

# جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية الرياضيات وعلوم المادة  
قسم الفيزياء



مذكرة ماستر أكاديمي

فرع: علوم المادة

تخصص: فيزياء مواد

من إعداد الطالبة: حساني منال

العنوان

## دراسة الخصائص الديناميكية لمركب $VH_2$ بواسطة المبادئ الأولية.

نوقشت يوم 2015/05/28

أمام أعضاء لجنة المناقشة المكونة من السادة:

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

رئيسا

أ. د بوكراع عمار

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

ممتحنا

أ. محمدي الأزهر

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

مقرا

أ. د باحمد داودي

السنة الدراسية : 2014-2015

# قائمة المحتويات

اهداء

تشكرات

قائمة الأشكال

1 ..... مدخل عام

2 ..... مراجع

## الفصل الاول: عموميات حول التخزين الهيدروجين ومركب هيدريد الفاناديوم

3 ..... 1.I مقدمة

3 ..... 2.I الهيدروجين

4 ..... 2.II. استخدامات الهيدروجين

4 ..... 2.2.I طرق تخزين الهيدروجين في الحالة الصلبة

4 ..... 2. I . 2 . 1 عن طريق الامتزاز

4 ..... 2. I . 2 . 2 عن طريق الامتصاص العكوس

5 ..... 2. I . 3 تعريف هيدريدات المعادن

5 ..... 3. I الفاناديوم

7 ..... 4. I مركب هيدريد الفاناديوم

8 ..... 5. I مفهوم اهتزاز الشبكة

9 ..... المراجع

## الفصل الثاني النظريات والبرمجيات المستعملة

10 ..... II . مقدمة

10 ..... 1. II معادلة شرودينجر

12 ..... 2. II النموذج الرياضي

12 ..... 2. II . 1 الكثافة الدالية

13 ..... 2. II . 1 . 1 نظرية كون - هوهينبرغ

14 ..... 2. II . 2 . 1 معادلات كون - شام

16 ..... 2. II . 2 . 2 تقريبات نظرية الكثافة الوظيفية

17 ..... 2. II . 2 . 2 1 تقريب كثافة الموضع LDA

17 ..... 2. II . 2 . 2 2 تقريب التدرج المعمم GGA

18 ..... 2. II . 3 . 2 طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطيا LAPW

20	..... 4. 2 . II نظرية الطريقة المباشرة.
22	..... 3 . II النموذج البرمجي.
22	..... WIEN2k 1. 3 . II برنامج
22	..... 2. 3 . II خوارزمية البرنامج.
25	..... المراجع.
	<b>الفصل الثالث: حساب الخصائص البنيوية والالكترونية لمركب <math>VH_2</math> و <math>V</math></b>
26	..... 1. III مقدمة
26	..... 2. III حساب الخصائص البنيوية.
26	..... 1. 2. III انشاء مساحة للعمل.
27	..... 2. 2. III انشاء ملف البنية $VH_2.struct$ و $V.struct$
29	..... 3. 2. III اختبارات التقارب
29	..... 1. 3. 2. III تعديل حجم الاساس وتهيئة وعامل الجداء $R_{MTmin} * K_{MAX}$
32	..... 2. 3. 2. III تعديل نوعية اخذ العينات من منطقة بريلوان الاولى (تهيئة العامل $K_{point}$ )
33	..... 4. 2. III تخفيض الطاقة Minimisation de l'energie
36	..... 3. III الخصائص الالكترونية
37	..... 1. 3. III مستوى فارمي
37	..... 2. 3. III عصابات الطاقة.
39	..... 3. 3. III كثافة الحالات $DOS$ .
41	..... 4. III خصائص الترموديناميكية.
41	..... 5. III اهتزاز الشبكة.
44	..... المراجع.
	..... خلاصة عامة

## قائمة الجداول:

الصفحة	العنوان	الرقم
3	بعض الخصائص الفيزيائية لـ $H$	الجدول (1-I):
6	بعض الخصائص الفيزيائية لـ $V$	الجدول (2-I):
8	بعض الخصائص الفيزيائية لمركب $VH_2$	الجدول (3-I):
27	يوضح مدخلات برنامج $StructGen^{TM}$ المميزة للبنية البلورية لمركب $V$	الجدول (1-III):
28	يوضح مدخلات برنامج $StructGen^{TM}$ المميزة للبنية البلورية لمركب $VH_2$	الجدول (2-III):
30	نتائج تهيئة الجداء لمركب $VH_2$ .	الجدول (3-III):
30	نتائج تهيئة الجداء لمركب $V$ .	الجدول (4-III):
32	النتائج تهيئة عدد النقاط $K_{point}$ لمركب $VH_2$ .	الجدول (5-III):
32	النتائج تهيئة عدد النقاط $K_{point}$ لمركب $V$ .	الجدول (6-III):
36	نتائج تخفيض الطاقة بالنسبة لدراستنا والدراسات السابقة.	الجدول (7-III):
41	حساب قيمة الانتالي لتشكيل	الجدول (8-III):

## قائمة الأشكال:

الصفحة	العنوان	رقم الشكل
6	عينة من الفاناديوم.	الشكل (1-I):
8	مخطط أطوار هدرجة الفاناديوم	الشكل (2-I):
8	البنية البلورية لمركب الـ $VH_2$ .	الشكل (3-II):
16	خوارزمية الحلقات التكرارية لحل المعادلات الأساسية .	الشكل (1-II):
20	رسم توضيحي للخلية الأولية حسب افتراض سلاتر.	الشكل (2-II):
24	بنية برنامج WIEN2k	الشكل (3-II):
26	إنشاء مساحة عمل $VH_2$ و $V$ باستعمال الواجهة الرسومية $w2web$ .	الشكل (1-III):
27	تحضير $VH_2.struct$ و $V.struct$ على نافذة برنامج $StructGen^{TM}$	الشكل (2-III):
28	البنية البلورية الموافقة لـ $VH_2.struct$ و $V.struct$ باستخدام نافذة برنامج $Xcrysden$ .	الشكل (3-II):
30	يوضح نافذة و مجموعة برامج هيئة أنظمة الاستعدادات الأولية " <i>initialize calculation</i> ".	الشكل (4-III):
30	يوضح نافذة مدخلات حساب حلقة الـ $SCF$ .	الشكل (5-III):
31	تغيرات قيمة الطاقة بدلالة الجداء * $R_{MTmin} K_{max}$ .	الشكل (6-III):
31	تغيرات قيمة الطاقة بدلالة الجداء * $R_{MTmin} K_{max}$ .	الشكل (7-III):
32	تغيرات قيمة الطاقة بدلالة عدد النقاط $K_{point}$ لمركب $VH_2$ .	الشكل (8-III):
32	تغيرات قيمة الطاقة بدلالة عدد النقاط $K_{point}$ لمركب $V$ .	الشكل (9-III):
33	نافذة " <i>optimize volume</i> ".	الشكل (10-III):
34	تغيرات الطاقة بدلالة حجم الخلية.	الشكل (11-III):

- 34 الشكل(III-12): الشكل (III-13): تغيرات الطاقة بدلالة حجم الخلية.  
. *EOS2 ، Murnaghan ، Birch – Murnaghan*
- 35 الشكل(III-13): تغيرات الطاقة بدلالة حجم الخلية.
- 35 الشكل(III-14): قيم متغيرات الحالة لكل من معادلة الحالة  
. *EOS2 ، Murnaghan ، Birch – Murnaghan*
- 38 الشكل(III-15): بنية عصابات الطاقة لمركب  $VH_2$  و  $V$ .
- 39 الشكل(III-16): بنية عصابات الطاقة في كل من المعدن ونصف الناقل والعازل.
- 40 الشكل(III-17): كثافة الحالات لكل من مركب  $2$  ،  $V$  ، و ذرة  $V$ .

# اهداء

إلى من بلغ الرسالة وأدى الأمانة .. ونص الأمانة .. إلى نبينا الرحمة ونور العالمين ..

**سيدنا محمد طابا الله عليه وسلم**

إلى من كملها لله بالهيبه والوقار .. إلى من علمنا العطاء بدون انتظار .. إلى من أحملنا سمه كلاً لا يتخار ..

أرجو من الله أن يمد في عمر كل تزداد فخر أبيي ... **والدي العزيز علي**

إلى أبيي الثاني موجهي معلمي **عمي صالح**

إلى من كملها لله بالحياة .. إلى من علمنا العطاء بدون التفاني ..

إلى من علمنا الحياة وسر الوجود إلى من كملها لنا سر نجاحي **أمي الحبيبة حميدة**

إلى من تزداد الأيام بهملاوة وبسمة ... اخوتي **شروق وسماح جلول ويونس**

إلى من تمنيت أن تراني في الموقف لكن مشيئة الله قد سبقته **جدتي رحمها الله**

إلى الأخوات اللواتي امتد هنأمي ..

إلى من تحلو بالإخاء وتميزوا بالوفاء والعطاء إلى من أبيع الصدق الطافي إلى من علمهم سعدت ، وبرفتهم درو بالحياة ال

حلوة والحزينة سر إلى من كانوا معي على طريق النجاح والخير

إلى من علمت كيف أجدهم معلمونياً لأنهم أذيعهم

**صديقاتي ربيعة ، مسعودة ، مريم ، مسعودة ، وردة ، والغالية مروة**

# تشكرات

أحمد الله وأثنى عليه كما ينبغي لجلاله ومعظم سلطانه أن أنعم علي بنعمة العلم وأشكره عز وجل أن مكّنني من تخطي المصاعب و أنار لي درب التوفيق و أمانني على إتمام هذا العمل ولا يسعنا أن انتهي من هذا العمل ، إلا وأن أتقدم بالشكر والامتنان إلي:

الأستاذ الفاضل "باحمد داودي" لتفعله بالإشراف على هذه المذكرة ، وتخصيصه لجزء من وقته ومجهوده لي.

السادة الأساتذة أعضاء اللجنة الموقرة على تفضلهم لقبول مناقشة هذا العمل المتواضع وتقييمه ومساعدتهم السابقة .

الأستاذة "عياط زهية" و الأستاذة "محبوبة زهية" اللتان لم تبخلا علي بذواتهما وتوجيهاتهما القيمة .

لجميع الأساتذة الذين ساهموا بإرشاداتهم في إنجاز هذا العمل.

جميع أساتذة قسم علوم المادة.

## منال

في مــــــــــــــــــــــــــــاي 2015



مدخل عام

### مدخل عام:

يتميز الفاناديوم  $V$  بليونته ومقاومته لتآكل وقابلية تأكسد عالية التي تصل إلى خمس مرات مما يؤهله لمكانته التي يحضى بها في مجال الصناعي حيث يستخدم الفاناديوم بصورة رئيسية في صناعة الفولاذ، فهو يحسن صلابته عند درجات الحرارة العالية، كما يحسن مقاومته للصدمات والتآكل. تستخدم سبيكة (الفولاذ- الفاناديوم) لكونها مقاومة للصدمات في صناعة التروس والدروع ومحاور عجالات الآليات، وفي صناعة بعض نوابض الطائرات والسيارات والمحركات، كما تصنع من هذه السبيكة أدوات القص السريعة [1].

يعتبر الهيدروجين من أخف العناصر وزنا ومع ذلك فإن تسربه من الخزانات و الأنابيب يعتبر أسهل بكثير من تسرب الوقود الأحفوري و على أي حال سواء كان هذا الهيدروجين كوقود للنقل أو لتوليد الطاقة فإنه من الضروري الاعتماد على نظام موثوق به وقادر على تخزين الهيدروجين دون خطر تسربه وقادر على الاستجابة للمتطلبات الطاقة سواء من ناحية الجودة أو التكاليف [2].

تخزين الهيدروجين على العموم لا يطرح أي مشكل تقني أكثر من الغاز الطبيعي إلا أن ضعف الكثافة الطاقة الحجمية لديه تعيق استعماله في حالته الغازية نظرا لكبر حجمه. في حين تخزين الهيدروجين السائل ينهي مشكلة الحجم إلا أن التكلفة الطاقة لتسييل نفس كمية الهيدروجين هي أكبر أربع أضعاف منها في 700 bar. فضغط الهيدروجين إلى 700 bar يستوجب 10% من الكمية الطاقة المتوفرة عليها الغاز قبل ضغطه في حين يستوجب تسييل الغاز 40% من الطاقة الأصلية للغاز قبل تسييله. أما في حالته الصلبة يعتبر التخزين الكيميائي للهيدروجين في مواد هيدريدية عن طريق الامتصاص أو التخزين الفيزيائي عن طريق الامتزاز في كرويات دقيقة من تقنيات الواعدة والمرشحة لأن تلعب دورا هاما في مجال تخزين الهيدروجين [2].

يعتبر هيدريد الفاناديوم احد أهم خزانات الهيدروجين التي يعول أن تلعب دورا كبيرا في تطبيقات الطاقة الهيدروجينية وخصوصا في وسائل النقل التي يعد الفاناديوم المركب الأصلي له احد أساسات اغلب وسائل النقل ويتم الحصول عليه عن طريق هدرجة بلورات الفاناديوم عن طريق تقنية تخزين الهيدروجين بالامتصاص العكوس.

في هذا العمل وفي إطار تخصصنا "فيزياء المواد" نساهم في هذا التوجه العالمي التكنولوجي الجديد من خلال دراستنا للبنية البلورية والخصائص الالكترونية لمركب هيدريد الفاناديوم  $VH_2$  اللتان تعتبران أساسا لتفسير آيت خصائص فيزيائية أخرى للمركب ومن ثم تحديد مجالات استعماله. باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية ( $DFT$ ) المحسدة في برنامج المحاكاة  $WIEN2k$  ويمكن تلخيصه في ثلاثة فصول هي:

- الفصل الأول : الذي يشمل فكرة عامة عن تخزين الهيدروجين في حالته الصلبة ، ومركب الفاناديوم  $V$  ، هيدريد الفاناديوم  $VH_2$ .
- الفصل الثاني: الذي يشمل أساسيات النظريات المستعملة (الكثافة الوظيفية  $(DFT)$  ، نظرية الطريقة المباشرة) و وصف لخوارزميات برنامج  $WIEN2k$ .
- الفصل الثالث: الذي يشمل النتائج المتحصل عليها ومناقشتها.

وفي الأخير نقدم خلاصة لما قمنا به.

## المراجع:

- [1] عبد المجيد البلخي، "كيمياء المعادن الانتقالية"، جامعة دمشق (1993).
- [2] شنوف نصر الدين ،مذكرة ماجستير، جامعة قاصدي مرباح (2014).

## الفصل الأول :

عموميات حول تخزين

الهيدروجين ومركبه

هيدريد الفاناديوم.

## الفصل I: عموميات حول تخزين الهيدروجين ومركب الهيدريد الفاناديوم

### 1.I. مقدمة:

يتسم الهيدروجين بصغر قطره الذري وخفة وزنه م ، ما يمكنه من التثبيت بسهولة على سطوح المادة الحامل عن طريق الامتزاز أو التغلغل بين ذراتها عن طريق الامتصاص، لهذا يعد تخزين الهيدروجين في المادة الصلبة من أنجع الطرق للاستفادة الجيدة من طاقة مقارنة بالحالة السائلة والغازية لما يتطلبه من حجم كبير وقلة كمية مقارنة بالحجم. في دراستنا تخزين الهيدروجين في أحد أهم المعادن الانتقالية المستعملة على نطاق واسع في مجال الصناعة. في هذا الفصل نجيب عن التساؤلات التالية : ما هو الفاناديوم  $V$  و هيدريد الفاناديوم  $VH_2$ ؟ ما هي الطريقة المعتمدة في تخزين الهيدروجين داخل بلورة الفاناديوم؟.

### 2.I. الهيدروجين:

الهيدروجين عنصر كيميائي في الجدول الدوري للعناصر يرمز له بالرمز  $H$  . يتميز بنفاذيته وقيمته الحرارية المرتفعة و بوزنه الخفيف فهو أخف العناصر الكيميائية وزنا وبساطة تركيبته الالكترونية (يمتلك إلكترون واحد و بروتون واحد)، بالإضافة لشبهه للمعادن القلوية (المجموعة  $IA$ ) وشبهه للهالوجينات (المجموعة  $VIIB$ ). فيزيائياً يتواجد في شكل غاز ثنائي الذرة عند درجة الحرارة و الضغط الطبيعيين ويمكن تميجه تحت ضغوط عالية و درجات حرارة منخفضة جداً. والجدول (1-I) يوضح بعض الخصائص الفيزيائية لهذا العنصر [1].

الجدول (1-I): بعض الخصائص الفيزيائية لـ  $H$  [2].

الكتلة المولية	
اللون	عديم اللون
الخاصية المغناطيسية	بارامغناطيسي
الكثافة	
نقطة الانصهار	
البنية البلورية	سداسية <i>hexagonal</i>
التوزيع الالكتروني	

### 1.2.I. استخدامات الهيدروجين:

للهدروجين استخدامات كثيرة [1] نذكر منها:

- يمكن استخدامه كوقود لوسائل النقل العاملة (سيارات، طائرات) المعتمدة على تقنية خلايا الوقود الهيدروجيني و تطبيقاتها الأوسع وصولاً لاستخدامها مستقبلاً في محطات توليد الطاقة.
- يمكن استخدامه كبطارية، بسعات مختلفة ابتداءً من الصغيرة المستخدمة في الحواسيب الشخصية المحمولة ووصولاً إلى بواخر نقل الهيدروجين التي تنقله من محطات الطاقة المتجددة إلى أماكن توليد الكهرباء البعيدة لحل مشاكل و تكاليف الشبكات الطويلة و الضياعات الطاقية عبرها.
- يمكن استخدامه كوقود مولد للطاقة الحرارية من خلال حرقه المباشر في محطات الطاقة، إضافة لاستخدامه كوقود دفعي في الصواريخ. و المفاعلات النووية.

### 2.2.I. طرق تخزين الهيدروجين في الحالة الصلبة:

هناك طريقتين أساسيتين لتخزين الهيدروجين في الحالة الصلبة [3] هما:

#### 1.2.2.I عن طريق الامتزاز:

الامتزاز هو ظاهرة فيزيائية - كيميائية تكمن في احتجاز مركب (الهيدروجين) على سطح آخر. تحدث نتيجة لطاقة السطح في المادة الصلبة، حيث تترايط جميع الذرات مع بعضها البعض؛ وتكون الذرات في قلب المادة محاطة بذرات أخرى ولكن على سطح الاداة الماصة لا تكون محاطة كلياً بذرات من المادة الماصة؛ وبذلك يمكن أن تجذب مواد ممتزة كالهيدروجين. عموماً يمكن للهيدروجين أن يثبت على معظم الأسطح الصلبة لكن فقط الامتزاز على الاسطح الكربونية مستخدم في التطبيقات التكنولوجية حالياً.

#### 2.2.2.I عن طريق الامتصاص العكوس:

تعتمد هذه الطريقة في التخزين على هيدريدات المعادن العكوسة؛ التي تمتص الهيدروجين عند وضعها في جو مضغوط منه - كما يمتص الاسفنج الماء- حيث تتغلغل ذرات الهيدروجين في المواضع البينية لشبكة البلورية و بمجرد إبعاد الضغط المرتفع

## الفصل I: عموميات حول تخزين الهيدروجين ومركب الهيدريد الفاناديوم

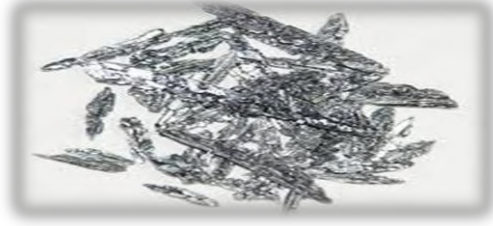
، يعثر الهيدروجين من المخزن. وهذا ما يسمى بالتأثير الامتصاص العكوس وهو النوع الفعال بالنسبة لتخزين الهيدروجين والاستفادة من طاقته.

### I.3.2. تعريف هيدريدات المعادن:

هي معادن نقية أو سبائك قادرة على تخزين الهيدروجين، بشكل ذرات بدلا من جزيئات داخل شبكتها البلورية في المواضع البينية (الرابعة أو الثمانية)، عن طريق الامتصاص. وتكون باتحاد الهيدروجين مع عناصر تتراوح حباليتها الكهربائية بين 1.0 - 2.0 وتكونها اغلب العناصر الانتقالية مثل  $(TiH)_2$ ،  $(LiH)_{2.76}$  هذه المركبات لها بنيه بلورية خلالية حيث يتم امتصاص ذرات الهيدروجين داخل الشبكة البلورية للمركب وهذا الامتصاص غير خاضع للنسب الستيوكيومتريه بين ذرات الهيدريد لذلك تظهر كسور في النسبة بين الذرات في بعض هيدريدات هذا النوع [4].

### I.3. الفاناديوم:

الفاناديوم عنصر كيميائي يرمز له بالرمز  $V$  ويمتلك 23 إلكترون، و ينتمي لمجموعة لعناصر الترابية النادرة (المجموعة VB). يتميز بليونته ومقاومته لتآكل وقابلية تأكسد عالية التي تصل إلى خمس مرات ولونه الرمادي الفضي (الشكل I-1)) يوجد في الطبيعة ضمن عينات بعض الأملاح.



الشكل (I-1): عينة من الفاناديوم.

يحتل الفاناديوم المرتبة التاسعة عشر من حيث نسبة وجوده في القشرة الأرضية و هو لا يوجد في الحالة الحرة مطلقا بل يوجد متحدا مع عناصر أخرى في معادن منتشرة في كل بقاع الأرض . ويمكن بلورة الفاناديوم وفقا لبنية مكعبة ممركرة وزمرة تناظر فضائي  $Im\bar{3}m$  بطول خلية  $a_V = 3.03 \text{ \AA}$  وله مجموعة من الخصائص الفيزيائية يوضحها الجدول (I-2) [4].

## الفصل I: عموميات حول تخزين الهيدروجين ومركب الهيدريد الفاناديوم

الجدول (I-2): بعض الخصائص الفيزيائية لـ  $V_2O_5$ .

	الكتلة المولية
	الكتلة الحجمية
	الكثافة
	نقطة الانصهار
	نقطة الغليان
بارا مغناطيسية	الخاصية المغناطيسية
	المقاومة الكهربائية
	الناقلية الحرارية
	التمدد الحراري
	صلادة موس
	الكهروسالبية
	التوزيع الإلكتروني

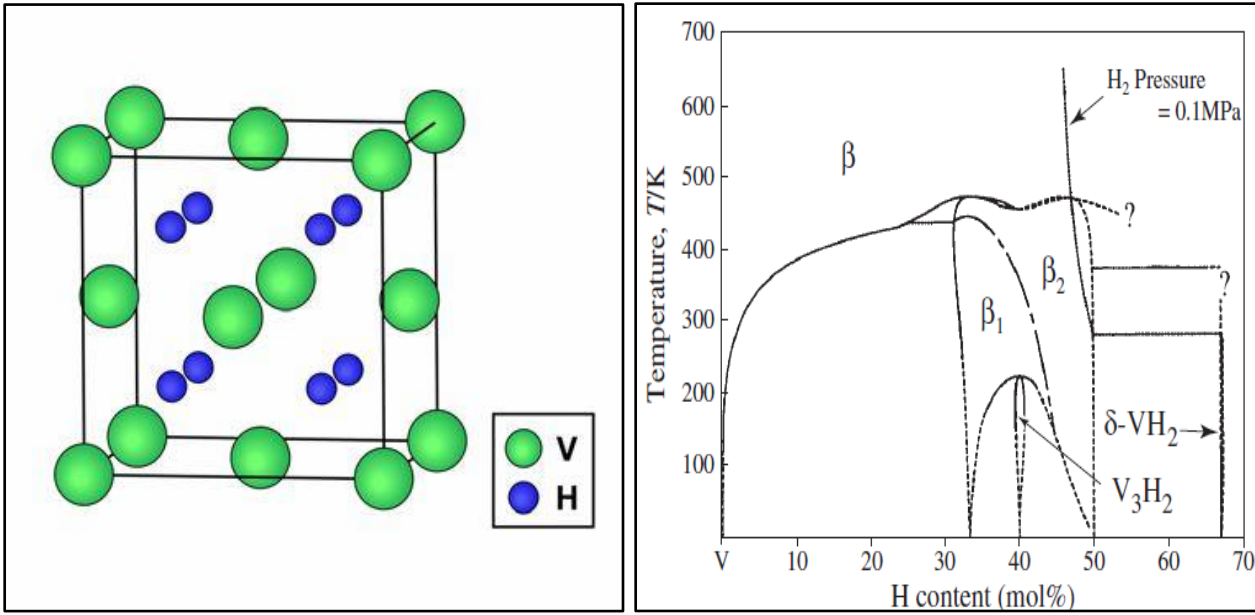
من أهم استخدامات  $V_2O_5$ :

- يستخدم الفاناديوم بصورة رئيسية في صناعة الفولاذ، فهو يحسن صلابته عند درجات الحرارة العالية، كما يحسن مقاومته للصدمات والتآكل. تستخدم سبيكة (الفولاذ- الفاناديوم) لكونها مقاومة للصدأ في صناعة التروس والدروع ومحاور عجلات الآليات، وفي صناعة نوابض الطائرات والسيارات والمحركات، كما تصنع من هذه السبيكة أدوات القص السريعة.
- يقاوم الفاناديوم كثيراً من المواد الكيميائية، ويسمح بمرور النيوترونات عبره. هذه الصفات جميعها تجعله مناسباً للاستخدام في المفاعلات النووية.
- يلجأ الفاناديوم محل البلاتين في صناعة حمض الكبريتيك و يستخدم على نطاق واسع كمظهر للصور الفوتوغرافية .
- يستخدم خامس أكسيد الفاناديوم  $V_2O_5$  و أكسيد ثالث كلوريد الفاناديوم  $VOCl_3$  في إنتاج المواد الاصطناعية الخاصة بالصباغة كما يستخدمان في تلوين الزجاج وتسريع التفاعلات الكيميائية [4].



### 4.I مركب هيدريد الفاناديوم (II) $VH_2$ :hydride du vanadium

مركب  $VH_2$  هو الهيدريد الثاني لعنصر الفاناديوم  $V$  الانتقالي ؛ وهو أعلى درجات الهدرجة له (الشكل (I-2)). يتبلور هذا المركب وفقا لبنية المركب الأيوني فلوريت الكالسيوم  $CaF_2$ ، التي تتميز بالزمرة التناظرية  $Fm\bar{3}m$  (رقم 225) بطول خلية  $a_{VH_2} = 4.271 \text{ \AA}$ ، يحتل فيها الفاناديوم عقد شبكة  $cfc$  في حين يتموضع الهيدروجين في المواضع البينية الرباعية لشبكة ، كما في الشكل (II-3)، [4].



الشكل (I-2): مخطط أطوار هدرجة الفاناديوم [5] الشكل (II-3): البنية البلورية لمركب  $VH_2$ .

و يتميز هذا المركب بالعديد من الخصائص نلخصها، في:

الجدول (I-3): بعض الخصائص الفيزيائية لمركب  $VH_2$  [2].

	الصيغة الجزيئية
51,94944 g/mol	الكتلة المولية
	كثافة الهيدروجين
	درجة حرارة الانصهار
	انتالي التشكيل

ثوابت المرونة	
---------------	--

نظرا لما يتميز به هذا المركب من كثافة كبيرة للهيدروجين على غرار أغلب هيدريدات المعادن فإن الاهتمام الكبير الذي يحظى به و القدر الكبير من الدراسات يعود إلى التطلعات المستقبلية لتغير نوع الطاقة المستخدمة من أحفوريه إلى هيدروجينية وبوجه التحديد إمكانية استعماله كمخزن للهيدروجين المستعمل كوقود لوسائل النقل المستقبلية .

### 5.I. مفهوم اهتزاز الشبكة:

تتميز ذرات المادة الصلبة بحركة اهتزازية لذراتها قرب مواضع توزنها أو ما يعرف بالفونونات [6] التي تعرف:

- **كلاسيكيا:** هي حالات نظامية تقوم فيها جميع أجزاء الشبكة البلورية بالاهتزاز بنفس التردد (التواتر). ويمكن تعريفها أيضا على أنها تغيرات منتقلة لخواص الوسط المرن كالضغط أو الكثافة أو إزاحة الذرات في وسط مستمر على نسق معين ويمتد جريانها خلال الشبكة المثالية بلا حدود.
- **كموميا:** هي تعبير كمومي لحالة خاصة من الحركة الاهتزازية .

هذه الاهتزازات أو الفونونات تلعب دورا كبيرا في تحديد خواص النقل للجسم كالتوصيل الحراري والتوصيل الفائق، لهذا نقوم في دراستنا هذه بدراسة تأثير تخزين الهيدروجين على هذه الظاهرة الفيزيائية الطبيعية الموجودة في الأجسام الصلبة وبالتالي تأثيرها على خصائص النقل في المركب

## المراجع:

[1] علي السكري، "كيمياء العناصر والمركبات"، دار الفكر العربي (2005) صفحة 15-

[2] <http://ar.wikipedia.org> 2/05/2015

[3] <http://ar.wikibooks.org/wiki/> 4/05/2015

[4] عبد المجيد البلخي، "كيمياء المعادن الانتقالية"، جامعة دمشق (1993)

[5] J. F. Smith and D. T. Peterson: Bull. Alloy Phase Diagrams 3 (1982)55–60.

[6] عقيل عزيز داخل، "مقدمة في الفيزياء الجسم الصلب" الجزء 1 القسم 2، ديوان المطبوعات الجامعية، الجزائر (1991).

## الفصل الثاني:

النظريات والبرمجيات

المستمعة.

II. مقدمة :

تعد المحاكاة في العصر الحالي طريقة؛ لا يمكن الاستغناء عنها في مجال الدراسات الفيزيائية. سواءً توفرت التجربة الحقيقية أو لم تتوفر. فهي أداة للتنبؤ بمسار التجربة في حالة وجودها أو غيابها، وتحل نتائج المحاكاة محل التجربة في حالة استحالة التجربة الحقيقية. حيث تعرف المحاكاة على أنها عملية بناء نموذج رياضي وبرمجي لتقليد نظام فيزيائي حقيقي قائم أو مزعم إنشاءه وذلك بهدف دراسة النتائج المتوقعة. في دراستنا هذه نستخدم برنامج (wien2k كنموذج برمجي) المبني على نظرية الكثافة الوظيفية (التابعة) نموذج رياضي وفي هذا الفصل سنتناول شرحهما

II.1. معادلة شرودينجر :

لمعرفة الخصائص الالكترونية لنظام بلوري يتطلب ذلك تحديد الطاقة الداخلية له، لهذا يجب علينا حل المعادلة شرودينجر التيوضعها العالم الفيزيائي شرودينجر Schrödinger عام 1925 المستقلة عن الزمن لنظام ذوات  $N$  نواة ( $\alpha$ ) و  $n$  إلكترون ( $j$ ):

$$H|\psi\rangle = E|\psi\rangle \dots\dots\dots(1 - II).$$

أين  $H$ : هو مؤثر الهاملتونيا لنظام البلوري المعرف بالعلاقة التالية :

$$H = \underbrace{-\sum_{\alpha=1}^N \left\{ \frac{\hbar^2}{2M_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 \right\}}_{T_N T_e} - \underbrace{\sum_{i=1}^n \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right\}}_{V_{NN}} + \underbrace{\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha, \beta > \alpha} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta} e^2}{r_{\alpha\beta}}}_{V_{eN} V_{ee}} - \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha, i} \frac{Z_{\alpha} e^2}{r_{\alpha i}} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i, j > i} \frac{e^2}{r_{ij}}}_{V_{eN} V_{ee}} \dots\dots\dots(2 - II)$$

الحدين الأولين ( $T_e, T_N$ ) هما مؤثرا الطاقة الحركية للأنوية والالكترونية على الترتيب. أما الحدود الثلاثة الأخيرة هي مؤثرات الطاقة الكامنة لتفاعل نواة-نواة ( $V_{NN}$ ) ونواة - إلكترون ( $V_{eN}$ ) والإلكترون - إلكترون ( $V_{ee}$ ) [1].

## الفصل II: النظريات والبرمجيات المستعمل

➤ كتبسيط أول لهذه المعادلة (1)، التي لا يمكن حلها بسهولة وبدقة. نستعمل تقريب Born-oppenheimer الذي ينص على: >> أن كتلة النواة أكبر من كتلة الإلكترونات، بـ 1836 مرة أي أن الإلكترونات تمتلك سرعة أضعاف مضاعفة لسرعة النواة؛ لذلك يمكن عد الإلكترونات وبصورة تقريبية تتحرك في مجال كهربائي لأنوية ثابتة في الفراغ << [2]، وبما أن الدالة الموجية الإلكترونية تعتمد على مواقع الأنوية فقط وليس على سرعتها، إذن يمكن كتابة الدالة الموجية الكلية كما يأتي:

$$\psi_{tot} = \psi_{electron}$$

ويمكن إهمال الطاقة الحركية للأنوية  $T_N = 0$ ، واعتبار تفاعل الأنوية فيما بينها كمقدار ثابت  $V_{NN} = cst$ ؛ ومنه فإن يصبح هاميلتونيانا الكلي للجملة مؤلف من هاميلتونيانا إلكتروني  $H_e$  و هاميلتونيانووي  $V_{NN}$  على الشكل:

$$H = \underbrace{T_e + V_{ee} + V_{eN}} + V_{NN} \dots \dots \dots (4 - II)$$

$H_e$

ومنه يكون الشكل المبسط لمعادلة شرودينجر للإلكترونات:

$$H_e \psi_e (r, R) = [T$$

➤ الصعوبة الرئيسية التي نواجهها في حل هذه المعادلة (5)، تعود إلى مدى تفاعل (إلكترون- إلكترون). لهذا نستعمل تقريب هارتري **Hartree**، الذي يعتبر أن كل إلكترون من الإلكترونات يتحرك منفردا في الحقل المتوسط المتولد عن الأنوية وباقي الإلكترونات الأخرى (نموذج الإلكترونات الحرة)، ومن هنا تصبح الدالة الموجية الكلية عبارة عن جداء الدوال الموجية لكل الإلكترونات [3]. وتكتب:

$$\psi(R, r_i) = \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \dots \psi_{eN}(r_{eN}) = \prod_{i=1} \psi_i(r_i) \dots \dots (6 - II)$$

ويكتب الهاملتونيان الكلي والطاقة الكلية على شكل:

$$H = \left\{ \sum_i \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \underbrace{\sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi |r_i - R_k^0|}}_{\text{جهد النواة } k} - \underbrace{\sum_j \frac{e^2}{8\pi \epsilon_0 |r_i - r_j|}}_{\text{تفاعل إلكترون-إلكترون}} \right\}; E = \sum_i \epsilon_i$$

$$U_i(r_i) V_i(r_i)$$

أين:  $U_i(r_i)$  تمثل الطاقة الكامنة للإلكترون  $i$  في حقل الانوية  $k$ .

$V_i(r_i)$  يمثل الكمون الفعال لها تري.

$\epsilon_i$  الطاقة الموافقة للحالة الإلكترونية  $i$ .

ومن هنا معادلة شرودينجر للإلكترونات:

$$\left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) \right\} \psi = E \psi$$

و بإدخال تحسين فوك **Fock** [4] الذي أخذ بعين الاعتبار مفهوم السبين في النظام، يصبح التعامل مع  $N!$  احتمال لوضع  $n$

إلكترون على  $N$  موضع  $r_1, r_2, \dots, r_N$ . تكتب الدالة الموجية بشكل محدد سلاتر **Slater**:

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$$

## II.2. النموذج الرياضي:

### II.2.1. الكثافة الدالية (DFT) *La théorie de la fonctionnelle de la densité*

تعد أحد أهم الطرق المستعملة في الفيزياء والكيمياء النظريتين فهي تسمح بالتنبؤ بمئات العناصر الكيميائية وبخواص المواد،

انطلاقاً من البنية الإلكترونية للمركبات ووصولاً إلى الكثافة، المساواة، الخواص البصرية والتفاعلية. وتعود جذور DFT

لنموذج توماس-توماس Fermi في أواخر 1920. ومع ذلك فإنه لم يكن بالإمكان استعمالها حتى منتصف

1964 أين قام كل من العالم هوهينبرغ Hohenberg وكون كohn بوضع القاعد الأساسية لنظرية من خلال نظريتهما

التي أثبتت إمكانية استغلال الكثافة في حساب خصائص النظام لكنها بقيت من غير تطبيق إلى أن أكمل العالم كون كohn ما

بدأه وأوجد تطبيقاً لها.

## الفصل II: النظريات والبرمجيات المستعمل

➤ مبدأ نظرية (DFT) هو إعادة صياغة المسألة الكمومية وتحويلها من مسألة لنظام متعدد الجسيمات إلى مسألة أحادية الجسيمة عن طريق التخلي عن التعامل مع الدالة الموجية والاستعاضة عنها بدالية الكثافة الالكترونية التي يمكن قياسها مخبرياً، ذات الثلاثة متغيرات فقط و جعلها كقاعدة للحساب؛ والدافع وراء هذا هو تقليل عدد المتغيرات التي تدخل في الحساب [5].

➤ الهدف الرئيسي لنظرية الكثافة الدالية هو التنبأ بطاقات الارتباط الموجودة بين الذرات بالاعتماد على مبادئ ميكانيك الكم [5].

### II.1.1.2. نظرية كون – هوهينبرغ – Kohn – Hohenberg

تعد هذه النظرية إعادة صياغة لنموذج وظيفية الكثافة المقترح من طرف توماس – فارمي مع أخذ بعين الاعتبار تفاعل الالكترونات ضمن الكمون الخارجي للأنوية وتتلخص في نظريتين هما [6]:

النظرية الأولى:

تنص على أن طاقة الحالة الأساسية لنظام متعدد الالكترونات موجود ضمن كمون خارجي  $ext$  هي دالية وحيدة للكثافة ويمكن كتابة :

$$E[\rho(r)] = F[\rho(r)] + \int V_{ext}(r)\rho(r)dr$$

أين :  $F[\rho(r)]$  هي دالة كون- هوهينبرغ وتحتوي على الطاقة الحركية للإلكترونات وطاقة التفاعل كولوم .

$$\int V_{ext}(r)\rho(r)dr$$

النظرية الثانية:

تبرهن هذه النظرية على أن الكثافة التي تعطي الحد الأدنى لطاقة هي كثافة الحالة الأساسية للجسيمات، ونكتب:

$$E_0 = \min E[\rho(r)]$$

وتعرف دالة كون- هوهينبرغ  $F[\rho(r)]$  كدالة وحيدة من اجل أي نظام متعدد الالكترونات . ويمكن كتابتها على الشكل :



$$F[\rho(r)] = T[\rho(r)]$$

أين:  $T[\rho(r)]$  يمثل الطاقة الحركية لنظام الالكترونون،  $V_{ee}[\rho(r)]$  يمثل التفاعل الكترون-الكترون، لكن

لم تعرف هذه النظرية العبارة التحليلية لهذين المقدارين.

كما أثبتت هذه النظرية بأن كل خصائص الحالة الأساسية هي دالية للكثافة الالكترونون.

▪ تحديد دالة دالة كون- هوهينبرغ  $F[\rho(r)]$  يمكننا من تحديد طاقة الكلية وكثافة الشحنة للحالة الاساسية من

أجل كمون خارجي معطى لكن للأسف هذا ما عجز عنه هذه النظرية.

## II.2.1.2. Les équations de Kohn-Sham

قدم كل من العالمين كون Kohn و Sham في عام 1965 المزيد من التطوير في نظرية DFT من خلال وضع

معادلات محاكيه لمعادلة شرودينجر بهدف تحديد الدوال الموجية التي توافق اقل قيمه لطاقة الكلية .

✓ تتلخص فكرة Kohn و Sham بتحويل جملة الالكترونات المتفاعلة ضمن الكمون الحقيقي، إلى جملة افتراضية

غير متفاعلة؛ تتحرك الإلكترونات فيها ضمن كمون Kohn-Sham الناشئ عن جميع الانوية

والالكترونات الاخرى  $V_{eff}(r)$ ، ولها نفس الكثافة  $\rho(r)$  والتي يتم ايجادها عن طريق حل متسق ذاتيا (solution

auto-cohérente) لمجموعة من معادلات شرودينجر للجسيم [7]. ولخصا هذا في معادلة  $\Pi_0 - 11$  التي

أخذت اسمهما.

$$\hat{H}_{KS}\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i$$

حيث:

$$\psi_i(\vec{r}): \text{الدالة الموجية للجسيم.}$$

$$\varepsilon_i: \text{طاقة الجسيم.}$$

$\hat{H}_{KS}$ : يمثل هاملتونيا Kohn-Sham الذي يكتب بشكل التالي:

$$\hat{H}_{KS} = \underbrace{\frac{-\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2}_{\hat{T}_0} + \underbrace{\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}'}_{\hat{V}_H \hat{V}_{xc}} + \underbrace{\frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}}_{V_{ext}} \dots \dots (12 - II)$$

أين:

$\hat{T}_0$ : يمثل مؤثر الطاقة الحركية للإلكترون.

$\hat{V}_H$ : يمثل مؤثر كمون (هارتري- فوك) للإلكترون.

$\hat{V}_{xc}$ : يمثل مؤثر كمون (ارتباط- تبادل) وتعطى عبارة طاقة الارتباط - تبادل على الشكل التالي:

$$E_{xc}[\rho] = F_{HK}[\rho]$$

ويعرف الكمون الفعال (كمون Kohn-Sham) بـ:

$$V_{eff} = V_H + V_{xc}$$

و تكتب الكثافة على شكل مجموع الحالات المشغولة  $N_{occ}$  كمايلي:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N_{occ}} \psi_i(r)$$

مدارات Kohn-Sham تكتب من الشكل:

$$\psi_i(k, r) = \sum_I C_{ij} \varphi_i(k, r)$$

$\varphi_i(k, r)$ : تمثل دوال الأساس.

$C_{ij}$ : تمثل معاملات النشر.

\* تحل معادلات Kohn-Sham عن طريق تحديد معامل النشر  $C_{ij}$  لمدار Kohn-Sham المشغول الذي يملك

أقل طاقة، اذا وجدت قاعدة اساس لبناء مصفوفة الهاملتونيا  $H_{KS}$  ومصفوفة التغطية  $S$  التي تحقق المعادلة التالية:

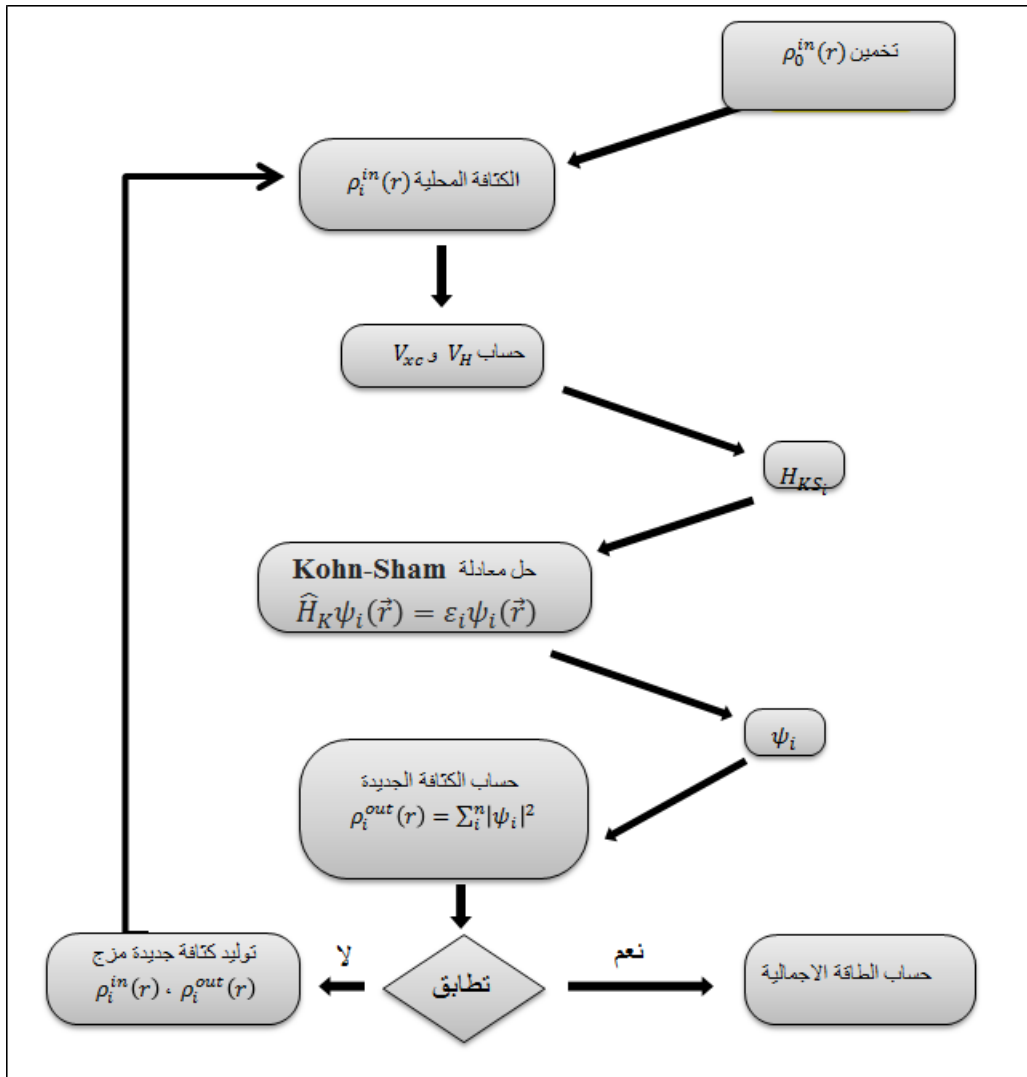
$$(H_{KS} - \epsilon_i S)C_i = 0$$

## الفصل II: النظريات والبرمجيات المستعمل

عمليا لحساب المعاملات  $C_{ij}$  بحل المعادلات الأساسية بطريقة الدوران التكرارية الممثلة في الشكل (II-1) بحيث نحذف طاقة النظام أصغريه.

ملاحظة:

حتى اللحظة نظرية DFT دقيقة، لكن لكي تطبق عمليا لا بد لنا من اعطاء عبارة لـ  $E[\rho(r)]$  لهذا لا بد لنا من استعمال التقريبات .



الشكل (II-1): خوارزمية الحلقات التكرارية لحل المعادلات الأساسية .

### II.2.2. تقريبت نظرية الكثافة الوظيفية:

## الفصل II: النظريات والبرمجيات المستعمل

كما ذكرنا سابقا، لا يمكننا الاستفادة فعليا من نظرية  $DFT$  دون أخذ تقريب لطاقة  $E_{xc}[\rho]$ ، وسنتطرق هنا الى اكثر التقريبات استعمالا: تقريب كثافة الموضع  $LDA$ ، وتقريب التدرج المعمم  $GGA$  المستعملين في برنامج  $WIEN2k$ .

### II.2.2.1. تقريب كثافة الموضع:

طرح هذا التقريب من قبل Sham و Kohn في عام 1965، بحيث اعتبرا نظام الالكترونات اللامتجانس كنظام متجانس محليا [8]. وكتبنا طاقة تبادلي-ارتباط:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int d^3r$$

$E_{xc}$ : تمثل طاقة تبادلي-ارتباط لجسيم واحد. علما أن:  $E_{xc} = \epsilon_x + \epsilon_c$  حيث  $\epsilon_x$  هي طاقة التبادلي و  $\epsilon_c$  هي طاقة الارتباط.

وكمون تبادلي-ارتباط:

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} = \epsilon_{xc}$$

بالنسبة للمواد المغناطيسية يأخذ بعين الاعتبار مفهوم الـ  $spin$  فتصبح العبارة:

$$E_{xc}^{LSDA}[\rho^\downarrow(r), \rho^\uparrow(r)]$$

### II.2.2.2. تقريب التدرج المعمم:

هذا التقريب يتجاوز تقريب كثافة الموضع في الدقة، فهو تصحيح له حيث يضيف في اعتباره تغيرات كثافة الالكترونات  $\rho(r)$  عبر تدرج الكثافة الالكترونية  $\nabla\rho(r)$ . [9] تكتب عبارة الطاقة على الشكل التالي:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int d^3r$$

## الفصل II: النظريات والبرمجيات المستعمل

❖ في حالة الانظمة التي تحتوي على المعادن الانتقالية والعناصر الترابية النادرة، تعجز هذا التقريب عن وصف البنية

الالكترونية بصورة دقيقة لهذا طورت هذا التقريب الى تقريب U + DFT، [10] التي تعطي عبارات طاقتها كما يلي:

$$E^{LDA+U} = E^{LDA} +$$

$n_i$ : تمثل الكتلونات المدارات  $d$ .

$U$ : طاقة الفصل بين مدارات هيبارد.

$$E^{GGA+U} = E^{GGA} + \left( \frac{\bar{U}}{2} - \frac{\bar{J}}{2} \right) \sum_{\sigma} \left[ \left( \sum_m n_{m,\sigma}^{\sigma} \right) - \left( \sum_{m,m'} n_{m,m'}^{\sigma}, n_{m',m}^{\sigma} \right) \right] \dots (23 - II)$$

حيث:  $\bar{U}$  و  $\bar{J}$  هما مقلوب العناصر المصفوفية لتفاعل كولومبي  $n$  مصفوفة المدرات المشغولة لسوية الطاقة  $3d$ .  $m, m'$  تشير إلى

المدارات  $d$ .  $\sigma = \pm 1$  تشير إلى حالة السبين.

### 3.2.II. طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا LAPW:

تعد طريقة الأمواج المستوية احد أساسات التقريبية لحل معادلات كون-شام (أي معادلة شرودينجر متعددة الالكترونات) [11-12]؛ أتى بها العالم سلاتر في عام 1937 من خلال منشور له. حيث اعتمد فيها على تقسيم الفضاء إلى قسمين (كما في الشكل (II-2)):

➤ منطقة أساسية قريبة من النواة. تمتلك كمون (كمون خلية MT)، ودالة موجية مائلة لتلك التي من ذرة واحدة

هذه المنطقة محدودة بكرة ذرية لها نصف قطر  $r_0$ ، وكمون متناظر كرويا.

➤ منطقة بينية دوالها الموجية مستوية والكمون فيها ثابت.

ومن خلال هذا الأساس تمكن من كتابة الأشعة الذاتية لمعادلات كون-شام على شكل تنسيق خطي لموجات مستوية متزايدة:

حيث تعطي عبارة الطاقة بالعبارة التالية:

$$E[\psi(\vec{r})]$$

علما أن كمون الكرات يعطى بالعبارة :

حيث:

$$U(r) = \begin{cases} U(r) & ; r < r_0 \\ 0 & ; r > r_0 \end{cases} \dots\dots\dots(27 - II)$$

و  $|\vec{r}| = r$  ومن هنا تكتب معادلة شرودينجر من الشكل:

$$\begin{cases} \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \phi_k(r) = E \phi_k(r) & ; |r - R| < r_0 \\ \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta \phi_k(r) + U(|\vec{r} - \vec{R}|) = E \phi_k(r) & ; |r - R| > r_0 \end{cases} \dots\dots\dots(28 - II)$$

و الدالة الموجية  $\phi_k$  للإلكترون تعطى بالعبارة التالية:

$$\phi(r) = \left\{ \sum_{lm} \{A_{lm} \dots\dots\dots\} \right.$$

ومنه تكون حلول معادلة الشرودنجر موجة مستوية في المنطقة ا لبينية (a)، و مجموعة من الحلول ال شعاعية داخل الكرة (b)(M.T). حيث:  $\Omega$ : حجم خلية الوحدة .

$Y_{lm}(r)$ : الدالة التوافقية الكروية.

$C_G$ : معاملات النشر.

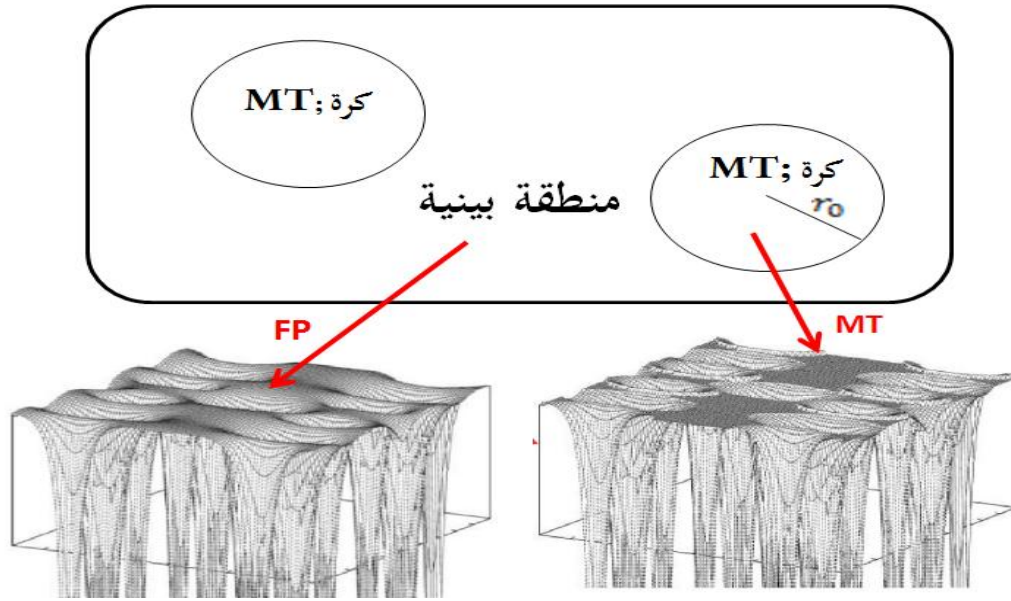
و  $U_l(r)$  هي حلول منتظمة لمعادلة شرودنجر للجزء الشعاعي الذي يكتب:

$$rU_l(r) \left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} = 0 \dots\dots\dots(30 - II)$$

حيث:  $V(r)$ : الكمون الكروي.

$E_l$ : الطاقة الخطية.

$A_{lm}$  و  $B_{lm}$ : معاملات كل من  $U_l(r, E)$  ،  $\dot{U}_l(r, E)$  على الترتيب.



الشكل (II-2): رسم توضيحي للخلية الأولية حسب افتراض سلاتر.

## II.4.2. نظرية الطريقة المباشرة :

عند دراستنا السابقة لطاقة الترابط بين الذرات أهمنا حقيقة أن ذرات الشبكة ليست ساكنة حتى عند الصفر المطلق كما تشير لهذا ميكانيكا الكم، حيث تهتز ذرات أو أيونات الشبكة حول وضع توازنها تحت تأثير قوى مرونة تحاول أن تعيدها إلى وضع التوازن (قانون هوك) مما يؤدي إلى اهتزاز الشبكة ككل بسبب التفاعلات بين الذرات، والنتيجة حركة جماعية مترامنة للذرات تفرض علينا دراسة حركة الشبكة بالكامل. لتبسيط ندرس هذه الظاهرة نظرية الطريقة المباشرة التي تعتمد عليها اغلب برامج المحاكاة التي تدرس مفهوم الفونون الذي يعرف بأنه كم طاقة اهتزاز الشبكة البلورية.

تعتمد هذه النظرية على استنتاج العالمين بورن Born و هونغ Huang اللذان وصفا الطاقة الكامنة  $E$  عند الصفر المطلق كدالة لموضع الذرة  $R(n, \mu)$ . حيث كتبنا الطاقة بالشكل التالي [12]:

$$E(R(n, \mu), \dots, R(n, \mu))$$

وتعرف القوة المطبقة على الذرة  $(n, \mu)$  : \_\_\_\_\_:

## الفصل II: النظريات والبرمجيات المستعمل

وباستخدام العلاقة (II - 31) نجد العلاقة بين القوى وثوابت:

$$F(n, \mu) = - \sum_{m, \nu} q$$

تعد هذه المعادلة عصب هذه الطريقة، لكنها مستحيلة الحل جبريا لذا يلجئ لطرق الحل العددية (نعني طريقة الحساب من البدء) حيث يعتمد فيها على إدخال قيمة انزياح احد الذرات  $U(m, \nu)$  لحساب باقي الانزياحات والقوة المؤثرة على كل ذرة.

وتكتب مصفوفة التحريك بالشكل التالي:

$$D(k; \mu, m, \nu) = \frac{1}{\sqrt{M_\mu M_\nu}} \sum_m \phi(0, \mu; m, \nu) \exp\{-2\pi i k [R(0, \mu) - R(m, \nu)]\}. \quad (34 - II)$$

ويتم الحصول على ترددات الفونون وأشعة استقطاب الموجات من خلال حل مشكلة القيم الذاتية.

$$\omega^2(k, j) E(k, j) =$$

بعد تحديد قيمة التردد يمكن حساب الدوال الترموديناميكية للفونونات التالية [13]:

• الطاقة الداخلية:

$$E = \frac{1}{2} r \int_0^\infty d\omega g(\omega)$$

• الطاقة الحرة:

$$F = r k_B T \int_0^\infty d\omega g(\omega)$$

• الانتروبي:

$$S = r k_B T \int_0^\infty d\omega g(\omega)$$

• السعة الحرارية:

$$c = r k_B T \int_0^\infty d\omega g(\omega)$$



### 3.II. النموذج البرمجي:

#### 1.3.II. برنامج WIEN2K :

✓ برنامج WIEN2K هو إصدار سنة 2000م لبرنامج WIEN الذي أخرجه معهد كيمياء المواد بجامعة التقنيات  
بفيينا وهو عبارة عن برنامج لمحاكاة البنية الالكترونية للأجسام الصلبة المتبلورة بالاعتماد على نظرية الكثافة الوظيفية  
. مكتوب بلغة FORTRAN90 يعمل على أنظمة التشغيل Unix في الحواسيب الشخصية والمعالجات Intel.  
[14] يمكن من خلاله دراسة العديد من الخصائص كالخصائص الالكترونية (عصابة الطاقة، سطح فرمي، كثافة  
الالكترونات.....)، الخصائص المغناطيسية، الخصائص الحركية و الحرارية لشبكة، الخصائص الضوئية....

#### 2.3.II. خوارزمية البرنامج:

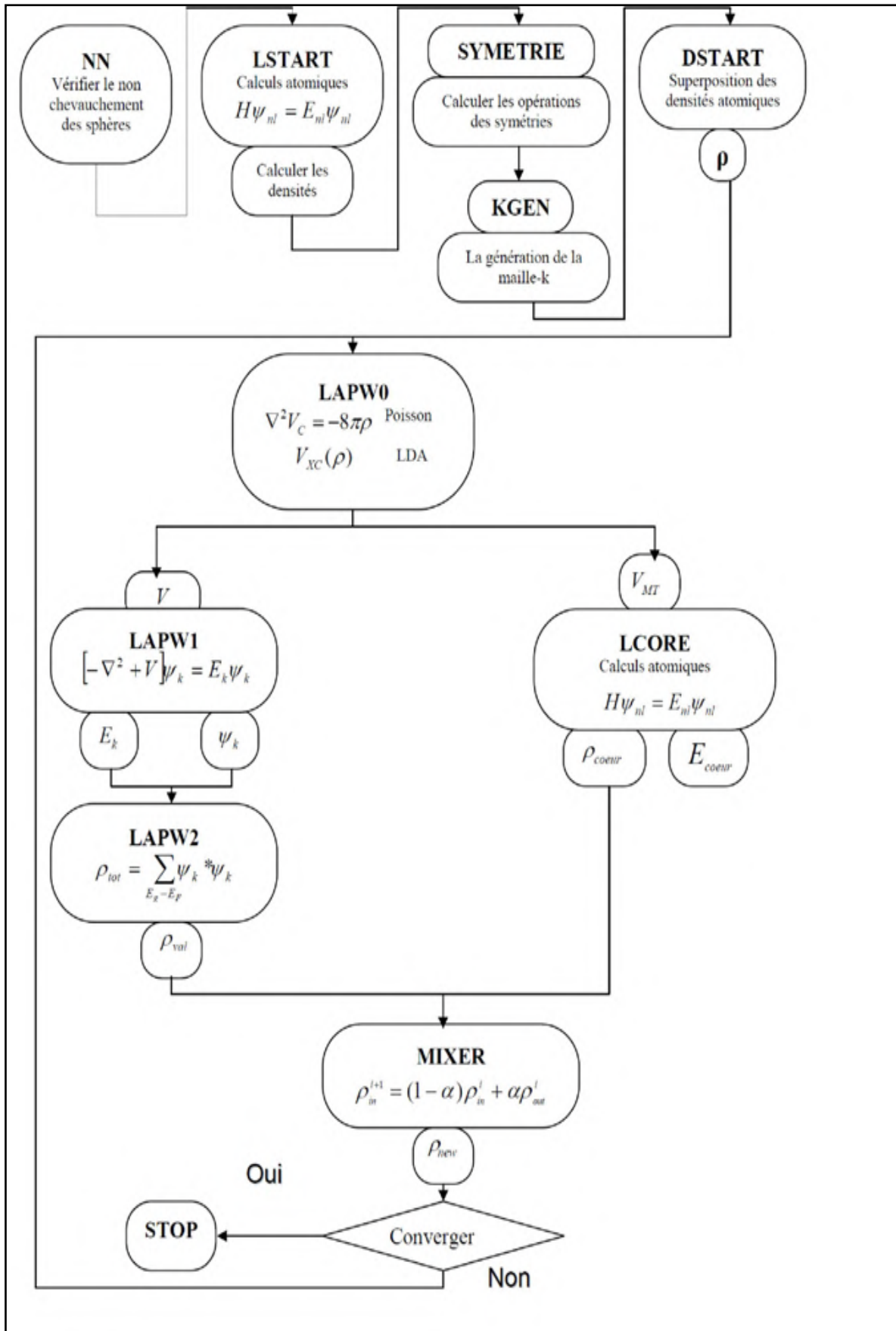
خوارزمية هذا البرنامج هي عبارة عن تجميع لخوارزميات مجموعة من البرامج الفرعية (الشكل II-3)، يمكن تقسيمها إلى  
مجموعتين أساسيتين هما [15]:

أنظمة الاستعدادات الأولى وتشمل كل من:

- **برنامج NN**: هو برنامج يحسب المسافة بين الذرات ابتداء من مسافة الجوار الأقرب إلى مسافة الجوار من الرتبة الرابعة.
- **برنامج Sgroup**: هو البرنامج المسؤول عن التأكد من صحة فضاء المجموعة من خلال ثوابت الخلية، الزوايا، نوع الشبكة، مواقع الذرات.
- **برنامج Symmetry**: هو برنامج يقوم بحساب عمليات التناظر (التماثل) لفضاء المجموعة
- **برنامج Lstart**: هو برنامج يقوم بحساب الكثافة الالكترونية للبنية ويقوم بتحديد كيفية التعامل مع المدارات في حساب البنية.
- **برنامج Kgen**: هذا البرنامج يتولد عنه تقسيمات k صغيرة جدا في منطقة بريليون الأولى وملف case.klist ويمكننا من إعادة تنفيذ البرنامج kgen.

## الفصل II: النظريات والبرمجيات المستعمل

- برنامج **Dstart**: هذا البرنامج يتولد عنه الكثافة الإلكترونية الأولية قصد إدخالها في حسابات حلقة SCF بواسطة جمع الكثافات الناتجة من **Istart**.  
أنظمة حسابات حلقة SCF وتشمل كل من:
- برنامج **Lpaw0**: هو برنامج يحسب الطاقة الكلية ( طاقة هارثري + طاقة الارتباط التبادل) باستخدام الكثافة الإلكترونية الأولية وينتج عن هذا البرنامج ملفين ملف خاص بالجزء الكروي **case vsp** وملف خاص بالجزء الغير كروي **casevns**.
- **مج Lpaw1**: يقوم بحساب مصفوفة التداخل ومصفوفة هاملتون بواسطة تقطير مصفوفة هاملتون أي البحث عن القيم الذاتية والمتجهات الذاتية المتواجدة في ملف **case vector**.
- برنامج **Lpaw2**: هذا البرنامج يقوم بحساب توزيع الكثافة الإلكترونية لإلكترونات التكافؤ ويستخدم ملفات **case.energy** و **case.vector** لحساب طاقة فرمي و توزيع الكثافات الإلكترونية لكل حالة مشغولة (فيها إلكترون) وكل شعاع موجي **k**.
- برنامج **Mixer**: هذا البرنامج يقوم بجمع جميع كثافات الإلكترونات من اجل إنتاج الكثافة الإجمالية ويمزج كثافة المدخلات من اجل استقرار حلقة **scf**.
- برنامج **Lcore**: يقوم هذا البرنامج بحساب الحالات الداخلية بالنسبة للجزء الكروي (**case.vsp**). ويتم حساب القيم الذاتية وتوضع في الملف **case.clmcor** مع الكثافات الإلكترونية.



الشكل (II-3): بنية برنامج WIEN2k.

المراجع:

- [1] عمار بايزيد، فخريكتوت، مصطفى صائما الدهر، مجلة جامعة دمشق للعلوم الأساسية، المجلد 21، العدد الثاني 2005 من ص 163-150
- [2] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87 (1927) 457.
- [3] D R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. Soc., Vol. 24 , (1928),pp. 89-110.
- [4] Fock, V. A, Z. Phys, Vol. 62, (1930),pp. 795-805.
- [5] M. H. Cohen, D. Frydel, K. Bruke and E. Engel, J. Chem. Phys., Vol. 113, (2000) p.2990.
- [6] Kohn, P. Hohenberg and W., Phys. Rev B, Vol. 136, (1964)p. 864.
- [7] Kohn, W., and Sham. L. J. Phys.RevA, Vol.140, (1965)p.1133.
- [8] P. Blaha, K. Schwarz, P.Sorantin, S.B. Tricky, Chem. Phys. Lett. 399(1990).
- [9] Pedrew, J. P., Burke, K. and Ernzenhot, M. Phys. Rev. lett.77 3865.(1996).
- [10] Z. Wu, R.E. Cohen, Phys. Rev. B 73 235116(2006).
- [11] بري السعدي، أطروحة دكتوراه، جامعة سطيف 2013، 1
- [12] <http://www.computingformaterials.com/phoncfm/> 15/05/2015
- [13] P.Blaha,K. Schwarz ,G. Madsen , D.Kvasnicka , J.LuitzVienna University of Technology, user guid Wien2k , 2001

## الفصل الثالث :

حساب الخصائص البنيوية

والإلكترونية لمركب  $V$

و  $VH_2$ .

### 1.III. مقدمة:

في هذا الفصل نتناول الجانب العملي من بحثنا؛ حيث عملنا على دراسة البنية البلورية لمركب الفاناديوم  $V$  وهيدريد الفاناديوم  $VH_2$  (طول الخلية، حجم الخلية، طاقة الاستقرار، قساوة المادة... الخ)، ومن ثم تحديد الخصائص الالكترونية لها (بنية عصابات الطاقة، كثافة الحالات... الخ) التي تعتبر مفتاح كل الدراسات الفيزيائية الأخرى (الخصائص المغناطيسية، المرورية، الضوئية، الاهتزازية... الخ).

خلال هذه الدراسة انتهجنا طريقة *"ab - initio"* المجسدة في برنامج WIEN2k\_2014، وأخذنا LAPW كأساس لحل كل المعادلات، وتقريب التدرج المعمم PBE-GGA كتقريب لحساب كمون تبادل - ارتباط.

### 2.III. حساب الخصائص البنيوية:

#### 1.2.III. إنشاء مساحة للعمل:

بعد استدعاء الواجهة الرسومية للمستخدم *w2web* على سطر الأوامر قمنا بإنشاء مساحتين للعمل الأولى باسم  $VH_2$  والثانية باسم  $V$  كما في الشكل (III-1).



الشكل (III-1): إنشاء مساحة عمل  $VH_2$  و  $V$  باستعمال الواجهة الرسومية *w2web*.

### III.2.2. إنشاء ملف البنية VH2.struct و V.struct:

يعد هذا الملف أساس لكل عمليات الحساب القادمة في كل المراحل. يتم إنشائه من خلال تنفيذ برنامج StructGen<sup>TM</sup> الفرعي عن طريق الواجهة الرسومية w2web (الشكل (III-2))، وإدخال مميزات البنية البلورية الموضحة في الجدول (III-1) [1]، والجدول (III-2) [2].

الشكل (III-2): تحضير VH2.struct و V.struct على نافذة برنامج StructGen<sup>TM</sup>

الجدول (III-1): يوضح مدخلات برنامج StructGen<sup>TM</sup> المميزة للبنية البلورية لمركب V.

العنوان (اسم المركب) V					
ذرات الخلية الأولية		متغيرات الخلية		مجموعة التناظر الفضائية	
نصف القطر الذري لـ	المواقع	الزوايا	الأبعاد	الرمز	الرقم
$R_{MTmin}(V)=2$	:1 الموضع (0,0,0)				229
	:2 الموضع $(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$				

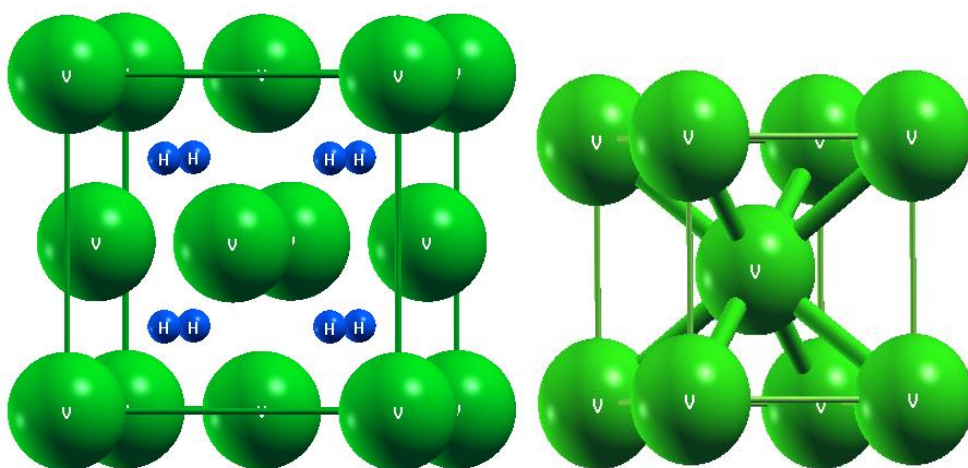
## الفصل III: حساب الخصائص البنوية والالكترونية لمركب VH<sub>2</sub> وV

الجدول (III-2): يوضح مدخلات برنامج StructGen<sup>TM</sup> المميزة للبنية البلورية لمركب VH<sub>2</sub>.

العنوان (اسم المركب) VH <sub>2</sub>					
مجموعة التناظر الفضائية		متغيرات الخلية		ذرات الخلية الأولية	
الرقم	الرمز	الأبعاد	الزوايا	المواقع	نصف القطر الذري لـ
225				:V	:H
				:V	:H
				الموقع: (0,0,0)	
				الموقع 1: $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$	
				الموقع 2: $(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4})$	
				$R_{MTmin}(V)=2$	$R_{MTmin}(H)=1.3$

ولتأكد من صحة مدخلاتنا قمنا باستظهار ملفا البنية بواسطة VH2.struct و V.struct بواسطة

برنامج Xcrysden (الشكل III-3)).



(ب) الخلية الأساسية لمركب VH<sub>2</sub>.

(أ) الخلية الأساسية لمركب V.

الشكل (III-3): البنية البلورية الموافقة لـ VH2.struct و V.struct باستخدام نافذة برنامج Xcrysden.



### III.3.2. اختبارات التقارب:

قبل بدء عمليات حسابية طويلة و مكلفة من الضروري تحسين معلومات الإدخال التي تحكم حسابات أنظمة الاستعدادات الأولية. بشكل عام هناك نوعان من التعديلات الفعالة:

✓ تعديل حجم الأساس (عدد الموجات المستوية).

✓ نوعية أخذ العينات من منطقة بريليون.

### III.3.2.1. تعديل حجم الأساس وتهيئة عامل الجداء $R_{MTmin} * K_{max}$ :

يتم تعديل حجم الأساس من خلال إيجاد قيمة الجداء  $R_{MTmin} * K_{max}$  أصغر نصف قطر

ذري للخلية المدروسة و  $K_{max}$ : أعظم قيمة لشعاع الموجة في أساس الأمواج المستوية) الموافقة لأقل قيمة لطاقة .

بالنسبة لبحثنا قمنا بهذا التعديل وفقا للخطوات التالية :

■ أولا - هئية أنظمة الاستعدادات الأولية : عن طريق تنفيذ مجموعة البرامج الفرعية الموضحة في الشكل

(III-4) ابتداء من  $x nn$  الى  $x dstart$  بالترتيب ؛ عدة مرات في كل مرة نأخذ قيمة الجداء

$R_{MT min} * K_{max}$  من المجال [9.0,5.5] بخطوة 0.5. مع الأخذ بعين الاعتبار الشروط التالية:

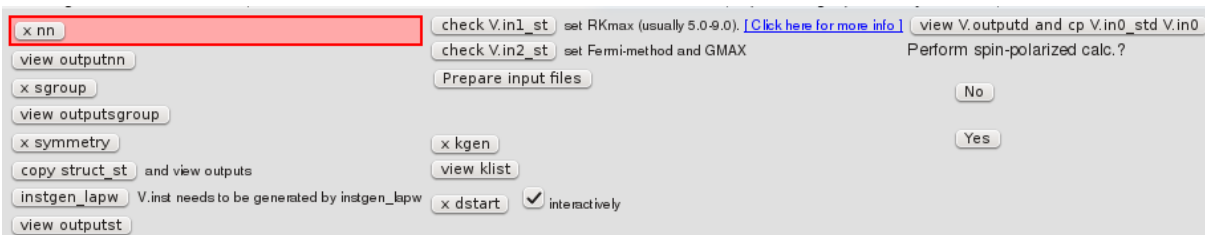
☞ اختيار NO عند تنفيذ برنامج **symmetry** .

☞ حالة عدم استقطاب السبين no spin-polarization عند تنفيذ برنامج **instgen\_lapw**.

☞ تقريب الـ PBE-GGA لحساب كمون تبادل- ارتباط ؛ و طاقة فصل بقيمة 6.0 Ry- عند تنفيذ

برنامج **x lstart**.

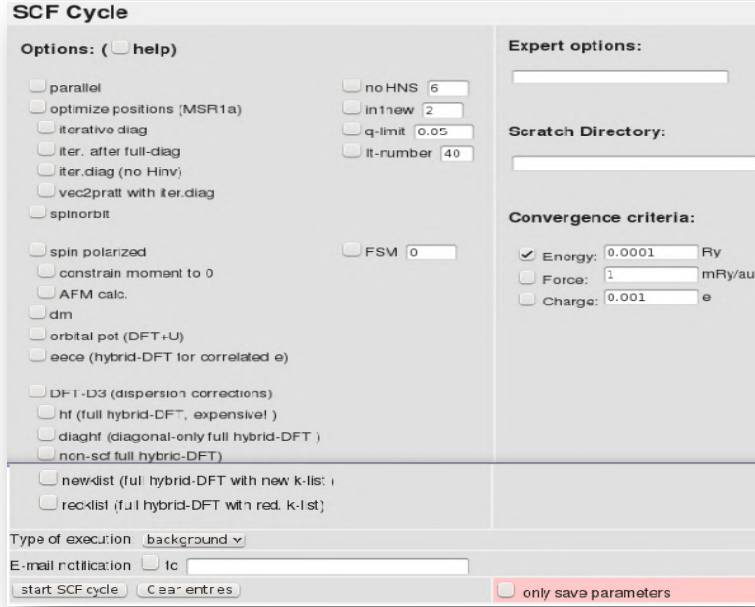
☞ عدد نقاط  $K_{point} = 1000$  عند تنفيذ برنامج **xkgen**.



## الفصل III: حساب الخصائص البنوية والالكترونية لمركب $VH_2$

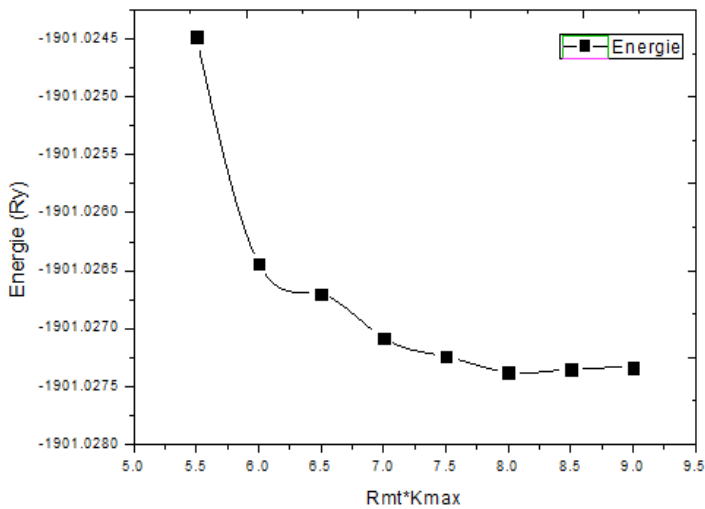
الشكل (III-4): يوضح نافذة و مجموعة برامج تهيئة أنظمة الاستعدادات الأولية "initialize calculation".

- ثانيا- تهيئة حسابات حلقة الـ **SCF** : من اجل كل قيمة للجداء ، بعد تهيئة ملفات أنظمة الاستعداد الأولية .  
نقوم بحساب الحلقة "run SCF" الموضحة في الشكل (III-5) ، بدون أي تغير .



الشكل (III-5): يوضح نافذة مدخلات حساب حلقة الـ **SCF**.

قمنا باستخراج قيمة الطاقة الكلية الموافقة لكل قيمة من الجداء من الملف "V.scf" "VH2.scf" (الجدول (III-3) والجدول (III-4)) ثم بترجمتها بواسطة برنامج Origin8 إلى الشكل (III-6) والشكل (III-7) الذي يوضح تغيرات الطاقة بدلالة قيمة الجداء.



الجدول (III-3): نتائج تهيئة الجداء لمركب  $VH_2$ .

5.5	-1901.02448176

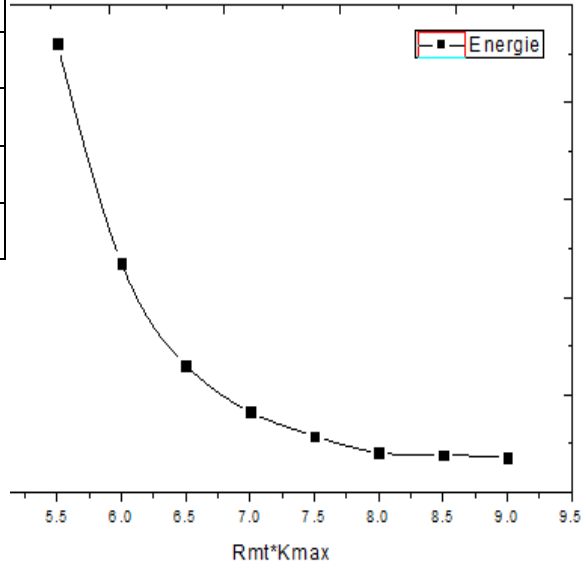
## الفصل III: حساب الخصائص البنيوية والالكترونية لمركب VH2 وV

الشكل (III-6): تغيرات قيمة الطاقة بدلالة الجداء  $K_{max} R_{MTmin}$ .

الجدول (III-4): نتائج قيمة الجداء لمركب V.

5.5	-1898.49411896
6.0	-1898.57533254
6.5	-1898.61315223
7.0	-1898.63034318
7.5	-1898.63929750
8.0	-1898.64541266
8.5	-1898.64630976
9.0	-1898.64781395

6.0	-1901.02643805
6.5	-1901.02670310
7.0	-1901.02708266
7.5	-1901.02724298
8.0	-1901.02737793
8.5	-1901.02735244
9.0	-1901.02734090



الشكل (III-7): تغيرات قيمة الطاقة بدلالة الجداء  $K_{max} * R_{MTmin}$ .

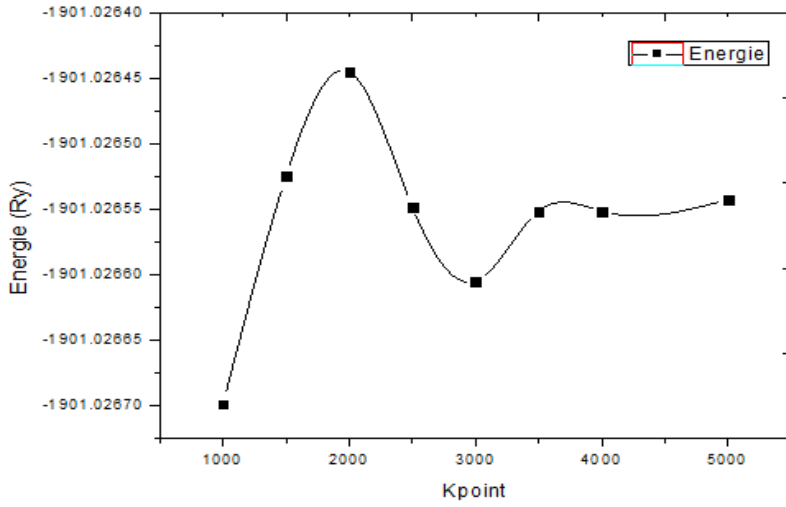
يتبين لنا من الشكلين السابقين وقيم الطاقة في الجدولين أن القيمة الأنسب للجداء  $K_{max} * R_{MTmin}$  هي القيمة 8 حيث نلاحظ أن قيمة الطاقة لا تتغير إلا بقيمة طفيفة في حدود  $10^{-2}$ .

### III.2.3.2. تعديل نوعية أخذ العينات من منطقة بريلوان الأولى (تهيئة العامل $K_{point}$ ): يتم

تعديل نوعية أخذ العينات من منطقة بريلوان الأولى، من خلال تحديد عدد النقاط  $K_{point}$  الموافقة لأقل قيمة من الطاقة الكلية. بالنسبة لبحثنا، قمنا بنفس الخطوات السابقة التي أجريناها لتحسين حجم الأساس؛ لكن مع تغير طفيف في الخطوة الأولى حيث ثبتنا قيمة الجداء  $K_{max} * R_{MTmin}$  عند القيمة 8. وقمنا بعملية تهيئة أنظمة الاستعداد الأولية وحسابات حلقة الـ SCF من أجل كل قيمة  $K_{point}$  من المجال [1000, 5000].

## الفصل III: حساب الخصائص البنيوية والالكترونية لمركب $VH_2$ و $V$

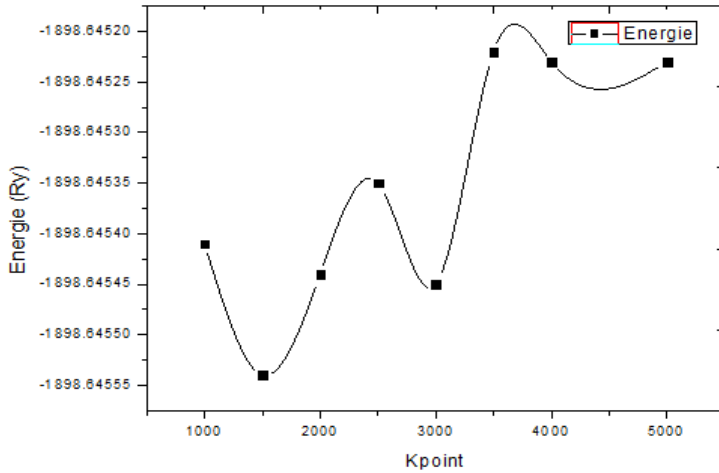
الجدول (III-5): النتائج هيئة عدد النقاط  $K_{point}$  لمركب  $VH_2$ .



1000	-1901,02669916
1500	-1901,02652468
2000	-1901,02644459
2500	-1901,02654807
3000	-1901,02660502
3500	-1901,02655137
4000	-1901,02655138
5000	-1901,02654247

الشكل (III-8): تغيرات قيمة الطاقة بدلالة عدد النقاط  $K_{point}$  لمركب  $VH_2$ .

الجدول (III-6): النتائج هيئة عدد النقاط  $K_{point}$  لمركب  $V$ .



1000	-1898.64541266
1500	-1898.64554205
2000	-1898.64544655
2500	-1898.64534762
3000	-1898.64544998
3500	-1898.64522991
4000	-1898.64526221
5000	-1898.64526214

الشكل (III-9): تغيرات قيمة الطاقة بدلالة عدد النقاط  $K_{point}$  لمركب  $V$ .

يتبين لنا من الشكلين السابقين وقيم الطاقة في الجدولين أن القيمة أن القيمة الأنسب لعدد النقاط  $point$  هي القيمة

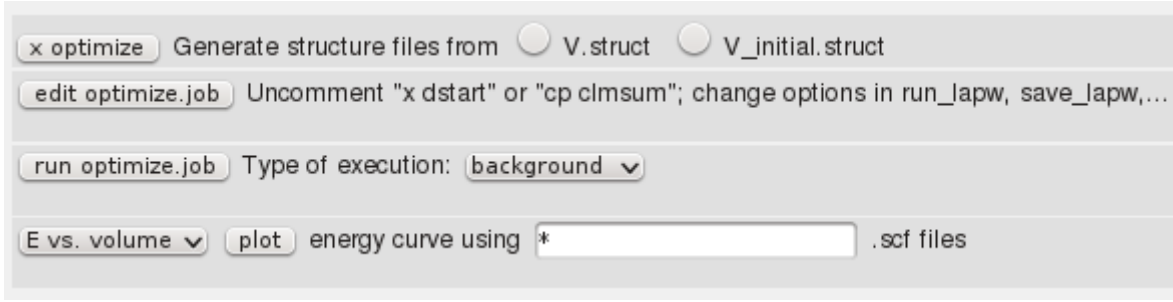
3500 حيث نلاحظ أن قيم الطاقة تتغير بقيمة طفيفة في حدود  $10^{-4}$ .

### 4.2.III. تخفيض الطاقة Minimisation de l'énergie

يعمل هذا التقريب على تحديد حجم الخلية عند التوازن الموافق للحد الأدنى من الطاقة  $E_0$ . عمليا بعد هيئة أنظمة الاستعدادات

الاولية بنفس الخطوات السابقة نقوم بـ:

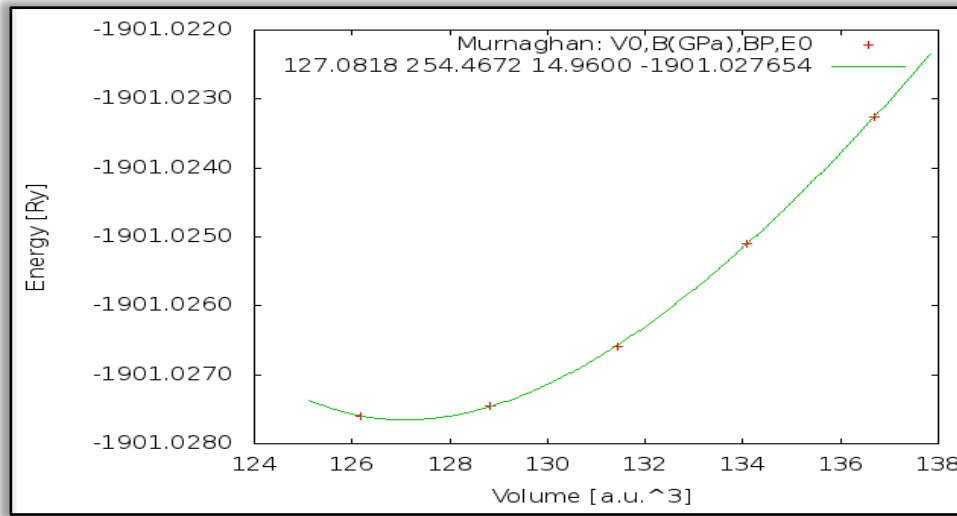
بفتح نافذة "optimize volume" على الواجهة الرسومية "w2web" الموضحة في الشكل (III-10).



الشكل (III-10): نافذة "optimize volume".

بم يتم تنفيذ جميع برامج هذه النافذة مع التغيير في حجم الخلية عند تنفيذ "optimize x" وفق النسب التالية:

- بالنسبة لمركب  $VH_2$ : 4%، 2%، 0%، -2%، -4%. النتائج موضحة في الشكل (III-11) والشكل (III-12).



الشكل (III-11): تغيرات الطاقة بدلالة حجم الخلية.

## الفصل III: حساب الخصائص البنيوية والالكترونية لمركب $VH_2$

```

Equation of state: EOS2 (PRB52,8064) info 2
a,b,c,d -1971.774857 1114.976345 -5846.522489 10201.642439
V0,B(GPa),BP,E0 127.0761 245.1087 11.4216
cubic lattice parameter: 7.9807 bohr = 4.2232 Ang

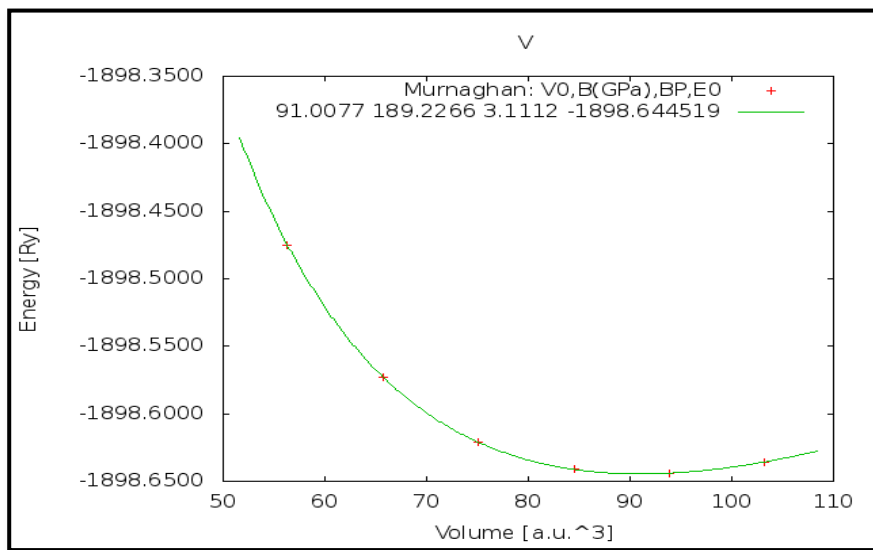
Equation of state: Murnaghan info 7
E=E0+[B*V/BP*(1/(BP-1)*(V0/V)**BP+1)-B*V0/(BP-1)]/14703.6
Pressure=B/BP*((V0/V)**BP-1)
V0,B(GPa),BP,E0 127.0818 254.4672 14.9600 -1901.027654
cubic lattice parameter: 7.9808 bohr = 4.2233 Ang
vol energy de (EOS2) de (Murnaghan) Pressure (GPa)
128.8107 -1901.027454 -0.000010 -0.000010 -3.113
126.1819 -1901.027599 0.000002 0.000002 1.908
131.4395 -1901.026584 0.000015 0.000018 -6.738
134.0683 -1901.025100 -0.000010 -0.000014 -9.372
136.6970 -1901.023262 0.000003 0.000004 -11.297
Sigma: 0.000009 0.000011

Equation of state: Birch-Murnaghan info 2
E = E0 + 9/16*(B/14703.6)*V0*[ (eta**2-1)**3*BP + (eta**2-1)**2*(6-4*eta**2) ]
--> eta = (V0/V)**(1/3)
Pressure = 3/2*B*(eta**7 - eta**5)*(1 + 3/4*(BP-4)*(eta**2 - 1))
V0,B(GPa),BP,E0 127.0776 246.4660 11.8770 -1901.027651
cubic lattice parameter: 7.9807 bohr = 4.2232 Ang
vol energy de (Birch-Murnaghan) Pressure (GPa)
128.8107 -1901.027454 -0.000010 -3.077
126.1819 -1901.027599 0.000002 1.818
131.4395 -1901.026584 0.000015 -6.753
134.0683 -1901.025100 -0.000011 -9.402
136.6970 -1901.023262 0.000003 -11.184
Sigma: 0.000010
    
```

الشكل (III-12): قيم متغيرات الحالة لكل من معادلة الحالة *Birch – Murnaghan* ، *Murnaghan* ، *EOS2*.

- بالنسبة لمركب الـ  $V$  : -40% ، -30% ، -20% ، -10% ، 0% ، 10% . النتائج موضحة في الشكل (III-13)

13 ( والشكل (III-14).



الشكل (III-13): تغيرات الطاقة بدلالة حجم الخلية.

### الفصل III: حساب الخصائص البنيوية والالكترونية لمركب $VH_2$

```

Equation of state: EOS2 (PRB52,8064) info 2
a,b,c,d -1896.192762 -9.780267 -60.744718 247.995748
V0,B (GPa),BP,E0 90.9031 186.1844 3.5267
cubic lattice parameter: 5.6650 bohr = 2.9978 Ang

Equation of state: Murnaghan info 2
E=E0+[B*V/BP*(1/(BP-1)*(V0/V)**BP +1)-B*V0/(BP-1)]/14703.6
Pressure=B/BP*((V0/V)**BP -1)
V0,B (GPa),BP,E0 91.0077 189.2266 3.1112 -1898.644519
cubic lattice parameter: 5.6672 bohr = 2.9990 Ang
vol energy de (EOS2) de (Murnaghan) Pressure (GPa)
84.4768 -1898.641143 -0.000053 -0.000034 15.857
75.0905 -1898.621355 0.000131 0.000261 49.795
65.7042 -1898.572601 -0.000085 -0.000180 106.766
56.3178 -1898.475203 0.000018 0.000036 209.903
103.2494 -1898.635682 0.000026 0.000094 -19.751
93.8631 -1898.643789 -0.000038 -0.000178 -5.574
Sigma: 0.000070 0.000154

Equation of state: Birch-Murnaghan info 2
E = E0 + 9/16*(B/14703.6)*V0*[ (eta**2-1)**3*BP + (eta**2-1)**2*(6-4*eta**2) ]
--> eta = (V0/V)**(1/3)
Pressure = 3/2*B*(eta**7 - eta**5)*(1 + 3/4*(BP-4)*[eta**2 - 1])
V0,B (GPa),BP,E0 90.8768 185.4943 3.6228 -1898.644384
cubic lattice parameter: 5.6645 bohr = 2.9975 Ang
vol energy de (Birch-Murnaghan) Pressure (GPa)
84.4768 -1898.641143 -0.000060 15.457
75.0905 -1898.621355 0.000097 49.885
65.7042 -1898.572601 -0.000054 107.443
56.3178 -1898.475203 0.000010 207.420
103.2494 -1898.635682 0.000013 -18.771
93.8631 -1898.643789 -0.000006 -5.656
Sigma: 0.000052
    
```

الشكل (III-14): قيم متغيرات الحالة لكل من معادلة الحالة  $EOS2$ , Murnaghan, Birch – Murnaghan.

نستخلص من الأشكال (III-11) إلى (III-14) النتائج الموضحة في الجدول (III-7). ومقارنتها بالأعمال السابقة

المنجزة في المرجع [3] و [5] (دراسات تجريبية) و المرجع [4] و [6] (دراسات بالمحاكاة على طريقة "  $ab - initio$  ")

يمكن القول بأننا قمنا بعمل جيد نوعا ما تقدر نسبة الخطأ فيه بـ 2% بالنسبة لمركب  $VH_2$  وبـ %

0.03 بالنسبة لمركب  $V$  وهي نسب لا تتجاوز النسب المعقولة للخطأ.

الجدول (III-7): نتائج تخفيض الطاقة بالنسبة لدراستنا والدراسات السابقة.

مركب	ثابت	نتائجنا	نتائج تجريبية سابقة	نتائج سابقة
هيدريد	حرف	4.223	[3] 4.271	4.279
الفاناد	الخلية $a (A^\circ)$			[4]
يوم	معامل	254.46		]200.4
$VH_2$	الانضغاطية $B (GPa)$	72		[4]
الفاناد	حرف	2.9990	[5]3.0	6]2.98

### الفصل III: حساب الخصائص البنيوية والالكترونية لمركب VH<sub>2</sub> وV

يوم	الخلية ( $A^\circ$ )			[
	معامل	189.22	[5]160	]155.6
	الانضغاطية	66		[6
	$B$ (GPa)			

نلاحظ من الجدول (III-7) تمدد طول خلية الفاناديوم V من  $a = 2.999A^\circ$  إلى  $a = 4.223A^\circ$  بعد انغراس ذرات

الهيدروجين (تخزين الهيدروجين)، واستقرارية أكثر و صلادة لخلية هيدريد الفاناديوم مقارنة بخلية الفاناديوم حيث:

$$E_{Tot}(V) = -189$$

$$B(V) = 189.226$$

ومنه نستنتج أن تخزين الهيدروجين له تأثيرات كبيرة على الخصائص البنيوية للمركب الأصلي كطول الخلية الأساسية والبنية الطاقة لها وبعض المميزات الفيزيائية كمعامل الانضغاطية.

### III.3. الخصائص الالكترونية:

يعد مستوي فارمي، سطح فارمي، عصابات الطاقة، كثافات الحالات (DOS) والكثافة الالكترونية من أهم خصائص

البنية الالكترونية لأي مركب؛ ومفتاح لتفسير أغلب الخصائص الفيزيائية له فهي نقطة فصل وتميز بين المركبات. ولهذا فإن أي دراسة لا بد لها أن تنطوي على بعض الخصائص الالكترونية للعينة المدروسة. في هذا الجزء من البحث نتناول بعض من هذه الخصائص ونناقشها من الجانب الفيزيائي لها. ولدراستها خلال عملنا قمنا بـ:

تعديل ملفي البنية "*V.struct*" و"*VH2.struct*" بإدخال قيمة حرف الخلية عند التوازن المتحصل عليه في

مرحلة "*optimize volume*"

$$a_{VH_2}(Murnaghan) = 4.223A^\circ \quad a_V(Murnaghan) = 2.999A^\circ$$

تهيئة أنظمة الاستعدادات الأولية "*initialize calculation*" بأخذ قيم نتائج المرحلة حسابات الحد

$$(K_{point} = 3500 \text{ و } R_{MTmin} * K_{max} = 8)$$

حساب حلقة "*SCF cycle*".



### III.1.3. مستوى فارمي:

يعرف مستوى فارمي (الطاقة فارمي) بأنه أعلى مستوى طاقي يمكن أن يشغله الإلكترون عند درجة الحرارة صفر كلفن [7] ويحتل أهمية كبيرة في مجال تصنيف المواد. ويتم حساب قيمته خلال البرمجية LAPW2 المدججة ضمن حسابات حلقة "SCF cycle" المحسوبة سابقا ويمكن استخراج قيمته من الملف "VH2.scf2" ، "V.scf2" في حالتنا هذه التي تساوي  $E_f(V) = 0.7822359385 (ev)$  و  $E_f(VH_2) = 0.7238753395 (ev)$ .

### III.2.3. عصابات الطاقة :

هي عبارة عن مستويات الطاقة التي يمكن للإلكترون أن يشغلها، مرسومة بدلالة شعاع الموجة في الفضاء العكسي. [7] تمكنا من حسابها و رسمها بتابع الخطوات التالية:

فتح مساحة عمل جديدة باسم "Band struct" ونسخ ملفات نتائج حساب "SCF cycle" فيه.

تنفيذ برامج نافذة "Band Struct" الموجودة في قائمة "Tasks" على الواجهة الرسومية للبرنامج مع

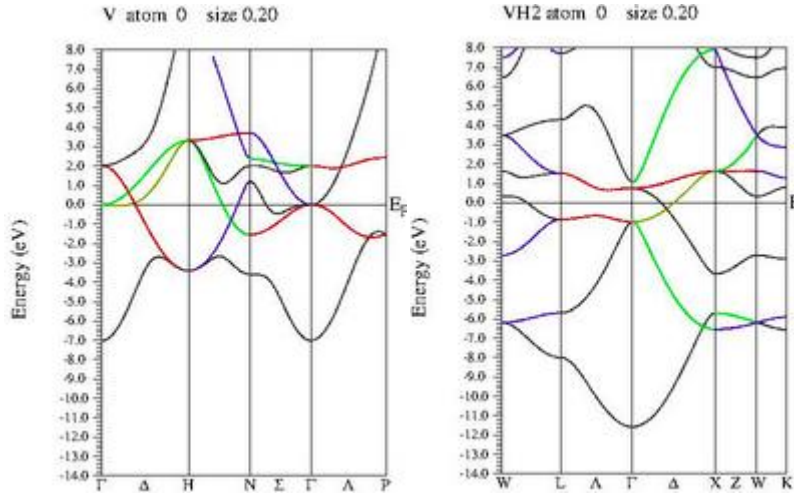
تعديل ملف "edit.insp" بإدخال قيمة مستوى فارمي.

النتائج المتحصل عليها في الملف "VH2.ands.agr" ، "V.bands.agr" فمنابرسمه بواسطة

برنامج gnuplot حيث تحصلنا على شكل عصابة الطاقة من خلال إتباع المسارات حسب النقاط الخاصة في الفضاء العكسي

أي منطقة بريلوان الأولى وهي تمثل مستويات الطاقة انطلاقا من الطاقة الدنيا إلى الطاقة العليا وهي موافقة لما تم إنجازها خلال

العمل في المرجع [8].

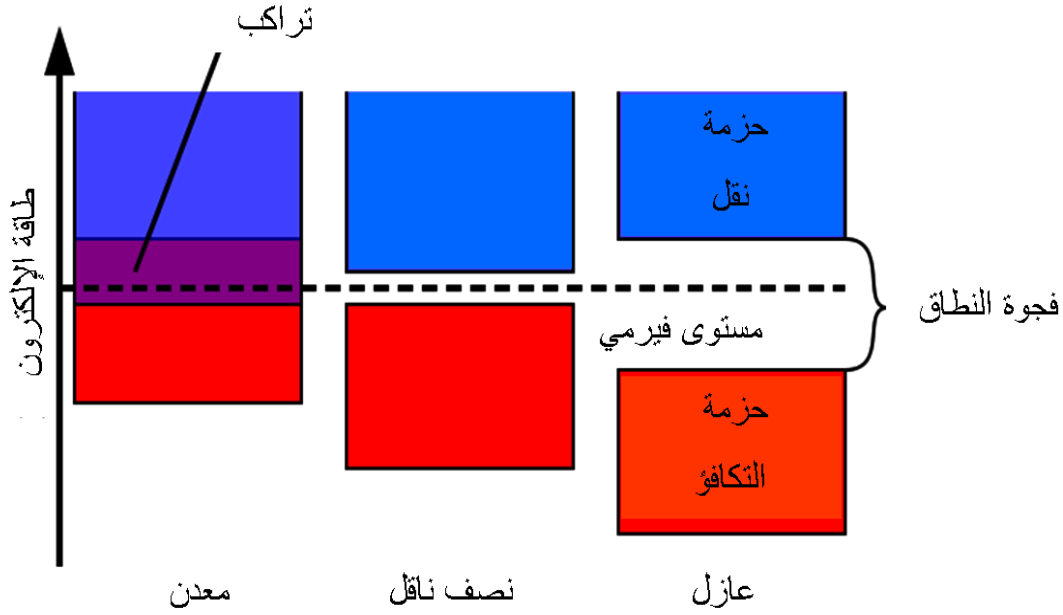


الشكل (III-15): بنية عصابات الطاقة لمركب  $V$  و  $VH_2$ .

نلاحظ في الشكل (III-15)، الذي يمثل بنية عصابات الطاقة لهذا المركب:

- ✓ عدم وجود فاصل طاقي  $Gap$  في كلا المركبين.
- ✓ مستوي فارمي يقطع عصابات الطاقة في كلا المركبين.
- ✓ وجود تداخل بين عصابات الطاقة وبالأخص مركب  $V$ .
- ✓ انزياح نحو الأسفل أقل سوية طاقة تحت مستوي فارمي من  $7\text{ eV}$  إلى  $12\text{ eV}$  وزيادة في عدد سويات الطاقة تحت مستوي فارمي بعد تخزين الهيدروجين في مركب الفاناديوم  $V$ .

نظريا الحالة التي تتداخل فيها العصابات هي حالة المعدن الشكل (III-16) و تتميز سويات الطاقة التي تقع تحت مستوي فارمي بامتلائها بالكترونات الطبقات الداخلية للمعدن ، أما سويات الطاقة التي تقع فوق مستوي فارمي فتميز بامتلاء بعض سويات الطاقة السفلى لها فقط بالكترونات الحرة للمعدن لهذا يمكننا بناء على الملاحظات السابقة القول بأن المركب الفاناديوم  $V$  الذي نقوم بدراسته يمتلك الخاصية المعدنية كما يوضح الشكل (III-15)، وتبقى قائمة حتى بعد تخزين الهيدروجين لكن مع بعضالتغيرات الطفيفة على بنية عصابات الطاقة للمركب الأصلي.



الشكل (III-16): بنية عصابات الطاقة في كل من المعدن ونصف الناقل والعازل.

### III.3.3. كثافة الحالات DOS:

نعني بها عدد الحالات الالكترونية في وحدة مجال الطاقة [7]، و هيتلعب دورا مهما في فهم التوزيع الالكتروني للمادة، ودراسة خصائص التوصيل و الروابط الكيميائية فيها. تمكنا من حسابها ورسمها بتتابع الخطوات التالية:

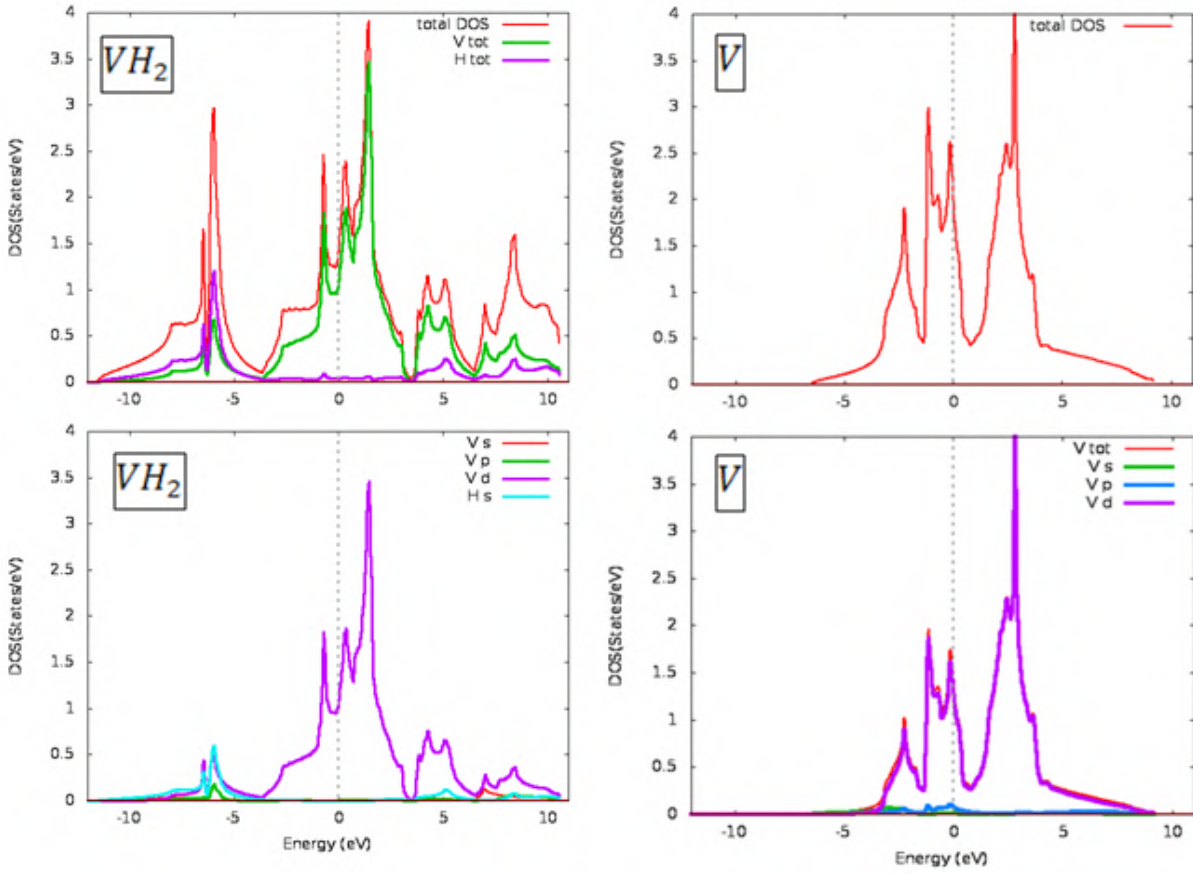
☞ فتح مساحة عمل جديدة باسم "DOS" ونسخ ملفات نتائج حساب "SCF cycle" فيه.

☞ تنفيذ برامج نافذة "DOS" الموجودة في قائمة "Tasks" على الواجهة الرسومية للبرنامج مع تعديل ملف

"edit.in" بإدخال قيمة .

النتائج المتحصل عليها في الملفات "VH2.dos" و "V.dos" فمنارسمها بواسطة برنامج gnuplot

الشكل (III-17).



الشكل (III-17): كثافة الحالات لكل من مركب  $VH_2$ ،  $V$ ، و ذرة  $V$ .

بصفة عامة نلاحظ في الشكل (III-17): بالنسبة لمنحنى كثافة الحالات الكلية للمركب  $VH_2$  و  $V$  نلاحظ

ظهور كثافة حالات جديدة في المجال الطاقي  $[-3, -12]$  بعد تخزين الهيدروجين نرجعه لتفاعل (تراكب) يحدث بين السويتين

$1s$  لذرة الهيدروجين  $H$  و  $3d$  لذرة الفاناديوم  $V$  كما توضحه كثافة الحالات الجزئية لمركب  $VH_2$ .

وجود كثافة حالات على مستوى فارميبالنسبة لكل المركبين مما يدل أن المركبين معدنيين وهذا مطابق لما استنتجناه خلال

تفسيرنا لعصبي الطاقة مع انخفاض طفيف في قيمتها بالنسبة لـ  $VH_2$  مقارنة بـ  $V$  ويمكن القول بأن لهما ناقلية جيدة

نظرا لقيمتها التي تقارب  $2 \text{ state/ev}$ .

انزياح سويات الطاقة الخاصة بذرات الفاناديوم في اتجاه منطقة التوصيل بعد التخزين مع انخفاض في قيمة الكثافة بالنسبة

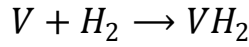
لهذه السويت وهذا يفسر قيمة الصلابة العالية بالنسبة لمركب  $VH_2$  مقارنة بمركب  $V$  ويؤكد على إمكانية التوصيل.

### الفصل III: حساب الخصائص البنيوية والالكترونية لمركب VH<sub>2</sub> وV

بمقارنة النتائج التي تحصلنا عليها بالنسبة لمركب VH<sub>2</sub> بالعمل الذي أنجز في المرجع [9][10]. نجد توافقا كبيرا مع بعض الاختلاف البسيط نرجعه إلى اختلاف درجة التحسينات المستعملة في العمليين واختلاف البرنامج المستعمل لكن عموما فإن النتيجة متوافقة إلى حد كبير جدا.

#### III. 4. الخصائص الترموديناميكية:

هدرجة الفاناديوم V التي تعطي مركب VH<sub>2</sub> تكون وفقا لتفاعل التالي :



$$\Delta H_f = E_{tot}(VH_2) - E_{tot}(V) - E_{tot}(H_2) : \text{ومنه الانتالبيفان}$$

الجدول (III-8) : يوضح قيم الدنيا لطاقة لكل مركب وقيمة الانتالبي التشكيل .

المركب	الطاقة الكلية بـ	انتالبي التشكيل $\Delta H_f$
VH <sub>2</sub>	-1901.027654	-0.063075Ry/mol
V	-1898.644519	
H <sub>2</sub>	[1] -2.320060	

ومن الجدول (III-8) نلاحظ أن المركب يمكن أن يتشكل لان قيمة انتالبي التشكيل  $\Delta H_f > 0$  .

#### III. 5. اهتزاز الشبكة:

تخضع الدراسة الاولية للاهتزاز الى التقريب التوافقي الذي تعتبر فيه الانماط مستقلة غير متفاعلة، ز القوة بين الذرات تخضع لقانون هوك وكأها متصلة بنوابض. فالطاقة الكامنة لذرة تساوي:

$$U = -U_0 + \frac{1}{2}\beta u^2 - \frac{1}{3}gu^3$$

### الفصل III: حساب الخصائص البنيوية والالكترونية لمركب VH2 وV

حيث  $u$  ازاحة الذرة عن موضع الاتزان. ويعتبر حد اللاتوافق  $g$  معدوما في التقريب التوافقي .

يستخدم نموذج البعد الواحد للشبكة البلورية الاحادية البذرة لدراسة انتشار الموجات الحرارية في اتجاهات تناظر معينة

( $[100]$ ،  $[110]$ ،  $[111]$ ) للبلورة المكعبة. في هذا النموذج نعتبر البلورة كسلسلة ذرات (فاصلتها  $\alpha$ ) متصلة مع بعضها

بنوابض والمعادلة التفاضلية لحركة ذرة السلسلة  $S$  كتلتها  $m$  ضمن النمط طبقا لقانون هوك هي :

$$m\ddot{u}_s = \beta(u_{s+1} + u_{s-1} - 2u_s)$$

حيث:  $\beta$  ثابت قوة هوك،  $u_s$  ازاحة الذرة التي رقمه  $S$  عن موضع توازنها .

ويقترح لهذه المعادلة حلا بصورة النمط  $u_s = u \exp[i(ksa - \omega t)]$  الذي يحقق الشروط الحدودية

الدورية  $u_s = u_{s+N}$  حيث  $N$  عدد ذرات السلسلة، نجد :

$$\exp(ikNa) = 1; k = 0, \pm \frac{2\pi}{Na}, \pm \frac{4\pi}{Na}, \dots, \pm \frac{N\pi}{Na}$$

عدد قيم  $\vec{k}$  يساوي عدد الانماط و يساوي درجة الحرية  $N$ . وقيم  $\vec{k}$  المستقلة تكون موجودة داخل منطقة بريلوان

الاولى. ويمكن اشتقاق علاقة التبدد  $\omega = \omega_m \left| \sin \frac{1}{2} ka \right|$  حيث  $\omega_m = 2\sqrt{\beta/m}$ . وتوجد قيمة واحدة مسموحة

لـ  $\vec{k}$  في عنصر الفضاء  $\vec{k}$  (فضاء العكسي) مقداره  $\frac{2\pi}{Na}$ ، لذلك عدد قيم  $\vec{k}$  المسموحة في المدى  $dk$  الى  $g(k)dk =$

$dk / \left( \frac{2\pi}{Na} \right)$ . وعدد الانماط في المدى  $d\omega$  هو  $D(\omega)d\omega = 2g(k)dk$  وذلك لوجود قيمتان متساويتان ومختلفتان

في الاشارة لـ  $k$  تقابل قيمة واحدة لـ  $\omega$ . وكثافة الانماط تساوي :

$$D(\omega) = (2N/\pi) / \sqrt{\omega_m^2 - \omega^2}$$

وبنفس الاسلوب أعلاه نتعامل مع نموذج البعد الواحد لشبكة برافي الثنائية الذرة (الكتلة  $m$  و  $M$ ) حيث نستنتج وجود فرعين

للتبدد: الاول صوتي فيه  $\omega(k \rightarrow 0) \rightarrow 0$  والثاني ضوئي فيه  $\omega(k \rightarrow 0) \rightarrow cst$ .

وبالإمكان تعميم النتائج أعلاه في دراسة الانماط الطبيعية لشبكة برافي-ثلاثية الابعاد-الاحادية الذرة، فنحصل على نتائج مماثلة

لما جاء أعلاه وهي: الشعاع  $\vec{k}$  موجود في منطقة بريلوان الاولى. وباستخدام الشروط الحدودية الدورية

### الفصل III: حساب الخصائص البنيوية والالكترونية لمركب VH2 وV

حيث  $\vec{u}(\vec{R} + N_i \vec{a}_i) = \vec{u}(\vec{R})$  و  $\vec{E}(\vec{R}, t) = \vec{E} e^{i(\vec{k} \cdot \vec{R} - \omega t)}$  و شعاع الاستقطاب نجد ان الشعاع  $\vec{k}$  يأخذ

قيما محددة هي  $\vec{k} = \sum_{i=1}^3 \frac{n_i}{N_i} \vec{b}_i$  حيث  $n_i$  عدد صحيح و  $N = N_1 N_2 N_3$  عدد الخلايا الاساسية في العينة. و الحجم

في الفضاء  $\vec{k}$  المخصص لقيمة واحدة من قيم  $\vec{k}$  هو  $v_R/N$  حيث  $v_R$  حجم منطقة بريلوان. لذلك يساوي عدد

قيم  $\vec{k}$  المسموحة الى  $N$  وعدد الانماط هو  $3N$  وذلك لان كل اتجاه انتشاري  $\vec{k}$  يقابل ثلاثة مقادير للشعاع  $\vec{E}$

$\vec{E}_s(\vec{k})$  (s = 1,2,3) واحد طولي واثنان مستعرضان. وهذه الانماط  $3N$  موزعة في ثلاثة فروع تبدد صوتية. ونستطيع

اثبات أن :

$$D(\omega)d\omega = \frac{3V}{2\pi^2} k^2 dk$$

حيث:  $V$  حجم العينة. ولو اعتبرنا الجسم متماثل المناحي (تقريب ديبي حيث علاقة التبدد  $v_s(\omega) = v_s k$  سرعة

الصوت) نجد:

$$D(\omega)d\omega = \frac{3V}{2\pi^2} \frac{\omega^2}{v_s^3}$$

أما اذا انتسبت للخلية الاساسية  $v$  ذرة فان عدد الانماط الكلي يساوي  $3Nv$  (حيث  $N$  عدد الخلايا الاساسية) تتوزع في فروع

تبدد، ثلاثة منها صوتية والباقي ضوئية .

اهتزازات الشبكة البلورية مكممة كمها يسمى فونون طاقته  $\hbar\omega_s(\vec{k})$ . فمجموعة  $Nv$  من الذرات المهتزة تكافئ

$3Nv$  هزاز طبيعي (أو نمط)، و طاقة الهزاز تساوي  $(n_{ks} + \frac{1}{2})\hbar\omega_s(\vec{k})$  حيث  $n_{ks}$  عدد صحيح يمثل درجة اثاره النمط

أو الهزاز و  $\frac{1}{2}\hbar\omega_s(\vec{k})$  تدعى بالطاقة الصفرية. فوجود نمط معين في البلورة يعني وجود فونونه الملائم، و اثاره هذا النمط

الى الحالة  $n_{ks}$  يعني زيادة عدد فونوناته  $(\vec{k}, s)$  الى العدد  $n_{ks}$ .

المراجع:

- [1] MUELLER H., WEYMANN K., J. Less-Common Met., 119 (1986), 115.
- [2] S.Ukita, H.Ohtani, M.Hasebe, Materials Transactions, Vol. 49, No. 11 (2008) pp. 2530
- [3] R.Hill, Proc, phys. soc. london A65(1952) 349
- [4] E.Franisco, M.A.Blanco, G.Sanjurjio, physRev B(2001)094107
- [5] W. Tang, E .Sanville, G Henkelman 2009 *J. Phys. Condens.Matter* **21** 084204
- [6] J. Luo, H. Zhou, Y. LinLiu, Y. Zhang, all, *J. Phys: Condens. Matter* 23 (2011) 135501 (7pp)
- [7] عقيل عزيز داخل، ديوان المطبوعات الجامعية، مقدمة في فيزياء الجسم الصلب، ج 2، 1991.
- [8] R SenGupta, S Chatterjee ,*J. Phys. F: Met. Phys, Vol.12, No.9,(1982)*
- [9] D. W. ZHOU, J. ZHANG, P. PENG, J. S. LIU, *Materials Science-Poland, Vol. 25, No. 4, 2007.*
- [10] Er. Suleyman, T.Dhirendra, all, cond-mat.matirl.sci, Vol1, No2254, (2008).



### خلاصة عامة:

قمنا في هذا العمل بدراسة تأثير تخزين الهيدروجين في بلورة الفاناديوم على خصائص البنيوية والالكترونية معتمدين على طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطيا المدججة في برنامج WIEN2k في إطار نظرية الكثافة الوظيفية DFT باستعمال تقريب التدرج المعمم GGA-PBE ودونا النقاط التالية:

استنتجنا تخزين الهيدروجين له تأثيرات كبيرة على الخصائص البنيوية للمركب الاصيل كطول الخلية الاساسية والبنية الطاقة لها وبعض المميزات الفيزيائية كعامل الانضغاطية، حيث لاحظنا تمدد طول خلية الفاناديوم  $V$  من  $a = 2.999A$  إلى  $a = 4.223A$  بعد تموضع ذرات الهيدروجين (تخزين الهيدروجين)، واستقرارية أكثر و صلادة لخلية هيدريد الفاناديوم مقارنة بخلية الفاناديوم حيث:

$$E_{Tot} (V) =$$

B(

تبين لنا من بنية عصابات الطاقة وكثافة الحالات لكلا المركبين أن المركبين معدنيين يحتمل أن يكونا ناقلين جيدين. ونأمل أن نواصل هذا البحث في أطوار أخرى بدراسة تأثيرات تخزين الهيدروجين في بلورة الفاناديوم من ناحية خصائص اهتزاز الشبكة.

## ملخص:

يتميز مركب هيدريد الفاناديوم  $VH_2$  بخصائص ومميزات تجعل منه ذو أهمية كبيرة في مجال الطاقة. باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) المدججة في برنامج  $WIEN2k$  واعتمادا على تقريب التدرج المعمم  $GGA - PBE$  و أساس الأمواج المستوية المتزايدة خطيا (LAPW) قمنا بدراسة مركبي الفاناديوم  $V$  و هيدريد الفاناديوم  $VH_2$  من الناحية البنوية والالكترونية في حالة التوازن حيث حددنا طول الخلية  $a_{VH_2} = 4.223A^\circ$  و  $a_V = 2.999A^\circ$  رسمنا بنية عصابات الطاقة وكثافة الحالة وهي تثبت الطابع المعدني للمركبين.

$$\Delta H_f = -0.063075Ry < 0$$

**الكلمات المفتاحية:** هيدريد الفاناديوم  $VH_2$ ، نظرية الكثافة الوظيفية (DFT)، برنامج  $WIEN2k$ ، تقريب التدرج المعمم  $GGA - PBE$ .

## Résumé:

**Le hydrure de vanadium  $VH_2$**  possède des propriétés qui le rendent intéressants énergiquement importants. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) implémentée dans le code **WIEN2k** et l'approximation **GGA - PBE** et la base (LAPW) sont utilisées pour étudier structurellement et électroniquement les composés  $V$  et  $VH_2$ . A l'état fondamental, nous avons optimisé le paramètre de maille  $a_{VH_2} = 4.223A^\circ$  et  $a_V = 2.999A^\circ$ . Les propriétés déterminées par ce code sont la structures de bandes, la densité d'états. Ces propriétés montrent le caractère métallique de  $V$  et  $VH_2$ .  $\Delta H_f = -0.063075Ry < 0$ .

**Les mot clé:** Le hydrure de vanadium  $VH_2$ , (DFT), le code **WIEN2k** **GGA - PBE**, (LAPW).

## Abstract:

**Vanadium hydride  $VH_2$**  has properties that make it important énergiquement interesting. The Density Functional Theory (DFT) implemented in the **WIEN2k** code and **GGA-PBE** approximation and the base (LAPW) are used to study the compounds structurally and electronically used to study structurally and electronically compounds  $V$  and  $VH_2$ . In the ground state, we have optimized the lattice parameter  $a_{VH_2} = 4.223A^\circ$  and  $a_V = 2.999A^\circ$ . The properties determined by this Code are the band structures, density of states. These properties show the metallic character of  $V$  and  $VH_2$ .  $\Delta H_f = -0.063075Ry < 0$

**Key word:** The vanadium hydride  $VH_2$ , (DFT), the code **WIEN2k** **GGA-PBE** (LAPW).