

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الفيزياء



مذكرة ماستر أكاديمي

ميدان : علوم المادة

تخصص : فيزياء المواد

من إعداد : بن الضب هاجر

بعنوان

## دراسة استقرار الهيدريدان $\text{NaH}_{225}$ و $\text{LiH}_{225}$

نوقشت يوم : 2016/05/30

رئيسا	جامعة ورقلة	أستاذ التعليم العالي	محمدي لزهير
مناقشا	جامعة ورقلة	أستاذ التعليم العالي	عاشور عبد الرحيم
مشرفا	جامعة ورقلة	أستاذ التعليم العالي	بوكراع عمار

الموسم الجامعي: 2015 / 2016

# الإهداء

الحمد لله رب العالمين والصلاة على خاتم الأنبياء والمرسلين

أهدي هذا العمل إلى

من دفعني إلى منبرج العلم والمعرفة وكافح من أجل تربيتي وتعليمي أبي الغالي حفظه الله

قرة عيني ومهجة قلبي ومن كانت سندا لي في حياتي أُمي الحبيبة و الغالية رحمها الله وأسكنها فسيح جناته

إلى زوجة أبي فاطمة وإخوتي كل باسمه أسماء يونس سرين محمد لخطر سعد مريم آمنة

إلى رمز انتمائي كل أقاربي الأعزاء

الأصدقاء و كل الأحباب عائشة حماني فوزية همال أسماء بركة

إلى كل طلبة السنة الثانية ماستر فيزياء المواد دفعة 2016

كل من رافقتني في مسيرتي الدراسية و خاصة الجامعية منها

كل من سقط من قلبي سهوا



# تشكر رات

أشكر الله عز وجل على توفيقه لنا في إتمام هذا العمل المتواضع  
بجامعة قاصدي- مرباح ورقلة- نتقدم بفائق التقدير و أوفى شكر  
وامتنان للأستاذ المشرف بوكراع عمار على تقييمه لهذا العمل و  
قبوله الإشراف عليه كما أتقدم بشكري للأساتذة محمدي لزهر على  
كل ما منحه لنا من جهد و وقت في انجاز هذا العمل وبن مبروك  
لزهر لقبوله مناقشة مذكرتي وشكر خاص و عرفان للأساتذة  
الفاضلة عياط زهيه على ما قدمته لنا من إرشادات وتوجيه لاتمام  
هذا العمل

	فهرس المحتويات
/	الاهداء.....
/	الشكر .....
أ	المقدمة العامة.....
	<p>الفصل الأول</p> <p>عموميات حول الصوديوم وتخزين الهيدروجين</p>
02	1-1 مقدمة.....
02	2-1 تعريف الهيدروجين.....
02	1-2-1 الخواص الكيميائية للهيدروجين.....
02	2-2-1 الخواص الفيزيائية للهيدروجين.....
03	3-2-1 نظائر الهيدروجين.....
03	4-2-1 استعمالات الهيدروجين.....
04	3-1 تعريف الصوديوم.....
04	1-3-1 خواصه.....
05	2-3-1 وجوده في الطبيعة .....
05	3-3-1 تاريخ إكتشافه.....
05	4-3-1 نظائره.....
05	5-3-1 مركباته.....
06	6-3-1 استخداماته.....
06	4-1 تعريف الليثيوم.....
07	1-4-1 الخواص الفيزيائية.....
07	2-4-1 الخواص الكيميائية.....
08	3-4-1 إستخداماته.....



08	1-4 طرق تخزين الهيدروجين في الحالة الصلبة .....
08	1-4-1 طريقة الإمتزاز .....
08	1-4-2 طريقة الامتصاص العكوس .....
08	5-1 الهيدريدات .....
09	1-5-1 هيدريدات المعادن .....
<p style="text-align: center;">الفصل الثاني</p> <p style="text-align: center;">نظرية الكثافة التابعية وطريقة</p>	
11	2 نظرية الكثافة التابعية DFT .....
11	2-1 معادلة شرودنجر .....
12	2-2 تقريب ابن هايمر .....
13	3-2 تقريب هارترتي فوك: Hartree-Fock (HF) .....
14	2-4 نظرية هوهانبرغ و كوهان (Théorèmes de Hohenberg Kohn) .....
15	2-5 معادلات كوهان شام .....
16	2-5-1 حلول معادلة كوهان شام .....
18	2-6 طاقة التبادل والإرتباط .....
18	2-7 تقريب الكثافة المحلية LDA .....
18	2-8 تقريب التدرج المعمم GGA .....
19	2-9 طريقة الموجة المستوية .....
20	2-9-1 مبدأ طريقة الموجة المستوية .....
21	2-10 برنامج Wien2K .....
21	2-10-1 مميزات برنامج Wien2K .....
22	2-10-2 أنظمة الحساب في برنامج WIEN2K .....

<p>الفصل الثالث</p> <p>تحليل نتائج المناقشة</p>	
25	3مقدمة.....
25	3-1معيار التقارب لـ $\text{LiH}_{225}$ و $\text{NaH}_{225}$ .....
26	3-2بنية الليثيوم $\text{Li}_{229}$ وهيدريد الليثيوم $\text{LiH}_{225}$ .....
28	3-3بنية الصوديوم $\text{Na}_{229}$ وهيدريد الصوديوم $\text{NaH}_{225}$
30	3-4إعداد ملفات البنية و تفاصيل الحساب .....
32	3-5الطاقة الكلية لـ $\text{Na}_{229}$ و $\text{Li}_{229}$ .....
32	3-6الخواص البنيوية لـ $\text{NaH}_{225}$ و $\text{LiH}_{225}$ .....
35	3-7طاقة التشكل لهيدريد الليثيوم $\text{LiH}_{225}$ و $\text{NaH}_{225}$ .....
36	3-8الخصائص الإلكترونية.....
36	3-8-1كثافة الحالات.....
	الخاتمة.....

## قائمة الجداول

الرقم	العنوان	الصفحة
1-1	الخواص الفيزيائية للهيدروجين	03
2-1	الخواص الفيزيائية للصوديوم	04
3-1	الخواص الفيزيائية لليثيوم	
1-3	وسائط معيار التقارب $\text{NaH}$ و $\text{LiH}_{225}$	25
2-3	خصائص الليثيوم $\text{Li}_{229}$	26
3-3	خصائص هيدريد الليثيوم $\text{LiH}_{225}$	27
4-3	خصائص الصوديوم $\text{Na}_{229}$	28
5-3	خصائص هيدريد الصوديوم $\text{NaH}_{225}$	29
6-3	مدخلات ملف البنية للصوديوم $\text{Na}_{229}$	30
7-3	مدخلات ملف البنية لهيدريد الصوديوم $\text{NaH}_{225}$	30
8-3	مدخلات ملف البنية لليثيوم $\text{Li}_{229}$	30
9-3	مدخلات ملف البنية لهيدريد $\text{LiH}_{225}$	31
10-3	الطاقة الكلية $\text{Li}_{229}$ و $\text{Na}_{229}$	32
11-3	قيم ثابت الشبكة ومعامل الانضغاطية ل $\text{NaH}_{225}$	33
12-3	قيم ثابت الشبكة ومعامل الانضغاطية ل $\text{LiH}_{225}$	34
13-3	طاقة التشكل لهيدريد الصوديوم $\text{LiH}_{225}$ وهيدريد الليثيوم $\text{NaH}_{22}$	35

## قائمة الأشكال

الرقم	العنوان	الصفحة
1-1	هيدريدات المعادن	08
1-2	مخطط حلول معادلات كوهان شام	16
2-2	مخطط يوضح خوارزمية برامج التهيئة وحلقة scf	24
1-3	بنية الليثيوم Li_229	27
2-3	بنية هيدريد الليثيوم LiH_225	28
3-3	بنية الصوديوم Na-229	29
4-3	بنية هيدريد الصوديوم NaH_225	
5-3	الطاقة الكلية لـ NaH_225 بدلالة الحجم	34
6-3	الطاقة الكلية لـ LiH_225 بدلالة الحجم	35
7-3	بنية كثافة الحالات LiH_225 و NaH_225	39



مقدمة عامة

تلعب فيزياء المواد دورا مهما في تطبيقات التكنولوجيا الحالية بحيث تطورت في العديد من المجالات، ونظر لأهمية المعادن في الصناعة والتكنولوجيا، خاصة بعد اكتشاف الطاقة الهيدروجينية حيث تجرى أبحاث على إيجاد معدن يمكنه تخزين الهيدروجين.

حيث تطورت نظرية ميكانيك الكم الذي يعد أفضل تصور متوفر في العالم الفيزيائي وخاصة عالم الذرات حيث اهتم بدراسة خصائص بعض المواد وذلك باستخدام معادلة شرودنجر وحلها لعدد معين من الذرات والجزيئات أما في الأنظمة المعقدة نستعمل نظرية الكثافة التابعية DFT و تقريباتها المهدف من هذه الدراسة إيجاد الخصائص الفيزيائية ( البنيوية و الإلكترونية ) للهيدريدات  $LiH_{225}$  و  $NaH_{225}$  والمقارنة بينهما ومعرفة أيهما الأكثر استقرار في تخزين الهيدروجين من خلال حساب طاقة التشكل استخدمنا طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا ( LAPW ) و تقريب GGA المدججة في برنامج Wien2K. قسمنا دراستنا إلى ثلاثة فصول وهي

الفصل الأول :قمنا بدراسة الصوديوم والليثيوم والهيدروجين (الخواص الكيميائية والفيزيائية، نظائره واستعمالاته، طرق تخزينه في المادة الصلبة وهما الإمتزاز والامتصاص العكوس بالنسبة للهيدروجين) وبالنسبة للصوديوم ( خواصه واكتشافه، وجوده في الطبيعة، نظائره و مركباته، استخداماته ).

الفصل الثاني :يتضمن نظرية الكثافة التابعية و تقريباتها (معادلة شرودنجر، تقريب ابن هايمر، تقريب هارترى فوك، نظرية هوهانبرغ وكوهان، معادلات كوهن شام وحلها، تقريب الكثافة المحلية LDA ،تقريب التدرج المعمم GGA، طاقة التبادل والإرتباط (طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا، وصف برنامج الحساب Wien2K الذي يعتمد على نظام التشغيل LUNIX .

الفصل الثالث: شرح طريقة الحساب و مناقشة النتائج المتحصل عليها بالنسبة للخواص البنيوية والإلكترونية وحساب طاقة التشكل.

# الفصل الأول

عموميات حول الصوديوم الليثيوم

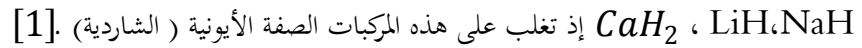
وتخزين الهيدروجين

## 1-1 مقدمة:

يعد تخزين الهيدروجين أحد الأهداف الحالية لاقتصاد الهيدروجين ، يكون على شكل مادة حاملة للطاقة خفيفة الوزن ، هذه الطرق تعتمد على عدة أساليب منها تطبيق ضغط مرتفع او بواسطة مركبات كيميائية لها القدرة بشكل عكوس على تحرير  $H_2$  ، إلا أن الهيدروجين السائل يتطلب منا طاقة كبيرة وبالتالي المشكلة في الحجم الواجب توفيره لتخزين الهيدروجين لتحرير طاقة كافية ، لذلك في دراستنا نبحث عن تخزينه في المادة الصلبة بعدة طرق منها الإمتزاز و الامتصاص العكوس ،الذي يعتمد على هيدريدات المعادن العكوسة باعتماد الصوديوم معدن قلوي يمكننا اعتماده كأساس لتخزين الهيدروجين فما هو الهيدروجين و الصوديوم وهيدريد الصوديوم .

## 2-1 تعريف الهيدروجين

الهيدروجين غاز لا لون له ولا طعم ولا رائحة، صيغته الكيميائية  $H$  وهو أبسط عنصر معروف، تتكون نواته من بروتون وحيد بنيته الإلكترونية  $1s^1$  يصنف ضمن المعادن القلوية لأنه يحتوي على إلكترون واحد في طبقة التكافؤ لا يضم الهيدروجين إلكترونات آخر في مداره مكونا مركبا شارديا يكون في حالة وحدة فقط عندما يتحد مع معدن قلوي أو معدن قلوي ترابي وتشكل هيدريدات مثل:



## 1-2-1 الخواص الكيميائية للهيدروجين :

كهروسالبية الهيدروجين 2.1 ، فهي وسط بين العناصر الكهروسالبة التي تميل إلى ضم إلكترونات إضافية وبين العناصر الكهروإيجابية التي تميل إلى التخلي عن بعض إلكتروناتها. و لهذا السبب فإن الهيدروجين يرتبط في معظم مركباته برابطة مشتركة مع العناصر الأخرى [1]. 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.

## 2-2-1 الخواص الفيزيائية للهيدروجين :

الهيدروجين خفيف جدا أخف من الهواء ب 14 مرة ودرجات غليانه وانصهاره منخفضة جد



الجدول 1-1 يبين الخواص الفيزيائية للهيدروجين

$H_2$	الصيغة الجزيئية
1.008	الكتلة الذرية
$0.09kg/m^3$	الكتلة الحجمية
$72kJ$	الألفة الإلكترونية
$1S^1$	البنية الإلكترونية
$13.6eV$	طاقة التأين
$436kJ$	طاقة الرابطة H-H
74 ميكرومتر	طول الرابطة H-H

### 1-2-3 نظائر الهيدروجين: [2]

للهيدروجين  $^1_1H$  نظيران مهمان جدا هما :

النظير  $^2_1H$  وهو هيدروجين ثقيل يتكون من بروتون ونيوترون وإلكترون يدعى بالديوتيريوم  $^2_1D$ .

النظير  $^3_1H$  وهو هيدروجين ثقيل يتكون من بروتون ونيوترونين وإلكترون يدعى بالترتيوم  $^3_1T$ .

### 1-2-4 استعمالات الهيدروجين [2]

تحضير كلوريد الهيدروجين  $Hcl$  في صناعة النشادر.

تحويل الكربون إلى هيدروكربونات.

في تصنيع حمض الهيدروجين.

وقود الصواريخ ووسائل النقل (السيارات الكهربائية، الطائرات).

صناعة القنبلة الهيدروجينية.

### 1-3 تعريف الصوديوم:

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 .

#### الجدول 1-2 الخواص الفيزيائية للصوديوم

الرمز	Na
العدد الذري	11
بنية الإلكترونية	$(Ne)3S^1$
الطور	صلب
البنية البلورية	مكعب ممرکز الجسم
الكثافة	$0.97 g/cm^3$
نقطة الانصهار	$97.5c^0$
نصف القطر الذري	$1.96A^{\circ}$
نصف القطر الأيوني	$0.98A^0$

### 1-3-1 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  $388k^{\circ}$ .

### 1-3-2 وجوده في الطبيعة :

تنتشر انتشارا واسعا في القشرة الأرضية ، ويشكل 2.4% من القشرة الأرضية، مما يجعله في المرتبة الرابعة بين الفلزات القلوية من حيث الوفرة ، وغالبا ما يوجد على كلوريد الصوديوم دائما في مياه البحر أو نترات الصوديوم [2]

### 1-3-3 تاريخ اكتشافه:

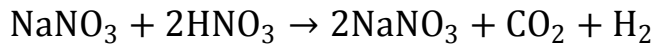
إن الصوديوم معروف منذ زمن كجزء من مركبات كيميائية ، ولكن لم يتم الحصول عليه بشكل منفصل حتى عام 1807 على يد السير همفري ديفي ، عن طريق التحليل الكهربائي لمصهور كلوريد الصوديوم في وجود بعض المواد الصهارة ، وفي العصور الوسطى في أوروبا كان يستخدم مركب للصودا بالإسم اللاتيني sudanum الشائع، والرمز Na يأتي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

### 1-3-4 نظائره:

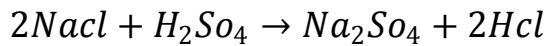
هناك ثلاثة عشر نظير للصوديوم تم اكتشافها والنظير المستقر للصوديوم هو  $Na_{23}$ ، الصوديوم له نظيران مشعان ناتجان عن الأشعة الكونية هما  $Na_{22}$  بنصف عمر يساوي 2.605 سنة، و  $Na_{24}$  بنصف عمر يساوي بالتقريب 15 ساعة.

### 1-3-5 مركباته: [2]

نترات الصوديوم  $NaNO_3$  توجد بكثرة في شيلي يمكن الحصول عليه بإحلال فلز الصوديوم محل الهيدروجين



كبريتات الصوديوم توجد في مياه البحر و المياه المعدنية و يحضر صناعيا كالتالي:



وتكون هذه الكبريتات بلورات مائية تأخذ الصيغة  $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$

كربونات الصوديوم  $Na_2CO_3$  يعد من المواد الصناعية المهمة ، فمنها يمكن تحضير هيدروكسيد الصوديوم  $NaOH$  وأغلب أملاح الصوديوم الأخرى ، يستخدم في صناعة الزجاج والتعدين.

هيدروكسيد الصوديوم  $NaOH$  بالتحليل الكهربائي لمحلول الصوديوم في هيدروكسيد الكالسيوم.

### 1-3-6 استخداماته:

- في عملية التعدين وتنقية المعادن المصهورة.
- تحسين بنية بعض السبائك و جعل سطوح المعادن ملساء.
- بخار الصوديوم في المصابيح للإنتاج إضاءة بفاعلية عالية جدا.
- يضاف إلى الوقود لمنع الفرقة أثناء حدوث احتراق في محركات السيارات.
- استخلاص التيتانيوم من خاماته.
- يستخدم الصوديوم السائل في المفاعلات النووية لقدرته العالية على نقل الحرارة.

### 1-4 تعريف الليثيوم :

هو عنصر كيميائي معدني يرمز له بالحرف  $Li$  ، وعدده الذري 3 يقع في المجموعة الأولى مع المعادن القلوية، وهو أخف العناصر الصلبة ، كثافته هي نصف كثافة الماء تقريبا ، وهو معدن لين لونه ابيض لامع ، يتفاعل بسهولة مع الماء ولا يوجد في الطبيعة بشكل حر بسبب نشاطه التفاعلي لاحتوائه على إلكترون واحد، نشط في التفاعلات وهو أقل نشاطا من عنصر الصوديوم.[3]



1-4-1 الخواص الفيزيائية لليثيوم:

الجدول 1-3 تصنيف الخواص الفيزيائية لليثيوم  $Li$  [3]

الخاصية	القيمة
العدد الذري	3
الكتلة الذرية	$6.941g/mol$
الكتلة الحجمية	$0.53g/cm^{-3}$
نصف القطر الذري	$0.145nm$
نصف القطر الأيوني	$0.06nm$
طاقة التأين الأولى	$520.1 kJ/mol$
الكهروسالبية	1.0
التوزيع الإلكتروني	$1s^2 2s^2$

1-4-2 الخواص الكيميائية:

لديه إلكترون تكافؤ وحيد، والذي يمكنه التخلي بسهولة عن إلكترون لكي يتحول إلى كاتيون، بسبب قرب إلكترون التكافؤ من النواة، وبالتالي كلما كبر قطر الذرة كلما سهل لنا التخلي عن إلكترون التكافؤ في المدار الأخير، يتفاعل مع الماء بشكل ناشر للحرارة، بحيث يتحرر غاز الهيدروجين ويتشكل هيدروكسيد الليثيوم في المحلول.

### 1-4-3 إستخدامات الليثيوم :

يستخدم الليثيوم في صناعة الزجاج وخزف عالي المقاومة للحرارة

يستخدم في تطبيقات النقل الحراري والأقطاب السالبة للبطاريات. يدخل في بعض المركبات العضوية في تركيب مواد التشحيم للأليات التي في درجات حرارة شديدة الإنخفاض

### 1-5 طرق تخزين الهيدروجين في الحالة الصلبة :

يسعى اليوم الباحثون إلى إيجاد طرق تتيح لهم تخزين الهيدروجين ،على شكل مادة حاملة للطاقة خفيفة الوزن ،الهدف منها الاقتصاد الهيدروجيني ،هناك طريقتين أساسيتين لتخزين الهيدروجين في الحالة الصلبة هما :

#### 1-5-1 طريقة الإمتزاز :

هو ظاهرة فيزيائية كيميائية ،حيث تعلق ( تمتز ) ذرات الهيدروجين على سطح المادة الأخرى ، تحدث نتيجة لطاقة السطح في المادة حيث يتم ربط هذه الذرات كيميائيا بذرات بعض العناصر الأخرى، على نحو تكون فيه الذرات قريبة من بعضها البعض، الإمتزاز يكون في أنابيب نانوية من الكربون يمكنها حمل الهيدروجين عليها وتخزنه إلا أن يستخدم عند الحاجة إليه.

#### 1-5-2 طريقة الامتصاص العكوس :

حيث تمتص غاز الهيدروجين عند وضعها في جو مضغوط منه ، كما يمتص الإسفنج الماء ، وعند إبعاد هذا الضغط المرتفع يتحرر الهيدروجين ، وهذا يدل بأن له تأثير امتصاص عكوس ، وتسمى المركبات الناتجة بالهيدريدات .

### 1-5 الهيدريدات:

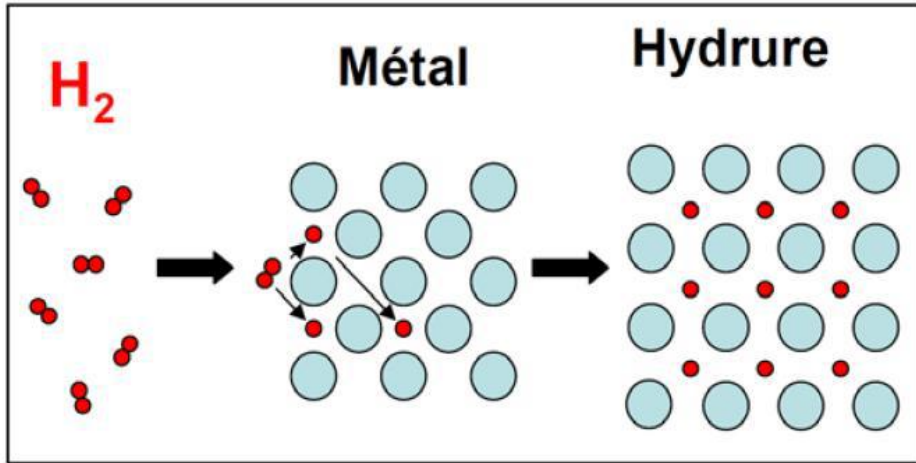
يملك الهيدروجين القدرة على تكوين مركبات مع عناصر أخرى عند تفاعله مع الفلزات ، مثل هيدريد الصوديوم

$NaH$  و هيدريد الكالسيوم  $CaH_2$  ، والتي يتخذ فيها الهيدروجين عدد أكسدة سالب ، أي أنه يتفاعل باكتساب

إلكترون واحد ويرتبط الهيدروجين مع العناصر لها أقل كهروسالبية .

### 1-5-1 هيدريدات المعادن:

تتشكل 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 بحدوث 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. [4]



الشكل 1-1 : هيدريدات المعادن

الفصل الثاني:

نظرية الكثافة التابعية وطريقة

*LAPW*



## 2-نظرية الكثافة التابعة DFT

هي أحد أهم الطرق المستعملة في الفيزياء والكيمياء النظريتين ، بواسطتهما نستطيع تحديد الخصائص لنظام متعدد الجسيمات (الطاقة الكلية للنظام، الكثافة الإلكترونية للمدارات، المعاملات الفيزيائية و الضوئية للمادة.....)، وهي وسيلة رياضية لحل مشاكل ميكانيك الكم ، وذلك باستعمال معادلة شرودنجر ، إلا أن حل هذه المسائل معقدة جدا لذا نقوم بتبسيطها إلى نظام معادلات أحادي الإلكترونات ، ليسهل حلها عدديا تعطى بهدف إيجاد المعلوم الوحيد وهو الكثافة الإلكترونية ، خصائص الحالة الأساسية للنظام المكون من عدد محدد من الإلكترونات ، في حالة تفاعل كولومبي مع أنوية نقطية ، هذه النظرية تعتمد على نظريتين أساسيتين وجدتا عام 1964 من طرف هوهانبرغ وكوهان [5].

### 2-1معادلة شرودنجر:

نعتبر معادلة شرودنجر منطلق كل الدراسات الكمية للنظام الكوانتي للبلورات، التي يتعين حلها لوصف نظام الجسيمات المتفاعلة (أيونات+إلكترونات) تكتب بالشكل التالي: [6]

$$H\Psi = E\Psi \quad (1 - 2)$$

H: الهاملتوني

ψ: دالة الموجة

E: طاقة النظام

الهاملتون الكلي : عبارة عن مجموع الطاقات للجسيمات المتفاعلة فيما بينها ، يعني الطاقة الحركية + طاقة التفاعل فيما بينها تكتب بالشكل التالي :

$$H = T_e + T_n + V_{e-e} + V_{e-n} + V_{n-n} \quad (2 - 2)$$

$$T_e = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_i} (\nabla_i^2) \quad (3 - 2)$$

$$T_n = \sum_i \frac{p_\alpha^2}{2M_\alpha} = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} (\nabla_\alpha^2) \quad (4-2)$$

$$V_{e-e} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j \neq i} \frac{1}{2} \left( \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right) \quad (5-2)$$

$$V_{e-n} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i;\alpha} \frac{e^2 z_\alpha}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (6-2)$$

$$V_{n-n} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i \frac{1}{2} \frac{e^2 z_\alpha z_\beta}{(|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|)} \quad (7-2)$$

حيث المعاملات  $i$  و  $j$  خاصة بالإلكترونات ،  $\alpha$  و  $\beta$  خاصة بالأنوية ،  $m$  و  $M$  كتل الإلكترونات والأنوية على الترتيب ،  $Z_\alpha$  شحنة الأنوية ،  $|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|$  المسافة بين النواتين  $\alpha$  و  $\beta$  ،  $|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|$  المسافة بين النواة  $\alpha$  والإلكترون  $i$  ،  $|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$  المسافة بين الإلكترونين  $i$  و  $j$

$$\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (8-2) \quad \text{مؤثر لابلاس}$$

في حالة السكون معادلة شرودنجر تكون مستقلة عن الزمن

$$\psi H(r; R) = E \psi(r; R) \quad (9-2)$$

$\psi$ : دالة موجية تتعلق بالإحداثيات (الأنوية+الإلكترونات)  $E$ : تمثل القيم الذاتية الموافقة لها

معادلة شرودنجر تحتوي على  $N$  ذرة تحتوي على  $3N(z+1)$  متغير و لهذا تعتبر معادلة شرودنجر مستحيلة الحل ومن اجل تبسيطها

وتسهيل حلها وضعت عدة تقريبات.[6]

## 2-2 تقريب ابن هايمر: Born-Oppenheimer

يعتمد على فصل حركة الإلكترونات عن الأنوية ، بمأن كتلة الإلكترونات أقل من كتلة النواة، فإن سرعة الإلكترونات أكبر بكثير من

سرعة النواة، معناه إهمال الطاقة الحركية للنواة التي تعتبر ساكنة أمام حركة الإلكترونات  $T_{nn} = 0$  يؤخذ حد تفاعل الأنوية فيما

بينها  $V_{nn} = Cte$  يصبح الهاملتون الكلي عبارة عن هاملتون إلكتروني وهاملتون نووي على الشكل:

$$H = V_{nn} + H_e \quad (10-2)$$

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{en} \quad (11 - 2)$$

حيث  $H_e$  تسمى الهاملتونيان الإلكتروني إذن معادلة شرودنجر للإلكترونات هي:

$$H_e \psi_e(r; R) = [T_e + V_{ee} + V_{en}] \psi_e(r; R) \quad (12 - 2)$$

هذه المسألة الأخيرة لا يمكن حلها رياضيا لذلك نستعمل تقريب آخر يسمى تقريب هارترى-فوك

### 2-3 تقريب هارترى فوك: (HF) Hartree-Fock

يعتمد تقريب هارترى فوك على نموذج الإلكترون المستقل ، أي أن كل إلكترون يتحرك بشكل منفرد في الحقل المغناطيسي

المتولد عن الأنوية وباقي الإلكترونات الأخرى ، أي يتغير المشكل من عدد كبير من الإلكترونات إلى إلكترون وحيد ، و بالتالي

الهاملتونيان الكلي:

$$H = \sum H_i \quad (13 - 2)$$

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + u_i(r_i) + v_i(r_i) \quad (14 - 2)$$

الطاقة الكامنة داخل حقل الأنوية: حيث  $Z_k$  موضع النواة  $k$

$$u_i(r_i) = - \sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 (r_i - R_k)} \quad (15 - 2)$$

الكومون الفعال لهر تري

$$v_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e}{4\pi\epsilon_0 (r_i - r_j)} \quad (16 - 2)$$

والكومون الفعال

$$V_{eff} = V_H(r_i) + V_{ext}(r_i) \quad (17 - 2)$$

تعطى معادلة شرودنجر بالشكل التالي:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_{eff}(r_i) \right] \psi_i(r) = E_i \psi_i(r) \quad (18 - 2)$$

حيث  $\Psi_i(r)$  دالة الموجة للإلكترون المستقل ومنه معادلة شرودنجر للإلكترونات من الشكل:

$$H\Psi_i(r; R) = E\Psi_i(r; R) \quad (19 - 2)$$

حسب تقريب هرتري فوك وذلك بإدخال مبدأ السبين لنظام الإلكترونات ، بحيث يوجد  $N!$  احتمال لوضع  $N$  إلكترون على  $N$

موضع  $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N$ .

الإمكانية الأولى هي :

$$\psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\psi_3(r_3) \dots \dots \dots \psi_N(r_N) \quad (20 - 2)$$

الإمكانية الثانية هي :

$$\psi_1(r_1)\psi_3(r_2)\psi_2(r_3) \dots \dots \dots \psi_N(r_N) \quad (21 - 2)$$

عند تطبيق كل التبديلات نحصل على  $N!$  حد لنفس النوع .

دالة الموجة هي عبارة عن مجموع كل الحدود مع الأخذ بعين الاعتبار الإشارتين (+) و (-) ليصبح محدد يدعى محدد سلاتر

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \dots & \psi_N(r_1) \\ \psi_1(r_2) & \dots & \psi_N(r_2) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(r_N) & \dots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (22 - 2)$$

المعامل  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  يمثل ثابت التعامد.

2-4 نظرية هوهانبرغ و كوهان (Théorèmes de Hohenberg Kohn):

نظرية الكثافة التابعة  $DFT$  تتركز على نظريتين أساسيتين هما هوهانبرغ وكوهين :

النظرية الأولى: (premier theoreme de hohenberg et kohn)

الطاقة الكلية لغاز الإلكترونات في وجود كمون خارجي  $V_{ext}$  للأنوية على أنها دالة وحيدة للكثافة الإلكترونية  $\rho(r)$  [5] بحيث:

$$E = E[\rho(r)] \quad (23 - 2)$$

$$E(\rho) = F(\rho) + \int \rho(r) V_{ext}(r) dr^3 \quad (24 - 2)$$



$$F[(\rho)] = T[(\rho)] + V_{ee} [\rho(r)] \quad (25 - 2)$$

$F(\rho)$  : دالة شاملة للكثافة الإلكترونية

النظرية الثانية: (Deuxième théorème de Hohenberg et Kohn)

تظهر أن الكثافة الإلكترونية للحالة الأساسية توافق أقل قيمة للطاقة وكل خصائص الحالة الأساسية التابعة لكثافة الإلكترونات

$$E(\rho_0) = \min E [\rho(r)] \quad (26 - 2)$$

$\rho_0$ : كثافة الحالة الأساسية.

5-2 معادلات كوهان شام: (Equations de Kohn-Sham)

معادلة الطاقة تكتب بالشكل التالي :

$$E[\rho(r)] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext} \rho(\vec{r}) d^3r \quad (27 - 2)$$

حيث:

$T_0[\rho(\vec{r})]$  الطاقة الحركية لغاز الإلكترونات في حالة الاستقرار

$E_H[\rho(\vec{r})]$  حدهارترتي للإلكترونات

$E_{xc}[\rho(\vec{r})]$  طاقة التبادل والإرتباط

$V_{ext}$  كمون خارجي يؤثر على نظام الإلكترونات

5-2 حلول معادلة كوهان شام: (La résolution des équations de Kohn-Sham)

معادلة كوهان شام تكتب بالشكل التالي :

$$\left( \underbrace{\frac{-\hbar^2}{2m_e} \Delta_m + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r})}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}}_{\hat{H}_{sp}} + \hat{V}_\alpha + \hat{V}_{ext} \right) \Phi_m(\vec{r}) = \xi_m \Phi_m(\vec{r}) \quad (28-2)$$

حيث :

$\hat{H}_{sp}$ : المؤثر الهاملتوني للجسيمات.

$\hat{V}_\alpha$ : مؤثر طاقة التبادل والإرتباط.

$\Phi_m(\vec{r})$ : دالة لف الجسيمات.

معادلتى هارترى- فوك وكوهان- شام متشابهة و حلولهما بنفس التقنيات الرياضية، في حالة اللف الذاتي لمعادلة كوهان - شام

نكتب :

$$\phi_m = \sum C_{m\alpha} \Phi_\alpha(\vec{r}) \quad (29-2)$$

$\Phi_\alpha(\vec{r})$  : دالة الحالة الأساسية.

حلول معادلة كوهان- شام تتعلق بالمعامل  $C_{m\alpha}$  إلى غاية الحصول على قيمة دنيا للطاقة حيث :

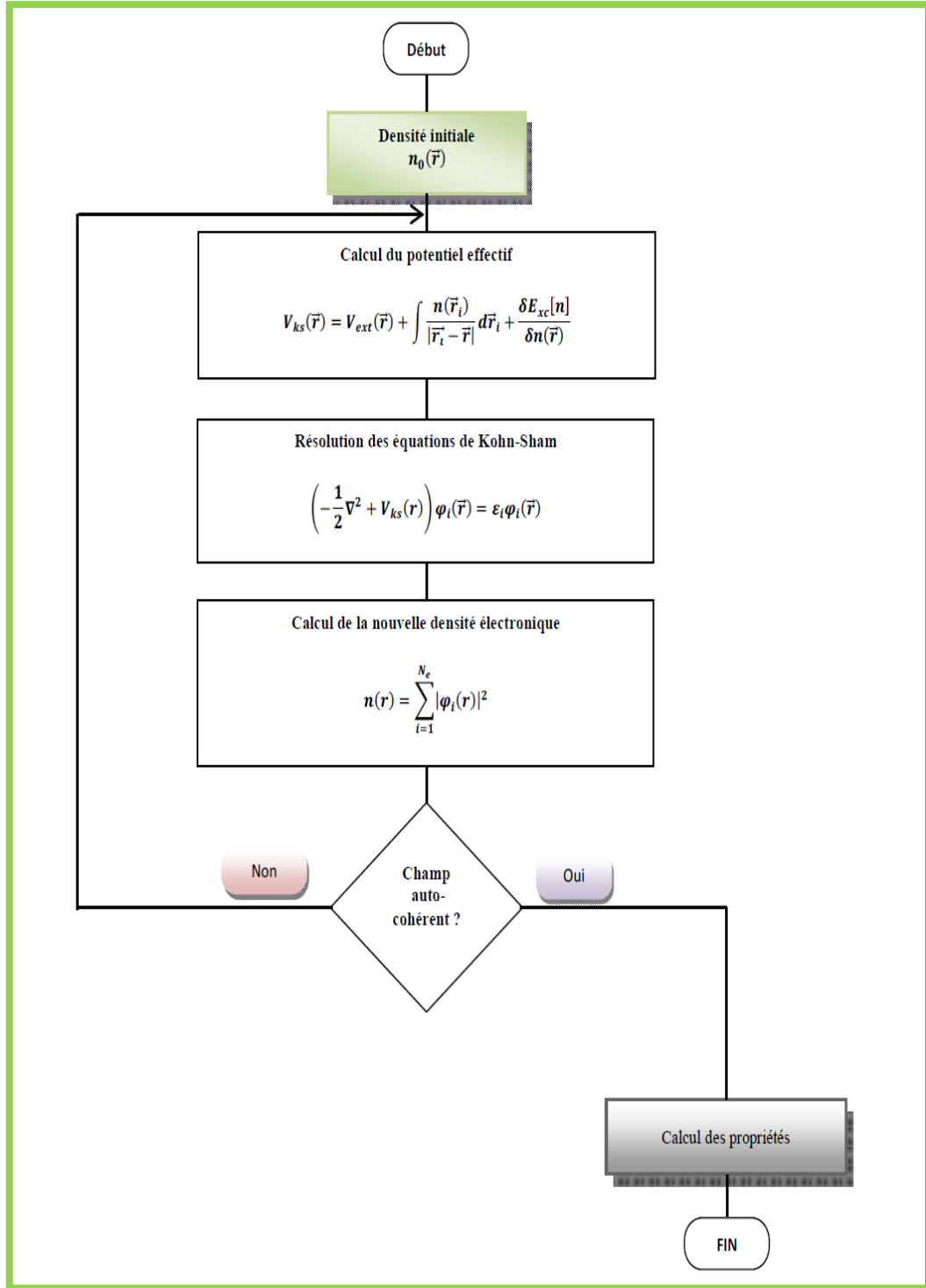
$$(H - \xi_m S) C_m = 0 \quad (30-2)$$

$H$  : المؤثر الهاملتوني لكوهان- شام.

$S$ : مصفوفة التداخل.

الكثافة الجديدة  $\rho^{out}$  تكتب :

$$\rho^{out} = 2 \sum_i^N |\Phi_i|^2 \quad (31-2)$$



الشكل (2 - 1): مخطط حلول معادلات كوهان-شام.

## 2-6 طاقة التبادل والإرتباط :

معادلتها تكتب بالشكل التالي :

$$E_{xc}[\rho] = E_{Hk}[\rho] - T_0[\rho] - V_H[\rho] \quad (32 - 2)$$

حل معادلة كوهان - شام له علاقة بطاقة التبادل والإرتباط وبمأن النتيجة لا تكون دقيقة فنعمد على عدة تقريبات منها تقريب

الكثافة المحلية  $LDA$  وتقريب التدرج المعمم  $GGA$

## 2-7 تقريب الكثافة المحلية $LDA$ : Local Density Approximation

تقريب الكثافة المحلي هو تقريب موضعي لنظام الإلكترونات اللامتجانس باعتباره موضعا متجانسا ، [7] يعتمد على تقسيم الحجم الكلي على الحجم الأصغر المعطى في غاز متجانس إلكتروني ، [8] المتشكل في حالة التفاعل، ويكون دقيقا في حالة خاصة عندما الإلكترونات توجد في منطقة من الفضاء بكمون خارجي منتظم ، ليحافظ على استقرار النظام يعني يكون مرتبط بغاز منتظم إلكتروني.

في هذه الحالة دالة الكثافة متعلقة بطاقة التبادل والإرتباط لجسيمة غاز منتظم الكثافة الإلكترونية ، حيث تعطى طاقة التبادل- الإرتباط بالمعادلة التالية:

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr \quad (33 - 2)$$

$\varepsilon_{xc}$ : الطاقة الكلية وهي مقسمة إلى جزئين حيث  $\varepsilon_c$  طاقة الارتباط و  $\varepsilon_x$  طاقة التبادل

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (34 - 2)$$

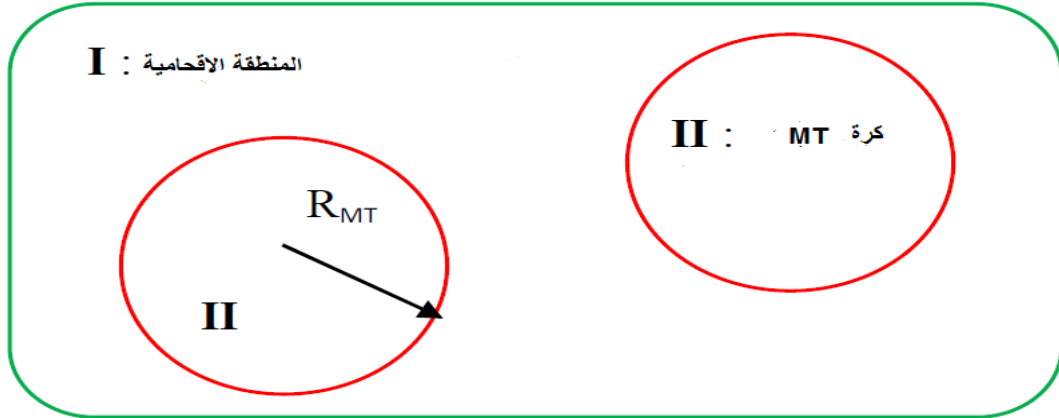
## 2-8 تقريب التدرج المعمم $GGA$ : L'approximation dégradant généralise

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

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int F[\rho(r), \nabla\rho(r)] d^3r \quad (35 - 2)$$

9-2 طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا: [9]

تم عرضها من طرف أندسون (Andersen) هي والكمون الكامل  $LAPW-FP$ ، من أجل تحسين طريقة الموجة المستوية المتزايدة ( $LAPW$ ) لسلاتر ( $SLATER$ )، ولكتابة الدالة الموجة للإلكترونات أخذ سلاتر شكل دالة الإلكترونات الخاصة بكمون ( $M.T$ )، والذي يقسم الفضاء المحيط بالذرات إلى منطقتين.



المنطقة الأولى داخل الكرة ( $M.T$ )، تشمل كل الأنوية والإلكترونات القلبية شديدة الارتباط بها.

المنطقة الثانية وهي المنطقة الإقحامية تحيط بالكرات وتشمل الإلكترونات للمدارات الخارجية ضعيفة الارتباط بالأنوية

$R_{MT}$  : نصف قطر الكرة التي تعطى بالعلاقة التالية

$$\phi(r, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_{MT} \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r, E) Y_{lm}(r, E) r & r < R_{MT} \end{cases} \quad (36-2)$$

$Y_{lm}(r)$  : الدالة التوافقية للكروية،  $C_G$  معاملات النشر،  $\Omega$  حجم الخلية الواحدة.

وتكون حلول معادلة شرودنجر كالتالي:

1- حلول شعاعية داخل الكرة ( $M.T$ ).

2- موجة مستوية في المنطقة الإقحامية.

$U_l$  : هي حلول منتظمة لمعادلة شرودنجر للجزء الشعاعي الذي يكتب بالشكل :

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (37 - 2)$$

حيث  $V(r)$  الكمون الكروي و  $E_l$  الطاقة الخطية .

ولضمان استمرارية الدالة  $\phi(R)$  على سطح الكرة  $MT$  تنشر المعاملات  $A_{lm}$  بدلالة المعاملات  $C_G$  الخاصة بالأمواج المستوية في المنطقة الإقحامية، المعاملات الطاقوية  $E_l$  تسمى بمعاملات التباير في طريقة APW بعد الحسابات الجبرية نتحصل على:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i}{\Omega^2 U_l(R_l)} \sum_G C_G J_l(|K + g|R_{MT}) Y_{lm}^*(K + G) \quad (38 - 2)$$

### 2-9-1 مبدأ طريقة FP-LAPW:

في طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا FP-LAPW ، الدالة الأساسية داخل كرة  $MT$  تكون على شكل ترتيبات خطية للدالة

$$U_l(R) Y_{lm}(R) \text{ و } \dot{U}_l(R) Y_{lm}(R) \text{ بالنسبة للطاقة. [5]}$$

تعرف مثل دالة الطريقة LAPW في حين الدالة  $\dot{U}_l(R) Y_{lm}(R)$  تخضع للشرط التالي:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dR^2} + \frac{l(l+1)}{R^2} + V(R) - E_l \right\} R \dot{U}_l(R) = R U_l(R) \quad (39 - 2)$$

في الحالة اللانسيبة 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

$$\phi(R) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)R} & R > R_{MT} \\ \sum_{lm} \{ A_{lm} U_l(R) + B_{lm} \dot{U}_l(R) \} Y_{lm}(R) & R < R_{MT} \end{cases} \quad (40 - 2)$$

بحيث المعاملات  $B_{lm}$  الموافقة للدالة  $\dot{U}_l(R)$  لها نفس طبيعة المعاملات  $A_{lm}$ .

الدوال  $LAPW_S$  تكون الموجة المستوية الوحيدة في المنطقة الاقحامية ، مثل حالة الطريقة  $LAPW$  داخل كرة  $MT$  ، الدوال  $LAPW_S$  افضل من الدوال  $APW_S$  باختلاف  $E_I$  قليلا عن عصابة الطاقة  $E$ ، الترتيبات الخطية تنتج أحسن دالة شعاعية  $APW_S$  والدالة  $U_I$  يمكن أن تنشر على الدالة المشتقة والطاقة  $E_I$  بالشكل:

$$U_l(E; R) = U_l(E; R) + (E - E_l)\dot{U}_l(E; R) + 0((E - E_l)^2) \quad (41 - 2)$$

حيث

:  $0((E - E_l)^2)$  تمثل الخطأ الطاقوي الرباعي .

إن طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا FP-LAPW تضمن استمرارية تابع الموجة على سطح كرة .

10-2 برنامج **WIEN2K** :

أسس من طرف P.Blaha, k.Schwarz, G.Madsen, D.KvsnicKa and j.Luitz بجامعة فيينا هناك عدة إصدارات لبرنامج WIEN منها (WIEN97, WIEN95, WIEN93) سميت حسب سنة نشرها حيث عملنا يكون في برنامج **WIEN2014** يعتمد على برنامج التشغيل **LINUX** مكتوب بلغة الفور ترون **FORTRAN 90** [10].

10-2-1 مميزات برنامج **WIEN2K** :

يعتمد على نظرية الكثافة التابعة ، يتم العمل فيه من خلال إدخال معلومات عن البنية المدروسة ( إحدائيات ونوع الذرات، معاملات الشبكة البلورية، المجموعات الفراغية ) ، ثم نقوم بتحديد بعض الاختبارات على طريقة الحساب كشيبه الكمون المستعمل ودقة الحساب، نشغل دورة **SCF** ونباشر في حساب الخواص البنيوية والإلكترونية للمادة [10]

يقوم بدراسة خصائص المادة (عصابة الطاقة، كثافة الحالات، الطاقة الكلية، معاملات البنية، الخصائص البلورية..... إلخ).

يرسم المنحنيات تلقائيا مع البيانات اللازمة ، واستنتاج المعاملات الفيزيائية تلقائيا بفضل قاعدة بيانية تحتوي على معلومات حول عناصر الجدول الدوري.

يضاف إليها برنامج *XcreysDen* الذي يعطي صورة ثلاثية للأبعاد لبنية المادة.

برنامج *Wien2k* يحسب الكثير من خصائص المواد منها:

- عصابات الطاقة، كثافة الحالات، مساحات فيرمي.

- كثافة الإلكترون، معامل البنية للأشعة *X* كثافة السبين.

- خصائص الكهربائية والضوئية والمغناطيسية.

2-10-2 أنظمة الحساب في برنامج *WIEN2K* :

يقسم الحساب إلى ثلاثة مراحل:

المرحلة الأولى: تحضير ملف البنية *case.struct*

معاملات الشبكة البلورية

مواقع الذرات

عدد الذرات غير المتكافئة

- المرحلة الثانية: التهيئة *initialisation*

من خلال السلسلة الصغيرة من برامج التهيئة المختلفة منها :

**NN** : هذا البرنامج يستعمل الملف *case.struct* ، والذي تكون فيه المواقع الذرية في خلية الوحدة محددة ، من أجل حساب

الجوار الأقرب لكل الذرات ويتحقق من أنها لا تتجاوز أنصاف الأقطار الذرية المرافقة.

**SGROUP** : هو برنامج يستخدم معلومات *case.struct* (نوع الشبكة، ثوابت الخلية، زوايا البنية، إحداثيات الذرات،

الذرات المركبة)، ويحدد فضاء المجموعات وكذلك الفضاءات النقطية ذات المواقع اللاتناظرية وإيجاد أصغر خلية الوحدة.



**SYMMETRY** : هو برنامج يقوم بحساب عمليات التناظر لفضاء المجموعات (دوران، انقلاب، انعكاس) ، باستعمال ملف *case.struct* اعتماد على عمليات التناظر من أجل تقليص مدة الحساب.

**LASTART** : هذا البرنامج يسمح بإدخال الكثافة الإلكترونية للذرات الحرة و يحدد التعامل مع الذرات المختلفة لحساب بنية العصابة، حتى يجد كثافة الحالات الذرية الأولية من خلال حسابات *SCF*، والتي لها مجموعة من الملفات وهي *in1, Inc.*، *inm, in0, in2*، يقوم بحساب ثابت الطاقة للذرات المتجاورة في الخلية، يحدد الكمونات الذرية، يختار كثافة تكافؤ الذرات التي يستخدمها *LAPW 5* من أجل مقارنة الكثافات

**Kegen** : هذا البرنامج يقوم بتوليد الشبكة *K* في منطقة بريلوان والغير قابلة للاحتزال ، من خلال إدخال النقاط *K* في منطقة بريلوان الأولى (*Z.B*) ، ويحدد عدد العناصر داخل منطقة بريلوان الأولى.

**DSTART** : يولد الكثافة الابتدائية من أجل الحلقة *SCF outo-cohérent* (حقل ذاتي ثابت) ، انطلاقا من تراكب الكثافات الذرية الناتجة من البرنامج الفرعي **LASTART**.

### المرحلة الثالثة: تشغيل حلقة *SCF SCF* *Exécution du cycle SCF*

بعد إنشاء كافة ملفات المدخلات اللازمة تنتقل لعمليات حساب *SCF* والتي تتمثل في تقارب كثافة الطاقة والكمون.

حلقة *SCF* تستخدم البرامج الفرعية التالية:

**LAPW 0** : يولد الكمون انطلاقا من الكثافة الإلكترونية. وهو برنامج يقوم بحساب الكمون الكلي عن طريق جمع كولبيان  $V_C$  وكمون التبادل والإرتباط  $V_{XC}$ ، يستخدم عند بداية عمله مجموع الكثافات للإلكترونات، يقوم بتقسيم الفضاء إلى دائرة *MT* ومنطقة أخرى.

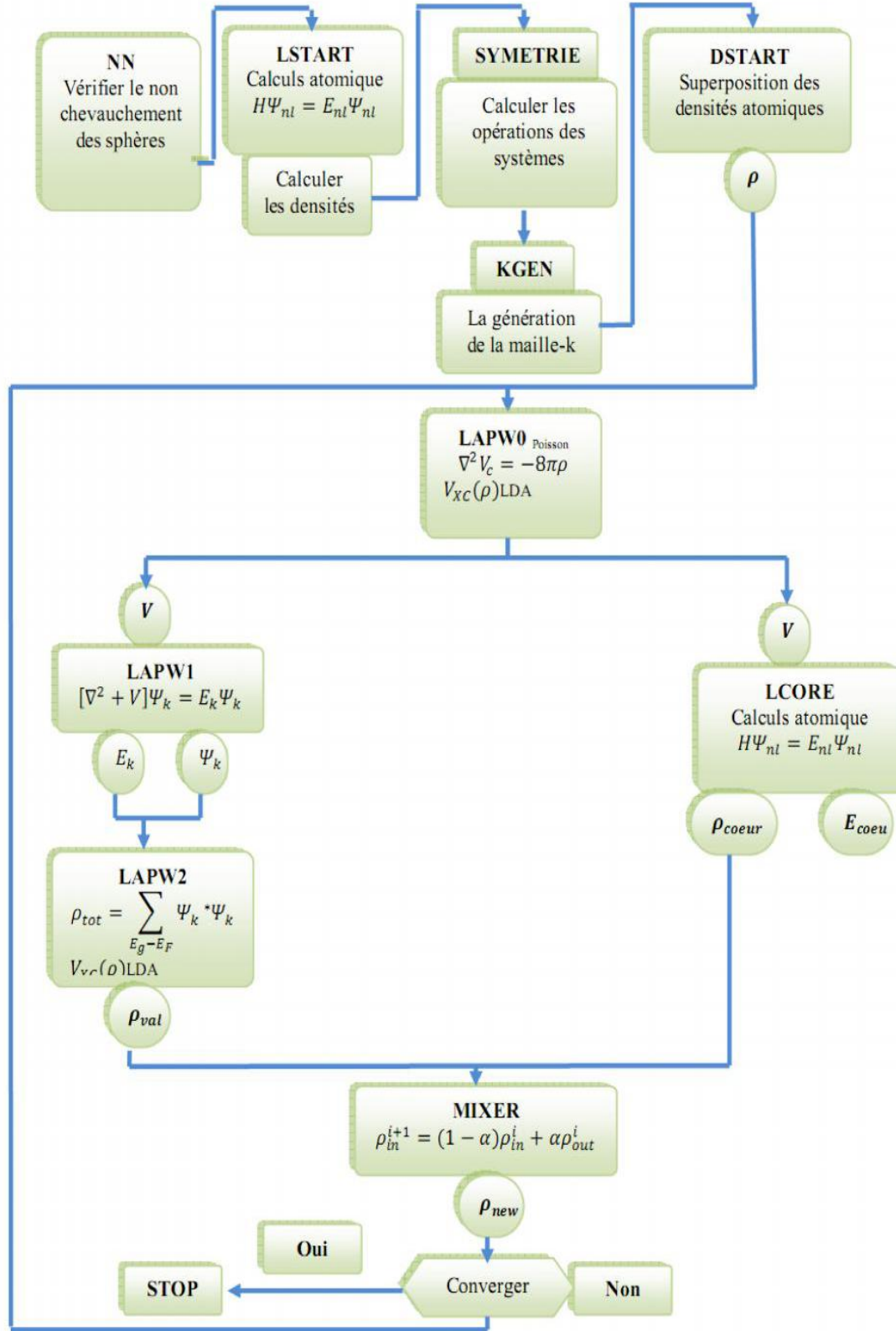
**HF** : يقوم بحساب المدرات والقيم الذاتية ، عن طريق استخدام المدارات شبه المحلية التي ينتجها *LAPW 1* ويقوم بتخزين المدارات المحجبة في *Case.Vectorhf* ، كما يمكن أيضا حساب الطاقة الكلية والدوال المحجبة والقيم الذاتية [11]

**LAPW 1** : هو برنامج يقوم بحساب مصفوفة التداخل و الهاملتون والمتجهات الذاتية (هذه المخرجات تكون محفوظة في *Cas* *Vecteurs*) والمجموعات الأساسية تكون مختلطة، ويتم تنفيذ عملية حسابية لكل طاقة من خلال تغير بنية التماثل الخارجي، حيث الهاملتون ومصفوفة التداخل هي أعداد مركبة، **LAPW 1** يقوم بحساب عصابات التكافؤ، القيم الذاتية و الأشعة الذاتية.

**LAPW 2** : حساب كثافة التكافؤ من الأشعة الذاتية ، يستخدم ملف *Cas. Vector* لحساب طاقة فيرمي وزيادة كثافة إلكترونات التكافؤ، نتيجة لكثافة الإلكترونات داخل كل ذرة (ممثلة بواسطة التوافقية الكروية) وضمن المجال البيئي (ممثلة بسلسلة فوري).

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

**MIXER** : يمزج الكثافة الداخلية و الخارجية للحصول على حالة الاستقرار *SCF*، وهو عبارة عن برنامج فرعي يستخدم الكثافة الإلكترونية القلبية، حالات نصف قلبية وحالات التكافؤ تخلط لإنتاج الكثافة الكلية الجديدة تستخدم في التكرار [11]



الشكل (2-2): مخطط يوضح خوارزمية برامج التهيئة وحلقة SCF.

# الفصل الثالث

## تحليل نتائج المناقشة

### 3-مقدمة

في هذا الفصل نتناول الجانب العملي من بحثنا، حيث عملنا على دراسة البنية البلورية لمركبي الصوديوم Na وهدر يد الصوديوم NaH ذو بنية بلورية مكعبة ممركة الجسم الزمرة الفضائية  $Fm-3m$  نستخدم برنامج Wien2K وتقريب التدرج المعم GGA قمنا بحساب الخصائص البنيوية والإلكترونية (كثافة الحالات، طاقة الاستقرار) لدراسة ومقارنته بمهدير الليثيوم أيهما أكثر استقرار و الأحسن في تخزين الهيدروجين.

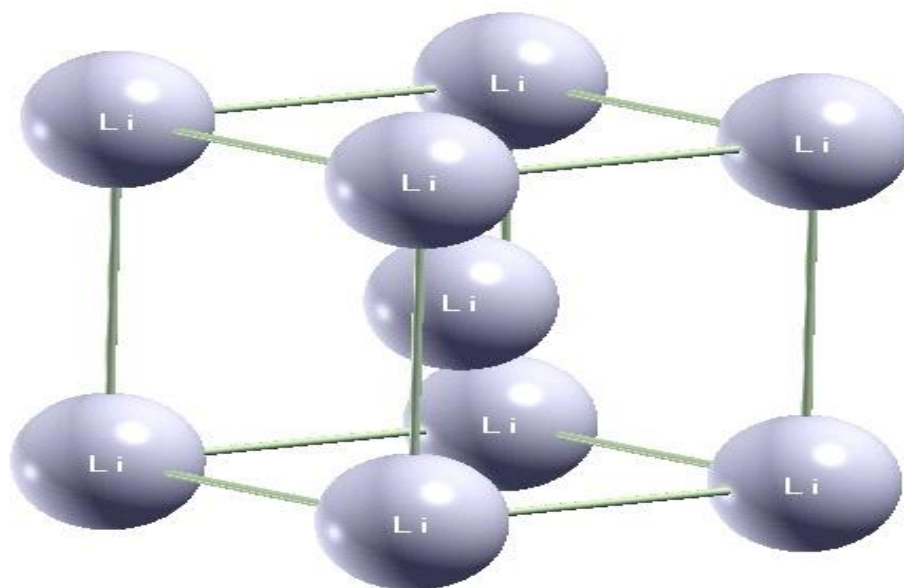
### 3-1معيار التقارب لـ LiH\_225 وNaH\_225

من أجل الحصول على دقة حساب جيدة في أقصر مدة، نقوم باستعمال معيار التقارب وذلك بتهيئة العاملين  $Rmt_{min} * K_{max}$  و  $K_{point}$  بتثبيت قيم المعاملات كما هو موضح في الجدول ( 1.3) ونبدأ بتغيير قيمة الجداء  $Rmt_{min} * K_{max}$  من 5 إلى غاية 9 بخطوة 0.5، بأخذ طاقة الفصل بين الحالات القلبية وحالة التكافؤ تساوي  $(-6Ry)$ ، ونقوم بالحساب من أجل كل قيمة للجداء ونختار القيمة التي تثبت عندها أول طاقة ، و نقوم باستخراج الطاقة الكلية الموافقة لكل جداء من الملف  $LiH_{225}.SCF$  و  $NaH_{225}.SCF$  ونقوم بنفس الخطوات السابقة نثبت  $Rmt_{min} * K_{max}$  ونقوم بتغيير نقاط  $K_{point}$  من 500 إلى غاية 3000 ونقوم بتهيئة أنظمة الاستعداد الأولية وحسابات حلقة SCF

### جدول 3-1: وسائط معيار التقارب لـ LiH\_225 وNaH\_225

نقاط k	Rmt
3000	7

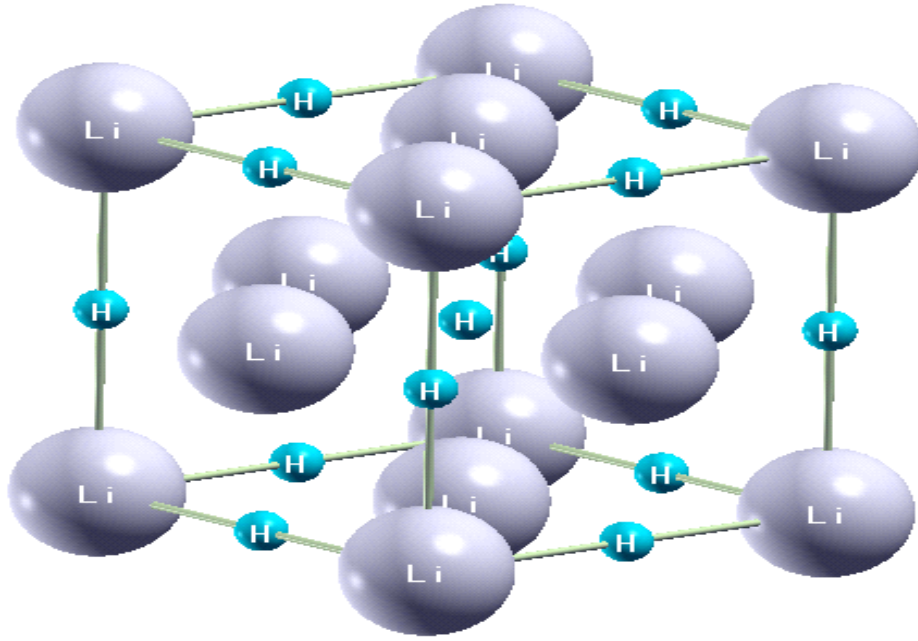
2-3 بنية الليثيوم Li\_229 وهيدريد الليثيوم LiH\_225



شكل (1-3) : بنية الليثيوم Li\_229

جدول (2-3): خصائص الليثيوم Li\_229

المميزات الفيزيائية والكيميائية	تعيين الخاصية
$Li$	الصيغة الكيميائية
3	العدد الذري
$1S^2 2S^1$	البنية الإلكترونية
$0.53g/cm^3$	الكثافة
$0.145nm$	نصف القطر الذري
$0.06nm$	نصف القطر الأيوني

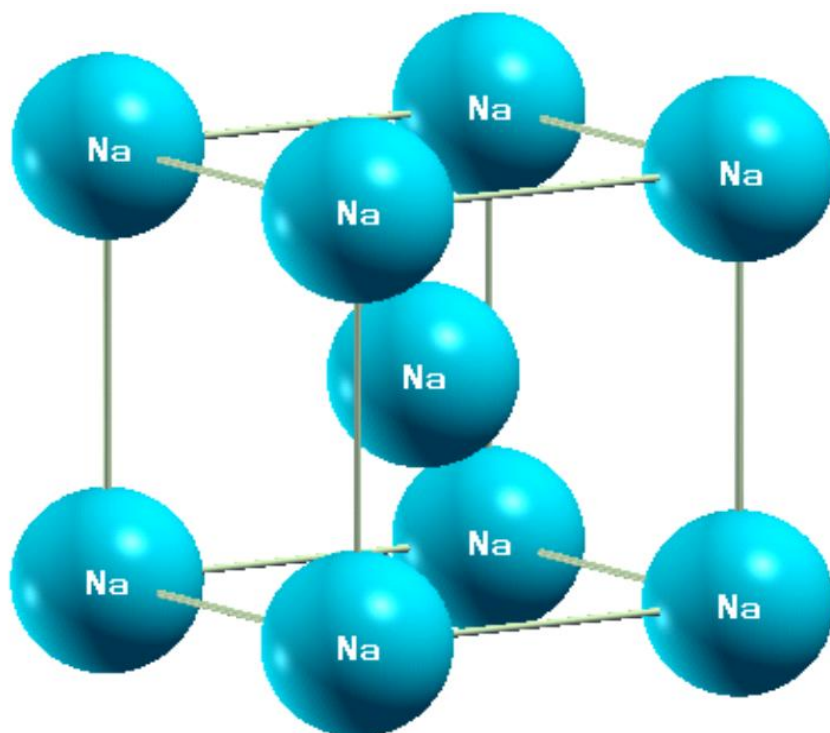


الشكل (2 - 3): بنية هيدريد الليثيوم LiH\_225

جدول (3 - 3): خصائص هيدريد الليثيوم LiH\_225

المميزات الفيزيائية والكيميائية	تعيين الخاصية
$LiH$	الصيغة الكيميائية
بنية كلوريد الصوديوم $NaCl$	البنية البلورية
$225_{Fm3m}$	الزمرة الفضائية
$a = 4A^\circ$	ثابت الشبكة
$H(0.5,0.5,0.5)$ و $Li(0,0,0)$	الإحداثيات
$Z(Li) = 3, Z(H) = 1$	العدد الذري

3-3. بنية الصوديوم  $Na_{229}$  وهدر يد الصوديوم  $NaH_{225}$ .



الشكل (3 - 3): بنية الصوديوم  $Na_{229}$

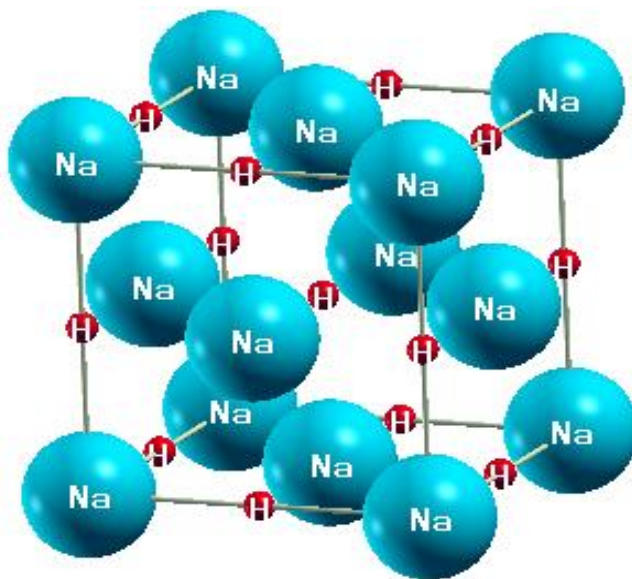
جدول (3 - 4): خصائص الصوديوم  $Na_{229}$

المميزات الفيزيائية والكيميائية	تعيين الخاصية
$Na$	الصيغة الكيميائية
11	العدد الذري
$(Ne)3S^1$	البنية الإلكترونية
$0.97 g/cm^3$	الكثافة
$1.96A^\circ$	نصف القطر الذري
$0.98A^\circ$	نصف القطر الأيوني



. هيدريد الصوديوم  $NaH$  :

مركب  $NaH$  هو هيدريد الصوديوم ، يتبلور هذا المركب وفق بنية المركب الأيوني كلوريد الصوديوم  $NaCl$  ، الذي يتميز بالزمرة التناظرية  $Fm-3m$  (رقم 225) بطول خلية  $a = 4.897 \text{ \AA}$  ، يحتل الهيدروجين مركز الشبكة ويوضع الصوديوم في رؤوس المكعب كما في الشكل (3 - 4):



الشكل (3 - 4): بنية هيدريد الصوديوم  $NaH_{225}$

جدول (3 - 5): خصائص هيدريد الصوديوم  $NaH_{225}$

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

### 3-4 إعداد ملفات البنية و تفاصيل الحساب

اعتمدنا على طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا LAPW، وتقريب التدرج المعمم GGA، نفتح برنامج Wien2k ونقوم

بإنشاء ملف وحفظه، ثم نفتح النافذة STRUCT GEN وندخل المعطيات ملف البنية case. struct الموضحة في الجدول

التالية:

جدول (3 - 6): مدخلات ملف البنية لـ Na<sub>229</sub>

المركب	الشبكة	فضاء المجموعات	ثابت الشبكة المدخل بـ Å	مواضع فيكوف	إحداثيات Na	Rmt Bohr
Na <sub>229</sub>	مكعب	229	4.225	1a	(0, 0, 0)	2

جدول (3 - 7): مدخلات ملف البنية لـ NaH<sub>225</sub>

المركب	الشبكة	فضاء المجموعات	ثابت الشبكة المدخل بـ (Å)	العنصر	مواضع فيكوف	إحداثيات	Rmt (Bohr)
NaH <sub>225</sub>	مكعب	225	4.897	Na	4a	(0, 0, 0)	1.8
				H	4b	(0.5, 0.5, 0.5)	1.2

جدول (3 - 8): مدخلات ملف البنية لـ Li<sub>229</sub>

المركب	الشبكة	فضاء المجموعات	ثابت الشبكة المدخل بـ Å	مواضع فيكوف	إحداثيات Li	Rmt Bohr
Li <sub>229</sub>	مكعب	229	3.491	1a	(0, 0, 0)	1.8

جدول (3 - 9): مدخلات ملف البنية لـ LiH\_225

المركب	الشبكة	فضاء المجموعات	ثابت الشبكة المدخل بـ (Å)	العنصر	مواضع فيكوف	إحداثيات	Rmt (Bohr)
LiH_225	مكعب	225	4.00	Li	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 التعليمة

Contenue With SCF ونختار التعليمة Start scf cycle وبالضغط عليها لمواصلة الحساب ونتبع الخطوات

من LAPW0 إلى MIXER

3-5 الطاقة الكلية لـ Na<sub>229</sub> و Li<sub>229</sub>

تم حساب الطاقة الكلية للصدويوم Na<sub>229</sub> بإجراء حساب حلقة SCF وباعتماد الوسائط الأتية: في

الجدول (3 - 10)

الجدول (3 - 10): يمثل قيم الطاقة الكلية المحسوبة لـ Na<sub>229</sub> و Li<sub>229</sub>

$E_{tot} (Ry)$	$a(A^{\circ})$	$K_{max} * R_{mt_{min}}$	$K_{point}$	
-324.86972821	[12] 4.225	9	3000	Na-229
-15.04392325	[12] 3.491			Li <sub>229</sub>

3-6 الخواص البنيوية لـ NaH<sub>225</sub> و LiH<sub>225</sub>

تحديد الخصائص البنيوية لـ NaH<sub>225</sub> و LiH<sub>225</sub> من أجل الوصول إلى حالة الإستقرار (التوازن) ، لإيجاد قيمة الحجم الأمثل عند أقل طاقة التي يمكننا من خلالها تحديد قيمة ثابت الشبكة البلورية ، معامل الإنضغاطية، مشتق الأول لمعامل الإنضغاطية، من خلال التعليلة X Optizime بعد إتمام الحلقة SCF نحصل على منحنى الشكل (3-5) و (3-6) وإسقاطه على معادلة

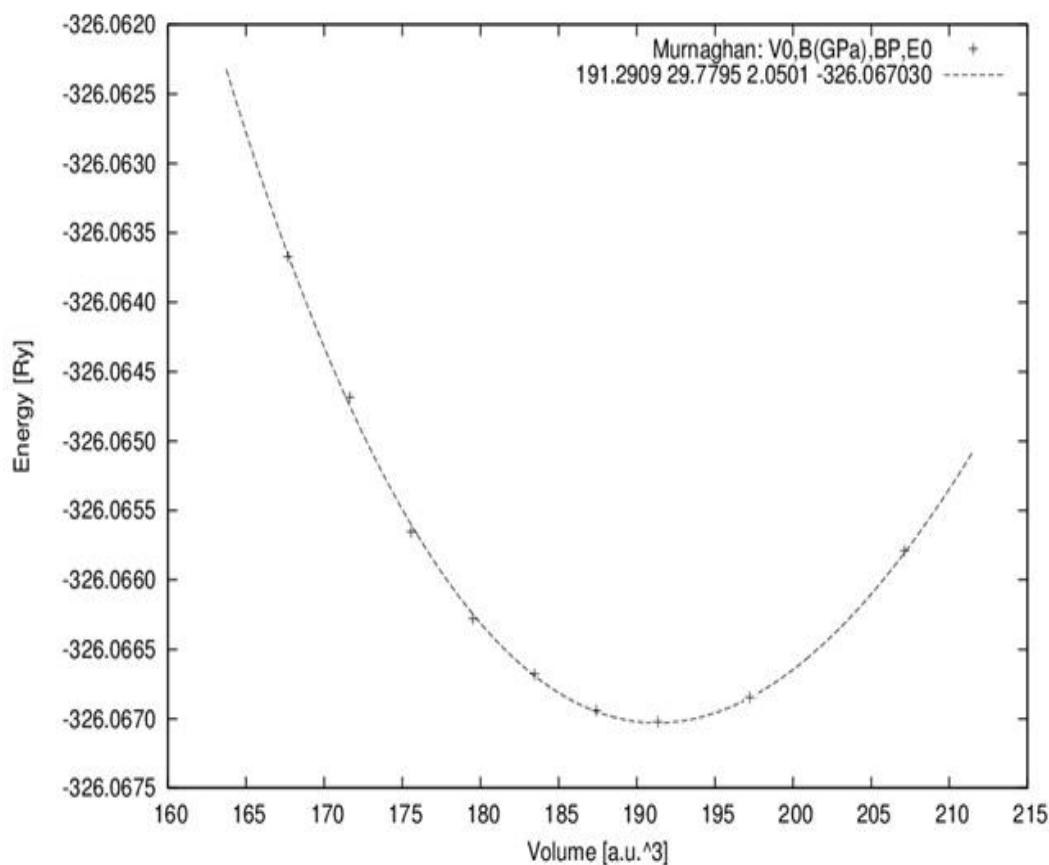
مرناقا

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B''(B'' + 1)} \left[ V \left( \frac{V}{V_0} \right) - V_0 \right] + \frac{B}{B''} (V - V_0) \quad (1 - 3)$$

$E_0$  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 .

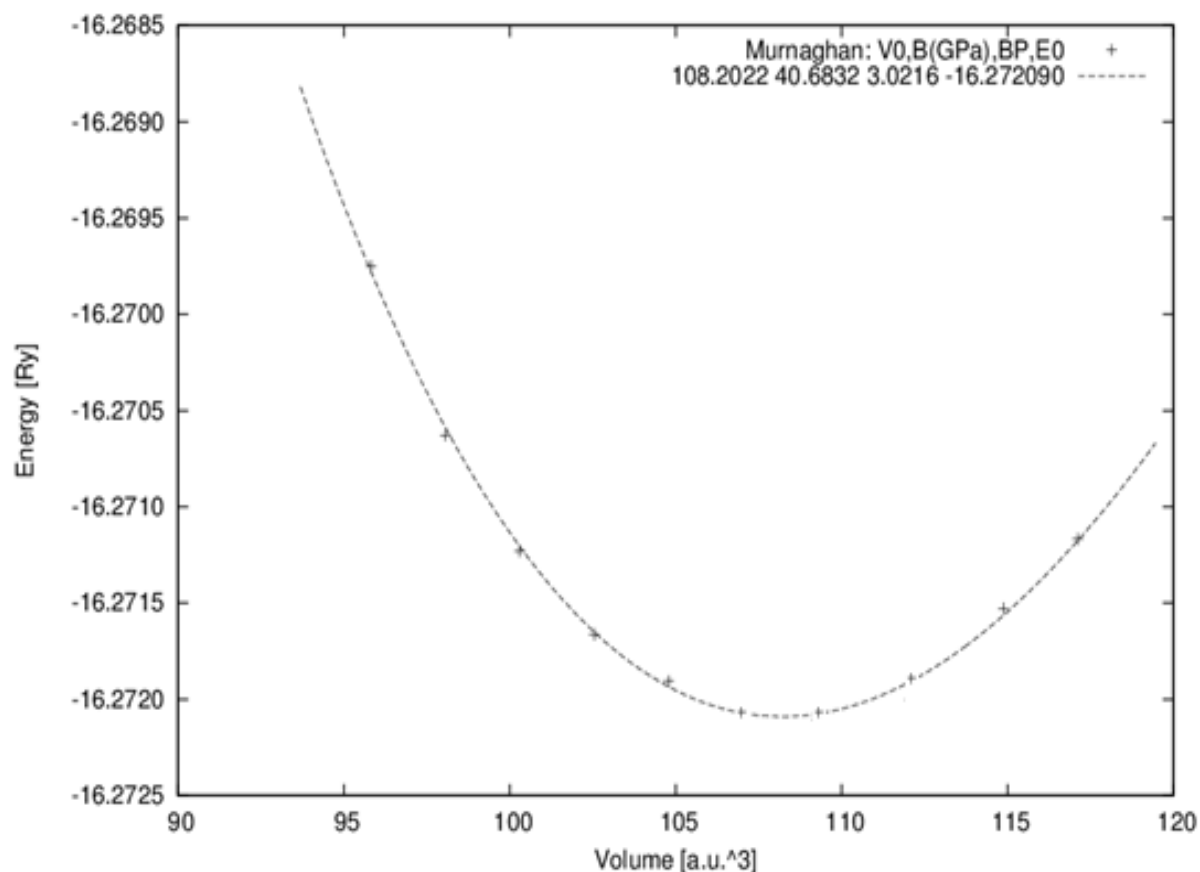
$B''$  مشتق الأول لمعامل الإنضغاطية .



الشكل (5 -): الطاقة الكلية لـ NaH<sub>225</sub> بدلالة الحجم

جدول (3 - 11): بين قيم ثابت الشبكة ومعامل الإنضغاطية و المشتقة الأولى لمعامل الإنضغاطية لـ NaH<sub>225</sub>

حجم التوازن	معامل الإنضغاط	مشتق معامل الإنضغاط	$E_0$ (Ry)	$a_0$ (Å) ثابت الشبكة
$V_0$	B(GPa)	BP		
191.2909	29.7795	2.0501	-326.067030	4.8401



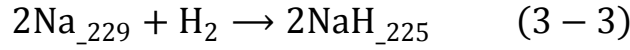
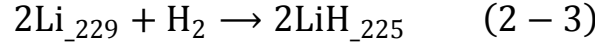
الشكل (6 - 3): الطاقة الكلية لـ  $\text{LiH}_{225}$  بدلالة الحجم

جدول (3 - 12) : يبين قيم ثابت الشبكة ومعامل الإنضغاطية والمشتقة الأولى لمعامل الإنضغاطية لـ

حجم التوازن	معامل الإنضغاط	مشتق معامل الإنضغاط	$E_0 (A^\circ)$	ثابت الشبكة $a_0 (A^\circ)$
$V_0$	B(GPa)	BP		
108.2022	40.6832	3.0216	-16.272090	4.0028

## 7-3 طاقة التشكل لهيدريد الليثيوم LiH\_225 و NaH\_225

طاقة التشكل لهيدريد الليثيوم LiH\_225 وهيدريد الصوديوم NaH\_225 تحسب باستخدام التفاعل الكيميائي



معاملات هذه المعادلات الكيميائية تستخدم لحساب طاقات التشكيل للهيدريدات LiH\_225 و NaH\_225 بالنسبة ل

1mol من جزيئات  $\text{H}_2$  من أجل تبسيط المقارنة بين طاقات التشكيل ل LiH\_225 و NaH\_225 التي حصلنا عليها

بالصيغة التالية:

$$\Delta E_f(\text{LiH}_{225}) = 2E_{\text{LiH}_{225}} - 2E_{\text{Li}_{229}} - E_{\text{H}_2} \quad (4 - 3)$$

$$\Delta E_f(\text{NaH}_{225}) = 2E_{\text{NaH}_{225}} - 2E_{\text{Na}_{229}} - E_{\text{H}_2} \quad (5 - 3)$$

نتائج حساب طاقة التشكل موضحة في الجداول (3-13) حيث أخذت الطاقة الإجمالية للهيدروجين تساوي إلى [13]:

$$E_{\text{tot}}(\text{H}_2) = -2.32 \text{ Ry} \quad (6 - 3)$$

الجدول (3 - 13): طاقة التشكل لهيدريد الصوديوم NaH\_225 وهيدريد الليثيوم LiH\_225

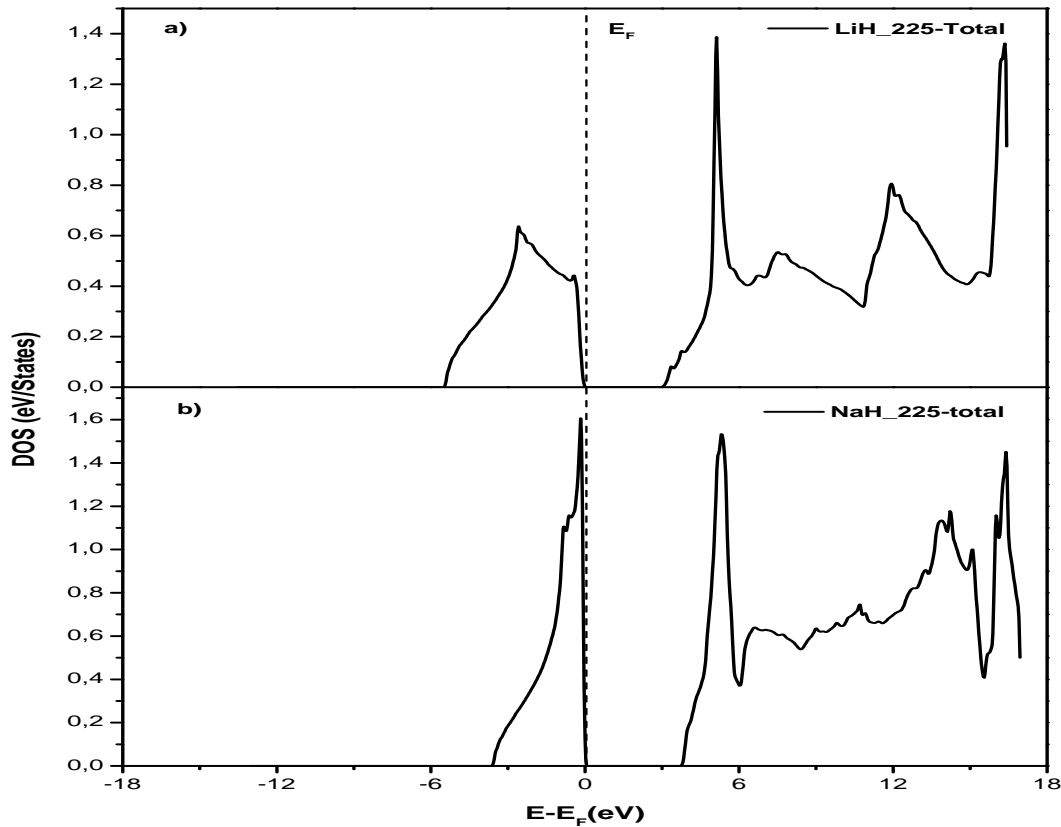
المركب	طاقة التشكل بـ kJ/mole
LiH_225	-178.97
NaH_225	-97.94

من خلال حساب طاقة التشكل لهيدريد الليثيوم وهيدريد الصوديوم والمقارنة بينهما نلاحظ أن طاقة التشكل بالقيمة المطلقة لليثيوم تكون أكبر من الصوديوم وبالتالي العنصر الأكثر استقرار الذي له أكبر طاقة تشكّل ممكنه و وفي عملنا هذا نبحث عن العنصر الأقل استقرار لكي يتم فيه تخزين الهيدروجين بسهولة واستعماله عند الحاجة إليه ومن خلال المقارنة وجدنا الصوديوم هو العنصر الأحسن في التخزين.

### 3-8 الخصائص الإلكترونية

#### 3-8-1 كثافة الحالات:

كثافة الحالات (DOS) هو مقدار فيزيائي مهم من أجل فهم الحالات الإلكترونية في المادة وتأثيرها على الخصائص الفيزيائية. أكبر جزء من خصائص النقل الإلكتروني توجد على أساس معرفة كثافة الحالات وهي تسمح لنا بمعرفة طبيعة الروابط الكيميائية في المادة



شكل 3-7: بنية كثافة الحالات لـ Li\_225 و NaH\_225



يمثل المخطط كثافة الحالات الكلية لهيدريد الليثيوم و هيدريد الصوديوم حيث نلاحظ :

في المنحنى a لكثافة الحالات الكلية لهيدريد الليثيوم LiH\_225

في مجال الطاقة  $[-6eV_0]$  تكون كثافة الحالات محدوده في مجال طاقي كبير مما يدل على زيادة احتمال وجود الكترون وتشكيل روابط إلكترونية في هذا المجال

عندما تكون الطاقة تساوي  $0eV$  نسمي هذا المستوى بمستوى فيرمي .

في مجال الطاقة  $[4eV_0]$  وجود فجوة طاقية مما يدل على وجود فجوة خالية من الإلكترونات .

في المجال  $[17.5eV_4eV]$  نلاحظ وجود كثافة الكترونية كبيرة في مجال طاقي صغير  $[4eV_6eV]$  وبالتالي زيادة احتمال وجود إلكترونات .

في المنحنى b لكثافة الحالات الكلية لهيدريد الصوديوم NaH\_225

في مجال الطاقة  $[-3.5eV_0eV]$  وجود كثافة حالات كبيرة في مجال طاقي صغير .

في المجال  $[3.5eV - 0eV]$  وجود فجوة طاقية مما يدل على وجود فجوة خالية من الإلكترونات.

في مجال الطاقة  $[17.9eV_4eV]$  وجود كثافة حالات كبيرة في مجال طاقي كبير.

من خلال مقارنة لبنية كثافة الحالات وجدنا بأن الحالة الرابطة ل LiH\_225 أكبر من الحالات الرابطة ل NaH\_225 بالنسبة

لشريط الطاقة ( التكافؤ ) أي أن هيدريد الليثيوم LiH\_225 أكثر استقرار من هيدريد الصوديوم NaH\_225 .

خاتمة

في هذا العمل قمنا بدراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية الهيدريدات  $\text{LiH}_{225}$  و  $\text{NaH}_{225}$  باستخدام برنامج Wien2K الذي يعتمد على نظرية الكثافة التابعية ، وطريقة الأمواج المستوية الخطية المتزايدة ، باستعمال تقريب GGA النتائج المتحصل عليها يمكن تلخيصها فيما يلي :

- تحديد الخواص البنيوية عند درجة الصفر المطلق ، والمتمثلة في ثابت الشبكة ، ومعامل الإنضغاطية ، والمشتق الأول لمعامل الإنضغاطية ، وتحديد حجم الأمثل عند حالة التوازن الذي توافق أقل طاقة .
- أما الخصائص الإلكترونية ، وهي كثافة الحالات بينت لنا أن الهيدريدات  $\text{LiH}_{225}$  و  $\text{NaH}_{225}$  عبارة عن عوازل ، الحالة الرابطة ل  $\text{LiH}_{225}$  أكبر من الحالات الرابطة ل  $\text{NaH}_{225}$  بالنسبة لشريط الطاقة ( التكافؤ ) ، أي أن هيدريد الليثيوم  $\text{LiH}_{225}$  أكثر استقرار من هيدريد الصوديوم  $\text{NaH}_{225}$  .
- من خلال حسابنا لطاقة التشكل يظهر أن الصوديوم العنصر الأحسن في تخزين الهيدروجين .

المصادر والمراجع

- [1] كيمياء المجموعات الرئيسية/ إعداد الدكتور عادل المرغني.
- [2] كيمياء المجموعات الرئيسية ، د.حسن عبد الحي.
- [3] H. Malissa: Die Trennung des Lithiums vom Magnesium in Lithium–Magnesium
- [4] عبد المجيد البلخي كيمياء المعادن الانتقالية / جامعة دمشق 1993
- [5]–N. V. « Investigation théorique du mécanisme de physisorption:
- [6] بري السعدي .شهادة الدكتوراة في العلوم .جامعة سطيف 2013
- [7] J.P. Perdew, W. Wang, Phys. Rev. B 45 (13) (1992) 244; P. Blaha, K. Schwarz, P.Sorantin, S.B. Tricky, Chem. Phys. Lett. (1990) 399.
- [8] Cottenier S., Density functional. Theory and the family of (LAPWmethods):a step–bystep introduction, 2002.
- [9] P.Hohenberg, W.Kohn: Phys. Rev.B136.864(1969).application d'une méthode de partition fondée sur la fonctionnelle de la densité» ; 'Université de Genève ; 2000
- [10]User's guide, wien2k 12.1 (release 30.08.2012) Peter BLAHA, Karlheinz SCHWARZ, Georg MADSEN, Dieter KVASNICKA, Joachim LUITZ.
- [11]Blaha P., Schwarz K., and Luitz J., Wien2k;an improved and updated version of unix original copyrighted Wien2k code, which was published by Blaha P., Schwarz K. Sorintin, P. and Trickey S. Comput, B. Phys. Commun. 59, 399 (1990).
- [12] C. Kittel, Introduction à la physique du solide, 6<sup>ème</sup> édition, Dunod Paris,2006.
- [13] O. Gunnarsson, P. Johansson, The spin–density–functional formalism for quantum mechanical calculations: test on diatomic molecules with an efficient numerical method, Int. J. Quantum Chem. 10 (1976) 307.

## ملخص

تناولنا في هذا البحث دراسة الخصائص البنيوية والبلورية لـ  $\text{LiH}_{225}$  و  $\text{NaH}_{225}$ . تمت الدراسة باستعمال برنامج WIEN2k الذي يعتمد على المبدأ الأول لحساب الخصائص الإلكترونية باستعمال نظرية الكثافة التابعية DFT وطريقة الموجة المستوية المتزايدة خطياً LAPW وتقريب التدرج المعمم GGA. تم تحديد ثوابت الشبكة، معامل الإنضغاطية و المشتق الأول لمعامل الإنضغاطية بالنسبة للضغط التي توافق حجم التوازن عند أصغري الطاقة و البنية الإلكترونية في حالة الاستقرار. باستعمال حسابات طاقة التشكل ومن تحليل كثافات الحالات يظهر أن هذه الهيدريدات عبارة عن عوازل.

**كلمات مفتاحية :** نظرية الكثافة التابعية، طاقة التشكل، كثافة الحالات، GGA، LAPW، WIEN2k.

## Abstract

We study the structural and cristalline properties of  $\text{LiH}_{225}$  and  $\text{NaH}_{225}$  hydrides. This investigation was carried out by means of the WIEN2k program which relies on first principles to calculate electronic properties using density functional theory DFT, the linear augmented planewave method LAPW and the generalized gradient approximation GGA. We determined the lattice constants, bulk moduli and their pressure derivatives corresponding to the stable equilibrium (at the minimum of total energy). The calculated formation energy and an analysis of densities of states show that these hydrides are insulators.

**Keywords:** density functional theory, formation energy, density of states, GGA, LAPW, WIEN2k.

## Résumé

nous étudions les propriétés structurales et cristallines des hydrures  $\text{LiH}_{225}$  et  $\text{NaH}_{225}$ . L'étude a été effectuée à l'aide du programme WIEN2k qui s'appuie sur les premiers principes pour le calcul des propriétés électroniques à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de densité DFT, la méthode des ondes planes augmentées LAPW et de l'approximation du gradient généralisé GGA. Nous avons déterminé les constantes du réseau, les modules de compressibilité et leurs dérivées par rapport à la pression correspondant à l'équilibre stable (au minimum d'énergie totale). En utilisant l'énergie de formation calculée et l'analyse des densités d'états, il apparaît que ces hydrures sont des isolants.

**Mots-Clés :** théorie de la fonctionnelle de densité, énergie de formation, densité d'états, GGA, LAPW, WIEN2k.