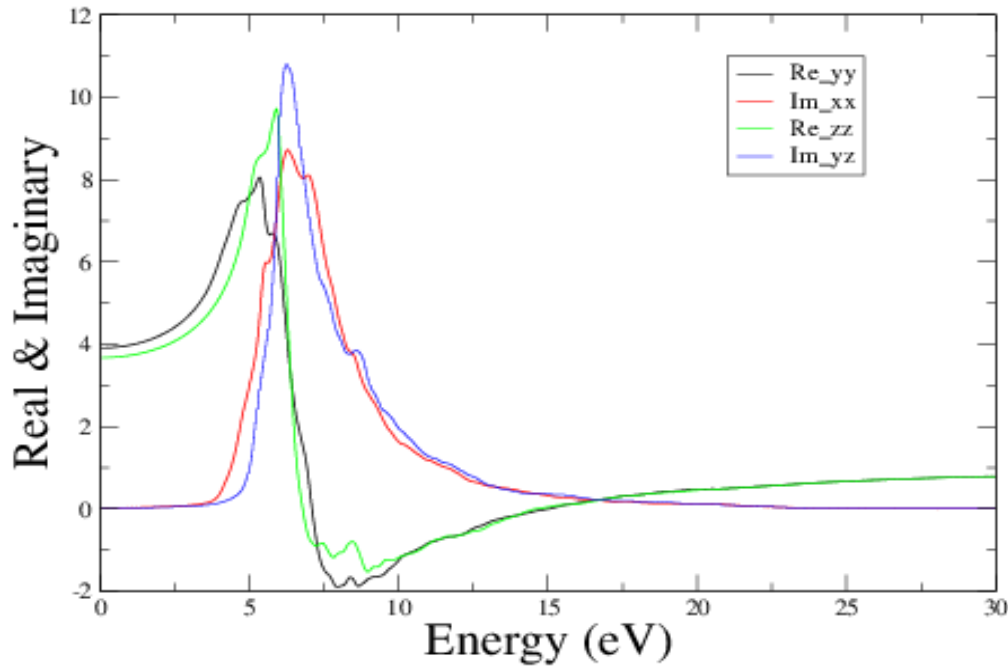
3. IV. الخصائص البصرية للمركب γ -LiAlH₄ :

1.3. IV. الجزء الحقيقي من دالة العزل الكهربائي:

يوضح الشكل (5.IV) الجزء الحقيقي $\epsilon_1(w)$ للدالة العازلة لمركب γ -LiAlH₄ في مجال طاقة الفوتون من 0 إلى 30ev.

نجد القيمة ل $\epsilon_1(xy)$ هي في حدود 10^{-16} وبالتالي نهملها. وأما الاتجاهات الأخرى فان وتيرة الجزء الحقيقي هي نفسها : $\epsilon_1(w)$ مرورا بالاختفاء الكلي ثم يزداد بعد المرور بالحد الأدنى γ -LiAlH₄ وفقا للتوجيهات (yy) و (zz).

C-LiAlH₄.epsilon



الشكل (5. IV): اختلاف الجزء الحقيقي والتخلي من الدالة العزل الكهربائي للمركب التالي γ -LiAlH₄ بالتقريب GGA.

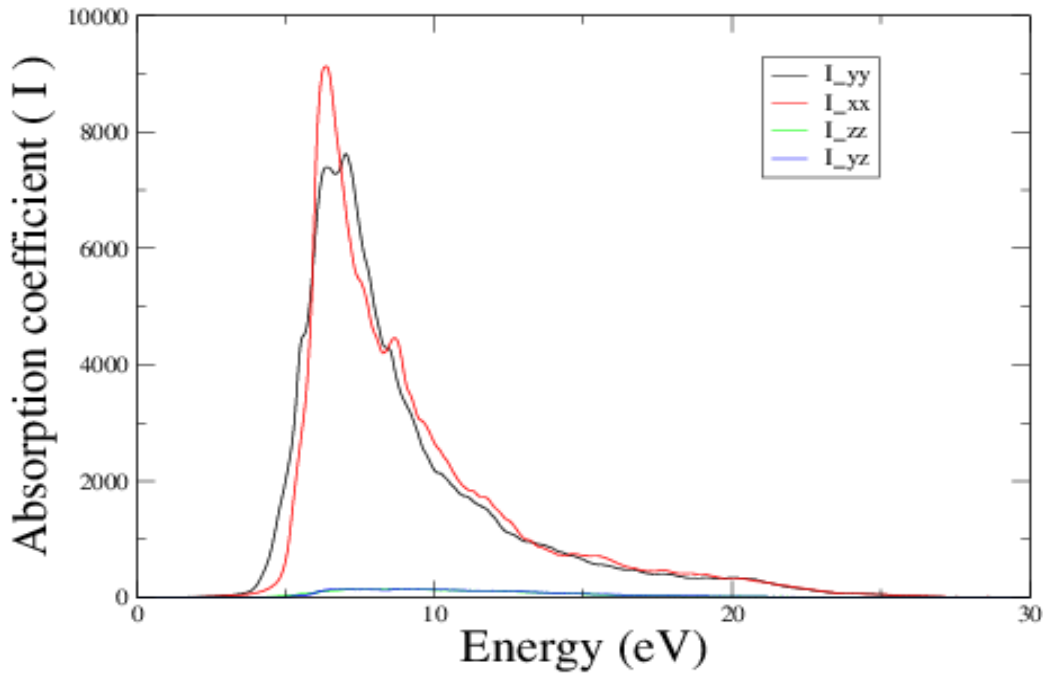
IV. 2.3. الجزء التخلي من دالة العزل الكهربائي :

يوضح تحليل المنحنى الشكل (5.IV) $\epsilon_2(\omega)$ إن الامتصاص يبدأ بعد العتبة عند طاقة أعلى من 5ev لكل المنحنيات $\epsilon_2(xx)$ ، و $\epsilon_2(yz)$ ثم يزداد حتى الذروة الرئيسية حيث $\epsilon_2(yz)$ أعلى من $\epsilon_2(xx)$.

IV. 3.3. معامل الامتصاص $\alpha(\omega)$:

يوضح الشكل (6.IV) معامل الامتصاص $\alpha(\omega)$ لمركب γ -LiAlH₄ على طول الأجزاء الثلاثة للمكونات الحد الأقصى لمعامل الامتصاص يحدث عندما يكون الجزء التخلي أعظما ولكن المنحنى $\alpha(xx)$ أعلى من $\alpha(yz)$ و $\alpha(zz)$ من أجل طاقة أكبر من 6ev للمركب γ -LiAlH₄ حيث وضوح التباين .

C-LiAlH₄.absorption

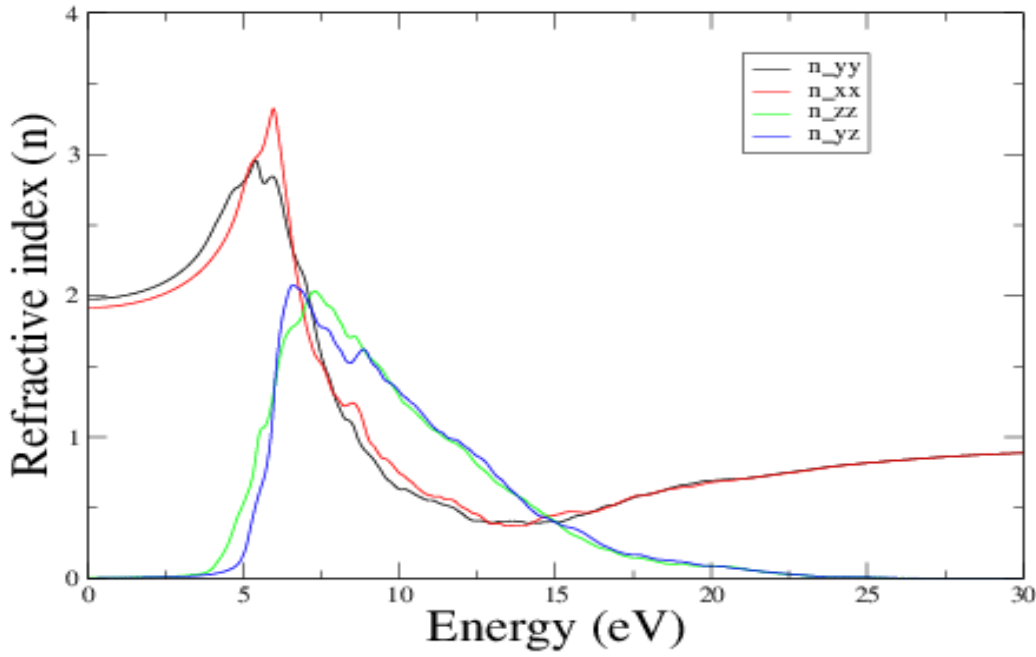


الشكل (6.IV): تباين الامتصاص $\alpha(\omega)$ لدالة طاقة الفوتون الناتجة من المركب γ -LiAlH₄ وفقا للاتجاهات (xx) ، (yy) و (zz) .

IV. 4.3. مؤشر الانكسار $n(\omega)$:

في الشكل (7.IV) قدمنا مؤشر الانكسار $n(\omega)$ للمركب γ -LiAlH₄ وفقا للاتجاهات (xx), (yy) و (zz) مؤشر الانكسار يتبع وتيرة الجزء الحقيقي من دالة العزل الكهربائي .

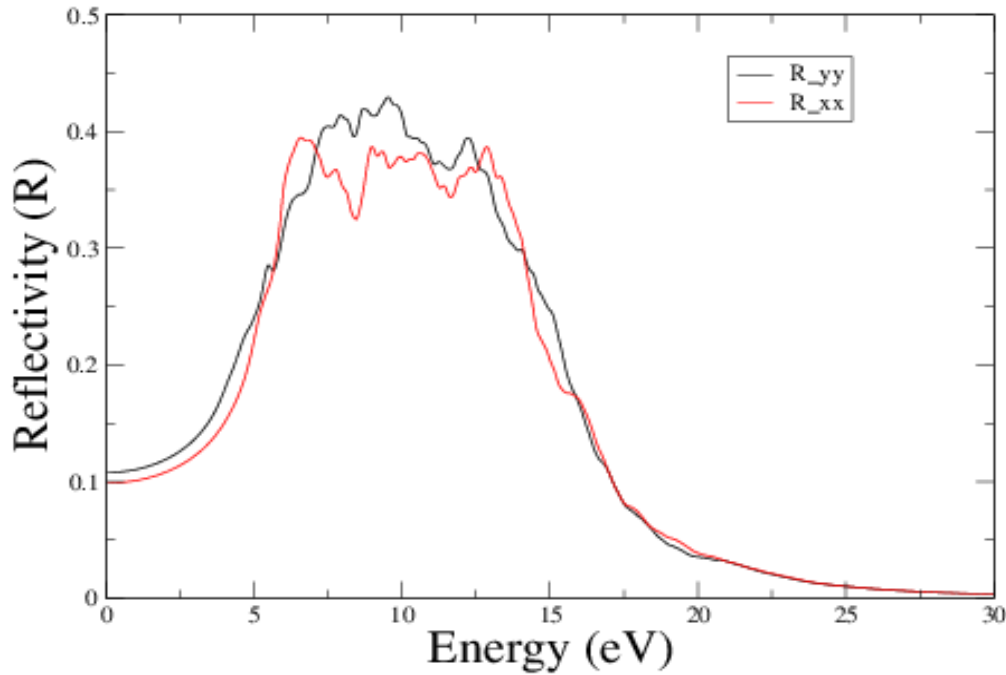
C-LiAlH₄.refraction



الشكل (7.IV): تباين معامل الانكسار $n(\omega)$ بدالة طاقة الفوتون الناتجة لمركب γ -LiAlH₄ وفقا للاتجاهات (xx), (yy) و (zz) .

IV. 5.3. الانعكاسية $R(\omega)$:

يظهر طيف الانعكاس $R(\omega)$ في الشكل (8. IV) لمركب γ -LiAlH₄ وفقا للاتجاهات (xx), (yy) .

C-LiAlH₄.reflectivity

الشكل (8.IV) : تباين الانعكاسية $R(\omega)$ لدالة طاقة الفوتون المنبعثة من المركب γ -LiAlH₄ وفقا للاتجاهات (yy), (xx).

تبدأ الانعكاسية عند أكبر من 4ev ثم تزداد باتجاه الحد الأقصى بالنسبة لطاقة أكبر من 6ev من القمم الثانوية التي تظهر عندما تزداد الطاقة للمنحنيات (yy), (xx) هذا الحد الأقصى ينشئ عندما يكون الجزء التخيلي ϵ_2 أعظميا للمركب γ -LiAlH₄.

الاستنتاج :

تم تنفيذ حساب الخصائص البصرية باستخدام عدد كبير من النقاط k في الجزء المنخفض من منطقة بريليون. من خلال النتائج المحصل عليها نلاحظ تباين في دوال العزل الكهربائي بين المكونات الديكارتيكية المختلفة للمركب γ -LiAlH₄ دالة العزل الكهربائي الساكنة ذات الصلة بمؤشر الانكسار هي مهمة. لدى المركب المدروس γ -LiAlH₄ عتبة امتصاص مهمة بسبب اتساع الفجوة (العصابة الممنوعة) و الحد الأقصى للامتصاص يلاحظ في حدود مستوى الطاقة 6ev

مراجع الفصل الرابع:

- [1] O.K. Anderson, *solide state commun.* 13, 133 (1973), *phys, Rev. B*12, 306 (1975).
- [2] P. Blaha, K. schwarz, G.K.H Madsen, D. Kvasnika, J.Luitzwien 2 , *An Augmanted plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties* Karlhing Schwarz , *techn, universität, wien, Austria* 2001, 3-9501031-1-2.
- [3] J.P. Perdew, Y. Wang, *phys. Rev. B*45 (1992) 13244.
- [4] J.PPerdew, S, Burk and M, ernzerhof, *phys, Rev lett*, 77, 3865 (1996).
- [5] V.K. Belskii, B.M.Bulychev and A.V. Golubeva *Acta.Crystalloge, sect, B: struct, crystallogr crystcher.* 38, 1254 (1982).
- [6] B.C. Hauback, H.w.Brinks, C.M. Jensen, and A.G. Maeland (unpublished) .
- [7] P. Vajeeston, P. Ravindran, R. Vidya, H. Fjellvag and A. Kjekshus *pressure – induced phase of NaAlH₄ A potential candidate for hydrogen storage ? Appl. Phys. Lett* 2003; 82 (14) 2257 – 9 .
- [8] F. gingle, K. Yvon and P. Fischer, *J. Alloys comp* 187, 105 (1992).
- [9] Vajeeston. P, Ravindran. P, vidya. R, Fjellvag. H and kjelkshus.v A, *Huge – Pressure – induced volume collapase in LiAlH₄ and its implication to hydrogen storage* *phys. Rev. B.* 2003; 68 (21) 212101.
- [10] B. M. Bulychev, V.N. verbetskii, and K. N. semenenko *Russ. J. Inorg. Chen.*22,1611 (1977).
- [11] chellappa. R.S, Chandra, D, Gransch. S.A, Hemley. R.J Lin. J.F, Son. Y. *Pressure – induced phase transformations in LiAlH₄, J. Phjys. Chen . B.*2006; 110 (23).

- [12] P.vinet, J. H.Rose, J. Ferrante, and J. R. Smith, J. Physcondens. Matter.1, 1941 (1989).
- [13] Xiao – Dong Zhang¹, Zhen – Yi ziang, Yu – Quing – Hou² and Lisha Li¹; Elastic properties of Na XH₄(x=B, Al), J.Phys: condens,Matter 21 (2009) 275401(GPP).
- [14] B.C. Hauback, H.w. Brinks and H. Fjellvag. J. Alloys comp 346, 184 (2002).
- [15] Neil .W. Ashcroft .N. David Merman. Solide state physics, (Haut- sannders international editions), 1981.
- [16] Optoélectronique Emmanuel Rose cher et Borges Viner 2^{ed} édition – DUNOD.
- [17] P. vajeeston, P. Ravindran,R.vidya, H. fjellvag and A.Kjekshur, Appl, phys, Lett 82.2257(2003).
- [18]: A, Aguayo, D. J. Singh, Phys. Rev , B69 (2004)155103.
- [19]: P.Vajeeston, P.Ravindran, R. vidya, H. Fjellvag and A.Kjekshus, Cryst. Grouth Des 4,471 (2004) .
- [20] O.M. Lovvik, O .Swang, and S.M. Opalka, J. Matter Res, 20,3199 (2005).
- [21] F. Aryasetiawan and O. Gunnarsson, Rep. Progphys, 61, 237 (1998).
- [22] G. Onida, L. Reining, and A. Rubio, Rev. Mod, Phys 74,601 (2002).
- [23] W.G Aulbur, L. Jonsson, and J.w.wilkins, solid state phys, Adv. Res. Appl, 54, 1 (2000).
- [24] J.P.Perdew and A.Zunger, phys. Rev. B23,5048 (1981).
- [25] M. Yoshino, K. Komiya, Y. Takahashi, Y. Shinzato H. Yukawa, M. Morinaga : Nature of the chemical bond in complex hydrides, NaAlH₄ , LiAlH₄ , LiBH₄ and LiNH₂ , J.Alloys and Compounds 404-406 (2005) 185- 190.

- [26] K. Wakamori and A. Sawaoka, *J. less-common, Met.* 88, 217 (1982).
- [27] O.M Lovvik, *J. Alloys compd* 356 (2003) 178.
- [28] O.M Lovvik, *J. Alloys compd* 373 (2004) 28.
- [29] E.orgaz, A.Menbrillo, R. castaneda, A. Aburto: Electronic structure of ternary hydrides based on lith element. *J. Alloys and compounds* 404-406 (2005) 176-180.
- [30] P.K. de Boer and R.A. de Groot, *Am.I. Phys.* 67, 443 (1999).
- [31] P.K. de Boer and R.A. de Groot, *Eur, Phys.I.B.* 4.25 (1998).
- [32] M.XU, S.Y.Wang. Gyin, j.Li, y.x, zheng .L.Chen .*appl .physlett* 89 (2006) 151908.
- [33] R.Delsol ,R.gilande, *phys .Rev*, B48 , 11789 (1993).
- [34] P.Pusching ,C.Ambrosch _ Drascl, *phy.Rev*, B607891 (1999).

الخاتمة العامة

الخاتمة:

في هذه الأطروحة، قمنا بدراسة الخصائص التركيبية والبصرية للمركب الثلاثي LiAlH_4 في مراحل ثباتها الرباعي ووحيدة الخلية على التوالي .

من أجل تحقيق هذا العمل استخدم المرء طريقة الموجات المستوية المرتفعة الخطية (LAPW) مع تقريب الانحدار المعمم (GGA) وتمت مقارنتها مع طريقة الموجات المستوية (APW).

يتم الحصول على المعلومات الهيكلية عن طريق التقليل من الطاقة الكلية كدالة للحجم ومن ثم التخفيف الهيكلي باستخدام تقليل القوى.

النتائج التي تم الحصول عليها تتفق مع تلك التجريبية .

مع المعلومات الأمثل للشبكة قمنا بتفصيل طريقة الحساب بخطواتها ودراسة الخصائص الهيكلية للمركب وحساب الخصائص البصرية وهي الجزء الحقيقي والتخيلي من دالة العزل الكهربائي و معامل الامتصاص و مؤشر الانكسار والانعكاسية.

تظهر النتائج أن المركبات التي تمت دراستها لها طابع غير معدني مع وجود فجوة مباشرة (γ) للمركب $\alpha\text{-LiAlH}_4$.

التفاعل هو أيوني بين الكاتيونات Li^+ , Na^+ والوحدة $[\text{AlH}_4]^-$ التي تعمل بمثابة أنيون للمركب $\alpha\text{-LiAlH}_4$.

النتائج التي تم الحصول عليها تتفق مع تلك التجريبية .

المخلص

الهدف من هذا العمل هو دراسة الخصائص البلورية والبصرية للمركب الثلاثي في إطار نظرية الكثافة . لهذا قمنا باستخدام طريقة الموجة الطائرة الخطية المعممة LAPW للمركب (LiAlH_4) في إطار تنفيذ تعليمات الوظيفة البرمجية (DFT). بواسطة كود Wien2K

في الحساب استخدمنا تقريب الانحدار المعمم (GGA). من اختبارات التقارب تم تحديد كل من المعالم التأسيسية للطريقة المستخدمة لتنفيذ عملنا. ويتم الحصول على المعالم في حالة توازن البلور عن طريق التقليل من إجمالي الطاقة بوصفها وظيفة من حجم حصلت الهندسة الأمثل عن طريق التقليل من القوى . ودرس أيضا هياكل الفرقة والخصائص البصرية في مراحل مستقرة للمركب LiAlH_4 .

النتائج هي في اتفاق جيد مع البيانات التجريبية والحسابات

تمت دراسة الخصائص البصرية الجزء الحقيقي والجزء التخيلي من وظيفة عازلة ,معامل الانكسار ومعامل الامتصاص والانعكاسية على أساس طاقة الفوتون الحادث.

وأظهر النتائج أن المركبات المدروسة ماصة.

كلمات مفتاحية: الخصائص البصرية ، طريقة LAPW , GGA ، الجزء التخيلي والحقيقي ، معامل الانكسار ، معامل الامتصاص ، الانعكاسية .

Résumé

Le but de ce travail est d'étudier les propriétés structurales, électroniques et optiques de composé ternaires (LiAlH_4). pour cela on a utilisé la méthode des ondes planes augmentées linéarisées LAPW dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code Wien2k. Dans le calcul on a utilisé l'approximation du gradient généralisé (GGA). A partir des tests de convergence on a déterminé les deux paramètres constitutifs de la méthode utilisée pour réaliser notre travail.

Les paramètres de structure à l'équilibre sont obtenus en minimisant l'énergie totale en fonction du volume la géométrie optimisée a été obtenue en minimisant les forces . Les structures de bandes et la densité d'états sont aussi étudiées dans les phases stables des composé LiAlH_4 .

les propriétés optiques ont été étudiées. la partie réelle et la partie imaginaire de la fonction diélectrique. L'indice de réfraction. La perte d'énergie de l'électron le coefficient d'absorption et la réflectivité sont calculés en fonction de l'énergie du photon incident .

Les résultats obtenus montrent que les composés étudiés sont absorbants

Mots clés : propriétés optiques, méthode LAPW, GGA, la partie réelle et imaginaire, L'indice de réfraction, le coefficient d'absorption, la réflectivité .