



جامعة قاصدي مرباح ورقلة
كلية الرياضيات وعلوم المادة
قسم الفيزياء



مذكرة

ماستر أكاديمي

ميدان: علوم المادة

فرع: فيزياء

التخصص: فيزياء المواد

من إعداد الطالبة: خنفر هناء

بعنوان:

دراسة تأثير الاستبدال الذري في هيدريد الليثيوم

Cr و V ،Ti الانتقالية بواسطة العناصر 1x1x2LiH_225

نوقشت يوم الإثنين 2018/06/04

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

رئيسا	جامعة قاصدي مرباح	أستاذ محاضر أ	عاشوري عبد الرحيم
مناقشا	جامعة قاصدي مرباح	أستاذ محاضر أ	بن طويبة عمر
مؤطرا	جامعة قاصدي مرباح	أستاذ محاضر أ	محمدي لزهير
مساعد مؤطر	جامعة قاصدي مرباح	أستاذ مساعد أ	شعيب هجيرة

السنة الجامعية. 2018/2017

الحمد لله الذي وفقنا لهذا ولم نكن لنصل إليه لو لا فضل الله علينا
أما بعد: أهدي هذا العمل المتواضع الى اللذان سهرا وتعبا على تعليمي:
أمي الغالية وحبية قلبي نورة لعجيلات
وأبي الغالي الأخضر اسأل الله أن يحفظهما لي
إلى إخوتي أحبابي ونور عيني:
عبد الروؤف، لينة، بهاء الدين، رياض، أماني، بيان
إلى كل أقاربي من قريب أو من بعيد
إلى كل الأصدقاء و الأحباب دون استثناء
إلى أساتذتي الكرام وكل رفقاء الدراسة
وأرجوا من الله تعالى أن يجعل عملي هذا نفعاً يستفيد منه
جميع الطلبة المقبلين على التخرج.

التشكرات

الحمد والشكر لله العلي القدير الذي وفقني وأمدني بالعون الكافي

في مسيرتي الدراسية وفي انجازي لهذه المذكرة، سبحانه وتعالى

نحمده ونشكره على نعمه وحسن عونه

أتوجه بشكر للاستاذ المؤطر: محمدي لزهري

والاستاذة: شعيب هجيرة

على ما بذلوه من جهد معي طيلة هذا البحث واكتساب العلم والمعرفة.

واشكر أعضاء لجنة المناقشة: الاستاذ عاشوري عبد الرحيم لترؤسه اللجنة

والاستاذ بن طويلة عمر لمناقشته لهذه المذكرة

كما اشكر جميع اساتذة جامعة قاصدي مرباح ورقلة

ومن ضمنهم استاذة فيزياء المواد الذين اكتسبنا منهم كم من المعلومات:

بن مبروك لزهري، غرياني رشيد، بوكراع عمر

تجاني محمد الخامس ، بلعكروم كريمة، بابا حني ام الخير

واشكر جميع من ساعدوني طيلة مشواري الدراسي.

الملخص

بالاعتماد على نظرية الكثافة التابعية DFT وطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW قمنا بدراسة تأثير الاستبدال الذري في هيدريد الليثيوم Li7XH8 بواسطة العناصر الإنتقالية Ti، V و Cr وتمت الدراسة باستعمال برنامج WIEN2k حيث قمنا بحساب الكسر الكتلي للهيدروجين Gravimétrie ووجدنا أنه يتناقص من الاستبدال Ti إلى Cr في الهيدريد Li7XH8. حساب طاقة التشكل أعطت تناقص تدريجيا في استقرار الهيدريد Li7XH8 من الاستبدال Ti إلى Cr. دراسة بنية عصابات الطاقة وكثافة الحالات أعطت نفس النتائج. الإستبدال Cr هو الإستبدال الذي يساعد على تخزين وطرح الهيدروجين بسهولة مقارنة بالإستبدالات الأخرى المدروسة.

الكلمات المفتاحية: تخزين الهيدروجين، الليثيوم، DFT، WIEN2k، FP-LAPW.

Résumé

L'effet de la substitution atomique dans l'hydru de lithium Li7XH8 par les éléments de transition de Ti, V et Cr à été étudié en utilisant la théorie de fonctionelle de la densité DFT et la méthode des ondes planes augmentées et linéarisées de potentiel complet *FP-LAPW* impliqué dans le code WIEN2k. La densité gravimétrique de l'hydrogène dans Li7XH8 diminue de la substitution de Ti à celle de Cr. L'énergie de formation montre une diminution progressive de la stabilité de l'hydru de Li7XH8 de la substitution Ti à celle de Cr. La structure des bandes et la densité d'états DOS donnent les mêmes résultats. La substitution de Cr 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 ; WIEN2k ; *FP-LAPW*.

Abstract

Based on the DFT theory and the full potential linear augmented plan wave *FP-LAPW*, implemented in WIEN2k code, the effect of atomic substitution in lithium hydride Li7XH8 by transition elements Ti, V et Cr was investigated. The gravimetric hydrogen density in the Li7XH8 decreases from the Ti substitution to the Cr substitution. The formation energy shows that there is a gradual decreasing in the stability of the hydride Li7XH8 from the Ti substitution to the Cr substitution. DOS analysis gives the same results. The best substitution is the Cr substitution which favorite easily the hydrogen storage and the hydrogen restitution compared to other substitutions in question.

Keywords: Storage of Hydrogen; Lithium; DFT; WIEN2k; *FP-LAPW*.

I	الإهداء
II	التشكرات
III	الملخص
IV	الفهرس
VIII	قائمة الأشكال
IX	قائمة الجداول
X	المقدمة العامة
1	الفصل الاول: عموميات حول تخزين الهيدروجين في المواد الصلبة
2	1.1 مقدمة
2	2.1. الهيدروجين
2	1.2.1 موقعه في الجدول الدوري
2	2.2.1 خواصه
3	3.2.1 نظائره
3	4.2.1 استخداماته
4	3.1 الليثيوم
4	1.3.1 تعريفه
4	2.3.1 خواصه
5	3.3.1 نظائره
5	4.3.1 إستخداماته
6	4.1 العناصر الانتقالية (Ti, V et Cr)

6	5.1 التيتانيوم Ti
6	1.5.1 تعريفه
6	2.5.1 استخداماته
6	3.5.1 خواصه
7	6.1 الفانديوم V
7	1.6.1 تعريفه
7	2.6.1 خواصه
8	3.6.1 استخداماته
8	7.1 الكروم Cr
8	1.7.1 تعريفه
8	2.7.1 خواصه
8	3.7.1 استخداماته
9	8.1 تخزين الهيدروجين
9	1.8.1 تخزين الهيدروجين تحت الضغط العالي
9	2.8.1 التخزين المبرد (التبريد الشديد)
9	3.8.1 الامتزاز (تخزين على السطوح)
10	4.8.1 الامتصاص
10	9.1 الهيدريدات
10	1.9.1 الهيدريدات الأيونية
10	2.9.1 الهيدريدات التساهمية
10	3.9.1 الهيدريدات المعدنية
11	الفصل الثاني: النظرية التابعة للكثافة و برنامج WIEN2k

12	1.2 مقدمة
12	2.2 معادلة شرودنجر للبلورة
14	3.2 تقريب بورن-أبوغهايمر
14	4.2 تقريب هارتري-فوك
15	5.2 نظرية دالة الكثافة DFT
15	1.5.2 مبدأ دالة الكثافة
15	2.5.2 نظرية هوهنبارغ-كوهن
17	3.5.2 معادلة كوهن-شام
17	4.5.2 تقريب كثافة الموضع LDA
18	5.5.2 تقريب التدرج المعمم GGA
18	6.5.2 حلول معادلة كوهن-شام
20	6.2 طريقة الامواج المستوية المتزايدة APW
21	7.2 طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW
22	8.2 برنامج WIEN2k
25	الفصل الثالث: النتائج و المناقشات
26	1.3 مقدمة
26	2.3 إنشاء ملف البنية
28	3.3 اختبارات التقارب
28	4.3 تهيئة الحساب
30	5.3 الدراسة البنيوية
30	1.5.3 تعريف
30	2.5.3 حالة التوازن

37Li7XH8 و Li8H8	3.5.3 حساب طاقة التشكل لهيدريدات الليثيوم
39Gravimétrie	4.5.3 حساب الكسر الكتلي للهيدروجين
41	6.3 الدراسة الالكترونية
42	1.6.3 بنية عصابات الطاقة
45DOS	2.6.3 كثافة الحالات
49	الخاتمة
50	المراجع

قائمة الأشكال

19	الشكل 1.2: الحلقة التكرارية للحساب
20	الشكل 2.2: توزيع خلية الوحدة والمنطقة البينية والكروية
24	الشكل 3.2: بنية برنامج WIEN2k
29	الشكل 1.3: برامج الإعدادات الأولية
29	الشكل 2.3: حلقة SCF
30	الشكل 3.3: نافذة OptimizeV
31	الشكل 4.3: الطاقة الكلية لـ LiH ₂₂₅ بدلالة الحجم
32	الشكل 5.3: الطاقة الكلية لـ Li ₈ H ₈ بدلالة الحجم
32	الشكل 6.3: الطاقة الكلية لـ Li ₇ TiH ₈ بدلالة الحجم
33	الشكل 7.3: الطاقة الكلية لـ Li ₇ VH ₈ بدلالة الحجم
33	الشكل 8.3: الطاقة الكلية لـ Li ₇ CrH ₈ بدلالة الحجم
35	الشكل 9.3: بنية LiH ₂₂₅
35	الشكل 10.3: بنية Li ₈ H ₈
36	الشكل 11.3: بنية Li ₇ TiH ₈
36	الشكل 12.3: بنية Li ₇ VH ₈
37	الشكل 13.3: بنية Li ₇ CrH ₈
39	الشكل 14.3: طاقة التشكل للهيدريدات Li ₇ XH ₈
41	الشكل 15.3: الكسر الكتلي للهيدروجين للهيدريدات Li ₇ XH ₈
41	الشكل 16.3: قائمة الخصائص
43	الشكل 17.3: بنية عصابة الطاقة للهيدريد Li ₈ H ₈
43	الشكل 18.3: بنية عصابة الطاقة للهيدريد Li ₇ TiH ₈
44	الشكل 19.3: بنية عصابة الطاقة للهيدريد Li ₇ VH ₈
44	الشكل 20.3: بنية عصابة الطاقة للهيدريد Li ₇ CrH ₈
48	الشكل 25.3: كثافة الحالات للهيدريدات Li ₇ CrH ₈ و Li ₇ VH ₈ ، Li ₇ TiH ₈ ، Li ₈ H ₈

قائمة الجداول

3	الجدول 1.1 تصنيف الخواص الفيزيائية للهيدروجين
4	الجدول 2.1 تصنيف الخواص الفيزيائية لليثيوم
7	الجدول 3.1 تصنيف الخواص الفيزيائية لتيتانيوم
7	الجدول 4.1 تصنيف الخواص الفيزيائية للفانديوم
8	الجدول 5.1 تصنيف الخواص الفيزيائية للكروم
26	الجدول 1.3: المعطيات الضرورية لإنشاء ملف البنية لـ LiH-225
27	الجدول 2.3: المعطيات الضرورية لإنشاء ملف البنية لـ Li7XH8
34	الجدول 3.3: نتائج الدراسة البنوية
37	الجدول 4.3: الطاقة الكلية للمعدن: Li، Ti، V و Cr
38	الجدول 5.3: طاقة التشكل للهيدريدات المدروسة
40	الجدول 6.3: الكتلة المولية للعناصر H، Li، Ti، V و Cr
40	الجدول 7.3: الكسر الكتلي للهيدروجين بالنسبة للهيدريدات Li8H8 و Li7XH8

المقدمة العامة

للفيزياء فروع متعددة ومن بينها فيزياء المواد التي لها دور فعال في مجالات الحياة وتطويرها للعديد من التطبيقات لاهمية المواد التي منها المعادن وهي الاخرى لها اهمية كبيرة في الصناعة والتكنولوجيا.

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

تخزين الهيدروجين يعتبر عقبة حاسمة في تطوير اقتصاد الهيدروجين بالنسبة للتطبيقات المتنقلة (السيارات) يجب أن يكون نظام تخزين الهيدروجين خفيف الوزن وصغير الحجم التقنيات الحالية مثل الغاز المضغوط أو الهيدروجين المسال لها عيوب شديدة والمتمثلة في التكلفة العالية والخطر المرافق لهذا النوع من التخزين، اما تخزين الهيدروجين في المواد الصلبة الخفيفة الوزن يمكن أن يكون حل فعال يسمح بتعزيز كثافة طاقة خزانات الهيدروجين.

ودراستنا ستتم بإستعمال محاكاة عددية التي شهدت تقدما كبيرا في السنوات الاخيرة حيث اكتسبت مكانا بارزا في العلم خاصة الفيزياء لتعلقها بكل النهج التجريبية والنظرية، وأيضا لفهم واستكشاف المادة وسلوكها على المستوى الذري ودراسة الانظمة مع ما يصل الى عدة مئات من الذرات ودراسة خصائص المواد فهذه النظريات والأدوات وأساليب الكمبيوتر تجعل من نمذجة المركبات الحقيقية والهياكل المعقدة يصبح ممكنا تماما ومن بينها نظرية الكثافة التابعية DFT.

في هذا العمل سنقوم بدراسة تأثير الاستبدال الذري لهيدريد الليثيوم $1 \times 1 \times 2 \text{LiH}_{225}$ بواسطة المعادن الانتقالية Ti ، V و Cr على الخواص البنيوية والإلكترونية وقمنا بتقسيم العمل الى ثلاثة فصول:

الفصل الاول: عموميات حول تخزين الهيدروجين في المواد الصلبة حيث تم تعريف الليثيوم والهيدروجين والعناصر الانتقالية والهيدريدات وتخزين الهيدروجين في المواد الصلبة.

الفصل الثاني: نظرية الكثافة التابعية وتقريباتها التي تشمل معادلة شرودنجر، تقريب بورن-أبوهايمر، تقريب هارترى فوك، نظرية هوهنبارغ-كوهن، معادلة كوهن شام وحلولها، تقريب الكثافة المحلية وتقريب التدرج المعمم، طاقة التبادل والارتباط، طريقة الموجة المستوية المتزايدة والكمون الكامل FP-LAPW ، برنامج WIEN2k ومميزاته.

الفصل الثالث: حيث قمنا بدراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية (عصابات الطاقة وكثافة الحالات) وكذلك حساب طاقة التشكل والكسر الكتلي للهيدروجين باستعمال برنامج WIEN2k وبالإعتماد على نظرية الكثافة التابعية DFT وطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW.

الفصل الاول: عموميات حول تخزين الهيدروجين في المواد الصلبة

1.1 مقدمة

الهيدروجين فرصة هائلة للبيئة والطاقة النظيفة والوقود، وباعتباره وسيلة لتقليل الاعتماد على مصادر الطاقة المستوردة، كما يمكن للهيدروجين ان يلعب دور فعال في مجال الطاقة حيث اصبح يستخدم على نطاق واسع بديل للبنزين ولكن يجب تقديم تسهيلات لنقله وتخزينه والتي تكمن في ان تخزينه في المواد الصلبة يكون الحل مقارنة بتقنيات الاخرى مثل الغاز المضغوط او الهيدروجين المسال التي لها عيوب شديدة في شروط النظامية.

2.1. الهيدروجين

1.2.1 موقعه في الجدول الدوري

للهدروجين موقع فريد بين جميع العناصر المشكلة للجدول الدوري وذلك لأنه أخف العناصر قاطبة وذو تركيب بسيط، وبنية إلكترونية $1s^1$ وله شكلان أحدهما أيون H^+ والثاني أيون هيدريد H^- تقرب بنيته من بنية عناصر المجموعة الأولى (مجموعة فلزات القلوية) والتي تحتوي على إلكترون واحد في مدار الطبقة الخارجية هذا الإلكترون قابل لان تفقده هذه العناصر بسهولة فتتحول بذلك إلى أيون موجب والهيدروجين يشبه عناصر الفصيلة (VII-A) لكونه يحتاج إلى إلكترون واحد لكي يصل إلى تركيب الغاز الحامل الذي يليه وهو الهليوم ويشكل بذلك الهيدريد السالب والذي يعطى الهيدريدات باتحاده مع العناصر الكهربائية الموجبة القوية ويكون أحادى التكافؤ ذو درجة أكسده (-1) لذلك نجد أن الهيدروجين يأخذ مكانه فوق العناصر القلوية أو فوق العناصر الهالوجينية في اغلب جداول الترتيب الدوري للعناصر [1].

2.2.1 خواصه

من بين خواصه لدينا خواص كيميائية: كهروسالبية 2.1، فهو وسط بين العناصر الكهروسالبية التي تميل إلى ضم إلكترونات إضافية وبين العناصر الكهروإيجابية التي تميل إلى التخلي عن بعض إلكتروناتها ولهذا السبب فإن الهدروجين يرتبط في معظم مركباته برابطة مشتركة مع العناصر الأخرى، وأيضا يتفاعل الهدروجين مع الفلزات القلوية والقلوية الترابية عند درجة حرارة تتراوح ما بين $150c^\circ$ و $700c^\circ$ ، وتتحصل بذلك على هيدريدات الفلزات مثل: NaH و LiH وهي مركبات أيونية، تتفكك بالحرارة كما أنها تتحلل بالماء مطلقة الهدروجين [2].

ومن بين خواصه الفيزيائية: الكتلة المولية والكتلة الجزيئية والكتلة الحجمية و طاقة التأين مصنفة في الجدول 1.1:

الجدول 1.1 تصنيف الخواص الفيزيائية للهيدروجين [2]

الخاصية	القيمة
الكتلة المولية	1.008 g/mol
الكتلة الجزيئية	2.016
الكتلة الحجمية	0.09kg/m ³
الألفة الإلكترونية	72kJ
البنية الإلكترونية	1S ¹
طاقة التأين	13.6eV
طاقة الرابطة	436kJ
طول الرابطة	74pm

3.2.1 نظائره

للهدروجين H¹₁ نظيران مهمان جدا هما:

- ✓ النظير H²₁ : وهو هيدروجين ثقيل يتكون من بروتون ونيوترون وإلكترون ويدعى بالديوتيريوم D²₁
- ✓ النظير H³₁ : وهو هيدروجين ثقيل يتكون من بروتون ونيوترونين وإلكترون ويدعى بالتريتيوم T³₁ [1].

4.2.1 استخداماته

- ❖ تحضير كلوريد الهيدروجين HCl وفي صناعة النشادر NH₃.
- ❖ تحويل الكربون الى هيدروكربونات.
- ❖ تحويل الزيوت الى دهون.
- ❖ تحضير الكحول الميثيلي CH₃OH من أول أكسيد الكربون CO
- ❖ يستخدم في صناعة القنبلة الهيدروجينية.
- ❖ يستخدم لمب الهيدروجين الذري في صهر ولحام المعادن التي تنصهر عند درجات الحرارة العالية.
- ❖ تحضير بعض الفلزات باختزال مركباتها [1].

3.1 الليثيوم

1.3.1 تعريفه

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

2.3.1 خواصه

الخواص الفيزيائية لليثيوم مبينة في الجدول 2.1.

الجدول 2.1 تصنيف الخواص الفيزيائية لليثيوم [4]

الخاصية	القيمة
العدد الذري	3
الكتلة المولية	6.941g/mol
الكتلة الحجمية	0.53g/cm
نصف القطر الذري	0.145nm
نصف القطر الايوني	0.06nm
طاقة التأين الاولى	520.1 kJ/mol
الكهروسالبية	1.0
التوزيع الإلكتروني	1s ² 2s ¹
درجة الانصهار(K)	454
درجة الغليان (K)	1615

ومن بين خواصه الكيميائية أن لديه إلكترون تكافؤ وحيد والذي يمكنه التخلي بسهولة عنه لكي يتحول إلى أيون موجب، بسبب قرب إلكترون التكافؤ من النواة، بالتالي كلما كبر قطر الذرة كلما سهل لنا التخلي عن إلكترون التكافؤ في المدار الأخير كما انه يتفاعل مع الماء بشكل ناشر للحرارة بحيث يتحرر غاز الهيدروجين ويتشكل هيدروكسيد الليثيوم، ويمكن له أن يكتسب إلكترون ويصبح أيون سالب.

3.3.1 نظائره

يوجد لليثيوم نظيرين مستقرين هما Li-6 و Li-7 ويشكل الأخير نسبة % 92.5 من مجموع الليثيوم الموجود في الطبيعة وهناك ستة نظائر مشعة لليثيوم أكثرها استقرارا النظير Li-8 بعمر نصف مقداره 838 ميلي ثانية يليه النظير Li-9 بعمر نصف مقداره 178.3 ميلي ثانية، أما البقية فعمر النصف لها أقل من 8.5 ميلي ثانية، ووجد العلماء أن نواة نظير الليثيوم Li-6 يمكن أن تتحطم بسهولة بالنيوترونات وذلك يعود إلى أن نواة الليثيوم تمتص النيوترون وتصبح غير مستقرة وتتفكك إلى نواة الهليوم الخامل والى ذرة الهيدروجين الثقيل (التريتيوم النادر) وتتراوح الكتل الذرية لليثيوم بين 4.027 وحدة كتلة ذرية للنظير Li-4 حتى 11.0438 وحده كتلة ذرية للنظير Li-11.

4.3.1 إستخداماته

- ❖ بسبب السعة الحرارية العالية لليثيوم فالليثيوم يستخدم في تطبيقات النقل الحراري.
- ❖ يستخدم في الأقطاب السالبة للبطاريات بسبب جهده الكهروكيميائي العالي.
- ❖ يستخدم الليثيوم في صناعة زجاج وحزف عالي المقاومة للحرارة والأحماض، كما إن فلوريد الليثيوم يتمتع بشفافية عالية تسمح بصنع مرآصد 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 تحتل درجات حرارة عالية، فهي لا تتفرغ حتى لو ارتفعت درجة الحرارة إلى 40 درجة مئوية أو انخفضت إلى 20 درجة مئوية.
- ❖ للنظير Li-6 قدرة عالية نسبيا على التقاط النيوترونات البطيئة، الامر الذي جعله يستخدم كمنظم للتفاعلات النووية وفي الحواجز الواقية من الإشعاع.
- ❖ يدخل الليثيوم مع بعض المركبات العضوية في تركيب مواد التشحيم للآليات التي تعمل في درجات حرارة شديدة الانخفاض [2].

4.1 العناصر الانتقالية (Ti, V et Cr)

تقع بين مجموعات IIA و IIIB في الجدول الدوري وتتميز بعدة صفات نذكر منها الآتي:

- ❖ عبارة عن فلزات نموذجية وفلزات نشطة لأن قيم جهودها القطبية عالية.
- ❖ تكون مركبات ايونية وكذلك مركبات تساهمية.
- ❖ ذات توصيل حراري وكهربائي عالي، ودرجات انصهار وغليان عالية وكثافتها عالية
- ❖ كهروإيجابييتها تتراوح بين الضعيفة والمتوسطة.
- ❖ حجوم ذراتها صغيرة نظراً لامتلاء المدارات الداخلية بالالكترونات.
- ❖ يتمتع العنصر الانتقالي بعدة تكافؤات في مجموعاته.
- ❖ تتصف بخاصية رئيسية هي ميلها الى تشكيل معقدات بسبب وجود المدارات الشاغرة في بنيتها الالكترونية.
- ❖ تتمتع بعض هذه العناصر بخواص معدنية.
- ❖ جميع العناصر الانتقالية من الفلزات الصلبة ما عدا الزئبق فهو سائل.
- ❖ تكون مع بعضها او مع فلزات اخرى سبائك ، حيث تعرف السبيكة على أنها مصهورة من فلزين أو أكثر بنسب معينة. [5]

5.1 التيتانيوم Ti

1.5.1 تعريفه

هو عنصر كيميائي في الجدول الدوري يصنف ضمن الفلزات الانتقالية ورمزه Ti ورقمه الذري 22 خفيف الوزن، رمادي فضي اللون شديد الصلابة كما يعتبر التيتانيوم ثاني أكثر عناصر السلسلة وفرة في قشرة الأرض بعد الحديد، ذو بنية مكعبة ممركرة الجسم.

2.5.1 استخداماته

- ❖ يحافظ على متانة في درجات الحرارة المرتفعة لذا يُستخدم في صناعة أجسام الطائرات الأسرع من الصوت والصواريخ.
- ❖ تستخدم بعض مركبات التيتانيوم مثل كلوريد التيتانيوم في صناعة الزجاج [5].

3.5.1 خواصه

للتيتانيوم خواص متعددة مبينة في الجدول 3.1.

الجدول 3.1 تصنيف الخواص الفيزيائية لتيتانيوم [5]

الرمز	Ti
العدد الذري	22
الكتلة المولية	47.867
التوزيع الالكتروني	[Ar] ₁₈ 4s ² 3d ²
الكثافة (g/cm ³)	4.5
نقطة الانصهار (K)	1943
نقطة الغليان (K)	3562
نصف القطر الذري	1.44 Å°

6.1 الفانديوم V

1.6.1 تعريفه

عنصر كيميائي في الجدول الدوري يصنف ضمن العناصر الانتقالية وهو فلز رمادي فضي وهو عنصر نادر، ذو بنية مكعبة ممركرة الجسم.

2.6.1 خواصه

للفانديوم خواص متعددة. الجدول 4.1 يبرز بعض هذه الخواص.

الجدول 4.1 تصنيف الخواص الفيزيائية للفانديوم [5]

الرمز	V
العدد الذري	23
الكتلة المولية	50.9415
التوزيع الالكتروني	[Ar] ₁₈ 4s ² 3d ³
الكثافة (g/cm ³)	5.8
نقطة الانصهار (K)	2175
نقطة الغليان (K)	3682
نصف القطر الذري	1.32 Å°

3.6.1 استخداماته

- ❖ يحفز على أكسدة الجلوكوز (سكر الدم) ويساعد على نقله من الدم الى داخل الخلايا الدهنية
- ❖ يقوم الفانيوم بزيادة في قوة تقلص عضلة القلب

7.1 الكروم Cr

1.7.1 تعريفه

عنصر كيميائي في الجدول الدوري يصنف ضمن العناصر الانتقالية، ذو بنية مكعبة ممركرة الجسم.

2.7.1 خواصه

للکروم خواص متعددة. الجدول 5.1 يبرز بعض هذه الخواص.

الجدول 5.1 تصنيف الخواص الفيزيائية للکروم [5]

الرمز	Cr
العدد الذري	24
الكتلة المولية	51.996
التوزيع الالكتروني	$[Ar]_{18} 4s^1 3d^5$
الكثافة (g/cm^3)	7.19
نقطة الانصهار (K)	2180
نقطة الغليان (K)	2945
نصف القطر الذري	$1.25A^\circ$

3.7.1 استخداماته

- ❖ يستخدم في طلاء المعادن.
- ❖ يدخل في تكوين كثير من السبائك.
- ❖ سبيكة النيكل كروم تستخدم في ملفات التسخين كما في المكواة الكهربائية.
- ❖ يستعمل في الطلاء ليحمي من التآكل الفلزات لأنه حامل بدرجة كبيرة و يستعمل للزينة لأنه لامع و ناصع و

براق [5]

8.1 تخزين الهيدروجين

كجزء من استخدام الهيدروجين كوقود للسيارات يجب تحقيق معايير معينة على وجه الخصوص، تتعلق احدى المشكلات الرئيسية بحقيقة أن الهيدروجين منخفض الكثافة (0.09kg/m^3 عند 273 K)، من الصعب جدا تخزين كميات كبيرة من الهيدروجين في حجم صغير مما يترتب عليه الاخذ بعين الإعتبار قيود حجم الخزان والوزن وبالتالي سنحتاج الى سعة كبيرة لتخزين الهيدروجين في درجة حرارة وضغط نظاميان.

يوجد عدة اساليب مختلفة لتخزين الهيدروجين ومن بينها:

✓ تخزين الهيدروجين تحت ضغط عالي أو تحت درجة حرارة جد منخفضة.

✓ تخزين الهيدروجين في المواد الصلبة (هيدريدات معدنية). [6]

1.8.1 تخزين الهيدروجين تحت الضغط العالي

في هذا النوع من التخزين يخضع الهيدروجين لضغط عالي جدا (35 MPa) تحت تأثير اسطوانات مصنوعة من الألمونيوم وهيكل خارجي مصنوع من ألياف الكربون أو من الزجاج، تم تطوير اسطوانات جديدة مؤخرا مصنوعة من مواد مركبة والتي يمكن أن تعمل حتى تصل إلى 80 MPa وعند هذا الضغط يصل الهيدروجين إلى كثافة تبلغ حوالي 36kg/m^3 وهي تقابل نصف القيمة في الحالة السائلة بسعة محددة تبلغ حوالي 6% .

في هذه الاسطوانات يتم ضغط الهيدروجين تحت درجة حرارة ثابتة فإن الطاقة المحسوبة المطلوبة للمرور من (0.1MPa إلى 80) هي حوالي 2.21 kWh/kg . هذا النوع يطرح مشكل الخطر الناتج عن الضغط العالي. [6]

2.8.1 التخزين المبرد (التبريد الشديد)

يتم تخزين الهيدروجين السائل في خزانات مبردة في درجة حرارة 21.2 K عند الضغط الجوي بسبب درجة حرارته الحرجة التي تنقله من الحالة الغازية الى الحالة السائلة (33k)، يحتاج الهيدروجين السائل إلى تخزينه في أنظمة مفتوحة لأنه غير موجود في شكل سائل فوق درجة حرارته الحرجة (33k) الصعوبات الرئيسية لهذا النوع من التخزين تتمثل في أولا في تكلفة عملية التميع وثانيا في تخزين وعزل الهيدروجين المسال الذي يتطلب خزانات تتحمل الضغط العالي. يمكن الحصول على هيدروجين مسال في درجة حرارة منخفضة (20k) وعند ضغط مرتفع (24 MPa) [6].

3.8.1 الامتزاز (تخزين على السطوح)

هو تراكم ذرات أو جزيئات الممتص المتمثل في الهيدروجين على سطح المادة الماصة وهي مادة صلبة (على سبيل المثال الإناييب الكربونية) وينتج عنها طبقة من جزيئات الممتص 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 كليا ولتشبع الروابط، تجذب المواد الممتزة بسبب قوى فان در فالس أو بتشكيل روابط تساهمية.

يستخدم هذا النوع استخداما واسعا في التطبيقات الصناعية [7].

4.8.1 الامتصاص

تنتشر المادة الممتصة والمتمثل في الهيدروجين في المادة الماصة والمتمثلة في المادة الصلبة حيث تشغل ذرات الممتص المواقع البينية الرباعية أو الثمانية في بنية المادة، وتسمى المركبات الناتجة بالهيدريدات.

9.1 الهيدريدات

الهيدريدات هي المركبات التي تنتج من الاتحاد الكيميائي بين عنصر ما والهيدروجين، من ناحية عامة تُكوّن عناصر المدار P في الجدول الدوري هيدريدات تساهمية (covalent hydride) أما فلزات المدار S في الجدول الدوري (عدا البريليوم والمغنيسيوم) فتُكوّن هيدريدات أيونية (ionic hydrides) حيث يتكون الهيدريد الأيوني إذا كانت كهروسالبية الفلز أقل من 1.2، بينما تُكوّن الفلزات الإنتقالية والترايية هيدريدات فلزية (معدنية) (metallic hydrides) وهي تمتلك بعض مظاهر الفلزات مثل القدرة على التوصيل الكهربائي

1.9.1 الهيدريدات الأيونية

تتكون نتيجة ارتباط الهيدروجين مع العناصر ذات الكهروسالبية الضعيفة وتشمل العناصر القلوية والقلوية الأرضية وهذه الهيدريدات لها درجة انصهار عالية ومصهورها يوصل التيار الكهربائي وتتفاعل مع الماء ويتصاعد الهيدروجين [1].

2.9.1 الهيدريدات التساهمية

تتكون نتيجة ارتباط الهيدروجين مع العناصر ذات الكهروسالبية العالية مثل عناصر المدار P وهي مركبات لينة لها درجات منخفضة من حيث الانصهار والغليان والتطاير وعدم القدرة على التوصيل [1].

3.9.1 الهيدريدات المعدنية

حيث يحتل الهيدروجين الفراغ البيني في التركيب البلوري للعنصر حيث يتواجد الهيدروجين في الحالة الذرية وتركيبها الكيميائي ليس قياسيا (متغير) وهي تشبه خواص الفلز الأصلي فتكون نتيجة ارتباط الهيدروجين مع عناصر المدار d و Mg, Be من عناصر المدار S. من أمثلتها هيدريد النيكل NiH_2 وهيدريد البلاديوم PdH_2 حيث تختفي جزيئات الهيدروجين في فراغات التركيب البلوري لكل من النيكل أو البلاديوم [1].

الفصل الثاني: النظرية التابعة للكثافة و برنامج WIEN2k

1.2 مقدمة

الخصائص الفيزيائية لنظام الصلب تتضح من صورة الإلكترونات الخفيفة التي تتحرك حول النوى الثقيلة وتعتمد على سلوك البنية الإلكترونية، توفر ميكانيك الكم الاطار المثالي لهذه الدراسة وذلك بالوصف الكامل لنظام بواسطة حساب دالة الموجة الموافقة: $\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)$. النظام الصلب (إلكترونات+أنوية) يتطلب حل معادلة شرودنجر هذه المعادلة لها حلول تحليلية فقط في حالة ذرة الهيدروجين، في الحالة العامة (النظام الصلب) يتطلب حل معادلة شرودنجر عدد كبير من المعادلات التفاضلية في وقت واحد، في هذا الفصل سنحاول ان نتبع الطرق المختلفة التي تؤدي الى صياغة حل معادلة شرودنجر وذلك بالإعتماد على نظرية الكثافة التابعية DFT التي هي واحدة من الطرق الأكثر استخداما على نطاق واسع لحسابات الحالة الصلبة المتكونة من عدة متغيرات (إلكترونات+أنوية) وتمكننا من إعادة صياغة معادلة شرودنجر لتبسيطها [8].

2.2 معادلة شرودنجر للبلورة

معادلة شرودنجر هي المعادلة الأساسية للفيزياء، تسمح بإيجاد الطاقات الذاتية التي من خلالها نحسب المتجهات الذاتية والتي تعبر عن أساس جديد بدلالة الأساس القديم (الأساس الرئيسي تكون فيها مصفوفة النظام قطرية) نستطيع من خلاله كتابة دالة الموجة للنظام وهي تعبر عن حل معادلة شرودنجر. تكتب معادلة شرودنجر لنظام مكون من (إلكترونات+أنوية) بالشكل:

$$H\Psi = E\Psi \quad (1.2)$$

Ψ دالة الموجة ، E طاقة النظام، H الهاملتونيان

الهاملتونيان الكلي للجملة يكون مؤلف من الطاقة الحركية لكل الجسيمات وطاقة التفاعل بينهما تكتب الهاملتونيان بالشكل:

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN} \quad (2.2)$$

الطاقة الحركية للإلكترونات يكتب بالشكل:

$$T_e = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} = \sum -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla^2_i) \quad (3.2)$$

الطاقة الحركية الانوية:

$$T_N = \sum_\alpha \frac{p_\alpha^2}{2M_\alpha} = \sum -\frac{\hbar^2}{2M} (\nabla^2_\alpha) \quad (4.2)$$

❖ طاقة التفاعل الكترن-الكترن:

$$V_{ee} = \sum_{i,j \neq i} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \left[\frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \quad (5.2)$$

❖ طاقة التفاعل الكترن-نواة:

$$V_{eN} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} - \frac{e^2 z e}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad (6.2)$$

❖ طاقة التفاعل نواة-نواة

$$V_{NN} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{e^2 z_\alpha z_\beta}{|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|} \quad (7.2)$$

❖ المعاملات:

✓ i, j خاصة بالالكترونات

✓ α, β خاصة بالأنوية

✓ M كتلة الانوية

✓ m كتلة الالكترونات

✓ $\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta$ المسافة بين نواتين

✓ $\vec{r}_i - \vec{r}_j$ المسافة بين الكترنين

✓ $\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha$ المسافة بين الالكترن والنواة

❖ مؤثر لابلاس

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (8.2)$$

من اجل معرفة الطاقة ودالة الموجة علينا ان نحل هذه المعادلة المتعددة المتغيرات، وحل معادلة شرودنجر لهذا النظام صعب كون هذه المتغيرات في حالة حركة ومرتبطة مع بعضها البعض. حل معادلة شرودنجر وضعت تقريبات [8].

3.2 تقريب بورن-أوبنهايمر

وهو يتألف من فصل حركة النوى عن الإلكترونات وهو ما يبرره في أن كتلة نوى أكبر بكثير من الإلكترونات، وسرعة الإلكترونات أكبر بكثير من سرعة النواة ومنه الطاقة الحركية للنوى يصبح الصفر $T_{NN} = 0$ ، وطاقة التفاعل بين النوى تصبح ثابتة ولكن يمكن تقديمها خالية من الاختيارات المناسبة في الأصل ومنه $V_{NN} = 0$ ، يمكننا تحديد دالة الموجة كدالة موجة الإلكترونات وهاملتونيان جديد هو هاميلتونيان الإلكترونات:

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{eN} \quad (9.2)$$

إذن معادلة شرودينغر للإلكترونات هي:

$$H_e \psi_e(r, R) = E_e \psi_e(r, R) \quad (10.2)$$

$$[T_e + V_{ee} + V_{eN}] \psi_e(r, R) = E_e(R) \psi_e(r, R) \quad (11.2)$$

E_e تمثل طاقة الإلكترونات التي تتحرك في المجال الكهربائي، هذا التقريب يقلل بشكل كبير من عدد المتغيرات اللازمة لوصف دالة الموجة، هذا التقريب لا يحل في حد ذاته معادلة شرودينجر، بسبب تعقيد التفاعلات (الإلكترون-الإلكترون) وبذلك نستخدم تقريب آخر يسمى تقريب هارتي فوك [9].

4.2 تقريب هارتي فوك

من معادلة بورن ابن هايمر نستبدل الهاملتونيان فتصبح العبارة

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \right] \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (12.2)$$

هذه المعادلة يمكن حلها لجسيم واحد، يمكننا أن نحلل في هذه الظروف المعادلة إلى نظام لعدة معادلات ومع ذلك فمن الضروري العثور على الوسائل الرياضية التي تسمح للتفاعلات الإلكترونية أن تؤخذ بعين الاعتبار مع الحفاظ على نظام الإلكترونات المستقلة.

لهذا الغرض أدخل هارتي فوك حقل خارجي من كل إلكترون يمكن أن تتحرك بشكل مستقل عن الآخرين. الهاملتونيان في هذه الحالة يكتب بالشكل التالي:

$$H_e = \sum_{i=1}^n H_i \quad (13.2)$$

حيث هاملتون الموافق للإلكترون (i) هو:

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_i(r_i) + \Omega_i(r_i) \quad (14.2)$$

$\Omega_i(r_i)$: تمثل الطاقة المحتملة للإلكترون (i) التي تتعرض لعمل الحقل المتوسط الذي تنتجه جميع الإلكترونات الأخرى.

$V_i(r_i)$: يمثل الطاقة المحتملة لهذا الإلكترون في الحقل المتوسط الذي ينتجه الكل نوى من البلورة.

دالة الموجة الكلية هي ناتج دوال الموجة لكل إلكترونات:

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \prod_{i=1}^N \psi_i(r_i) \quad (15.2)$$

الطاقة هي مجموع طاقات جميع الإلكترونات [8]:

$$E_e = \sum_{i=1}^n E_i \quad (16.2)$$

5.2 نظرية دالة الكثافة DFT

1.5.2 مبدأ دالة الكثافة

من الممكن إعادة صياغة المشكلة الخاصة بمعادلة شرودنجر باستخدام النظريات المناسبة والتقريبات الضرورية، لذلك من أجل وصف أنظمة حقيقة لنظام مكون من إلكترونات ظهرت نظرية في عمل توماس و فيرمي في عام 1927 تستخدم لحساب الكثافة الإلكترونية وتعرف هذه النظرية بإسم نظرية دالة الكثافة. في أعمالهم الأولى توماس و فيرمي تجاهلا التفاعلات بين الإلكترونات بإعتبار النظام بأنه عبارة عن غاز متجانس وظهور الطاقة الحركية كدالة وظيفية لدالة الكثافة، توماس و فيرمي أهملوا آثار التبادلات التي تنشأ بين الإلكترونات، ولكن تم تصحيح هذا الخلل من قبل ديراك في عام 1930، الذي قدم تقريب التبادل المحلي. الهدف من DFT باستخدام الكثافة الإلكترونية هو معرفة خصائص الحالة الاساسية لنظام يتألف من عدد ثابت من الالكترونات في تفاعل مع نوى.

2.5.2. نظرية هوهنبارغ-كوهن

تقريب هوهنبارغ وكوهن هو جعل DFT نظرية دقيقة للنظام متعدد جسيمات على أساس النظريتين:
النظرية 1: مقدار أي مؤثر \hat{O} يمكن كتابته بشكل وحيد كدالة لـ ρ في حالة التوازن ونكتب:

$$\langle \langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle \rangle = O[\rho] \quad (17.2)$$

النظرية 2: تطبيق النظرية 1 على الهاميلوتون ونكتب عبارة الطاقة الكلية للنظام بالشكل:

$$E_0 = E(\rho_0) = \text{Min}E(\rho) \quad (18.2)$$

يجب الحصول على أقل قيمة للطاقة $E(\rho)$ مع الشرط:

$$\int \rho(\vec{r}) d^3r = N \quad (19.2)$$

$$\frac{\delta}{\delta \rho} \{ E(\rho) - \lambda \int \rho(\vec{r}) d^3r \} = 0 \quad (20.2)$$

تتلخص المشكلة إيجاد الحد الأدنى للطاقة الإجمالية للنظام الإلكتروني من خلال كثافة الشحنة الإلكترونية.

$$\int \rho(\vec{r}) d^3r = N_e \quad (21.2)$$

في هذا المرحلة DFT تجعل من الممكن إعادة صياغة مشكلة حل معادلة شرودنجر ولكن ليس حلها في ضوء عدم معرفة شكل وظيفية $E_{HK}[\rho]$ مع:

$$E_{HK}[\rho] = T[\rho] + E_{int}[\rho] + \int d^3r V_{ext}(r) + E_{nn}(\vec{R}) \quad (22.2)$$

ومع ذلك، فإن هذه النظريات لا تجعل من الممكن بناء التطبيق $\Psi(\rho) \rightarrow \rho(r)$ الذي يسمح لتحديد $F_{H,k}(\rho)$ [10].

3.5.2 معادلة كوهن-شام

في 1965 كتب كوهن-شام كثافة الإلكترونات كمجموع كثافة الجسيمات مع استخدام مبدأ التغيرات للحصول على طاقة الحالة الأساسية، بحيث تعطى كثافة احتمال تواجد الشحنة ب:

$$\rho(r) = \sum \psi_i^*(r)\psi_i(r) \quad (23.2)$$

دالة الطاقة الكلية للإلكترونات و طاقة هارترى-فوك تعطى بـ:

$$E_e = T + V \quad (24.2)$$

$$F_{HF} = T_0 + V_H + V_x = T_0 + V \quad (25.2)$$

$$F_{HK} = T + V = T + V + T_0 - T_0 = T_0 + V + (T - T_0) = T_0 + V + V_c \quad (26.2)$$

$$F_{HK} = T_0 + V + V_c + V_H - V_H = T_0 + V_H + V_c + (V - V_H) = T_0 + V_H + V_c + V_x \quad (27.2)$$

$$F_{HK} = T_0 + V_H + V_c + V_x = T_0 + V_H + V_{xc} \quad (28.2)$$

إذا يمكن كتابة دالة الطاقة الكلية للكثافة الإلكترونية بالشكل:

$$E(\rho) = T_0(\rho) + V_H(\rho) + V_{xc}(\rho) + V_{ext}(\rho) \quad (29.2)$$

4.5.2 تقريب كثافة الموضع LDA

تقريب كثافة الموضع هو تقريب لنظام الإلكترونات اللامتجانس بالنسبة للنظام في الحالة العامة و باعتباره موضعياً متجانس بحيث تعطى طاقة تبادلاً والارتباط في هذا التقريب بـ:

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr^3 \quad (30.2)$$

مع العلم أن طاقة التبادل والارتباط تقسم إلى قسمين:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (31.2)$$

ولحساب كثافة الإلكترونات يتم الجمع على كل المدارات المشغولة أي:

$$\rho(r) = \sum \psi_i^*(r)\psi_i(r) \quad (32.2)$$

5.5.2 تقريب التدرج المعمم GGA

بالأخذ بعين الاعتبار تغير كثافة الإلكترونات $\rho(r)$ عبر تدرج $\nabla\rho(r)$ فإن طاقة التبادل والارتباط في تقريب التدرج المعمم تكتب بالشكل التالي:

$$E_{xc}^{GGA}(\rho(r)) = \int (f(\rho(r), \nabla\rho(r))) dr^3 \quad (33.2)$$

6.5.2 حلول معادلة كوهن-شام

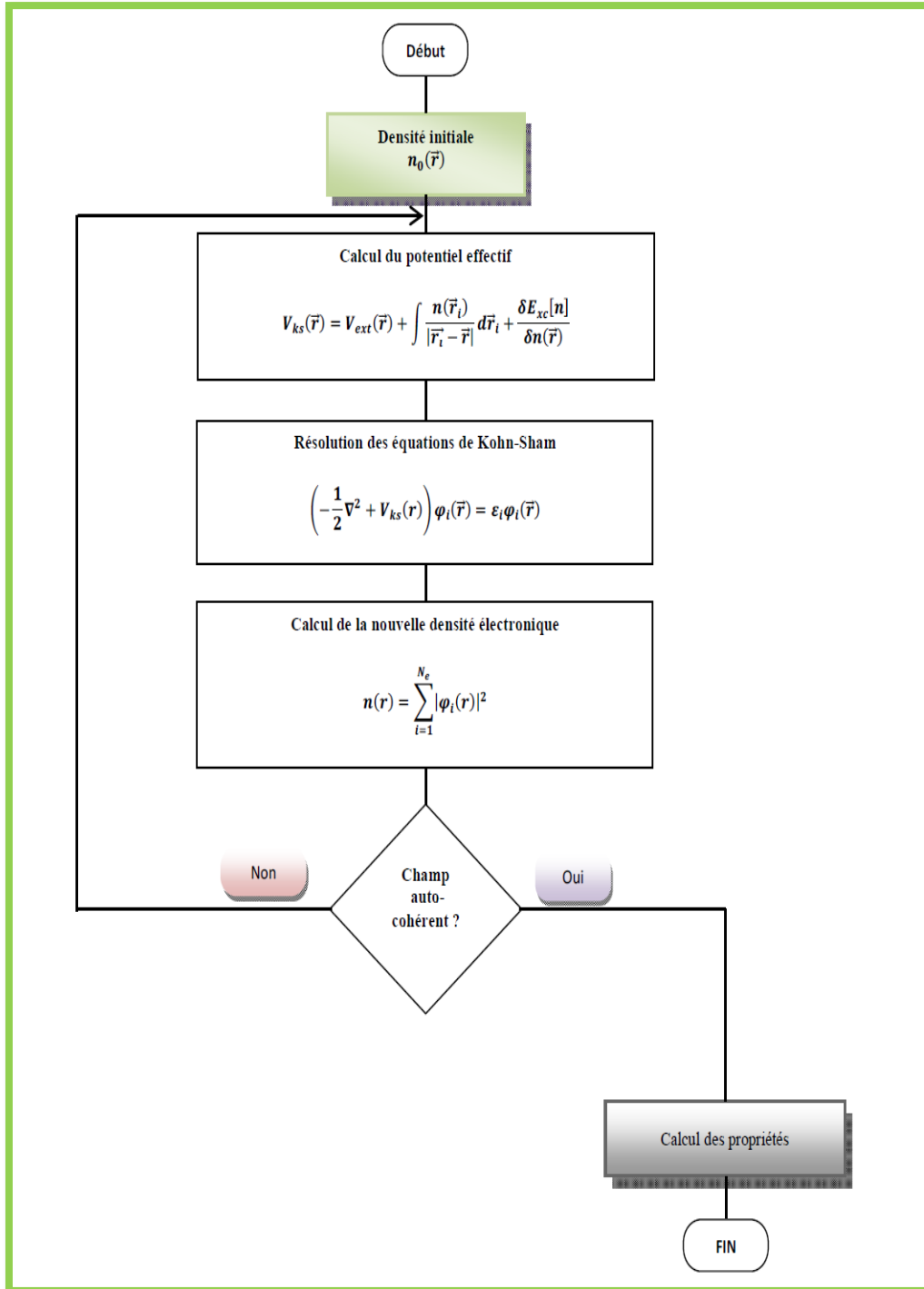
حسابات بنية عصابات الطاقة تركز مبدئياً على DFT وتطبيق طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطياً FP-LAPW نتحصل على دالة الموجة الأساسية وهي:

$$\Psi_i(r) = \sum C_{i\alpha}\phi_\alpha(r) \quad (34.2)$$

بحيث أن $C_{i\alpha}$ هي معاملات النشر لدالة عملياً لحساب المعاملات $C_{i\alpha}$ يجب حل المعادلات الأساسية بطريقة الدورات التكرارية الممثلة في الشكل 1.2 حيث تؤخذ طاقة النظام الاصغرية. حلول معادلة كوهن-شام:

$$(H - \varepsilon_i O)C_i = 0 \quad (35.2)$$

❖ H همليتونيان كوهن شام
❖ O مصفوفة التغطية [11].



الشكل 1.2: الحلقة التكرارية للحساب

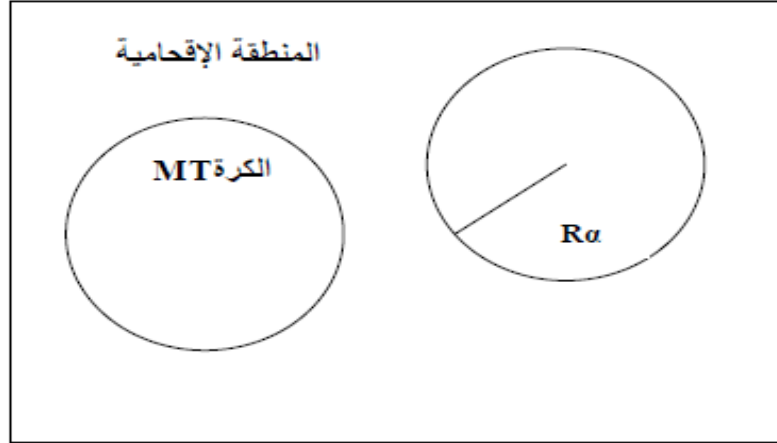
6.2 طريقة الامواج المستوية المتزايدة APW

في البحث عن قاعدة تستخدم دوال أخرى من موجات المستوية، قد نص سلأتر أن حل معادلة شرودنجر لكمونات ثابتة هو موجة مستوية في حين الكمونات كروية هو دالة شعاعية، وهذا يقدم تقريب لوصف الإمكانيات البلورية وفقاً لهذا التقريب ينقسم النظام إلى منطقتين:

المنطقة الأولى: تصف المجالات التي تركز على المواقع الذرية التي يتم استخدام الحلول الشعاعية لمعادلة شرودنجر.
المنطقة الثانية: تصف المجالات البينية المتبقية مع التوسع الأساسي للموجات المستوية، وتعرف مناطق الموجات الكروية والبينية بدوال الموجة ϕI و ϕS

$$\phi S(r) = \sum_{lm} A_{lm} u_l^\alpha(r, E_l) Y_{lm} \quad (36.2)$$

$$\phi I(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G G_G e^{i(G+\vec{K})r} \quad (37.2)$$



الشكل 2.2: توزيع خلية الوحدة والمنطقة البينية والكروية

حيث:

- ❖ Ω هو حجم الخلية،
- ❖ G_G و A_{lm} : هي معاملات التوسع
- ❖ r هو موضع في الإحداثيات القطبية داخل المجال
- ❖ \vec{K} هو شعاع الموجة في منطقتة بريلويون،
- ❖ G متغير الفضاء المتبادل،
- ❖ u_l : هو الحل العددي لمعادلة شرودنجر مع الطاقة E_l .

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_1 \right] ru_1(r) = 0 \quad (38.2)$$

V : هو العنصر الكروي من الكمونات، وتعرف هذه المعادلة الدالة المتعامدة إلى أي حالة من نفس هاميلتونيان التي يختفي عند حدود المجالات:

$$(E_2 - E_1)ru_1u_2 = u_2 \frac{d^2u_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2u_2}{dr^2} \quad (39.2)$$

مع u_1 و u_2 : هي حلول شعاعيه في طاقات E_1 و E_2 على التوالي، سلاتر يدخل تعديل لهذا الخيار بالذات تقديم الأمواج المستوية كحلول لمعادلة شرودنجر في كمونات ثابتة. هذا التقريب المحتمل، من الضروري أن تكون التمثيلات المحددة مستمرة على حدود المجالات.

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\Omega^{\frac{1}{2}} U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|K + g|R_{MT}) Y_{lm}^*(K + g) \quad (40.2)$$

في طريقة APW ظهرت مجموعة من الصعوبات خاصة في الدوال وذلك لأن في حالة نقصان المعاملات A_{lm} قيم $U_1(r)$ تكون معدومة على سطح كرة M.T وبالتالي الدوال الشعاعية تكون منفصلة عن دوال الموجة المستوية في المنطقة البينية، ولحل هذا المشكل أدخل كولينغ وأندرسون مجموعة من التغييرات على طريقة الأمواج المستوية المتزايدة تركز أساسا على تمثيل الدالة الشعاعية $\phi(r)$ خارج كرة M.T بترتيبات خطية $U_1(r)$ مع امتلاكها مشتقات بالنسبة للطاقة سمية بطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا FP-LAPW [12].

7.2 طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW

في طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا FP-LAPW الدالة الأساسية داخل كرة MT تكون على شكل ترتيبات خطية للدالة الشعاعية $U_l(r)Y_{lm}(r)$ وتمتاز بإشتقاق $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ بالنسبة لطاقة الدالة $U_l(r)$ تُعرف مثل دالة الطريقة APW والدالة $U_l(r)Y_{lm}(r)$ تخضع لشرط التالي:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_1 \right\} r\dot{U}_l(r) = RU_l(r) \quad (41.2)$$

في الحالة التي لا تطبق نسبية الدوال $U_1(r)$ و $\dot{U}_1(r)$ مضمونة الاستمرارية على سطح كرة M.T اي استمرارية هذه الدوال مع الموجة المستوية في المنطقة البينية (خارج كرة M.T) اذن دالة الموجة المستوية المتزايدة تصبح دالة أساسية للطريقة FP-LAPW:

$$\phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > r_{MT} \\ \sum_{lm} \{A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)\} Y_{lm}(r) & r < r_{MT} \end{cases} \quad (42.2)$$

أين المعاملات B_{lm} الموافقة للدالة U_1 لها نفس طبيعة المعاملات A_{lm} الدوال LAPWS تكون الموجة المستوية الوحيدة في المنطقة الإقحامية مثل حالة الطريقة APW داخل كرة M.T الدوال LAPWS افضل من الدوال APWS باختلاف E_1 عن عصابة الطاقة E الترتيبات الخطية تنتج أحسن دالة شعاعية APWS و الدالة U_l يمكن أن تنشر على الدالة المشتقة والطاقة E_1 بالشكل:

$$U_l(E, r) = U_l(E, r) + \dot{U}_l(E - r)(E - E_1) + 0((E - E_1)^2) \quad (43.2)$$

اين $(E - E_1)^2$ يمثل الخطأ التربيعي الطاقوي.

طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطيا تضمن استمرار دالة الموجة على سطح كرة M.T [10].

8.2 برنامج WIEN2k

هو برنامج صمم من طرف P.Blaha بجامعة فيينا يعتمد بشكل أساسي على نظرية الكثافة التابعة، ويعمل تحت نظام لينكس Linux يتكون من مجموعة برامج مستقلة لإجراء الحسابات التي تخص البنية الإلكترونية والعديد من الخصائص الأخرى للمادة الصلبة باستخدام نظرية الكثافة التابعة [13] 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 تنظم معلومات حول عناصر الجدول الدوري، يحسب مجموعة من الخصائص للمادة مثل: (عصابات الطاقة، كثافة الحالة، مساحات فرمي، الكثافة الإلكترونية، كثافة السبين، الطاقة الكلية، الخصائص البلورية...) [14].

ويشمل مجموعة من البرامج الإعدادات الأولية (شكل 3.2).

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

LSTART: هو برنامج يسمح بإدخال الكثافة الإلكترونية للذرات ويعرف كيف أن الاختلاف في المدارات الذرية يؤثر في حساب بنية الحزم الإلكترونية .

SYMMETRY: هو برنامج يحسب كل عمليات التناظر للمجموعة الفراغية، يحدد المجموعة النقطية لمواقع الذرات كما يعرف أيضا مصفوفة الدوران الكلي.

KGEN: يسمح بإدخال النقاط K في منطقة بريلوان الأولى (Z.B) ويحدد عدد العناصر داخل منطقة بريلوان الأولى.

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

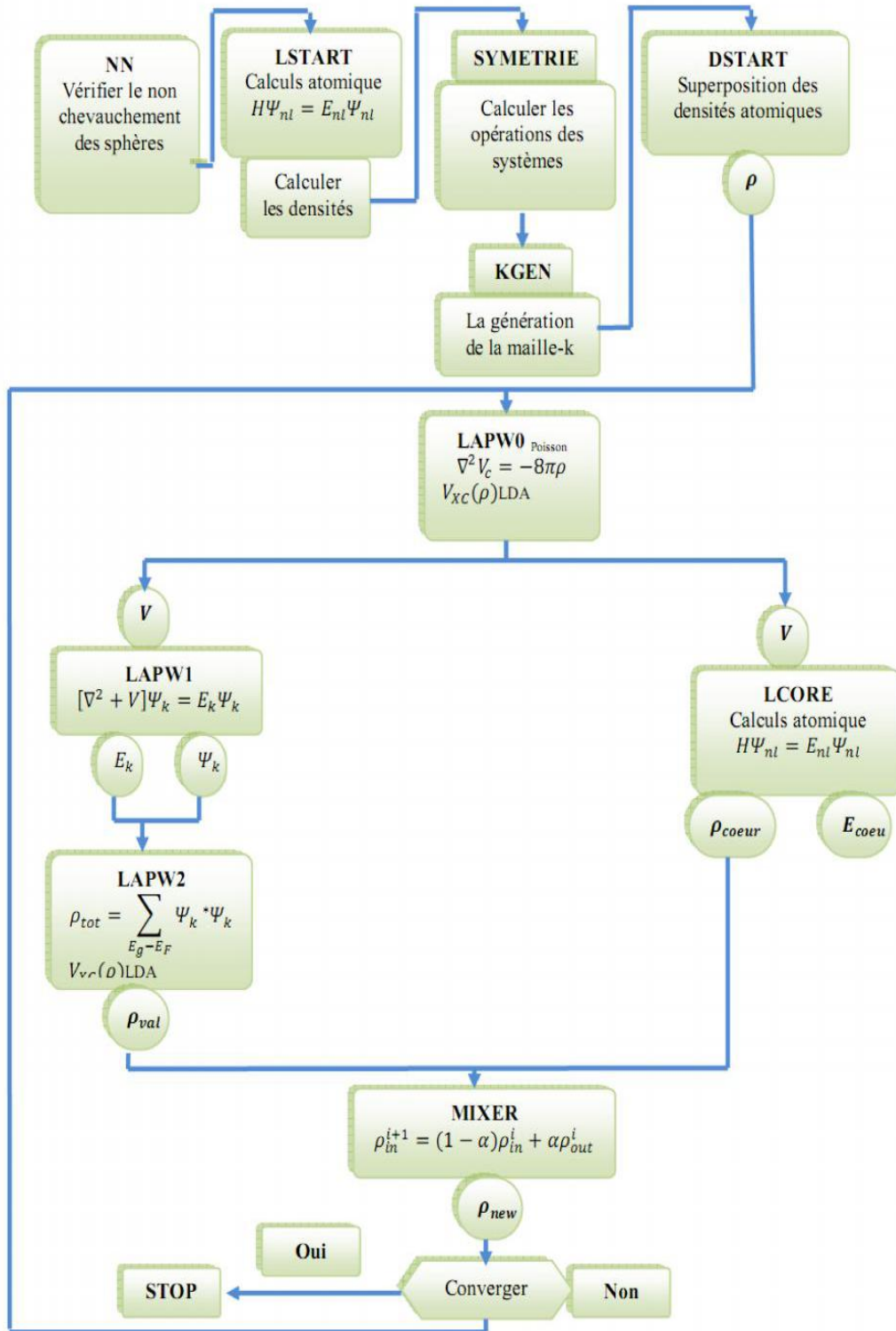
برامج الإعدادات الأولية وبرنامج حلقة SCF موضحة في الشكل 4.2. برامج حلقة SCF هي: **LAPW0**: يحسب الكمون الكلي انطلاقا من الكثافة.

LAPW1: يحسب عصابات التكافؤ والقيم الذاتية والمتجهات الذاتية لحلول معادلة شرودنجر.

LAPW2: يستخدم ملف cas.vector ليحسب طاقة فرمي، توسعات الكثافة الإلكترونية للتكافؤ.

LCORE: يحسب الحالات شديدة الارتباط للكمون في الجزء الكروي.

MIXER: برنامج فرعي يستخدم الكثافة الإلكترونية القلبية، الحالات النصف قلبية وحالات التكافؤ تخطط لإنتاج الكثافة كلية جديدة تستخدم في التكرار. [13].



الشكل 4.2: بنية برنامج WIEN2k

الفصل الثالث: النتائج و المناقشات

1.3 مقدمة

في هذا الفصل نتناول الجانب العملي من بحثنا حيث قمنا بدراسة تأثير الاستبدال الذري لهيدريد الليثيوم $1 \times 1 \times 2 \text{LiH}_{225}$ بواسطة المعادن الانتقالية V ، Cr و Ti حيث قمنا بدراسة الخصائص لكل من الدراسة البنيوية والدراسة الالكترونية (كثافة الحالات) وكذا حساب طاقة التشكل والكسر الكتلي للهيدرجين باستعمال برنامج WIEN2k وبالاعتماد على نظرية الكثافة التابعية DFT وطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW.

2.3 إنشاء ملف البنية

- ❖ فتح برنامج WIEN2k، ثم إنشاء الملف الأول بإسم LiH-225 والثاني بإسم Li7XH8
- ❖ فتح نافذة Struct Gen التي تعتبر اساس لكل العمليات الحسابية القادمة عن طريق الواجهة w2web
- ❖ إدخال معطيات الجدول 1.3 بالنسبة لـ LiH-225 ومعطيات الجدول 2.3 بالنسبة لـ Li7XH8. هذه المعطيات تتمثل في الخواص الفيزيائية للبنية والمتمثلة في:
 - ✓ تسمية المركب: (Li7XH8 و LiH-225)
 - ✓ الزمرة الفضائية: رقم 225 بالنسبة لـ LiH-225 الذي يوافق موقعين غير متماثلين لكل من Li و H أما بالنسبة لـ Li7XH8 الزمرة تكون 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 وإختيار هذه الثوابت a، b و c يكون قريب من النتائج التجريبية.
 - ✓ إدخال العناصر الذرية: تسمية الذرات، نصف القطر الذري بوحدة البور وعدد الإلكترونات.

الجدول 1.3: المعطيات الضرورية لإنشاء ملف البنية لـ LiH-225

العدد الذري	الإحداثيات	مواضع فيكوف	العنصر	ثابت الشبكة A°	المجموعة الفراغية	البنية البلورية	الصيغة الكيميائية	المركب
1	(0.5, 0.5, 0.5)	4a	H	a=3.99	225_Fm3m	بنية كلوريد الصوديوم (cfc) NaCl	LiH-225	هيدريد الليثيوم
3	(0, 0, 0)	4b	Li					

الجدول 2.3: المعطيات الضرورية لإنشاء ملف البنية لـ Li_7XH_8

Rmt (Bohr)	إحداثيات (X, Y, Z)	العنصر	C (Å°)	B (Å°)	A (Å°)	المركبات	
1.8	(0, 0, 0)	X	7.98	3.99	3.99	Li8H8	Li7XH8
1.8	(0, 0, 0.5)	Li					
1.8	(0.5, 0.5, 0)	Li					
1.8	(0.5, 0.5, 0.5)	Li					
1.8	(0.5, 0, 0.25)	Li	8.04	4.02	4.02	Li7TiH8	
1.8	(0.5, 0, 0.75)	Li					
1.8	(0, 0.5, 0.25)	Li					
1.8	(0, 0.5, 0.75)	Li					
1.2	(0.5, 0.5, 0.25)	H	7.88	3.94	3.94	Li7VH8	
1.2	(0.5, 0.5, 0.75)	H					
1.2	(0, 0, 0.25)	H					
1.2	(0, 0, 0.75)	H					
1.2	(0, 0.5, 0)	H	7.78	3.89	3.89	Li7CrH8	
1.2	(0, 0.5, 0.5)	H					
1.2	(0.5, 0, 0)	H					
1.2	(0.5, 0, 0.5)	H					

بعد ذلك نختار التعليمة Save Structure وبهذا نكون قد أنشأنا ملف البنية.

3.3 اختبارات التقارب

قبل بدأ عمليات حسابية طويلة ومكلفة من الضروري تحسين معلومات الادخال التي تحسن دقة حسابات أنظمة

الاستعدادات الأولية. بشكل عام هناك نوعان من التعديلات الفعالة:

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

✓ نوعية أخذ العينات من منطقة بريليون والمثلة بعدد النقاط k حيث:

R_{MTmin} : أصغر نصف قطر ذري للخلية المدروسة.

K_{max} : أعظم قيمة لشعاع الموجة في أساس الأمواج المستوية الموافقة لأقل قيمة للطاقة.

في بحثنا قمنا بالإختيارات التالية:

بالنسبة للهيدريد LiH-225 تم اختيار عدد نقاط k مساوي الى 1000 و $R_{MTmin} * K_{max} = 7$ لأن هذه الدراسة اجريت من قبل في مذكرات سابقة [15].

أما بالنسبة للمركب Li7XH8 تم اختيار عدد نقاط k مساوي الى 500 و $R_{MTmin} * K_{max} = 5$ وذلك للإعتبارات الآتية:

✓ إختيار قيم أكبر يتطلب مركز حساب ذو كفاءة عالية.

✓ لا يوجد تأثير على حساب طاقة التشكل والتي هي الفرق بين الطاقة الكلية للنواتج والطاقة الكلية للمتفاعلات.

4.3 تهيئة الحساب

من خلال التعلية initialize calculation تظهر نافذة تهيئة أنظمة الاستعداد الاولية تكون عن طريق تنفيذ مجموعة من البرامج الفرعية الموضحة في الشكل 1.3 ابتداء من xnn الى $xstart$ بالترتيب، لكل برنامج فرعي من هذه البرامج وضيعة معينة تطرقنا الى شرحها بالتفصيل في الفصل الثاني، عند تنفيذنا لهذه البرامج الفرعية نأخذ بعين الاعتبار الشروط التالية:

✓ عند الخطوة X SYMMETRY نختار NO

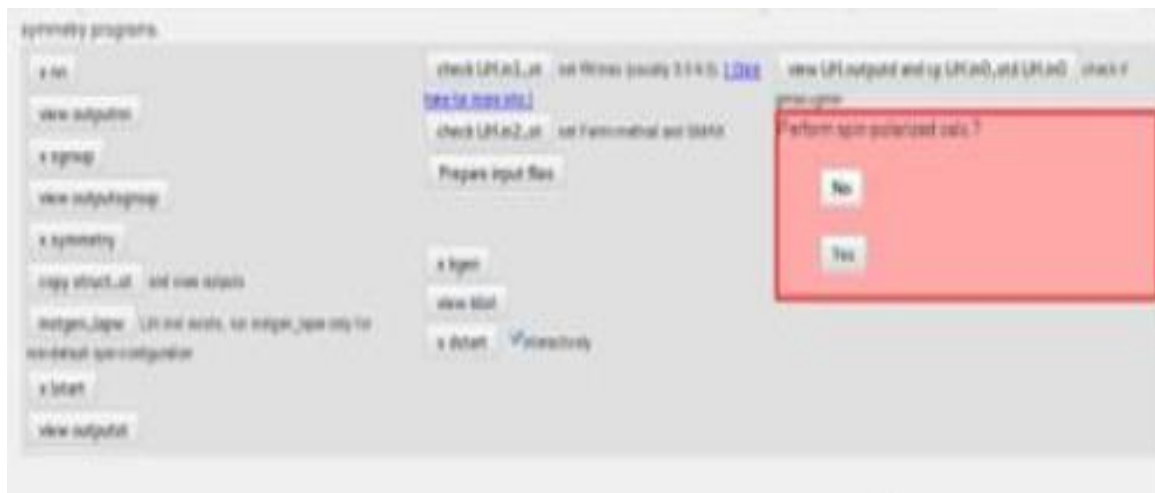
✓ حالة عدم استقطاب السبين no spin-polarization عند تنفيذ برنامج instgen-lawp

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

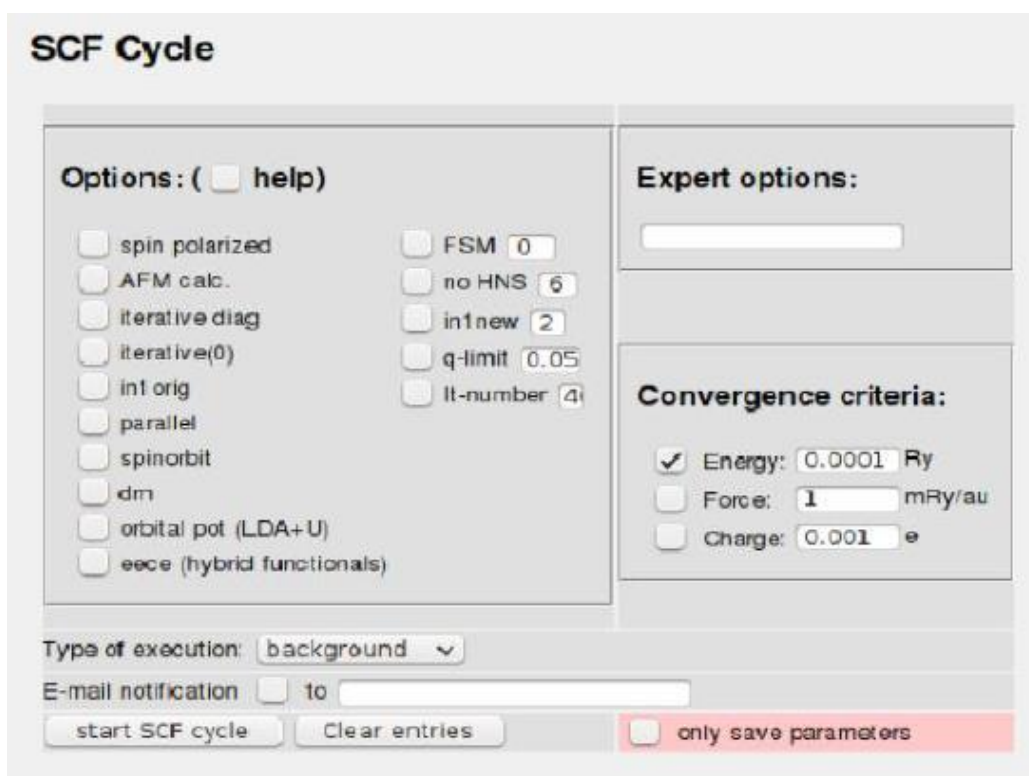
✓ وعند الخطوة X KGEN نختار عدد النقاط K بالنسبة ل LiH_225 وعدد النقاط k بالنسبة ل Li7XH8.

✓ نتأكد من أن Gmax أكبر من Gmin ثم على No

✓ وبعد الإنتهاء من جميع الخطوات نضغط على التعليمات Continue With SCF



الشكل 1.3: برنامج الإعدادات الأولية



الشكل 2.3: حلقة SCF

ونختار التعليمات Start scf cycle وبالضغط عليها لمواصلة الحساب.

خطوات الحساب داخل حلقة SCF تبدأ من LAPW0 إلى MIXER كما يلي:

- ✓ البرنامج الاوّل حلقة SCF هو LAPW0 الذي يقوم بحساب الكمون الكلي انطلاق من الكثافة.
- ✓ البرنامج الثاني 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 طويلاً في هذه الحلقة.
- ✓ البرنامج الثالث LAPW2 يقوم بحساب الكثافة الإلكترونية الجديدة لا يستغرق هذا البرنامج وقتاً من الزمن.
- ✓ البرنامج الرابع LCORE يقوم هذا البرنامج بحساب الحالات الداخلية بالنسبة للجزء الكروي (الحالات القلبية).
- ✓ البرنامج الخامس MIXER هذا البرنامج يقوم بجمع جميع كثافات الإلكترونات (الحالات المركزية، الحالات شبه مركزية وحالات التكافؤ). في النهاية نتحصل على الكثافة الإلكترونية الجديدة للنظام.

5.3 الدراسة البنيوية

1.5.3 تعريف

تتم باستعمال برنامج Wien2k حيث تعطي الطاقة الكلية للمركب بدلالة الحجم وكذا بنية المركب بالاستعانة ببرنامج XcreysDen

2.5.3 حالة التوازن

من خلال التعليمة OptimizV: تظهر لنا نافذة الشكل 3.3 مكتوب عليها `optimze volume, c/a-rat.` فنتبع الخطوات بالترتيب نختار التعليمة `x optimize` قصد مسح حالة الإيزان، هذه الكيفية تسمح بتحديد حجم الخلية عند التوازن الموافق للحد الأدنى من الطاقة حيث نقوم بتنفيذ جميع برامج هذه النافذة وذلك بتغيير 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 ثم نقوم بتنفيذ باقي التعليمات.

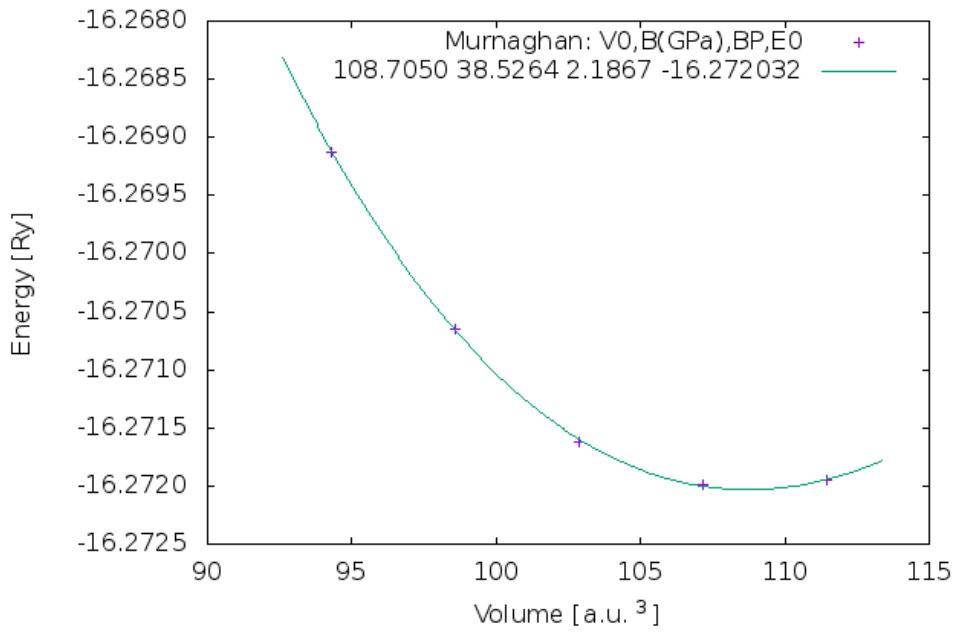


الشكل 3.3: نافذة OptimizV

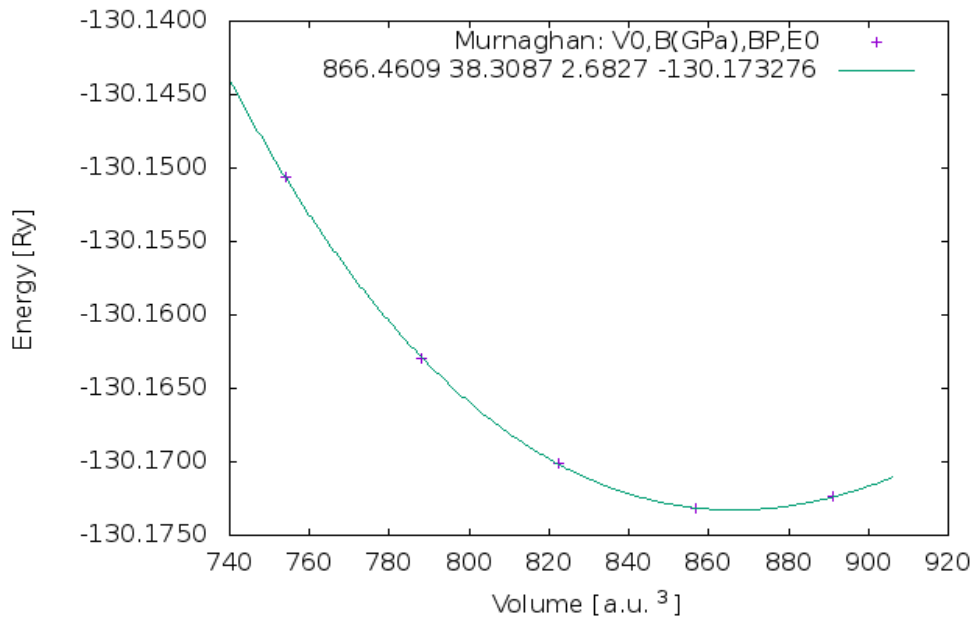
يستغرق هذا الحساب وقتاً (12 ساعة)، وعند اختيار التعليلة plot نتحصل على منحنى الطاقة بدلالة الحجم المثلثة في الاشكال: 4.3-8.3.

هذه المنحنيات توضح التغير في الطاقة بدلالة الحجم، ونستنتج معلومات عن حجم الخلية عند الاستقرار. يمكننا تحديد ثوابت الشبكة عند التوازن وذلك بواسطة إسقاط هذه المنحنيات على معادلة مرناقا Murnaghan. لإيجاد قيمة الحجم الأمثل في حالة الاستقرار (التوازن) عند أقل طاقة من خلالها يمكننا تحديد قيم ثوابت الشبكة البلورية، معامل الإنضغاط، الإنضغاطية. تعطى معادلة Murnaghan بالشكل الأتي:

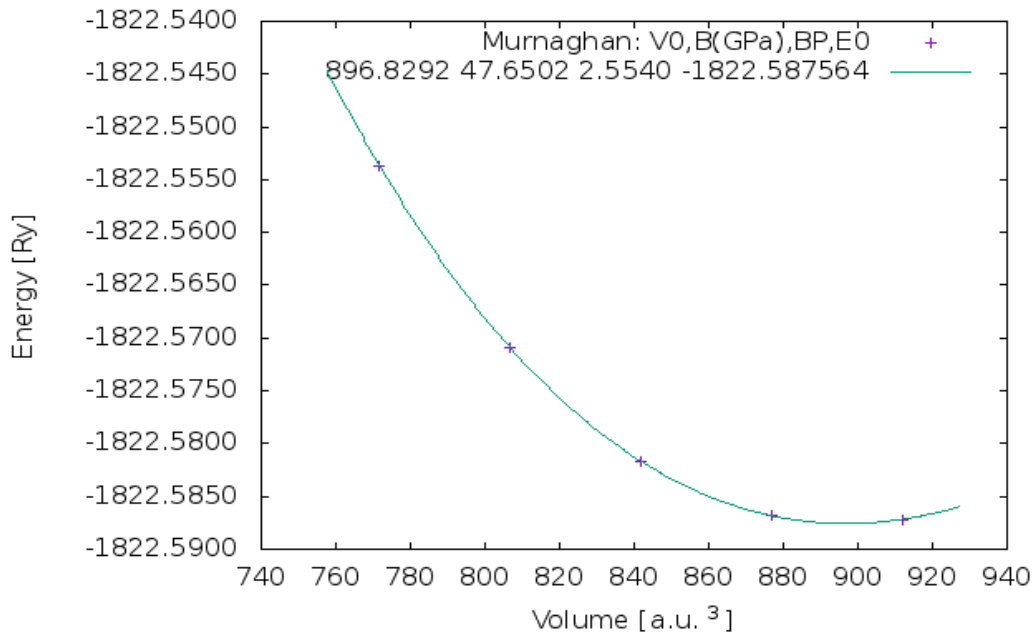
$$E(V) = E_0 + \frac{B}{B_p(B_p+1)} \left[V \left(\frac{V}{V_0} \right)^{B_p} - V_0 \right] + \frac{B}{B_p} (V - V_0) \quad (1.3)$$



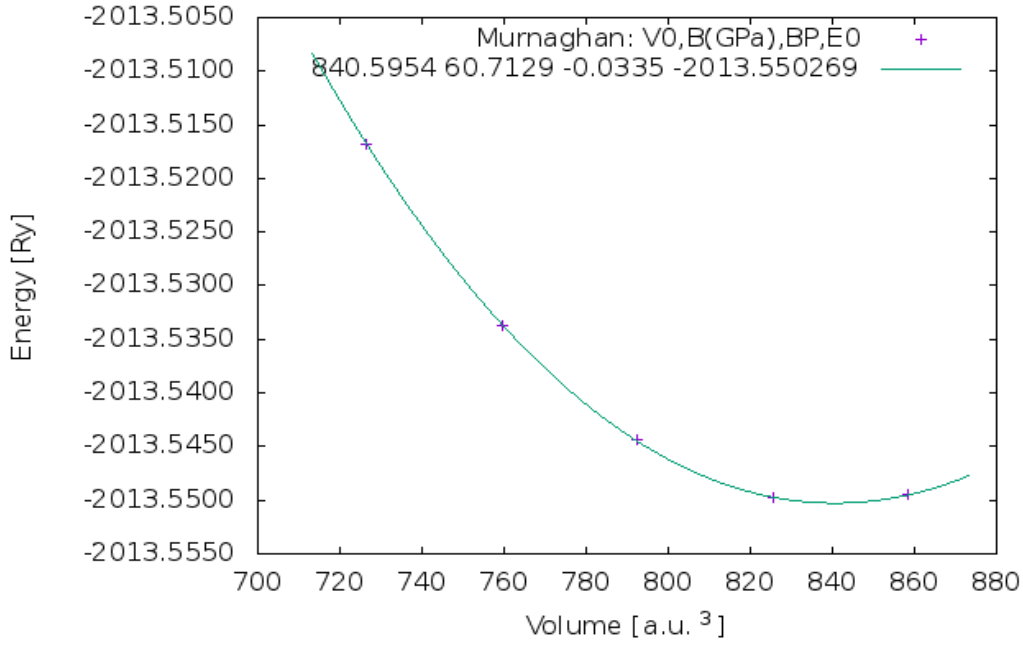
الشكل 4.3: الطاقة الكلية لـ LiH₂₂₅ بدلالة الحجم



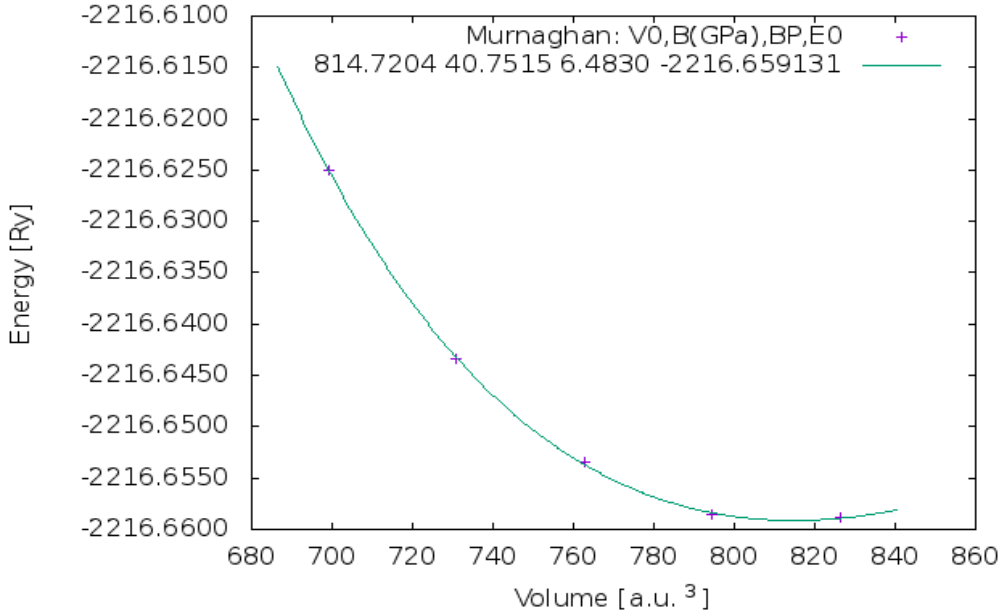
الشكل 5.3: الطاقة الكلية لـ Li_8H_8 بدلالة الحجم



الشكل 6.3: الطاقة الكلية لـ Li_7TiH_8 بدلالة الحجم



الشكل 7.3: الطاقة الكلية لـ Li7VH8 بدلالة الحجم



الشكل 8.3: الطاقة الكلية لـ Li7CrH8 بدلالة الحجم

نلخص النتائج المتحصل عليها من الدراسة البنيوية في الجدول 3.3.

الجدول 3.3: نتائج الدراسة البنيوية

نوع الهيدريد	$V_0(\text{Å}^3)$	$B(\text{Gpa})$	B_p	$a (\text{Å}^\circ)$	$b (\text{Å}^\circ)$	$c (\text{Å}^\circ)$	$E_0(\text{Ry})$
LiH_225	108.70	38.5264	2.1867	4.004	4.004	4.004	-16.27
LiH_225 [16]	/	/	/	4.0695	4.0695	4.0695	-16.23
Li8H8	866.440	38.3087	2.6827	4.004	4.004	8.008	-130.1732
Li7TiH8	896.829	47.6502	2.5540	4.05	4.05	8.10	-1822.5875
Li7VH8	840.595	60.7129	-0.0335	3.96	3.96	7.92	-2013.5502
Li7CrH8	814.720	40.7515	6.4830	3.92	3.92	7.84	-2216.6591

حيث :

❖ E_0 : الطاقة الكلية للخلية الأساسية عند التوازن

❖ V_0 : حجم الخلية الأساسية عند التوازن

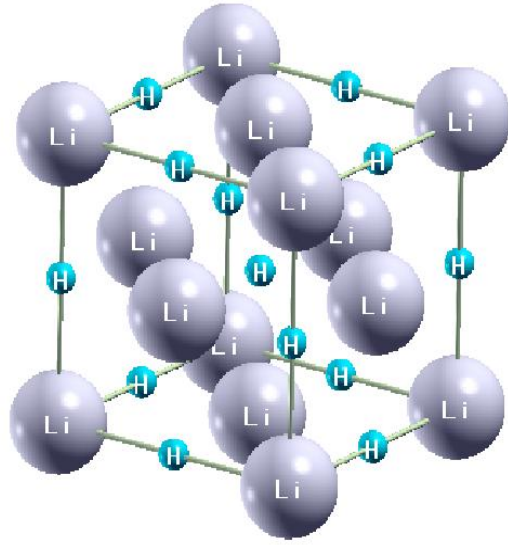
❖ B : معامل الانضغاط وهو كمية الضغط التي يلزم تطبيقها على الخلية الأساسية للحصول على تغير معلوم

في حجمه

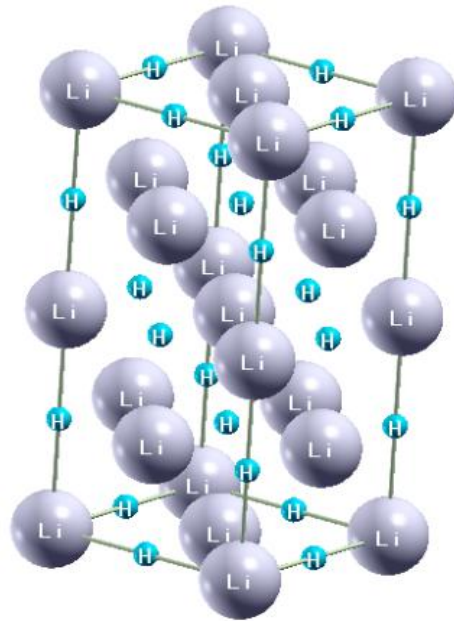
❖ B_p : مشتق معامل الانضغاطية

من خلال الجدول نلاحظ أن ثوابت الشبكة لهيدريد LiH_225 قريبة من النتائج التجريبية [16].

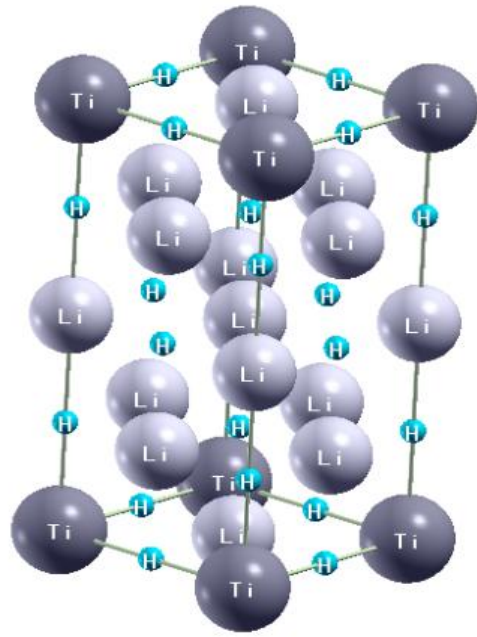
جميع الاستبدالات الذرية Ti ، V و Cr أظهرت تناقص تدريجي لثوابت الشبكة بالترتيب، نلاحظ أيضا أن طاقة الكلية للخلايا الأساسية تزداد تدريجيا وفق الإستبدالات الثلاثة وهذا منطقي بسبب الإزدياد في عدد الإلكترونات، وباستخدام برنامج XcreysDen يمكننا من رسم البنية الثلاثية الأبعاد في حالة الإتزان لكل من: LiH_225، Li8H8، Li7TiH8، Li7VH8 و Li7CrH8 الممثلة في الأشكال: 9.3 - 12.3.



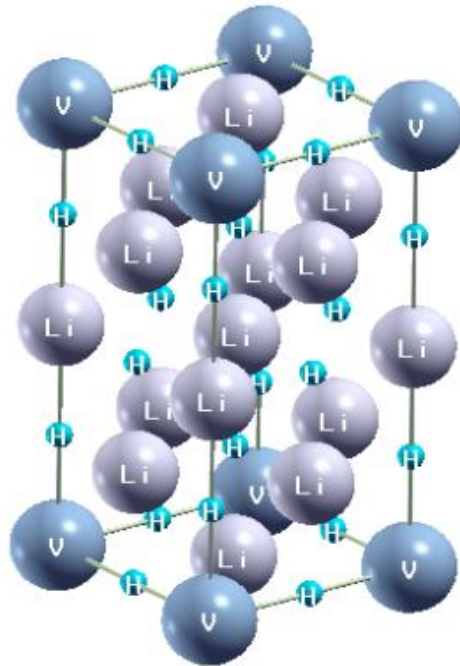
الشكل 9.3: بنية LiH_{225}



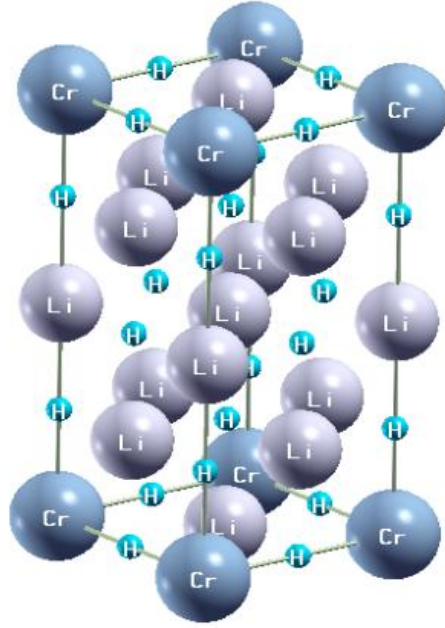
الشكل 10.3: بنية Li8H8



الشكل 11.3: بنية Li_7TiH_8



الشكل 12.3: بنية Li_7VH_8



الشكل 13.3: بنية Li_7CrH_8

3.5.3 حساب طاقة التشكل لهيدريدات الليثيوم Li_8H_8 و Li_7XH_8

اولاً: قمنا بحساب الطاقة الكلية للمعادن: Li ، Ti ، V و Cr الممثلة في الجدول 3.3 وذلك باستخدام ثوابت الشبكة [17].

الجدول 4.3: الطاقة الكلية للمعدن: Li ، Ti ، V و Cr [17]

العنصر	الطاقة الكلية (Ry)
Li	-15.0424
Ti	-1701.6371
V	-1898.6470
Cr	-2101.7825

ثانياً: تحسب طاقة التشكل لهيدريدات الليثيوم Li_8H_8 و Li_7XH_8 باستخدام التفاعل الكيميائي الآتي:



معاملات هذه المعادلة الكيميائية تستخدم لحساب طاقة التشكل لهيدريد Li7XH8 بالنسبة ل 1 mol من الجزيئات H₂ من اجل تبسيط المقارنة بين طاقات التشكل التي تحصلنا عليها بالمعادلة التالية

$$E_f(\text{Li8H8}) = \frac{1}{4} E_{\text{tot}}(\text{Li8H8}) - 2E_{\text{tot}}(\text{Li}) - E_{\text{tot}}(\text{H}_2) \quad (4.3)$$

$$E_f(\text{Li7XH8}) = \frac{1}{4} E_{\text{tot}}(\text{Li7XH8}) - \frac{7}{4} E_{\text{tot}}(\text{Li}) - \frac{1}{4} E_{\text{tot}}(\text{x}) - E_{\text{tot}}(\text{H}_2) \quad (5.3)$$

$$E_f = \frac{1}{4} E_{\text{tot}}(\text{Li7XH8}) - \frac{7}{4} E_{\text{tot}}(\text{Li}) - \frac{1}{4} E_{\text{tot}}(\text{x}) - 2.32 \quad (6.3)$$

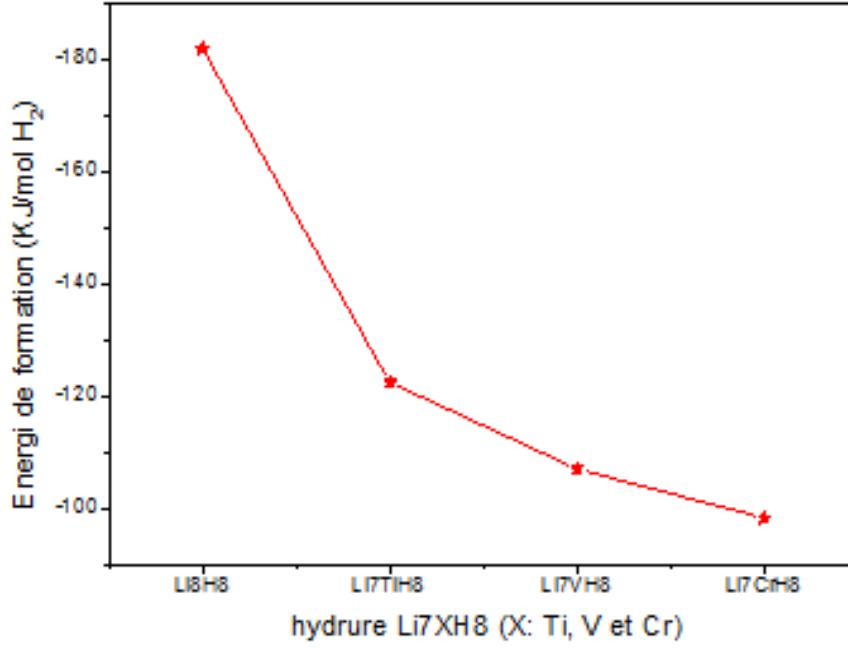
نسجل طاقات التشكل المحسوبة لجميع الهيدريدات المدروسة في الجدول 4.3.

الجدول 5.3: طاقة التشكل للهيدريدات المدروسة

طاقة التشكل (kJ/mol H ₂)	الهيدريد
-181.7867	Li8H8
-122.5254	Li7TiH8
-107.1212	Li7VH8
-98.3871	Li7CrH8

ولتوضيح نتائج حساب طاقة التشكل قمنا برسم الشكل 14.3 الذي يمثل تأثير الاستبدالات الذرية الثلاثة للهيدريد Li7XH8 بدلالة طاقة التشكل. النتائج المتحصل عليها تتمثل في:

- ✓ الاستبدال من Ti الى Cr ينتج عنه تناقص في قيمة طاقة التشكل (بالقيمة المطلقة)
- ✓ تخزين وطرح الهيدروجين بسهولة يوافق الإستبدال Cr وهو الهيدريد الأقل إستقرار.
- ✓ تخزين وطرح الهيدروجين بصعوبة يوافق الإستبدال Ti وهو الهيدريد الأكثر إستقرار.
- ✓ الهيدريد Li7CrH8 هو الاحسن للتخزين الهيدروجين مقارنة بالهيدريدات Li8H8، Li7TiH8 و Li7VH8.



الشكل 14.3: طاقة التشكل للهيدريدات Li₇XH₈

4.5.3 حساب الكسر الكتلي للهيدروجين Gravimétrie

يُحسب الكسر الكتلي للهيدروجين من أجل معرفة نسب الهيدروجين المخزنة في الهيدريدات Li₇XH₈ و Li₈H₈ بالشكل الآتي:

$$\text{Gravimétrie}(\text{Li}_8\text{H}_8) = \frac{8M(\text{H})}{8M(\text{H})+8M(\text{Li})} \times 100$$

$$\text{Gravimétrie}(\text{Li}_7\text{XH}_8) = \frac{8M(\text{H})}{8M(\text{H})+7M(\text{Li})+M(\text{X})} \times 100$$

حيث M تمثل الكتلة المولية للعناصر H ، Li ، Ti ، V ، Cr و هي موضحة في الجدول 6.3.

الجدول 6.3: الكتلة المولية للعناصر H ، Li ، Ti ، V ، Cr

الكتلة المولية	العنصر
1.0079	H
6.941	Li
47.90	Ti
50.94	V
51.99	Cr

نتائج حساب الكسر الكتلي موضحة في الجدول 6.3.

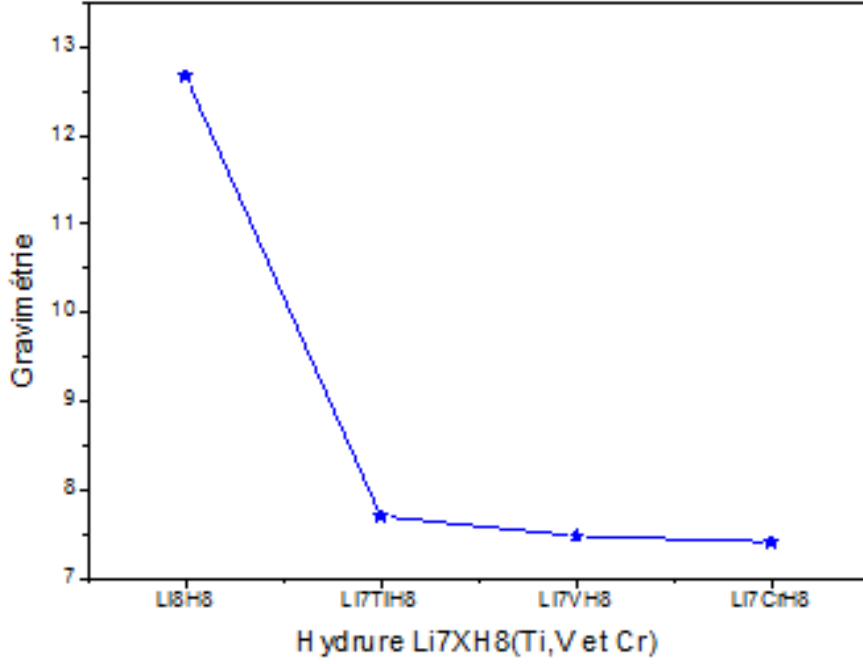
الجدول 7.3: الكسر الكتلي للهيدروجين بالنسبة للهيدريدات Li8H8 و Li7XH8

الكسر الكتلي للهيدروجين	المركب
12.67	Li8H8
7.71	Li7TiH8
7.49	Li7VH8
7.42	Li7CrH8

ولتوضيح نتائج حساب الكسر الكتلي للهيدروجين قمنا برسم الشكل 15.3: الذي يمثل تأثير الاستبدالات الذرية

الثلاثة للهيدريد Li7XH8 بدلالة الكسر الكتلي للهيدروجين. النتائج المتحصل عليها تتمثل في:

- ✓ الكسر الكتلي للهيدروجين يتناقص بوتيرة صغيرة من الاستبدال Ti الى الاستبدال Cr.
- ✓ الكسر الكتلي للهيدروجين تعتبر جيدة للإستبدالات الثلاثة Ti ، V ، و Cr للهيدريد Li7XH8.
- ✓ مجال التناقص في الكسر الكتلي للهيدروجين (ميله) أصغر من مجال التناقص في طاقة التشكل (ميله) للإستبدالات الثلاثة Ti ، V ، و Cr وهذا الشيء الذي نريده والمتمثل في الحصول على هيدريد أقل إستقراراً Li7CrH8 يسمح بدخول وخروج الهيدروجين بسهولة مقارنة بالهيدريدات Li7TiH8 و Li7VH8 والحصول على كمية هيدروجين مخزنة معتبرة 7.42 الموافقة لـ Li7CrH8 والتي لا تختلف كثير عن الكميات المخزنة للهيدروجين 7.49 و 7.71 الموافقة لـ Li7VH8 و Li7TiH8 على التوالي.



الشكل 15.3: الكسر الكتلي للهيدروجين للهيدريدات Li7XH8

الدراسة الالكترونية

عند ايجاد ثابت الشبكة في حالة الاتزان نقوم بإدخاله في ملف البنية ونقوم بحفظ البنية الجديدة، ونقوم بهذه الطريقة لكل هيدريدات: Li8H8، Li7TiH8، Li7VH8 و Li7CrH8 وبعد اتمام حلقة SCF بالمعطيات الجديدة، نختار من شريط القوائم التعليمية Tasks فتظهر النافذة الشكل 16.3 التي نجد فيها الخصائص الالكترونية.



الشكل 16.3: قائمة الخصائص

1.6.3 بنية عصابات الطاقة Structure de bandes

بنية عصابات تعطي احتمال الطاقة لإلكترونات بدلالة شعاع الموجة (الممثل في الفضاء العكسي). بعد إتمام حلقة SCF بالمعطيات الجديدة نختار من شريط القوائم التعليمية tasks تظهر قائمة الخصائص الالكترونية ثم نختار Bond Structure نتبع الخطوات:

❖ بداية من Simple_cubic

❖ التعليمية Create Li7XH8_.klist_band

❖ X lapw1-band

❖ X irrep

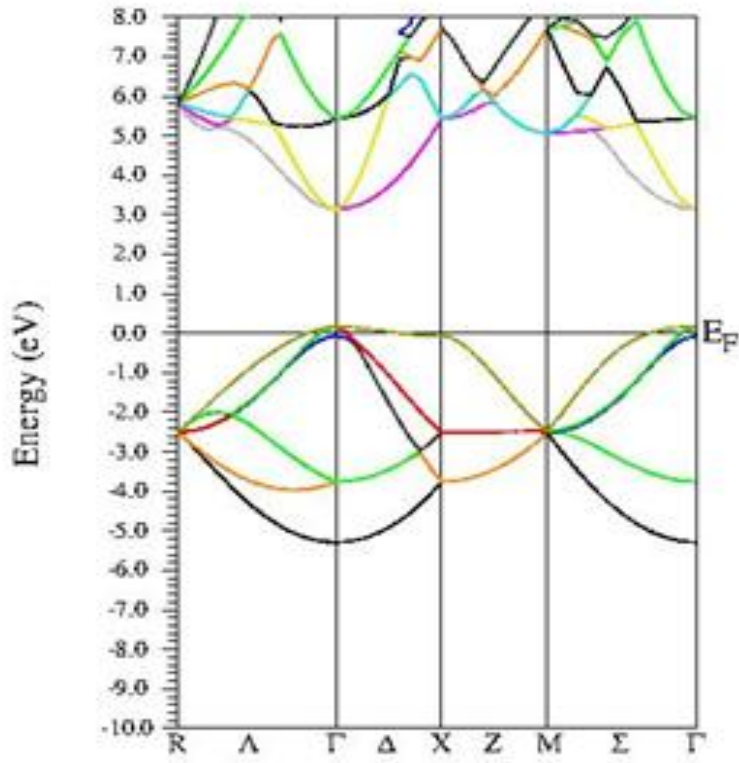
❖ X lapw2-band-qti

❖ عند التعليمية edit Li7XH8.insp ندخل قيمة طاقة فيرمي ومجال الطاقة

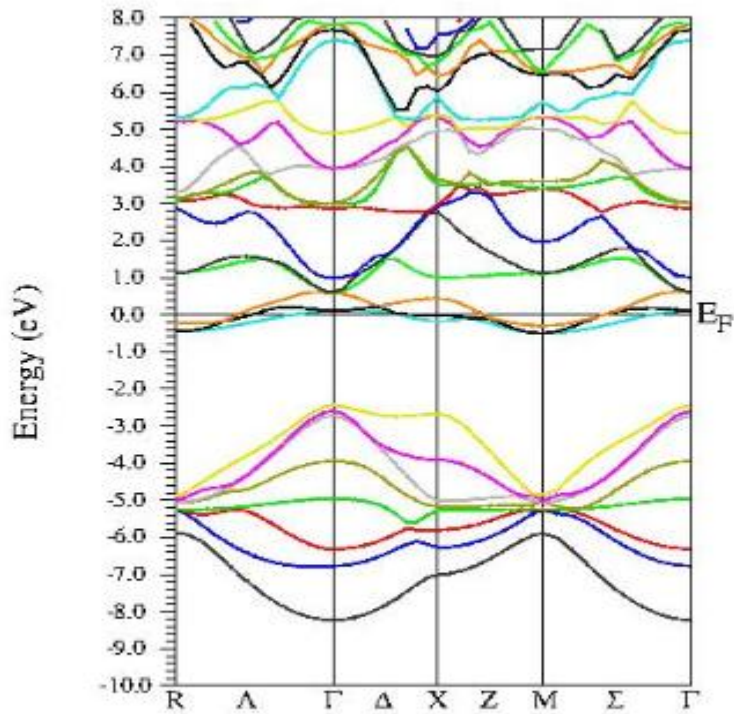
❖ X spaghetti

❖ عند التعليمية Plot Bond Structure يظهر لنا رسم بياني لعصابات الطاقة لكل هيدريد (الأشكال 17.3-20.3).

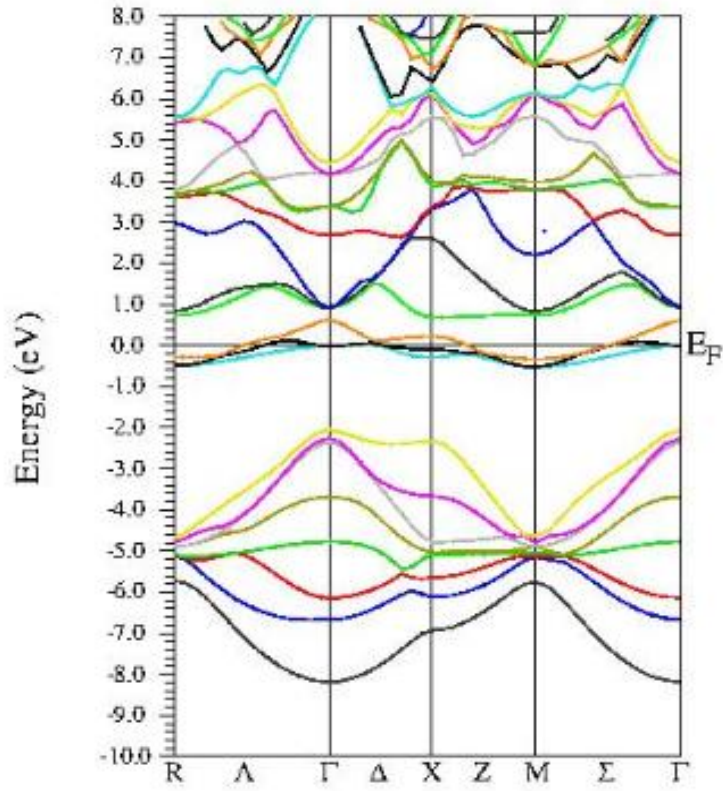
- مستوى فرمي عند الموصلات يمثل أعلى طاقة يشغلها الكترون عند درجة الحرارة الصفر المطلق، فعند هذه الاخيرة الالكترونات لا تكتسب أي طاقة حركية لتساعدتها على التحريك وتملاً مستويات الطاقة الادنى أولاً ثم الأعلى وعطابة التكافؤ وعصابة التوصيل يكونان متداخلان (نسجل غياب عصابة الطاقة المانعة). عند ارتفاع درجة الحرارة لا تتحرك طاقة فرمي من مكانها لأنها حد معين مميز للمادة، أما الالكترونات التي تكتسب طاقة تتعدى هذا المجال هي إلكترونات مثارة وهي حرة ويمكنها الحركة والتوصيل.
- في أشباه الموصلات يقع مستوى فيرمي في المنتصف بين عصابة التكافؤ وعصابة التوصيل، ولا توجد إلكترونات في عصابة التوصيل عند الصفر المطلق. لكن عند ارتفاع درجة الحرارة تصعد بعض الإلكترونات إلى عصابة التوصيل وتحللي أماكنها في عصابة التكافؤ مخلفة فجوات، ويزداد عدد الإلكترونات التي تترك فجوات بارتفاع درجة الحرارة.
- في العوازل لا يوجد إلكترونات توصيل عند الصفر المطلق. عند تكون درجات حرارة جد عالية ممكن أن يتواجد إلكترونات توصيل ويصبح احتمال توليد إلكترون فجوة ممكنا، ولكن البعد بين الطبقات يكون كبيرا في العوازل، وبالتالي سنحتاج إلى قدر كبير من استهلاك الطاقة.



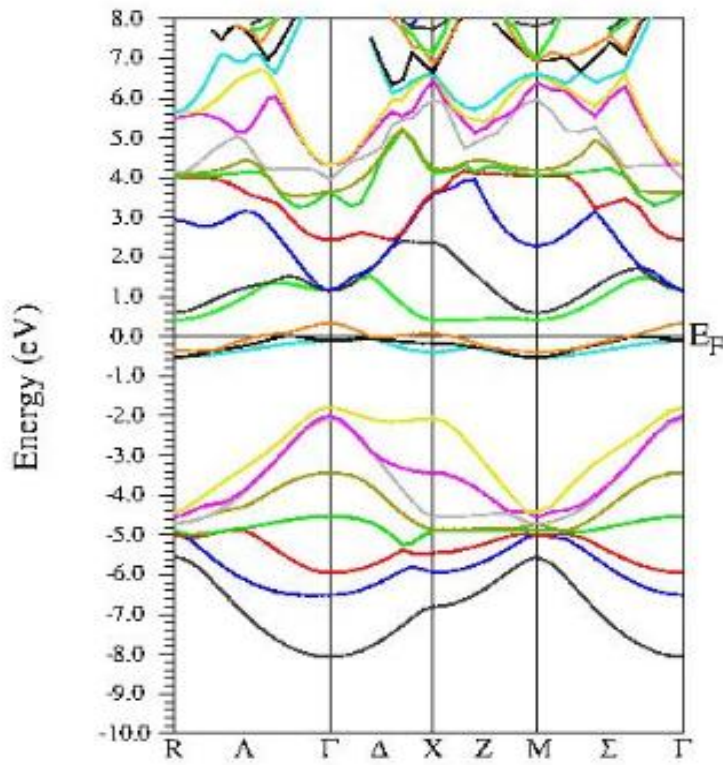
الشكل 17.3: بنية عصابة الطاقة للهيدريد Li₈H₈



الشكل 18.3 : بنية عصابة الطاقة للهيدريد Li₇TiH₈



الشكل 19.3: بنية عصابة الطاقة للهيدريد Li₇VH₈



الشكل 20.3: بنية عصابة الطاقة للهيدريد Li₇CrH₈

من خلال رسم البياني لعصابات الطاقة نلاحظ ما يلي:

- ❖ بالنسبة ل Li_8H_8 الممثل في الشكل 17.3 مستوى فرمي متموضع في حدود عصابة التكافؤ التي تكون أقل قيمة لها تساوي (-5 eV) أما عصابة النقل فتكون على بعد (-3 eV) وهو مقدار الطاقة للعصابة المانعة وبما أن الدراسة تجرى في الصفر المطلق لا يمكن القول أن هيدريد الليثيوم Li_8H_8 عازل بل هو نصف موصل.
- ❖ بالنسبة للهيدريدات Li_7TiH_8 ، Li_7VH_8 و Li_7CrH_8 الممثلة في الأشكال 18.3 – 20.3 وبفعل الإستبدالات الثلاثة أصبح الهيدريدات لها طابع موصل لان خطوط بنية العصابات تقطع مستوى فيرمي.

2.6.3 كثافة الحالات DOS

كثافة الحالات هي مقدار فيزيائي مهم من اجل فهم الحالة الالكترونية للمادة وتأثيرها على الخصائص. كثافة الحالات وتسمح لنا بمعرفة طبيعة الروابط الكيميائية في المادة. بعد إتمام حلقة SCF نختار من القائمة السابقة DOS تظهر لنا نافذة ونتبع الخطوات:

Edit Li7XH8.in1 c ✓

X kgen ✓

Edit Li7XH8.inq ✓

X qtl ✓

X lapw2-qtq ✓

✓ عند الخطوة configure Li7XH8.int ندخل المدرات الذرية الخاصة بمدرات المركب كالتالي:

X tetra ✓

View Li7XH8 outout ✓

✓ عند التعليلة Dosplot تظهر لنا نافذة جديدة نقوم بإدخال المجال على x و y ولرسم المنحنى نختار الحالة التي نريدها.

تمثل الأشكال 21.3 – 24.3 كثافة الحالات للهيدريدات Li_8H_8 ، Li_7TiH_8 ، Li_7VH_8 و

Li_7CrH_8 . النتائج المتحصل عليها تعطى:

(أ) بالنسبة للهيدريد Li_8H_8 :

✓ مجال الطاقة $[-5,0]$ يوافق عصابة التكافؤ وتكون كثافة الحالات مملوءة عند درجة الصفر وهذا الجزء هو المسؤول على الروابط المشكلة للهيدريد.

✓ مجال طاقة $[0,3]$ 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 ب 3 eV يبين أن هذا الهيدريد هو هيدريد شبه موصل.

✓ مجال طاقة [3,14] يوافق عصابة التوصيل 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 Li_7TiH_8 :

✓ مجال الطاقة [-7.9, -2.5] يوافق عصابة التكافؤ التي تعبر على الحالات الممتلئة بالإلكترونات في درجة الصفر المطلق. هذه الإلكترونات هي التي تساهم في تكوين الروابط الكيميائية.

✓ مجال الطاقة [-2.5, -0.5] يعبر عن العصابة المانعة لكن هذه العصابة موجودة أسفل مستوى فيرمي.

✓ مجال الطاقة [-0.5, 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 Li_7VH_8 :

✓ مجال الطاقة [-7.9, -2.3] يوافق عصابة التكافؤ التي تعبر على الحالات الممتلئة بالإلكترونات في درجة الصفر المطلق. هذه الإلكترونات هي التي تساهم في تكوين الروابط الكيميائية.

✓ مجال الطاقة [-2.3, -0.5] يعبر عن العصابة المانعة لكن هذه العصابة موجودة أسفل مستوى فيرمي.

✓ مجال الطاقة [-0.5, 16.5] يعبر عن عصابة التوصيل. نلاحظ أن مستوى فيرمي موجود داخل هذه العصابة وهذا دلالة على وجود إلكترونات حرة تشارك في التوصيل.

(د) بالنسبة لـ Li_7CrH_8 :

✓ مجال الطاقة [-7.9, -2] يوافق عصابة التكافؤ التي تعبر على الحالات الممتلئة بالإلكترونات في درجة الصفر المطلق. هذه الإلكترونات هي التي تساهم في تكوين الروابط الكيميائية.

✓ مجال الطاقة [-2, -0.5] يعبر عن العصابة المانعة لكن هذه العصابة موجودة أسفل مستوى فيرمي.

✓ مجال الطاقة [-0.5, 16.5] 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_7TiH_8 ، Li_8H_8 ، Li_7VH_8 و Li_7CrH_8 :

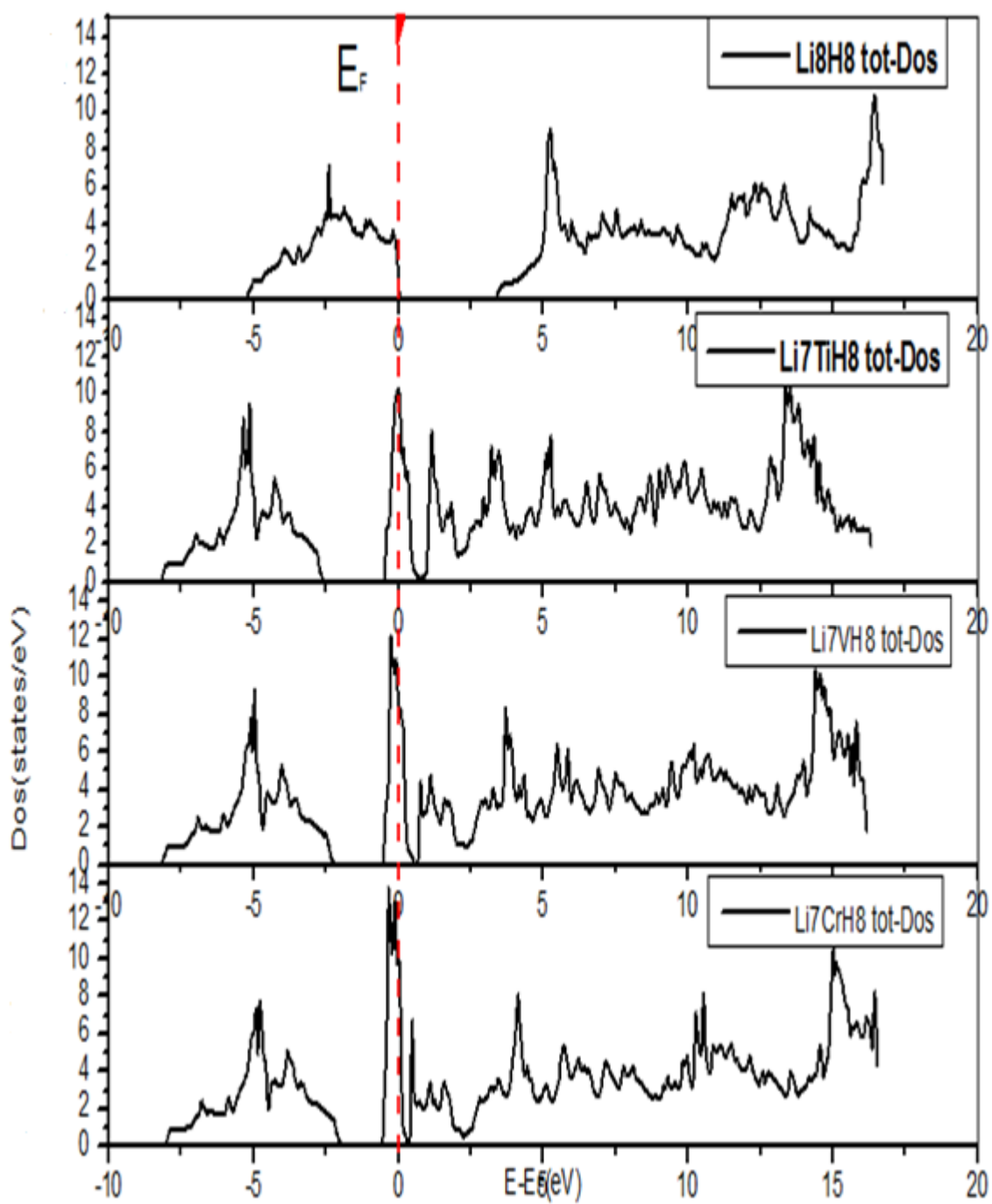
الشكل 25.3 يسمح لنا بمقارنة كثافة الحالات لجميع الهيدريدات. من خلال المقارنة وجدنا النتائج الآتية:

❖ في الترموديناميك عندما تكون العصابة المانعة كبيرة دلالة على الإستقرار الجيد و نقصانها دلالة على نقصان في الإستقرار. عند ملاحظتنا لعصابة المانعة للهيدريدات المدروسة نسجل أكبر عصابة موافقة Li_8H_8 وهي تعبر عن إستقرار جيد لهذا الهيدريد. الإستبدال الذري من Ti الى Cr 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 Ti الى Cr للهيدريد Li_7XH_8 ينتج عنه نقصان تدريجي 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 وطرح الهيدروجين بسهولة مقارنة بباقي الهيدرات المدروسة هو Li_7CrH_8 .

- ❖ الهيدريد Li_8H_8 له طابع شبه موصل بسبب وجود مستوى فيرمي فوق عصابة التكافؤ.
- ❖ الهيدريدات Li_7TiH_8 ، Li_7VH_8 و Li_7CrH_8 لها طابع موصل بسبب وجود مستوى فيرمي في عصابة التوصيل. في درجة حرارة الصفر مطلق يوجد هناك إلكترونات حرة (إلكترونات توصيل) تقع أسفل مستوى فيرمي وتنتمي لعصابة التوصيل.
- ❖ بالنسبة للهيدريدات Li_7TiH_8 ، Li_7VH_8 و Li_7CrH_8 نلاحظ أيضا أن عصابة التوصيل تنزاح باتجاه مستوى فيرمي تدريجيا وفق الإستبدال من Ti الى Cr للهيدريد Li_7XH_8 .
- ❖ الإستبدالات الثلاثة أدت الى إنتقال الهيدريد Li_8H_8 من طابع شبه موصل الى طابع موصل في الهيدريدات Li_7TiH_8 ، Li_7VH_8 و Li_7CrH_8 .



الشكل 25.3: كثافة الحالات للهيدريدات Li₇CrH₈ و Li₇VH₈، Li₇TiH₈، Li₈H₈

الخاتمة

في هذا العمل قمنا بدراسة تأثير الاستبدال الذري لهيدريد الليثيوم $1 \times 1 \times 2 \text{LiH}_{225}$ بواسطة المعادن الانتقالية Ti، V و Cr حيث قمنا بدراسة الخصائص البنيوية والالكترونية (بنية عصابات الطاقة وكثافة الحالات). قمنا أيضا بحساب طاقة التشكل والكسر الكتلي للهيدروجين. تمت هذه الدراسة باستعمال برنامج WIEN2k وبالاعتماد على نظرية الكثافة التابعية DFT وطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW

والنتائج المتحصل عليها متمثلة في:

- ❖ ثوابت الشبكة لهيدريد LiH_{225} قريبة من النتائج التجريبية.
- ❖ الاستبدالات الذرية Ti، V و Cr أظهرت تناقص تدريجي لثوابت الشبكة بالترتيب.
- ❖ الاستبدال من Ti الى Cr ينتج عنه تناقص في قيمة طاقة التشكل (القيمة المطلقة).
- ❖ تخزين وطرح الهيدروجين بسهولة يوافق الإستبدال Cr وهو الهيدريد الأقل إستقرار مقارنة والاستبدالات الأخرى المدروسة.
- ❖ تخزين وطرح الهيدروجين بصعوبة يوافق الإستبدال Ti وهو الهيدريد الأكثر إستقرار.
- ❖ الهيدريد Li_7CrH_8 هو الأحسن للتخزين الهيدروجين مقارنة بالهيدريدات Li_8H_8 ، Li_7TiH_8 و Li_7VH_8 .
- ❖ الكسر الكتلي للهيدروجين يتناقص بوتيرة صغيرة من الاستبدال Ti الى الاستبدال Cr.
- ❖ الكسر الكتلي للهيدروجين يعتبر جيد للإستبدالات الثلاثة Ti، V و Cr للهيدريد Li_7XH_8 .
- ❖ مجال التناقص في الكسر الكتلي للهيدروجين (ميله) أصغر من مجال التناقص في طاقة التشكل (ميله) للإستبدالات الثلاثة Ti، V و Cr يسمح بدخول وخروج الهيدروجين بسهولة مقارنة والهيدريدات Li_7TiH_8 و Li_7VH_8 والحصول على كمية هيدروجين مخزنة معتبرة 7.42 الموافقة لـ Li_7CrH_8 والتي لا تختلف كثير عن الكميات المخزنة للهيدروجين 7.49 و 7.71 الموافقة لـ Li_7VH_8 و Li_7TiH_8 على التوالي.
- ❖ بنية عصابات الطاقة وكثافة الحالات أظهرت إنتقال الهيدريد Li_8H_8 من طابع شبه موصل الى طابع موصل في الهيدريدات Li_7TiH_8 ، Li_7VH_8 و Li_7CrH_8 .
- ❖ كثافة الحالات أعطت نفس نتائج بخصوص تخزين وطرح الهيدروجين بسهولة يكون في الهيدريد Li_7CrH_8 مقارنة بباقي الهيدرات المدروسة.

- [1] د. حسن عبد الحي محمد الكيمياء الغير عضوية 2006
- [2] د. عادل المرغني. كيمياء المجموعة الرئيسية
- [3] On chemical analysis by spectrum-observations". Quarterly Journal of the Chemical
- [4] H. Malissa: Die Trennung des Lithiums vom Magnesium in Lithium-Magnesium in lithium-magnesium legierungen, Fresenius/Journal of Analytical chemistry, Springer Berlin/Heidelberg. Issn 09370633, Volume 171, Number 4 July 1959
- [5] د. عاطف خليفة. العناصر الانتقالية. ثانوية عامة وازهرية. 2016. الجزء الاول
- [6] R. CAMPESI ; Synthèse, caractérisation et étude des propriétés thermodynamiques d'hydrogénation de nanocomposites matériaux poreux/métaux-alliage ; thèse de doctorat; Université Paris Est 2008.
- [7] . [7] علي السكري كيمياء العناصر والمركبات، دار الفكر العربي 2015
- [8] S. BENYETTOU; Calcul de premier principe de quelques propriétés physiques de quelques alliages semi-conducteurs; thèse de doctorat; Université Mohamed Khider de Biskra 2016.
- [9] N. LEBGA; Propriétés structurales, élastiques et optiques de semiconducteurs à grand gap: Les composés B-V, les alliages $Zn_xCd_{1-x}Se$ et $ZnSe_{1-x}Tex$, le $\beta-SiC$; these de doctorat; Université Farhat Abbas Sétif 2011.
- [10] H. ZAARI ; Etude ab initio des propriétés optiques des matériaux Cas de $ZnTe$, $CdFe_2O_4$ et MgB_2 ; thèse de doctorat; Université mohamad v 2015.
- [11] بري السعدي، مساهمة في دراسة الخصائص الفيزيائية X_2GdIn شهادة الدكتوراة جامعة سطيف 2013
- [12] T. OUAHRANI ; Calcul des propriétés structurales, thermiques et optiques des composés schalcopyites par la méthode $fo-(L)apw$; thèse de doctorat; Université Abou Bakar Belkaid Tlemcen 2011
- [13] 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, B. phys. commun. 59, 339 (1990).
- [14] User's guide, wien2k 12.1 (release 30.08.2012) Peter BLAHA, Karlheinz SCHWARZ, Georg MADSEN, Dieter KVASNICKA, Joachim LUITZ.
- [15] زعيعط مسعود، دراسة الخصائص المرنة لمركب هيدريد الليثيوم مذكرة ماستر جامعة ورقلة 2015.

[16] Herbstj, Hectorjr LG Energetics of the Li amide/Li amide hydrogen storage reaction. *phys Rev B* 2005,72:125120.

[17] C, kittel, *Introduction à la physique du solide*, 6^{ème} édition, Dunod paris, 2006.