

جامعة قاصدي مرباح ورقلة
كلية الرياضيات و علوم المادة
قسم الفيزياء

رقم الترتيب :

الرقم التسلسلي :



مذكرة

ماستر أكاديمي

مجال : علوم المادة

فرع : فيزياء

التخصص : فيزياء الإشعاعات، كاشف وبصريات إلكترونية

من إعداد الطالبة: بالطيب سهيلة

بعنوان :

فعل الضغط الهيدروستاتيكي على هيدريد الليثيوم

LiH_225

نوقشت يوم 26 / 05 / 2016

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

بوكراع عمر	أ. التعليم العالي	جامعة ورقلة	رئيسا
عياط زهية	أ. مساعـدة أ	جامعة ورقلة	مناقشا
محمدي لزهر	أ. محاضر أ	جامعة ورقلة	مشرفا

الموسم الجامعي 2015 / 2016

التشكر

بداية اشكر الله عز وجل على توفيقه لنا في اتمام هذا العمل المتواضع بجامعة:

قاصدي مرباح - ورقلة

كما أتوجه بخالص مشاعر الفخر و الاعتزاز والتقدير لكل افراد

عائلي و اخص بالذكر الوالدين الكريمين

اخصص شكري الكبير الى الأستاذ المشرف : محمدي لزهر على تقييمه لهذا

البحث

كما لا أنسى بان أتوجه بشكري لرئيس اللجنة الأستاذ: بوكراع عمر

على قبوله لرئاسة اللجنة

واشكر الأستاذة الممتحنة: عياط زهية على مناقشتها القيمة و على كل ما قدمته لي

من معلومات قيمة ونصح وتوجيه.

كما لا يفوتنا ان نعبر عن بالغ الشكر وعرفانا

لكل أستاذ رافقنا في مسيرتنا الدراسية واشكر

زملائي طلبة 2 ماستر فيزياء اشعاعية لدفعة 2015/2016

واسأل الله التوفيق لكل ما يحبه ويرضاه

سهيلة

الأهـ

الحمد لله الذي وفقنا لهذا ولم نكن لنصل إليه لو لا فضل الله علينا أما بعد:

أهدي هذا العمل المتواضع الى اللذان سهرنا وتعبا على تعليمي أُمي و أبي

العزيزين حفظهما الله لي

إلى أفراد أسرتي، سندي في الدنيا ولا أحصي لهم فضل

إلى كل أقاربي من قريب أو من بعيد

إلى كل الأصدقاء و الأحباب من دون استثناء

إلى أساتذتي الكرام و كل رفقاء الدراسة

وفي الأخير أرجوا من الله تعالى أن يجعل عملي هذا نفعا يستفيد منه جميع

الطلبة المتربصين المقبلين على التخرج

سهـ

فهرس المحتويات

I.....	التشككرات
II.....	الإهداء
III.....	الفهرس
IV.....	قائمة الأشكال
V.....	قائمة الجدول
1	مقدمة عامة

الفصل الأول :نظرية الكثافة التابعة DFT

3.....	1.1 مقدمة
3.....	2.1 معادلة شرودنغر للبلورة
4	3.1 تقرب بورن_أوبنهايمر
5.....	4.1 تقرب هارترى_فوك
7.....	5.1 نظرية الكثافة التابعة
7.....	1.5.1 نظرية هوهنبارغ- كوهن
8.....	2.5.1 معادلة كوهن- شام
9	6.1 حلول معادلة كوهن- شام

7.1	تقريب الكثافة المحلية.....	11
8.1	تقريب التدرج المعمم.....	11
9.1	طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل.....	12

الفصل الثاني: وصف برنامج WIEN2K

1.2	مفهوم المحاكاة.....	13
2.2	وصف عام لبرنامج المحاكاة WIEN 2k.....	13
3.2	مميزات برنامج WIEN2k.....	14
4.2	خوارزمية WIEN2k.....	14

الفصل الثالث: النتائج والمناقشات

1.3	مقدمة.....	18
2.3	معيار التقارب لهيدريد الليثيوم LiH_225.....	18
3.3	بنية الليثيوم Li_229 وهيدريد الليثيوم LiH_225.....	18
4.3	إعدادات ملفات البنية تفاصيل الحساب لـ Li_229 و LiH_225.....	21
5.3	الطاقة الكلية لـ Li_229.....	22
6.3	الطاقة الكلية لـ LiH_225 بدلالة الحجم.....	22

7.3	الطاقة الكلية لـ LiH_225 بدلالة الضغط الهيدروستاتيكي	24
8.3	حجم الخلية الأساسية LiH_225 بدلالة الضغط الهيدروستاتيكي	25
9.3	حساب طاقة التشكل لكل ضغط هيدروستاتيكي	27
10.3	فعل الضغط الهيدروستاتيكي على إستقرار LiH_225	28
11.3	فعل الضغط على تخزين الهيدروجين في LiH_225	29
30	الخاتمة	

المراجع

الملخص

قائمة الأشكال

الفصل الأول:

الشكل (1-1) خوارزمية حل معادلة كوهن - شام..... 10

الفصل الثاني:

الشكل (1-2) خوارزمية برنامج WIEN2k..... 17

الفصل الثالث:

الشكل (1-3) بنية الليثيوم Li₂₂₉..... 19

الشكل (2-3) بنية هيدريد الليثيوم LiH₂₂₅..... 20

الشكل (3-3) الطاقة الكلية لـ LiH₂₂₅ بدلالة الحجم..... 23

الشكل (4-3) تغير الطاقة الكلية لـ LiH₂₂₅ بدلالة الضغط الهيدروستاتيكي..... 25

الشكل (5-3) تغير حجم الخلية الأساسية لـ LiH₂₂₅ بدلالة الضغط الهيدروستاتيكي..... 26

الشكل (6-3) تغير طاقة التشكل لـ LiH₂₂₅ بدلالة الضغط الهيدروستاتيكي..... 28

قائمة الجداول

الفصل الثالث:

- 19.....Li_229 الجدول (1-3) خصائص الليثيوم
- 20Li_225 الجدول (2-3) خصائص هيدريد الليثيوم
- 21.....Li_229 الجدول (3-3) مدخلات ملف البنية لـ
- 23LiH_225 الجدول (4-3) مدخلات ملف البنية لـ
- 24LiH_225 الجدول (5-3) الطاقة الكلية لـ بدلالة الحجم
- 26.....LiH_225 الجدول (6-3) الطاقة الكلية لـ بدلالة الضغط الهيدروستاتيكي
- 27.....LiH_225 الجدول (7-3) حجم الخلية الأساسية لـ بدلالة الضغط الهيدروستاتيكي
- 29.....LiH_225 الجدول (8-3) طاقة التشكل لـ بدلالة الضغط الهيدروستاتيكي

المقدمة العامة

المقدمة :

تلعب فيزياء المواد دورا مهما في التطبيقات التكنولوجية، بحيث طور هذا الدور في كثير من المجالات نذكر منها:

التطبيقات الطبية، التحريك الكيميائي، علم السطوح البينية، البيوفيزياء.

من بين المواد ذات الأهمية التكنولوجية والتقنية مركب الليثيوم الذي تم اكتشافه على يد العالم يوهان أرفو يدوسون

في عام 1817م ذات الصيغة الكيميائية Li وعدده الذري 3، وفي الجدول الدوري يقع الليثيوم في المجموعة الأولى

مع المعادن القلوية. وباعتباره معدن الليثيوم أخف العناصر المعدنية يمكن اعتماده كأساس لتخزين الهيدروجين.

لذلك تسعى البحوث العلمية وراء اكتشاف طرق جديدة لتخزين الهيدروجين، يعد تخزين الهيدروجين مشكل من

المشاكل التي تواجه العلماء لان صعوبة تخزين على شكل غاز تواجهها مشكلة الحجم، وان تم تخزينه على شكل

سائل الأخطار والحجم لذلك فطريقة الأمثل في سبيكة معدنية، فيتم حفظه بعدة طرق منها طريقة الضغط

المرتفع، التبريد الشديد أو بواسطة المركبات الكيميائية التي لها القدرة على تحرير الهيدروجين بتوفر عوامل محددة

مثلا هيدريد يطلق غاز الهيدروجين عند تلامسه مع الماء أو بفعل الحرارة.

لأن تخزين الهيدروجين في الحالة الغازية و الحالة السائلة يتم في خزانات كبيرة الحجم وتخزن كمية قليلة وتطرح

مشكل الخطر، ومنه التجأ العلماء لابتكار طريقة جديدة لتخزينه في المواد الصلبة ويتم ذلك بطرق مختلفة منها

الإمتزاز و الامتصاص وتعتبر هذه الطريقة إلى حد الآن الطريقة الأمثل على أنه يوجد مركب خفيف الوزن ويحوي

على الأقل 6% من وزن الهيدروجين، وأهم هذه المركبات هي هيدريدات المعادن، لذلك فإن لدراسة خصائصها

أهمية كبيرة أيضا، لمعرفة الاستخدام الصحيح لها وتجري الأبحاث الحالية على إيجاد معدن يمكنه تخزين الهيدروجين

بنسبة 6% على الأقل من وزنه ويحرره بطريقة عكوسة، وباعتبار الليثيوم أخف العناصر الفلزية أستخدم لتخزين

الهيدروجين بشكل هيدريدات متنوعة مثل هيدريد الليثيوم الذي يتفاعل بسهولة مع الهيدروجين في درجة حرارة

تقارب 500°C ($F^{\circ}930$) ولتشكيل هيدريد الليثيوم ويستفاد من هذا التفاعل في تخزين الهيدروجين بشروط أقل تكلفة، وهو الذي تمت دراسته في هذا البحث.

تطورت نظرية ميكانيك الكم انطلاقاً من الميكانيك الكلاسيكي ويعد ميكانيك الكم حالياً أفضل تصور متوفر عن العالم الفيزيائي وخاصة عن عالم الذرة، اهتم ميكانيك الكم بدراسة خصائص بعض المواد وذلك باستخدام معادلة شرودينغر وحلول هذه المعادلات لعدد محدد من الذرات و الجزيئات أما في الأنظمة المعقدة فنلجأ الى العديد من التقريبات للحصول على معلومات جد دقيقة حول هذه النظم ومن بين هذه التقريبات نظرية دالة الكثافة التابعة وتقريباتها. و الهدف من هذه الدراسة هو تأثير الضغط الهيدروستاتيكي على استقرار هيدريد الليثيوم، حيث نستطيع تخزين الهيدروجين في هيدريد الليثيوم عندما يكون هذا الأخير اقل استقرار عند طاقة تشكل اصغرية تسمح بتخزين الهيدروجين بسهولة.

خطة عملنا المقدمة في هذا البحث هي كما يلي:

في الفصل الأول: يتضمن نظرية دالة الكثافة التابعة واهم تقريباتها: (معادلة شرود نغر، تقريب بورن_او بنهايمر، تقريب هارترى_فوك، نظرية هوهانبرغ _ كوهن، معادلة كوهن _شام) تقريب الكثافة المحلية LDA، تقريب التدرج المعمم GGA.

وفي الفصل الثاني: مميزات وخوارزمية Wien2K.

كما قمنا في الفصل الثالث بعرض النتائج التي تحصلنا عليها والغرض منها هو تحديد فعل الضغط الهيدروستاتيكي على استقرار هيدريد الليثيوم LiH عند طاقة التشكل اصغرية تسمح بتخزين الهيدروجين وفعل الضغط الهيدروستاتيكي على كثافة الحالات.

1.1 مقدمة

نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT) هي أحد أهم الطرق المستعملة في الفيزياء والكيمياء النظريين وبواسطتها نستطيع أن نحدد خصائص نظام متعدد الجسيمات، الطاقة الكلية للنظام، الكثافة الإلكترونية للمدارات، المعاملات الفيزيائية والضوئية للمادة.....)، وهي واحد من أكثر الطرق استخداما في العمليات الحسابية الكمومية لحل معادلة شرودنجر بسبب إمكانية تطبيقها على أنظمة متنوعة (متعددة المتغيرات). البرنامج WIEN2K يعتمد على هذه النظرية.

2.1 معادلة شرودنجر للبلورة:

تعتبر معادلة شرودنجر هي منطلق كل الدراسات الكمية للنظام الكوانتي للبلورات [1]، حيث يوصف نظام الجسيمات المتفاعلة من ايونات والكترونات بالمعادلة التالية:

$$H\psi = E\psi \quad (1.1)$$

حيث: H يمثل المملتونيان، E طاقة النظام و ψ دالة الموجة

المملتونيان الكلي للجملة يكون مؤلف من الطاقة الحركية لكل الجسيمات وطاقة التفاعل فيما بينها وفي بعض الحالات طاقة التفاعل مع الوسط الخارجي في غياب الحقل الخارجي يكتب المملتون بالشكل التالي:

$$H = T_e + T_N + V_e + V_{e-N} + V_{N-N} \quad (1.2)$$

حيث أن:

$$T_e = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_i} (\nabla_i^2) \quad (1.3)$$

$$T_N = \sum_i \frac{p_\alpha^2}{2M_\alpha} = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} (\nabla_\alpha^2) \quad (1.4)$$

$$V_{ee} = \frac{1}{4} \sum_{i,j \neq i} \frac{1}{2} \frac{e^2}{(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} \quad (1.5)$$

$$V_{eN} = \frac{-1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i;\alpha} \frac{1}{2} \frac{e^2 Z_\alpha}{(\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha)} \quad (1.6)$$

$$V_{NN} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{\alpha;\beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{(\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta)} \quad (1.7)$$

حيث المعاملات i و j خاصة بالالكترونات والمعاملات α و β خاصة بالانوية (الذرات)

M و m تمثل كتل الانوية والالكترونات على الترتيب

$Z_\alpha e$ تمثل شحنة الانوية

$(\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta)$ المسافة بين نواتين α و β

$(\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha)$ تمثل المسافة بين الإلكترون والنواة α

$|r_i - r_j|$ المسافة بين الإلكترونين i, j .

في حالة السكون معادلة شرودنجر تكون مستقلة عن الزمن:

$$H\psi(r, R) = E\psi(r, R) \quad (1.8)$$

بحيث ψ تمثل دالة الموجة وتتعلق بكل احداثيات الجسيمات سواء الالكترونات أو انويه، E القيم الذاتية الموافقة.

معادلة شرودنجر ل N ذرة تحتوي على $3(Z + 1)N$ متغير، وبهذا تعتبر معادلة شرودنجر مستحيلة الحل ومن

اجل تبسيطها وتسهيل حلها وضعت عدة تقريبات نذكر منها: [2]

3.1 تقريب بورن_أوبنهايمر:

نظرا لحركة الالكترونات السريعة جدا بنسبة لحركة الانوية يفترض هذا التقريب أن النواة ساكنة بنسبة

للالكترونات أي الطاقة الحركية لها معدومة $T_N = 0$ ، وان طاقة التفاعل بين الانوية ثابتة $V_{NN} = \text{Cte}$

[3] ومنه يصبح المهمتون H بالصيغة التالية:

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{eN} \quad (1.9)$$

وتصبح معادلة شرودنجر بالشكل التالي:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m_i} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{r_{ij}} - \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} \right] \psi_e = E_e \psi_e \quad (1.10)$$

حل معادلة شرودنجر نستعين بمجموعة من الطرق لهرتري فوك الأساس فيها أن يكون الإلكترون حر وتستخدم

هذه الطريقة بكثرة في الكيمياء الكمية لدراسة الجزيئات والذرات، بينما في الجسم الصلب فتستخدم عدة طرق

حديثة وأكثر دقة وفعالية مثل نظرية الكثافة التابعية DFT [4].

4.1 تقريب هارترى_فوك

يعتمد تقريب هارترى_فوك، على نموذج الإلكترون المستقل أي أن كل إلكترون يتحرك منفرد في الحقل المتوسط المتولد عن الأنوية وباقي الإلكترونات الأخرى، أي يتغير المشكل لدينا من عدد كبير من الإلكترونات إلى إلكترون وحيد، وبالتالي يكتب الهاملتونيان للجملة بـ:

$$H = \sum_i H_i \quad (1.11)$$

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + u_i(r_i) + v_i \quad (1.12)$$

الطاقة الكامنة للإلكترونات داخل حقل الانوية:

$$u_i(r_i) = - \sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0(r_i - R_k)} \quad (1.13)$$

مع Z_k موضع النواة k

الكمون الفعال لهرترى:

$$v_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_i \frac{e}{4\pi\epsilon_0(r_i - R_k)} \quad (1.14)$$

الكمون الفعال:

$$V_{eff} = V_H(r_i) + V_{ext}(r_i) \quad (1.15)$$

وتعطى معادلة شرودنجر بشكل التالي:

$$\left[\frac{-1}{2} \frac{\hbar}{m} \nabla_i^2 + V_{\text{eff}}(r_i) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (1.16)$$

حيث $\psi_i(r)$ دالة الموجة للإلكترون المستقل

وتعطى دالة الموجة للنظام الإلكتروني كنتيجة من الشكل:

$$\psi(r_1 \cdot r_2 \cdots \cdot) = \psi_1(r_1) \cdot \psi_2(r_2) \cdots \cdots \psi_n(r_n) \quad (1.17)$$

والطاقة تعطى أيضا:

$$E = \sum_i E_i \quad (1.18)$$

ومنه معادلة شرودنجر للإلكترونات تعطى:

$$H\psi_i(r, R) = E\psi_i(r, R) \quad (1.19)$$

بعده قام فوك بتطوير نموذج هارترتي وكان ذلك في عام 1930م وذلك بإدخال مبدأ سبين لنظام الإلكترونات

بحيث توجد $N!$ احتمال لوضع N إلكترون على N موضع $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \cdots \cdots \cdots \vec{r}_N$ [2. 5]

مثلا أول إمكانية هي:

$$\psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\psi_3(r_3) \cdots \cdots \cdots \psi_N(r_N) \quad (1.20)$$

وثاني إمكانية هي:

$$\psi_1(r_1)\psi_2(r_3)\psi_3(r_2) \cdots \cdots \cdots \psi_N(r_N) \quad (1.21)$$

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

دالة الموجة هي مجموع كل الحدود مع الأخذ بعين الاعتبار الإشارتين (+) و (-) لتصبح بشكل محدد يدعى

محدد سلتز.

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_2(r_1) & \dots & \dots & \dots & \psi_n(r_1) \\ \psi_1(r_2) & \psi_2(r_2) & \dots & \dots & \dots & \psi_n(r_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \psi_1(r_n) & \psi_2(r_n) & \dots & \dots & \dots & \psi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (1.22)$$

والمعامل $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ هو ثابت التعامد.

5.1 نظرية الكثافة التابعية

تعطى بهدف إيجاد- لمساعدة المعلوم الوحيد وهو الكثافة الإلكترونية -خصائص الحالة الأساسية للنظام المكون من عدد محدد من الإلكترونات في حالة تفاعل كولومبي مع أنوية نقطية، العديد من الكتب اهتمت بشرح هذه النظرية. هذه النظرية تعتمد على نظريتين وجدتتا عام 1964م من طرف هوهنبارغ- كوهن. [8]

1.5.1 نظرية هوهنبارغ - كوهن

عمل هذان العالمان على اخذ الطاقة الكلية لنظام الإلكترونات [9] المتفاعلة في الكمون الخارجي (كمون الأنوية)

هو دالة وحيدة لكثافة الإلكترونات $\rho(r)$ حيث:

$$E = E_\rho \quad (1.23)$$

حيث قاما ببرهان أن الكثافة التي تعطي الحد الأدنى هي كثافة الحالة الأساسية للجسيمات بالضبط، وكل

خصائص الحالة الأساسية هي دالة لكثافة الإلكترونات كالتالي:

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (1.24)$$

بحيث يعبر عن دالة الطاقة بـ:

$$E(\rho) = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (1.25)$$

$$E(\rho) = F_{H.K}(\rho) + \int V_{ext}(r) \rho(r) dr \quad (1.26)$$

بحيث:

$$F_{H.K}(\rho) = \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle \quad (1.27)$$

أين T, U كمون تفاعل والطاقة الحركية للإلكترونات على الترتيب .

باستخدام تقريب هرتري نجد:

$$F_{H.K}(\rho) = \frac{1}{2} \iint 2 \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + G(\rho) \quad (1.28)$$

حيث $G(\rho)$ تمثل الطاقة الحركية للإلكترونات زائد الفرق بين طاقة التفاعل الحقيقية وطاقة تفاعل هرتري، كما

أثبت هوهنبارغ - كوهن أن كثافة الحالة الأساسية هي كثافة الحد الأدنى $F_{H.K}$.

2.5.1 معادلة كوهن - شام

في 1965 كتب كوهن - شام كثافة الإلكترونات كمجموع كثافة الجسيمات مع استخدام مبدأ التغير

للحصول على طاقة الحالة الأساسية، بحيث تعطى كثافة احتمال تواجد الشحنة بـ: [2 . 11]

$$\rho(r) = \sum \Psi_i^*(r) \Psi_i(r) \quad (1.29)$$

دالية الطاقة الكلية للإلكترونات $E_{H.K}(\rho)$ و $E_e(\rho)$ طاقة هرتري - فوك تعطى بـ :

$$E_e = T + V \quad (1.30)$$

$$E_{H.K} = T_0 + (V_H + V_X) \quad (1.31)$$

حيث T الطاقة الحركية للجسيمات في حالة التفاعل.

V كمون التفاعل إلكترون - إلكترون.

V_H كمون هرتري.

T الطاقة الحركية للإلكترونات الحرة.

V_x كمون تبادل الإلكترونات والذي يعرف بـ:

$$V_x = V - V_H \quad (1.32)$$

V_c كمون ارتباط الإلكترونات والذي يعرف بـ:

$$V_c = T - T_0 \quad (1.33)$$

إذن الدالة $F_{H.K}$ هي:

$$F_{H.K} = T + V + T_0 - T_0 \quad (1.34)$$

$$= T_0 + V_H + (V_x + V_c) \quad (1.35)$$

$V_{xc} = V_x + V_c$ هو كمون تبادل - ارتباط.

أي دالة الطاقة الكلية هي:

$$E(\rho) = T_0(\rho) + V_H + V_{xc} + V_{ext}(\rho) \quad (1.36)$$

معادلة كوهن - شام هي:

$$(T + V_{ei}(r) + V_H(r)(r) + V_{xc}(r))\phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i \quad (1.37)$$

حلل معادلة كوهن - شام

تركز مختلف طرق حساب بنية عصابات الطاقة مبدئياً على DFT وترتب حسب استخدامها للكثافة، الكمون

ومدارات كوهن - شام، [2] الطريقة الموجة المستوية المتزايدة خطياً FP-LAPW تعتمد على مدارات كوهن -

شام، وبالتالي دالة الموجة الأساسية هي:

$$\Psi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (1.38)$$

بحيث أن $C_{i\alpha}$ هي معاملات النشر لدالة الموجة .

عملية لحساب المعاملات $C_{i\alpha}$ يجب حلا المعادلات الأساسية بطريقة الدورات التكرارية الممثلة في الشكل بحيث

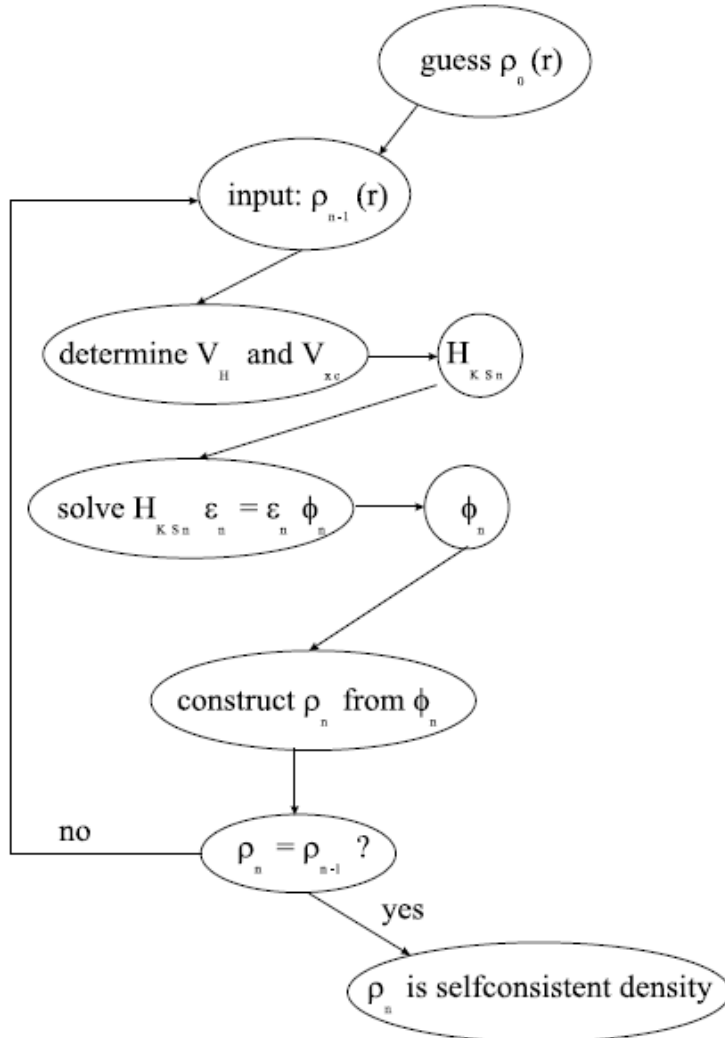
تؤخذ طاقة النظام أصغريه:

حلل معادلة كوهن - شام هي:

$$(H - \epsilon_i 0)C_i = 0 \quad (1.39)$$

H هميلتونيان كوهن - شام.

0 مصفوفة التغطية



شكل 1.1: خوارزمية حل معادلة كوهن - شام [2]

1.4 تقريب الكثافة المحلية LDA:

تقريب الكثافة المحلية هو تقريب موضعي لنظام الإلكترونات للامتجانس باعتباره موضعياً متجانساً بحيث تعطى

طاقة التبادل - الارتباط [6.2]

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr^3 \quad (1.40)$$

وباستخدام مبدأ سبين مدار تكتب طاقة تبادل-إرتباط بـ:

$$E_{xc}^{LDA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)) dr^3 \quad (1.42)$$

مع العلم أن طاقة تبادل - إرتباط تقسم إلى قسمين.

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (1.43)$$

مع ε_c طاقة الارتباط و ε_x طاقة التبادل

ولحساب كثافة الإلكترونات يتم الجمع على كل المدارات المشغولة أي :

$$\rho(r) = \sum \Psi_i^*(r) \Psi_i(r) \quad (1.44)$$

5.1 تقريب التدرج المعمم GGA

أدخل لتحسين دقة النتيجة المتحصل عليها ب LDA حيث يتم كتابة طاقة التبادل و الارتباط كدالة للكثافة

الإلكترونية $\rho(r)$ والتدرج $|\nabla \rho(r)|$ لا يؤخذ كخاصية منتظمة للغاز الإلكتروني [16]

إذن: طاقة تبادل - إرتباط في تقريب التدرج المعمم تأخذ الشكل التالي:

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int f[\rho(r)(\rho(r), \nabla \rho(r))] dr^3 \quad (1.45)$$

$\nabla\rho(r)$ يعبر عن تد رج الكثافة الإلكترونية.

6.1 طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل: FP-LAPW

في طريقة FP-LAPW الدالة الأساسية داخل كرة (M.T) تكون على شكل ترتيبات خطية لدالة

الشعاعية $U_l(r)Y_{lm}(r)$ ، وتمتاز باشتقاق $U_l^{(1)}(r)Y_{lm}(r)$ بالنسبة للطاقة. [2]

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{(G+K)} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \{A_{lm} U_l(r) + B_{lm} U_l^{(1)}(r)\} Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (1.44)$$

الدالة U_l تعرف مثل دالة الطريقة (APW)، والدالة $U_l^{(1)}(r)Y_{lm}(r)$ تخضع لشرط التالي:

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l^{(1)}(r) = r U_l r \quad (1.45)$$

في الحالة اللانسيبية الدوال U_l و $U_l^{(1)}$ المضمنة الاستمرارية على سطح كرة (M.T) أي الاستمرارية مع الموجة

المستوية في الخارج. إذن الدالة APW تصبح دالة أساسية للطريقة LAPW أين المعاملات BLm المكافئة

للدالة لها نفس طبيعة الدالة APWsL تكون الموجة المستوية الوحيدة في المنطقة الإقحامية. داخل الكرة

الدالة APWs تعتمد على الدالة APWsL لما تختلف E_l قليلا عند عصابة الطاقة E. الترتيبات الخطية تنتج

أحسن دالة شعاعية APWs معناه أن الدالة U_l يمكن أن تنتشر على الدالة المشتقة والطاقة E_l بالشكل:

$$U_l(E, (E, r) + (E - E_l)U_l(E, r) + 0((E - E_l)^2)r) = U_l \quad (1.46)$$

حيث: $0((E - E_l)^2)$ تمثل الخطأ الرابعي للطاقة.

شرح كيفية استعمال برنامج المحاكاة WIEN2k:

1.2 مفهوم المحاكاة:

تعرف المحاكاة بأنها نموذج لنظام أو مشكلة موجودة في الواقع، حيث يبرمج 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. [12]

وتعرف المحاكاة على أنها عبارة عن برامج حاسوبية تتصف بالديناميكية والتفاعلية مع مستخدميها ويتم تصميمها لتكون نموذجا مائلا لأصل المعلومات والتجارب التعليمية ليدرسها المتعلم من خلال المشاركة واكتساب الجوانب المعلوماتية. [13]

تستخدم المحاكاة بالحاسب لدراسة المعلومات التي يصعب دراستها والتعرف على خصائصها الواقعية في طبيعتها، فيتم محاكاتها باستخدام برامج الحاسوب لدرستها دون التعرض للأخطار المرتبطة بالعالم الواقعي لها. وبأنها تقليد محكم لظاهرة أو نظام يتيح الفرصة للمتعلم أن يتدرب دون مخاطرة أو تكاليف عالية. [14]

تتفق اغلب التعاريف السابقة بان المحاكاة عملية تقريب محكم لظاهرة أو موقف من الحياة الواقعية يتم تبسيطه ونقله عن طريق الحاسب الآلي وذلك لفهم وتفسير النظام الحقيقي دون التعرض لخطر المشاركة الفعلية.

إضافة إلى توضيح الأشياء الدقيقة التي لا يمكن رؤيتها بالعين المجردة.

2.2 وصف عام لبرنامج المحاكاة WIEN2k :

تم تطوير برنامج المحاكاة WIEN2K في معهد كيمياء المواد بالجامعة التقنية في فيينا وتم نشره من طرف

(B. S Trickey ,k, Schwarz ,Blaha P) في الحواسيب.

في السنوات التي مضت أجريت عدت تحديثات، وقد وضعت الإصدارات من برنامج WIEN الأصلي

ومنها: (WIEN97, WIEN95, WIEN93) حيث سميت حسب سنة نشرها. إلا أن نسخة

Wien2K لعام 2000 شهدت استخداما كبيرا وهذا للتحسين الكبير الذي عرفته ولاسيما من حيث السرعة

وسهولة الاستخدام، ويعمل هذا البرنامج تحت نظام التشغيل UNIX [6].

ويتكون هذا البرنامج من عدة برامج مستقلة لإجراء عمليات حسابية للبنية الإلكترونية في المواد الصلبة وهذا

اعتمادا على نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) فيمكن من خلاله حساب: [15]

- ❖ عصابات الطاقة وكثافة الدوال لسطح فرمي.
- ❖ الكثافة الإلكترونية وكثافة السبين وعوامل البنية للأشعة السينية.
- ❖ الطاقة الإجمالية، القوى النووية، هندسة توازن الذرات في الفضاء (تحسينات البنيوية).
- ❖ تدرج الحقل الكهربائي.
- ❖ استقطاب السبين (في حالة ما إذا كانت البنية تتعلق بالعازل الكهربائي الشفاف).
- ❖ انبعاث و امتصاص الأشعة السينية RX.
- ❖ الخصائص البصرية.

3.2 مميزات برنامج WIEN2k:

يتم العمل فيه من خلال إدخال البنية (إحداثيات الذرات، معاملات الشبكة البلورية، المجموعة الفراغية، نوع الذرات) يمكنه العمل بإرفاق برامج كبرنامج XcreysDen الذي يعطي صورة ثلاثية الأبعاد لبنية المادة والكثافة الإلكترونية يرسم بعض المنحنيات تلقائيا مع إرفاقها بالبيانات اللازمة واستنتاج المعاملات الفيزيائية بفضل قاعدة البيانات التي تتضمن معلومات حول عناصر الجدول الدوري.

يحسب مجموعة من الخصائص للمادة مثل (عصابات الطاقة، كثافة الحالة، مساحات فرمي، الكثافة الإلكترونية، كثافة السبين، معاملات البنية للأشعة X، الطاقة الكلية، الخصائص البلورية، الخصائص الكهربائية، طيف إصدار وامتصاص أشعة X) [15]

4.2 خوارزمية برنامج WIEN2k :

يستخدم برنامج wien2k في الرسم البياني كما هو موضح في الشكل (2-1)

يعرض أشكال تخطيطية، وأول خطوة تعليمية له في الحساب هي استخدام سلسلة من البرامج الصغيرة المساعدة على إدخال البرامج الرئيسية، يبدأ بدليل فرعي يسمح بتحديد ملف الإدخال case.struct كما انه يدير البرامج الفرعية بواسطة init_lapw [6]

NN: هذا البرنامج يستعمل ملف البنية: struct ليعطي المسافة بين أقرب جوار كما يتحقق من أنها لا تتجاوز أنصاف الاقطار الذرية الموافقة.

SGROUP: يستخدم معلومات case.struct (نوع الشبكة، ثابت الخلية، الذرات المركبة) ويحدد فضاء المجموعات وكذلك الفضاءات النقطية ذات المواقع الاتناظرية حيث يستخدم الشحنات النووية لإنتاج الاختلافات اعتمادا على case.struct للذرات الاستثنائية، كما يمكنه إيجاد اصغر خلية الوحدة، ويستطيع أيضا إنتاج ملف البنية الجديد case struct sgroup الملف السابق.

SYMMETR: هو البرنامج الذي يسمح بحساب عمليات التناظر للمجموع الفضائي حيث المعلومات الواردة تكون في الملف (case.strut) الذي يعطي معلومات عن نوع الشبكة، مواضع الذرات. الخ. كما يمكن أن نحدد من خلاله المواقع النووية المختلفة ومصفوفة التناوب المقابلة.

LSTART: يولد هذا البرنامج الكثافة الذرية ويحسب الفرق في طاقة المدارات وبالتالي يحسب بنية عصابات الطاقة.

KGEN: يولد شبكة في نقطة K في منطقة بريلوين الأولى و الغير قابل للاختزال، و تحديد عدد العناصر في جميع أنحاء منطقة بريلوين الأولى.

DSTART: يصدر كثافة الأولية حلقة SCF من خلال تراكم الكثافة الذرية التي تعرف داخله ويقوم بتهيئة الحساب وإنشاء حلقة تكون منسقة ذاتيا ل SCF ثم يبدأ الحساب مع التكرار إلى غاية الوصول لتقريب

المطلوب. يتم استدعاؤها بواسطة run_lapw وهي منسقة في الخطوات التالية: [15]

LAPW0: يولد الكمون انطلاقاً من الكثافة.

LAPW1: يحسب عصابات التكافؤ، القيم الذاتية و المتجهات الذاتية لحلول معادلة شرودنجر.

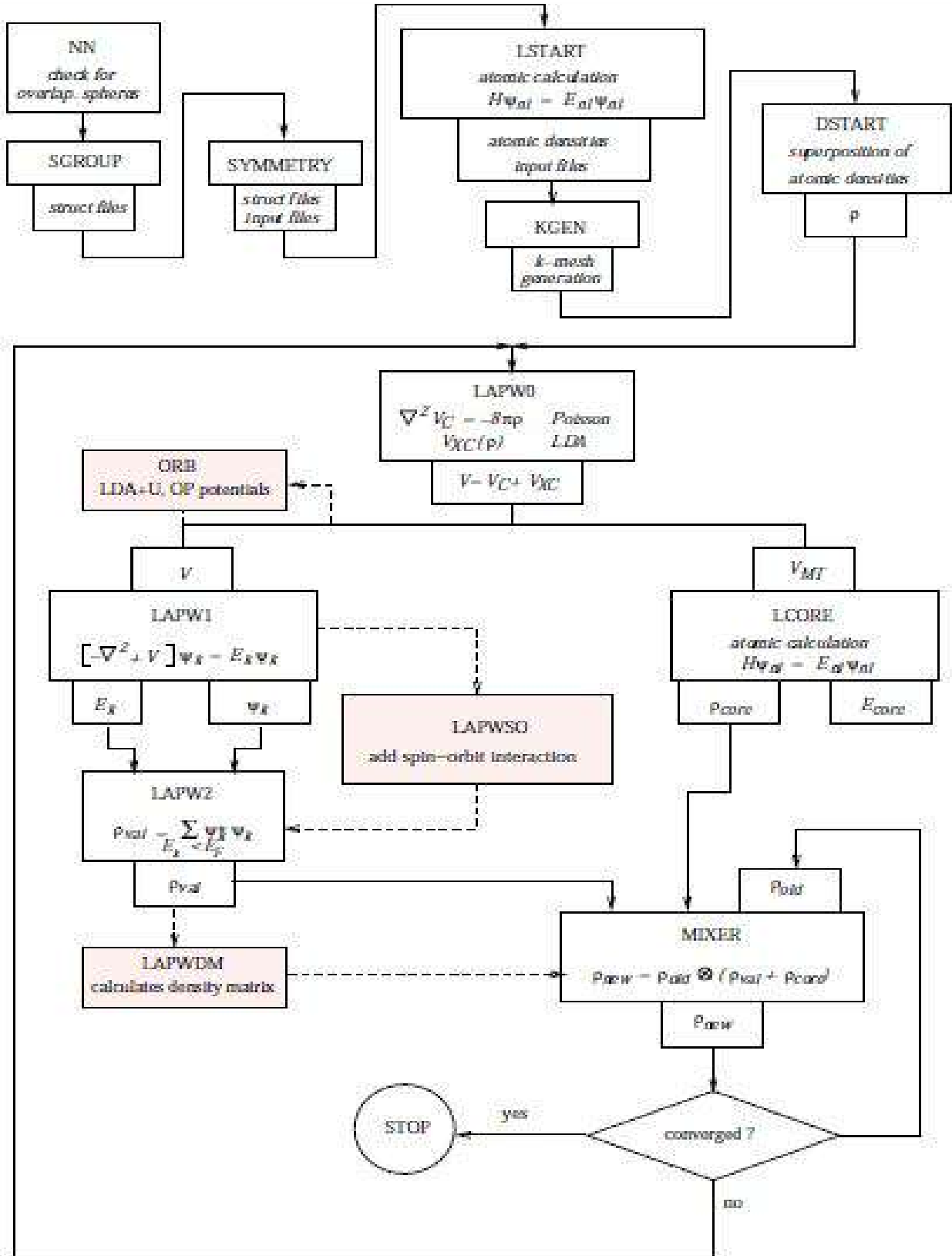
LAPW2: يستخدم ملف case.vector لحساب طاقة فرمي و زيادة كثافة الإلكترونات التكافؤ نتيجة

لكثافة الإلكترونات داخل كل ذرة (الممثلة بواسطة التوافقية الكروية) وضمن المجال البيئي (الممثلة بسلسلة فوري).

LCORE : يحسب الحالات شديدة الارتباط للكمون في الجزء الكروي.

MIXER: برنامج فرعي يستخدم الكثافة الإلكترونية القلبية، الحالات النصف قلبية وحالات التكافؤ تخط

لإنتاج الكثافة كلية جديدة تستخدم في التكرار.



(Blaha P. et al 2014)

الشكل 2-1: خوارزمية عمل برنامج Wien2K

1.3 مقدمة

تناولنا في هذا البحث دراسة فعل الضغط الهيدروستاتيكي على هيدريد الليثيوم LiH، الذي له بنية مكعبية،

فضاء المجموعة لهذه البنية هو LiH_225 .

سندرس مدى تأثير الضغط الهيدروستاتيكي على استقرار هيدريد الليثيوم عند طاقة تشكل اصغرية وفعل الضغط

الهيدروستاتيكي على كثافة الحالات.

2.3 معيار التقارب لهيدريد الليثيوم LiH_225

رفع دقة القياس ندرس $R_{mt} * K_{max}$.

نغير في النقاط k من [500-4000] بخطوة 500 ونثبت $R_{mt} * K_{max}$ عند القيمة 7 نجد قيمة النقاط k

الأفضلية عند 3000، نحتفظ بقيمة ثابتة للنقاط K عند القيمة المختارة 3000 ونغير من جديد في الوسيط

$R_{mt} * K_{max}$ من [5-9] بخطوة 0,5 نجد القيمة الأفضلية لـ $R_{mt} * K_{max}$ عند 7 (جدول 1.3).

جدول 1.3: وسائل معيار التقارب لهيدريد LiH_225

نقاط k	$R_{mt} * K_{max}$
3000	7

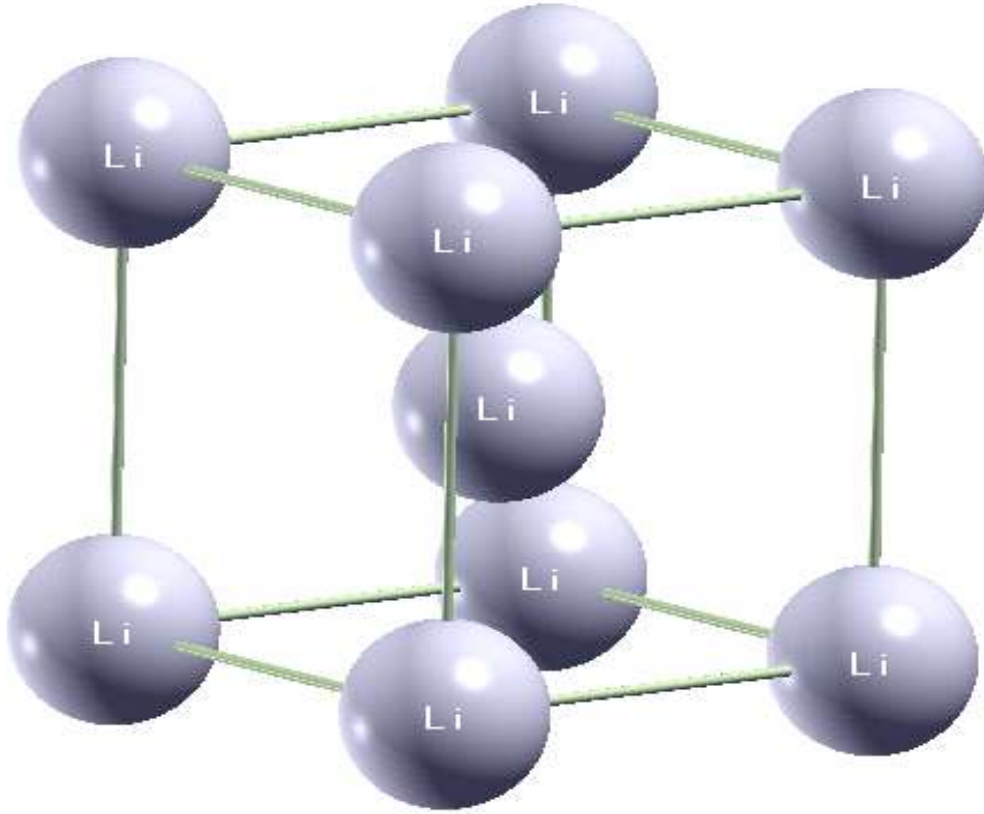
3.3 بنية الليثيوم Li_229 وهيدريد الليثيوم LiH_225

الليثيوم هو عنصر كيميائي رمزه Li يقع الليثيوم في الجدول الدوري ضمن عناصر الدورة الثانية وفي المجموعة

الاولى كأول الفلزات القلوية وله بنية مكعبة ممرزة (شكل 1.3) ويتميز بالخواص المبينة في الجدول 2.3. يتبلور

الليثيوم مع الهيدروجين لتشكيل هيدريد الليثيوم الذي هو عبارة مركب كيميائي له الصيغة LiH، ويكون على

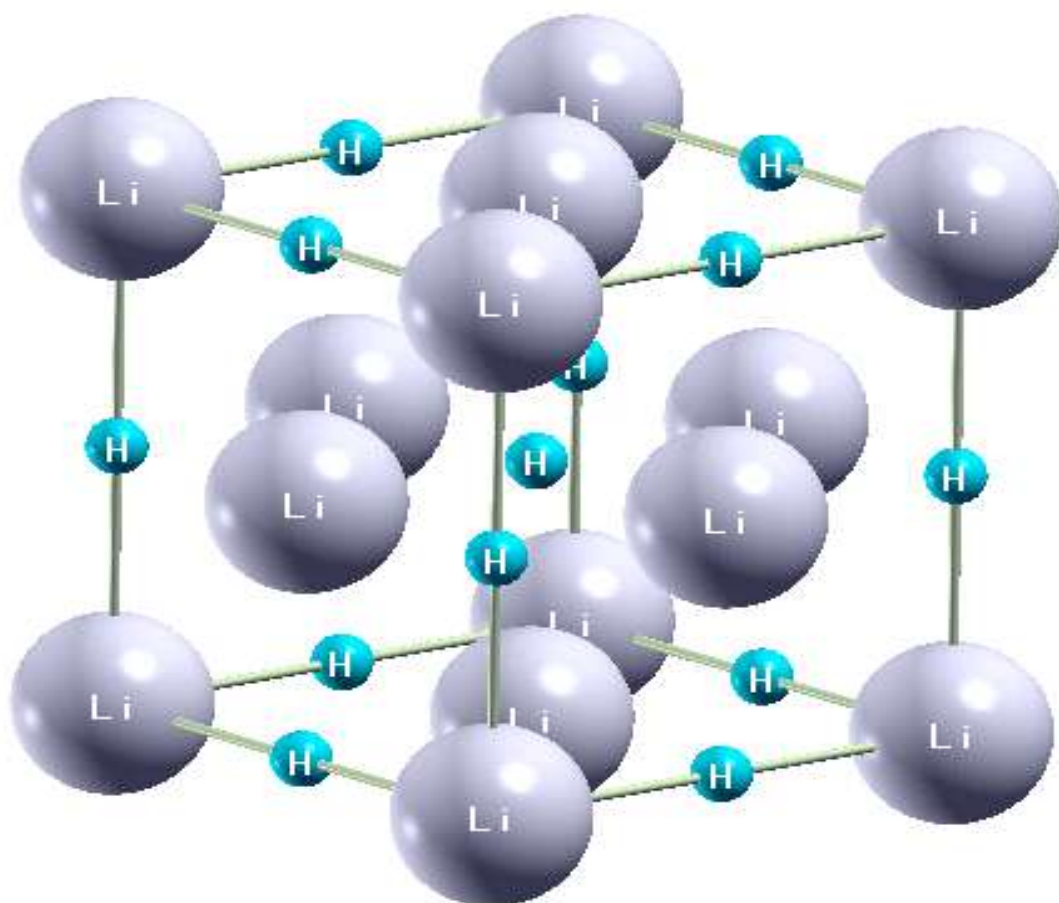
شكل مسحوق بلوري ابيض رمادي. مركب هيدريد الليثيوم مثل هيدريدات الفلزات القلوية ذو بنية أيونية وله بنية بلورية مشابهة لكوريد الصوديوم (شكل 2.3) ويتميز بالخواص المبينة في الجدول 3.3.



شكل 1.3: بنية الليثيوم Li₂₂₉

جدول 2.3: خصائص الليثيوم Li₂₂₉

المميزات الفيزيائية والكيميائية	تعيين الخاصية
3	العدد الذري
$6.941g.mol^{-1}$	الكتلة الذرية
1.0	الكهرسالبية
0.06nm	نصف القطر الايوني
0.145nm	نصف القطر الذري
$1s^2 2s^1$	التوزيع الالكتروني



شكل 2.3: بنية هيدريد الليثيوم LiH₂₂₅

جدول 3.3: خصائص هيدريد الليثيوم Li₂₂₅

المميزات الفيزيائية والكيميائية	تعيين الخاصية
LiH	الصيغة الكيميائية
$225-Fm'3m$	المجموعة الفراغية group espace
$a=4,00\text{\AA}$	ثابت الشبكة
بنية كلوريد الصوديوم (fcc) NaCl	البنية البلورية
$H=(0.5, 0.5, 0.5)$ و $Li=(0,0,0)$	الاحداثيات
$Z(Li)= 3$ و $Z(H)=1$	العدد الذري

4.3 إعداد ملفات البنية تفاصيل الحساب لـ Li_229 و LiH_225

لدراسة المركب هيدريد الليثيوم LiH_225 و Li_229 يجب تحضير الملف الأساسي للبنية وذلك

بإتباع الخطوات التالية:

✓ فتح البرنامج Wien2K

✓ فتح النافذة STRUCT GEN

✓ إدخال المعطيات وفق المعطيات المبينة في الجداول 4.3 و 5.3.

جدول 4.3: مدخلات ملف البنية لـ Li_229

المركب	الشبكة	الزمرة الفضائية	ثابت الشبكة المدخل بـ Å	مواقع فيكوف	إحداثيات Li	Rmt Bohr
Li_229	مكعب	229	3.491	1a	(0, 0, 0)	1.8

جدول 5.3: مدخلات ملف البنية لـ LiH_225

المركب	الشبكة	الزمرة الفضائية	ثابت الشبكة المدخل بـ (Å)	العنصر	مواقع فيكوف	إحداثيات	Rmt (Bohr)
Li_225	مكعب	225	4.00	Li	4a	(0, 0, 0)	1.8
				H	4b	(0.5, 0.5, 0.5)	1.2

5.3 الطاقة الكلية لـ Li_229

تم حساب الطاقة الكلية لليثيوم Li_229 بإجراء حساب حلقة SCF وباعتماد الوسائط الأتية:

❖ ثابت الشبكة $a=3.491\text{\AA}$ [7]

❖ وسيط معيار التقارب نقاط k يساوي الى 3000

❖ وسيط معيار التقارب $R_{mt} * K_{max}$ يساوي الى 9

وجدت قيمة الطاقة الكلية لليثيوم Li_229 تساوي الى $E = -15.04392325 \text{ Ry}$

6.3 الطاقة الكلية لـ LiH_225 بدلالة الحجم

نختار 10 حجوم مختلفة عن بعضها البعض باتجاه الانضغاطية وباتجاه التمدد قصد مسح مواضع حالة الاتزان (الحساب يتم في درجة الصفر كلفن مطلقة). نقوم برسم منحنى الطاقة بدلالة الحجم وفق إسقاط معادلة مرناقا

شكل 3.3. [17]. [18]

من خلال الجدول (6.3) نستخرج النتائج ونضعها في الشكل (3.3) نلاحظ من منحنى الطاقة الكلية لـ LiH_225 بدلالة الحجم النتائج الآتية:

❖ توافق حالة التوازن الحجم $V_{eq} = 108.2022(\text{Bohr})^3$ التي توافقها طاقة

الكليّة $E_{eq} = -16.271662 \text{ Ry}$

❖ نقوم بتقسيم المنحنى إلى مجالين في حالة الحجم اصغر من الحجم في حالة توازن والحجم اكبر من الحجم في حالة التوازن:

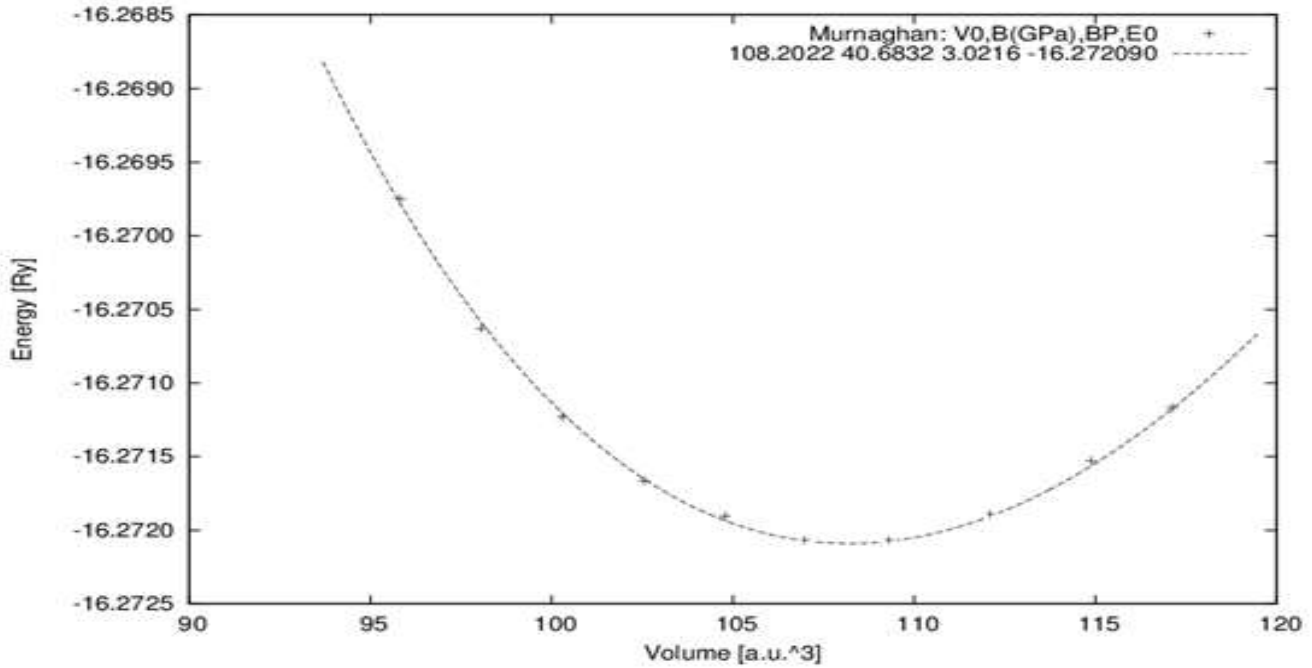
❖ في هذا المجال [95.8227-107.0300] نلاحظ الحجم اقل من الحجم في حالة التوازن أي زيادة الحجم مع نقص في الطاقة أي حدوث حالة انضغاطية.

❖ في هذا المجال [109.2715-117.1166] نلاحظ الحجم اكبر من الحجم في حالة التوازن أي

زيادة الحجم مع زيادة في الطاقة أي حدوث حالة تمدد.

جدول 6.3: الطاقة الكلية لـ LiH_225 بدلالة الحجم

النقطة	الطاقة الكلية بـ Ry	الحجم بـ $(\text{Bohr})^3$
1	-16.271230	100.3056
2	-16.270629	98.0641
3	-16.269749	95.8227
4	-16.272004	109.2715
5	-16.272020	107.0300
6	-16.271906	104.7886
7 حالة الإتزان	-16.272090	108.2022
8	-16.271662	102.5471
9	-16.271801	112.0733
10	-16.271528	114.8752
11	-16.271167	117.1166



شكل 3.3: الطاقة الكلية لـ LiH_225 بدلالة الحجم

7.3 الطاقة الكلية لـ LiH_225 بدلالة الضغط الهيدروستاتيكي

الجدول 7.3 والشكل 4.3 يوضح تغير الطاقة الكلية لـ LiH_225 بدلالة الضغط الهيدروستاتيكي. نلاحظ

من المنحنى الطاقة الكلية لـ LiH_225 بدلالة الضغط الهيدروستاتيكي النتائج الآتية:

❖ توافق حالة التوازن $P_{eq} = -1,355 \text{ GPa}$ التي توافقها الطاقة الكلية

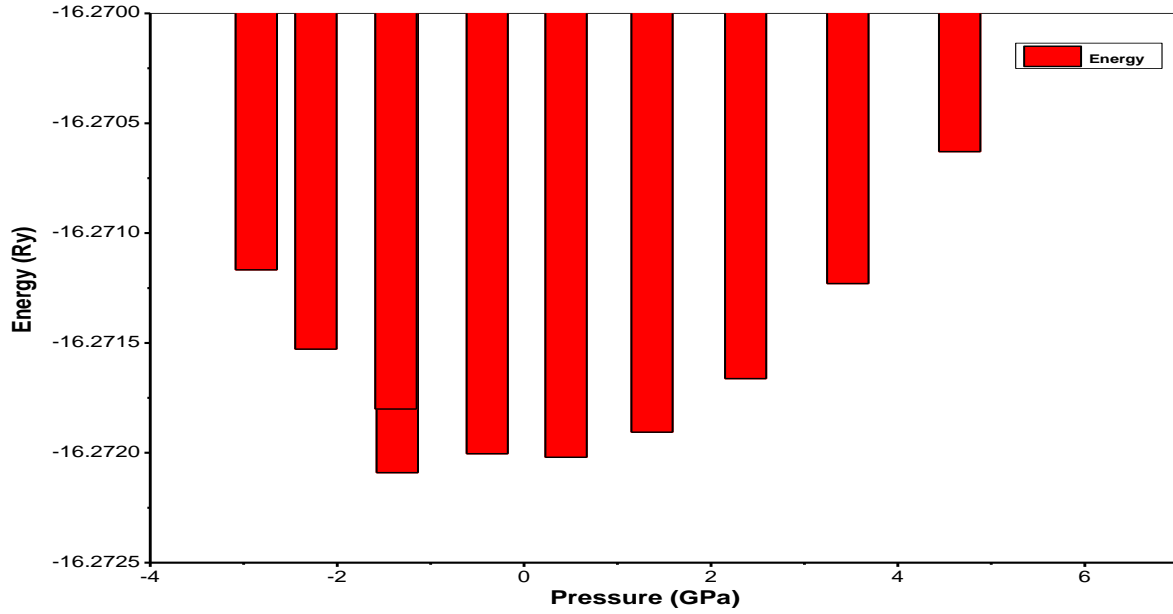
$$E = -16,272090 \text{ Ry}$$

❖ الضغوط السالبة الأقل من الضغط في حالة التوازن نلاحظ الطاقة تتناقص تدريجيا بزيادة الضغط

❖ الضغوط الموجبة الأكبر من الضغط في حالة التوازن نلاحظ الطاقة تتزايد تدريجيا بزيادة الضغط

جدول 7.3: الطاقة الكلية لـ LiH_225 بدلالة الضغط الهيدروستاتيكي

النقطة	الطاقة الكلية بـ Ry	الضغط بـ GPa
1	-16.271230	3.464
2	-16.270629	4.661
3	-16.269749	5.972
4	-16.272004	-0.394
5	-16.272020	0.450
6	-16.271906	1.369
7 حالة الإتزان	-16.272090	-1.356
8	-16.271662	2.371
9	-16.271801	-1.371
10	-16.271528	-2.227
11	-16.271167	-2.865



شكل 4.3: تغير الطاقة الكلية لـ LiH_225 بدلالة الضغط الهيدروستاتيكي

8.3 حجم الخلية الأساسية LiH_225 بدلالة الضغط الهيدروستاتيكي

الجدول 8.3 والشكل 5.3 يوضح تغير حجم الخلية الأساسية لـ LiH_225 بدلالة الضغط

الهيدروستاتيكي. نلاحظ من المنحنى حجم الخلية بدلالة الضغط الهيدروستاتيكي النتائج الآتية:

❖ توافق حالة الاتزان حجم الخلية $V_{eq} = 108,2022 \text{ (Bohr)}^3$ التي يوافقها ضغط

$$P_{eq} = -1,36 \text{ GPa} \quad \diamond$$

❖ الضغط اقل من حالة التوازن تعطينا ضغوط سالبة (اتجاهها داخل الخلية) نلاحظ الحجم يتناقص بزيادة

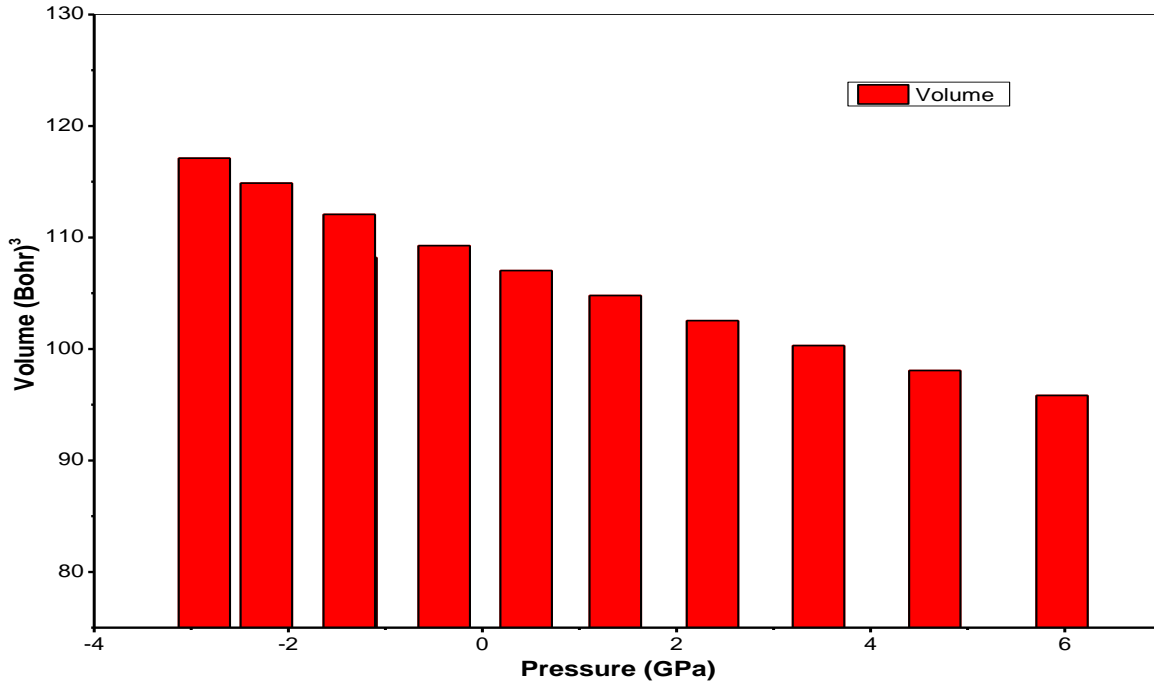
الضغط أي حدوث حالة انضغاطية في اتجاه حالة الاتزان.

❖ الضغط اكبر من حالة التوازن تعطينا ضغوط موجبة (اتجاهها خارج الخلية) نلاحظ تزايد تدريجي للحجم

بنقصان الضغط أي حدوث حالة تمدد في اتجاه حالة الاتزان.

جدول 8.3: حجم الخلية الأساسية لـ LiH₂ بدلالة الضغط الهيدروستاتيكي

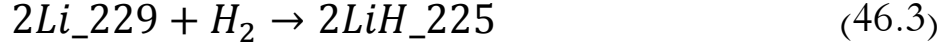
النقطة	حجم الخلية الأساسية بـ $(\text{Bohr})^3$	الضغط بـ GPa
1	100.3056	3.464
2	98.0641	4.661
3	95.8227	5.972
4	109.2715	-0.394
5	107.0300	0.450
6	104.7886	1.369
7 حالة الإتزان	108.2022	-1.356
8	102.5471	2.371
9	112.0733	-1.371
10	114.8752	-2.227
11	117.1166	-2.865



شكل 5.3: تغير حجم الخلية الأساسية لـ LiH₂ بدلالة الضغط الهيدروستاتيكي

9.3 حساب طاقة التشكل لكل ضغط هيدروستاتيكي

هيدريد الليثيوم LiH يتشكل وفق المعادلة الآتية :



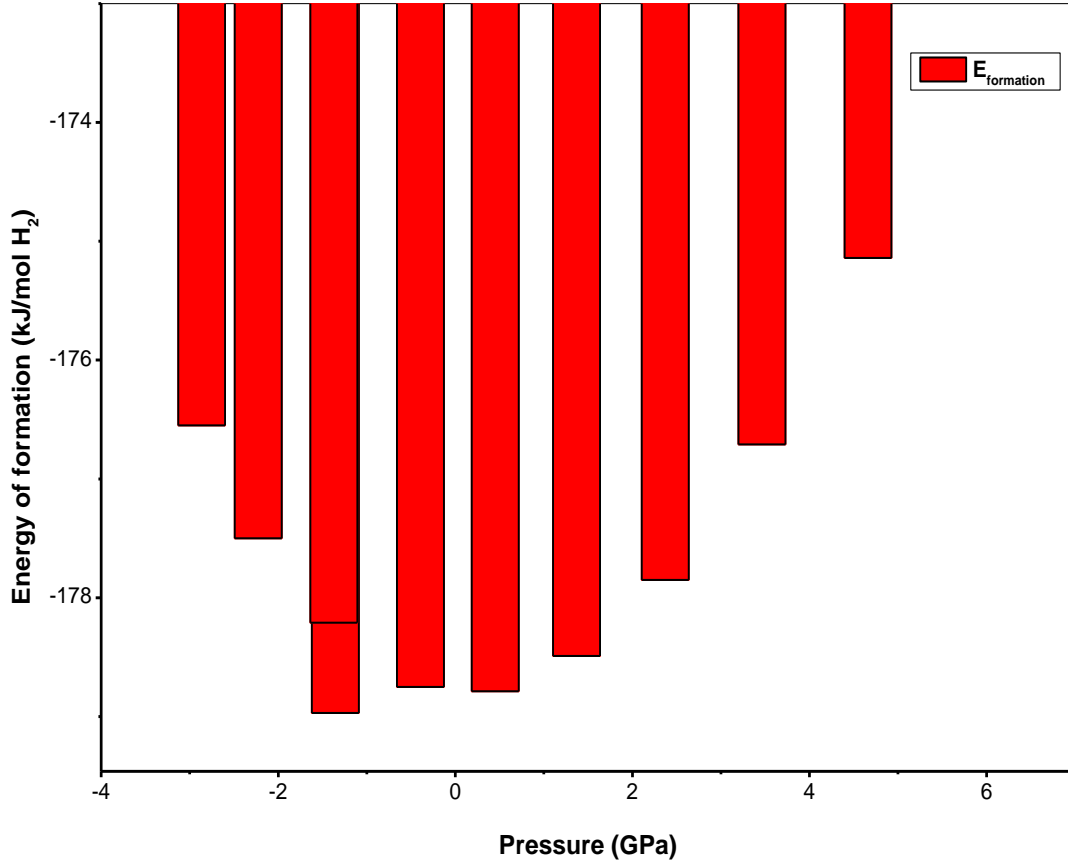
لحساب طاقة التشكل لهيدريد الليثيوم LiH لكل ضغط نستعمل المعادلة الآتية:

$$\Delta E_f(LiH_{225}) = 2E_{LiH_{225}} - 2E_{Li_{229}} - E_{H_2} \quad (47.3)$$

تدون النتائج الخاصة بحساب طاقة التشكل في الجدول 9.3 والشكل 6.3.

جدول 9.3: طاقة التشكل لـ LiH₂₂₅ بدلالة الضغط الهيدروستاتيكي

النقطة	طاقة التشكل بـ kJ/mole H ₂	الضغط بـ GPa
1	-176.71	3.464
2	-175.14	4.661
3	-172.83	5.972
4	-178.75	-0.394
5	-178.79	0.450
6	-178.49	1.369
7 حالة الإتزان	-178.97	-1.356
8	-177.85	2.371
9	-178.21	-1.371
10	-177.50	-2.227
11	-176.55	-2.865



شكل 6.3: تغير طاقة التشكل لـ LiH_225 بدلالة الضغط الهيدروستاتيكي

10.3 فعل الضغط الهيدروستاتيكي على إستقرار LiH_225

بالنسبة للاستقرار هيدريد الليثيوم LiH_225 له علاقة مباشرة بطاقة التشكل أي انه:

كلما ازدادت طاقة التشكل (القيمة المطلقة) يزداد استقرار هيدريد الليثيوم LiH_225

وكلما نقصت طاقة التشكل (القيمة المطلقة) ينقص استقرار هيدريد الليثيوم LiH_225

من خلال هذه العلاقة بين طاقة التشكل واستقرار الهيدريد الليثيوم نستنتج مايلي:

❖ النقطة 7 (التي تمثل حالة التوازن) ذات الضغط $P_{eq} = -1.356 \text{ GPa}$ توافق أكثر استقرار مقارنة مع

الضغوط الأخرى.

❖ النقطة 11 الموافقة للضغط $P_{eq} = 2.856 \text{ GPa}$ التي يكون فيها المركب هيدريد الليثيوم اقل استقرار

مقارنة مع الضغوط الأخرى.

5.3 فعل الضغط على تخزين الهيدروجين في LiH_225

كلما كان هيدريد الليثيوم LiH_225 اقل استقرار يسمح لنا بنزع ذرات الهيدروجين تحت ضغط ودرجة حرارة معينة اعتيادية (شروط نظامية). وكلما كان أكثر استقرار هذا ما يجعل هيدريد الليثيوم أكثر تماسكا مما يصعب علينا نزع ذرات الهيدروجين (يجب درجة حرارة عالية أو ضغط هيدروستاتيكي يكون الضغط اتجاهه خارج الخلية الأساسية).

نفس الشيء بالنسبة لتخزين الهيدروجين.

من خلال هذه العلاقة بين الاستقرار هيدريد الليثيوم وتخزين الهيدروجين في هيدريد الليثيوم نستنتج مايلي:

❖ يصعب علينا تخزين الهيدروجين في الحالة الموافقة للنقطة 7 (التي تمثل حالة التوازن) أين الضغط

$$P_{eq} = -1.356 \text{ GPa}$$

❖ تأثير الضغط الهيدروستاتيكي الكبير (الضغط متجه نحو الخارج) الموافق للنقطة رقم (11) تسمح لنا بتخزين

الهيدروجين.

الخاتمة:

في يومنا هذا تعتبر المحكاة جد مهمة لدراسة مختلف المواد الصلبة من خلال برامج افتراضية مختلفة الاستعمال. وجدنا من خلال دراستنا لمركب هيدريد الليثيوم بأنه له عدة تطبيقات أو استخدامات مختلفة في الفيزياء الصلبة لان له خصائص جد مهمة، والهدف من هذا هو كيفية تأثير الضغط الهيدروستاتيكي على هيدريد الليثيوم.

في هذا العمل قمنا بدراسة فعل الضغط الهيدروستاتيكي على مركب هيدريد الليثيوم، معتمدين على طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا، المدججة في برنامج Wien2K في الإطار العام لنظرية الكثافة التابعية DFT وذلك في كل من التقريب التدرج المعمم GGA، وتقريب الكثافة المحلية LDA.

كما تم أيضا دراسة ومناقشة تأثير الضغط الهيدروستاتيكي على هيدريد الليثيوم LiH_225 النتائج المبدئية لعملنا هذا مبنية كمايلي:

➤ في حالة الطاقة الكلية لLiH_225 بدلالة الحجم نلاحظ بالنسبة للاستقرار هيدريد الليثيوم له علاقة بطاقة الكلية والحجم أي عند زيادة الحجم مع نقص في الطاقة نلاحظ حدوث حالة انضغاطية وعند زيادة الحجم مع زيادة في الطاقة حدوث حالة تمدد.

➤ في حالة الطاقة الكلية لLiH_225 بدلالة الضغط الهيدروستاتيكي نلاحظ بالنسبة للاستقرار هيدريد الليثيوم له علاقة بالضغط الهيدروستاتيكي نلاحظ في الحالة الأساسية استقرار هيدريد الليثيوم. أما في حالة اقل استقرار عند الضغوط سالبة نلاحظ الطاقة تتناقص بزيادة الضغط أما في حالة ضغوط موجبة نلاحظ الطاقة تتزايد بزيادة الضغط.

➤ في حالة حجم الخلية الأساسية لLiH_225 بدلالة الضغط الهيدروستاتيكي نلاحظ بالنسبة للاستقرار هيدريد الليثيوم له علاقة بالضغط الهيدروستاتيكي أي انه:

كلما زاد الضغط في الاتجاه السالب الحجم يتناقص أي حدوث حالة انضغاطية في اتجاه حالة الاتزان وفي حالة

ضغوط موجبة نلاحظ تزايد تدريجي للحجم بنقصان الضغط أي حدوث حالة تمدد في اتجاه حالة الاتزان.

➤ فعل الضغط الهيدروستاتيكي على استقرار LiH_225: بالنسبة للاستقرار هيدريد الليثيوم LiH_225

له علاقة مباشرة بطاقة التشكل أي انه:

✓ كلما ازدادت طاقة التشكل (القيمة المطلقة) يزداد استقرار هيدريد الليثيوم

✓ وكلما نقصت طاقة التشكل (القيمة المطلقة) ينقص استقرار هيدريد الليثيوم

➤ فعل الضغط على تخزين الهيدروجين في LiH_225

✓ كلما كان هيدريد الليثيوم اقل استقرار يسمح لنا بتخزين الهيدروجين

✓ وكلما كان هيدريد الليثيوم أكثر استقرار يصعب علينا تخزين الهيدروجين

- [1] [tp://fr.wikipedia.org/wiki/Stockage_d27hydrogC3A8ne](http://fr.wikipedia.org/wiki/Stockage_d27hydrogC3A8ne) 27 avril2
- [2] بري السعدي. أطروحة شهادة الدكتوراه في العلوم. جامعة سطيف (2003)
- [3] J.P.Perdew,J.A. Chevary, S.H.Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J.Singh, and C. Fiolhais, phys. Rev. B 46, 6671 (1992).
- [4] A. MEZIANI, Thèse de Doctorat, Université BadjiMokhtar_Annaba (2012).
- [5] N. W. Ashcroft, and N.d . Mermin.Solid state phys. Ed. Holt, Rene hartand Winston Philadelphia, (1976).
- [6] JohnP. Perdew, Kieron Burk, and MattiasErnzerhof. Generalized gradientapproximation made simple. Phys. Rev.Lett, 77(18) :3868,oct 1996. Doi :10 . 1103/Phys-RevLett.45.566.
- [7] C. Kittel, Phsique de l'état solide, 8^{ème} édition, Dunod Paris,(2007).
- [8] N. V. « Investigatin théorique du mécanisme de physisorption :application d'une méthode de partition fondée sur la fonctinnelle de la densité » 'Université deGenève ;(2000).
- [9] Blaha.P, Schwarz.K, Luitz J, Madsen GKH, Kvasnicka D.wien2K. Vienna, Austria: Technical University of Vienna; (2001).
- [10] J.C.slater, Phys. Rev.51, 846(1937).
- [11] C.W.Andzelm, and H.Partidge, J.Chem. Phys.103, 17885(1995).
- [12] زيتون، أساليب تدريس العلوم. عمان(2001) .
- [13] إسماعيل(1997) الموسوعة العربية للمصطلحات التربوية وتكنولوجيا تعليم الرياض.
- [14] الصوفي(1997) معجم التقنيات التربوية، عمان. الأردن.
- [15] User's guide, wien2K 12.1(release15.1 0.2014) Peter BLAHA, KarLheinz SCHWARZ, Georg MADSEN, Dieter KVASNICKA, Joachim LUITZ
- [16] Perdew JP, Burke K, Ernzerhof M.GGA Made simple. Phys Rev Lett (1996);77:3865-8.
- [17] Murnaghan FD. The compressibility of media under extreme pressures.Proc Natl Acad sci USA (1944);30: 244 - 7.
- [18] Murnaghan FD. Finite deformations of an Elastic solid. Am J math (1937);59(235-60).

الملخص:

من خلال هذه الدراسة، قمنا بدراسة فعل الضغط الهيدروستاتيكي على هيدريد الليثيوم وكيفية تخزين الهيدروجين في هذا المركب وذلك باستعمال برنامج Wien2K واستعمال نظرية الكثافة التابعة DFT في التقريب التدرج المعمم GGA، وبهذه الطريقة قمنا بتحديد كلا من (تأثير الضغط الهيدروستاتيكي على طاقة التشكل، استقرار هيدريد الليثيوم، تخزين الهيدروجين في هيدريد الليثيوم).

الكلمات المفتاحية: Wien2K، نظرية الكثافة التابعة DFT، تخزين الهيدروجين، الليثيوم.

Résumé:

Grâce à cette étude, nous avons étudié la réaction de stress hydrostatiques sur l'hydru de lithium et la façon de stocker l'hydrogène dans ce composé, et étant donné l'importance de cette étude et que l'utilisation du programme wien2k et l'utilisation de la théorie DFT dans l'arrondissement gradient généralisé et de cette façon, nous avons identifié les deux (l'influence de la pression hydrostatique sur la conformation de l'énergie, stabilité de l'hydru de lithium, permettre le stockage de l'hydrogène dans le l'hydru de lithium).

Mots clés: Le stockage de l'hydrogène, le lithium, la théorie de la densité de subsidiarité DFT, Wien2K

Summary:

Through this study, we studied the stress reaction Hydrostatic on lithium hydride and how to store hydrogen in this compound, and given the importance of this study and that the use of Wien2K program and the use of DFT theory in rounding gradient generalized GGA and in this way we have identified both (the influence of the hydrostatic pressure on the conformation energy supply, stability of the lithium hydride, allow storage of hydrogen in the lithium hydride).

key words: Hydrogen storage, lithium, the theory of the density of subsidiarity DFT, Wien2K.