



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي



كلية العلوم الدقيقة

قسم علوم المادة

رقم الترتيب:

رقم التسلسل:

مذكرة تخرج لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

شعبة: الفيزياء

تخصص: فيزياء تطبيقية إشعاع وطاقة

من إعداد: مسغوني كريمة

الموضوع:

دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية للمركب  $\gamma$ -LiAlH<sub>4</sub>

نوقشت يوم: 2018/ 06 / 09

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة :

رئيسا

مناقشا

مشرفا

جار الله رشيدة

بكار الضاوية

فاروق لعجاليية

الموسم الجامعي 2017/2018

# كلمة شكر

مصداقا لقوله تعالى: ﴿لئن شكرتم لأزيدنكم﴾

أحمد الله عز وجل على أن وفقني لأداء هذا العمل المتواضع وأشكره على جزيل نعمه وعطائه.

وعملا بقوله صلى الله عليه وسلم: ﴿من لم يشكر الناس لم يشكر الله﴾.

واعترافنا بالفضل لأصحابه فإني أتوجه بجميل شكري وخالص دعائي لـ أستاذي المشرف على الرسالة

"العجايلية فاروق" الذي أولاني كامل العناية ولم يبخل علي بشيء منذ أن عرفته رغم كثرة

انشغالاته وكان صابرا علي وعلى أخطائي فله مني كل الشكر والتقدير.

كما أشكر كل أساتذتي الكرام الذين علمونا الأدب قبل العلم أسأل الله أن يبارك فيهم وفي

علمهم ويحفظ أسرهم ويرعاهم بعينه التي لا تنام ولا أنسى أعضاء لجنة المناقشة الذين قطعوا جزء

من وقتهم الغالي للنظر في ما يصلح هذه المذكرة.

كن عالما فإن لم تستطع فكن متعلما فإن لم تستطع فأحب العلماء فإن لم تستطع فلا تبغضهم.

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

وكل من شجعني لإنجاز هذا العمل.

بسم الله الرحمن الرحيم

## فهرس المحتويات

I	فهرس الأشكال
	قائمة الجداول
IV	قائمة الرموز
VI	قائمة الإختصارات
13	المقدمة العامة
15	مراجع المقدمة العامة

## الفصل الأول: البنية البلورية

17	1. مقدمة
17	I-1. البنية البلورية
17	I-2. الشبكة البلورية
17	I-3. شبكة برفاي
18	I-4. خلية أولية أساسية وخلية أولية غير أساسية
19	I-5. خلية فيكنرز ايتس
20	I-6. الشبكة المعكوسة
20	I-7. منطقة بريليون
21	مراجع الفصل الأول

## الفصل الثاني: البنية الطاقوية

24	1. مقدمة
24	II-1. نظرية العصابات
24	II-2. عازل، أشباه النواقل، نواقل
25	II-3. نظرية بلوخ
26	II-4. معادلة شرودينغر
27	II-5. حالة الكثافة
28	مراجع الفصل الثاني

## الفصل الثالث: طريقة الموجة الطائرة الخطية المتزايدة

30	1. المقدمة
30	III-1. مبدأ طريقة LAPW
32	III-2. تأثير الطاقة الخطية
32	III-3. بناء الوظائف الأساسية
32	III-3-1. وظائف شعاعية

33	..... المعاملات $B_{lm}$ و $A_{lm}$ 2-3-III
33	..... تمثيل كثافة الشحنة والإمكانات 4-III
34	..... 1-4-III. بناء النجوم.
36	..... 2-4-III. بناء التوافقيات للشبكة.
38	..... 3-4-III. تحديد الاحتمالات.
38	..... 1-3-4-III. إمكانات كولومبي.
39	..... 2-3-4-III. إمكانية التبادل والارتباط.
41	..... 5-III. معادلات التباين.
41	..... 6-III. بنية كود برنامج wien2k.
43	..... 1-6-III. تهيئة الحساب.
43	..... 2-6-III. دورة متناسقة (scf).
44	..... 3-6-III. حساب الخصائص.
45	..... مراجع الفصل الثالث.

### الفصل الرابع: النتائج والمناقشة

48	..... 1-IV. تفاصيل الحساب.
48	..... 1-1-IV. تعريف المركب الثلاثي $\text{LiAlH}_4$ - $\gamma$ من خلال بحث العلماء.
50	..... 2-1-IV. التقارب $N_{k_{pt}}$ و $RK_{max}$ .
55	..... 2-IV. الخصائص الإلكترونية.
55	..... 1-2-IV. عرض هيكل العصابة.
57	..... 2-2-IV. دراسة حالة الكثافة.
61	..... مراجع الفصل الرابع.
63	..... الخاتمة العامة.

## فهرس الأشكال

ترتيب الشكل	عنوان الشكل	رقم الصفحة
<b>الفصل الأول</b>		
الشكل (1-I)	خلية أولية أساسية داخل الخلية الأولية الغير أساسية.	18
الشكل (2- I)	خلية فيكنر زائتس للبلورة المكعبة لـ fcc و bcc .	19
الشكل (3- I)	منطقة بريليون الأولى	21
<b>الفصل الثالث</b>		
الشكل (1-III)	بناء النجوم	35
الشكل (2-III)	بناء توافقيات الشبكة	37
الشكل (3-III)	معادلة السمك بالطريقة شبه الحمل	39
الشكل (4-III)	إمكانية التبادل والارتباط .	40
الشكل (5-III)	برنامج حساب متناسق من رمز وين 2k	42
<b>الفصل الرابع</b>		
الشكل (1- IV)	هيكل بلوري للمركب $LiAlH_4$	49
الشكل (2- IV)	تباين الطاقة الكلية كدالة لحجم المركب $LiAlH_4$ بواسطة تقريب $GGA$ .	51

- 51 تباين الطاقة الكلية كدالة لحجم المركبات  $LiAlH_4$  بواسطة تقريب  $GGA$  الشكل (3- IV)
- 52 اختلاف الطاقة الكلية كدالة لحجم المركبات  $LiAlH_4$  بواسطة تقريب  $GGA$  الشكل (4- IV)
- 55 بنية عصابة المركب  $c-LiAlH_4$  بدون مدار – سبين بالتقريب  $GGA$  الشكل (5-IV)
- 57 إجمالي كثافة الحالة للمركب  $c-LiAlH_4$  بواسطة تقريب  $GGA$  الشكل (6-IV)
- 59 كثافة الحالة الجزئية للمركب  $c-LiAlH_4$  بواسطة تقريب  $GGA$  الشكل (7- IV)

## فهرس الجداول

رقم الصفحة	عنوان الجدول	ترتيب الجدول
<b>الفصل الرابع</b>		
50	أشعة <i>Muffin-Tin</i> للمركب $\gamma$ -LiAlH <sub>4</sub>	الجدول (1-IV)
53	حجم $V_0$ ووحدة الضغط $B$ (Gpa) ومشتقاته $B'$ ومجموع الطاقة $(E_0)$ بواسطة تقريب <i>GGA</i> لمرحلة $\gamma$ -LiAlH <sub>4</sub> .	الجدول (2-IV)
54	الأبعاد المحسنة	الجدول (3-IV)
60	فجوة الطاقة للمركب $c$ -LiAlH <sub>4</sub> بالتقريب <i>GGA</i> .	الجدول (4-IV)

## الحروف اللاتينية

- $V$ : الحجم.
- $\vec{G}$ : شعاع الشبكة المعكوسة.
- $V^*$ : حجم شبكة بدائية في الشبكة المعكوسة
- $H$ : الهاملتون.
- $V(x)$ : هو الكمون الدوري .
- $\vec{K}$ : شعاع الموجة.
- $T_e$ : الطاقة الحركية للإلكترونات
- $T_n$ : الطاقة الحركية للانوية.
- $E$ : الطاقة المنتظمة.
- $V_{ee}$ : تفاعل بين جزيئات إلكترون-إلكترون
- $V_{en}$ : تفاعل بين جزيئات إلكترون-نواة
- $V_{nn}$ : تفاعل بين جزيئات نواة-نواة
- $A_{lm}, B_{lm}$ : المعاملات .
- $G$ : هو متجه للشبكات المتبادلة.
- $R$ : هي مكونات الدوران لعمليات مجموعة الفضاء .
- $N_{OP}$ : هو عدد عمليات مجموعة الفضاء .
- $m_s$ : هو عدد الموجات المستوية المستقلة في النجمة.
- $R\alpha$ : هو مركز الذرة  $\alpha$ .
- $R_{MT}$ : نصف قطر المجال  $MT$ .
- $NKpt$ : عدد النقاط الخاصة (المتماثلات العالية) في منطقة بريلوين .

- $E_i$ : طاقة خطية.
- $G_{\max}$ : قطع في الفضاء المتبادل.

### المرونة اليونانية:

- $\delta_{ij}$ : كرونكر.
- $\Delta, \Lambda$  و  $\Sigma$ : محاور تناظر.
- $\Psi$ : الدالة الموجية.
- $\phi_m$ : عامل الطور.

## الإختصارات

- ✓ **DFT (La densité de la fonction locale)**: النظرية الوظيفية للكثافة.
- ✓ **FP-LAPW (ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total)**
- ✓ **La méthode des**: طريقة الموجة المستوية الخطية المتزايدة بإجمالي الجهد.
- ✓ **GGA (Le généralisé gradient Approximation)**: تقريب الإنحدار المعمم.
- ✓ **APW (L'onde plane augmentée)**: الموجة المستوية المتزايدة.
- ✓ **Fcc (cubique à faces centrées)**: مكعب متمركز الوجوه.
- ✓ **LAPW (ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total)**
- ✓ **La méthode des**: الموجة الطائرة الخطية المتزايدة.
- ✓ **LDA (approximation de la densité locale)**: تقريب الكثافة المحلية.

## المقدمة العامة:

لقد تأثر كوكبنا من الزيادة الكبيرة في تركيز غاز ثاني أكسيد الكربون داخل الغلاف الجوي والنتائج عن استخدام الوقود السائل والغاز المستعملين في النقل، المصانع وفي المنازل منذ بداية القرن العشرين. مما أدى إلى الزيادة في درجة حرارة الكوكب مؤثرا بذلك على السير الطبيعي للطقس ونظرا للتدفق الهائل للغاز التقليدي القاتل (الكربون) في الجو نجم عنه تغيرا في المناخ وتلوثا قاتلا في الجو. وللمحافظة على كوكبنا الذي لا نملك غيره حاليا ليتحتم على العلماء البحث على بديل آخر للطاقة يكون محافظا على الإنسان والطبيعة وبمرور الوقت مع التقدم التكنولوجي والبحث العلمي، توصل العلماء إلى مصدر آخر للطاقة يكون فعال ومحافظ للطبيعة، وهو الهيدروجين الذي يبدو أنه الوقود المثالي الحامل للطاقة والمعروفة حاليا بالطاقات المتجددة ومن بين خصائصه [1-2]:

- 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، بحيث نستعمل خزانا معدنيا (هيدريد) يمكن أن يحوي عددا من الهيدروجين في شبكاتها 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 معقدة لتخزين الهيدروجين على شكل بورو هيدريد و الأانات.
- 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 بوغانو فيتشوشوكيردي في عام 1997 [3]. لكن في مركبات الهيدريد ، لا تزال هناك بعض المشاكل في انعكاس تفاعلات الهدرجة وكذلك في درجة حرارة التحلل العالية ومعدل التفاعل المنخفض [ 4]. في إجراء البحث عن هذه المواد الجديدة ، يمكن للباحث إما اتباع 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.
- ندرس الهيدريد  $AMH_4$  بحيث A هو معدن قلوي ( $A = Na, Li...etc$ ) و M يمكن أن يكون بهيكل بلورية مختلفة [ 5]، ونركز في هذه الدراسة على البنية الإلكترونية باستخدام النظرية الوظيفية للكثافة (La théorie fonctionnelle de la densité) (DFT) المستخدم من قبل طريقة الأمواج المستوية المتزايدة الخطية بإجمالي الجهد (ondes planes augmentées linéarisées à potentiel total) (La méthode des (FP-LAPW) [6]. يعتمد التقدم على تطوير تقنيات دقيقة بدقة كافية. وبالتالي فإن تطور النظرية الوظيفية للكثافة (DFT) وتقريب الإنحدار المعمم (Le généralisé gradient) (GGA) قد لعب دورا هاما في فيزياء المادة المكثفة مع استعمال طرق مختلفة للحساب من بينها : المدارات الخطية

في المكعب Muffin -Tin [7] و الموجة المستوية المتزايدة ( L'onde plane augmentée ) ( APW ) [8] .

في عملنا قمنا بدراسة الخصائص التركيبية والإلكترونية للمركب  $\gamma$ -LiAlH<sub>4</sub> 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 الإلكترونية.

أما الفصل الثالث فهو توضيح مبدأ طريقة الموجة المستوية المتزايدة الخطية ( LAPW ) بواسطة الشفرة Wien2K .

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

المراجع:

[1] : Berry gene. D,Salvador.M, Aceves–onboard storage alternative for hydrogen vehicles energy fuels 1998.

[2]:L.Schlapbach, A.Zuttel,Nature 414(2001) 353-358.

[3] :B.Bogdanovic, M.Schwickardi, j. Alloys Compd. 253.(1997)1.

[4]: T.Ichikawa, S.Isobe,N.Hanada, H.Fujii. J.AlloysCompd 365(2004).

[5] :M.E.Arroyo,Y.dedompablo, G.Ceder,J.AlloysCompd 364(2004)6.

[6]: G.K.H.Madsen,D.Kvasnika,J.Laitz,Wein 2K An augmented plane wave + local orbitals program for calculating crystal properties Karlheinz Schwarz, technUniversitot. Wien.Austria,2001 ,3-9501031-1-2.

[7] :O.k.Anderson, Phys. Rev.B12, 3060 (1975).

[8]:C.Slater,phys.Rev.51.864 (1973).

## مقدمة:

إن أغلبية الذرات في الأجسام الصلبة متماسكة فيما بينها بمسافات متساوية ، تشكل مجموعة جزيئات مستقرة عندما تكون طاقتها الكلية صغرى، بحيث تكون جميع الذرات في بيئة متطابقة والأمر الذي يؤدي إلى ترتيب دوري ثلاثي الأبعاد، وهذا يعني حالة بلورية، أي وجود دورية تقرب الوصف النظري للصلب.

### 1-I. البنية البلورية:

هناك نوعان للحالة الصلبة: الحالة التي يكون فيها ترتيب الذرات عشوائيا والذي يتم فيه ترتيب الذرات بانتظام في عقد الشبكة. والحالة الثانية التي تهمنا بشكل خاص هنا ، هي الحالة التي تكون فيها الذرات مرتبة في عقد الشبكة بشكل دوري. والنتيجة هي مجموعة من النوى والإلكترونات المرتبطة معا من قبل القوى الكولومبية [1].

### 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 تسمى الأشعة القاعدية:  $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$  نعرف موقع كل خلية للبلورة بـ:

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

أما حجم الخلية الأولية الأساسية فهو من الشكل:

$$V = |\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3)| \quad (2- I)$$

بحيث:  $\mu, \nu, w$  أعداد صحيحة.

### 3-I. شبكة برافي:

هي الشبكة التي 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 ذرات أو مجموعة جزيئات. شبكة برافي تمكن من التمييز بين مختلف الترتيبات الممكنة من الذرات لتشكيل البلور (الكريستال) .

وفقا لمعايير هذه الشبكة هناك سبعة أنظمة بلورية و14 نوع من شبكة برافي [2].

- 1 - ثلاثية الميل أو تريكلينيك ← العقدة [P]
- 2 - أحادية الميل أو مونوكلينيك ← العقدة [P] و [C]
- 3 - المعينية المستقيمة أو أورتورمبيك ← العقدة [P] ، [C] ، [I] و [F]
- 4 - الرباعية أو تيتراغونال ← العقدة [P] و [I]
- 5 - مكعب ← العقدة [P] ، [I] و [F]

بحيث:

[P] شبكة برافي بسيطة.

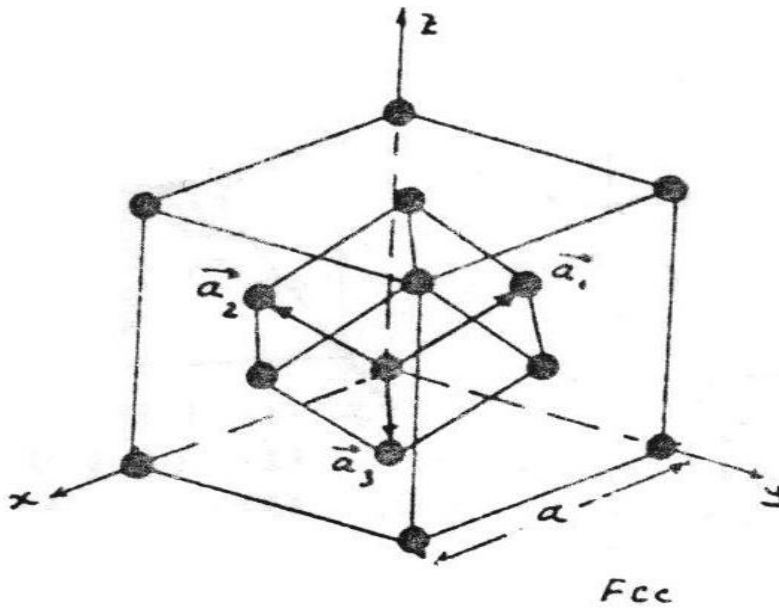
[C] شبكة برافي ممركرة القاعدة.

[B] شبكة برافي ممركرة الحجم.

[F] شبكة برافي ممركرة السطح.

#### I-4. خلية أولية أساسية وخليّة أولية غير أساسية :

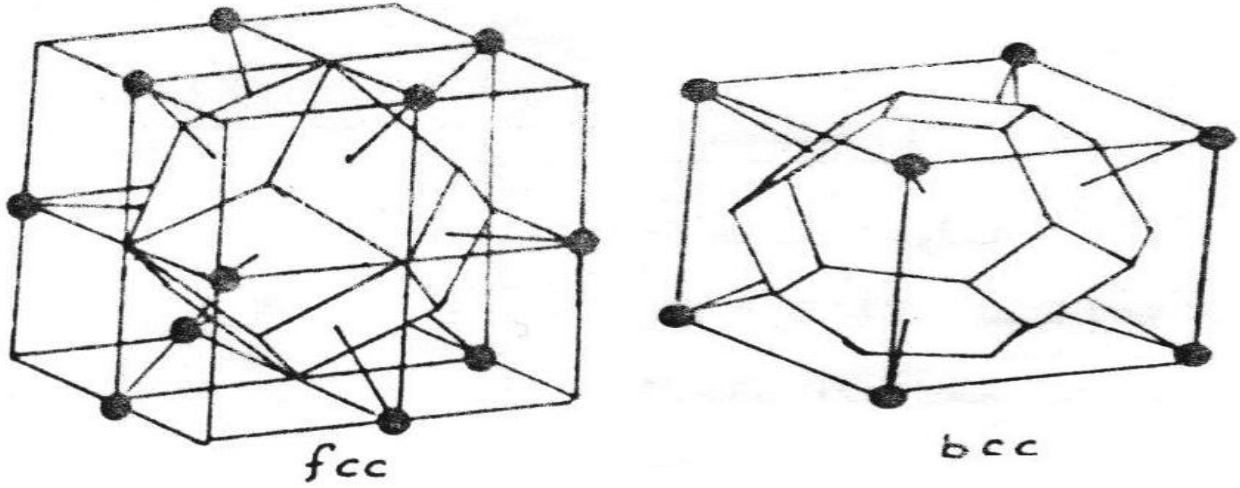
إن أشعة الانتقال الأساسية  $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$  تتحدد من الشبكة البلورية متوازي السطوح أبعاده  $a, b, c$  وزواياه الأساسية  $\alpha, \beta, \gamma$ . حيث في الحالات العامة تكون الزوايا قائمة كما أنها تختار وفق شرط التناظر الإنسحابي والذي يماثل تناظر كل الشبكة لذلك نشير لأحرف الخلية الأولية بالمحاور  $ox, oy, oz$ . ونؤكد أن حجم أي خلية أولية غير أساسية أكبر دائما من حجم الخلية الأولية الأساسية التابعة لنفس الشبكة. الشكل (I-1) يمثل خلية أولية أساسية وغير أساسية بدلالة الأشعة  $(\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3)$  التي تحدد أحرف المكعب.



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

#### I-5. خلية فيكنرز ايتس :

هي خلية أولية بأقل حجم ممكن وأساسية ولها تناظر مشابه لتناظر الشبكة ككل. وكمثال نأخذ خلية فيكنرز ايتس للبلورة المكعبة الممركرة السطوح  $fcc$ ، وهي التي خليتها الأولية الغير أساسية عبارة عن مكعب يحوي على عقدة وسط وجوهه الستة. فتكون بهيئة اثنا عشر معين. أي له اثنا عشر سطحا متشابهها بهيئة معين. أما خلية فيكنرز ايتس للشبكة المكعبة الممركرة الحجم  $bcc$  فتبدو هذه الخلية بهيئة ثماني وجوه وهي عبارة عن سداسية منتظمة وستة وجوه مربعة الشكل كما هو موضح في الشكل (I-2).



الشكل (2-1): خلية فيكنرز ايتس للبلورة المكعبة لـ fcc و bcc.

### 6.I. الشبكة المعكوسة:

إن فكرة الشبكة المعكوسة مبني 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 :

$$\vec{b}_1 = 2\pi (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3) / \vec{a}_1 (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3) = 2\pi / \vec{a}_1$$

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

$$\vec{b}_3 = 2\pi (\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2) / \vec{a}_3 (\vec{a}_1 \wedge \vec{a}_2) = 2\pi / \vec{a}_3$$

إلى حجم يساوي:

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

يتم تعريف فيما يتعلق بشبكة برافي الشعاع  $\vec{R}$ .

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

حيث:  $n_3, n_2, n_1$  هي أعداد صحيحة

تلعب الشبكة المعكوسة دورا أساسيا في معظم الدراسات التحليلية الدورية وهي شبكة برافي.

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

حيث  $\delta_{ij}$  هو كرونكر .

ويحدد  $G$  شعاع الشبكة المعكوسة بـ

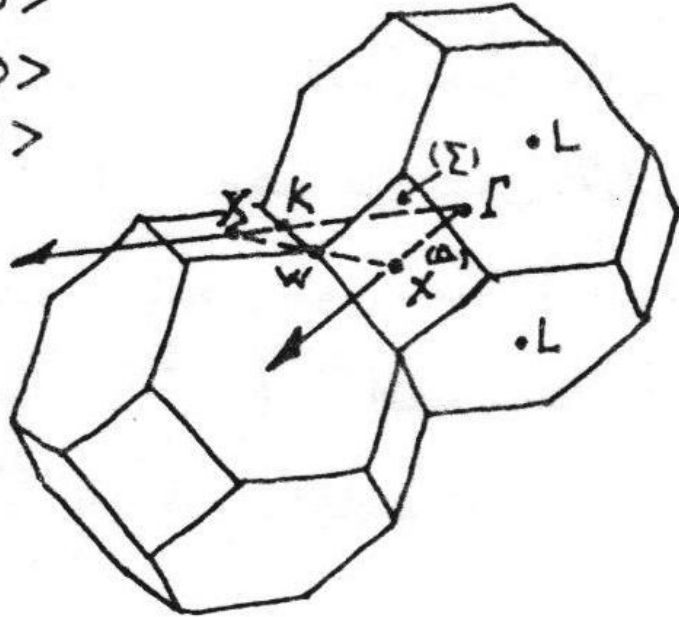
$$\vec{G} = h\vec{b}_1 + k\vec{b}_2 + l\vec{b}_3 \quad (6.I)$$

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

هو الحجم في الشبكة المباشرة و  $V = |\vec{a}_1 (\vec{a}_2 \wedge \vec{a}_3)|$  هو الحجم في الشبكة المعكوسة.  $[v^* = (2\pi)^3/v]$

**7-I منطقة بريليون:** وهي خلية فيكنرزاييتس في أغلب الأحيان ، حيث تصمم بوصل أي عقدة من عقد الشبكة المعكوسة مع كل العقد المجاورة لها بمستقيمت. ومن ثم نضع على هذه المستقيمت ومن منصفاتها مستويات، إن 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 الإلكترونية لنقاط أعلى للتناظر ، ففي الفضاء نعين منطقة بريليون الأولى من خلال مركز التناظر للمبدأ " $\Gamma$ ". أما محاور التناظر هم:  $\Delta, \Sigma$  و  $\Sigma$  لنقاط التقاطع ذات التناظر العالي وكل من هذه المحاور لحدود منطقة بريليون من أجل بناء العصابة الطاقوية [5] 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.

## المراجع:

- [1] Hanry Mathien, Physique des semi-conducteurs et des composantes électroniques DUNOD, Paris (2004).
- [2] Hung T. Deip, Physique de la matière condensée DUNOD, Paris (2003)
- [3] Charles Kittel, Physique de l'état solide DUNOD, Paris (2007).
- [4] I. Iakhtine, Métallographie et traitement thermiques des métaux. Edition MIR, Moscou (1986).
- [5] Tuong Nguyen Quang, effet de spin dans les nanostructures semi-conductrices : modélisation et expériences de magnéto transport (2006).

**1- مقدمة:**

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

إن الأصل الطبيعي للفرق بين العازل ، الناقل وأشباه النواقل، 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. تعطى 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 تدعى طاقات 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. ليتم 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 النواقل ونواقل.

من أجل العوازل وأشباه النواقل ، فإن جميع الإلكترونات توجد في عصابة التكافؤ عند درجة حرارة مساوية  $0k$ . عندما ترتفع درجة الحرارة فإن الطاقة الموردة للإلكترونات ليست كافية لنقلها من عصابة التكافؤ نحو عصابة التوصيل. إن 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 (مستوى فيرمي) يقع داخل الطبقة المسموح بها (من التكافؤ إلى التوصيل). وبالعكس عند البلورة العازلة ، فإن مستوى فيرمي يقع في الفجوة الممنوعة.

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

### II-3- نظرية بلوخ:

تعتمد نظرية فيليكس بلوخ على الطابع الدوري لتوزيع الأيونات في المعدن [3]. النتيجة من نظرية بلوخ لإبراز الطاقات الممنوعة بواسطة تطبيق الكمون البلوري الضعيف على الإلكترونات الحرة. لوصف حركة الإلكترونات التي من المفترض أن تكون حرة في الكمون الدوري.

حالات خاصة لحل معادلة شرودينغر:

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

نموذج بلوخ نجد:

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

حيث:

$$U_K(\vec{r}) : \text{دالة الشبكة}$$

بحيث:

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

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  $H$ ، فيزيائياً يمكننا القول بأن دالة بلوخ (2. II) هي دالة تصف حالة الإلكترون، معدلة بالموجة المستوية المنتشرة  $\exp(i\vec{k}\vec{r})$  بواسطة الكمون الدوري من شبكة الأيونات من خلال الدالة  $U_K(\vec{r})$ .

دورية  $U_K(\vec{r})$  تدل على أن الدالة مرتبطة بشعاع الموجة  $\vec{K}$  (القيمة الذاتية لوتيرة الشبكة) . وبالتالي تبسيط مشكلة عصابات الطاقة ، فهي تكفي لإيجاد دوال ملائمة للإلكترون في الخلية الأولية الغير أساسية ، بالتالي استعمال نظرية بلوخ لتحديد في الخلايا الأخرى للبلورة.

### II-4- معادلة شرودينغر: المشكل النظري الأساسي في الفيزياء للأجسام الصلبة هي فهم التنظيم

الداخلي للجزيئات المشكلة للبلورة إلى أصل خصائصها . لذلك يجب علينا تفعيل ميكانيك الكم لأن مفاهيم الميكانيك الكلاسيكية غير كافية. وأساس ميكانيك الكم هو حل معادلة شرودينغر:

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

حيث:  $H$  : الهاملتون.

$\Psi$ : 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 [4] ونكتب:

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

إن الحدين الأولين من هاميلتونهما على التوالي يمثلان الطاقة الحركية لـ  $N$  إلكترون (القراءن  $i$ ) و  $A$  الأنوية الذرية ( القراءن  $l$ )، أما الحدود الثلاثة الأخرى تمثل مختلف الكمونات لتفاعل : إلكترون- نواة ، إلكترون- إلكترون و نواة- نواة.

## II-5- كثافة الحالة:

تجعل كثافة الحالة من الممكن حساب الكميات الفيزيائية .

كثافة الشعاع  $\vec{K}$  المسموح به في الفضاء المعكوس ويكتب :

$$N(E) dE = \int_{\Omega} g(\vec{K}) d^3K \quad (8. II)$$

يمثل مجال التكامل ' $\Omega$ ' حجم الفضاء المعكوس ويعين بين سطوح الطاقة  $E$  و  $E + dE$  . ويتم كتابة التعبير في الطاقة.

$$dE = \nabla_k E dK \quad (9. II)$$

$$d^3K = dS_E dK_n \quad (10. II)$$

$dS_E$ : هو عنصر سطح الطاقة  $E$ .

$K_n$ : العنصر العمودي الذي يفصل بين سطحي الطاقة  $E$  و  $E+dE$ .

إذن:

$$N(E) = \frac{1}{4\pi^3} \int \frac{dS_E}{\nabla_k E} \quad (11.II)$$

تعرف كثافة الحالة بأنها عدد الحالات المستقلة لكل وحدة حجم ولكل وحدة طاقة. تعرف الآلية الرئيسية للتوصيل الإلكتروني المرتبط بنواقل حرة أن لديها عملية توصيل جديدة من الحالة أين طاقة الفوتون تزداد وتصبح قابلة للمقارنة وطاقة الفجوة ويمكن أن تنثير إلكترونات من الحالة المشغولة في عصابة التكافؤ إلى الحالة الغير المشغولة في عصابة التوصيل.

## المراجع:

- [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] : Rapport CEA-R-Nicolas Richard .Artimies et terres rares sous pression :approche pseudopotentiel .
- [4] : E. schrodinger<< An Undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules >>phys . Rev .Vol . 28.1926 p :1049-1070

## المقدمة :

الطريقة الخطية للأموح المستوية المتزايدة [1] هي تعديل لطريقة الموجة المستوية المتزايدة APW ( L'onde plane augmentée ) لحل المشاكل التي واجهتها هذه الأخيرة ومن بينها :

- عدم وجود تباين في طريقة APW بحيث حلول لمعادلة شرودينغر فقط من أجل  $E = \epsilon_1$  .
- عبارات المعاملات  $A_{lm}$  تحتوي على المصطلح  $U$  مع المقام ليتمكن بالتالي العثور على قيم الطاقة  $E$  على سطح الكرة القاعدية MT التي تلغى الدالة  $U$  في هذه الحالة فيها الهوال الشعاعية والموجات المستوية التي تتضاعف بعشرات المرات و يسمى هذا "المشكلة المقاربة" .

### III-1.1. مبدأ طريقة الأمواج المستوية الخطية المتزايدة (LAPW):

في هذه الطريقة تكون الدوال 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 دوال  $U_l$  كما في طريقة APW ( L'onde plane augmentée ) ويجب أن تفي دالة  $U_l(r) Y_{lm}(r)$  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 الدالتان الشعاعيتان  $U_l(r)$  و  $\dot{U}_l(r)$  سطح muffin-tin مع الاستمرارية مع الموجات المستوية من الخارج وبالتالي تصبح دوال الموجة هي الدوال 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  $A_{lm}$  . وبالتالي فإن دوال LAPW هي موجات مستوية فقط في المناطق الخالية كما هو الحال في طريقة APW . وفي هذه المجالات تكون دوال LAPW متكيفة بشكل أفضل من ال دوال APW . بالفعل إذا اختلف  $E_l$  عن القليل من طاقة النطاق  $E$  فستكون ذات تركيبة خطية بشكل أفضل بإعادة إنتاج الدالة الشعاعية من دوال APW التي تتكون من دالة شعاعية واحدة وبالتالي يمكن تطوير الدالة  $U_l$  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:

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

وبالتالي تضمن طريقة LAPW استمرارية دالة الموجة على السطح 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  $E_l$  الحصول على جميع نطاقات التكافؤ في منطقة طاقة كبيرة ، فمن الممكن بشكل عام تقسيم الطاقة إلى جزأين هو تبسيط كبير مقارنة بالطريقة APW بشكل عام إذا كان  $U_l$  يساوي صفر على سطح الكرة فإين مشتق  $\dot{U}_l$  سيكون مختلفا عن الصفر لذلك لن تنشأ مشكلة الاستمرارية على سطح الكرة في طريقة LAPW .

اقترح نكايدا [2] و كوبرلر تعميم طريقة LAPW التي تستخدم فيها  $N$  دوال شعاعية ومشتقاتها  $(N-1)$  بحيث كل دالة شعاعية لها معاملها الخاص  $E_l$  وبذلك يتم تجنب الخطأ المتعلق بالخطية. نجد طريقة LAPW القياسية لـ  $N=2$  و  $E_{l1}$  قريبة من  $E_{l2}$  .

### تلخيص بعض مزايا طريقة LAPW مقارنة مع طريقة APW نلاحظ:

- في طريقة LAPW يتم الحصول على طاقة ال عصابات عند النقطة  $K$  مع قطرة واحدة بينما في طريقة APW من الضروري حساب الطاقة لكل عصابة .
- يتم حل المشكلة مقارنة في طريقة APW عن طريق إدخال مشتق من وظيفة شعاعية فيما يتعلق بالطاقة التي تضمن عدم فصل الموجات المستوية مع دوال شعاعية .
- أساس طريقة LAPW لديه مرونة كبيرة بالمقارنة مع طريقة APW داخل الكرة .
- عند التبديل من LAPW إلى طريقة APW فإن الخطأ المقدم هو من ترتيب  $(E - E_l)^2$  لدوال الموجة و  $(E - E_l)^4$  لطاقة العصابة.

### III-2. تأثير الطاقة الخطية :

من أجل الحصول على نتائج جيدة يجب أن يكون اختيار معامل الطاقة  $E_l$  في مركز عصابة طيف الطاقة لأنه كما رأينا بالفعل الأخطاء الموجودة في دالة الموجة وكذلك في طاقات العصابة  $(E - E_l)^2$  و  $(E - E_l)^4$  على التوالي.

يمكننا تحسين اختيار هذا المعامل  $E_l$  من خلال حساب الطاقة الكلية للنظام لعدة قيم من  $E_l$  واختيار المعامل الذي يعطي أقل طاقة [3]. لا يتم استيفاء شرط التعامد للدوال.

الطاقة  $E_l$  لذلك تعتمد LAPW على اختيار  $E_l$  و تؤدي إلى ظهور حالات خاطئة للوسط يطلق

عليه عصابات الأشباح [ 4 ] ولكن إذا كان معامل الطاقة يساوي طاقة حالة الوسط يتم حل المشكلة .

### III-3- بناء الدوال الأساسية:

إن الدوال الأساسية لطريقة LAPW هي الموجات المستوية في منطقة الخلاء حيث يتم تطويرها كدوال شعاعية رقمية داخل الكريات MT شريطة أن تستمر الدوال الأساسية ومشتقاتها على سطح المجال MT و بناء الدوال الأساسية يأتي لتحديد :

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

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

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

ما تم تنفيذه عمليا حيث يتم ضمان تقارب حسابات LAPW لـ  $R_{MT}K_{max}$  بين 7 و9 .

### III-3-1. دوال شعاعية :

نلاحظ أن هناك نوعين من الدوال الشعاعية غير النسبية والدوال الشعاعية النسبية :

في أول دوال الشعاعية  $U_{lm}(r)(3,3)$  وهي حلول لمعادلة شرودينغر مع خطية الطاقة  $E_l$  وإمكانات كروية .

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

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

### III-3-2. المعاملات $A_{lm}$ و $B_{lm}$ :

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

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

$$k_n = k + G \quad \text{مع}$$

في منطقة كروية :

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

بحيث:

$\Omega$  هو حجم الخلية الابتدائية.

$k$  هو ناقل الموجة و  $G$  هو متجه للشبكات المتبادلة .

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

### 4-III. تمثيل كثافة الشحنة والكمونات:

لحل معادلات كو ه ن-شام [8] علينا أن نحدد اختيارا دقيقا للكمونات الفعالة التي تشمل مصطلح كولومبي  $v$  وفترة التبادل والارتباط أكثر في طريقة LAPW الإمكانات لكل الالكترونات [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 الكمون 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 الخالية .

- الكثافة هي كمية حقيقية .

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

### 4-III.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  $N_{OP}$ .

$\phi_m$ : 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

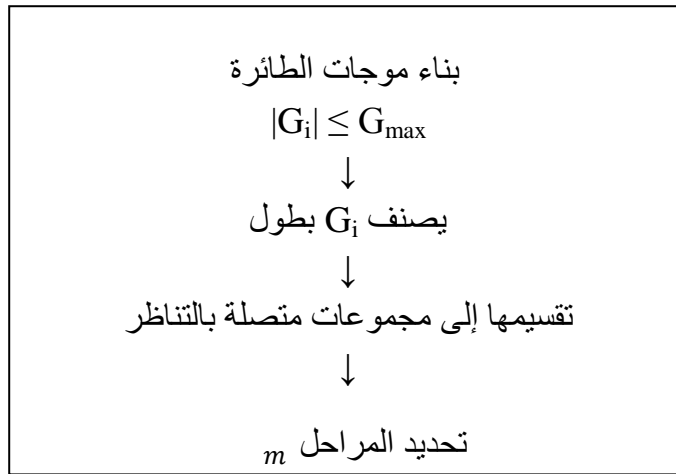
$$\frac{1}{\Omega} \int \phi_s^* \phi_{s'} d^3 r = \frac{1}{m_s} \delta_{ss'} \quad (8-III)$$

المربع الذي يحتوي على جميع الموجات المستوية التي يقل حجم الموجة لها عن أو يساوي قيمة القطع ( $|G_i| \leq G_{max}$ ) في المساحة التبادلية بعد أن يصنفها جميع  $G_i$  في القوائم (نلاحظ أن عناصر نفس النجوم لها نفس الطول) . تنقسم كل قائمة إلى قوائم فرعية تحتوي كل منها على موجات مستوية. ثم يتم تقسيم كل قائمة فرعية إلى قوائم موجات مستوية متصلة بالتناظر عن طريق تطبيق عمليات المجموعة على الموجات المستوية هذا يشكل النجوم  $s$  .

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

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

يتم إظهار بناء النجوم في الشكل (1-III).



الشكل (1-III): بناء النجوم .

### III-4-2. 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) .

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

حيث  $R_\alpha$ : هو مركز الذرة  $\alpha$ .

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

يتم تشييد  $K_v$  من مصفوفة الدوران التالي :

$$D(r) = (-1)^{l_p} D(\alpha, \beta, \gamma) \quad (12-III)$$

حيث  $\gamma, \alpha, \beta$ : هي زوايا أولر.

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

لاحظ أن التوافق التوافقي للشبكة  $1=0$  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  $R$ .

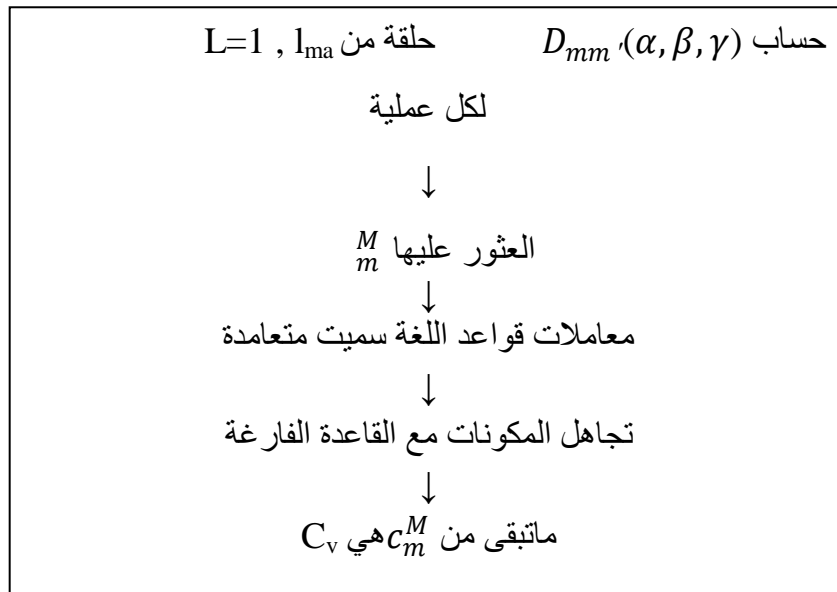
$$c_m^M = \begin{cases} \sum_R [D_{mM}(R) + (-1)^M D_{m-M}(R)] & M \geq 0 \\ \sum_R i [D_{m-M}(R) - (-1)^M D_{mM}(R)] & M < 0 \end{cases} \quad (15- III)$$

والتي لها قاعدة تعميمية  $C_m^M$  فارغة يتم تجاهلها والمعاملات المتبقية هي المتبقية و  $C_v$  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 .

$$r_{i+1} = r_i \exp(\delta_x) = r_i \exp(\delta_x) \quad (16- III)$$

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-4-3. تحديد الاحتمالات :

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

### III-4-3-1. كمونات كولومبي :

هي مجموع كمونات  $V_H(r)$  هارتريو الكمونات 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 [11] على أساس ملاحظتين :

- كثافة الشحنة مستمرة فهي تتغير بسرعة في المنطقة الكروية وبيضاء في منطقة الخالي.

- تعتمد إمكانات كولوم على كل من التهمة الخالية في منطقة الخلافي ومضاعفات الشحنة داخل المجال .

يتم تطوير كثافة الشحنة في منطقة الخلافي في سلسلة فورييه .

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

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

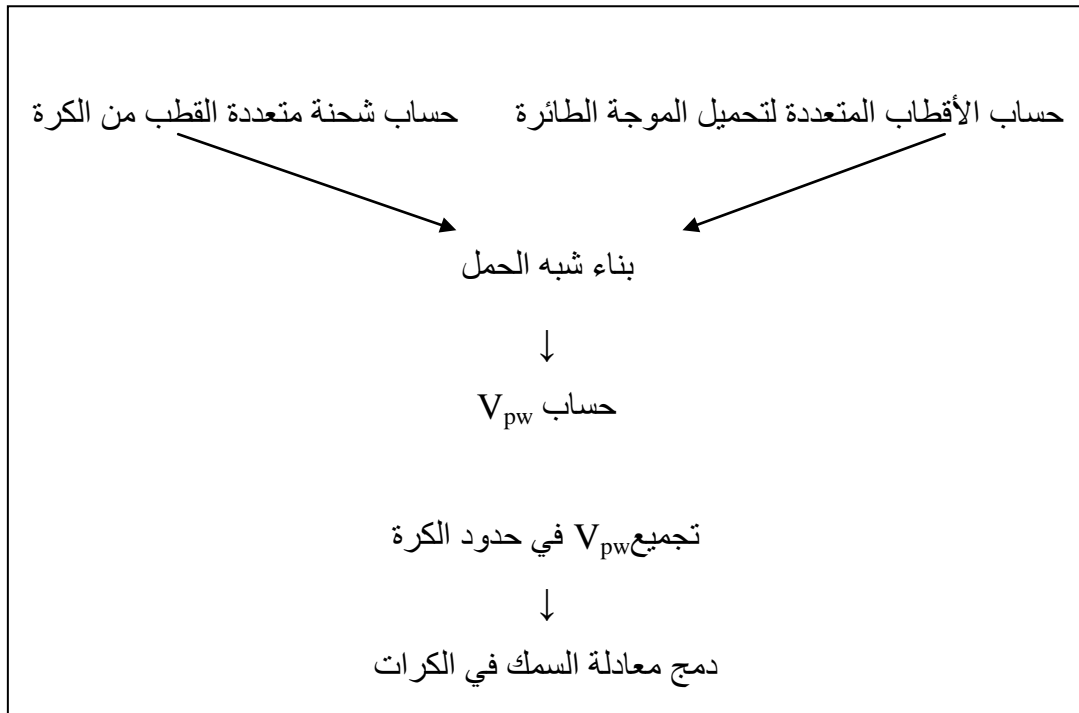
$$V_c(G) = \frac{4\pi\rho(G)}{G^2} \quad (19-III)$$

يتم إعطاء الكمون الخلافي  $V_{pw}$  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 الكمونات داخل المجال MT عن طريق استخدام الدالة و تمثيل دقة المعادلة بالطريقة الزائفة في الشكل (3-III).

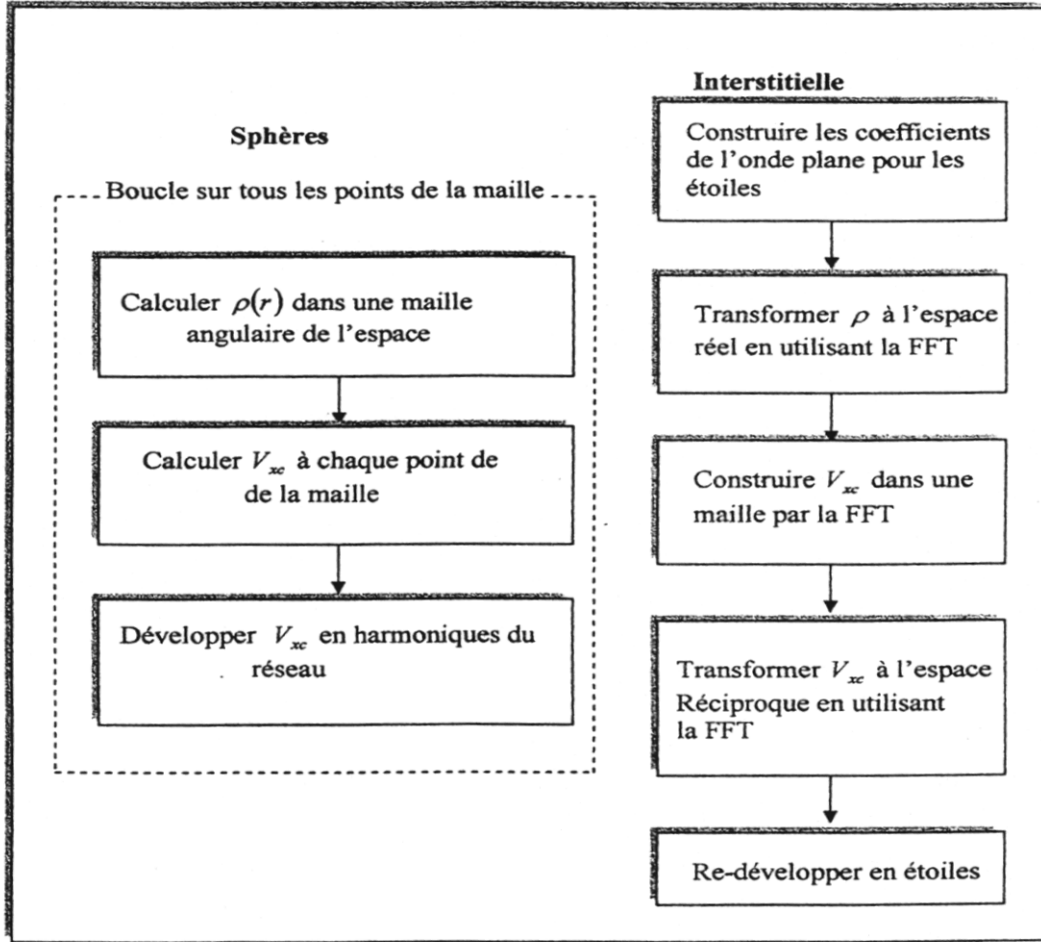


الشكل (3-III) : معادلة السمك بالطريقة شبه الحمل.

### 2-3-4-III. إمكانية التبادل والارتباط :

يمكن تحديد كمونات التبادل والارتباط باستخدام تقريبي الكثافة المحلية LDA و GGA المتدرجة المعممة هذه الاحتمالية خطية على عكس احتمالية كولوم التي يجب توضيحها في

الفضاء الحقيقي حيث يكون القطر هو الإجراء و يتضح في الشكل (4-III) أن تمثيل الشحنة الخلالي في الفضاء الحقيقي بحيث يتم الحصول عليه مباشرة من تحويل أربعة مسارات وتحويله مرة أخرى في تمثيل APW.



الشكل (4-III): 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  $S_{GG'}$  .

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

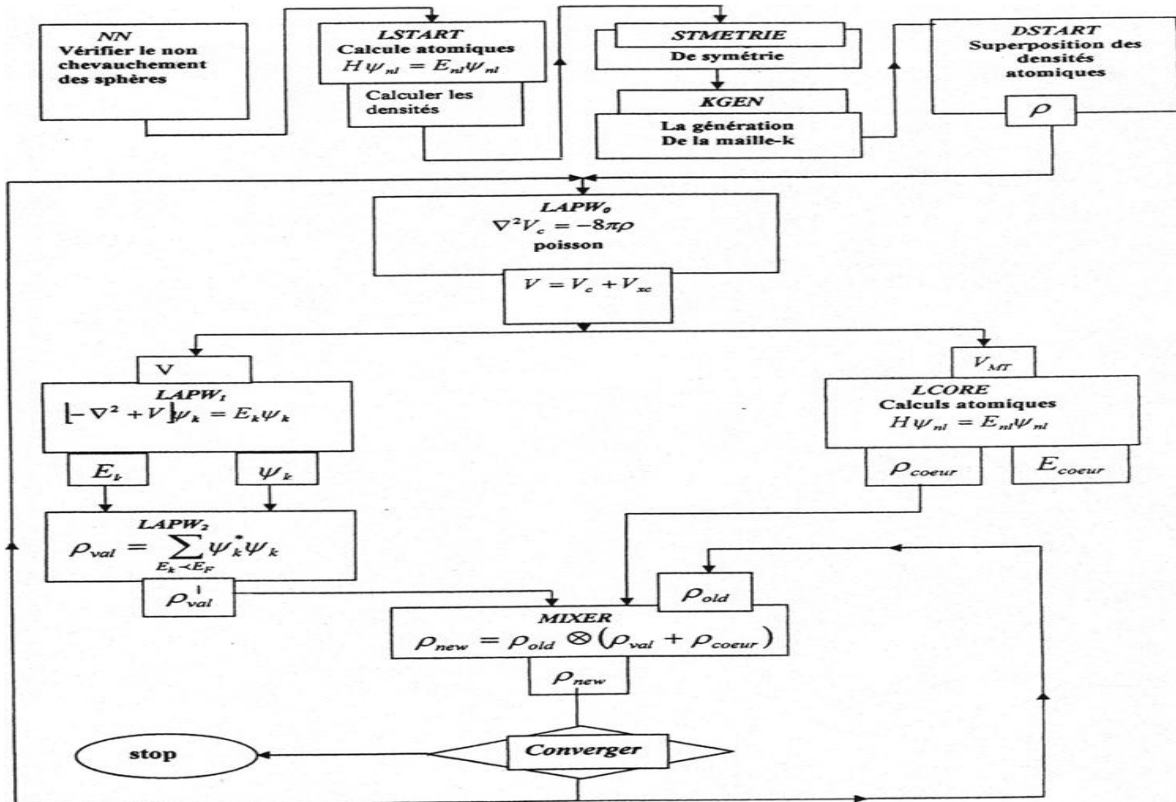
و

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

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

### 6-III. بنية شفرة البرنامج wien2k

تسمح المحاكاة الرقمية اليوم بمعرفة الخصائص الهيكلية والإلكترونية للمواد المدروسة من بين هذه الطرق الأولية أو الطريقة الخطية الموجية ذات الموجة المستوية الخطية الم تزايدة (LAPW) والتي تستخدم لحساب البنى الإلكترونية . يتم تقديم هذه الطريقة في شفرة البرنامج wien2k الذي تم تطويره من قبل بلاها والمتعاونين معه [5] بحيث تعرض المراحل المختلفة لهذا البرنامج في الشكل (5-III).



الشكل (5-III): برنامج حساب متناسق من رمز Wien.2k

يتم الحساب في ثلاث خطوات :

### 6-III.1-تهئية 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 لا اختيار تبادل وإمكانات الارتباط .

-SYMMETRY توليد والتحقق من عمليات التماثل المكاني .

-KGEN حساب كثافة الشحنة البلورية بتراكب.

### III-6-2. دورة متناسقة (scf):

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

- 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 للقات (للأعلى ) ومرة واحدة للسبينات (للأسفل).

### III-6-3. 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.

الحساب.  $R_{MT}^* K_{max}, G_{max}$  و  $NK_{pt}$  : تلعب هذه المعالم دورا مهما في الحسابات خاصة في الدقة ووقت

$R_{MT}^* K_{max}$ - : قطع وظائف الموجة التي تحد من عدد ناقلات الشبكة التبادلية التي تدخل في

تطوير دوال الموجة كون-شام[12] على الدوال الأساسية LAPW بحيث يحد من حجم

مصفوفة هاميلتون بحيث عدد وظائف قاعدة  $LAPW < +1$  يتناسب مع  $(K_{max})^3$ .

$G_{max}$ - : قطع في الفضاء المتبادل الذي يحد من عدد الموجات المستوية المستخدمة في تطوير كثافة الشحنة و الكمونات في منطقة الخالية .

$I_{max}$ - : يحد من عدد التوافقيات الشبكة المستخدمة لتطوير كثافة الشحنة وال كمونات في مجالات  $MT$  .

$R_{MT}$ - : نصف قطر المجال  $MT$  .

$NK_{pt}$  - : عدد النقاط الخاصة (التمثيلات العالية) في منطقة بريلوين .

$E_1$  - : طاقة خطية.

## المراجع:

- [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>>institutue of physique , cukrovarnik 10,16253 praha 6 czechrepublique.
- [7]: Elhaj Hassan Fouad .contribution a l'etude 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<sup>ème</sup> editions (wileyEastenLimited ) 1975

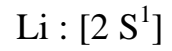
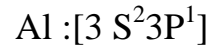
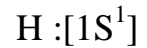
[11]:A. W. Joshi Element of group theory for physics 3<sup>ème</sup> editions (wiley Eastern Limited ) 1975

[12]:W.Kohn ,L .J ,Scham , phys .Rev .B 140,1133 (1965).

## IV-1- تفاصيل الحساب:

لتنفيذ هذا العمل نستخدم طريقة الموجات الخطية المتزايدة بكمونات كاملة (FP-LAPW) [1] مطبقة في شفرة Wien2K [2]. بناء على نظرية الكثافة الوظيفية [DFT] [3] تتم معالجة الارتباط عن طريق التقريب الانحدار المعمم (GGA) [4]. ويتم حساب الدوال الأساسية وكثافات الإلكترونات و الكمون من جهة التناسق الذاتي لدراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية للمركب الثلاثي الفرع الثالث  $\gamma$ -LiAlH<sub>4</sub>. ونظرا لاستحالة قراءة الرمز  $\gamma$  من طرف البرنامج فودورا أثناء الحساب فإننا نعوضه بالرمز C لتسهيل الدراسة.

ومنه نبدأ أولا بتكوينات التكافؤ الإلكتروني للذرات التي تشكل المركب الثلاثي وهي:



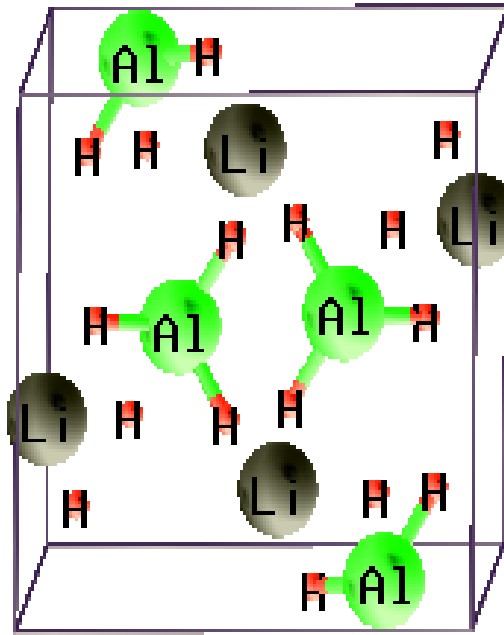
ولفهم الهيدريد الثلاثي نعطي بعض التعريفات للمركب الثلاثي للفرع الثالث من  $\gamma$ -LiAlH<sub>4</sub>.

## IV-1-2: تعريف المركب الثلاثي $\gamma$ -LiAlH<sub>4</sub> من خلال بحث العلماء [6]:

هو من بين الهيدريدات الثلاثية القائمة على الفلزات المعدنية وعناصر تأثيرات العائلة للعمود الأول والثالث من الجدول الدوري ويتكون من الأيون ذو الشكل الهندسي رباعي السطوح [AlH<sub>4</sub>]<sup>-</sup> والشاردة Li<sup>+</sup>. واليابانيين هم الأوائل الذين استعملوا الهيدريدات الفلزية أثناء مناقشة الهيدروجين المخزن ببرنامج « ab – initio ». ودرس ببلتفصيل تحت ضغط عال على LiAlH<sub>4</sub> عن طريق الأمواج المستوية المتزايدة (PAW) والمشهر تحت المشروع الياباني " MITI , WE-NET " ، موازاة مع التعاونية الدولية تحت عنوان " IEA " موضوعة في المواد المتطورة من أجل تخزين أكثر من 5 % من الهيدروجين. ومن خلال نتائج بحث العلماء فإن المركب LiAlH<sub>4</sub> بفعل الحرارة والضغط يتحول ترتيبيا إلى ثلاث مراحل :

ونبدأ بمرحلة الأولى المستقرة للمركب LiAlH<sub>4</sub> تحت الضغط بين 0 و 2.16 (Gpa) و درجة حرارة تعادل 25 °C مشكلة بنية أحادية الميل ( ذو الأبعاد  $a \neq b \neq c$  والزوايا  $\beta = 120.66$  ) أطلق عليها بالطور  $\alpha$ -LiAlH<sub>4</sub> في فضاء المجموعة (P<sub>21/c</sub>)، التي تتكون من أربع ذرات هيدروجين مرتبة حول الألمنيوم في تكوينات رباعي السطوح. يتألف الهيكل من أيون [AlH<sub>4</sub>]<sup>-</sup> من وحدة جيدة مفصولة بـ [Li<sup>+</sup>]، وعند الضغط على النوع الأول فوق 3(Gpa)، يتحول المركب  $\alpha$ -LiAlH<sub>4</sub> ( أحادي الميل P21/c ) إلى  $\beta$ -LiAlH<sub>4</sub> ( رباعي الزوايا I41/a ) ( ذو الأبعاد  $a = b \neq c$  ) وبمواصلة الضغط على النوع الثاني فوق 34(Gpa) يتحول المركب من  $\beta$ -LiAlH<sub>4</sub> ( رباعي الزوايا I41/a ) إلى  $\gamma$ -LiAlH<sub>4</sub> ( معيني متعامد المحاور Pnma ) ( ذو الأبعاد  $a \neq b \neq c$  ).

والشكل (IV-1) يمثل البنية البلورية للمركب  $\gamma$ -LiAlH<sub>4</sub> الأكثر ثباتا [6, 7, 8].



الشكل ( I-IV ): هيكل بلوري للمركب  $\gamma\text{-LiAlH}_4$

### 3-1-IV: التقارب $Nk_{pt}$ و $RK_{max}$ :

من خلال وثيقة العلماء [6] تم تحديد  $Nk_{pt}$  و  $RK_{max}$  المتوافق والمركب الثلاثي الفرع الثالث حيث يتم تطوير هذه الكميات في مزيج من التوافقيات الكروية داخل كرات Muffin-Tin حتى  $l_{max}=10$ . أو في سلسلة فورييه في المنطقة الخلالية (interstitielle) ذات نصف قطر القطع.

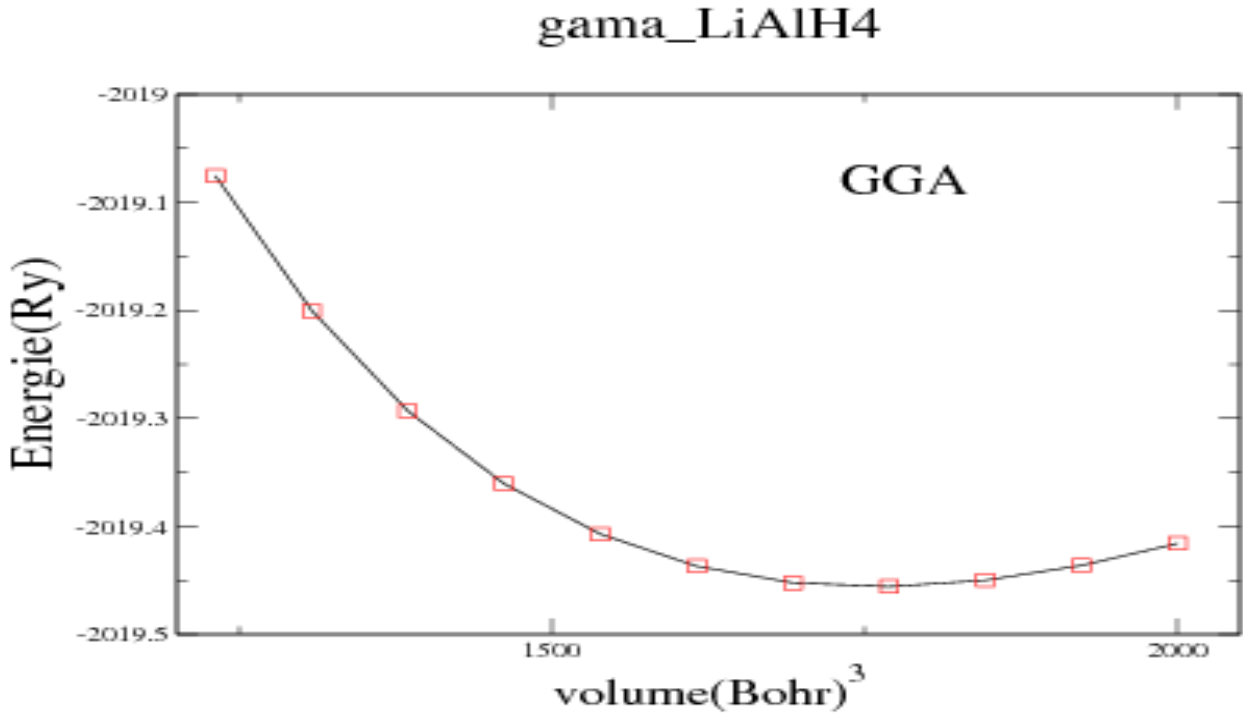
اختيارات التقارب ( $R_{MT}$ ) هو أصغر نصف القطر Muffin-Tin و  $K_{max}$  هي أكبر قيمة لشعاع الموجة).

يتم اختيار أشعة Muffin-Tin للمركب الثلاثي الفرع الثالث  $\gamma\text{-LiAlH}_4$  بحيث لا تتداخل كرات القصدير المافن "Muffin-Tin" كما هو موضح في الجدول التالي لكل ذرة بوحدة (بوهر):

الجدول ( I- IV ): أشعة Muffin-Tin للمركب  $\gamma\text{-LiAlH}_4$

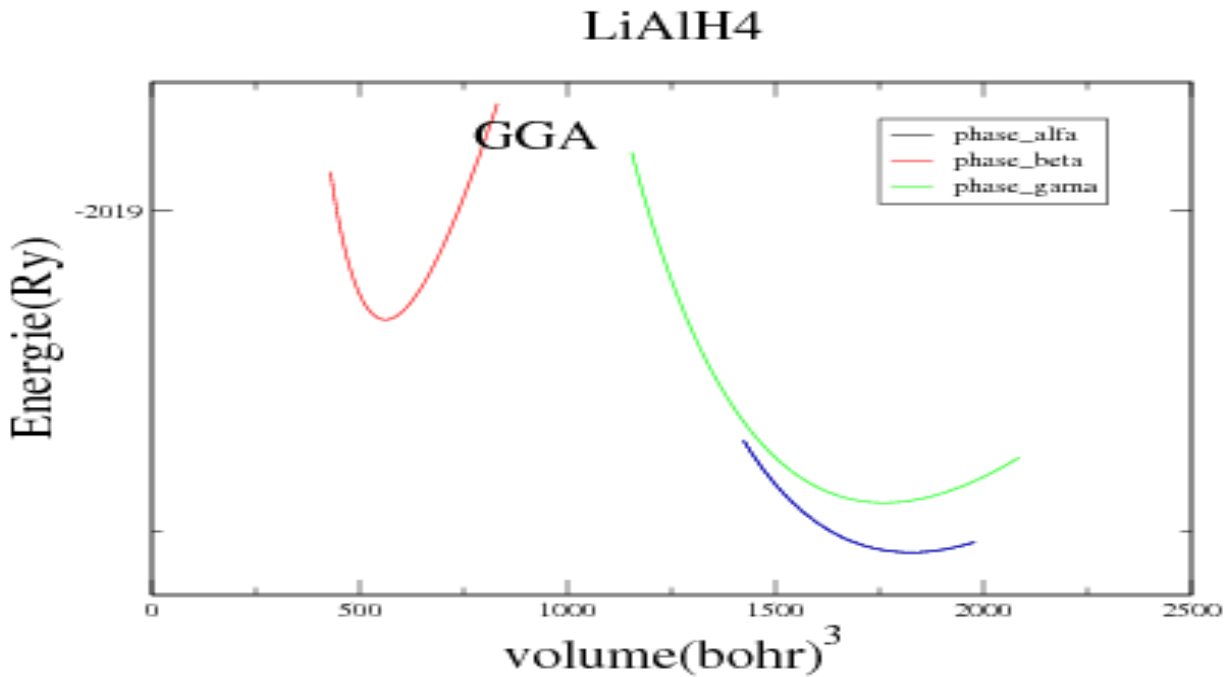
المركب	$R_{MT} \text{ Li Bohr}$	$R_{MT} \text{ Al Bohr}$	$R_{MT} \text{ H Bohr}$
$\gamma\text{-LiAlH}_4$	1.6	1.5	0.8

الخصائص الهيكلية للمركب  $\text{LiAlH}_4$  :



الشكل (2- IV): تباين الطاقة الكلية كدالة لحجم المركب  $\text{LiAlH}_4$   $\gamma$ - بواسطة تقريب GGA.

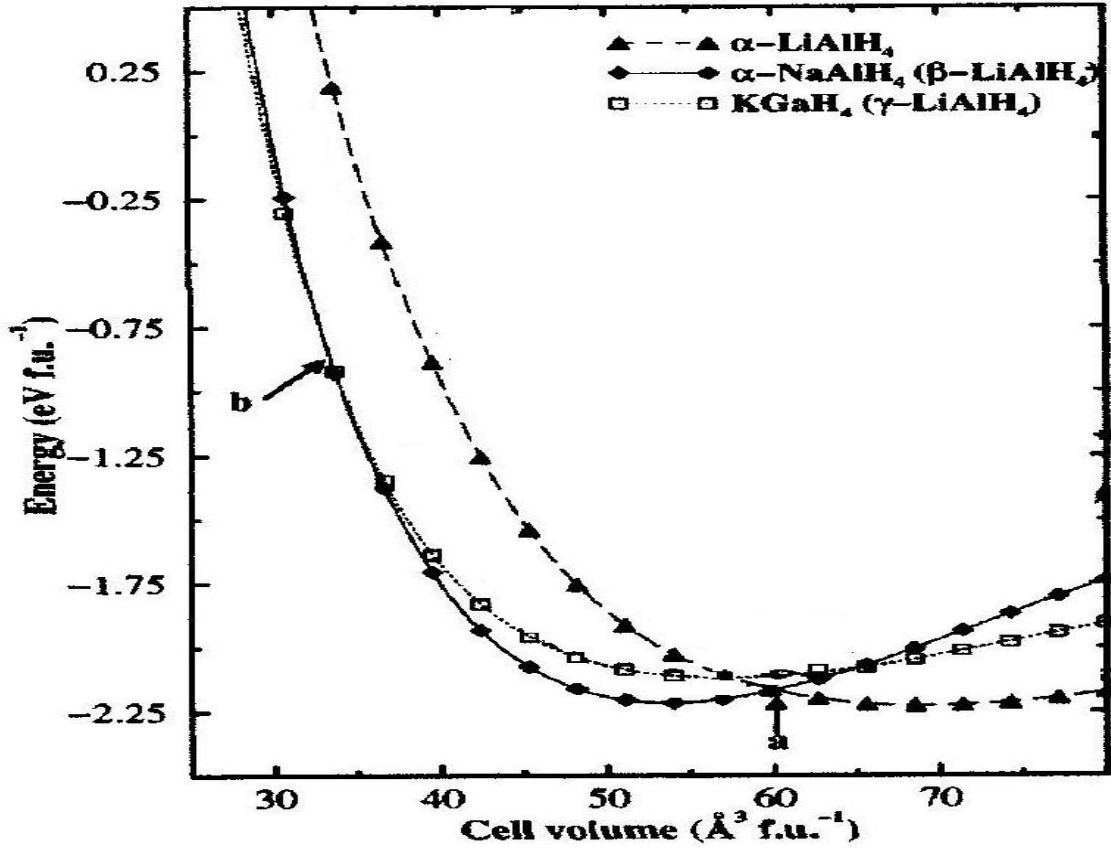
$$1 \text{ Bohr} = 0,529177 \text{ \AA}^0$$



الشكل (3- IV): تباين الطاقة الكلية كدالة لحجم المركب  $\text{LiAlH}_4$  بواسطة تقريب GGA.

وللتأكد من نتائج عملنا نقارنها مع نتائج العلماء [6] .

ويمثل الشكل (4-IV) اختلاف الطاقة الكلية كدالة لحجم المركب  $LiAlH_4$ .



الشكل (4-IV) : اختلاف الطاقة الكلية كدالة لحجم المركب  $LiAlH_4$  بواسطة تقريب  $GGA$ .

وعند العمل على تحسين أبعاد المركب باستعمال طريقة ( optimization ) وباختيار نقاط الوضع من السالب حتى الموجب مروراً بالصفير تم الحصول على الشكل ( 2-IV ) الذي يبين الأبعاد الجديدة والمحسنة والموضحة في الملف المعنون "  $\gamma$ -LiAlH<sub>4</sub>eos- -outputeos " ذات المعلومات المحسنة (a<sub>0</sub>, b<sub>0</sub>, c<sub>0</sub>) للمركب  $\gamma$ -LiAlH<sub>4</sub> والتي نقارنها مع المعلومات التجريبية وغيرها مع أخذ الحجم (V<sub>0</sub>) مع وحدة الضغط B (Gpa) ومشتقاتها (B') و الطاقة (E<sub>0</sub>) المبينة في الجدول .

وتظهر النتائج في الجدول (2-IV):

الجدول (2-IV): حجم V<sub>0</sub> ووحدة الضغط B (Gpa) ومشتقاته B' ومجموع الطاقة (E<sub>0</sub>) بواسطة تقريب  $GGA$  لمرحلة  $\gamma$ -LiAlH<sub>4</sub>.

المركب	هذا العمل				عمل آخر	
	V <sub>0</sub> (Bohr) <sup>3</sup>	B <sub>0</sub> (GPa)	B <sub>0</sub> '	E <sub>0</sub> (Ry)	B <sub>0</sub> (GPa)	B <sub>0</sub> '
$\gamma$ -LiAlH <sub>4</sub> (pnma)	1758,50	14,26	5,40	-2019.55 eV	14,25 <sup>b</sup>	4.85

لإيجاد الأبعاد المحسنة (optimization) مع تقليل القوى الأولى أولاً على تحسين المعلومة « c/a » مع الحجم الثابت ثم مع المعلومة « c<sub>0</sub>/a<sub>0</sub> » و في الثانية نعمل على تحسين المعلومة « b/a ». وتظهر النتائج في الجدول (3-IV) للمركب  $\gamma$ -LiAlH<sub>4</sub> (معيني متعامد المحاور Pnma) ومقارنتها مع التجارب الأخرى

المرجع [6, 7, 8] مع تقريب الإنحدار المعمم (GGA) حيث: 1 Bohr = 0,529177 A<sup>0</sup>

الجدول (3-IV) : الأبعاد المحسنة

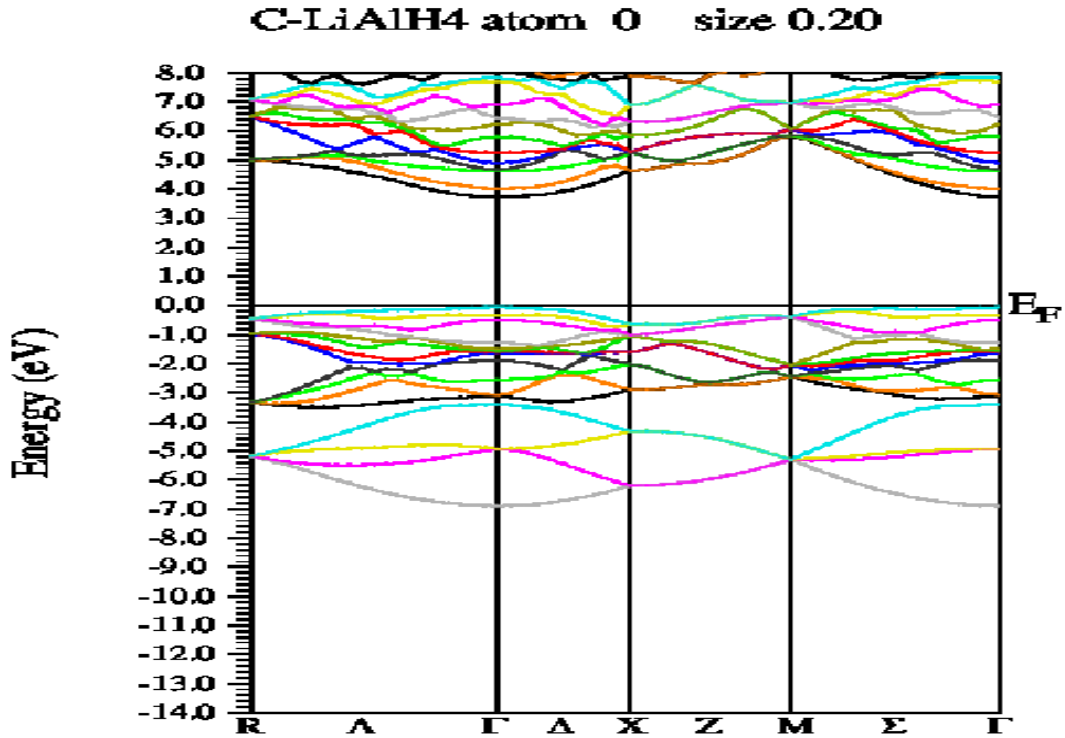
البنية	ثوابت (A°) هذا العمل	إحداثيات الذرة عمل آخر
$\gamma$ -LiAlH <sub>4</sub> (pnma)	a <sub>0</sub> = 6.5196 (6.4667)  b <sub>0</sub> = 5.3916 (5.3478)  C <sub>0</sub> = 6.6471 (6.5931)	Li: 0.2465; 0.25; 0.2474 (0.2428; 0.25; 0.2467) <b>i</b>  Al: 0.5157; 0.25; 0.8228 (0.5120; 0.25; 0.8221) <b>i</b>  H1: 0.2984; 0.25; 0.9591 (0.3067; 0.25; 0.9617) <b>i</b>  H2: 0.7147; 0.25; 0.9614 (0.7162; 0.25; 0.9631) <b>i</b>  H3: 0.4934; 0.0208; 0.2947 (0.4889; 0.9833; 0.2943) <b>i</b>

المرجع [5] b=i=

## IV-2- الخصائص الإلكترونية:

### IV-2-1- عرض هيكل العصابة:

**المركب  $\gamma$ -LiAlH<sub>4</sub>**: بنية عصابة المركب المدروس  $\gamma$ -LiAlH<sub>4</sub> يتم الحساب باستخدام قرائن ميلر نختار 111 نقطة على طول خمسة خطوط عالية التناظر:  $\Gamma$  - M - X -  $\Gamma$  - R. الشكل (5-IV) يتوافق وبنية العصابة للمركب  $\gamma$ -LiAlH<sub>4</sub> باستعمال تقريب GGA.



الشكل (5-IV): بنية عصابة المركب  $\gamma$ -LiAlH<sub>4</sub> بدون مدار  $\gamma$  - سبين بالتقريب GGA.

ولمناقشة النتائج التي تبدو مفيدة نفاؤها مع النتائج النظرية والتجريبية الأخرى من أجل إعطاء تفسير منطقي في نهاية المطاف.

### 1- النتائج المعروفة:

أ - تظهر الرسوم البيانية للعصابة أن المركب  $\gamma$ -LiAlH<sub>4</sub> يمتلك فجوة مباشرة  $[\Gamma-\Gamma]$ ، يقع الحد الأقصى لعصابة التكافؤ عند النقطة  $\Gamma$  بينما يكون الحد الأدنى لعصابة التوصيل عند النقطة  $\Gamma$ .

ب - تشكل عصابة التكافؤ الأولى (أي العصابة الأدنى) أساساً من الحالة  $ns^2$ ،  $n=1$  و  $3$  لـ Al و H على التوالي.

- هذه العصابة لديها الحد الأقصى من التشتت عند النقطة  $\Gamma$ ، التي تقع بين الطاقة (من  $-5.21728\text{eV}$  إلى  $-3.91112\text{eV}$ ) لـ  $\gamma$ -LiAlH<sub>4</sub>.

ج- العصابة العليا التي تمثل الحالتان المتدهورتان هي أصلاً العصابة  $np$ ، هذا التشتت يكون أكبر بين النقاط المباشرة لـ  $\Gamma$ . القيم الموجودة بين ( $-2.87708\text{eV}$  إلى  $0.08898\text{eV}$ ) لـ  $\gamma$ -LiAlH<sub>4</sub>.

د- العصابتين الأولى للتوصيل عند الحالة  $2s$  من ذرة الليثيوم Li.

قيم الطاقات هي موصولة بالنقاط ذات التناظر العالي المنسوبة إلى طاقة فيرمي  $E_F$ .

عرض عصابة التكافؤ هو الحد الأقصى للمركب  $\gamma$ -LiAlH<sub>4</sub>. هذا يعني أن ال عصابة الأولى التكافؤ ( الأقل) والتي تأتي أساسا من النطاق ns من الأيون، هي تحول الطاقة نحو الأعلى أكثر فأكثر. هذا يتوافق تماما مع قانون ترتيب العصابات  $1s^2 \downarrow H$  و  $3s^2$  بالنسبة إلى Al. إذا رجعنا إلى تأيين المركب.

باستخدام حساب متناسق قائم على أساس تقريب GGA أجرينا تمثيل الحدود.

### النتائج التي يمكن تقديمها هي:

- (1) توزيع كثافة الشحنة هي أساسا حول الأيون  $[AlH_4]^-$ .
- (2) بين الذرات (Li و  $[AlH_4]$ ) هناك جزء من هذه الشحنة مجمع كما يبدو موضح في المركب  $\gamma$ -LiAlH<sub>4</sub>.
- (3) توزيع كثافة الشحنة حول الأيون هي أكثر انتشارا حول  $[AlH_4]$ .

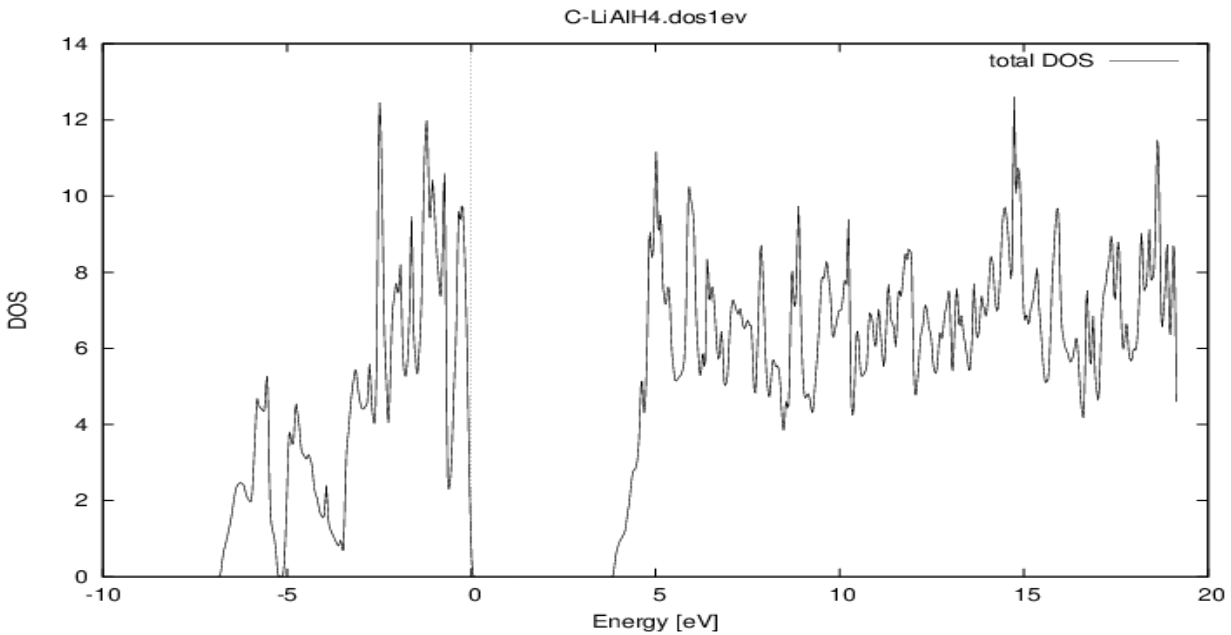
تكمّن إحدى خصائص هذه المركبات من الذرة Li وهي صغيرة جدا أمام الأيون  $[AlH_4]$ ، لذلك من الواضح أن الجزء المهم من الشحنة يكون حول الأيونات، كما يتم الاعتراف بأن هذا المركب العزل الأيوني جزئيا [15] وبالتالي فإن كثافة الشحنة بين الذرات لن تكون مهمة بأي حال من الأحوال. وهذا يتوافق تماما مع نتائجنا لا سيما أن الذرة لا تمتلك إلكترونات من النوع p وهي المسؤولة بشكل عام عن إنشاء روابط تساهمية.

هذا ربما يرجع إلى الفرق بين الكهروسلبية من هذه الأيونات، والهدف من أجل أي طاقة ارتباط ومقياس الإنضغاطية المزدوج.

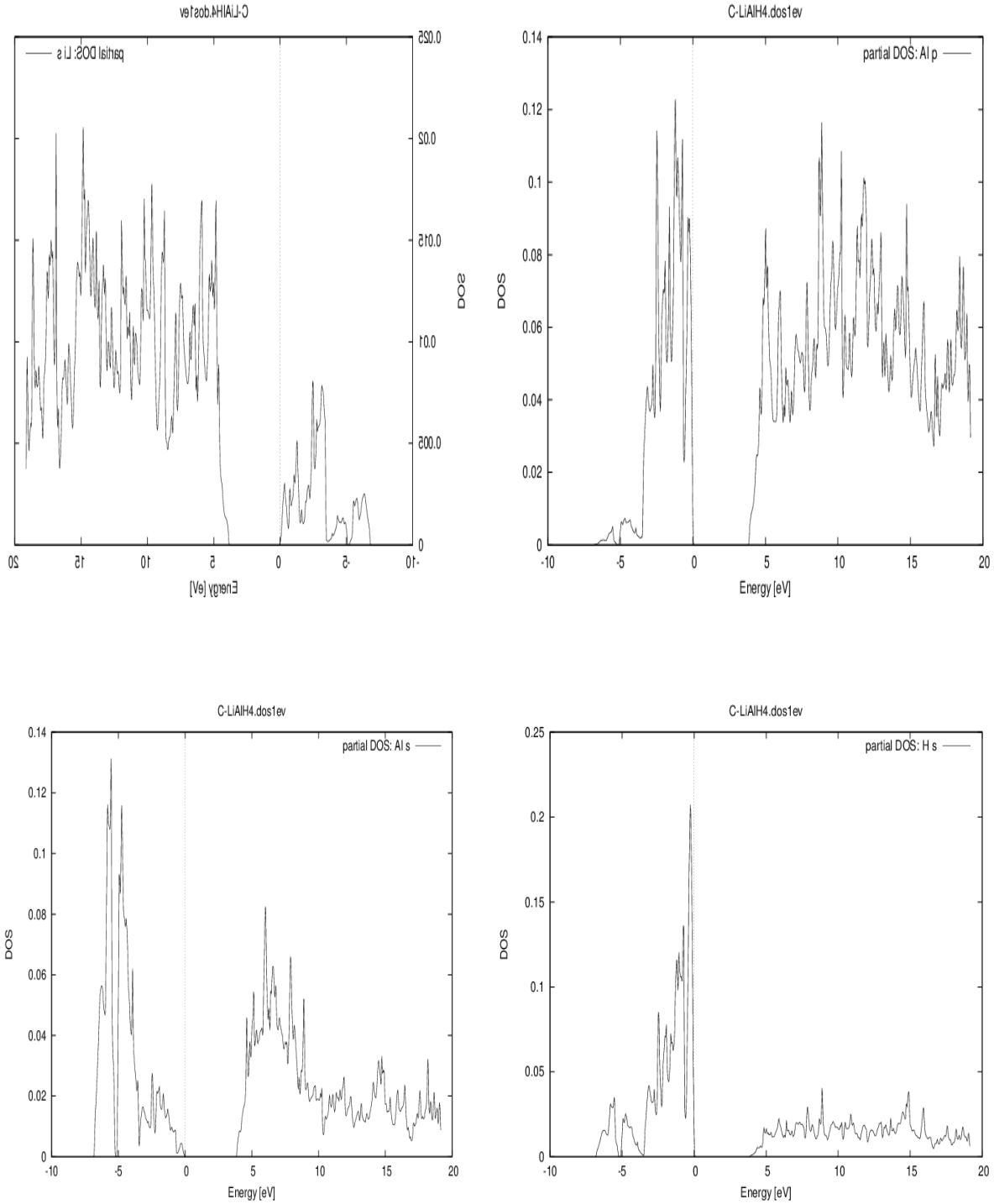
### IV—2-2-دراسة كثافة الحالة:

من خلال كثافة الحالة الكلية والجزئية اللتان موضحتان في الشكلين (6-IV)،(7-IV).

يتم تعريف ميزة كل منطقة من هذا المركب  $\gamma$ -LiAlH<sub>4</sub>.



الشكل (6-IV): كثافة الحالة الكلية للمركب  $\gamma$ -LiAlH<sub>4</sub> بواسطة تقريب GGA.



الشكل (7-IV): كثافة الحالة الجزئية للمركب  $\gamma$ -LiAlH<sub>4</sub> بواسطة تقريب *GGA*.

من خلال كثافة الحالة الجزئية الموضحة في الشكل (7-IV) يتم تعريف كل منطقة من هذا المركب

الحد الأدنى لعصابة التكافؤ في كل بنية له حد أقصى من التشتت عند النقطة  $\Gamma$ . عند طاقة مساوية لـ

$\gamma$ - $\text{LiAlH}_4$  (-5.21728 eV, - 3.91112eV) لـ يتوافق هذه العصابة مع القمة الأولى التي تظهر عند كثافة الحالة الكلية. مكونة من الحالات 1s و 3s في الذرات H و Al على التوالي.

البقية من عصابات التكافؤ الم وافقة للبنية الممتدة بين ( 0.08889 eV و - 2.87708eV ) لـ  $\gamma$ - $\text{LiAlH}_4$  عادة ما يكون بسبب الحالة 3p للذرة Al والحالة 1 s للذرة H، مع مساهمة صغيرة للحالة 2s من الذرة Li.

و عند التكملة بزيادة الطاقة، نرى أن المركب هو عازل بفجوة مباشرة ( $\Gamma$ - $\Gamma$ ) بتساوي (4.5871 eV) لـ  $c$ - $\text{LiAlH}_4$ .

فوق مستوى فيرمي ( $E_F = - 0.11654\text{eV}$ ) فإن البنية الموافقة لعصابة التوصيل المقابلة للبنية الممتدة بين (4.74217eV, 14.98529 eV) هي خليط من الحالات s و p للذرات المشكلة للمركبات المدروسة.

نتيجة التفاعل التساهمي هي عملية قوية بين الأيون H و الأيون Al مشكلة الأيون  $[\text{AlH}_4]^-$  رباعي الأسطح. والتحول في الشحنة يعود أساسا بين الأيون  $\text{Li}^+$  (موجب الشحنة) و الأيون  $[\text{AlH}_4]^-$  (رباعي الأسطح) من خلال التفاعل الأيوني [15].

و قيمة فجوة الطاقة (eV) التي وجدناها مبينة في الجدول (4-IV) ومقارنتها مع مرجع التجربة و الحسابات الأخرى:

الجدول (4-IV): فجوة الطاقة للمركب  $\gamma$ - $\text{LiAlH}_4$  بالتقريب GGA.

المرجع	حساب آخر	هذا الحساب	$E_g(\text{eV})(\text{GGA})$
4.71 <sup>n</sup> [6,16]	4.8 <sup>m</sup> [17, 18, 9] DFT GGA (VASP) 4.67 <sup>x</sup> [9,10] DFT GGA (VASP) 4.19 <sup>y</sup> [11, 12,13,14] LDA DFT (VASP) 6.55 <sup>z</sup> [11,12,13]GW. core (VASP)	4,5871	$\gamma$ - $\text{LiAlH}_4$

## المراجع:

- [1] O.K. Anderson, solide state commun. 13, 133 (1973), phys, Rev. B12, 306 (1975).
- [2] P. Blaha, K. schwarz, G.K.H Madsen, D. Kvasnika, J.Luitzwien 2 , An Augmented 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. B45 (1992) 13244.
- [4] J.P. Perdew, S, Burk and M, Ernzerhof, phys, Rev Lett, 77, 3865 (1996).
- [5] P. Vajeeston, P. Ravindran, R. Vidya, H. Fjellvag and A. Kjekshus pressure – induced phase of  $\text{NaAlH}_4$  A potential candidate for hydrogen storage ? Appl. Phys. Lett 2003; 82 (14) 2257 – 9
- [6] Vajeeston. P, Ravindran. P, vidya. R, Fjellvag. H and Kjekshus. v A, Huge – Pressure – induced volume collapse in  $\text{LiAlH}_4$  and its implication to hydrogen storage phys. Rev. B. 2003; 68 (21) 212101
- [7] B. M. Bulychev, V.N. Verbetskii, and K. N. Semenenko Russ. J. Inorg. Chem. 22, 1611 (1977).
- [8] Chellappa. R.S, Chandra, D, Gransch. S.A, Hemley. R.J Lin. J.F, Son. Y. Pressure – induced phase transformations in  $\text{LiAlH}_4$ , J. Phys. Chem . B. 2006; 110 (23)
- [9]: P.Vajeeston, P.Ravindran, R. vidya, H. Fjellvag and A.Kjekshus, Cryst. Growth Des 4, 471 (2004)
- [10] O.M. Lovvik, O. Swang, and S.M. Opalka, J. Matter Res, 20, 3199 (2005)

- [11] F. Aryasetiawan and O. Gunnarsson, Rep. Progphys, 61, 237 (1998)
- [12] G. Onida, L. Reining, and A. Rubio, Rev. Mod, Phys 74,601 (2002).
- [13] W.G Aulbur, L. Jonsson, and J.w.wilkins, solid state phys, Adv. Res. Appl, 54, 1 (2000)
- [14] J.P.Perdew and A.Zunger, phys. Rev. B23,5048 (1981)
- [15] M. Yoshino, K. Komiya, Y. Takahashi, Y. Shinzato H. Yukawa, M. Morinaga : Nature of the chemical bond in complex hydrides, NaAlH<sub>4</sub> , LiAlH<sub>4</sub> , LiBH<sub>4</sub> and LiNH<sub>2</sub> , J.Alloys and Compounds 404-406 (2005) 185- 190.
- [16] K. Wakamori and A. Sawaoka, J,less-common, Met. 88, 217 (1982).
- [17] O.M Lovvik, J. Alloys compd 356 (2003) 178.
- [18]O.MLovvik, J. Alloys compd 373 (2004) 28.
- [19] 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

## الخاتمة:

في هذه الأطروحة، قمنا بدراسة الخصائص التركيبية والإلكترونية للمركب الثلاثي  $\gamma$ -LiAlH<sub>4</sub> على التوالي

من أجل تحقيق هذا العمل، استخدمت طريقة الموجات الطائفة المتزايدة الخطية (LAPW) مع تقريب التدرج العام (GGA).

يتم الحصول على المعلومات الهيكلية أو ثوابت البلورة عن طريق التقليل من الطاقة الكلية كدالة للحجم ومن ثم تخفيف الهيكل باستخدام تقليل القوى.

النتائج التي تم الحصول عليها تتفق مع تلك التجريبية .

مع المعلومات الأمثل للشبكة قمنا بحساب الخصائص الإلكترونية وهي هياكل العصابات وكثافات الحالات الكلية والجزئية.

تظهر النتائج أن المركبات التي تمت دراستها لها طابع غير معدني مع وجود فجوة مباشرة  $[\Gamma-\Gamma]$  للمركب  $\gamma$ -LiAlH<sub>4</sub> .

التفاعل هو أيوني بين الكاتيونات Li<sup>+</sup> والوحدة [AlH<sub>4</sub>]<sup>-</sup> التي تعمل بمثابة أيون على المركب  $\gamma$ -LiAlH<sub>4</sub>.

## الملخص:

والهدف من هذا العمل هو دراسة الخصائص الهيكلية والإلكترونية للمركب الثلاثي  $\text{LiAlH}_4$ . لهذا قمنا باستخدام طريقة الطائرة الخطية الموجية المتزايدة (LAPW). على أساس نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) وفي الحساب استخدمنا تقريب الإنحدار المعمم (GGA). نفذت في كود Wien2K.

من اختبارات التقارب تم تحديد المعلومات التأسيسية للطريقة المستخدمة لتنفيذ عملنا .

ودرست أيضا بنية العصابة وكثافة الحالات في مراحل مستقرة للمركب  $\text{LiAlH}_4$ .

النتائج هي اتفاق جيد مع البيانات التجريبية والحسابات.

**الكلمات المفتاحية:** الخصائص الهيكلية والإلكترونية، المركب الثلاثي  $\text{LiAlH}_4$ ، طريقة الطائرة الخطية الموجية المتزايدة LAPW، بنية العصابة، كثافة الحالة.

## Résumé:

Le but de travail est d'étudier les propriétés structurales, électroniques des composés ternaires  $\text{LiAlH}_4$ . 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.

La structure de bande et la densité d'états sont aussi étudiées dans les phases stables de composé  $\text{LiAlH}_4$ .

Les résultats sont en bon accord avec les données expérimentales et les calculs.

**Mots-clés:** les propriétés structurales, électroniques , de composé ternaires  $\text{LiAlH}_4$ , la méthode des ondes planes augmentées linéarisées (LAPW) , La structure de bande, la densité d'états.

# الفصل الأول

## البنية البلورية

# الفصل الثاني

## البنية الطاقوية

# الفصل الثالث

طريقة الموجة الطائفة الخطية  
المتزايدة

# المقدمة العامة

# الفصل الرابع

## النتائج و المناقشة

الخاتمة العامة