

جامعة قاصدي مرباح - ورقلة-

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الفيزياء



مذكرة ماستر أكاديمي

اختصاص : فيزياء المواد

من إعداد الطالبة : معمري نسرين

بغنوان:

تأثير الضغط الهيدروستاتيكي على هيدريد الصوديوم

NaH_225

نوقشت يوم: 2016/05/29

أمام أعضاء اللجنة المناقشة المكونة من السادة:

رئيسا	جامعة قاصدي مرباح	أ.د. محمدي لزهر
مناقشا	جامعة قاصدي مرباح	أ.عاشوري عبد الرحيم
مؤطرا	جامعة قاصدي مرباح	أ.دعمار بوكراع

السنة الجامعية 2015 / 2016

الأهداء

أشكر الله وأحمده الذي وفقني في إتمام هذا العمل

إلى قرة العين... إلى من جعلت الجنة تحت قدميها ...

إلى التي حرمت نفسها وأعطتني ومن نبع حنانها سقتني... إلى تلك المرأة العظيمة... صديقتي

وحبيبتي...

أمي الحنوننة

وإلى والدي العزيز

إلى من جمعني معهم ظلمة الرحم... إخواني كل واحد باسمه

بلال أسامة وأختي الصغيرة شيماء

صديقتي... وإلى كل الأهل والأقارب من بعيد أو قريب... صغير أو كبير كل واحد باسمه

إلى كل من أحببناهم وبادلونا نفس الشعور... زوجي الغالي عماد وإلى كل عائلته الكريمة

إلى من جمعني بهم مشعل العلم... وإلى كل من علمني أو كان له فضل عليّ خلال مساري الدراسي ...

إلى كل صادق في هذه الأمة يسعى إلى بناء مجدها والرجوع بها إلى سالف عهدا... .

وإلى كل طلبة السنة الثانية ماستر فيزياء المواد دفعة 2016

وللكل لهم الحب والوفاء

مهمري نسرين

كلمة شكر وتقدير

(.... رب أوزعني أن أشكر نعمتك التي أنعمت عليّ وعلى والدي وأن أعمل صالحا ترضاه وأدخلني برحمتك في عبادك الصالحين...) الآية 19 سورة النمل.

نتوجه بآيات الشكر وخالص الثناء إلى كل الأساتذة على ما قدموه إلينا من أنوار أضاعت درب مشوارنا الدراسي... ونخص بالذكر من امتدت أيديها في احتضان ما انجزناه.. الأستاذ **بوكراع عمار** على إشرافه وتوجيهاته المفيدة وملاحظاته القيمة .

ونتقدم بالشكر والامتنان لكل من ساعدنا وشجعنا لإتمام هذا العمل وبالأخص الأستاذة **عياط زهية**.

كما لا يفوتنا أن نشكر الأستاذ محمدي لزهر

على توفيره للمعلومات الضرورية للبحث

والأستاذ عاشوري عبد الرحيم لمناقشته المذكرة

وما من سبيل آخر في هذه الكلمة سوى أن نشكر كل من ساعدنا من قريب

أو بعيد في السر والعلن ولو بكلمة.

فهرس المحتويات

المقدمة العامة

الفصل الأول: عموميات على تخزين الهيدروجين وعنصر الصوديوم

04	1.1.مدخل
04	2.1.الهيدروجين
04	3.1.تعريف
05	4.1.الخواص الفيزيائية للهيدروجين
05	5.1. الخواص الكيميائية للهيدروجين
06	6.1.إستخداماته
06	7.1.تقنيات تخزين الهيدروجين
06	8.1.تخزين لهيدروجين في المواد الصلبة
06	1.8.1الإمتزاز
07	1.8.1الإمتصاص
07	9.1.تعريف الهدريدات
07	10.1.هدريدات المعادن
08	11.1.خصائص هيدريدات المعادن
09	12.1.الصوديوم
09	13.1. تعريفه
09	14.1.تاريخ اكتشافه
09	15.1.خواصه
10	16.1.وجوده في الطبيعة
10	17.1.استخداماته

الفصل الثاني: نظرية الكثافة التابعية و شيفرة WIEN2K

12	1.2.مقدمـة
12	2.2. معادلة شرودنغر للجسم الصلب
13	3.2. التقريب الاديابتيكي (الكاظم)
14	4.2. تقريب هار تري – فوك
14	5.2. نظرية الكثافة التابعية
15	6.2. معادلة كوهان –شام kohan –cham
17	7.2. التقريبات

17 1.7.2. تقريب الكثافة الموضع LDA
17 2.7.2. التقريب المعمم GGA
18 8.2. طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا LAPW
19 9.2. مبدأ طريقة LAPW
20 10.2. برنامج WIEN2K
20 1.10.2. خوارزمية البرنامج

الفصل الثالث: النتائج والمناقشة

24 1.3. المقدمة
24 2.3. معيار التقارب لهيدريد الصوديوم NaH_225
25 4.3. إعداد ملفات البنية و تفاصيل الحساب لـ Na_229 و NaH_225
26 5.3. الطاقة الكلية لـ Na_229
26 6.3. الطاقة الكلية لـ NaH_225 بدلالة الحجم
26 1.6.3. الخواص البنيوية لـ NaH_225
28 7.3. الطاقة الكلية لـ NaH_225 بدلالة الضغط الهيدروستاتيكي
29 8.3. حجم الخلية الأساسية NaH_225 بدلالة الضغط الهيدروستاتيكي
31 9.3. حساب طاقة التشكل للضغط هيدروستاتيكي
32 10.3. فعل الضغط الهيدروستاتيكي على إستقرار NaH_225
33 11.3. فعل الضغط على تخزين الهيدروجين في NaH_225

الخاتمة

المراجع

الملخص

قائمة الجداول

الصفحة	الجدول	الرقم
05	الجدول (2.1) يبين الخواص الفيزيائية لهيدروجين	01
10	الجدول (5.1): يبين خواص الصوديوم	02
24	الجدول 1.3: وسائط معيار التقارب لهديد الصديوم NaH_225	03
25	الجدول 3.3: خصائص هديد الصديوم NaH_225	04
25	الجدول 1.4.3 مدخلات ملف البنية لـ Na_229	05
25	الجدول 2.4.3: مدخلات ملف البنية لـ NaH_225	06
26	الجدول 7.3: الطاقة الكلية لـ NaH_225 بدلالة الضغط الهيدروستاتيكي	07
27	الجدول 2.6.3: يبين قيم ثابت الشبكة و معامل الانضغاطية و المشتقة الاولى لمعامل الانضغاطية لـ NaH_225	08
30	الجدول 8.3: حجم الخلية الأساسية لـ NaH_225 بدلالة الضغط الهيدروستاتيكي	09
31	الجدول 9.3: طاقة التشكل لـ NaH_225 بدلالة الضغط الهيدروستاتيكي	10

قائمة الأشكال

الصفحة	قائمة الأشكال	رقم
08	الشكل (3.1) شكل الهيدروجين في الهيدريدات المعدنية.	01
09	شكل (4.1): بنية الصديوم Na_229	02
16	الشكل 1.2 : مخطط خوارزمية حل معادلة كوهان - شام	03
18	الشكل (2.2) شكل كمون كرة MT	04
22	الشكل 3.2. بنية برنامج WIEN2K	05
24	شكل 2.3: بنية هيدريد الصديوم NaH_225	06
27	شكل 1.6.3: الطاقة الكلية لـ NaH_225 بدلالة الحجم	07
29	شكل 1.7.3: تغير الطاقة الكلية لـ NaH_225 بدلالة الضغط الهيدروستاتيكي	08
30	شكل 1.8.3: تغير حجم الخلية الأساسية لـ NaH_225 بدلالة الضغط الهيدروستاتيكي	09
32	شكل 1.9.3: تغير طاقة التشكل لـ NaH_225 بدلالة الضغط الهيدروستاتيكي	10



مقدمة عامة

المقدمة العامة

احتلت المعادن أهمية كبيرة في مختلف نواحي الحياة منذ القدم وزادت الحاجة إليها مع تطور المجتمعات ، ودفع اكتشاف المعادن العلماء إلى اختراعات جديدة فقد أحدثت ثورة جديدة في عالم المواصلات والإتصالات والتصنيع ، ساهمت في تقدم البشرية نحو حياة عصرية وزيادة الرفاهية للإنسان فالمعادن تدخل في جميع الصناعات الثقيلة والخفيفة.

لأن تخزين الهيدروجين في الحالة الغازية أو الحالة السائلة يتم في خزانات كبيرة، حيث تخزن كميات قليلة و تطرح مشكل الخطر إلتجأ العلماء إلى ابتكار طريقة جديدة لتخزين الهيدروجين تكون فعالة و قليلة التكلفة مع سهولة النقل من مكان الإنتاج إلى مكان الاستعمال و من بين الطرق المطروحة حالياً تخزين الهيدروجين في مركبات صلبة تسمى الهيدريدات و كون الصوديوم من بين أخف العناصر أستخدم لتخزين الهيدروجين بشكل هيدريد يسمى هيدريد الصوديوم الذي سنتناوله في دراستنا .

نسلط الضوء في هذه الدراسة على أهم الوسائل النظرية للمعادن وهي نظرية الكثافة التابعية.

هدفنا من استعمال هذه الطريقة هو :

- ✓ دراسة الطاقة الكلية لـ NaH_225 بدلالة الحجم
- ✓ تأثير الضغط الهيدروستاتيكي على حجم الخلية الأساسية للهيدريد
- ✓ تأثير الضغط الهيدروستاتيكي على طاقة التشكل لـ NaH_225
- ✓ تأثير الضغط الهيدروستاتيكي على إستقرار الهيدريد
- ✓ تأثير الضغط الهيدروستاتيكي على تخزين الهيدروجين في لـ NaH_225 (تخزين الهيدروجين في المركب Na_229 للحصول على الهيدريد NaH_225)

وذلك باستخدام نظام التشغيل LUNIX وباستعمال برنامج WIEN2K حيث تطرقنا لثلاثة فصول :

- الفصل الأول: عموميات على تخزين الهيدروجين وعنصر الصوديوم (البنية البلورية ، خصائص العينة ، تطبيقاتها ...)
- الفصل الثاني: الدراسة النظرية باستعمال نظرية الكثافة التابعية وبرنامج WIEN2K.
- الفصل الثالث: تحليل النتائج والمناقشة.

الفصل الأول

عموميات على تخزين الهيدروجين

وعنصر الصوديوم

1.1 مدخل :

الهيدروجين أخف العناصر الكيميائية وأكثرها تواجدا في الطبيعة ، يتواجد على شكل غاز لا لون له ولا رائحة له خصائص كيميائية تحوله بأن يكون الوقود الشامل .

يمكن تخزين الهيدروجين بحالاته الفيزيائية الثلاثة (الغازية ، السائلة ، الصلبة) ، إلا أن تخزينه في حالته الغازية والسائلة يشكل خطرا كبيرا لا قدر الله إذا حدث انفجار أو ما شابه ذلك ويعتبر غير عملي مما يتطلبه من حجم كبير للخران وقلة الكمية مقارنة بالحجم ، لذلك يتم تخزينه في حالته الصلبة . كما في حالة دراستنا حيث ندرس تخزين الهيدروجين في أحد أهم المعادن القلوية بعدة طرق أهمها الإمتزاز والامتصاص .

2.1. الهيدروجين :

3.1. تعريف :

الهيدروجين hydrogen غاز لا لون له ولا طعم ولا رائحة رمزه الكيميائي H وهو أبسط عنصر معروف ، إذ تتألف نواة ذرته من بروتون وحيد وبنيتة الإلكترونية $1s^1$ ولا يضم الهيدروجين إلكترونات أخرى إلى مداره مكونا مركبا شارديا إلا في حالة وحدة فقط وذلك عندما يتحد مع معدن قلوي أو قلوي ترابي ، لتكوين هيدريدات مثل NaH ، LiH و CaH_2 ، إذ تغلب على هذه المركبات الصفة الأيونية الشاردية .

4.1. الخواص الفيزيائية للهيدروجين:

الجدول 2.1: يبين الخواص الفيزيائية لهيدروجين [1]

الخاصية	القيمة
الكتلة الذرية	1 u.m.a
طاقة التأين	13.6 eV
الألفة الإلكترونية	72 Kj/mol
الصيغة الجزيئية	H ₂
نقطة الانصهار	21.15 K
نقطة الغليان	14.02 K
الكتلة الحجمية في الشروط النظامية	0.09 Kg/m ³
طاقة الرابطة H-H	436 Kj
طول الرابطة H-H	74 Pm

5.1. الخواص الكيميائية للهيدروجين :

كهروسالبيه الهيدروجين 2.1 ، فهو وسط بين العناصر الكهرو سالبة التي تميل لضم الكترولونات إضافية وبين العناصر الكهروجايبه التي تميل إلى التخلي عن بعض إلكتروناتها ولهذا السبب فإن الهيدروجين يرتبط في معظم مركباته برابطة مشتركة مع العناصر الأخرى ، فيتحد الهيدروجين مع معادن الفصيلة الأولى ومعادن الفصيلة الثانية مكونا مركبات بلورية ذات بنية أيونية يوجد فيها الهيدروجين على شكل أيون سالب وتسمى هيدريدات المعادن .

6.1. استخداماته:

يستخدم الهيدروجين بشكل كبير في الصناعة كما يستخدم في :

- وقود الصواريخ ، وسائل النقل (السيارات الكهربائية ، الطائرات) العاملة على تقنية خلايا الوقود .
- تصنيع حمض الهيدروجين
- يساعد على أبحاث درجات الحرارة المنخفضة منطقة دراسة الموصلات الفائقة ... الخ

7.1. تقنيات تخزين الهيدروجين:

يعد تخزين الهيدروجين على شكل مادة حاملة للطاقة خفيفة الوزن من أجل التطبيقات المختلفة مثل السيارات

الهيدروجينية ، الهدف الرئيسي للاقتصاد الهيدروجيني فيتم حفظه بعدة طرق منها طريقة الضغط المرتفع ، التبريد الشديد أو بواسطة المركبات الكيميائية التي لها القدرة على تحرير الهيدروجين .

8.1. تخزين لهيدروجين في المواد الصلبة:

لأن تخزين الهيدروجين في الحالة الغازية أو الحالة السائلة يتم في خزانات كبيرة وتخزن كمية قليلة وتطرح مشكل الخطر ، ومنه إلتجأ العلماء بإبتكار طريقة جديدة لتخزينه في المواد الصلبة ويتم ذلك بطرق مختلفة منها الإمتزاز والامتصاص.

1.8.1. الإمتزاز :

الإمتزاز هو تراكم ذرات أو جزيئات الممتص على سطح المادة الماصة (إمتزاز مادة على سطح مادة ممتزة) فيتم فيها الربط

على سطح بسبب تجاذب كيميائي أو فيزيائي للسطح الذي تكون ذراته في حالة عدم إستقرار (توتر السطح) لعدم إرتباطها كليا

ولتشبيح الروابط تجذب المواد الممتزة بسبب قوى فاندرفالس أو بتشكيل روابط تساهمية ويتواجد في عدة نظم فيزيائية ، بيولوجية

وكيميائية ويستخدم إستخداما واسعا في التطبيقات الصناعية [2]

2.8.1. الامتصاص :

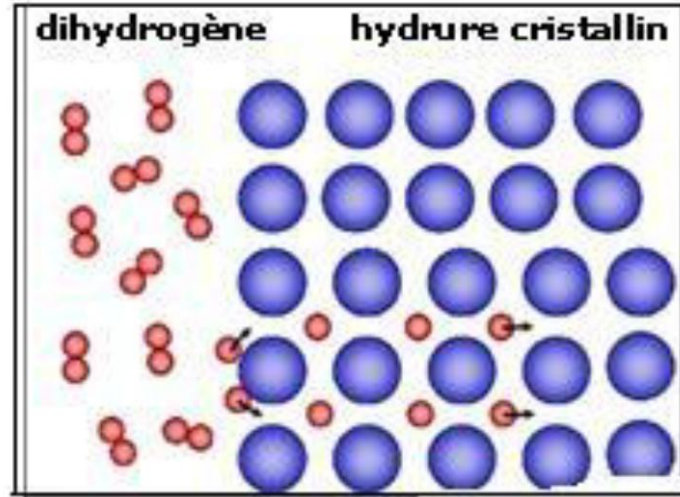
تتم هذه الطريقة على هدريدات المعادن المعكوسة التي تمتص الهيدروجين عند وضعها في جو مضغوط مشكلة محلول صلبا " كما يمتص الإسفنج الماء " وبمجرد إبعاد الضغط المرتفع ، تحرر الهيدروجين من الهيدريد وهذا ما يسمى بللتأثير العكوس ، وتسمى المركبات الناتجة بالهدريدات .

9.1. تعريف الهدريدات :

هي المركبات الكيميائية التي تحتوى على الهيدروجين ، وتصنف الهدريدات تبعا لطبيعة الارتباط الرئيسي بين الهيدروجين والعنصر الأخر ومنها الهدريدات التساهمية وهي الأكثر شيوعا والهدريدات المعدنية التي يتم الارتباط فيها مع معدن ومن المحتمل أن تحل هدريدات المعادن مركز الصدارة بين تقنيات تخزين الهيدروجين حيث يوجد معادن يمكنها حملها على سطوحها وينطلق بفعل الحرارة ، أو بتقنية إسفنجية الهيدروجين [3]

10.1. هدريدات المعادن :

تشكل بفعل المعادن النقية أو السبائك القادرة على إمتصاص الهيدروجين داخلها حيث يتصرف المعدن مثل الإسفنجة ويمتص ذرات الهيدروجين بدلا من جزيئاته في درجة حرارة وضغط معينين ، ويتم ذلك من خلال تعبئة غاز الهيدروجين في خزانات تحت الضغط مع المعدن فيرتبط بالشبكة البلورية محتلا المواقع الرباعية أو الثمانية لهذا الأخير يحدث تفاعل ماص للحرارة ، ويطلق عليه بالتفاعل العكوس بامتصاص الحرارة والمادة الماصة الفعالة التي يمكنها امتصاص الهيدروجين في درجة حرارة وضغط الغرفة وتحريره بشروط سهلة التوفير .



الشكل (3.1) شكل الهيدروجين في الهيدريدات المعدنية.

11.1. خصائص هيدريدات المعادن:

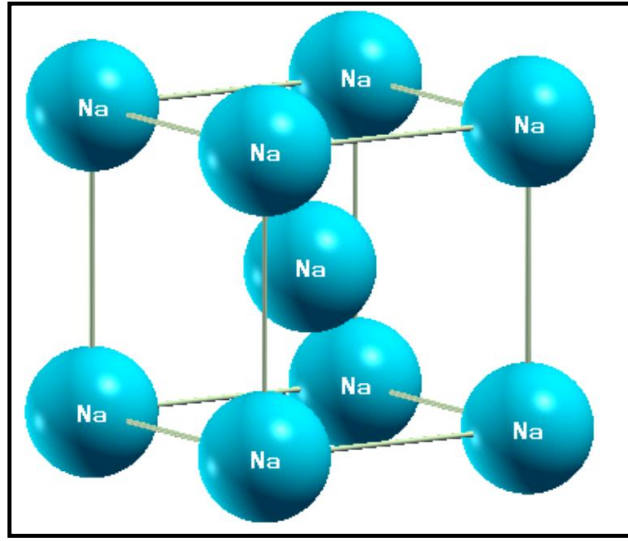
تمتلك العديد من الخصائص التي يمكنها من تلبية متطلبات الإستخدام منها :

- مركبات ثابتة حفظها وتخزينها لا يتطلب طاقة إضافية وتطلق الهيدروجين بفعل الحرارة .
- يوجد فلزات يمكنها إمتصاص وإطلاق الهيدروجين في درجة حرارة الغرفة .
- كثافة هيدروجينية عالية فهيدريد الليثيوم يخزن في الكيلو غرام الواحد منه 2800 لتر من الهيدروجين في الحالة الغازية.
- كما يتميز بسرعة تفككه لتحرير الهيدروجين بمجرد تلامسه مع الماء .

12.1. الصوديوم:

13.1. تعريفه:

هو عنصر كيميائي رمزه Na عدده الذري 11 وهو لين شمعي لامع نشط كيميائيا ينتمي للعناصر القلوية يقع في الدورة الثالثة للمجموعة الأولى IA بنيته الإلكترونية $1S^2 2S^2 2P^6 3S^1$ له بنية مكعب ممرکز الجسم .



شكل (4.1): بنية الصوديوم Na_229

14.1. تاريخ اكتشافه:

إن الصوديوم معروف منذ زمن كجزء من مركبات كيميائية ولكن لم يتم الحصول عليه بشكل منفصل حتى عام 1807 على يد السير همفري ديفي عن طريق التحليل الكهربائي لمصهور كلوريد الصوديوم في وجود بعض المواد المنصهرة وفي العصور الوسطى في أوروبا كان يستخدم مركب الصودا بإسم اللاتيني sudanum الشائع والرمز Na يأتي من اللاتينية الجديدة لمركب شائع للصوديوم هو الناتريوم natrium والمشتق من اللفظة اليونانية nitron وهو نوع من الملح الطبيعي.

15.1. خواصه:

لين و خفيف لونه أبيض مائل إلى الفضي إذا قطع حديثا وهو نشط كيميائيا لا يوجد في الطبيعة بشكل حر لفعاليته العالية كثافته أقل من كثافة الماء، يحفظ في النفط الأبيض لكونه يشتعل عند تعرضه للهواء بدرجات حرارة أقل من $388k^{\circ}$

الجدول (5.1): يبين خواص الصوديوم

Na	الرمز الكيميائي
11	العدد الذري
22.9898	الوزن الذري
97.8°م	درجة حرارة الانصهار
883°م	درجة غليانه

16.1. وجوده في الطبيعة :

يُنتشر انتشارا واسعا في القشرة الأرضية ويشكل 2.4% [4] مرها مم يجعله في المرتبة الرابعة بين الفلزات القلوية من حيث الوفرة وغالبا ما يوجد على كلوريد الصوديوم دائما في مياه البحر أو نترات الصوديوم.

17.1. استخداماته: يستخدم الصوديوم:

- في عملية التعدين وتنقية المعادن المصهورة.
- تحسين بنية بعض السبائك وجعل سطوح المعادن ملساء.
- بخار الصوديوم يستعمل في المصابيح لإنتاج إضاءة بفاعلية عالية جدا.
- يضاف إلى الوقود لمنع الفرقة أثناء حدوث احتراق في محركات السيارات.

الفصل الثاني

نظرية الكثافة التابعية و شيفرة

WIEN2K

2.1. مقدمة:

تعد المحاكاة في العصر الحالي طريقة لا يمكن الاستغناء عنها في مجال الدراسات الفيزيائية وهي عبارة عن نموذج لنظام أو مشكلة موجودة في الواقع بحيث يرمج هذا الواقع داخل الحاسب الآلي على شكل معادلات تمثل بدقة العلاقات المتبادلة بين مكوناتها المختلفة وبالتالي يصبح الحاسب مختبرا له القدرة الفائقة على التنوع في مجال التعليم المبني على التجريب و تبني مختلف البرامج المحاكاة على مجموعة من نظريات وطرق الحساب بهدف تسهيل دراسة أي نظام . في دراستنا هذه نستخدم برنامج (wien2k) المبني على نظرية الكثافة الوظيفية DFT وفي هذا الفصل سنتناول شرحها. [6]

2.2. معادلة شرودنجر للجسم الصلب :

لمعرفة الخصائص الإلكترونية لنظام بلوري يتطلب ذلك تحديد الطاقة الداخلية له، لهذا يجب علينا حل معادلة شرودنجر هذه الأخيرة التي تصف البنية الإلكترونية لنظام متعدد الانوية والالكترونات وضعها العالم schrodinger عام 1925 تكتب من الشكل: [7]

$$H\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = E\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) \quad (1.2)$$

أين :

- ψ : تابع الموجة وفقا لإحداثيات الانوية والالكترونات يضم جميع معلومات النظام

- E : الطاقة الكلية للنظام للحالات المستقرة الممتلئة من N نواة و n إلكترون

- H : المؤثر الهاملتوني يعبر عنه بمجموع خمس حدود لطاقة النظام المؤلف من الطاقة الحركية لكل الجسيمات وطاقة التفاعل فيما

بينها عند غياب حقل خارجي يكتب على النحو التالي :

$$H_{\text{total}} = T_e + T_n + V_{n-e} + V_{e-e} + V_{n-n} \quad (2.2)$$

أو بالتفصيل :

$$\hat{H} = -\sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_\alpha^N \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_\alpha^2 - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta \neq i} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} \quad (3.2)$$

أين :

$$T_e = - \sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \quad \text{: الطاقة الحركية للإلكترونات.}$$

$$T_n = - \sum_\alpha^N \frac{\hbar^2}{2M} \nabla_\alpha^2 \quad \text{: الطاقة الحركية للأنوية.}$$

$$V_{n-e} = - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} \quad \text{: الطاقة الكامنة لتفاعل إلكترون نواة.}$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad \text{: الطاقة الكامنة للتفاعل بين الإلكترونات.}$$

$$V_{n-n} = \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta \neq i} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|R_\alpha - R_\beta|} \quad \text{: الطاقة الكامنة للتفاعل بين الأنوية.}$$

المعاملات i أو j خاصة بالإلكترونات والمعاملات α و β خاصة بالأنوية .

m و M كتل الأنوية والإلكترونات على الترتيب و Z العدد الشحني للأنوية .

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad \text{: مؤثر لابلاس.}$$

$$|R_\alpha - R_\beta| \quad \text{: المسافة بين النواتين } \alpha \text{ و } \beta.$$

$$|r_i - R_\alpha| \quad \text{: المسافة بين الإلكترون } i \text{ والنواة } \alpha$$

$$|r_i - r_j| \quad \text{: المسافة بين الإلكترونين } i \text{ و } j.$$

معادلة شرودنجر ل N ذرة تحوي $3(Z+1)N$ متغير مثلا عندما $Z=14$ في 1cm^3 يصبح لدينا $2 \cdot 10^{24}$

[مجهول 8] تقريبا أي أن معادلة شرودنجر بهذه الكيفية مستحيلة الحل ، لذلك وضعت عدة تقريبات لتبسيط هذه المعادلة نذكر

منها

3.2. التقريب الأديابتيكي (الكاظم):

يعتمد هذا التقريب على فصل حركة الإلكترونات على الأنوية والذي يأخذ بعين الاعتبار الاختلاف بين كتلة الإلكترونات

وكتل الأنوية حيث أن كتلة الإلكترون أقل بكثير من كتلة النواة في حين أن سرعة الإلكترونات أكبر من سرعة النواة معناه إهمال

الطاقة الحركية للنواة بحيث " تعتبر ساكنة أمام الإلكترونات ويؤخذ حد تفاعل الأنوية فيما بينها ثابت $V_{n-n} = \text{cte}$ و

$$T_{n-n} = 0 \quad [9] , [10]$$

ويأخذ الهاملتونيان الشكل التالي :

$$\hat{H} = - \sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i,\alpha} \frac{Z_\alpha e^2}{|r_i - R_\alpha|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} + E_{\alpha\alpha} \quad (4.2)$$

هذه المعادلة لا يمكن حلها بالطرق الرياضية المعروفة لذلك نستخدم تقريب آخر يدعى تقريب هارترى- فوك.

4.2. تقريب هارترى – فوك:

يعتمد تقريب هارترى فوك على مبدأ الالكترونات المستقل ، وذلك من خلال أن كل إلكترون يبح منفردا في الحقل

المتوسط المتولد عن الأنوية وباقي الالكترونات، الاخرى أي أننا سوف نقتصر في دراستنا على الإلكترون واحد. [11] فقط

ويستخدم هذا التقريب على نطاق واسع في الكيمياء الكم لدراسة الذرة والجزيئات إلا أنه أقل دقة في الفيزياء الجسم الصلب .

حيث يتطلب تحديد الخصائص الالكترونية لنظام مكون من N جسيم معرفة تابع الموجة متعدد الالكترونات

التي تعرف تابع الموجة الكلية للنظام:

$$\psi(r_1, r_2 \dots r_N) = \psi(r_1) \cdot \psi(r_2) \dots \dots \psi(r_N) \quad (5.2)$$

5.2 نظرية الكثافة التابعة:

عرفت نظرية الكثافة التابعة عن طريق العالمين هوها نبورغ و كوهان سنة 1964 حيث وضح أن نظرية الكثافة التابعة

تعطى بهدف إيجاد خصائص الحالة الأساسية للنظام المكون من عدد محدود من الالكترونات في حالة تفاعل كولومي مع أنويه

نقطية وهذا بمساعدة معلوم وحيد وهو الكثافة الإلكترونية وتعتمد على نظريتين أساسيتين وجدتا من طرف العلمين هوها نبورغ

وكوهان [12] ، [13]

- النظرية الأولى:

أخذ هوها نبورغ – كوهن، الطاقة الكلية للنظام الالكترونات المتفاعلة في الكمون الخارجي (كمون الانوية) هو دالية وحيد

الكثافة الالكترونات $\rho(r)$ أي:

$$E = E[\rho(r)] \quad (6.2)$$

- النظرية الثانية :

قام هوها نبورغ وكوهان ببرهان أي الكثافة التي تعطي الحد الأدنى هي الكثافة الحالة الأساسية لجسيمات بالضبط، وكل

خصائص الحالة الأساسية هي الدالية للالكترونات كتالي:

$$E(\rho_0) = \min E[\rho(r)] \quad (7.2)$$

ρ_0 كثافة الحالة الأساسية

مع ذلك فان نظريات هوهانبرغ و كوهان لا تعطي إمكانية لإيجاد الطاقة E_0 و ρ_0 .

6.2. معادلة كوهان -شام kohan -cham :

اعتبر كوهان - شام كثافة الالكترونات كمجموع كثافة الجسيمات مع استخدام مبدأ التغير للحصول على طاقة الحالة الأساسية، بحيث تعطي كثافة الاحتمال لتواجد الشحنة بـ:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_i(\mathbf{r}) \quad (8.2)$$

دالية الطاقة الكلية لإلكترونات $E_e[\rho]$ والطاقة هارترى فوك

$E_{H.F}[\rho]$ تعطي من الشكل:

$$E_e = T + V \quad (9.2)$$

- T : الطاقة الحركية للجسيمات في حالة التفاعل

- V : كمون التفاعل للإلكترون - إلكترون

$$E_{H.F} = T_0 + (V_H + V_x) \quad (10.2)$$

T_0 : الطاقة الحركية للإلكترونات الحرة

V_H : كمون هارترى فوك

$V_x = V - V_H$: كمون تبادل الإلكترونات والذي يعرف بـ:

لدينا كمون الارتباط للإلكترونات (V_c)

$$V_c = T - T_0 \quad (11.2)$$

إذن:

$$E_{H.K} T_0 + V_H + (V_x + V_c) \quad (12.2)$$

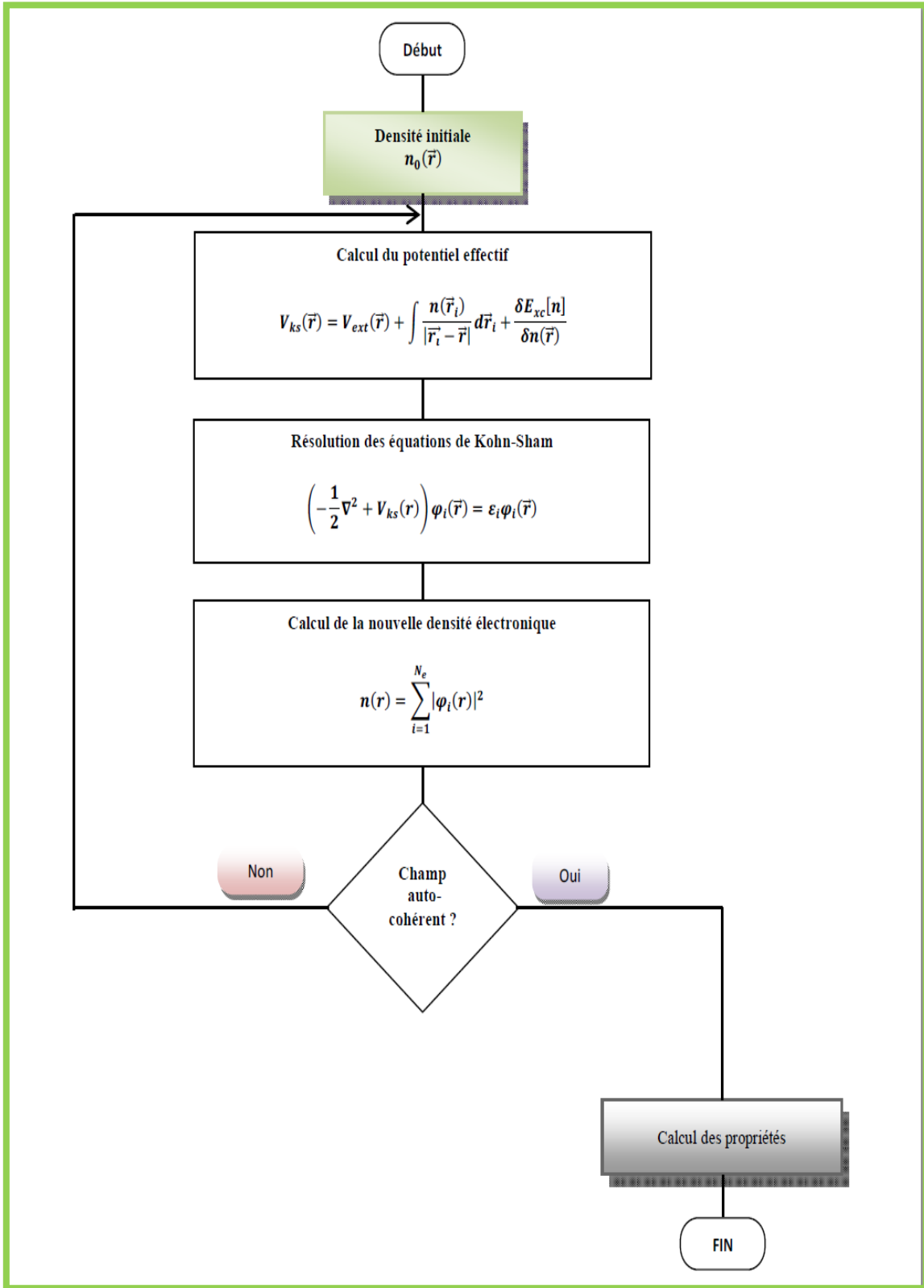
$V_x c = V_x + V_c$ هو كمون تبادل - ارتباط

وبتالي دالة الطاقة الكلية هي:

$$(\rho) = T_0(\rho) + V_H + V_x c + V_{ext}(\rho) \quad (13.2)$$

معادلة كوهان - شام تكتب من الشكل :

$$(T + V_{ei}(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_x c(\mathbf{r})) \psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \psi_i(\mathbf{r}) \quad (14.2)$$



الشكل 1.2 : مخطط خوارزمية حل معادلة كوهان - شام [11]

7.2. التقريبات :

تعتبر نظرية DFT هامة جدا أساسها معادلات كوهان - شام فعند حساب الكثافة الإلكترونية فهيا تمثل بدقة كثافة النظام مكون من n إلكترون في حالة تفاعل ومع ذلك تبقى DFT غير قابلة لتطبيق لأن كمون تبادل - الارتباط (الذي يحتوي أيضا على تصحيح للطاقة الحركية) مازال مجهولا ولذلك من الضروري إيجاد أحسن تقريب لكمون التبادل - الارتباط لكي نستطيع العمل . يوجد بالشكل العام نوعين من التقريب.

1.7.2. تقريب الكثافة الموضع LDA:

يكون تقريب الكثافة الموضع (LDA) في النظام المتجانس واللامتجانس (غاز الإلكترونات منتظم حيث يكون ρ ثابت) . و طاقة التبادل والارتباط متعلقة فقط بالكثافة الإلكترونية في النقطة r بإهمال كل التأثيرات التي تجعل النظام الغير متجانس (نعتبر الكثافة ثابتة أو تتغير ببطء شديد) يعبر عن الطاقة التبادل والارتباط للجزء x_c بالشكل:

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) d^3r \quad (15.2)$$

تقريب LDA يعتبر ε_{xc} طاقة كلية وهي مقسمة لجزئين بحيث :

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (16.2)$$

مع ε_c طاقة الارتباط و ε_x طاقة التبادل ، هذا التقريب لا يستعمل إلا في حالة غاز إلكتروني منتظم ونعلم أنه في

الأنظمة الحقيقية الكثافة الإلكترونية لا تكون منتظمة محليا (في منطقة معينة) لهذا السبب يستعمل في الغالب تقريب التدرج المعمم GGA

2.7.2. التقريب المعمم GGA:

أدخل لتحسين دقة النتيجة المتحصل عليه بـ LDA حيث يتم كتابة طاقة التبادل و الارتباط كدالة للكثافة الإلكترونية $\rho(r)$ و التدرج $|\nabla\rho(r)|$ لا يؤخذ كخاصية منتظمة للغاز الإلكتروني.

تأخذ طاقة التبادل والترابط الشكل التالي:

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) d^3\vec{r} \quad (17.2)$$

8.2. طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا LAPW:

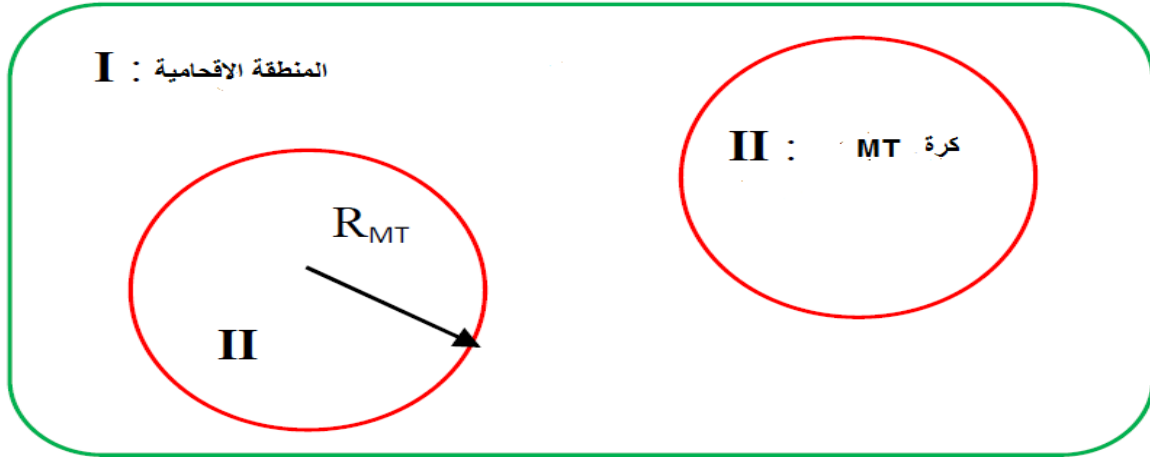
من اجل تحسين طريقة الموجة المستوية المتزايدة (APW) التي نشرها سلتز (SLATER) في عام 1937 وبعدها عرض

اندرسون (ANDERSON) طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا (LAPW) وهذه الطريقة هي أساس تحسين طريقة

(APW)

لكتابته دالة الموجة الالكترونيات أخذ سلتز شكل الالكترونيات الخاصة بالكمون (M.T) أو ما يسمى كمون (خلية النحل)

والذي يقسم فضاء المحيط بالذرات إلى منطقتين الشكل (2.2)



الشكل (2.2) شكل كمون كرة MT

المنطقة الأولى داخل كرة (M.T) تشمل كل من الانوية والالكترونيات شديدة الارتباط بها

المنطقة الثانية منطقة إقحامية تحيط بالكرات وتشمل الالكترونيات ضعيفة الارتباط بها

حيث : R_a يمثل نصف قطر الكرة (M.T) والتي تعطى بالعلاقة

$$\phi(R) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)R} & R > R_{MT} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(R) Y_{lm}(R) & R < R_{MT} \end{cases} \quad \text{المعادلة (18.2)}$$

حيث:

Ω : حجم الخلية الموحدة

Y_{lm} : الدالة الهرمونية (التوافقية) الكروية

C_G : معاملات النشر

وتكون حلول المعادلة شرودنجر كالتالي :

1: حلول شعاعيه داخل الكرة.(M.T)

2: موجة مستوية في المنطقة الاقحامية.

$U_l(R)$ هي حلول منتظمة لمعادلة شرودنجر للجزء أشعاعي الذي يكتب :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dR^2} + \frac{l(l+1)}{R^2} + V(R) - E_l \right\} RU_l(R) = 0 \quad \text{المعادلة (19.2)}$$

حيث $V(r)$ الكمون الكروي ، E_L الطاقة الخطية

ولضمان استمرارية الدالة $\emptyset(r)$ على سطح الكرة (M.T) تنشر المعاملات A_{lm} بدلالة C_G الخاصة بالأمواج المستوية

في المنطقة الاقحامية، بعد الحسابات الجبرية نحصل على:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i}{\Omega^2 U_l(R_l)} \sum_G C_G J_l(|K + g|R_{MT}) Y_{lm}^*(K + G) \quad \text{المعادلة (20.2)}$$

9.2. مبدأ طريقة Lapw :

في طريقة LAPW الدالة الأساسية داخل الكرة (M.T) تكون على شكل ترتيبات خطية للدالة الإشعاعية ،

$U_l(R)Y_{lm}(R)$ وتمتاز بالاشتقاق $\dot{U}_l(R)Y_{lm}(R)$ بنسبة للطاقة

$$\emptyset(R) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)R} & R > R_{MT} \\ \sum_{lm} \{A_{lm} U_l(R) + B_{lm} \dot{U}_l(R)\} Y_{lm}(R) & R < R_{MT} \end{cases} \quad \text{المعادلة (21.2)}$$

الدالة U_l تعرف مثل الدالة في الطريقة (APW) ، والدالة $\dot{U}_l(R)Y_{lm}(R)$ تخضع للشروط التالية:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dR^2} + \frac{l(l+1)}{R^2} + V(R) - E_l \right\} R\dot{U}_l(R) = RU_l(R) \quad \text{المعادلة (22.2)}$$

في الحالة اللانسيية الدوال \dot{U}_l و U_l مضمونة الاستمرارية على سطح كرة MT أي استمرارية هذه الدوال مع الموجة المستوية في

المنطقة البينية (خارج كرة MT) إذن دالة الموجة المستوية المتزايدة $LAPW_S$ تصبح دالة أساسية للطريقة FP-LAPW

أين المعاملات lm المكافئة للدالة \dot{U}_l لها نفس طبيعة الدالة $LAPW_S$

تكون الموجة المستوية الوحيدة في المنطقة الإقحامية . داخل الكرة للدالة APWs تعتمد على الدالة APWs لما

تختلف E_l قليلا عن عصابة الطاقة E.

الترتيبات الخطية تنتج أحسن دالة شعاعية APW معناه أن الدالة U_1 يمكن أن تنتشر في الدالة المشتقة والطاقة E_L بالشكل :

$$U_l(E; R) = U_1(E; R) + (E - E_l)\dot{U}_1(E; R) + 0((E - E_l)^2) \quad \text{المعادلة (23.2)}$$

حيث $0((E - E_l)^2)$ يمثل الخطأ الرباعي للطاقة

10.2. برنامج WIEN2K:

برنامج WIEN2K هو إصدار سنة 2000 م لبرنامج WIEN الذي أخرجه معهد كيمياء المواد بجامعة التقنيات

بفيينا وهو عبارة عن برنامج المحاكاة للبنية الإلكترونية للأجسام الصلبة المتبلورة بالاعتماد على نظرية الكثافة الوظيفية، مكتوب بلغة

الفرترون 90 FORTRAN يعمل على أنظمة تشغيل UNIX في الحواسيب الشخصية والمعالجات INTEL. يمكن

من خلاله دراسة العديد من الخصائص كالخصائص الإلكترونية (عصابة الطاقة، سطح فرمي، كثافة الإلكترونات....)

1.10.2. خوارزمية البرنامج :

خوارزمية هذا البرنامج هي عبارة عن تجميع الخوارزميات لمجموعة من البرامج الفرعية ويمكن تقسيمها إلى مجموعتين

أساسيتين:

- أنظمة الاستعدادات الأولية: 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، موقع الذرات

برنامج SYMMERTY: هو برنامج يقوم بحساب عمليات التخاطر (التمائل) لفضاء المجموعة .

برنامج LSTARAT: هو برنامج يقوم بحساب كثافة الإلكترونات للبنية ويقوم بتحديد كيفية التعامل مع المدارات في

حساب البنية .

برنامج KGEN: هذا البرنامج يتولد عنه تقسيمات K صغيرة جدا في منطقة بريلوان وملف CASE. KLIST ويمكننا

من إعادة تنفيذ برنامج kgen .

برنامج Dstrat: هذا البرنامج يتولد عن الكثافة الإلكترونية الأولية قصد إدخالها في حسابات sfC بواسطة جمع الكثافات

الناجمة عن lstart .

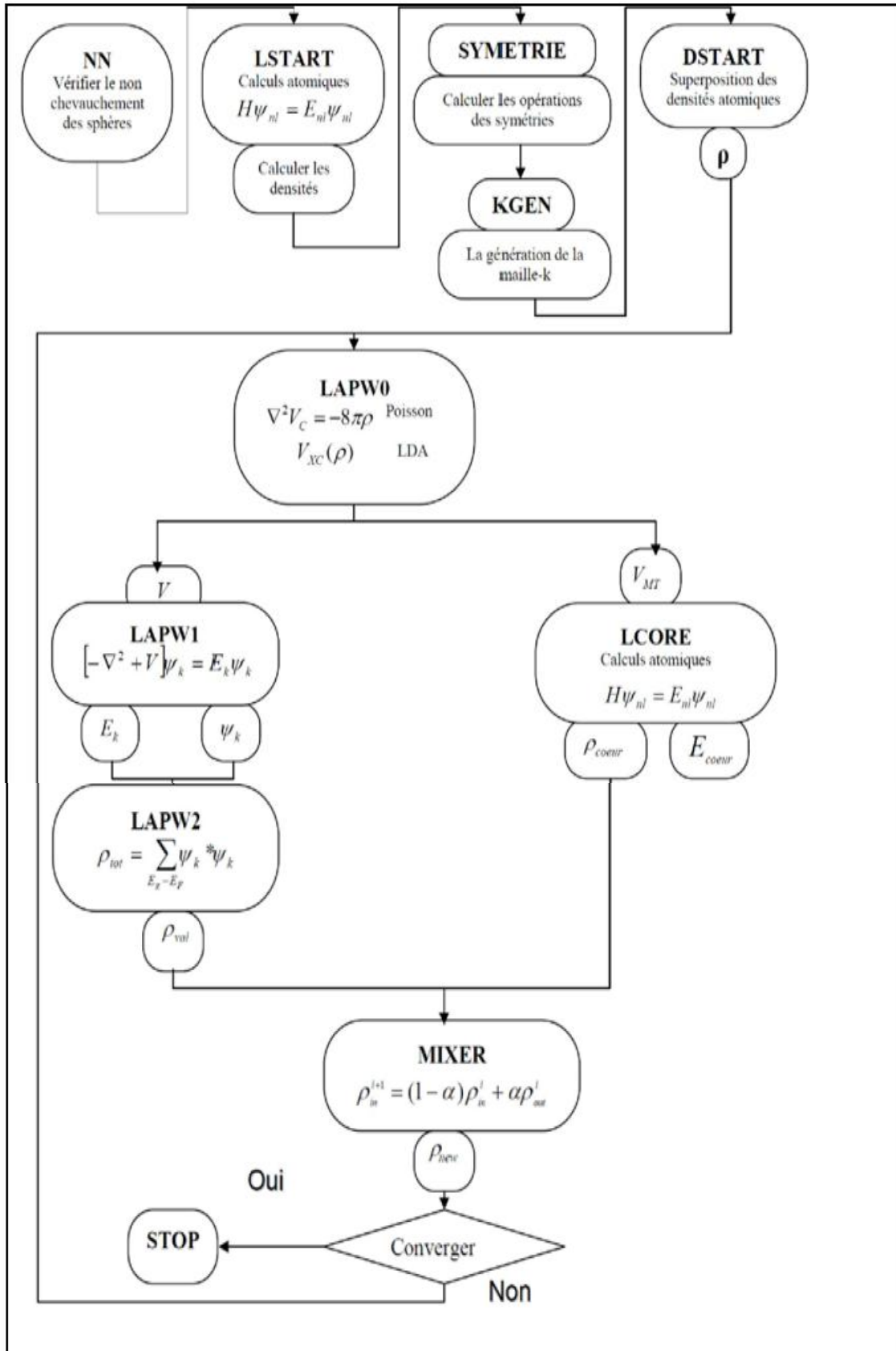
- أنظمة حسابات **Scf**: وتشمل :

برنامج **Lapw** : هو برنامج يحسب الطاقة الكلية (طاقة هارترى + طاقة الارتباط التبادل) باستخدام الكثافة الإلكترونية الأولية وينتج عن هذا البرنامج ملفين ملف خاص بالجزء الكروي **case vsp** وملف خاص بالجزء غير الكروي **case vns** برنامج **Lapw 1** : يقوم بحساب مصفوفة التدخل ومصفوفة هاملتون بواسطة تقطير مصفوفة هاملتون أي البحث عن القيم الذاتية والمتجهات الذاتية المتواجدة في ملف **case vector**

برنامج **Lapw 2**: هذا البرنامج يقوم بحساب توزيع الكثافة الإلكترونية لإلكترونات التكافؤ ويستخدم ملفات **case.energy** و **vector** . لحساب طاقة فرمي وتوزيع الكثافة الإلكترونية لكل حالة مشغولة (فيها إلكترون) وكل شعاع موجي **k**.

برنامج **Mixer**: يقوم هذا لبرنامج بجمع جميع كثافات الإلكترونات من أجل إنتاج الكثافة الإجمالية ويمزج كثافة المدخلات من أجل استقرار حلقة **scf**.

برنامج **LOCRE**: يقوم هذا البرنامج بحساب الحالات الداخلية بالنسبة للجزء الكروي (**case.vsp**) وينم حساب القيم الذاتية وتوضع في الملف **case.chmor** مع الكثافات الإلكترونية.



الشكل 3.2. بنية برنامج WIEN2K

الفصل الثالث

التأج والمناقشة

1.3. المقدمة

قمنا في هذا الفصل بدراسة تغيرات حجم خلية NaH_225 بدلالة الضغط الميروستاتيكي وتغيرات طاقة التشكل بدلالة الضغط وحجم الخلية NaH_225 وهذا من أجل معرفة تأثير الضغط على استقرار هيدريد NaH_225 من أجل شرح وتبين أهم الخطوات نبدأً الحساب والتنفيذ في شكل الحلقة متماسكة بشكل دقيق باستعمال برنامج WIEN2K وطريقة نظرية DFT باستعمال التدرج المعمم GGA .

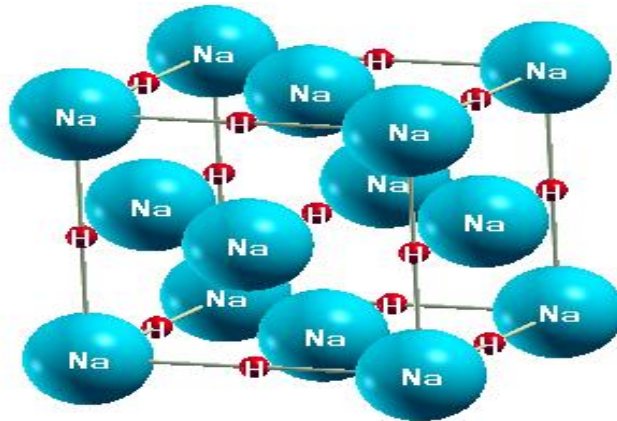
2.3. معيار التقارب لهيدريد الصوديوم NaH_225

في هذه المرحلة نقوم بدراسة التقارب للحجم من أجل تحسين النتائج ويتم ذلك بإختيار عدد النقاط k_{point} والعامل $Rmt_{min} * K_{max}$ التي تثبت عندها الطاقة كخطوة أولى نقوم بتهيئة العامل $Rmt_{min} * K_{max}$ ومن أجل إيجاد قيمة هذا العامل التي تكون عندها الطاقة ثابتة نثبت قيمة نقاط k في الفضاء العكسي (في منطقة بريلوان الأولى) والتي أخذها 3000 ونغير كل مرة قيمة $Rmt_{min} * K_{max}$ بحيث يكون مجال تغيرها من 5 إلى 9 بخطوة 0.5 وفي كل مرة نغير فيها الأخيرة نحسب حلقة SCF كما نقوم بتهيئة عدد النقاط k بحيث نعيد نفس المراحل التي مررنا بها في تهيئة $Rmt_{min} * K_{max}$ لكن هذه المرحلة نعمل على تغيير قيمة k_{point} من 500 فما فوق مع تثبيت $Rmt_{min} * K_{max}$ المتحصل عليها سابقا 9 إلى أن تثبت الطاقة.

جدول 1.3: وسائط معيار التقارب لهيدريد الصوديوم NaH_225

Rmt	نقاط k
7	3000

3.3. بنية هيدريد الصوديوم NaH_225



شكل 2.3: بنية هيدريد الصوديوم NaH_225

جدول 3.3: خصائص هيدريد الصوديوم NaH₂₂₅

المميزات الفيزيائية والكيميائية	تعيين الخاصية
NaH	الصيغة الكيميائية
24g/mol	الكتلة المولية
$a = 4.897 \text{ \AA}$	ثابت الشبكة
1.39g/cm ³	الكثافة
يتفاعل مع الماء	الذوبانية في الماء

4.3. إعداد ملفات البنية و تفاصيل الحساب لـ Na₂₂₉ و NaH₂₂₅

نفتح برنامج Wien2k ونقوم بإنشاء ملف وحفظه ثم نفتح النافذة STRUCT GEN وندخل المعطيات ملف البنية case.struct الموضحة في الجدول التالية:

جدول 1.4.3: مدخلات ملف البنية لـ Na₂₂₉

المركب	الشبكة	فضاء الزمرة	ثابت الشبكة المدخل بـ Å	مواقع فيكوف	إحداثيات Na	Rmt (Bohr)
Na ₂₂₉	مكعب	229	4.225	1a	(0, 0, 0)	2

جدول 2.4.3: مدخلات ملف البنية لـ NaH₂₂₅

المركب	الشبكة	فضاء الزمرة	ثابت الشبكة المدخل بـ (Å)	العنصر	مواقع فيكوف	إحداثيات	Rmt (Bohr)
NaH ₂₂₅	مكعب	225	4.897	Na	4a	(0, 0, 0)	1.8
				H	4b	(0.5, 0.5, 0.5)	1.2

بعدها نختار التعليمة Save Structure ثم نقوم بتهيئة الحساب من خلال التعليمة initialize circulation ونتبع الخطوات التالية:

تهيئة حساب wien2k بداية من البرنامج Xnn إلى غاية البرنامج DESTART مع ملاحظات التالية :

عند الخطوة X SYMMETRY نختار NO .

عند الخطوة X LASTART نختار قيمة الطاقة تساوي (-6 RY) نختار طريقة GGA

عند الخطوة X KGEN نختار عدد النقاط $K = 3000$ وبعد الإنتهاء من جميع الخطوات نضغط على التعليمه
 Continue With SCF ونختار التعليمه Start scf cycle وبالضغط عليها لمواصلة الحساب وتبع الخطوات
 من LAPW0 إلى MIXER

5.3. الطاقة الكلية ل Na_229

تم حساب الطاقة الكلية للصدويم Na_229 بإجراء حساب حلقة SCF وباعتماد الوسائط الآتية:

$$\diamond \text{ ثابت الشبكة } a = 4.225 \text{ \AA} [14]$$

$$\diamond \text{ وسيط معيار التقارب نقاط } k \text{ يساوي الى } 3000$$

$$\diamond \text{ وسيط معيار التقارب } K_{\max} * R_{\min} \text{ يساوي الى } 9$$

وجدت قيمة الطاقة الكلية للصدويم Na_229 تساوي الى -324.86972821 Ry

6.3. الطاقة الكلية ل NaH_225 بدلالة الحجم

1.6.3. الخواص البنيوية ل NaH_225

تحديد الخصائص البنيوية ل NaH_225 من أجل الوصول إلى حالة الاستقرار (إيجاد حالة التوازن) لإيجاد قيمة الحجم الأمثل عند أقل طاقة التي يمكننا من خلالها تحديد قيمة ثابت الشبكة البلورية، معامل الإنضغاطية، المشتق الأول لمعامل الإنضغاطية، من خلال التعليمه X Optimize بعد إتمام الحلقة SCF نحصل على منحني الشكل (1.6.3) و (2.6.3) وإسقاطه على معادلة مرناقا

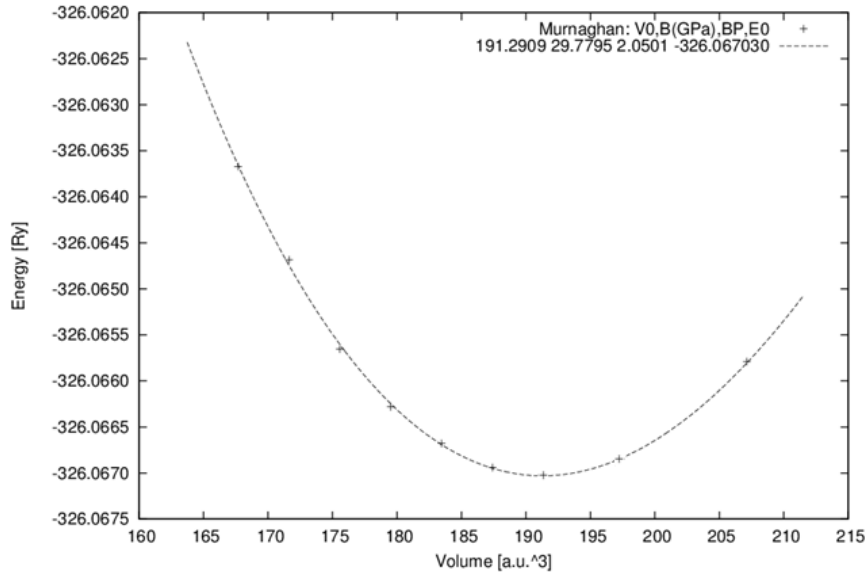
$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B''(B''+1)} \left[V \left(\frac{V}{V_0} \right) - V_0 \right] + \frac{B}{B''} (V - V_0)$$

E_0 و V_0 الطاقة والحجم عند حالة التوازن (الاستقرار) .

B معامل الإنضغاطية وهو كمية الضغط التي يلزم تطبيقها على جسم للحصول على تغير معلوم في حجمه .

B'' مشتق الأول لمعامل الإنضغاطية .

من خلال المنحني المتحصل عليه بإستعمال معادلة مرناقا نلاحظ ان قيمة الطاقة الكلية تتناقص (بالقيمة السالبة) تناقصا تدريجيا وفق تزايد الحجم من النقطة 1 الى النقطة 6 لتصل في النهاية الى نقطة 7 والتي تمثل حالة التوازن وأقل طاقة ممكن يأخذها الهيدريد NaH_225 وبعد هذه الحالة نلاحظ تزايد تدريجي للطاقة الكلية وفق تزايد الحجم.



شكل 1.6.3: الطاقة الكلية لـ NaH_225 بدلالة الحجم

جدول 2.6.3: ثابت الشبكة، معامل الإنضغاطية والمشتقة الأولى لمعامل الإنضغاطية لـ NaH_225 في حالة التوازن

V_0	$B(\text{GPa})$	B''	$E_0 (\text{Ry})$	$a_0 (\text{Å})$
191.2909	29.7795	2.0501	-326.067030	4.8401

7.3. الطاقة الكلية لـ NaH_225 بدلالة الضغط الهيدروستاتيكي

من خلال المنحنى (3-7-1) والجدول (3-7-7) الموضحين أدناه نلاحظ مايلي:

✓ أن حالة التوازن توافق الضغط 2.020 GPa

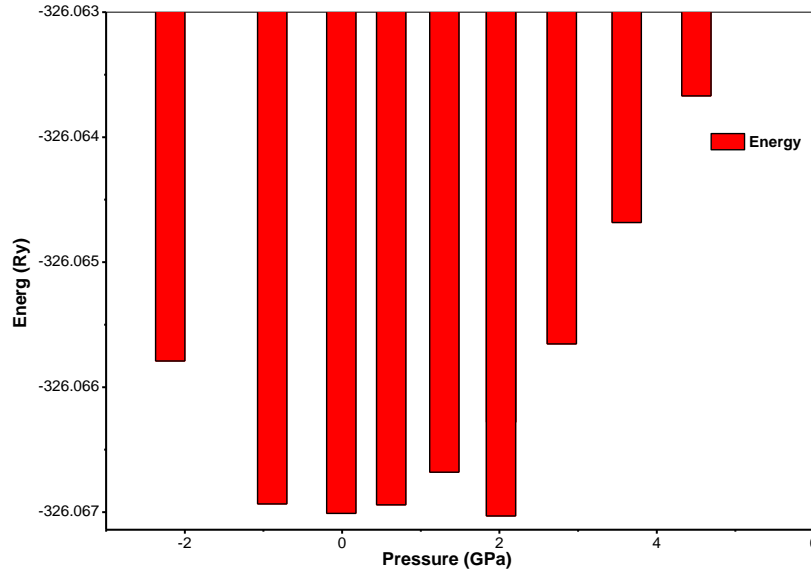
✓ في حالة الضغوط الموجبة الضغط يتناقص طردياً مع تناقص الطاقة الكلية (بالقيمة السالبة).

✓ في حالة الضغوط السالبة: الضغط يتناسب عكسياً مع الطاقة الكلية فكلما يتناقص الضغط تزايد الطاقة

الكلية (بالقيمة السالبة).

جدول 7.3: الطاقة الكلية لـ NaH_225 بدلالة الضغط الهيدروستاتيكي

الضغط بـ GPa	الطاقة الكلية بـ Ry	النقطة
4.504	-326.063670	1
3.618	-326.064683	2
2.792	-326.065654	3
2.021	-326.066280	4
1.299	-326.066680	5
0.624	-326.066941	6
2.020	-326.067030	7 حالة الإتران
-0.010	-326.067010	8
-0.888	-326.066934	9
-2.186	-326.065790	10



شكل 1.7.3: تغير الطاقة الكلية ل NaH_225 بدلالة الضغط الهيدروستاتيكي

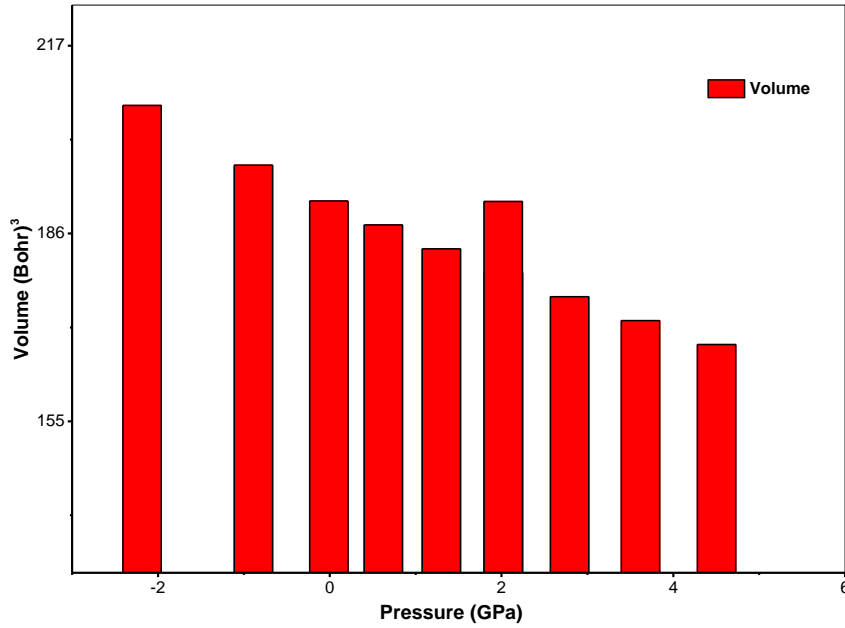
8.3. حجم الخلية الأساسية NaH_225 بدلالة الضغط الهيدروستاتيكي

من خلال الجدول (3-8) و الشكل (3-8-1) الموضحين أدناه نلاحظ مايلي:

- ✓ ان حجم الخلية الأساسية لهيدريد NaH_225 الموافق ل 191.2909 Bohr^3 في حالة التوازن يوافق الضغط 2.020 GPa
- ✓ بالنسبة للضغوط الموجبة حجم الخلية الأساسية لهيدريد NaH_225 يزداد تدريجيا من اليمين الى اليسار وفق الشكل (أين يكون إتجاه الضغط خارج من الخلية ويتناقص محاولا الوصول الى حجم الخلية في حالة التوازن الموافقة للضغط 2.020 GPa).
- ✓ بالنسبة للضغوط السالبة حجم الخلية الأساسية لهيدريد NaH_225 يتناقص تدريجيا من اليسار الى اليمين وفق الجدول (أين يكون إتجاه الضغط داخل الى الخلية).

جدول 8.3: حجم الخلية الأساسية لـ NaH_225 بدلالة الضغط الهيدروستاتيكي

الضغط بـ GPa	حجم الخلية الأساسية بـ $(\text{Bohr})^3$	النقطة
4.504	167.6805	1
3.618	171.6259	2
2.792	175.5713	3
2.021	179.5168	4
1.299	183.4622	5
0.624	187.4076	6
2.020	191.2909	7 حالة الإتزان
-2.186	215.1166	8
-0.888	196.8752	9
-0.010	193.2022	10



شكل 1.8.3: تغير حجم الخلية الأساسية لـ NaH_225 بدلالة الضغط الهيدروستاتيكي

9.3. حساب طاقة التشكل للضغط الهيدروستاتيكي

طاقة التشكل لهدريد الصوديوم NaH_225 تحسب باستخدام التفاعل الكيميائي:



$$\Delta E_f(NaH_{225}) = 2E_{NaH_{225}} - 2E_{Na_{229}} - E_{H_2} \quad (2)$$

معامل هذه المعادلة الكيميائية تستخدم لحساب طاقة التشكيل لهدريد NaH_225 بالنسبة ل 1mol من جزيئات

H₂ من أجل الحصول على طاقة التشكل لهدريد NaH_225 التي حصلنا عليها بالصيغة التالية:

$$\Delta E_f(NaH_{225}) = 2E_{NaH_{225}} - 2E_{Na_{229}} - E_{H_2}$$

حيث الطاقة الإجمالية للهيدروجين تساوي إلى [15]:

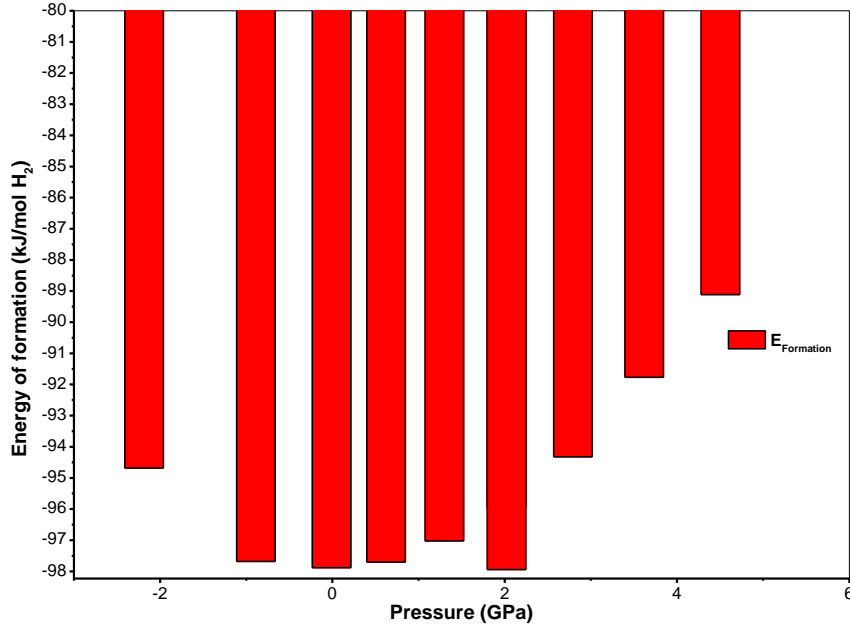
$$E_{tot}(H_2) = -2.32 Ry$$

من خلال الجدول (3-9) والمنحنى (3-9-1) الموضحين في الأسفل نلاحظ ما يلي:

- ✓ طاقة التشكل الموافقة للضغط الإتزان 2.020 GPa تساوي إلى -97.94 Ry
- ✓ بالنسبة للضغوط الموجبة تزداد طاقة التشكل بالقيمة المطلقة لتصل إلى طاقة التشكل الموافقة لحالة التوازن أين يكون الضغط الإتزان مساويا إلى 2.020 GPa.
- ✓ بالنسبة للضغوط السالبة تتناقص طاقة التشكل بالقيمة المطلقة مع تناقص الضغط.

جدول 9.3: طاقة التشكل لـ NaH_225 بدلالة الضغط الهيدروستاتيكي

الضغط بـ GPa	طاقة التشكل بـ kJ/mole H ₂	النقطة
4.504	-89.11	1
3.618	-91.77	2
2.792	-94.32	3
2.021	-95.97	4
1.299	-97.02	5
0.624	-97.70	6
2.020	-97.94	7 حالة الإتزان
-0.010	-97.88	8
-0.888	-97.68	9
-2.186	-94.68	10



شكل 1.9.3: تغير طاقة التشكل لـ NaH₂₂₅ بدلالة الضغط الهيدروستاتيكي

10.3. فعل الضغط الهيدروستاتيكي على إستقرار NaH₂₂₅

إستقرار هيدريد NaH₂₂₅ له علاقة مباشرة و طاقة التشكل فكلما زادت طاقة التشكل بالقيمة المطلقة زاد إستقرار هيدريد NaH₂₂₅ وكلما نقصت طاقة التشكل بالقيمة المطلقة نقص إستقراره. إذا ومن خلال منحني طاقة التشكل نستنتج ما يلي:

✓ الهيدريد NaH₂₂₅ يكون أكثر إستقرار في حالة التوازن الموافقة للضغط الهيدروستاتيكي
2.020 GPa

✓ الهيدريد NaH₂₂₅ يكون أقل إستقرار بالنسبة للضغوط المدروسة في الضغط الهيدروستاتيكي
4.504 GPa

✓ بصفة عامة إستقرار هيدريد NaH₂₂₅ له علاقة مباشرة بالضغط الهيدروستاتيكي المطبق على الخلية المدروسة.

11.3. فعل الضغط على تخزين الهيدروجين في NaH_225

تخزين الهيدروجين في هيدريد NaH_225 (تخزينه في المركب Na_229 للحصول على الهيدريد NaH_225) له علاقة مباشرة و إستقرار هذا الهيدريد. في حالة زيادة الأستقرار تصبح قابلية تخزين وإسترجاع الهيدروجين فيه صعبة جدا مما يستدعي تطبيق درجة حرارة عالية أو ضغط عالي (إتجاهه خارج من الخلية). في حالة نقصان الإستقرار تصبح قابلية تخزين وإسترجاع الهيدروجين فيه سهلة مما يستدعي تطبيق درجة حرارة منخفضة أو ضغط منخفض. إذا ومن خلال مناقشتنا لإستقرار NaH_225 نستنتج ما يلي:

- ✓ تخزين الهيدروجين في الهيدريد NaH_225 يكون جد صعب في حالة التوازن الموافقة للضغط الهيدروستاتيكي 2.020 GPa.
- ✓ تخزين الهيدروجين في الهيدريد NaH_225 يكون أقل صعوبة في حالة الضغط الهيدروستاتيكي 4.504 GPa مقارنة مع الضغوط المدروسة.
- ✓ بصفة عامة تخزين الهيدروجين في الهيدريد NaH_225 له علاقة مباشرة بالضغط الهيدروستاتيكي المطبق على الخلية المدروسة.

الخاتمة

الخاتمة

قمنا في هذا العمل بدراسة تأثير الضغط الهيدرو ستاتيكي على هيدريد الصوديوم NaH₂₂₅ وذلك بهدف تخزين الهيدروجين معتمدين على طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا المدججة في برنامج WIEN2K في إطار نظرية الكثافة التابعية DFT بإستعمال تقريب التدرج المعمم GGA ودونا النقاط التالية :

- ✓ لحجم الخلية الأساسية تأثير على الطاقة الكلية للهيدريد حيث تتناقص بالقيمة السالبة مع تزايد الحجم الى أن تصل الى حالة الاتزان لتتزايد بعد ذلك مع تزايد الحجم
- ✓ حجم الخلية الأساسية يتناقص في حالة الضغط نحو الداخل و يتزايد في حالة الضغط نحو الخارج
- ✓ تزايد طاقة التشكل بتزايد الضغط و تتناقص بتناقصه
- ✓ الضغط الهيدروستاتيكي له علاقة مباشرة باستقرار الهيدريد
- ✓ ان للضغط تأثير على تخزين الهيدروجين فاذا كان الضغط المطبق يزيد من استقرار الهيدريد فهذا يصعب عملية التخزين و العكس صحيح فكلما كان الضغط المطبق يقلل من استقرار الهيدريد فهذا يسهل عملية تخزين الهيدروجين

المراجع

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

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

[3] <http://www.cnr.ac.ma/teer/publications/h2fcarabe.html> 1,25 avril 3.2013

[4] كيمياء المجموعات الرئيسية. د. حسين عبد الحي

[5] Computational Materials Science 81 (2014) 575-581 Prosperities of ScN and HfN; A first principles study Bivas Saha (prude University _Main campus. Bash @burdue .edu)

[6] J. F "Nage propriétés physiques des cristaux" .Dunda paris 1961

[7] Z.AYAT, Calcul des propriétés électroniques de quelques dihydrures de terres déterminées par le code de simulation WIEN2k, Université de Ouargla 2006.

[8] ب. السعدي مساهمة في دراسة الخصائص الفيزيائية لـ (X=Au , Ag . cu) X₂Gd In ، جامعة سطيف 2013 .

[9] A. REGGAD , Etude calcul Abinito des propriétés structurales et optoélectroniques de Bismuthinite Bi₂ S₃, Université Ibn Khaldoun Tiaret ,2013.

[10] W. TIDJEDIT, Propriétés structurales, électroniques, magnéto-optiques et stabilité, structurale des semi-métaux magnétiques, Université de Tlemcen, 2012.

[11] F.GIMBERT, Structure électronique et propriétés magnétiques et nanostructures et superéseaux Co/Ni (111), Université de Toulouse, 2012.

[12] N.BOUDALIA, Etude Ah-initio des propriétés structurales et électroniques des chalcogénures de béryllium BeX (X=S, Se, Te), Université de Tlemcen, 2012.

[13] S.Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L)APW methods: a step-by-step introduction, 6 August 2004.

[14] C. Kittel, Introduction à la physique du solide, 6^{ème} édition, Dunod Paris, 2006

[15] P. Fischer, J. Schefer, K. Yvon, L. Schlapbach, T. Riesterer, Orthorhombic structure of γ TiFeD₂, J. Less-Common Met. 129 (1978) 39-45.

المُلخَص

يتميز هيدريد الصوديوم NaH_{225} بخصائص ومميزات تجعل منه ذو أهمية كبيرة في مجال تخزين الهيدروجين أو الطاقة بصفة عامة . باستخدام نظرية الكثافة التابعية DFT المدججة في برنامج WIEN2K واعتمادا على تقريب التدرج المعمم GGA و باستعمال الأمواج المستوية المتزايدة خطيا LAPW قمنا بدراسة تأثير الضغط الهيدروستاتيكي على كل من الطاقة الكلية وحجم الخلية لهيدريد الصوديوم NaH_{225} ، كما تطرقنا إلى حساب طاقة التشكل لهذا المركب .

الكلمات المفتاحية :

هيدريد الصوديوم NaH_{225} ، نظرية الكثافة التابعية DFT ، برنامج WIEN2K ، تقريب التدرج المعمم GGA ، تخزين الهيدروجين

L'hydrure de sodium NaH_{225} est doté de caractéristiques et de fonctionnalités qui lui confèrent une grande importance dans le domaine du stockage de l'hydrogène ou de l'énergie en général. En utilisant la théorie de la densité fonctionnelle DFT incorporée dans le programme WIEN2k et en se basant sur l'approximation du gradient généralisé GGA et la base des ondes planes augmentées LAPW , nous avons étudié l'effet de la pression hydrostatique sur l'énergie totale et sur la taille de la cellule unité de l'hydrure de sodium NaH_{225} ; nous avons également traité de l'énergie de formation de ce composé.

Mots-clés:

hydrure de sodium NaH_{225} , théorie de la fonctionnelle de densité DFT , programme WIEN2k , approximation du gradient généralisé GGA , stockage de l'hydrogène

Sodium hydride NaH_{225} is distinguished with characteristics and functionalities which give it a great importance in the field of storage of hydrogen or energy in general. Using the theory of functional density DFT contained in the WIEN2k program and on the basis of the generalized gradient approximation GGA and a basis of linear augmented planewaves LAPW , we studied the effect of hydrostatic pressure on total energy and unit cell size of sodium hydride NaH_{225} ; in addition, we dealt with the energy of formation of this compound.

Keywords :

sodium hydride NaH_{225} , density functional theory DFT , WIEN2k program, generalized gradient approximation GGA , hydrogen storage