



جامعة قاصدي مرباح ورقلة
كلية الرياضيات وعلوم المادة
قسم الفيزياء



مذكرة

ماستر أكاديمي

ميدان: علوم المادة

فرع: فيزياء

التخصص: فيزياء المواد

من إعداد الطالبة: بن عثمان شيماء

بعنوان:

دراسة تأثير الإستبدال الذري في هيدريد الليثيوم

$1 \times 1 \times 2 \text{LiH}_{225}$ بواسطة المعادن القلوية Na، K و Rb

نوقشت يوم الثلاثاء 2018/05/05

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

رئيسا	جامعة قاصدي مرباح	أستاذ محاضر أ	أ. بن مبروك لزهري
مناقشا	جامعة قاصدي مرباح	أستاذ تعليم عالي	أ. بوكراع عمر
مؤطرا	جامعة قاصدي مرباح	أستاذ محاضر أ	أ. محمدي لزهري
مساعد مؤطر	جامعة قاصدي مرباح	أستاذ مساعد أ	أ. شعيب هجيرة

السنة الجامعية. 2018/2017

الإهداء

الحمد لله حمدا كثيرا طيبا مباركا فيه سبحانه لأثني ثناء عليك أنت كما اثنيت على نفسك خلقت فأبدعت و أعطيتنا فأغدقت، فلا حصر لنعمك ولا حدود لفضلك، و صلى الله وسلم على اشرف الخلق وأكملهم خاتم المرسلين و معلم المعلمين نبينا و رسولنا محمد بن عبد الله الصادق الأمين، خير من علم و أفضل من نصح.

ارسل بقلبي ثم بقلمي خيوطا براقا لامعة اسمى آيات الاحترام و المحبة و الشكر الى كل من أثار بعلمه عقل غيره و أهدى بالجواب الصحيح حيرة سائله فأظهر بسماحته تواضع العلماء و برحابته سماحة العارفين اهذي هذا العمل المتواضع:

إلى من لم تدخر نفسا في تربيته، الينبوع الذي لا يمل العطاء إلى من حاكت سعادتني بخيوط منسوجة من قلبها إلى والدتي العزيزة، قررة عيني و مهجة قلبي أُمي الحنون.

إلى من تشققت يدها في سبيل رعايتي، سندي في الحياة من سعى و شقى لأنعم بالراح و الهناء الذي لم يبخل بشيء من أجل دفعي في طريق النجاح، الذي علمني أن ارتقى سلم الحياة بحكمة و صبر إلى والدي العزيز أبي الصبور.

إلى من حبهم يجري في عروقي و يهيج بذكراهم فؤادي أخويا العزيزان محمد العربي و محمد صلاح الدين.

إلى من لم تنسيا أبدا تذكيرنا بطلب العلم جدتي رحمها الله و حفظ الأخرى لي تاجا إن شاء الله.

إلى الذين نكتب لهم بقلم المحبة و عداد الوفاء إلى زمرة انتمائي أهلي و عائلتي أقاربي الأعزاء.

إلى من سرنا سويا و نحن نشق الطريق معا نحو النجاح والإبداع من تكافلنا يدا بيد و نحن نقطف زهرة تعليمنا إلى صديقاتي

و زميلاتي و كل دفعة ماستر 2018 خاصتنا طالبة السنة الثانية ماستر فيزياء المواد دفعة 2018

إلى من علموني حروفا من ذهب و عبارات من اسمي و اجلى عبارات في العلم إلى من صاغوا لي من علمهم حروفا من

فكرهم منارة تنير لنا مسيرة العلم والنجاح إلى أساتذتي الكرام.

إلى كل من رافقني في مسيرتي الدراسية و خاصة الجامعية منها و كل من سقط من قلبي سهوا.

إلى الذين يحملون مشاعل العلم، ويستنبرون بنور الايمان، ويسيروني في طريق العطاء من أجل نقيب مزدهر مثمر، إلى أبناء

العروبة والناطقين بالضاد في كل مكان من هذه المعمورة.

إلى هؤلاء جميعا أهدي عملي المتواضع راجيتا من المولى عز وجل أن يجد القبول والنجاح.

التشكرات

ربي أوزعني أن أشكر نعمتك التي أنعمت علي وعلى والدي و أن أعمل صالحا ترضاه الحمد لله و الشكر أن

وقفنا لإتمام هذا العمل المتواضع وبعد

أول من يشكر و يحمد آناء الليل و أطراف النهار هو العلي القهار الأول و الآخر و الظاهر والباطن، الذي

أعرقنا بنعمه التي لا تحصى، وأغدق علينا إذ أرسل فينا عبده ورسوله محمد ابن عبد الله عليه أزكى الصلاة وأظهر

التسليم، أرسله بقرءانه المبين، فعلمنا ما لم نعلم، وحثنا على طلب العلم أينما وجد.

لله الحمد كله و الشكر كله أن وقفنا و ألهمنا الصبر على المشاق التي واجهناها لإنجاز هذا العمل المتواضع.

و الشكر موصول إلى كل أستاذ و معلم أفادنا بعلمه، من أولى المراحل الدراسية حتى هذه اللحظة كما ترفع

كلمة الشكر بفائق الإحترام و التقدير و أوفي عبارات الامتنان إلى الأستاذ المشرف "محمدي زهر" الذي

ساعدنا على انجاز بحثنا هذا. و الأستاذة "شعيب هجيرة" والشكر موصول إلى السادة أعضاء اللجنة الأستاذ

"بن مبروك زهر" لرئاسته على هذا العمل المتواضع. و الاستاذ "بوكراع عمر" لمناقشته هذا العمل

المتواضع.

كما نشكر كل من مد لنا يد العون من قريب أو بعيد .

كما نشكر كل أساتذة قسم الفيزياء. وخاصة أساتذة فرع فيزياء المواد.

وكل الشكر لمن كانت له يد العون في انجاز هذا العمل ولو بكلمة طيبة أو سؤال أو نصح فشكرا جزيلاً.

وفي الأخير لا يسعنا إلا ان ندعو الله عز وجل أن يرزقنا السداد، و الرشاد، والعفاف و الغنى، وأن يجعلنا هداة

مهتدين.

الملخص

في هذا العمل قمنا بدراسة تأثير الاستبدال الذري في هيدريد الليثيوم Li7XH8 بواسطة المعادن القلوية Na، K و Rb على الخواص البنيوية والإلكترونية وذلك بالاعتماد على نظرية الكثافة التابعية DFT وطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل *FP-LAPW*. تأثير الإستبدال الذري من Na الى Rb أدى الى زيادة تدريجية في ثوابت الشبكة. حساب طاقة التشكل أعطت تناقص تدريجيا في استقرار الهيدريد Li7XH8 من الاستبدال Na إلى Rb. الكسر الكتلي للهيدروجين Gravimétrie يتناقص عند الإنتقال من الاستبدال Na إلى الإستبدال Rb. دراسة بنية عصابات الطاقة وكثافة الحالات أعطت نفس النتائج. الإستبدال Rb هو الإستبدال الذي يساعد على تخزين وطرح الهيدروجين بسهولة مقارنة بالإستبدالات الأخرى المدروسة.

الكلمات المفتاحية: تخزين الهيدروجين، الليثيوم، DFT، WINE2k، *FP-LAPW*.

Résumé

Dans ce travail, la substitution atomique dans l'hydruure de lithium Li7XH8 par les métaux alcalins Na, K et Rb à été étudié structuralement et électroniquement en utilisant la théorie de fonctionnelle de la densité DFT et la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées de potentiel complet *FP-LAPW*. L'influence de la substitution de Na à Rb conduit à augmenter progressivement les paramètres de maille. L'énergie de formation montre une diminution progressive de la stabilité de l'hydruure Li7XH8 de la substitution Na à celle de Cr. Le déplacement de la substitution Na à celle de Rb diminue la densité gravimétrique. La structure des bandes et la densité d'états DOS donnent les mêmes résultats. La substitution de Rb est la meilleure substitution qui favorise le stockage et la restitution de l'hydrogène facilement par rapport aux autres substitutions en question.

Mots-clés: Stockage de l'hydrogène ; lithium ; DFT ; WINE2k ; *FP-LAPW*.

Abstract

In the present work, the atomic substitution in lithium hydride Li7XH8 by alkali metals Na, K et Rb was investigated structurally and electronically based on the DFT theory and the full potential linear augmented plan wave *FP-LAPW*. The effect of atomic substitution from Na substitution to Rb substitution leads to decrease gradually in structure parameters. The formation energy shows that there is a gradual decreasing in the stability of the hydride Li7XH8 from the Na substitution to the Rb substitution. The gravimetric hydrogen density in the Li7XH8 decreases from the Na substitution to the Rb substitution. The band structure and DOS analyses give the same results. The best substitution is the Rb substitution which favorite easily the hydrogen storage and the hydrogen restitution compared to other substitutions in question.

Keywords: Storage of Hydrogen; Lithium; DFT; WINE2k; *FP-LAPW*.

الفهرس

I	الإهداء
II	التشكرات
III	الملخص
IV	الفهرس
VIII	قائمة الأشكال
IX	قائمة الجداول
X	المقدمة العامة
1	الفصل الاول: عموميات على تخزين الهيدروجين في المواد الصلبة
2	1.1 مقدمة
2	2.1 تعريف الهيدروجين
2	1.2.1 الخواص الفيزيائية للهيدروجين
2	3.1 معدن الليثيوم
2	1.3.1 تعريف الليثيوم
2	2.3.1 اكتشافه
3	3.3.1 الخواص الفيزيائية والكيميائية لمعدن الليثيوم
3	4.3.1 اهم استخدامات الليثيوم
4	4.1 عنصر الصوديوم
4	1.4.1 اكتشافه
5	2.4.1 الخواص الفيزيائية للصوديوم
5	3.4.1 اهم استعمالاته

5	5.1 عنصر البوتاسيوم.....
6	1.5.1 اكتشافه
6	2.5.1 الخواص الفيزيائية للبوتاسيوم.....
6	3.5.1 أهم استعمالاته
6	6.1 عنصر الروبيديوم
7	1.6.1 اكتشافه
7	2.6.1 أهم الخواص الفيزيائية للروبيديوم
7	3.6.1 استعمالاته
7	7.1 تقنيات تخزين الهيدروجين
8	1.7.1 تخزين الهيدروجين في المواد الصلبة.....
8	2.7.1 طريقة الامتزاز
8	3.7.1 طريقة الامتصاص العكوس.....
8	4.7.1 تعريف الهدريدات.....
8	8.1 هيدريدات المعادن
9	1.8.1 خصائص هيدريدات المعادن.....
10	الفصل الثاني: النظرية التابعة للكثافة و برنامج WIEN2k
11	1.2 مقدمة
11	2.2 معادلة شرودنجر
12	3.2 تقريب بورن_أبون هيمر
13	4.2 تقريب هرترى_فوك
13	5.2 نظرية الكثافة التابعة
14	1.5.2 نظرية هوهان برغ و كوهين.....

16	2.5.2 معادلة كوهن_شام.....
17	3.5.2 حلول معادلة كوهن شام
19	4.5.2 تقريبات نظرية الكثافة الوظيفية.....
19	1.4.5.2 طاقة التبادل والإرتباط: Energie d'échange et correlation
20	2.4.5.2 تقريب كثافة الموضع LDA.....
20	3.4.5.2 تقريب التدرج المعمم GGA
21	6.2 طريقة الأمواج المستوية المتزايدة.....
21	7.2 طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل <i>FP-LAPW</i>
23	8.2 برنامج WIEN2k.....
23	1.7.2 مميزات برنامج WIEN2k
23	2.7.2 خوارزمية برنامج WIEN2k وبرامج الإعدادات الأولية
23	3.7.2 أنظمة حسابات حلقة SCF
27	الفصل الثالث: النتائج و المناقشات
28	1.3 مقدمة
28	2.3 انشاء مساحة للعمل
28	3.3 إنشاء ملف البنية <i>LiH.struct</i> و <i>Li7XH8.struct</i>
32	4.3 اختبارات التقارب.....
33	5.3 برامج الإعدادات الأولية
33	6.3 برامج الحلقة SCF.....
34	7.3 الخواص البنيوية Optimisation du volume
38	8.3 طاقة التشكل للهيدريدات <i>Li7XH8</i>
40	9.3 حساب الكسر الكتلي الهيدروجيني Gravimetrie

41	10.3 الخصائص الالكترونية
42	1.10.3 مستوى فرمي
42	2.10.3 عصابات الطاقة
42	3.10.3 حساب كثافة الحالات DOS
48	الخاتمة
49	قائمة المراجع

قائمة الأشكال

الرقم	العنوان	الصفحة
1.1	رسم تخطيطي لكيفية تشكل هيدريدات المعادن.	9
1.2	مخطط يوضح الحلقة التكرارية للحساب	19
2.2	كمون كرة (M.T) كمون الالكترونات القلبية	21
3.2	مخطط يوضح حلول معادلات كوهان شام	26
1.3	هيدريد الليثيوم LiH-225	30
2.3	هيدريد الليثيوم Li8H8	30
3.3	هيدريد الليثيوم Li7NaH8	31
4.3	هيدريد الليثيوم Li7KH8	31
5.3	هيدريد الليثيوم Li7RbH8	32
6.3	نافذة البرامج و مجموعة برامج تهيئة أنظمة الاستعداد الأولية (initialize calculation)	33
7.3	حلقة حساب SCF	34
8.3	منحنى يوضح تغير الطاقة بدلالة الحجم للمركب هيدريد الليثيوم LiH-225	35
9.3	منحنى يوضح تغير الطاقة بدلالة الحجم للمركب هيدريد الليثيوم Li8H8	35
10.3	منحنى يوضح تغير الطاقة بدلالة الحجم للمركب هيدريد الليثيوم Li7NaH8	36
11.3	منحنى يوضح تغير الطاقة بدلالة الحجم للمركب هيدريد الليثيوم Li7KH8	36
12.3	منحنى يوضح تغير الطاقة بدلالة الحجم للمركب هيدريد الليثيوم Li7RbH8	37
13.3	منحنى يوضح تغير طاقة التشكل بالنسبة للهيدريدات وفق الاستبدال (Na-Rb)	39
14.3	منحنى يوضح تغير الكسر الكتلي الهيدروجيني بالنسبة للهيدريدات وفق الاستبدال (Na-Rb)	41
15.3	بنية عصابة الطاقة للهيدريد Li8H8	43
16.3	بنية عصابة الطاقة للهيدريد Li7NaH8	44
17.3	بنية عصابة الطاقة للهيدريد Li7KH8	44
18.3	بنية عصابة الطاقة للهيدريد Li7RbH8	45
19.3	منحنيات تغير كثافة الحالة للمركبات الاربعة	47

قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	الرقم
3	الخصائص الفيزيائية للهيدروجين	1.1
4	أهم الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لمعدن الليثيوم	2.1
5	أهم الخصائص الفيزيائية والكيميائية للصوديوم Na	3.1
6	أهم الخصائص الفيزيائية والكيميائية للصوديوم K	4.1
7	أهم الخوص الفيزيائية و الكيميائية للروبيديوم Rb	5.1
28	مدخلات ملف البنية <i>StructGen</i> TM الميزة لهيدريد Li8H8 الليثيوم LiH-225	1.3
29	مدخلات ملف البنية <i>StructGen</i> TM الميزة لهيدريد الليثيوم Li7XH8	2.3
38	نتائج الدراسة البنيوية لكل من الهيدريدات Li7H-225 و Li7XH8	3.3
39	الطاقات للمعادن Li، Na، K، و Rb.	4.3
39	طاقة التشكل للهيدريدات Li7XH8 بإستعمال المعادلة 4.3	5.3
40	الكتلة المولية لمختلف العناصر القلوية	6.3
40	النتائج المتحصل عليها للكسر الكتلي الهيدروجيني.	7.3
42	ثوابت الشبكة في حالة الإتزان	8.3
42	طاقة فرمي للهيدريدات المدروسة	9.3

المقدمة العامة

تلعب فيزياء المواد دورا مهما في تطبيقات التكنولوجيا الحالية بحيث تطورت في العديد من المجالات، ونظرا لأهمية المعادن في الصناعة والتكنولوجيا، خاصة بعد اكتشاف الطاقة البديلة (الطاقة الهيدروجينية). فنتيجة الاضمحلال التدريجي لمصادر الطاقة كالوقود الأحفوري ظهرت اقتراحات بالاتجاه نحو مصادر طاقة بديلة تعتمد على الهيدروجين، فظهرت دراسات حول التوجه نحو اقتصاد الهيدروجين من أجل استخدام الهيدروجين كحامل مستقبلي للطاقة مع العلم أن تكاليف هذا التوجه مرتفعة جدا. تجدر الإشارة إلى أن الهيدروجين نفسه لا يعد عمليا مصدرا للطاقة، إذ أنه عبارة عن شعاع طاقة أي أنه حامل للطاقة مثل الكهرباء وليس مصدرا رئيسيا لها مثل الفحم.

بما أن الهيدروجين غير متوفر بشكل حر في الطبيعة لا بد من إنتاج الهيدروجين من التحليل الكهربائي للماء أو أحد الطرق المعروفة الأخرى. إن جميع البلدان الصناعية في العالم تسعى اليوم لتمويل مشاريع تطوير قطاع الهيدروجين، حيث يظهر هذا الأخير يوما بعد يوم كحامل مستقبلي للطاقة وقادر على الحلول محل الطاقات الاحفورية على المدى المتوسط والطويل. هذه الوضعية الجديدة نتجت عن تفاعل مجموعة من العوامل منها:

- ❖ الاستنزاف المتزايد لمصادر الطاقة الاحفورية
- ❖ تزايد الطلب العالمي على الطاقة خصوصا في الدول السائرة في طريق النمو.
- ❖ إمكانية تحويل جميع مصادر الطاقة الأولية (أحفورية، نووية، متجددة) إلى هيدروجين ما يعطي هذا الأخير خاصية حامل شامل للطاقة.
- ❖ غياب التلوث المرتبط بالتكنولوجيات الجديدة لاستعمال الهيدروجين والضرورة الملحة لحماية البيئة وخاصة تخفيض انبعاث غازات الاحتباس الحراري.
- ❖ ضرورة البحث عن تكنولوجيات مستدامة وتطوير مصادر الطاقة المتجددة.
- ❖ خلق مناصب عمل و الفرص الجديدة المرتبطة بالتطور في القطاع الصناعي للهيدروجين.
- ❖ الآثار الاقتصادية والمالية الناتجة عن هذا القطاع الجديد الذي هو في مرحلة التطور.
- ❖ الفوائد المتاحة من التطور الملحوظ المسجل في السنوات الأخيرة في تكنولوجيات استعمال الهيدروجين خصوصا في مجال خلايا الوقود.

يعد تخزين الهيدروجين مشكل من المشاكل التي تواجه العلماء لان صعوبة تخزينه على شكل غاز يعوقه مشكلة الحجم، وان تم تخزينه على شكل سائل تواجهه الأخطار والتكلفة العالية لذلك فالطريقة الامثل تكون على شكل سبيكة معدنية. طريقة تخزينه تكون عن طريق الربط الكيميائي أو الفيزيائي بتقنية الإمتزاز أو الامتصاص وتعتبر هذه الطريقة إلى حد الآن الطريقة الأمثل، لذلك تجرى حاليا عدة بحوث لإيجاد معدن يمكنه تخزين الهيدروجين بشكل جيد. و من بين المواد ذات الأهمية التكنولوجية و التقنية الكبيره مركب الليثيوم الذي تم اكتشافه في 1817، وباعتباره أخف المعادن القلوية يمكن اعتماده كأساس لتخزين الهيدروجين، لذلك تسعى البحوث العلمية وراء تطوير مركبات

خفيفة الوزن وتحتوي على الأقل 6% من وزنها على الهيدروجين، وأهم هذه المركبات هي هيدريدات المعادن، لذلك فإنه لدراسة خصائصها أهمية كبيرة، لمعرفة الاستخدام الصحيح لها تجري الأبحاث الحالية على إيجاد معدن يمكنه تخزين الهيدروجين وتحريره بطريقة عكوسة وسهلة، وباعتبار الليثيوم أخف العناصر الفلزية استخدم لتخزين الهيدروجين بشكل هيدريدات متنوعة.

اهتمت ميكانيك الكم بدراسة خصائص بعض المواد باستخدام معادلة شرودنجر وحلها لعدد محدد من الذرات و الجزيئات، أما في الأنظمة المعقدة تستخدم العديد من التقريبات للحصول على معلومات جد دقيقة ومن بينها النظرية التابعية للكثافة DFT وتقريباتها التي تعمل تحت برنامج المحاكاة WIEN2k الهدف منها هو إيجاد الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للأنظمة من خلال معرفة البنية الإلكترونية. وهذا ما اعتمدنا عليه في بحثنا هذا الذي نساهم من خلاله في معرفة مختلف المميزات و المحاسن و التطورات حول هذا المجال.

في هذا العمل سوف نقوم بدراسة تأثير الاستبدال الذري على نوع من هذه الهيدريدات، هيدريد الليثيوم Li7XH8 (1x1x2LiH-225) و ذلك باستعمال المعادن القلوية (Na، K و Rb). تأثير هذا الإستبدال سوف يقتصر على الخواص البنوية والإلكترونية.

تحتوي هذه المذكرة بالإضافة على مقدمة عامة وخاتمة على ثلاثة فصول:

✓ في الفصل الأول قمنا بسرد لمحة عامة عن فلز الليثيوم، الصوديوم، البوتاسيوم، الرودينيوم وغاز الهيدروجين، تطرقنا فيها إلى (اكتشافها، أهم الخصائص الفيزيائية و الكيميائية وأهم الاستخدامات بالنسبة لها) وتقنيات تخزين الهيدروجين الإمتزاز والامتصاص كما تطرقنا أيضا إلى هيدريدات المعادن وأهم خصائصها.

✓ في الفصل الثاني يتضمن النظرية التابعية للكثافة وأهم تقريباتها(معادلة شرودنجر، تقريب هرتري فوك، تقريب بورن-ابن هيمر، نظرية هوهان بورغ وكوهين، معادلة كوهن شوم، تقريب الكثافة(LDA) وتقريب التدرج

المعجم (GGA) طاقة التبادل والارتباط، حلول معادلة كوهن شوم، ولمحة عامة عن برنامج WIEN2k

✓ خصص الفصل الثالث لشرح طريقة الحساب ومناقشة النتائج المتحصل عليها والمتمثلة بالخصائص البنوية، الخصائص الإلكترونية، حساب طاقة التشكل و الكسر الكتلي الهيدروجيني.

الفصل الاول: عموميات على تخزين الهيدروجين في المواد الصلبة

1.1 مقدمة

الهيدروجين أخف العناصر الكيميائية وأكثرها تواجدا في الطبيعة، يتواجد في شكل غاز لا لون له ولا رائحة. يتميز هذا العنصر بخصائص كيميائية وفيزيائية تحوله بأن يكون الوقود الشامل. لكون جزيئته صغيرة جدا فهو يمتاز بقدرة عالية على النفاذ من خلال الأغشية و المواد ذات المسام، وهذا يعيق عملية تخزينه ونقله لاستخدامه كوقود، كما أن له كثافة حجمية صغيرة جدا تحتم استعمال خزانات كبيرة الحجم.

يمكننا أن نحرر كمية من الحرارة تقدر بـ 283 كيلوجول لكل مول جزيئي من الهيدروجين، من خلال تفاعل الهيدروجين مع الأكسجين كما أن احتراقه نقي يحرر بخار الماء ودرجة حرارة لهبه تصل إلى 2318K [1]. لهذا تجرى الأبحاث على إيجاد طريقة عملية لتخزينه في المركبات الصلبة في شكل هيدريدات المعادن، وباعتبار معدن الليثيوم أخف العناصر المعدنية يمكن اعتماده كأساس لتخزين الهيدروجين، سنتناول في هذا الفصل عنصر الليثيوم وأهم خصائصه و تخزين الهيدروجين في المركبات الصلبة.

2.1 تعريف الهيدروجين

الهيدروجين Hydrogen هو أبسط عنصر كيميائي معروف، رمزه الكيماوي H إذ تتألف نواة ذرته من بروتون وحيد ويصنف ضمن المعادن القلوية، لا يضم الهيدروجين إلكترونات أخرى إلى مداره مكونا مركبا شارديا إلا في حالة واحدة فقط وذلك عندما يتحد مع معدن قلوي أو قلوي ترابي، لتكوين هيدريدات [2].

1.2.1 الخواص الفيزيائية للهيدروجين

الهيدروجين هو عنصر من العناصر الخفيفة جدا، إذ انه أخف 14 مرة من الهواء كما ان درجة انصهاره و غليانه منخفضة جدا.

الجدول 1.1 يبين الخصائص الفيزيائية للهيدروجين [2].

3.1 معدن الليثيوم

1.3.1 تعريف الليثيوم

الليثيوم (Lithium) هو عنصر كيميائي معدني يرمز له بالأحرف Li وعدده الذري 3، يقع الليثيوم في المجموعة الأولى مع المعادن القلوية في الجدول الدوري للعناصر، الليثيوم النقي هو معدن لين، لونه أبيض لامع، وهو أخف العناصر الصلبة وكثافته هي نصف كثافة الماء تقريبا [5]. كغيره من المعادن القلوية، يتفاعل الليثيوم بسهولة مع الماء، ولا يوجد في الطبيعة بشكل حر بسبب نشاطه التفاعلي، ولكنه أقل نشاطا من عنصر الصوديوم الشبيه به. عند تعريض الليثيوم إلى لهب مباشرة يعطي لونا أحمر مائل لزرقة قوية، ولكن عند الاحتراق يصبح لون اللهب أبيض، لليثيوم إلكترون واحد نشط في التفاعلات [6].

2.3.1 اكتشافه

اكتشف الليثيوم على يد العالم يوهان أرفو يدوسون في عام 1817 أثناء تحليله للمركب $LiAlSi_4O_{10}$ المستخرجة من صخور وجدت قرب ستوكهولم في السويد، في عام 1818 لاحظ كريستيان كملين أن أملاح الليثيوم تعطي وهجا أحمر عند تعرضها للهب المباشر، ولكن كلا العالمين فشل في الحصول على الليثيوم بشكل نقي. لم يتم فصل العنصر بشكل نقي حتى قام براندي والسير همفري ديفي بفصل العنصر عن طريق التحليل الكهربائي لأكسيد الليثيوم أما

الإنتاج التجاري للليثيوم فتم في عام 1923 على يد شركة التعدين الألمانية Metallgesellschaft GA عن طريق التحليل الكهربائي لمحلول كالوريد الليثيوم وكوريد البوتاسيوم، وأطلق عليه اسم الليثيوم لأنه اكتشف في الصخور (باليونانية ليثيوس تعني الحجر أو الصخر) على عكس الفلزات القلوية الأخرى التي اكتشفت في الأنسجة النباتية [6].

جدول 1.1: أهم الخصائص الفيزيائية للهيدروجين

الخاصية	القيمة
اللون	عديم اللون
الخاصية المغناطيسية	بارا مغناطيسي
البنية البلورية	سداسية hexagonal
الكتلة الذرية	1.008
طاقة التآين	13.6 eV
الألفة الإلكترونية	72kJ/mol
الصيغة الجزيئية	H ₂
نقطة الانصهار	259K
الكتلة الحجمية في الشروط النظامية	0.09Kg/m ³
طاقة الرابطة H-H	436 kJ
طول الرابطة H-H	74 pm
البنية الإلكترونية	1s ¹

3.3.1 الخواص الفيزيائية والكيميائية لمعدن الليثيوم

الجدول 2.1 يوضح أهم الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لمعدن الليثيوم.

4.3.1 أهم استخدامات الليثيوم

بسبب السعة الحرارية العالية لليثيوم (الأعلى بين المواد الصلبة) فالليثيوم يستخدم في تطبيقات النقل الحراري، كما انه يستخدم في الأقطاب السالبة للبطاريات بسبب جهده الكهروكيميائي العالي، ومن استخداماته الأخرى [2].

- ✓ كلوريد الليثيوم وبرومييد الليثيوم، مركبان ماصان للماء، يستخدمان كمواد محافظة على الجفاف وماصة لرطوبة الهواء.
- ✓ يستخدم الليثيوم في صناعة زجاج وخزف عالي المقاومة للحرارة والأحماض، كما أن فلوريد الليثيوم يتمتع بشفافية عالية تسمح بصنع مرآد ضوئية شديدة الشفافية من بلوراته الأحادية.

- ✓ يستخدم الليثيوم في البطاريات، فاحتياطي بطاريات الليثيوم تزيد من 6 إلى 7 مرات عن نظيراتها من الزنك، كما أنها تتحمل درجات حرارة عالية، فهي لا تتفرغ حتى لو ارتفعت درجة الحرارة إلى 40 مئوية أو انخفضت إلى 20 مئوية. للنظير Li-6 قدرة عالية نسبياً على التقاط النيوترونات البطيئة، الأمر الذي جعله يستخدم كمنظم للتفاعلات النووية وفي الحواجز الواقية من الإشعاع.
- ✓ نظراً لتفاعله السهل مع الهيدروجين وخفة وزنه يستخدم لتخزين الهيدروجين، حيث أن الكيلوجرام الواحد من هيدريد الليثيوم يحتوي على 2800 لتر من الهيدروجين، كما يتميز بسرعته في تحرير الهيدروجين بمجرد تلامسه مع الماء.

جدول 2.1: أهم الخصائص الفيزيائية لليثيوم

الخاصية	القيمة
الصيغة الجزيئية	Li
العدد الذري	3
الكتلة الذرية	$6.941 \text{ g. mol}^{-1}$
الكهروسالبية	1.0
الحجمية الكتلة	0.53 g. cm^{-3} à $20 \text{ }^\circ\text{C}$
الانصهار درجة	$180.5 \text{ }^\circ\text{C}$
الغليان درجة	$1342 \text{ }^\circ\text{C}$
نصف القطر الذري	0.145 nm
نصف القطر الأيوني	0.06 nm
الإلكتروني التوزيع	$1s^2 2s^1$
طاقة التأين الأولى	$520,1 \text{ kJmol}^{-1}$
البنية البلورية	مكعب ممرکز الجسم

4.1 عنصر الصوديوم

هو عنصر كيميائي يرمز له بـ Na عدده الذري 11 وهو فلز لين شمعي لامع، ينتمي إلى مجموعة المعادن القلوية في الجدول الدوري، يقع في الدور الثالث من العمود الأول IA بنيه الالكترونية $1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$ له بنية مكعبة ممرکزة الجسم وهو معدن نشط كيميائياً. [12]

1.4.1. اكتشافه

ان الصوديوم معروف منذ زمن كجزء من مركبات كيميائية، ولكن لم يتم الحصول عليه بشكل منفصل حتى عام 1807 على يد السفير همفري ديفي، عن طريق التحليل الكهربائي لمصهور كلوريد الصوديوم في وجود بعض مواد الصهارة، في العصور الوسطى في أوروبا كان يستخدم مركب للصودا بالاسم اللاتيني sudanum الشائع و الرمز Na، يأتي من

اللاتينية الجديدة لمركب شائع للصوديوم هو الناتريوم natrium والمشتق من اللفظة اليونانية nitron وهو نوع من الملح الطبيعي.

2.4.1 الخواص الفيزيائية للصوديوم

الجدول 3.1 يوضح أهم الخصائص الفيزيائية والكيميائية للصوديوم Na.

جدول 3.1: أهم الخصائص البنيوية للصوديوم

الخاصية	القيمة
الصيغة الجزيئية	Na
العدد الذري	11
الكتلة الذرية	$22.98976928 \text{ g. mol}^{-1}$
الكهروسالبية	0.93 (مقياس باولينغ)
الكتلة الحجمية	$0.9668 \text{ g. cm}^{-3}$ à $20 \text{ }^\circ\text{C}$
درجة الانصهار	370.89 K
درجة الغليان	1156 K
نصف القطر الذري	0.186 nm
التوزيع الإلكتروني	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
البنية البلورية	مكعب ممرکز الجسم

3.4.1 أهم استعمالاته

يستعمل الصوديوم في عدة مجالات منها:

- ✓ إنتاج المطاط الصناعي
- ✓ السائل في تبريد المفاعلات النووية.
- ✓ استخلاص التيتانيوم من خاماته.
- ✓ في عملية التعدين تنقية المعادن المصهورة.

5.1 عنصر البوتاسيوم

هو عنصر كيميائي يرمز له بـ K عدده الذري 19 وهو فلز لين أبيض لامع، ينتمي إلى مجموعة المعادن القلوية في الجدول الدوري، يقع في الدور الرابع من العمود الأول IA بنيه الالكترونية $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$ له بنية مكعبة ممرکزة الجسم [4].

تعود تسميته اللاتينية (الكاليوم) إلى أصلها العربي الأندلسي (القلية) وتعني رماد النباتات، وترجمت إلى اللاتينية باللاحقة المعتادة لتصير كاليوم. Kalium. أما (بوتاسيوم) فدخلت اللغات الأوروبية من الهولندية (potaschen) والتي تعني البوتاس.

1.5.1 اكتشافه

اكتشف البوتاسيوم من طرف همفري دافي Sir Humphrey Davy في إنجلترا سنة 1807. تم اكتشاف البوتاسيوم و الصوديوم بنفس الطريقة حيث بدأ العالم همفري ديفي بالمادة المعروفة باسم البوتاس، و هي رماد يحصل عليه من حرق بعض النباتات، تم وضع الرماد المختلف في وعاء و صهره ثم مرر تيار كهربائي خلال المصهور فظهرت كريات لامعة عند القطبين فأطلق عليه اسم بوتاسيوم [4].

2.5.1 الخواص الفيزيائية للبوتاسيوم

الجدول 4.1 يوضح أهم الخصائص الفيزيائية والكيميائية للصوديوم K.

جدول 4.1: أهم الخصائص البنوية للبوتاسيوم

الخاصية	القيمة
الصيغة الجزيئية	K
العدد الذري	19
الكتلة الذرية	$39.0983 \text{ g. mol}^{-1}$
الكهروسالبية	0.82 (مقياس باولينغ)
الكتلة الحجمية	$8620 \text{ g. cm}^{-3} \text{ à } 20^\circ \text{C}$
درجة الانصهار	336.53K
درجة الغليان	1032K
نصف القطر الذري	nm 0.227
التوزيع الإلكتروني	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1$
البنية البلورية	مكعب ممرکز الجسم

3.5.1 أهم استعمالاته

يستعمل البوتاسيوم في العديد من المجالات من بينها:

- ✓ التسميد
- ✓ التغذية
- ✓ الصناعة

6.1 عنصر الروبيديوم

هو عنصر كيميائي يرمز له بـ Rb عدده الذري 37 وهو فلز نشط و هش ذو لون أبيض فضي يشتعل مباشرة لدى تماسه مع الهواء ينتمي الى مجموعة المعادن القلوية في الجدول الدوري يقع في الدور الخامس من العمود الاول IA بنيه الالكترونية $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 4p^6 3d^{10} 5s^1$ له بنية مكعبة ممرکزة الجسم [11]. تعود تسميته اللاتينية (rubidus) ومعناها أحمر.

1.6.1 اكتشافه

اكتشف الروبيديوم طيفيا عام 1861 من قبل الكيميائي الألماني روبرت ويليامز و الفيزيائي الألماني جوستاف روبرت كيرتشفوف ، الذي قام باطلاق هذا الاسم عليه نتيجة وجود خيوط حمراء في طيفه. و فلز الروبيديوم ذو لون فضي مبيض و هو لين جدا، يعتبر من انشط العناصر القلوية بعد السيزيوم، يتغير لونه مباشرة عند تعرضه للهواء و يشتعل تلقائيا مكونا أكسيد الروبيديوم، يتفاعل بعنف مع الماء. الناحية الكيميائية تتشابه صفاته مع كل من الصوديوم و البوتاسيوم [8].

2.6.1 أهم الخواص الفيزيائية للروبيديوم

الجدول 5.1 يوضح أهم الخواص الفيزيائية و الكيميائية للروبيديوم Rb

جدول 5.1: أهم الخواص البنوية للروبيديوم

الخاصية	القيمة
الصيغة الجزيئية	Rb
العدد الذري	37
الكتلة الذرية	$85.4678 \text{ g. mol}^{-1}$
الكهروسالبية	0.82 (مقياس باولينغ)
الكتلة الحجمية	$1.532 \text{ g. cm}^{-3} \text{ à } 20 \text{ }^\circ \text{C}$
درجة الانصهار	312.46 K
درجة الغليان	961 K
نصف القطر الذري	0.248 nm
التوزيع الإلكتروني	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 4p^6 3d^{10} 5s^1$
البنية البلورية	مكعب مركز الجسم

3.6.1 استعمالاته

يستخدم الروبيديوم في عدة مجالات من بينها:

- ✓ الأنايب الإلكترونية.
- ✓ يمكن استخدام معدل التحلل الإشعاعي للروبيديوم-87 لتحديد العمر الجيولوجي للعينات الأثرية.
- ✓ صنع الخلايا الضوئية
- ✓ مصابيح النيون

7.1 تقنيات تخزين الهيدروجين

يخزين الهيدروجين على شكل مادة حاملة للطاقة خفيفة الوزن، من أجل التطبيقات المختلفة مثل السيارات الهيدروجينية التي تعد الهدف الرئيسي للاقتصاد الهيدروجيني، فيتم حفظه بعدة طرق منها طريقة الضغط المرتفع، التبريد الشديد أو

بواسطة المواد الصلبة التي لها القدرة على تحرير الهيدروجين بتوفر عوامل محددة مثلا هيدريد الليثيوم يطلق غاز الهيدروجين عند تلامسه مع الماء أو بفعل الحرارة.

1.7.1 تخزين الهيدروجين في المواد الصلبة

يتم تخزين الهيدروجين في الحالة الغازية و الحالة السائلة في خزانات كبيرة الحجم لكنها تخزن كمية قليلة وتطرح مشكل الخطر والتكلفة. توجه العلماء لابتكار طريقة جديدة لتخزينه في المواد الصلبة ويتم ذلك بطرق مختلفة منها الإمتزاز و الامتصاص [10].

2.7.1 طريقة الامتزاز

يعد الامتزاز ظاهرة فيزيائية كيميائية، هو عبارة عن تراكم الذرات أو الجزيئات الممتصة على سطح المادة الماصة، ينتج عنها طبقة من جزيئات الممتصة على سطح المادة الماصة (احتجاز مادة على سطح مادة ممتزة) فيتم فيها الربط على السطح بسبب تجاذب كيميائي أو فيزيائي لسطح الذي تكون ذراته في حالة عدم استقرار (توتر السطح) لعدم ارتباطها كلياً ولتشبيح الروابط، تجذب المواد الممتزة بسبب قوى فاندرفالس أو بتشكيل روابط تساهمية.

طريقة الغمتمزاز توجد في عدت أنظمة فيزيائية، بيولوجية وكيميائية ويستخدم استخداما واسعا في التطبيقات الصناعية [10]. الامتزاز يكون في الانابيب النانوية من الكربون حيث يمكنها حمل الهيدروجين عليها و تخزينها لاستخدامها عند الحاجة.

3.7.1 طريقة الامتصاص العكوس

تمتص المادة غاز الهيدروجين عند وضعها في جو مضغوط، مثل ما تمتص الإسفنج الماء، و عند ابعاد هذا الضغط المرتفع يتحرر الهيدروجين، و هذا دليل بأن له تأثير امتصاص عكوس، تنتشر المادة الممتصة في المادة الماصة حيث تشغل ذرات الممتص المواقع البينية الرباعية أو الثمانية في بنية المادة، وتسمى المركبات الناتجة بالهيدريدات [10].

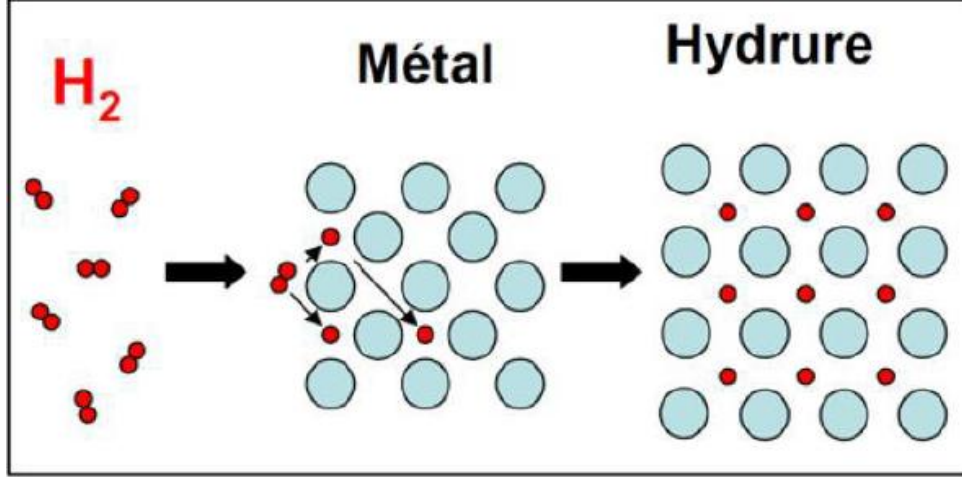
4.7.1 تعريف الهيدريدات

هي مركبات كيميائية تحتوي على الهيدروجين، تصنف تبعا لطبيعة الارتباط الرئيسي بين الهيدروجين والعنصر الاخر. من بينها الهيدريدات التساهمية وهي الأكثر شيوعا. وهناك الهيدريدات المعدنية التي يتم الارتباط فيها مع معدن أي انه يتفاعل باكتساب الكترول واحد. حيث يأخذ الهيدروجين عدد اكسدة سالب، يرتبط الهيدروجين مع العناصر التي لها كهروسالبية اقل منه. من المحتمل أن تحل هيدريدات المعادن مركز الصدارة بين تقنيات تخزين الهيدروجين حيث يوجد معادن يمكنها حمله على سطوحها و ينطلق بفعل الحرارة، أو بتقنية إسفنجة الهيدروجين [9].

8.1 هيدريدات المعادن

تشكل الهيدريدات بفعل المعادن النقية أو السبائك القادرة على امتصاص الهيدروجين داخلها، حيث يتصرف المعدن مثل إسفنج و يمتص 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 محتملا المواقع الرباعية أو الثمانية لهذا الأخير يحدث تفاعل ماص للحرارة، ويطلقه بالتفاعل العكوس بامتصاص الحرارة. المادة الماصة الفعالة هي التي يمكنها امتصاص الهيدروجين في درجة حرارة وضغط الغرفة، وتحرره بشروط سهلة التوفير [9]. تتراوح سالبية العناصر التي يتحد

معها الهيدروجين بين 1.0-2 وتكونها اغلب العناصر الانتقالية $(LiH)_2$ و $(LiH)_{2.76}$ هذه المركبات لها بنية خلالية حيث يتم امتصاص ذرات الهيدروجين داخل الشبكة البلورية للمركب، هذا الامتصاص غير خاضع للنسب الستوكيومترية بين ذرات الهيدريد، لذلك تظهر كسور في النسبة بين الذرات في بعض هيدريدات هذا النوع. الشكل 1.1 يوضح رسم تخطيطي لكيفية تشكل هيدريدات المعادن.



شكل 1.1: هيدريدات المعادن

1.8.1 خصائص هيدريدات المعادن

تمتلك هيدريدات المعادن العديد من الخصائص التي تمكنها من تلبية متطلبات الاستخدام، فكثافته الهيدروجينية عالية. يخزن الكيلوجرام الواحد من هيدريد الليثيوم 2800 لتر من الهيدروجين في الحالة الغازية. كما يتميز بسرعة تفككه فهو يحرر الهيدروجين بمجرد تلامسه مع الماء. وهي مركبات ثابتة حفظها وتخزينها لا يتطلب طاقة إضافية وتطلق الهيدروجين بفعل الحرارة [3] حاليا يجري البحث على إيجاد هيدريدات يمكنها تخزين وإطلاق الهيدروجين في درجة حرارة الغرفة، مع العلم أن نقطة ضعفها تكمن في كبر حجمها، يعد وزنها عائقا أمام تخزينها في السيارات ففي الوقت الحالي توصل الباحثون الى تحقيق سعة هيدروجينية فيها حد أقصى 2% من وزنها الكلي [9].

الفصل الثاني: النظرية التابعة للكثافة و برنامج WIEN2k

1.2 مقدمة

تعد المحاكاة في العصر الحالي طريقة لا يمكن الاستغناء عنها في مجال الدراسات الفيزيائية. سواء توفرت التجربة الحقيقية أو لم تتوفر فهي أداة للتنبؤ بمسار التجربة في حالة وجودها أو غيابها، و تحل نتائج المحاكاة محل التجربة في حالة استحالة التجربة الحقيقية. تعرف المحاكاة على أنها عملية بناء نموذج رياضي و برمجي لتقليد نظام فيزيائي حقيقي قائم أو مزعم إنشائه و ذلك بهدف دراسة النتائج المتوقعة. في دراستنا هذه نستخدم برنامج WIEN2k (كنموذج برمجي) المبني على نظرية الكثافة الوظيفية (التابعية) كنموذج رياضي و في هذا الفصل سنتناول شرحهما.

2.2 معادلة شرودنجر

لمعرفة الخصائص الالكترونية لنظام بلوري يتطلب ذلك تحديد الطاقة الداخلية له. لهذا يجب علينا حل معادلة شرودنجر، وهي معادلة وضعها العالم الفيزيائي شرودنجر Schrödinger عام 1925 [13]. تعتبر هذه المعادلة هي منطلق كل الدراسات الكمية في النظام الكوانتي للبلورات، حيث تصف نظام الجسيمات المتفاعلة من أيونات وإلكترونات، وهي مستقلة عن الزمن لنظام ذو N نواة (α) و n الكترون (i) تعطى بالمعادلة التالية:

$$H/\psi > = E/\psi > \quad (1.2)$$

حيث يمثل:

❖ E : طاقة النظام؛

❖ Ψ : دالة الموجة؛.

❖ H : هو الهاملتونيان الكلي بالنسبة للجملية يكون مؤلف من الطاقة الحركية لكل الجسيمات وطاقة التفاعل

فيما بينها، وفي بعض الحالات طاقة التفاعل مع الوسط الخارجي في غياب الحقل الخارجي [14].

يمكن أن نعرفه بالعلاقة التالية:

$$H = T_e + T_N + V_{e-e} + V_{e-N} + V_{N-N} \quad (2.2)$$

حيث:

$$T_N = \sum_i \frac{p_i^2}{2M_\alpha} = - \sum_{\alpha=1}^N \left\{ \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \right\} .$$

$$T_e = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} = - \sum_{i=1}^n \left\{ \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 \right\} .$$

$$V_{NN} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{\alpha;\beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{(\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta)} = + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\alpha,\beta>\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta e^2}{r_{\alpha\beta}}$$

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

$$V_{ee} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j \neq i} \frac{1}{2} \frac{e^2}{(\vec{r}_i - \vec{r}_j)} = + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j > j} \frac{e^2}{r_{ij}} \dots$$

حيث:

✓ المعاملات: i و j خاصة بالإلكترونات

✓ α و β خاصة بالأنوية

✓ M و m كتلة كل من الأنوية والإلكترونات على الترتيب

✓ $Z_{\alpha}e$ شحنة الأنوية

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

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

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

✓ $(\vec{r}_i - \vec{r}_j)$ المسافة بين الإلكترونين i و j

✓ $\nabla^2 = \frac{\partial^2}{\partial X^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z^2}$ هو مؤثر لابلاس

في حالة السكون معادلة شرودنجر تكون مستقلة عن الزمن ونكتب:

$$H\psi(r, R) = E\psi(r, R) \quad (3.2)$$

بـ ψ تمثل دالة الموجة وتتعلق بكل إحداثيات الجسيمات سواء إلكترونات أو أنوية، E القيم الذاتية الموافقة لمعادلة شرودنجر لـ N ذرة تحتوي على $3(Z+1)N$ متغير، وبهذا تعتبر معادلة شرودنجر مستحيلة الحل ومن أجل تبسيطها وتسهيل حلها وضعت عدة تقريبات لحلها [13]. من بين الطرق التي تسمح لنا بتقريب اول لهذه المعادلة، التي لا يمكن حلها بسهولة ودقة نستعمل تقريب بورن أبين هايمر Born Oppenhierner.

3.2 تقريب بورن_أبون هيمر

ينص هذا القانون على أن كتلة النواة أكبر من كتلة الإلكترونات بـ 1836 مرة أي أن الإلكترونات تمتلك سرعة أضعاف مضاعفة لسرعة النواة، لذلك يمكن إعتبار الإلكترونات و بصورة تقريبية تتحرك في مجال كهربائي لأنوية ثابتة في الفراغ [16]. و بما أن الدوال الموجية الإلكترونية تعتمد على مواقع الأنوية فقط وليس على سرعتها، إذن يمكن كتابة الدالة الموجية الكلية كما يأتي $\psi_{tot} = \psi_{electron} + \psi_{noyau}$ ، ونظرا لحركة الإلكترونات السريعة جدا بالنسبة لحركة الأنوية يفترض هذا التقريب أن النواة ساكنة بالنسبة للإلكترونات، أي الطاقة الحركية لها معدومة $T_N = 0$ ، وأن طاقة التفاعل بين الأنوية ثابتة $V_{NN} = cet$. ومنه يصبح الهاملتون H بالصيغة التالية: $H_e = T_e + V_{e-e} + V_{e-N}$ وتصبح معادلة شرودنجر بالشكل التالي:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m_i} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} \right] \psi_e = E_e \psi_e \quad (4.2)$$

الصعوبة التي نواجهها في حل هذه المعادلة تعود إلى مدى تفاعل (إلكترون_إلكترون)، لدى نستعين بمجموعة من الطرق لهرتري فوك لحل معادلة شرودنجر. فالأساس فيها أن يكون الإلكترون حر، تستخدم هذه الطريقة بكثرة في الكيمياء الكمية لدراسة الجزيئات و الذرات، بينما في الجسم الصلب فتستخدم عدة طرق حديثة وأكثر دقة وفعالية مثل النظرية التابعية للكثافة DFT [17].

4.2 تقريب هرتري_فوك

يفترض أن كل إلكترون يتحرك بشكل مستقل في حقل ناشئ من الأنوية، باقي الإلكترونات الأخرى (نموذج الإلكترون الحر)، وبذلك يتم صياغة الدالة الموجة كنتيجة لجداء دوال تعبر عن حالة إلكترون وحيد مستقل، يعبر عنه بالعلاقة التالية:

$$\psi(R_I, r_i) = \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \dots \dots \dots \psi_{eN}(r_{eN}) = \prod_{i=1} \psi_i |r_i| \quad (5.2).$$

هذا التقريب ساهمة في تحويل مشكلة دراسة N جسيم إلى دراسة إلكترون مستقل، حيث تم صياغة الهاملتون كمجموع لهاملتونيات جزئية يصف كل منها حالة إلكترون مستقل على النحو التالي: $H = \sum_i H_i$.

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + \mu_i(r_i) + v_i(r_i)$$

الطاقة الكامنة للإلكترونات داخل حقل الأنوية:

$$\mu_i(r_i) = - \sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - R_k|}$$

مع Z_k موضع النواة k والكمون الفعال لهرتري:

$$v_i(r_i) = - \sum_j \frac{e^2}{8\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|}$$

والكمون الفعال: $V_{\text{eff}} = V_H(r_i) + V_{\text{ext}}(r_i)$. تعطى معادلة شرودنجر بشكل التالي:

$$\left[\frac{-1}{2} \frac{\hbar^2}{m} \Delta_i + V_{\text{eff}}(r_i) \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) = H \psi_i(r, R) = \epsilon_i \psi_i(r, R) \quad (6.2)$$

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

$$\psi(r_1, r_2, \dots \dots r_n) = \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \dots \dots \dots \psi_n(r_n) \quad (7.2)$$

والطاقة تعطى أيضا بـ

$$.E = \sum_i E_i \quad (8.2).$$

في سنة 1930 أظهر فوك أن هذه الدالة تخالف مبدأ استبعاد باولي، حيث لا تنفي إمكانية وجود إلكترونين بنفس الأعداد الكمية، وتم إدخال العزم اللفي spin لحل هذه المشكلة وأصبح التعامل مع $N!$ ، احتمال لوضع n إلكترون على N موضع r_1, r_2, \dots, r_n ، تكتب الدالة الموجية بشكل محدد سلت Slater التالي:

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1)\psi_2(r_2) \dots \dots \psi_n(r_1) \\ \vdots \\ \psi_1(r_n)\psi_2(r_n) \dots \dots \psi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (9.2)$$

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

من بين الصعوبات التي تصادف حساب البنية لعصابات الطاقة هو تحديد الكمون داخل البلورة.

5.2 نظرية الكثافة التابعية

تعد نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT) أحد أهم الطرق المستعملة في الفيزياء وكذا الكيمياء النظرية، حيث يمكن لنا بواسطتها تحديد أهم الخصائص لنظام متعدد الجسيمات، مثلاً (الطاقة الكلية للنظام، الكثافة الإلكترونية للمدارات وكذا المعاملات الفيزيائية والضوئية للمادة...)، كما أنها وسيلة رياضية لحل مشاكل ميكانيك الكم، وذلك باستعمال معادلة شرودنجر، إلا أن حل هذه المسألة معقد جداً لذا نقوم بتبسيطها [24]. تعد النظرية التابعية للكثافة واحدة من أكثر الطرق استخداماً في العمليات الحسابية الكمومية، لحل معادلة شرودنجر بسبب إمكانية تطبيقها على أنظمة متنوعة و سرعة حسابها العالي. أساسها هو أنه يمكن التعبير عن طاقة النظام الإلكتروني بواسطة الكثافة الوظيفية، تكمن الفكرة الرئيسة لها في التخلي عن استعمال الدوال الموجية واستبدالها بدالة الكثافة الإلكترونية التي يمكن قياسها عملياً، الدافع وراء هذا هو تقليل عدد المتغيرات التي تدخل في الحساب أي أنه يمكن التعبير عن طاقة النظام الإلكتروني بواسطة الكثافة الإلكترونية. كان أول ظهور لها في عمل توماس فرمي Fermi-Thomas عام 1927 حيث تم أخذ النظام على أنه غاز متجانس بطاقة حركية مكافئة للكثافة الوظيفية، غير أن الظهور الحقيقي لها كنظرية أساسية بالضبط كان من طرف هوهنبارغ وكوهين Hohenberg-Kohn عام 1964 حيث أنها تربط بين الطاقة للحالة الأساسية (حالة الاستقرار). والكثافة الإلكترونية [17].

1.5.2 نظريات هوهان برغ و كوهين

تعد هذه النظرية كإعادة صياغة لنموذج وظيفة الكثافة المقترحة من طرف العالمان توماس-فيرمي مع الأخذ بعين الاعتبار تفاعل الإلكترونات ضمن الكمون الخارجي للأنوية [18] وتتلخص في نظريتين هما:

النظرية الأولى:

تنص هذه النظرية على أن الطاقة الكلية E لنظام متعدد الإلكترونات N متفاعل في الحالة الأساسية ضمن وجود كمون خارجي V_{ext} للأنوية تكتب بشكل وحيد للكثافة الإلكترونية $\rho(r)$ ويمكن كتابتها بالشكل التالي [17]:

$$E(\rho) = F(\rho) + \int \rho(r)V_{ext}dr^3 \quad (10.2)$$

أين $F(\rho)$ تمثل دالة كوهن_هوهنبارغ وتحتوي على الطاقة الحركية للإلكترونات و طاقة تفاعل كولوم وهي عبارة عن دالة شاملة للكثافة الإلكترونية.

المقدرا $\int \rho(r)V_{ext}dr^3$ تمثل طاقة التفاعل إلكترون_إلكترون.

النظرية الثانية:

هي عبارة عن تطبيق القانون الأول على الهاملتون وتبرهن هذه النظرية أن الكثافة التي تعطي الحد الأدنى للطاقة هي كثافة الحالة الأساسية للجسيمات، تكتب بالشكل التالي:

$$E(\rho_0) = \min E[\rho(r)] \quad (11.2)$$

أين (ρ_0) : تمثل كثافة الحالة الأساسية.

يعبر عن دالة الطاقة بـ:

$$E(\rho) = \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (12.2)$$

حيث:

$$E(\rho) = F_{H.K}(\rho) + \int V_{ext}(r) + \rho(r)dr \quad (13.2)$$

تعرف دالة كوهن_هوهنبارغ $F[\rho(r)]$ كدالة وحيدة من أجل نظام متعدد الإلكترونات، يمكن كتابتها على

الشكل: $F_{H.K}(\rho) = \langle \psi | T + V | \psi \rangle$

أين T تمثل الطاقة الحركية لنظام الكتروني و V_{e-e} تمثل طاقة التفاعل الكترون_الالكترون.

باستخدام تقريب هرتري نجد:

$$F_{H.K}(\rho) = \frac{1}{2} \iint 2 \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + G(R) \quad (14.2)$$

حيث $G(R)$ تمثل الطاقة الحرة للإلكترونات زائد الفرق بين طاقة التفاعل الحقيقية و طاقة تفاعل هرتري كما أثبت

هوهنبارغ_كوهن أن كثافة الحالة الأساسية هي كثافة الحد الأدنى لـ $F_{H.K}$ [13]. رغم أن هذه النظرية لم تعرف العبارة

التحليلية لهذين المقدارين إلا أنها أثبتت بأن كل خصائص الحالة الأساسية هي دالية للكثافة الإلكترونية. تحديدنا لداله

كوهن-هوهنبارغ $F[\rho(r)]$ يمكننا من تحديد الطاقة الكلية و كثافة الشحنة للحالة الأساسية، من أجل كمون خارجي معطى لكن للأسف هذا ما عجزت عنه هذه النظرية [18].

2.5.2 معادلة كوهن-شام

في سنة 1965 قدم العالمان كوهن Khon وشام Sham التطور في نظرية DFT من خلال وضع معادلات محاكية لمعادلة شرودنجر. بهدف تحديد الدوال الموجية التي توافق أقل قيمة لطاقة الكلية. تتلخص فكرة Khohn و Sham بتحويل جملة الإلكترونات المتفاعلة ضمن الكمون الحقيقي، إلى جملة افتراضية غير متفاعلة، تتحرك الإلكترونات فيها ضمن كمون Kohan-Sham الناشئ عن جميع الأنوية و الإلكترونات الأخرى $V_{\text{eff}}(r)$ ولها نفس الكثافة $\rho(r)$ والتي يتم إيجادها من خلال حل منسق ذاتيا (solution outo.Cohéronte) لمجموعة معادلات شرودنجر للجسيم [19] ولخص هذا في المعادلة التي اخذت اسمهما:

$$\hat{H}_{\text{KS}}\psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i\psi_i \quad (15.2)$$

حيث: ψ_i : الدالة الموجية للجسيم. ε_i طاقة الجسم.

\hat{H}_{KS} تمثل هاميلتونيان كوهن-شام الذي يكتب بالشكل التالي:

$$\hat{H}_{\text{KS}} = \left[-\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + \frac{\partial E_{\text{xc}}[\rho]}{\partial \rho} + V_{\text{eff}}(r) \right] \quad (16.2)$$

أين:

$$T_0 = -\frac{\hbar^2}{2m_e} \vec{\nabla}_i^2 \quad \checkmark$$

الطاقة الحركية للإلكترونات الحرة.

$$V_H = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' \quad \checkmark$$

كمون (هرتري-فوك) للإلكترونات الحرة.

$$V_{\text{xc}} = \frac{\partial E_{\text{xc}}[\rho]}{\partial \rho} \quad \checkmark$$

يمثل مؤثر كمون (ارتباط-تبادل) وتعطى عبارة طاقة الإرتباط-تبادل على الشكل التالي:

$$E_{\text{xc}}(\rho) = F_{H,K}[\rho] - T_0(\rho) + V_H[\rho] \quad (17.2)$$

يعبر عن كثافة الإلكترونات كمجموعة كثافة الجسيمات مع استخدام مبدأ التغيرات للحصول على طاقة الحالة الأساسية، بحيث تعطى كثافة احتمال تواجد الشحنة [13] بـ:

$$\rho(r) = \sum \psi_i^*(r)\psi_i(r) \quad (18.2)$$

دالية الطاقة الكلية للإلكترونات $E_e(\rho)$ و $E_{H.F}(\rho)$ طاقة هرتري_فوك تعطى بـ

$$E_e = T + V \quad (19.2)$$

$$E_{H.F} = T_0 + (V_H + V_x) \quad (20.2)$$

حيث:

✓ T الطاقة الحركية للجسيمات في التفاعل

✓ V كمون التفاعل إلكترون_إلكترون.

✓ V_x كمون التبادل الإلكترونات و الذي يعرف ايضا بـ: $V_x = V - V_H$

✓ V_c كمون ارتباط الإلكترونات و الذي يعرف بـ: $V_c = T - T_0$

اذن الدالية $F_{H.K}$ هي

$$F_{H.K} = T + V + T_0 - T_0 = T_0 + V_H + (V_x + V_c) \quad (21.2)$$

$V_{xc} = V_x + V_c$ هو كمون تبادل_ارتباط

أي دالية الطاقة الكلية هي

$$E(\rho) = T_0(\rho) + V_H + V_{xc} + V_{ext}(\rho) \quad (22.2)$$

ومنه يمكن كتابة معادلة كوهان شام كما يلي:

$$(T + V_{ei}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r))\psi_i(r) = \epsilon_i\psi_i(r) \quad (23.2)$$

3.5.2 حلول معادلة كوهان شام

يعرف الكمون الفعال لكوهان و شام بـ

$$V_{eff} = V_H + V_{xc} + V_{ext} \quad (24.2)$$

ترتكز معظم حسابات عصابات الطاقة على DFT وتترتب حسب استخدامها للكثافة، الكمون ومدارات كوهان_شام، ومن بينها طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا $FP-LAPW$ والتي تعتمد على مدارات كوهان شام [13] وتعطي معادلة الموجة الأساسية بالشكل التالي:

$$\psi_i(r) = \sum_{\alpha} C_{i\alpha} \varphi_{\alpha}(r) \quad (25.2)$$

$\varphi_{\alpha}(r)$ تمثل دوال الأساس. $C_{i\alpha}$ تمثل معاملات النشر.

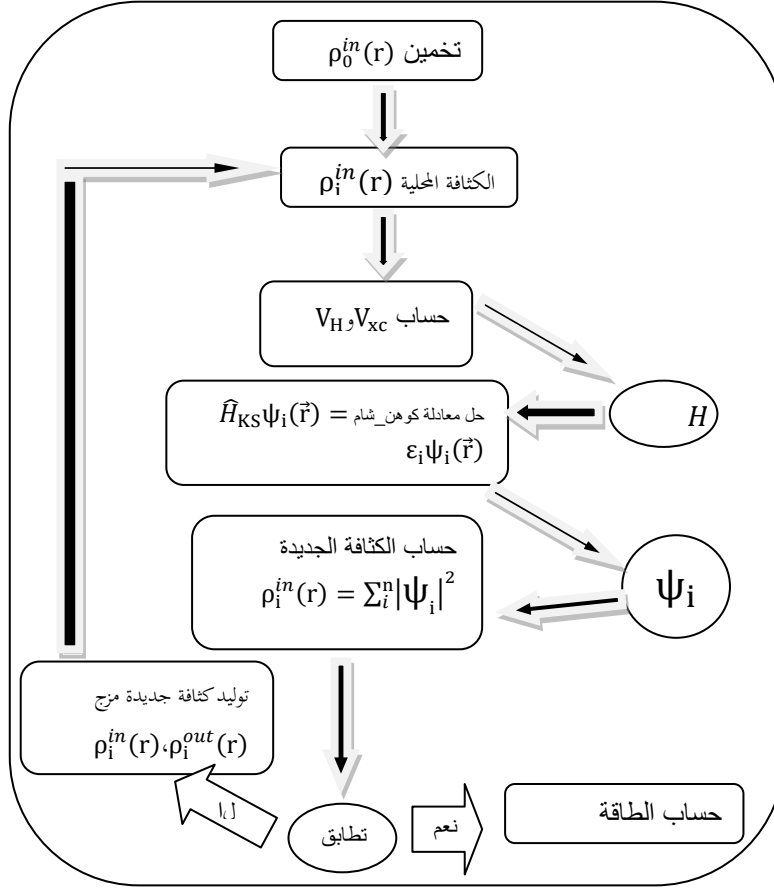
تحل معادلات كوهن-شام عن طريق معامل النشر $C_{i\alpha}$ لمدار كوهن شام المشغول الذي يملك أقل طاقة، إذا وجدت قاعدة أساس لبناء مصفوفة الهاملتونيا \hat{H}_{KS} ومصفوفة التغطية S التي تحقق المعادلة التالية:

$$(H_{KS} - \epsilon_i S) C_i = 0 \quad (26.2)$$

عمليا لحساب المعاملات $C_{i\alpha}$ يجب حل المعادلات الأساسية بطريقة الدورات التكرارية الممثلة في الشكل 1.2 بحيث تؤخذ طاقة النظام أصغرية. نظرية الـ DFT دقيقة، لكن لكي تطبق عمليا لا بد لنا من إعطاء عبارة لـ $E[\rho(r)]$ لهذا لا بد من استعمال التقريبات. الكثافة الكلية التي نتحصل عليها من جمع كل المدارات المشغولة هي التي تستخدم في الحساب، وفي حالة عدم الحصول على التقريب المطلوب (المناسب) نقوم بالمزج بين الكثافتين $\rho_0^{in}(r)$ و ρ_1^{out} بالطريقة التالية:

$$\rho_{in}^{i+1}(r) = (\alpha + 1)\rho_{in}^i + \alpha \rho_{out}^i \quad (27.2)$$

حيث ρ_1^{out} هي كثافة الشحنة الجديدة مؤلفة بالأشعة الذاتية الخاصة لمعادلة الحل i درجة التكرار و α ثابت الشبكة و نواصل الحلقة التكرارية على هذا النحو حتى نحصل على التقارب المطلوب [17] (الشكل 1.2 يوضح مخطط يوضح الحلقة التكرارية للحساب).



شكل 1.2: الحلقة التكرارية لحساب الحلقة SCF

4.5.2 تقريبات نظرية الكثافة الوظيفية

1.4.5.2 طاقة التبادل والإرتباط: Energie d'échange et correlation

معادلتها تكتب بالشكل التالي:

$$E_{xc}[\rho] = F_{H,K}[\rho] - T_0[\rho] - V_H[\rho] \quad (28.2)$$

ليس لها قيمة مضبوطة و لأن حل معادلة كوهن شام مرتبط بطاقة التبادل و الارتباط فتعتمد عدة تقريبات لإعطائها في شكل تحليلي، التقريب المستعمل بكثرة في هذه الحالة:

تقريب الكثافة المحلية: Approximation de la densité locale

وتقريب التدرج المعمم: Approximation du gradient généralisé

2.4.5.2 تقريب كثافة الموضع LDA

تقريب الكثافة المحلي هو تقريب موضعي لنظام الإلكترونات اللامتجانسة بإعتباره موضعا متجانسا أو شبه متجانس، (غاز إلكتروني منتظم ρ ثابتة) طاقة التبادل و الارتباط متعلقة فقط بالكثافة الإلكترونية في نقطة r بإهمال كل التأثيرات التي تجعل النظام غير متجانس (نعتبر الكثافة ثابتة أو تتغير ببطء شديد)، يعتمد على تقسيم الحجم الكلي على الحجم الأصغر المعطى في غاز متجانس إلكترونيا المتشكل في حالة التفاعل، ويكون دقيقا في حالة خاصة. عندما توجد الإلكترونات في منطقة من الفضاء بكمون خارجي منتظم، يحافظ على استقرار النظام يعني يكون مرتبط الكترونيا [20]. طرح هذا التقريب من طرف العالمان كوهن-شام في عام 1965، حيث كتبنا طاقة تبادل-ارتباط كما يلي [13]:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r)] dr^3 \quad (29.2)$$

ε_{xc} : تمثل طاقة تبادل-ارتباط لجسيم واحد. علما أن $\varepsilon_{xc} = \varepsilon_x + \varepsilon_c$ حيث $\varepsilon_x = \frac{-0.4582}{r_s}$ طاقة التبادل و $\varepsilon_c = \frac{-0.44}{r_s+7.8}$ وذلك بإستخدام الوحدات الذرية $\rho = \left(\frac{4\pi r_s^3}{3}\right)^{-1}$ طاقة الارتباط و كمون تبادل-ارتباط:

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} = \varepsilon_{xc} + \rho \frac{\delta \varepsilon_{xc}}{\delta \rho} \quad (30.2)$$

ولحساب الكثافة الإلكترونية يتم الجمع على كل المدارات المشغولة أي $\rho(r) = \sum \psi_i^*(r) \psi_i(r)$ بالنسبة للمواد المغناطيسية يأخذ بعين الاعتبار مفهوم السبين spin، تصبح العبارة كما يلي:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho^\downarrow(r), \rho^\uparrow(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho^\downarrow(r), \rho^\uparrow(r)] dr^3 \quad (31.2)$$

هذا التقريب لا يستعمل إلا في حالة غاز إلكتروني منتظم، نعلم أنه في الأنظمة الحقيقية الكثافة الإلكترونية لا تكون منتظمة محليا (في منطقة معينة) لهذا السبب يستعمل في الغالب تقريب التدرج المعمم.

3.4.5.2 تقريب التدرج المعمم GGA

هذا التقريب يتجاوز تقريب كثافة الموضع في الدقة، فهو تصحيح له حيث يضيف في اعتباراته تغيرات كثافة الإلكترونات عبر تدرج الكثافة $\rho(r)$ الإلكترونية $\nabla \rho(r)$ تكتب عبارة الطاقة على الشكل التالي [17]:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int f[\rho(r) \nabla \rho(r)] dr^3 \quad (32.2)$$

أما إذا اخدنا مفهوم السبين فتكون العلاقة كما يلي [13]:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho^\downarrow(r), \rho^\uparrow(r)] = \int f[\rho^\downarrow(r), \rho^\uparrow(r), \nabla \rho^\downarrow(r), \nabla \rho^\uparrow(r)] dr^3 \quad (33.2)$$

في حالة الأنظمة التي تحتوي على المعادن الانتقالية و العناصر الترابية النادرة، يعجز هذا التقريب عن وصف البنية الإلكترونية بصورة دقيقة لهذا طور هذا التقريب إلى تقريب U+DFT التي تعطى عبارة طاقتها كما يلي:

$$E^{LDA+U} = E^{LDA} - \frac{n(n-1)U}{2} + \frac{U}{2} \sum_{i \neq j} n_i n_j \quad (34.2)$$

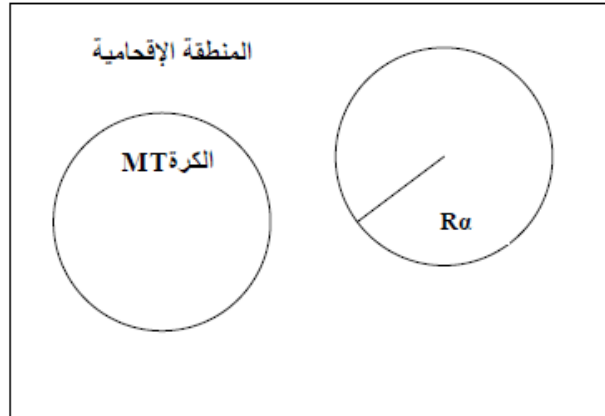
حيث n_i تمثل الإلكترونات المدار d و U تمثل طاقة الفصل بين مدارات هيبارد

$$E^{LDA+U} = E^{LDA} + \left(\frac{\bar{U}}{2} - \frac{\bar{J}}{2} \right) \sum_{\sigma} [(\sum_m n_{m,m}^{\sigma}) - (\sum_{m,m'} n_{m,m'}^{\sigma}, n_{m,m'}^{\sigma})] \quad (35.2)$$

حيث \bar{U} و \bar{J} هما مقلوب العناصر المصفوفية لتفاعل كولومي n مصفوفة المدار المشغولة لسوية الطاقة 3d m, m' تشير إلى المدارات d $\sigma = \bar{1}$ تشير إلى حالة السبين.

6.2 طريقة الأمواج المستوية المتزايدة

تم عرضها من طرف أندرسون (Andersen) هي والكمون الكامل FP-LAPW من أجل تحسين طريقة الموجة المستوية المتزايدة (APW) لسلاسل (SLATER) ولكتابة دالة الموجة للإلكترونات أخذ سلاسل شكل دالة الإلكترونات الخاصة بكمون (خلية النحل) أو ما يسمى بكمون M.T، والذي يقسم الفضاء المحيط بالذرات إلى منطقتين. الشكل 2.2 يوضح كمون كرة (M.T) كمون الإلكترونات القلبية.



شكل 2.2: كمون كرة (M.T)

المنطقة الأولى داخل كرة M.T تشمل كل من الأنوية والإلكترونات القلبية شديدة الارتباط بها. المنطقة الثانية المنطقة البينية تحيط بالكرات، تشمل الإلكترونات للمدارات الخارجية ضعيفة الارتباط بالأنوية
حي $R\alpha$ يمثل نصف قطر الكرة M.T α
والأساس يعطى بالعلاقة التالية:

$$\phi(r, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)nr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_L(r, E) Y_{lm} & r > R_\alpha \end{cases} \quad (36.2)$$

حيث Ω : حجم الخلية الوحيدة؛ $Y_{lm}(r)$ الدالة التوافقية للكروية؛ C_G معاملات النشر.

تكون حلول معادلة شرودنجر كالتالي:

أ. حلول شعاعيه داخل الكرة (M.T)

ب. موجة مستوية في المنطقة البينية.

$U_L(r)$ هي حلول منتظمة لمعادلة شرودنجر للجزء الشعاعي الذي يكتب

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_L(r) = 0 \quad (37.2)$$

حيث $V(r)$: الكمون الكروي؛ E_l الطاقة الخطية لضمان استمرار الدالة $\phi(r)$ على سطح الكرة (M.T)؛ تنشر

المعاملات A_{lm} بدلالة المعاملات C_G الخاصة بالأمواج المستوية في المنطقة البينية.

بعد الحساب نجد:

$$A_{lm} = \frac{4\pi^2}{\sqrt{\Omega} U_L(R_\alpha)} \sum_G C_G j_l(|k+g|R_\alpha) Y_{lm}^*(k+G) \quad (38.2)$$

7.2 طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW

في طريقة FP-LAPW الاساس داخل كرة (M.T) تكون على شكل ترتيبات خطية للدالة الشعاعية

$U_L(r) Y_{lm}(r)$ وتمتاز باشتقاق $U_L^1(r) Y_{lm}(r)$ بالنسبة للطاقة.

$$\phi(r, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)nr} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \{A_{lm} U_L(r) + B_{lm} U_L^1(r)\} Y_{lm}(r) & r > R_\alpha \end{cases} \quad (39.2)$$

الدالة U_L تعرف مثل دالة الطريقة (APW) والدالة $U_L(r) Y_{lm}(r)$ تخضع لشرط التالي

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_L(r) = 0 \quad (40.2)$$

في الحالة اللانسيبية الدوال U_L و $U_L^1(r)$ مستمرة دوما على سطح كرة (M.T) أي مستمرة مع الموجة المستوية في

الخارج. إذن الدالة APW تصبح دالة أساسية للطريقة LAPW أين المعاملات B_{lm} المكافئة للدالة U_L^1 لها نفس طبيعة

الدالة LAPWs وهي الموجة المستوية الوحيدة في المنطقة البينية. داخل الكرة الدالة LAPWs تعتمد على الدالة

APWs لأن E_L تختلف قليلا عن عصابة الطاقة E. الترتيبات الخطية تنتج أحسن دالة شعاعية APWs معناه أن الدالة U_L يمكن أن تنشر على شكل دالة مشتقة طاقة E_L بالشكل:

$$U_L(r, E) = U_L(r, E) + (E - E_L)U_L(r, E) + O(E - E_L)^2 \quad (41.2)$$

حيث $O((E - E_L)^2)$ تمثل الخطأ الرباعي للطاقة.

8.2 برنامج WIEN2k

هو برنامج صمم من طرف P.Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvsnicka and J. Luitz في سنة 1990 م بمعهد كيمياء المواد بجامعة التقنيات بفينا، سمي برنامج WIEN [22] حيث شهد هذا الأخير تطورا ملحوظا فظهرت عدة إصدارات له سميت اعتمادا على سنة نشره وهي WIEN93، WIEN95، WIEN97 واستمر تطوره حتى سنة 2000 م التي ظهر فيها الإصدار WIEN2k وشهد هذا الأخير تحسنا كبيرا من حيث السرعة و الشمولية و القابلية للاستخدام، هو عبارة عن برنامج لمحاكاة البنية الإلكترونية للأجسام الصلبة المتبلورة بالاعتماد على نظرية الكثافة الوظيفية DFT مكتوب بلغة FORTRAN90 يعمل على نظام التشغيل Unix في الحواسيب الشخصية و المعالجات Intel يمكن من خلاله دراسة العديد من الخصائص كالخصائص الإلكترونية (عصابة الطاقة، سطح فيرمي، كثافة الإلكترونات، كثافة الحالة، الطاقة الكلية، القوى الذرية، الخصائص المغناطيسية، الخصائص الحركية و الحرارية للشبكة، الخصائص الضوئية...). [21]

1.7.2 مميزات برنامج WIEN2k

يتم العمل فيه من خلال إدخال البنية (إحداثيات الذرات، معاملات الشبكة البلورية، المجموعة الفراغية، نوع الذرات) يمكنه العمل بإرفاق برامج كبرنامج Xcreys Den الذي يعطي صورة ثلاثية الأبعاد لبنية المادة و الكثافة الإلكترونية يرسم بعض المنحنيات تلقائيا مع إرفاقها بالبيانات اللازمة واستنتاج المعاملات الفيزيائية بفضل قاعدة البيانات التي تحوي معلومات حول عناصر الجدول الدوري بحسب 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) [23].

2.7.2 خوارزمية برنامج WIEN2k وبرامج الإعدادات الأولية

يتكون هذا البرنامج من عدة برامج مرتبطة مع بعضها البعض يبدأ بدليل فرعي يسمح بتحديد ملف الإدخال case.struct كما أنه يدير البرامج الفرعية بواسطة init_lapw. الشكل 3.2 يوضح مخطط يوضح حلول معادلات كوهان شام. خوارزمية البرنامج عبارة عن تجميع لخوارزميات، مجموعة من البرامج الفراغية يمكن تقسيمها إلى مجموعتين أساسيتين [21]:

1.2.7.2 برنامج حساب البعد NN

هذا البرنامج يستعمل لحساب المسافات بين الذرات ابتداء من مسافة الجوار الأقرب إلى مسافة الجوار من الرتبة الرابعة. يستعمل هذا البرنامج ملف البنية Case struct والذي تكون فيه المواقع الذرية في خلية الوحدة محددة من أجل حساب الأبعاد بين الذرات، وكشرط يجب أن تكون مسافة الجوار الأقرب بين الذرتين أكبر من مجموع أنصاف أقطارهما. يتم وضع جميع حسابات في ملف يسمى case.Outputnn

2.2.7.2 برنامج فضاء المجموعة SGROUP

يستخدم معلومات Case struct (نوع الشبكة، ثابت الخلية، الذرات المركبة) ويحدد فضاء المجموعات وكذلك الفضاءات النقطية ذات المواقع اللاتناظرية حيث يستخدم الشحنات النووية لإنتاج الاختلافات اعتمادا على Case struct للذرات الاستثنائية، كما يمكنه إيجاد أصغر خلية وحدة، ويستطيع أيضا إنتاج ملف البنية الجديدة case.struct sgroup السابق.

3.2.7.2 برنامج التناظر SYMMETRY

هو برنامج يسمح لنا بحساب كل العمليات التناظر للمجموعة الفراغية، يعطي معلومات عن نوع الشبكة، مواضع الذرات، يمكن ان نحدد من خلاله المواقع النووية المختلفة ومصنوفة التناوب المقابلة لأن أهم ما يميز الشبكة البلورية هي العمليات التناظرية بهدف إعادة البناء البلوري لوضعه الأصلي و ذلك لتقليص مدة الحساب في WIEN2k

4.2.7.2 برنامج LSTART

هذا البرنامج يقوم بحساب الكثافة الإلكترونية لذرات البنية يحدد كيفية التعامل مع المدارات في حسابات، بنية الشريط (الحالات الداخلية core وحالات الشريط band، مع أو بدون المدارات المحلية). هنا يجب اختيار نوع طاقة الارتباط_التغير (GGA,LDA) وطاقة الفصل بين الحالات الداخلية وحالات التكافؤ. هذا البرنامج يتولد عنه ملف قابل للتحرير (التغير) اسمه case.outputst هذا الأخير يمكننا من فحص المخرج (ان خصصت أعداد ذرية خاصة، هل البرنامج Istart يتقارب وهل الإلكترونات الداخلية محبوسة داخل الكرة الذرية؟). البرنامج Istart يتولد عنه أيضا عدة ملفات قابلة للتغير هي: case.ino_st, inc_st, in2_st, inm.

5.2.7.2 برنامج DSTART

هذا البرنامج يتولد عنه الكثافة الإلكترونية الأولية (ρ_0) قصد إدخالها في حسابات حلقة SCF بواسطة جمع الكثافات الناتجة من Istart في الملف case.outputd تأكد من أن gmax أكبر من gmin.

6.2.7.2 برنامج KGEN

هذا البرنامج يتولد عنه تقسيمات K صغيرة جدا في منطقة بريليون الاولى. يتولد عن هذا البرنامج ملف case.Klist الذي يمكننا من إعادة تنفيذ برنامج Kgen

3.7.2 أنظمة حسابات حلقة SCF

1.3.7.2 برنامج LAPWO

هذا البرنامج يقوم بحساب الطاقة الكلية V_{tot} للحالة المدروسة و هي جمع طاقة هارترى (طاقة النظام الإلكتروني بدون تفاعل) مع طاقة الارتباط_التغير V_{xc} باستخدام الكثافة الإلكترونية الأولية (ρ_0) كمدخل. ينتج عن هذا البرنامج ملف مسئول عن الجزء الكروي case.vsp وملف آخر مسئول عن الجزء الغير كروي case0vns بالنسبة للأنظمة التي يكون فيها الاستقطاب الذاتي، كثافة الإلكترونات الذاتية case.clmup و case.clmdn تقودنا إلى زوج من ملفات الطاقة تسمى case.vspup case.vnsup و case.vnpdn ,case.vspdn.

2.3.7.2 برنامج LAPW1

هو برنامج يقوم بحساب مصفوفة التداخل ومصفوفة الهاملتون. بواسطة تقطير مصفوفة الهاملتون أي البحث عن القيم الذاتية (الطاقات) والمتجهات الذاتية (الأساس الذي يمثل حلول معادلة شرودنجر) المتواجدة في الملف case.vector الحساب ذو الفاعلية يستعمل أساس LAPW والأساس APW+lo.

3.3.7.2 برنامج LAPW2

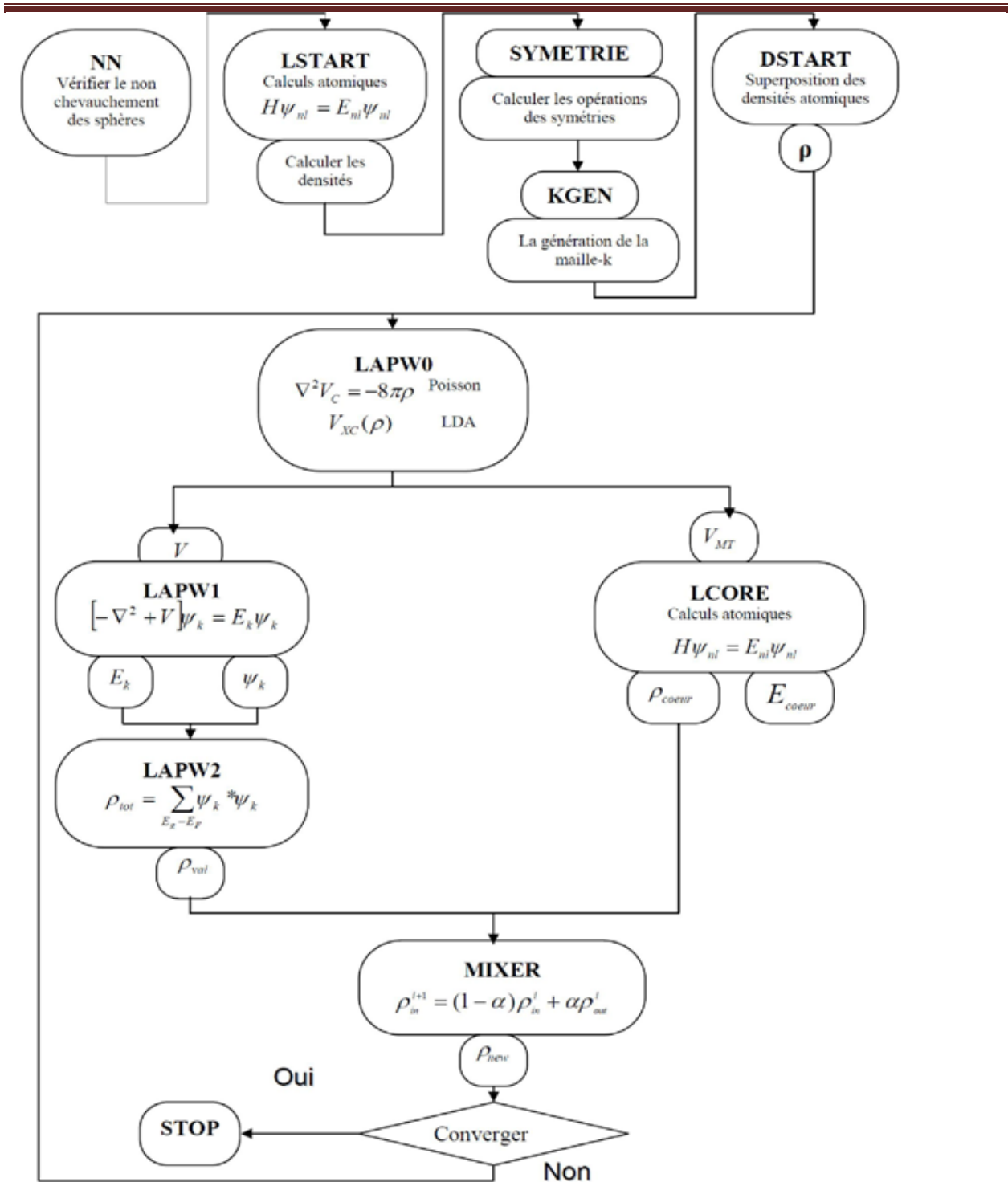
هذا البرنامج يقوم بحساب توزيع الكثافة الإلكترونية لإلكترونات التكافؤ. يستخدم ملفات case.energy و case.vector لحساب طاقة فرمي وتوزيع الكثافات الإلكترونية لكل حالة مشغولة (فيها إلكترون) وكل شعاع موجي .K

4.3.7.2 برنامج LCORE

يقوم هذا البرنامج بحساب الحالات الداخلية بالنسبة للجزء الكروي (الحالات القلبية) (case.vsp). يتم حساب القيم الذاتية و توضع في ملف case.clmcor مع الكثافات الإلكترونية.

5.3.7.2 برنامج MIXER

هذا البرنامج يقوم بجمع جميع كثافات الإلكترونات (الحالات المركزية، الحالات شبه مركزية وحالات التكافؤ) من أجل إنتاج الكثافة الإجمالية، كما يقوم بمزج الكثافة الجديدة مع كثافة المدخلات من أجل تحقيق استقرار تكرار SCF.



شكل 3.2: مخطط يوضح حلول معادلات كوهان شام

الفصل الثالث: النتائج و المناقشات

1.3 مقدمة

في هذا الفصل سنتناول الجانب العملي من بحثنا، حيث عملنا على دراسة تأثير الاستبدال الذري على هيدريد الليثيوم من النوع Li7XH8 ذو البنية المكعبة ممرزة الأوجه و الزمرة الفضائية الأولية P. سوف نعتمد في دراستنا على برنامج WIEN2k الذي يعتمد على النظرية التابعية للكثافة وطريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا ذات الكمون الكامل FP-LAPW. قمنا بحساب الخصائص البنيوية (ثوابت الشبكة، طاقة التشكل و الكسر الكتلي الهيدروجيني Gravimétrie) والخصائص الإلكترونية (بنية عصابات الطاقة وكثافة الحالة) بهدف مقارنتها وتحديد الهيدريد الذي يخزن ويطرح الهيدروجين بسهولة.

2.3 انشاء مساحة للعمل

بعد استدعاء الواجهة الرسومية للمستخدم w2web على سطر الاوامر قمنا بإنشاء مساحة للعمل الاولى باسم LiH-225 والثاني باسم Li7XH8.

3.3 انشاء ملف البنية LiH.struct و Li7XH8.struct

يعد هذا الملف أساس لكل عمليات الحساب القادمة في كل المراحل يتم انشاءه من خلال تنفيذ برنامج StructGenTM الفرعي عن طريق الواجهة الرسومية w2web وذلك بإدخال مميزات البنية البلورية الموضحة في الجدول 1.3 بالنسبة لـ LiH-225 و الجدول 2.3 بالنسبة لـ Li7XH8. هذه المميزات تتمثل في الخواص الفيزيائية للبنية والمتمثلة في:

❖ تسمية المركب: (LiH-225 و Li7XH8)

❖ الزمرة الفضائية: رقم 225 بالنسبة لـ LiH-225 الذي يوافق موقعين غير متماثلين لكل من Li و H أما بالنسبة لـ Li7XH8 الزمرة فتكون أولية وهي توافق 16 موقع غير متماثل (موقع واحد مخصص لـ X، 7 مواقع لـ Li و 8 مواقع لـ H).

❖ ثوابت الشبكة: بنية مكعبة بالنسبة لـ LiH-225 وبنية مكعبة مضاعفة وفق المحور Z بالنسبة لـ Li7XH8 و إختيار هذه الثوابت A، B و C يكون قريب من النتائج التجريبية.

❖ إدخال العناصر الذرية: تسمية الذرات، نصف القطر بوحدة البور وعدد الإلكترونات.

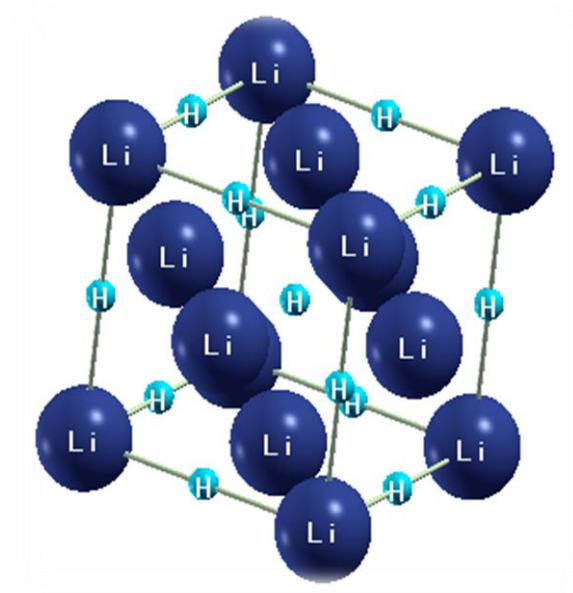
جدول 1.3: يوضح مدخلات ملف البنية StructGenTM المميزة لهيدريد Li8H8 الليثيوم LiH-225

Rmt (Bohr)	الاحداثيات	مواقع فيكوف	العنصر	ثابت الشبكة المدخل ب(A°)	الزمرة الفضائية	الشبكة	المركب
1.8	(0, 0, 0)	4a	Li	3.98	225	مكعبة	LiH-225
1.2	(0.5, 0.5, 0.5)	4b	H				

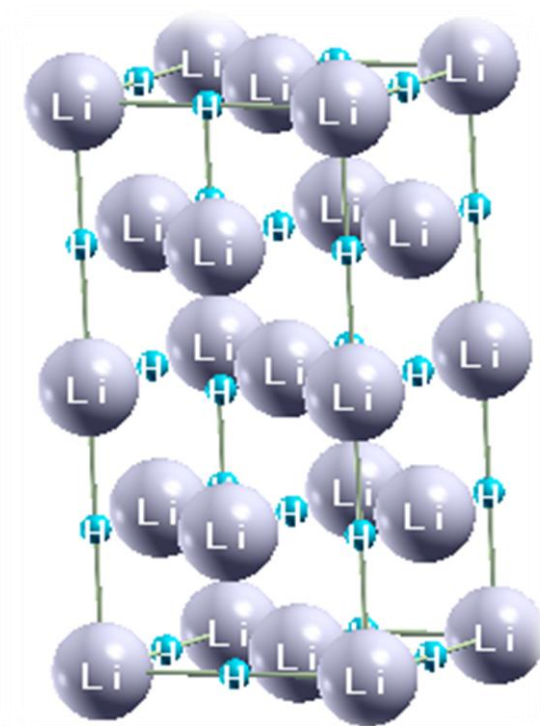
جدول 2.3: يوضح مدخلات ملف البنية *StructGen*TM الميزة لهيدريد الليثيوم Li7XH8

Rmt (Bohr)	الإحداثيات	العنصر	الزمرة	الشبكة	ثابت الشبكة المدخل (A°)			المركب
					A	B	C=2A	
1.8	(0, 0, 0)	X	P	مكعبة	4.008	4.008	8.017	Li8H8
1.8	(0, 0, 0.5)	Li						
1.8	(0.5, 0.5, 0)	Li						
1.8	(0.5, 0.5, 0.5)	Li			4.120	4.120	8.239	Li7NaH8
1.8	(0.5, 0, 0.25)	Li						
1.8	(0.5, 0, 0.75)	Li						
1.8	(0, 0.5, 0.25)	Li						
1.8	(0.75, 0, 0.25)	Li						
1.2	(0.5, 0.5, 0.25)	H						
1.2	(0.5, 0.5, 0.75)	H						
1.2	(0, 0, 0.25)	H			4.620	4.620	9.240	Li7RbH8
1.2	(0, 0, 0.75)	H						
1.2	(0, 0.5, 0)	H						
1.2	(0, 0.5, 0.5)	H						
1.2	(0.5, 0, 0)	H						
1.2	(0.5, 0, 0.5)	H						

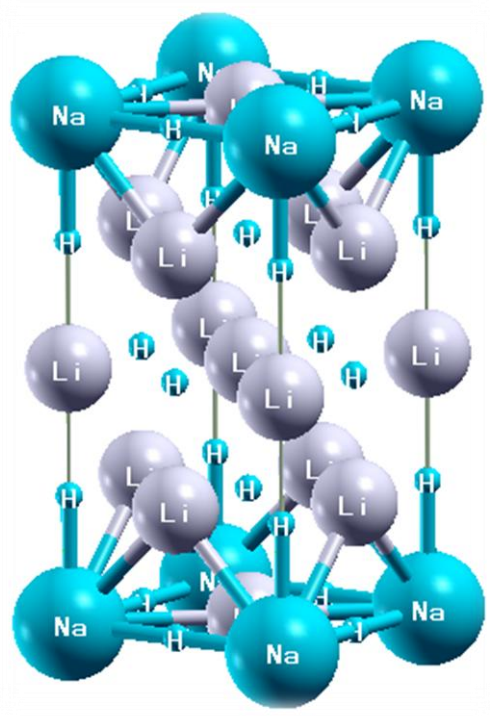
ولنتأكد من مدخلاتنا قمنا باستظهار ملف البنية بواسطة برنامج Xcrysden لكل من الهيدريدات LiH-225 و Li7XH8. هذا الأخير يشكل من خلال مضاعفة الخلية وفق المحور Z. الإستبدال يأخذ الذرات Na، K و Rb. البنية البلورية للهيدريدات LiH-225، Li8H8، Li7NaH8، Li7KH8 و Li7RbH8 ممثلة في الأشكال: 1.3-5.3.



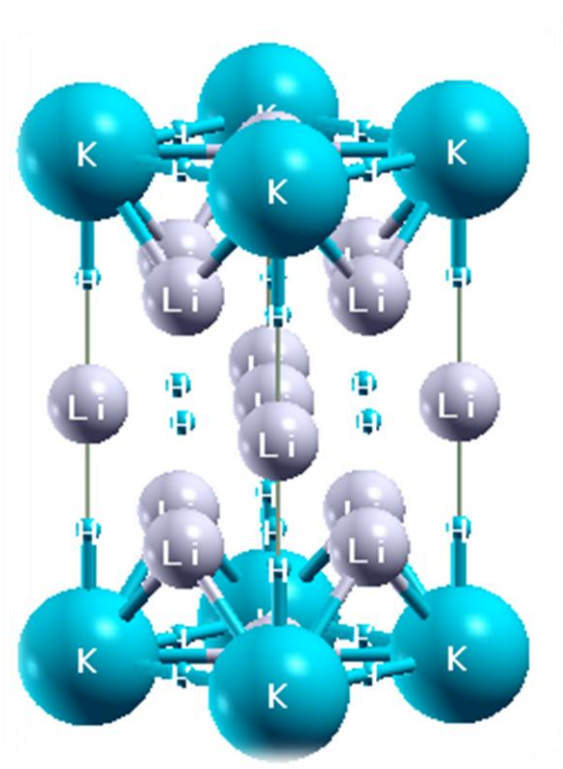
شكل 1.3: بنية الهيدريد LiH-225



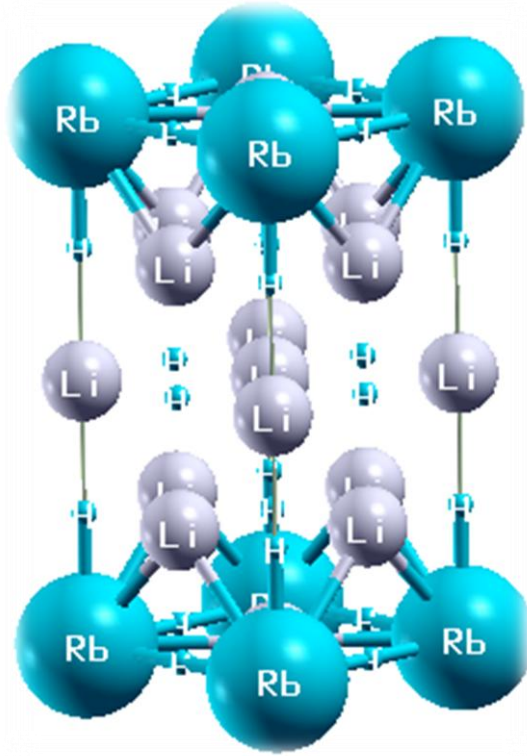
شكل 2.3: بنية الهيدريد Li8H8



شكل 3.3: بنية الهيدريد Li_7NaH_8



شكل 4.3: بنية الهيدريد Li_7KH_8



شكل 5.3: بنية الهيدريد Li_7RbH_8

4.3 اختبارات التقارب

قبل بدأ عمليات حسابية طويلة ومكلفة من الضروري تحسين معلومات الادخال التي تحكم حسابات أنظمة الاستعدادات الأولية. يشكل عام هناك نوعان من التعديلات الفعالة:

✓ تعديل حجم الاساس (عدد الموجات المستوية) $R_{MTmin} * K_{max}$

✓ نوعية أخذ العينات من منطقة بريليون. و الممثلة بعدد النقاط K في منطقة بريليون الاولى.

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

R_{MTmin} : أصغر نصف قطر ذري للخلية المدروسة و K_{max} : أعظم قيمة لشعاع الموجة في أساس الأمواج المستوية) الموافقة لأقل قيمة للطاقة بالنسبة لبحثنا قمنا بهذا التعديل وفقا للخطوات التالية:

بالنسبة للهيدريد LiH-225 تم اختيار $K=1000$, $R_{MTmin} * K_{max}=7$ لأن هذه الدراسة اجريت من قبل في مذكرات سابقة [27]

أما بالنسبة للمركب Li_7XH_8 فنعلم أن كل ماتزيد حجم الخلية يقل K أخذنا $K=500$, $R_{MTmin} * K_{max}=5$ الأعتبارات التي اتخذناها من أجل هذه القيم

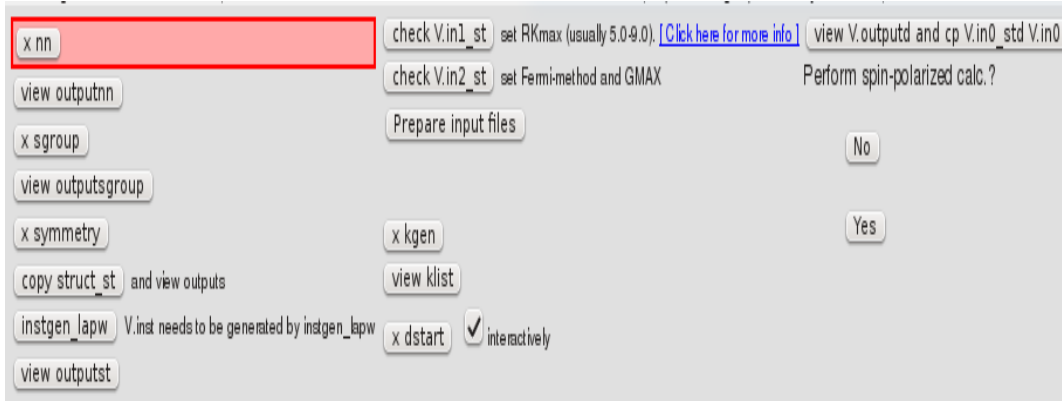
❖ لأخذ قيم أكبر يلزمنا مركز حساب ذو كفاءة عالية.

❖ يهمننا لحساب طاقة التشكل الفرق بين الطاقة الكلية للنواتج و الطاقة الكلية للمتفاعلات

5.3 برامج الإعدادات الأولية

تهيئة أنظمة الاستعداد الأولية تكون عن طريق تنفيذ مجموعة من البرامج الفرعية الموضحة في الشكل 6.3 ابتداء من xnn الى xdstart بالترتيب، لكل برنامج فرعي من هذه البرامج وظيفه معينة تطرقنا الى شرحها بالتفصيل في الفصل الثاني، عند تنفيذنا لهذه البرامج الفرعية نأخذ بعين الاعتبار الشروط التالية:

- ✓ اختيار No عند تنفيذ برنامج symmetry.
- ✓ حالة عدم استقطاب السبين no spin-polarization عند تنفيذ برنامج instgen-lawp.
- ✓ تقريب الـ (96) PBE-GGA لحساب كمون تبادل-ارتباط.
- ✓ طاقة فصل حالة التكافؤ من حالات القلبية هي 6.0 Ry- عند تنفيذ برنامج.
- ✓ عدد النقاط بالنسبة للمركب LiH-225 هي $K_{point} = 1000$ في منطقة بريلوان الأولى أما بالنسبة للمركب Li7XH8 هي $K_{point} = 500$ في منطقة بريلوان الأولى.



شكل 6.3: نافذة البرامج و مجموعة برامج تهيئة أنظمة الاستعداد الأولية (Initialize calculation)

6.3 برامج الحلقة SCF

بعد الإنتهاء من تهيئة برامج الإستعداد الأولية نقوم بحساب حلقة SCF وذلك بالضغط على runscf (الشكل 3.7). البرنامج الاول لحلقة SCF هو LAPW1 الذي يسمح بحساب القيم الذاتية و المتجهات الذاتية لدالة الموجة في الأساس الجديد (الأساس الذي تكون فيه المصفوفة قطرية). وهو البرنامج الذي يستغرق وقت طويلا في هذه الحلقة. البرنامج الثاني LAPW2 يقوم بحساب الكثافة الإلكترونية الجديدة لا يستغرق هذا الحساب وقتا من الزمن. البرنامج الثالث LCORE يقوم هذا البرنامج بحساب الحالات الداخلية بالنسبة للجزء الكروي (الحالات القلبية) البرنامج الرابع MIXER هذا البرنامج يقوم بجمع جميع كثافات الإلكترونات (الحالات المركزية، الحالات شبه مركزية وحالات التكافؤ). في النهاية نتحصل على الكثافة الإلكترونية الجديدة للنظام. إذا كانت هذه الأخيرة غير مساوية للكثافة الإلكترونية المدخلة في الحلقة SCF نقوم بإعادة حلقة الحساب. إذا كان الكثافة الإلكترونية آخر الحلقة مساوية للكثافة الإلكترونية أول الحلقة نتحصل على تقارب وهي تمثل حالة الإتزان و الكثافة الإلكترونية المتحصل

عليها في حالة الإتزان و نتحصل من خلالها على الطاقة الكلية للنظام في حالة الإتزان وذلك بتطبيق النظرية التابعة للكثافة.

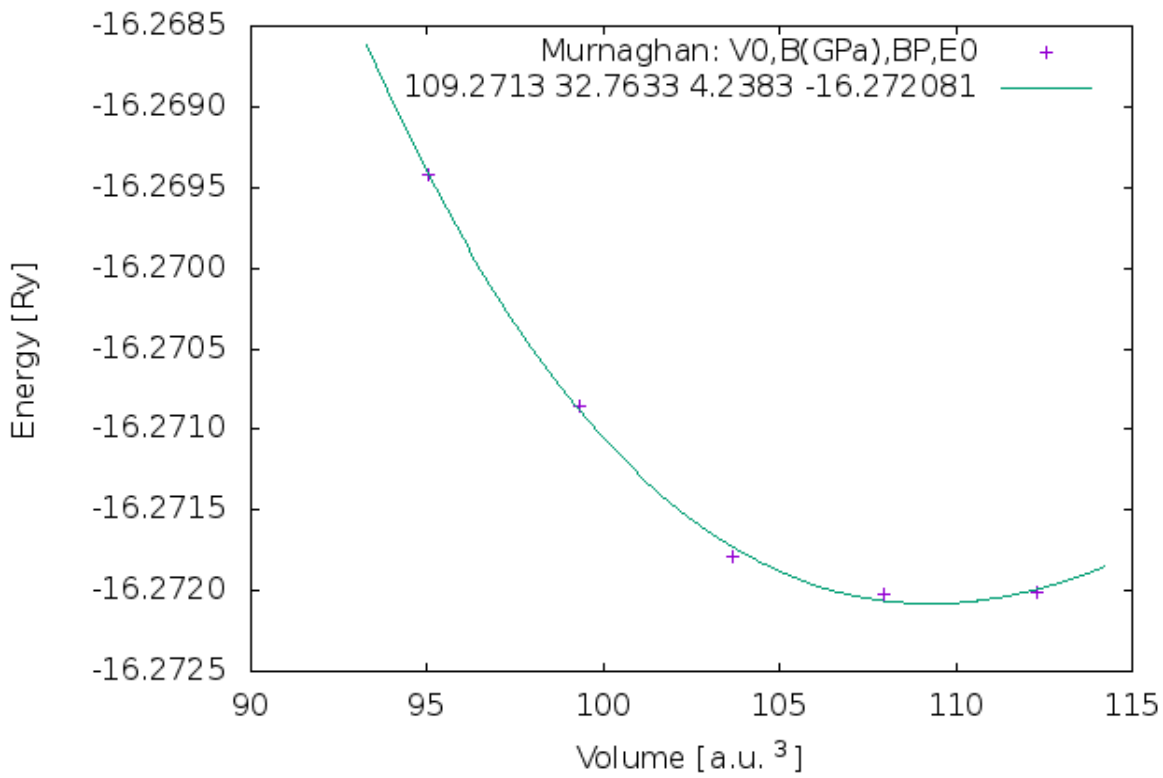
The image shows a software interface titled "SCF Cycle". It is divided into several sections:

- Options: (help)**: A list of checkboxes for various calculation options:
 - spin polarized
 - AFM calc.
 - iterative diag
 - iterative(0)
 - in1 orig
 - parallel
 - spinorbit
 - dm
 - orbital pot (LDA+U)
 - eece (hybrid functionals)
- Expert options:**: A section with a text input field.
- Convergence criteria:**: A section with three rows:
 - Energy: 0.0001 Ry (checked)
 - Force: 1 mRy/au
 - Charge: 0.001 e
- Type of execution:** A dropdown menu set to "background".
- E-mail notification:** A checkbox and a text input field.
- Buttons:** "start SCF cycle", "Clear entries", and "only save parameters" (highlighted in red).

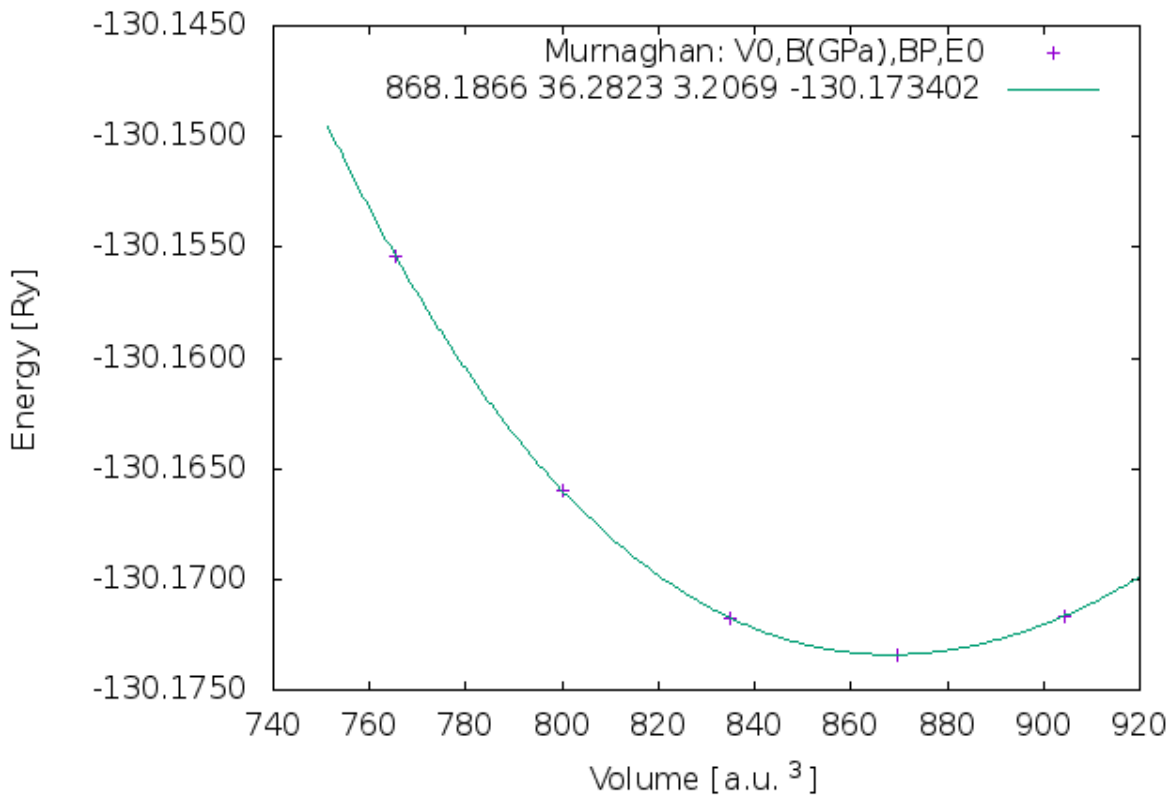
شكل 7.3: بداية إجراء حلقة حساب SCF

7.3 الخواص البنوية Optimisation du volume

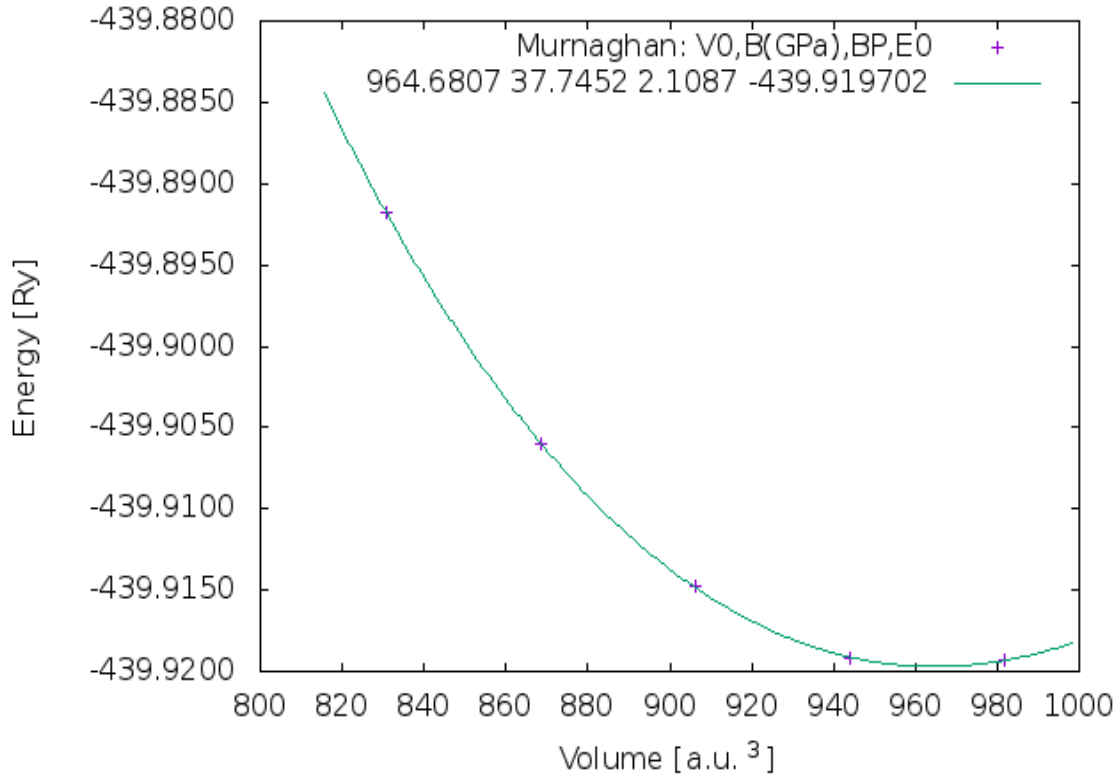
بعد انهاء حساب حلقة SCF نقوم بتهيئة حساب حجم الخلية من خلال التعليمات (optimize (v, c/a)) فتظهر لنا نافذة مكتوب عليها Optimze volume,c/a-ratl فتتبع الخطوات بالترتيب نختار التعليمات x optimize وذلك لتحديد قيمة ثوابت الشبكة (a) في حالة الإتزان. هذا التقريب يعمل على تحديد حجم الخلية عند التوازن الموافق للحد الأدنى من الطاقة E_0 . نقوم بتنفيذ جميع برامج هذه النافذة مع التغير في حجم الخلية نحو الإنضغاط ونحو التمدد بهدف مسح مجال التوازن في هذا المجال عند تنفيذ x optimize وفق النسب التالية: 4%, 0%, -4%, -8%, -12% بالنسبة لكل الهيدريدات سواء LiH-225 أو الهيدريدات من النوع Li7XH8. بعد ذلك نقوم بتنفيذ باقي التعليمات. في الأخير نتحصل على نتائج المبينة في الأشكال 8.3-13.3.



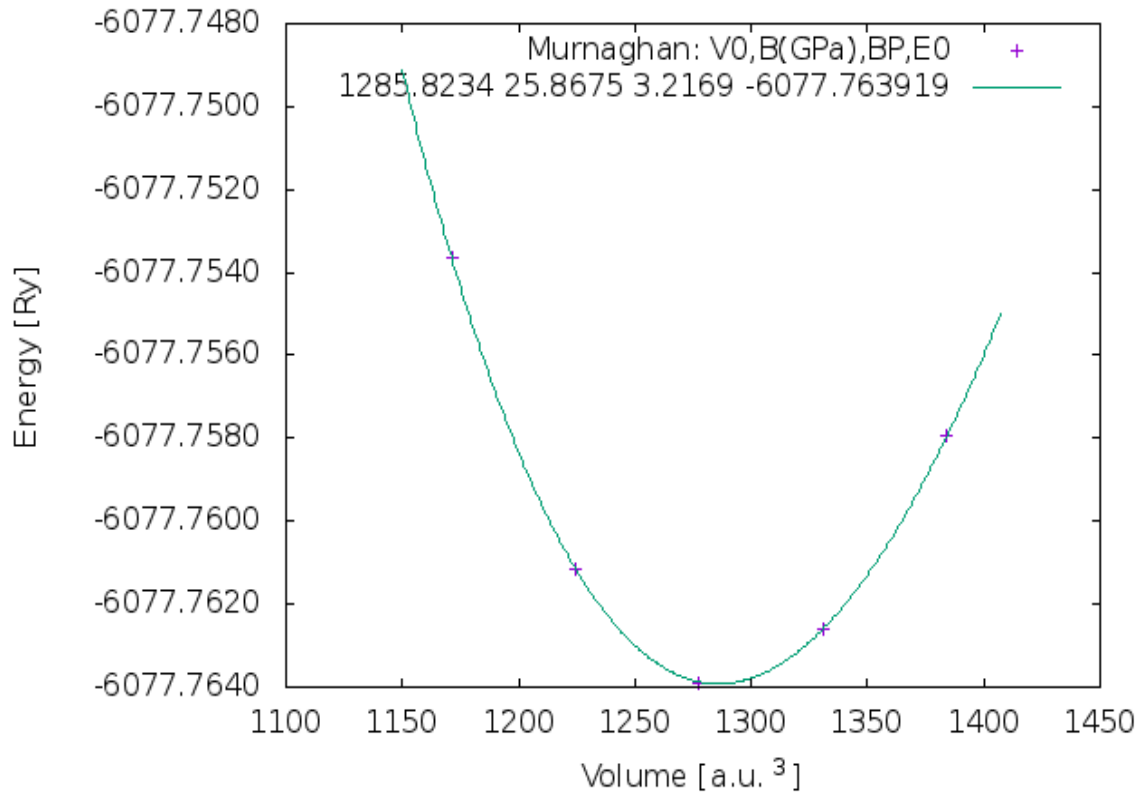
شكل 8.3: تغير الطاقة بدلالة الحجم للهيدريد LiH-225



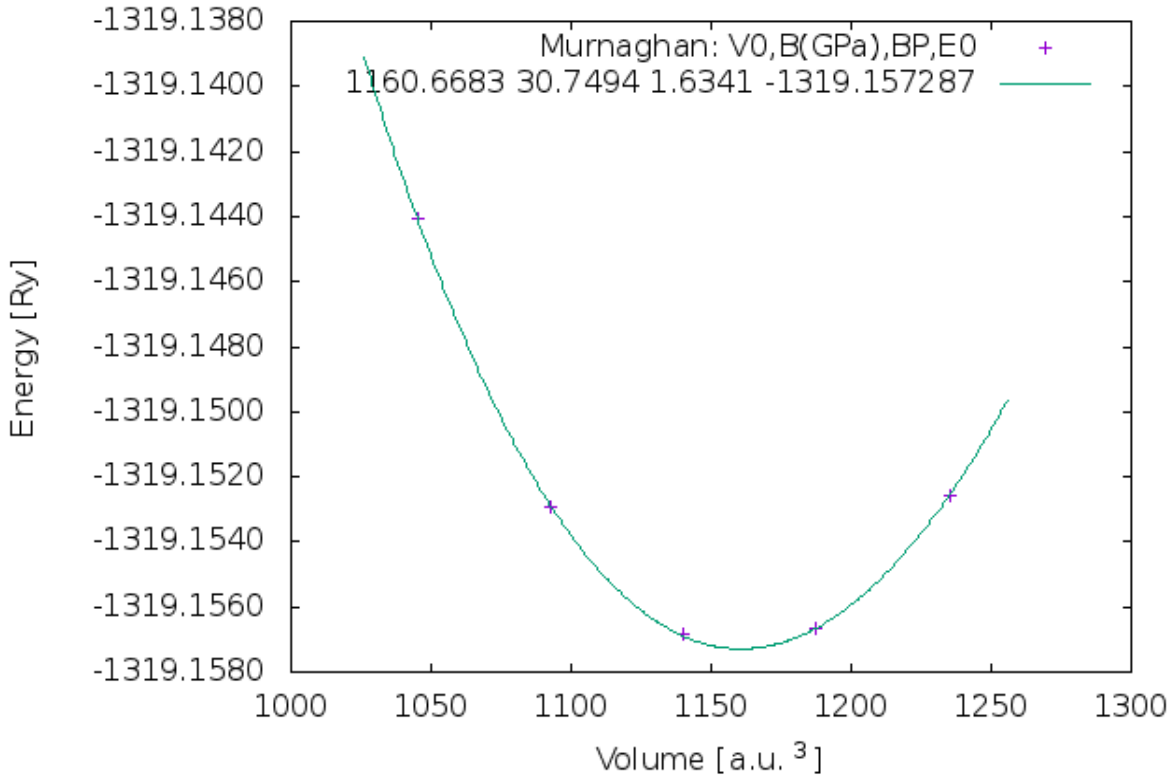
شكل 9.3: تغير الطاقة بدلالة الحجم للهيدريد Li8H8



شكل 10.3: تغير الطاقة بدلالة الحجم للهيدريد Li_7NaH_8



شكل 11.3: تغير الطاقة بدلالة الحجم للهيدريد Li_7KH_8



شكل 12.3: تغير الطاقة بدلالة الحجم للهيدريد Li7RbH8

هذه المنحنيات توضح التغير في الطاقة بدلالة الحجم، تعطينا معلومات عن حجم الخلية عند الاستقرار و بالتالي يمكننا تحديد ثابت الشبكة عند التوازن وذلك بواسطة إسقاط هذه المنحنيات على معادلة مرنانقا Murnaghan. يمكننا تحديد الخصائص البنيوية للهيدريد في حالة الاستقرار (التوازن) وذلك بتحديد الحجم الموافق لإقل طاقة. هذا الحجم يسمح لنا بتحديد ثوابت الشبكة البلورية، معامل الإنضغاط و الإضغاطية. تعطى معادلة Murnaghan كالتالي:

$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B'(B'+1)} \left[V \left(\frac{V}{V_0} \right) - V_0 \right] + \frac{B}{B'} (V - V_0) \quad (1.3)$$

حيث E_0 و V_0 الطاقة و الحجم عند حالة التوازن.

B معامل الإنضغاط و وهو يعبر عن كمية الضغط التي يلزم تطبيقها على جسم للحصول على تغير معلوم في حجمه. B'' الإنضغاطية.

نلخص النتائج في الجدول التالي:

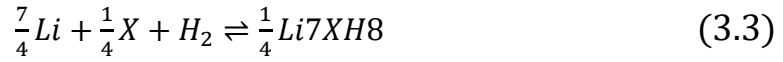
جدول 3.3: نتائج الدراسة البنيوية لكل من الهيدريدات Li7XH8 و Li7H-225

B(GPa)	BP	$E_0(\text{Ry})$	$V_0(\text{B}^3)$	A (A°)	B (A°)	C=2a (A°)	نوع المركب
32.7633	4.2383	-16.27	434.9619	4.0090	4.0090	4.0090	LiH-225
/	/	-16.23	453.4451	4.065	4.065	4.065	LiH-225 [6]
37.7452	2.1087	-130.17	868.1866	4.09	4.09	8.18	Li8H8
30.8253	1.8004	-439.91	964.6807	4.155	4.155	8.311	Li7NaH8
36.2823	3.2069	-6077.57	1285.8030	4.574	4.574	9.148	Li7KH8
25.8675	3.2169	-1319.15	1160.6683	4.410	4.410	8.821	Li7RbH8

من خلال الجدول نلاحظ أن ثوابث الشبكة للهيدريد LiH-225 قريبة جدا من القيم التجريبية [26]. جميع الإستبدالات أدت إلى زيادة في قيمة ثوابث الشبكة بدرجات متفاوتة. نلاحظ أيضا أن طاقة الكلية تزداد مع زيادة عدد الإلكترونات وفق الإستبدالات من Na الى Rb.

8.3 طاقة التشكل للهيدريدات Li7XH8

طاقة التشكل للهيدريدات Li7XH8 تحسب باستخدام التفاعل الكيميائي:



$$E_f = \frac{1}{4}E_{tot}(\text{Li7XH8}) - \frac{7}{4}E_{tot}(\text{Li}) - \frac{1}{4}E_{tot}(\text{X}) - 2.32 \quad (4.3)$$

معاملات هذه المعادلات الكيميائية تستخدم لحساب طاقة التشكيل للهيدريدات بالنسبة لـ 1mol من جزيئات H_2 من أجل تبسيط المقارنة بين طاقات التشكيل لـ Li7RbH8 ، Li7KH8 ، Li7NaH8 ، Li8H8 التي حصلنا عليها بالصيغة التالية:

قمنا بحساب الطاقات الكلية للمعادن Li، Na، K، و Rb باستخدام ثوابث الشبكات المأخوذة من المرجع [24].

الجدول 4.3 يبين الطاقات للمعادن Li، Na، K، و Rb.

جدول 4.3: الطاقة الكلية للمعادن Li، Na، K و Rb.

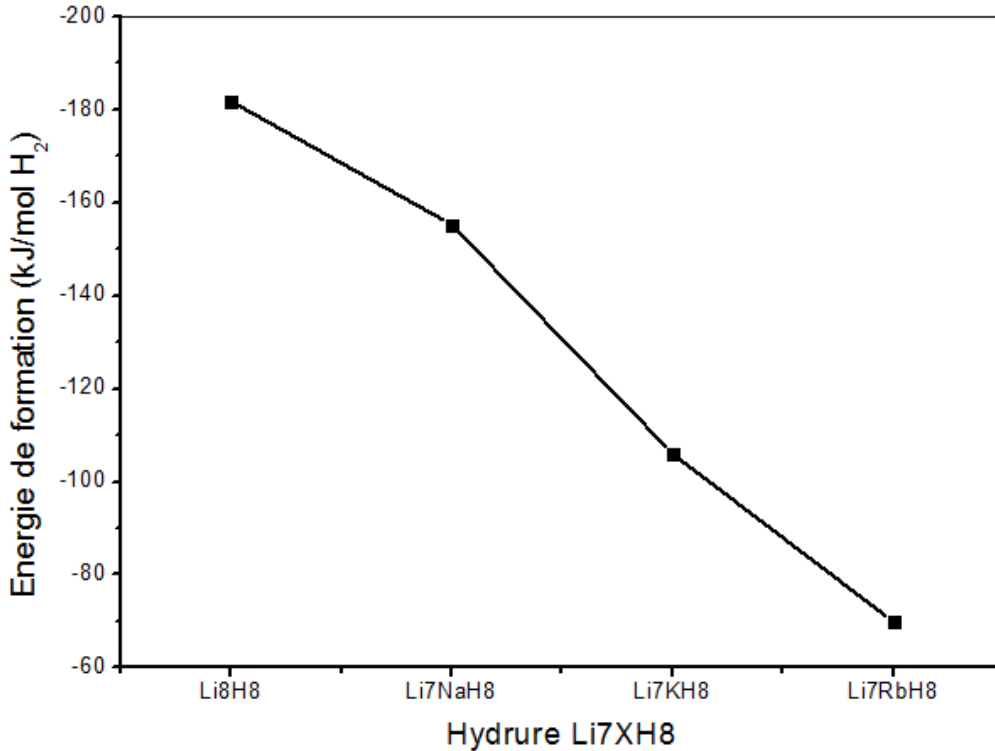
المركب	$E_{tot}(Ry)$
Li	-15.042431680
Na	-324.869728210
K	-1204.256657490
Rb	-5962.962975740

الجدول 5.3 يوضح طاقة التشكل للهيدريدات $Li7XH8$ بإستعمال المعادلة 4.3:

جدول 5.3: طاقة التشكل لكل هيدريد من الهيدريدات $Li7XH8$

المركب	$E_f (kJ/mol H_2)$
Li8H8	-181.7867429
Li7NaH8	-155.28484336
Li7KH8	-105.9913287
Li7RbH8	-69.8338

من خلال حساب طاقة التشكل للهيدريدات الليثيوم و المقارنة بينهم بالقيمة المطلقة نجد أن طاقة التشكل بالنسبة $Li8H8$ تكون أكبر من باقي الهيدريدات و طاقة التشكل بالنسبة للرييوم تكون أقل من كل الهيدريدات. الشكل 13.3 يوضح تغير طاقة التشكل بالنسبة للهيدريدات وفق الاستبدال (Na-Rb)



شكل 13.3: منحنى تغير طاقة التشكل بدلات الهيدريدات المتشكلة $Li7XH8$

من خلال المنحنى نلاحظ أن طاقات التشكل تتناقص تدريجياً من الاستبدال Na إلى الإستبدال Rb. بما أن الهيدريد Li8H8 له طاقة تشكّل كبيرة مقارنة بالهيدريدات الأخرى فإن تخزين وطرح الهيدروجين يكون صعب و يستهلك طاقة كبيرة على عكس باقي الاستبدالات. الهيدريد Li7RbH8 الناتج عن الإستبدال Rb يوافق أقل طاقة تشكّل وهو الأسهل في تخزين وطرح الهيدروجين مقارنة بباقي الهيدريدات.

9.3 حساب الكسر الكتلي الهيدروجيني Gravimetric

يحسب الكسر الكتلي الهيدروجيني من أجل معرفة نسب الهيدروجين المخزنة في الهيدريدات

$$Gravimetric = \frac{8(M_H)}{8(M_H)+1(M_X)+7(M_{Li})} \times 100 \quad (5.3)$$

M_i : تمثل الكتلة المولية للعنصر i.

الجدول 6.3 يوضح الكتلة المولية لمختلف العناصر القلوية:

جدول 6.3: الكتلة المولية لكل عنصر X

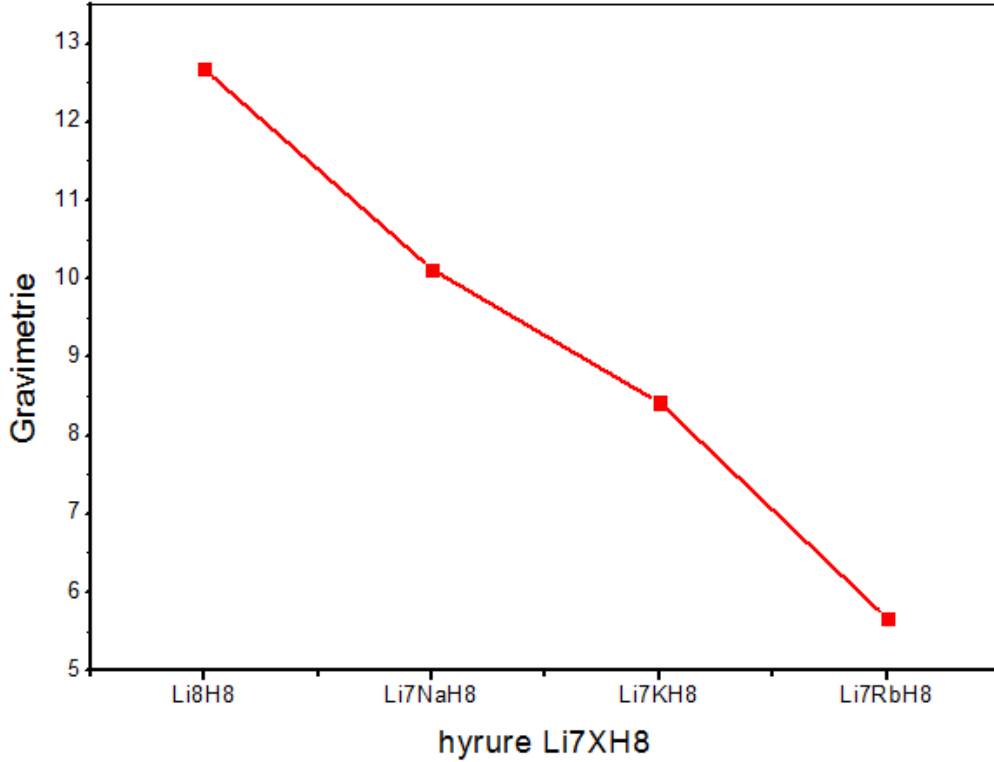
العنصر X	الكتلة المولية M_X
الهيدروجين	1.0079
الليثيوم	6.941
الصوديوم	22.99
البوتاسيوم	85.468
الروبيديوم	39.098

نطبق مختلف هذه القيم في الكسر الكتلي الهيدروجيني لنحصل على قيم G والجدول 7.3 يوضح النتائج المتحصل عليها للكسر الكتلي الهيدروجيني.

جدول 7.3: قيم الكسر الكتلي الهيدروجيني لكل هيدريد Li7XH8

الهيدريد	الكسر الكتلي الهيدروجيني G
Li8H8	12.679
Li7NaH8	10.124
Li7KH8	8.421
Li7RbH8	5.673

الشكل 14.3 يوضح منحنى تغير الكسر الكتلي الهيدروجيني بدلالة إستبدالات للهيدريدات Li7XH8.



شكل 14.3: تغير الكسر الكتلي الهيدروجيني بدلالة الهيدريدات Li7XH8

من خلال المنحني نلاحظ ما يلي:

- ❖ الكسر الكتلي الهيدروجيني يتناقص وفق الاستبدال من Na الى Rb.
- ❖ الهيدريد Li8H8 يخزن الهيدروجين بأكثر نسبة وتقدر بـ 12.67 وهي نسبة معتبرة.
- ❖ نسبة الكسر الكتلي للهيدريد Li7RbH8 المقدر بـ 5.673 تعتبر مقبولة في أنظمة تخزين الهيدروجين.

10.3 الخصائص الالكترونية

يعد كل من مستوى فيرمي، سطح فيرمي، عصابات الطاقة، كثافة الحالات (DOS) والكثافة الالكترونية من أهم خصائص البنية الالكترونية لأي مركب، ومفتاح لتفسير أغلب الخصائص الفيزيائية له. لهذا لا بد لأي دراسة أن تنطوي على بعض الخصائص الالكترونية للمركب المدروس. في هذا الجزء من البحث نتناول بعض من هذه الخصائص وناقشها من الجانب الفيزيائي لها.

و لدراستها قمنا بـ:

- ✓ تعديل ملف البنية Li7XH8.struct بإدخال قيمة أحرف الخلية عند التوازن المتحصل عليه في مرحلة optimize volume .
- ✓ تهيئة أنظمة الاستعداد الأولية initialize calculation
- ✓ حساب حلقة SCF. بالمعطيات اثوابث الشبكة في حالة الإتزان جدول 8.3.

جدول 8.3: قيمة ثابت الشبكة عند التوازن لكل هيدريد $Li7XH8$

المهيدريد	a (Å°)
Li7NaH8	4.1495
Li7KH8	4.4133
Li7RbH8	4.5666
Li8H8	4.0062

1.10.3 مستوى فرمي

يعرف مستوى فرمي (طاقة فيرمي) بأنه أعلى مستوى طاقي يمكن أن يشغله الإلكترون عند درجة الحرارة صفر كلفن حيث تكون الإلكترونات في حالة الاستقرار (لا تملك أي طاقة حرارية) فتتوزع على عصابات الطاقة من الأقل طاقة إلى الأعلى. بداية بعصابة التكافؤ ثم العصابات الأخرى بحيث لا تتجاوز مستوى فرمي الذي يكون له قيمة طاقة ثابتة لا تتغير مع درجة الحرارة فهو خاصية مميزة للمادة، في النواقل يتوسط عصابة النقل فتكون نصف مملوءة ولا يوجد لديها عصابة طاقة ممنوعة أي يوجد هناك تداخل بين عصابة النقل و عصابة التكافؤ. أما في حالة العوازل فيتموضع قرب عصابة التكافؤ وتكون العصابة الممنوعة بطاقة أكبر من 4eV تفصل بين عصابة التكافؤ وعصابة النقل، فلا يمكن للإثارة الحرارية ولا الأشعة الضوئية أن تعطي طاقة للإلكترونات تمكنها من الانتقال لعصابة النقل [25]. العصابة المانعة في أشباه النواقل تكون أقل من 4eV ومستوى فرمي يتوسطها. يحتل مستوى فرمي أهمية كبيرة في مجال تصنيف المواد. يتم حساب قيمته من خلال حساب حلقة SCF المحسوبة سابقا ويمكن استخراج قيمته من الملف Li7XH8.scf. الجدول 9.3 يوضح مستوى طاقة فرمي للهيدريدات المدروسة.

جدول 9.3: قيمة مستوى طاقة فرمي للهيدريدات المدروسة

العنصر	Li8H8	Li7NaH8	Li7KH8	Li7RbH8
طاقة مستوى فرمي (Ry)	-0.0174228139	-0.0281994332	-0.003516356	0.0235044416

2.10.3 عصابات الطاقة

هي عبارة عن مستويات الطاقة التي يمكن للإلكترون أن يشغلها، مرسومة بدلالة شعاع الموجة في الفضاء العكسي [25] تمكنا من حسابها و رسمها بتباع الخطوات التالية:

✓ فتح مساحة عمل جديد باسم Band struct ونسخ ملفات نتائج حساب SCF cyle فيه.

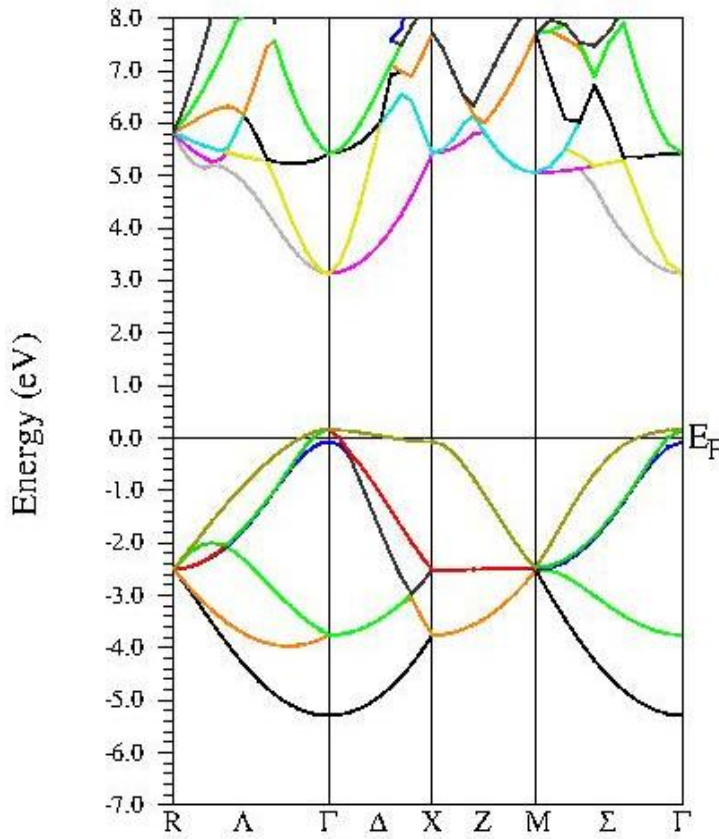
✓ تنفيذ نافذة Band struct الموجودة في قائمة Tasks على الواجهة الرسومية للبرنامج مع تعديل الملف edit.insp بإدخال قيمة مستوى فيرمي.

النتائج المتحصل عليها في الملف Li7XH8.bands.agr قمنا برسمها بواسطة برنامج gnuplot حيث تحصنا على شكل عصابة الطاقة من خلال إتباع المسارات حسب النقاط الخاصة في الفضاء العكسي أي منطقة بريلوان الأولى و هي تمثل مستويات الطاقة انطلاقاً من الطاقة الدنيا إلى الطاقة العليا.

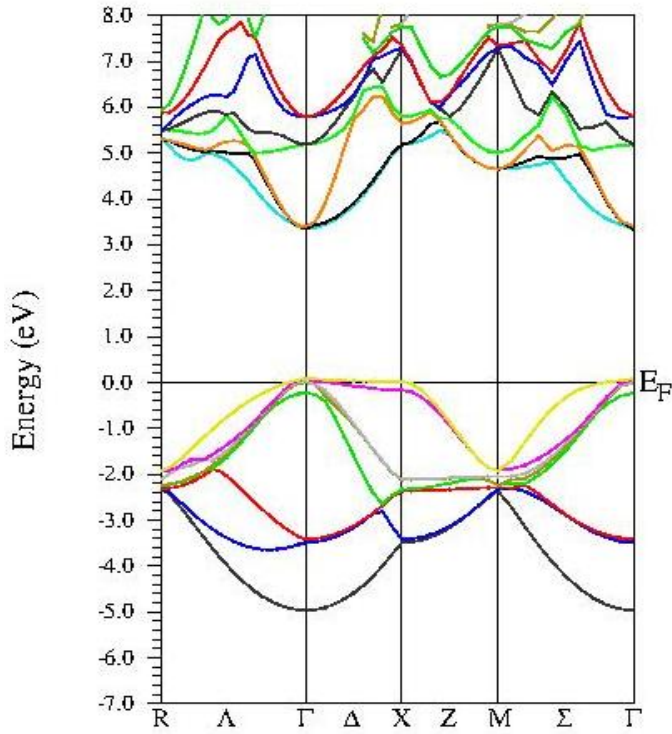
الأشكال 15.3-18.3 تبين منحنيات عصابات الطاقة للهيدريدات Li8H8 و Li7XH8.

النتائج المتحصل عليها تتمثل في:

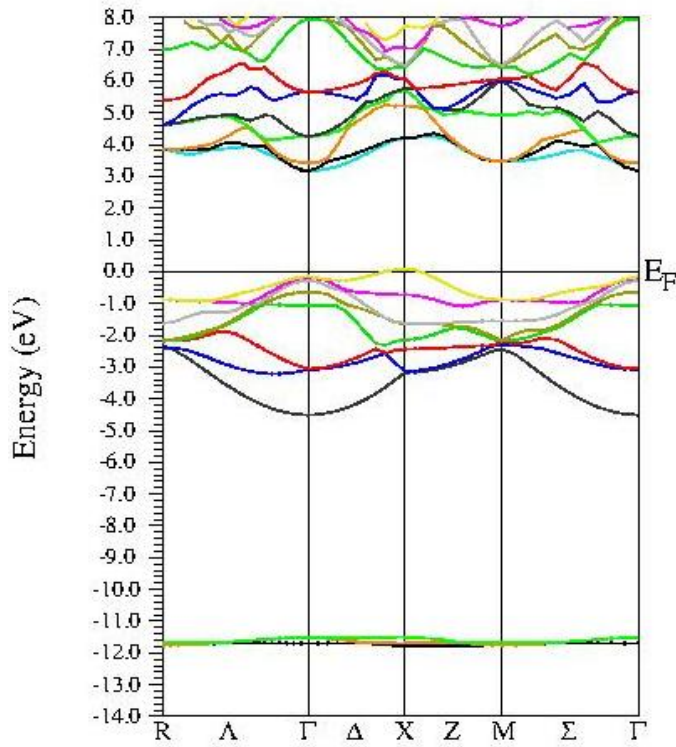
- ❖ نلاحظ بالنسبة لجميع الهيدريدات وجود عصابة ممنوعة مباشرة أين تكون الطاقة الدنيا لعصابة النقل والقيمة العظمى لعصابة التكافؤ في نفس المنطقة X وهذا يفسر وجود خصائص الكاشف الضوئي.
- ❖ طاقة العصابة المانعة لجميع الهيدريدات أقل من 4 eV وعليه يمكن القول أن الهيدريدات لها طابع نصف ناقل.



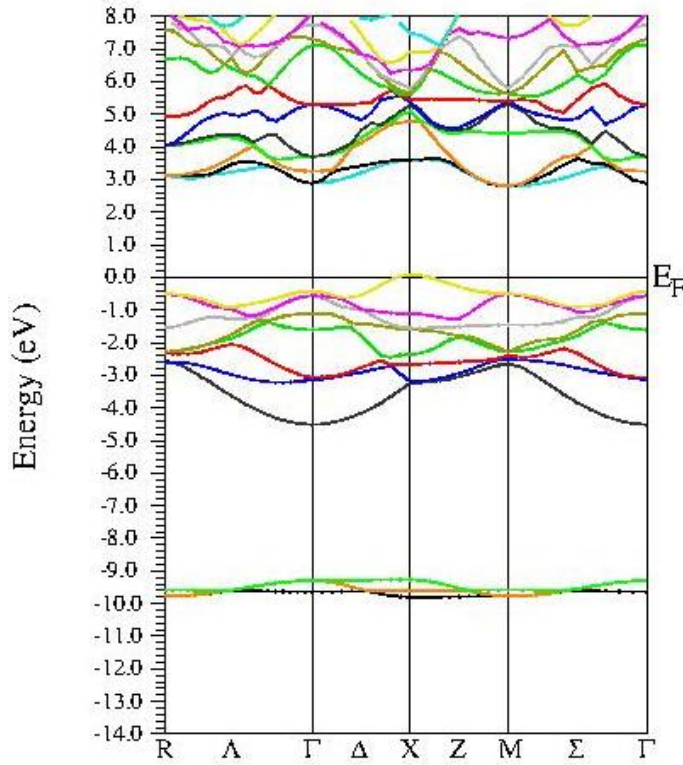
شكل 15.3: بنية عصابة الطاقة للهيدريد Li8H8



شكل 16.3: بنية عصابة الطاقة للهيدريد Li₇NaH₈



شكل 17.3: بنية عصابة الطاقة للهيدريد Li₇KH₈



شكل 18.3: بنية عصابة الطاقة للهيدريد Li_7RbH_8

3.10.3 حساب كثافة الحالات DOS

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

نعني بها عدد الحالات الإلكترونية في وحدة مجال الطاقة [25] وهي تلعب دورا مهما في فهم التوزيع الإلكتروني للمادة، ودراسة خصائص التوصيل و الروابط الكيميائية فيها. تمكنا من حسابها ورسمها بتباع الخطوات التالية:

✓ فتح مساحة عمل جديدة باسم DOS ونسخ ملفات نتائج الحساب بعد إتمام حلقة SCF cycle بالمعطيات الجديدة فيه.

✓ نقوم بتنفيذ برامج نافذة DOS. الموجودة في قائمة تظهر قائمة tasks على الواجهة الرسومية للبرنامج ونتبع الخطوات عند الوصول لتعليمية configure $\text{Li}_7\text{XH}_8.\text{int}$ ندخل المدارات الذرية الخاصة بذرات المركب في حالتنا المدار s,p لذرة Li و H أما بالنسبة لذرات العنصر X فلدينا s,p لذرة Na و s,p,d لذرة K و s,p,d لذرة Rb.

نواصل، في التعليلة Plot DOS تظهر لنا نافذة جديد نقوم بإدخال المجال على x و y لرسم المنحنى ثم نختار الحالة التي نريد رسمها بتغيير النقاط.

✓ نطبق التعليلة Plot من جديد يظهر منحنى كثافة الحالة.

✓ في حالتنا المدروسة قمنا بحفظ كافة المجلدات التي تحتوي على قيمة الكاقة ب eV ورسمنا المنحنيات بواسطة

برنامج Origen08

الشكل 19.3 يظهر منحنيات تغير كثافة الحالة للهيدريدات الأربعة. النتائج المتحصل عليها هي:

(أ) بالنسبة للهيدريد **Li8H8**:

✓ مجال الطاقة [0, -5.3] يوافق عصابة التكافؤ وتكون كثافة الحالات مملوءة عند درجة الصفر كلفن وهذا

الجزء هو المسؤول على الروابط المشكلة للهيدريد.

✓ مجال طاقة [0, 3.2] تطابق منحنى الكثافة على محور الطاقة مما يدل على وجود عصابة مانعة. هذه

العصابة المانعة موجودة فوق مستوى فيرمي و المجال الطاقى لهذه العصابة المانعة المحدد بـ 3 eV يبين أن

هذا الهيدريد هو هيدريد شبه ناقل.

✓ مجال طاقة [3.2, 16.5] يوافق عصابة النقل وتحتوي هذه العصابة على جميع الحالات المثارة التي تكون

فارغة في درجة الصفر مطلق بسبب تواجدها فوق مستوى فيرمي وهي تعبر عن الحالات التي لا تساهم

في الروابط المشكلة للهيدريد وتقتصر هذه الحالات على التوصيل الكهربائي.

(ب) بالنسبة لـ **Li7NaH8**:

✓ مجال الطاقة [0, -5] يوافق عصابة التكافؤ التي تعبر على الحالات الممتلئة بالإلكترونات في درجة

الصفر المطلق. هذه الإلكترونات هي التي تساهم في تكوين الروابط الكيميائية.

✓ مجال الطاقة [0, 3.3] يعبر عن العصابة المانعة لكن هذه العصابة موجودة أسفل مستوى فيرمي.

✓ مجال الطاقة [3.3, 16.5] يعبر عن عصابة التوصيل. نلاحظ أن مستوى فيرمي موجود داخل هذه

العصابة و هذا دلالة على وجود إلكترونات حرة تشارك في التوصيل.

(ج) بالنسبة لـ **Li7KH8**:

✓ مجال الطاقة [0, -4.7] يوافق عصابة التكافؤ التي تعبر على الحالات الممتلئة بالإلكترونات في درجة

الصفر المطلق. هذه الإلكترونات هي التي تساهم في تكوين الروابط الكيميائية.

✓ مجال الطاقة [0, 3] يعبر عن العصابة المانعة لكن هذه العصابة موجودة أسفل مستوى فيرمي.

✓ مجال الطاقة [3, 18] يعبر عن عصابة التوصيل. نلاحظ أن مستوى فيرمي موجود داخل هذه العصابة

و هذا دلالة على وجود إلكترونات حرة تشارك في التوصيل.

(د) بالنسبة لـ **Li7RbH8**:

✓ مجال الطاقة [0, -4.6] يوافق عصابة التكافؤ التي تعبر على الحالات الممتلئة بالإلكترونات في درجة

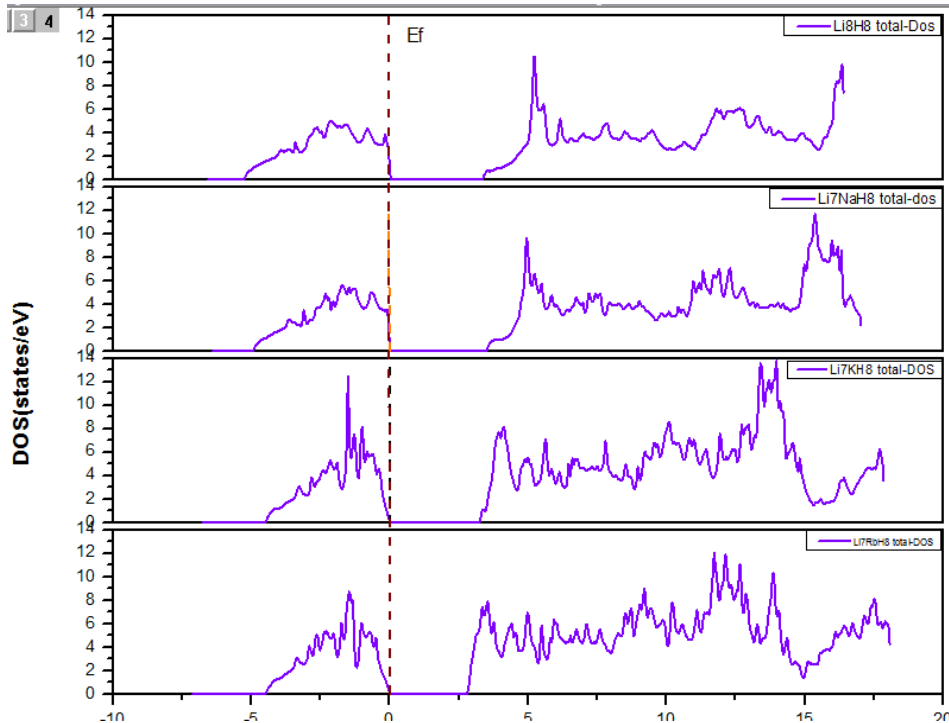
الصفر المطلق. هذه الإلكترونات هي التي تساهم في تكوين الروابط الكيميائية.

- ✓ مجال الطاقة [0, 2.8] يعبر عن العصابة المانعة لكن هذه العصابة موجودة أسفل مستوى فيرمي.
- ✓ مجال الطاقة [2.8, 18] يعبر عن عصابة التوصيل. نلاحظ أن مستوى فيرمي موجود داخل هذه العصابة و هذا دلالة على وجود إلكترونات حرة تشارك في التوصيل.

(و) المقارنة بين كثافة الحالات للهيدريدات Li_8H_8 ، Li_7NaH_8 ، Li_7KH_8 و Li_7RbH_8 :

الشكل 19.3 يسمح لنا بمقارنة كثافة الحالات لجميع الهيدريدات. من خلال المقارنة وجدنا النتائج الآتية:

- ❖ في الترموديناميك عندما تكون العصابة المانعة كبيرة دلالة على الإستقرار الجيد و نقصانها دلالة على نقصان في الإستقرار. الإستبدال الذري من Na الى Rb للهيدريد Li_7XH_8 نتج عنه نقصان تدريجي في العصابة المانعة. هذا الأخير يترتب عنه نقصان تدريجي في إستقرار الهيدريدات.
- ❖ نلاحظ أن الإستبدال الذري من Na الى Rb للهيدريد Li_7XH_8 ينتج عنه نقصان تدريجي في عرض و في كثافة الحالات الإلكترونية في عصابة التكافؤ. في درجة حرارة الصفر مطلق هذا النقصان يؤثر على عدد الإلكترونات المساهمة في الروابط. وكنتيجة لذلك الهيدريد الذي يساعد في تخزين و طرح الهيدروجين بسهولة مقارنة بباقي الهيدرات المدروسة هو Li_7RbH_8 .
- ❖ الهيدريدات Li_8H_8 ، Li_7NaH_8 ، Li_7KH_8 و Li_7RbH_8 لها طابع شبه ناقل بسبب وجود مستوى فيرمي فوق عصابة التكافؤ و عرض العصابة المانعة أقل من 4 eV.



شكل 19.3: منحنيات تغير كثافة الحالة للمركبات الاربعة

الخاتمة

قمنا في هذا العمل بدراسة تأثير الاستبدال الذري في هيدريد الليثيوم $1X1X2Li-H_{225}$ على تخزين الهيدروجين وذلك بواسطة المعادن القلوية Na، K و Rb. ولاحظنا تأثيره على الخصائص البنيوية والإلكترونية، معتمدين على طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا المدججة في برنامج WIEN2k و نظرية DFT باستعمال تقريب التدرج المعمم .GGA-PBE.

النتائج المتحصل عليها يمكن تلخيصها فيما يلي:

- ❖ ثوابت الشبكة المحسوبة للمركب LiH_{225} مقارنة للقيم التجريبية
- ❖ عند الاستبدال الذري الكسر الكتلي للهيدروجين (G) Gravimétrie تتناقص وفق الاستبدال من Na الى Rb
- ❖ تحديد الخواص البنيوية عند درجة الصفر المطلق، و المتمثلة في ثوابت الشبكة، معامل الإنضغاط، الانضغاطية.
- ❖ طاقة التشكل لمختلف الاستبدالات يظهر لنا أن الروبيديوم هو العنصر الأحسن في تخزين الهيدروجين. حيث وجدنا أن الهيدروجين يمتص و يستخرج بسهولة عند الاستبدال من Na الى Rb.
- ❖ الكسر الكتلي الهيدروجيني يتناقص وفق الإستبدال من Na الى Rb.
- ❖ الهيدريد $Li8H8$ يخزن الهيدروجين بأكثر نسبة وتقدر بـ 12.67 وهي نسبة معتبرة.
- ❖ نسبة الكسر الكتلي للهيدريد $Li7RbH8$ المقدرة بـ 5.673 تعتبر مقبولة في أنظمة تخزين الهيدروجين.
- ❖ الخصائص الإلكترونية المتمثلة في بنية عصابات الطاقة و كثافة الحالات بينت لنا أن الهيدريدات $Li8H8$ ، $Li7NaH8$ ، $Li7KH8$ و $Li7RbH8$ هي عبارة عن أنصاف نواقل.
- ❖ الإستبدال الذري من Na الى Rb للهيدريد $Li7XH8$ نتج عنه نقصان تدريجي في العصابة المانعة. هذا الأخير يترتب عنه نقصان تدريجي في إستقرار الهيدريدات.
- ❖ الإستبدال الذري من Na الى Rb للهيدريد $Li7XH8$ ينتج عنه نقصان تدريجي في عرض و في كثافة الحالات الإلكترونية في عصابة التكافؤ. في درجة حرارة الصفر مطلق هذا النقصان يؤثر على عدد الإلكترونات المساهمة في الروابط. وكننتيجة لذلك الهيدريد الذي يساعد في تخزين وطرح الهيدروجين بسهولة مقارنة بباقي الهيدرات المدروسة هو $Li7RbH8$.

قائمة المراجع

- [1] كيمياء المجموعات الرئيسية/ د.مُحَمَّد علي خليفة الصالح . جامعة الملك سعود، الرياض ط1، 1410هـ
- [2] د.حسن عبد الحي مُجَد /الكيمياء الغير عضوية كيمياء المجموعات الرئيسية قطاع s و قطاع p / كلية التربية للبنات-ينبع جامعة طيبة 2006
- [3]énergie matière premier: L'hydrogène comme vecteur énergétique: concurrence ou complémentarité ou avec les combustibles fossiles;n°20;PP9-16;2ème trimestre-2002
- [4]<https://www.britannica.com/science/potassium/18avr2018>
- [5]H.malissa:Die Trennung des Lithiums vom magnesium in Lithium-Magnesium-Legierungen,Fresenius/Journal of Analytical chemistry, sringer Berlin/Heidelberg,ISSN0937-0633,Volume171, Numben 4juili1959
- [6]Mark J.winter.chemical Bonding. OXFORD University Press, 1994,ISBN 0-19-855694-2
- [8] <https://www.britannica.com/Rubidium /18avr2018>
- [9] عبد المجيد البلخي كيمياء المعادن الانتقالية / جامعة دمشق 1993.
- [10] علي السكري كيمياء العناصر و المركبات، دار الفكر العربي 2015 ص15
- [11]<https://www.futura-sciences.com/sciences/definitions/chimie-rubidium-14813/20avr2018>
- [12]<https://www.britannica.com/Sodium/18avr2018>
- [13] يري السعدي . شهادة الدكتوراه في العلوم . جامعة سطيف 2013.
- [14] عمار بايزيد، فخر يكتوت، مصطفى صائم الدهر، مجلة جامعة دمشق للعلوم الأساسية، المجلد 21، العدد الثاني 2005 من ص 150 – 163
- [15]J.P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 1992.46, 6671.
- [16]M. Born , J.R. Oppenheimer , Ann1927. Phys. 87 457.
- [17]A. MEZIANI, Thèse de Doctrat, Université Badji Mokhtar Annaba (2012).
- [18]kohn, P .Honberg and W .,Phys .Rev B1964,Vol.136, p.864.
- [19] kohn ,W .,and Sham . L . J . Phys .Rev B,Vol.140,(1965)p.1133.
- [20]Cottenier S., Density functional. Theory and the family of (LAPWmethods):a step-bystep introduction, 2002.
- [21] Zahia AYAT, mmoire de magister, université d'Ouargla 2006.
- [22]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 Tricky S. Compute, B1990. Phys. Commun. 59, 399.
- [23]User's guide, wien2k 12.1 (release 30.08.2012) Peter BLAHA, Karlheinz SCHWARZ, Georg MADSEN, Dieter KVASNICKA, Joachim LUITZ
- [24] C. Kittel, Introduction à la physique du solide, 6ème édition, Dunod Paris,2006.
- [25] عقيل عزيز داخل، ديوان المطبوعات الجامعية، مقدمة في فيزياء الجسم الصلب ج2، 1991

[26] Herbst Jr , Hector Jr . Energetics of The Li amide / Li imide hydrogène storege reaction . Phys rev B 2005; 72 : 125120

[27] بن الضب هاجر، مذكرة ماستر، جامعة قاصدي مرياح ورقلة 2016