



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 لينة

بعنوان:

دراسة بنيوية لهديرد الصوديوم المطعم بذرات الجرمانيوم

لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

رئيسا	جامعة قاصدي مرباح	أستاذ محاضر أ	عاشوري عبد الرحيم
مناقشا	جامعة قاصدي مرباح	أستاذ محاضر أ	بن مبروك لزهري
مؤطرا	جامعة قاصدي مرباح	أستاذ محاضر أ	محمدي لزهري
مساعد مؤطرا	جامعة قاصدي مرباح	طالبة دكتوراه	خنفر هناء

السنة الجامعية. 2021/2020

أولاً أحمد الله على توفيقني في إنجاز هذا العمل المتواضع وعطائه الغير محدود
وصلى الله على نبينا محمد خاتم الانبياء والرسل
أهدي ثمرة جهدي إلى أعز ما في حياتي أُمي الغالية نورة لعجيلات
التي أنارت دربي بنصائحها و الأب المثالي الغالي الأخضر
حفظهما الله لي و أطال الله لي في عمرهما
إلى رفقاء البيت الطاهر و مصدر قوتي إخوتي أحبابي و نور عيني
عبد الرؤوف، هناء، بهاء الدين، رياض، امانى، بيان
إلى أعز و أغلى صديقاتي إشرق، منال، شريفة، كوثر
وإلى رفقاء الدرب و كل الأحباب و كل الذين عرفتهم طوال مشواري الدراسي.
و كل من علمني حرفاً طوال مشواري الدراسي "أساتذتي"
و كل من مد إلي يد العون من قريب أو من بعيد أهدي لكم ثمرة نجاحي.

التشكرات

ربي أوزعني أن أشكر نعمتك التي أنعمت علي و على والدي و أن أعمل صالحا ترضاه و
أدخلني برحمتك في عبادك الصالحين".

بداية أتقدم بشكري إلى الله سبحانه و تعالى الذي منحني القوة و الصبر في إنجاز هذا العمل
المتواضع، كما أتقدم بالشكر الجزيل بكل صدق وإخلاص
إلى الاستاذ المشرف محمدي لزهر و الاستاذة خنفر هناء
على قبولهم إشراف هذا العمل و على توجيهاتهم و إرشاداتهم القيمة.

وأشكر جميع أعضاء لجنة المناقشة الذين سأنال شرف مناقشتهم لبحثي هذا فلهم الشكر و
العرفان الاستاذ عاشوري عبد الرحيم لرئاسته هذا العمل المتواضع.
و الاستاذ بن مبروك لزهر لمناقشته هذا العمل المتواضع.
كما نشكر كل أساتذة قسم الفيزياء. و خاصة أساتذة فرع المواد.
و في الاخير لا يسعنا إلا أن ندعو الله عز وجل أن يرزقنا السداد و الرشاد و العفاف و الغنى
و أن يجعل بحثنا هذا علما ينتفع به.

الملخص

في هذا العمل قمنا بدراسة بنيوية لهيدريد الصوديوم المطعم بذرات الجرمانيوم و ذلك بالاعتماد على نظرية الكثافة التابعية DFT وطريقة الامواج المستوية المتزايدة خطيا و الكمون الكامل FP-LAPW، وتمت الدراسة باستعمال برنامج WIEN2K. حيث قمنا بحساب الكسر الكتلي الهيدروجيني Gravimétrie فأعطت النتائج انه يتناقص، إلا أن القيم المتحصل عليها تعتبر مقبولة في أنضمة تخزين الهيدروجين وقمنا بحساب طاقة التشكل وكذلك حساب درجة حرارة الإمتصاص وتحصلنا على نقصان قيمتهما مما يعني أن الهيدريد Na_7GeH_8 أقل إستقرارا من الهيدريد NaH ، أي أن الهيدريد الاول يساعد في تخزين و طرح الهيدروجين بسهولة أكثر مقارنة بالمركب الثاني.

الكلمات المفتاحية: تخزين الهيدروجين، الصوديوم، الجرمانيوم، FP-LAPW DFT WIEN2K

Résumé

Dans ce travail, nous avons étudié la structure de l'hydrure de sodium dopé par des atomes de germanium, en se basant sur la théorie de la densité fonctionnelle (DFT), et la méthode de calcul des ondes planes augmentées linéarisées à plein potentiel (FP-LAPW), et cette étude a été réalisée par l'utilisation du programme WIEN2K. Ainsi nous avons procédé au calcul Gravimétrie, Il été remarqué qu'il se diminue, néanmoins cette valeur est Acceptable dans les systèmes de stockage d'hydrogène et nous avons calculé l'énergie de formation ainsi que la température d'absorption, nous avons obtenu une diminution de leur valeur, ce qui signifie que l'hydrure de Na_7GeH_8 est moins stable que l'hydrure de NaH , c'est-à-dire que l'hydride Na_7GeH_8 aide au Stockage et au dégagement de l'hydrogène d'une manière plus facile comparativement à l'hydrure de NaH .

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

Abstract

In this work, we have study the structure of sodium hydride doped with germanium atoms, based on the **Density Functional Theory** (DFT), and he full-potential linearized augmented-plane wave (FP - LAPW), and this study was carried out through the use of the WIEN2K software. So we proceeded to calculate Gravimetry, It was noticed that its value decreases, nevertheless this value is Acceptable in the hydrogen storage systems and we have also calculated the energy of formation as well as the temperature of absorption, we obtained a decrease in their value, which means that the hydride of Na_7GeH_8 is less stable than the hydride of NaH , it means that the hydride Na_7GeH_8 aids in the Storage and release of hydrogen in an easier way compared to the hydride of NaH .

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

I	الإهداء.....
II	التشكرات.....
III	الملخص.....
IV	الفهرس.....
VII	قائمة الأشكال.....
VIII	قائمة الجداول.....
IX	المقدمة العامة.....
1	الفصل الاول: عموميات حول تخزين الهيدروجين في المواد الصلبة.....
2	1.1 مقدمة.....
2	2.1. الهيدروجين.....
2	1.2.1 تعريف الهيدروجين.....
2	2.2.1 إكتشافه.....
2	3.2.1 موقعه في الجدول الدوري.....
3	4.2.1 نظائر الهيدروجين.....
3	5.2.1 خصائص الهيدروجين.....
4	6.2.1 استخدامات الهيدروجين.....
4	3.1 الصوديوم.....
4	1.3.1 تعريف الصوديوم.....
4	2.3.1 إكتشافه.....
4	3.3.1 وجوده في الطبيعة.....

4	4.3.1 نظائر الصوديوم
5	5.3.1 خصائص الصوديوم
5	6 3.1 استخدامات الصوديوم
6	4.1 الجيرمانيوم
6	1.4.1 تعريف الجيرمانيوم
6	2.4.1 إكتشافه
6	3.4.1 خصائص الجيرمانيوم
6	4.4.1 نظائر الجيرمانيوم
7	5.4.1 استخدامات الجيرمانيوم
7	5.1 طرق تخزين الهيدروجين في المواد الصلبة
7	1.5.1 طريقة الامتزاز
7	2.5.1 طريقة الامتصاص
8	6.1 الهيدريدات
8	1.6.1 الهيدريدات الأيونية
8	2.6.1 الهيدريدات التساهمية أو الجزيئية
8	3.6.1 الهيدريدات الفلزية أو البينية
10	الفصل الثاني: النظرية التابعة للكثافة و برنامج WIEN2k
11	1.2 مقدمة
12	2.2 معادلة شرودنجر للبلورة
13	3.2 تقريب بورن-أبوغهايمر
13	4.2 تقريب هارتري-فوك
14	5.2 نظرية دالة الكثافة DFT

15	1.5.2 مبدأ دالة الكثافة
15	2.5.2 نظرية هوهنبارغ-كوهن
15	3.5.2 معادلة كوهن-شام
18	4.5.2 تقريب كثافة الموضع LDA
19	5.5.2 تقريب التدرج المعمم GGA
19	6.5.2 حلول معادلة كوهن-شام
20	6.2 طريقة الامواج المستوية المتزايدة APW
22	7.2 طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW
23	8.2 برنامج WIEN2k
25	الفصل الثالث: النتائج و المناقشات
26	1.3 مقدمة
27	2.3 إنشاء ملف البنية
29	3.3 اختبارات التقارب
29	4.3 برامج الإعدادات الاولية
31	5.3 الدراسة البنيوية
34	6.3 حساب طاقة التشكل لهيدريدات NaH ₂₂₅ و Na ₇ GeH ₈
36	7.3 حساب الكسر الكتلي للهيدروجين Gravimétrie
37	8.3 حساب درجة حرارة الامتصاص
38	الخاتمة
40	المراجع

قائمة الأشكال

9	الشكل 1.1: تصنيف الهيدريدات حسب الجدول الدوري
19	الشكل 1.2: الحلقة التكرارية للحساب
20	الشكل 2.2: كمون كرة (M.T)
24	الشكل 3.2: بنية برنامج WIEN2k
28	الشكل 1.3: بنية NaH ₂₂₅
28	الشكل 2.3: بنية Na ₇ GeH ₈
30	الشكل 3.3: برامج الإعدادات الأولية
30	الشكل 4.3: حلقة SCF
31	الشكل 5.3: نافذة OptimizeV
32	الشكل 6.3: الطاقة الكلية ل NaH ₂₂₅ بدلالة الحجم
32	الشكل 7.3: الطاقة الكلية ل Na ₇ GeH ₈ بدلالة الحجم

قائمة الجداول

3	الجدول 1.1 نسب نظائر الهيدروجين في الطبيعة
3	الجدول 2.1 أهم الخصائص الفيزيائية للهيدروجين
5	الجدول 3.1 أهم الخصائص الفيزيائية للصوديوم
6	الجدول 4.1 أهم الخصائص الفيزيائية للجيرمانيوم
27	الجدول 1.3: المعطيات الضرورية لإنشاء ملف البنية لـ NaH_{225}
27	الجدول 2.3: المعطيات الضرورية لإنشاء ملف البنية لـ Na_7XH_8
33	الجدول 3.3: نتائج الدراسة البنيوية
34	الجدول 4.3: الطاقة الكلية للمعدن: Ge ، Na
35	الجدول 5.3: طاقة التشكل للهيدريدات المدروسة
36	الجدول 6.3: الكتلة المولية للعناصر Ge ، Na ، H
37	الجدول 7.3: الكسر الكتلي للهيدروجيني بالنسبة للهيدريدات NaH و Na_7GeH_8
38	الجدول 8.3: درجة حرارة الامتصاص للهيدريدات المدروسة

المقدمة العامة

فيزياء المواد لها دورا مهما في الحياة بحيث تطورت في العديد من المجالات وكذلك في عدة من التطبيقات التي لها أهمية كبيرة في الصناعة و التكنولوجيا خاصة بعد إكتشاف الطاقة البديلة (الطاقة الهيدروجينية)، لذلك تسعى البحوث العلمية وراء إكتشاف طرق جديدة لتخزين الهيدروجين، يعد هذا تخزين مشكل من المشاكل التي تواجه العلماء حيث أن صعوبة تخزينه على شكل غاز تواجهه مشكلة الحجم، وإن تم تخزينه على شكل سائل تواجهه مشكلة الاخطار فالتجأ العلماء إلى طريقة التخزين في المواد الصلبة و ذلك بطرق مختلفة منها طريقة الامتصاص و الامتزاز فتعتبر هذه الطريقة إلى حد الآن الطريقة الأمثل لأن العديد من المعادن و السبائك و المركبات المعدنية لها خاصية تخزين الهيدروجين بميزات جيدة من حيث السلامة و كفاءة الطاقة و التخزين على المدى الطويل و أهم هذه المركبات هيدريدات المعادن، لذلك فإن لدراسة خصائصها أهمية كبيرة لمعرفة الاستخدام الصحيح لها تجري الابحاث الحالية على إيجاد معدن يمكنه إمتصاص الهيدروجين في درجة حرارة و ضغط الغرفة و تحريره بشروط سهلة التوفير.

كما إهتمت ميكانيك الكم بدراسة خصائص بعض المواد و ذلك بإستخدام معادلة شرودينغر و حلولها لعدد معين من الذرات و الجزيئات و في الانظمة المعقدة تستخدم العديد من التقريبات للحصول على معلومات دقيقة و من بينها النظرية التابعية للكثافة DFT وتقريباتها فالهدف منها هو إيجاد الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للأنظمة حيث يتم الحساب في برنامج WIEN2K و هذا ما سوف نستند عليه في دراستنا هذه.

في هذا العمل سنقوم بدراسة بنوية لهيدريد الصوديوم المطعم بذرات الجيرمانيوم. و لمعرفة هذا التأثير سوف نقوم بحساب الخواص البنوية لهيدريد سوف نتطرق فيها إلى طاقة التشكل لهيدريد NaH و Na₇GeH₈ و الكسر الكتلي للهيدروجين و درجة حرارة الامتصاص. هذا الدراسة تعتمد على نظرية الكثافة التابعية DFT وطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW بإستعمال برنامج WIEN2K وقمنا بتقسيم العمل الى ثلاثة فصول:

الفصل الاول: عموميات حول تخزين الهيدروجين في المواد الصلبة حيث تم تعريف كل من عنصر الصوديوم والهيدروجين والجيرمانيوم ودراسة خصائص كل منها وكذلك الهيدريدات وانواعها 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 البنوية وكذلك حساب طاقة التشكل والكسر الكتلي للهيدروجين ودرجة حرارة الامتصاص 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

مقدمة

غاز الهيدروجين يتميز بعدد من الخصائص الهامة التي تؤهله لأن يكون "وقود المستقبل" فهو وقود نظيف وآمن بيئياً ولا يطلق غازات ضارة عند حرقه و يمتلك طاقة عالية لذلك يعد من المصادر المميزة للطاقة كوقود أو كناقل للطاقة في خلايا الوقود، حيث يمكن استخدامه سواء بشكل مباشر أو عند خلطه بالغاز الطبيعي بنسب محددة. وعنصر الهيدروجين من أخف العناصر الكيميائية و الأكثر وفرة في الكون و غير سام و قابل للإشتعال، و لا يوجد منفرداً في الطبيعة، و في العادة يكون متحداً مع عدد من العناصر ليشكل مركبات كيميائية مختلفة سواء كانت بالحالة الغازية كالغاز الطبيعي، أو سائلة كالماء و النفط، أو صلبة كالمركبات الكربونية المختلفة. و يمكن استعمال الهيدروجين لإنتاج الطاقة بعدة طرق منها استعماله لتشغيل محركات الاحتراق الداخلي للسيارات و المركبات، أو في خلايا الوقود لإنتاج التيار الكهربائي، كما يستعمل الهيدروجين كوقود في المركبات الفضائية و صواريخ الدفع.

2.1 الهيدروجين

1 2.1 تعريف الهيدروجين

هو أبسط عنصر كيميائي رمزه H إنه المكون الأساسي في الكون، يتكون من نواة ذات شحنة موجبة واحدة، و هو أخف ذرة في الوجود. نظرًا لأنه يحتوي على إلكترون واحد فقط ويصنف ضمن المعادن القلوية و يوجد الهيدروجين بكثرة على الأرض، في مياه البحيرات والأنهار والمحيطات، وكذلك في الوقود الأحفوري.

2.2.1 إكتشافه

يعود إكتشاف الهيدروجين إلى منتصف القرن الثامن عشر من الطرف العالم الكيميائي البريطاني هنري كافينديش، حيث عرف الهيدروجين لأول مرة غاز له قابلية الاشتعال يسمى "الهواء القابل للاشتعال" ثم أستئنف هذا العمل من قبل العديد من الكيميائيين و في عام 1783م قام العالم الفرنسي لافوازيه بدراسة خواصه و قام بمنح العنصر المكتشف إسم "غاز الهيدروجين" ويعني "الغاز الذي ينتج الماء".

3 2.1 موقعه في الجدول الدوري

للهدروجين موقع فريد بين جميع العناصر المشكلة للجدول الدوري وذلك لأنه: أخف العناصر قاطبة وذو تركيب بسيط 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 $1S^1$ هذا الإلكترون قابل لان تفتقه هذه العناصر بسهولة فتتحول بذلك إلى أيون موجب، والهيدروجين يشبه عناصر الفصيلة (VII-A) لكونه يحتاج إلى إلكترون واحد لكي يصل إلى تركيب الغاز الخامل الذي يليه وهو الهليوم ويشكل بذلك الهيدريد السالب والذي

يعطى الهيدريدات باتحاده مع العناصر الكهربائية الموجبة القوية ويكون أحادي 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].

4.2.1 نظائر الهيدروجين

للهدروجين ثلاث نظائر:

الجدول 1.1 نسب نظائر الهيدروجين في الطبيعة [2]

النظير	نسبته
بروتيوم 1_1H	99.98%
الديوتيريوم 2_1H	تشكل حوالي 0.02%
التريتيوم 3_1H	يتواجد بكميات صغيرة للغاية

5.2.1 خصائص الهيدروجين

هو عنصر خفيف جدا إذ أنه أخف 14 مرة من الهواء كما أن له درجة منخفضة جدا في الانصهار و الغليان ومن بين خواصه الفيزيائية والكيميائية: الكتلة الذرية والكتلة الحجمية و القطر الذري مصنفة في الجدول 2.1

الجدول 2.1 أهم الخصائص الفيزيائية والكيميائية للهيدروجين [3]

الخصائص	القيم
اسمه رمزه	هيدروجين H
اللون	عدم اللون
سلسلة الكيميائية	الالفلزات
الكتلة الحجمية	0.08988 g/l
الكتلة الذرية	1.0079 ± 0.00007 u
القطر الذري	0.259 Å
التوزيع الإلكتروني	$1s^1$
البنية البلورية	سداسية الشكل
الخاصية المغناطيسية	بارا مغناطيسية
الصيغة الجزيئية	

6.2.1 استخدامات الهيدروجين

يجب اعتبار الهيدروجين كطاقة نقل و وسيلة لتخزين وهو مصدر طاقة أساسي. وكذلك في:

- تحضير كلوريد الهيدروجين HCl و في صناعة النشادر NH_3
- تحويل الكربون الى هيدروكربونات.
- تحويل الزيوت الى دهون.
- تحضير الكحول الميثيلي CH_3OH من أول أكسيد الكربون C.
- يستخدم في صناعة القنبلة الهيدروجينية. [1]

3.1 الصوديوم

1.3.1 تعريف الصوديوم

عنصر كيميائي رمزه Na عدده الذري 11 له بنية مكعبة ممركرة الجسم، ينتمي إلى مجموعة المعادن القلوية في الجدول الدوري يقع في الدور الثالث من العمود الاول IA ، و عند الدخول في التفاعلات الكيميائية له سهولة فقد إلكترون مستوى الطاقة الخارجي، و هو معدن نشط كيميائيا.

2.3.1 إكتشافه

إن الصوديوم معروف منذ زمن كجزء من مركبات كيميائية، و لكن لم يتم الحصول عليه بشكل منفصل حتى عام 1807 على يد همري ديفي، عن طريق التحليل الكهربائي لمصهور كلوريد الصوديوم، و في العصور الوسطى في أوروبا كان يستخدم مركب لصودا بالإسم الاتيني sudanum الشائع، و الرمز Na يأتي من اللاتينية الجديدة لمركب شائع للصوديوم هو الناتريوم natrium و المشتق من اللفظة اليونانية nitron .

3.3.1 وجوده في الطبيعة

ينتشر إنتشارا واسعا في القشرة الارضية، و يمثل عنصر الصوديوم الترتيب السادس من حيث الانتشار فيها، و يوجد الصوديوم في الملح الصخري الذي يستخرج من ماء البحر. [4]

4.3.1 نضائر الصوديوم

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

5.3.1 خصائص الصوديوم

الجدول 3.1 أهم الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للصوديوم [5]

الخاصية	القيمة
الصيغة الجزيئية	Na
العدد الذري	11
التوزيع الإلكتروني	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$
الكتلة الذرية	22.9897g/mol
الكهروسالبية	0.93
الكتلة الحجمية	$0.9668g.cm^{-3}$
درجة الانصهار	370.5K
درجة الغليان	1156K
نصف القطر الذري	0.186nm
البنية البلورية	مكعب ممرکز الجسم

6.3.1 استخدامات الصوديوم

يستعمل الصوديوم في الصناعة استخداماً واسعاً منها:

- ✓ يستخدم الصوديوم السائل في المفاعلات النووية لقدرته العالية على نقل الحرارة.
- ✓ في تقنية البترول من الشوائب الحامضية.
- ✓ بيكربونات الصوديوم $NaHCO_3$ في مستحضرات معالجة الحموضة الزائدة كما في أحواض السباحة و تستعمل في المعجنات.
- ✓ هيدروكسيد الصوديوم يحظر بالتحليل الكهربائي لمحلول كلوريد الصوديوم و هو يستخدم في صناعة الصابون و المنظفات و النسيج.[1].

4.1 الجيرمانيوم

1.4.1 تعريف الجيرمانيوم

هو عنصر كيميائي رمزه Ge رقمه الذري 32 و يعتبر الجيرمانيوم شبه معدن ابيض اللون لامع جدا ينتمي للمجموعة 14 من الجدول الدوري و يمتاز ببنية بلورية مشابهة لبنية الماس و توزيعه الالكترون: $[Ar] 3d^{10} 4s^2 4p^2$. [6].

2.4.1 اكتشافه

اكتشف من قبل العالم الالماني كليمنس وينكلر "winler" في 6 فبراير 1886. ثم في عام 1871 تنبأ ديمتري مندليف بوجوده اشتق اسمه من اللاتينية Gemanina بمعنى المانيا وهو اسم البلد الذي اكتشف فيه.

3.4.1 خصائص الجيرمانيوم

الجدول 4.1 أهم الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للجيرمانيوم [7]

الخاصية	القيمة
العدد الذري Z	32
العدد الكتلي A	73
الوزن الذري	72.50g
نصف القطر الذري	1.22\AA
الكتلة الحجمية	35.32g/cm^3
درجة الانصهار	958c°
طاقة التاين	760Kj/mol
الكهروسالبية	1.8

حيث:

طاقة التاين: ادني قدر من الطاقة يلزم لإزالة إلكترون من ذرة مستقرة.

الكهروسالبية: هي قدرة الذرة لجذب الإلكترونات حيث تزداد الكهروسالبية من اليسار إلى اليمين.

4.4.1 نظائر الجيرمانيوم

يحتوي الجيرمانيوم على العديد من النظائر ، ولكن خمسة فقط نظائر مستقرة وموجودة في الطبيعة. وهي: $Ge78$ ، $Ge74$ ، $Ge73$ ، $Ge72$ ، $Ge70$.

5.4.1 استخدامات الجيرمانيوم

- ❖ يستعمل الجيرمانيوم حاليا في الصناعة الالكترونية اذا يعتبر نصف ناقل جيد.
- ❖ يستعمل في البصريات و الالياف البصرية.
- ❖ استخدام الجيرمانيوم في بطاريات الطاقة الشمسية و في الثنائيات (الإلكترونيات ، التلفزيون ، الكمبيوتر ، الهاتف، إلخ).
- ❖ استخدام الجيرمانيوم في الأغراض العسكرية (معدات الأشعة تحت الحمراء).
- ❖ يستخدم في صناعة الاجهزة شبه موصلة مثل الصمامات الثنائية، الترانزستورات [6].

5.1 طرق تخزين الهيدروجين في المواد الصلبة

يخزن الهيدروجين على شكل مادة حاملة للطاقة خفيفة الوزن من أجل استخدام الهيدروجين كوقود للسيارات يجب تحقيق معايير معينة على وجه الخصوص، تتعلق إحدى المشاكل الرئيسية بحقيقة ان كثافة الهيدروجين منخفضة جداً ($0.09kg/m^3$ عند $273k$) لذلك من الصعب جداً تخزينها بكميات كبيرة في حجم صغير يجب أن يؤخذ وزن الخزان بعين الاعتبار و بذلك سنحتاج الى سعة كبيرة لتخزين الهيدروجين في درجة حرارة وضغط نظاميان يوجد عدة أساليب مختلفة لتخزين الهيدروجين يمكن تخزينه في صورة سائلة عند درجة حرارة منخفضة، أو غازي تحت ضغط أو صلب.

حيث يأتي الصلب بأشكال عديدة من بينها طريقتين أساسيتين هما:

1.5.1 طريقة الامتزاز

من الحلول الممكنة الأخرى التي جذبت الكثير من الاهتمام ، خاصة منذ التسعينيات ، هو امتزاز الهيدروجين في المواد المسامية ذات السطح الكبير، و هو عبارة عن تراكم ذرات او جزيئات الهيدروجين على سطح المادة الماصة (مادة صلبة) أي تثبيت مادة على سطح مادة صلبة فيتم فيها الربط على السطح بسبب تجاذب فيزيائي أو كيميائي حيث تجذب المواد الممتازة بقوى فاندرالس أو بتشكيل روابط تساهمية ، يمتاز الامتزاز بحركية سريعة جداً و يحدث عند درجة حرارة منخفضة ($273K$)، و يكون في الانابيب النانوية الكربونية حيث هي من المواد الانسب لتخزين الهيدروجين.

2.5.1 طريقة الامتصاص

تمتص المادة غاز الهيدروجين عند وضعها في جو مضغوط مثل ما تمتص الاسفنج الماء وعند أبعاد هذا الضغط المرتفع يتحرر الهيدروجين وهذا دليل بأن له إمتصاص عكوس. يمكن للصدويوم ان يمتص الهيدروجين بشكل عكسي من خلال التفاعلات الكيميائية. حيث تنتشر المادة الممتصة في المادة الماصة و تتفاعل مع بعضها البعض مكونة مركبات تسمى بالهيدريدات. [8].

6.1 الهيدريدات

يطلق هذا الاسم عامة على المركبات الثنائية المتكونة من ارتباط الهيدروجين مع اي عنصر من عناصر الجدول الدوري و يكون هذا الارتباط مع العناصر الاقل كهروسالبية من الهيدروجين و هذه الهيدريدات يمكن تقسيمها الى ثلاثة فئات او مجموعات رئيسية يتم تحديد هذه الفئات على اساس العناصر التي يشكل الهيدروجين معها روابط كيميائية تتمثل هذه المجموعات في:

1.6.1 الهيدريدات الأيونية

تتكون نتيجة ارتباط الهيدروجين مع العناصر ذات الكهروسالبية الضعيفة وتشمل العناصر القلوية والقلوية الأرضية و كثافة هذا النوع من الهيدريدات اقل من العنصر نفسه و لها درجة انصهار عالية و توصل التيار الكهربائي في الصورة المنصهرة و تتفاعل مع الماء و ينطلق الهيدروجين.

2.6.1 الهيدريدات التساهمية أو الجزيئية

تتكون نتيجة ارتباط الهيدروجين مع العناصر ذات الكهروسالبية العالية مثل عناصر المدار P وهي مركبات لينة ولها عدم القدرة على التوصيل وانخفاض درجة الانصهار والغليان والتطاير.

3.6.1 الهيدريدات الفلزية أو البينية

تكون نتيجة ارتباط الهيدروجين مع عناصر المدار d و Be , Mg من عناصر المدار S. يحتل الهيدروجين الفراغ البيني في التركيب البلوري للعنصر حيث يتواجد الهيدروجين في الحالة الذرية و تشبه الصفات الفلزات الأصلية وهي اقل كثافة من العنصر نفسه و من أمثلتها هيدريد النيكل NiH_2 وهيدريد البلاديوم PdH_2 حيث تحتفي جزيئات الهيدروجين في فراغات التركيب البلوري لكل من النيكل أو البلاديوم. [1]. [5].

Ioniques		Métalliques								Covalents			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
H 2,1													
Li 0,98 LiH	Be 1,57 (BeH ₂) _n cov.											B 2,04 BH _x	C 2,55
Na 0,93 NaH	Mg 1,31 MgH ₂											Al 1,61 (AlH ₃) _n	Si 1,9 SiH _x
K 0,82 KH	Ca 1 CaH ₂	Sc 1,36 ScH ₂	Ti 1,54 TiH _x	V 1,63 VH VH ₂	Cr 1,66 CrH CrH ₂	Mn 1,55 -	Fe 1,83 -	Co 1,88 -	Ni 1,91 NiH	Cu 1,9 CuH	Zn 1,65 (ZnH ₂) _n	Ga 1,81 (GaH ₃) _n	Ge 2,01 GeH _x
Rb 0,82 RbH	Sr 0,95 SrH ₂	Y 1,22 YH _{2,3}	Zr 1,33 ZrH ₂	Nb 1,6 NbH NbH ₂	Mo 2,16 -	Tc 1,9 -	Ru 2,2 -	Rh 2,28 -	Pd 2,2 PdH	Ag 1,93 -	Cd 1,69 (CdH ₂) _n	In 1,78 (InH) _n (InH ₃) _n	Sn 1,96 SnH ₄ SnH ₆
Cs 0,79 CsH	Ba 0,89 BaH ₂	La 1,1 LaH _{2,3}	Hf 1,3 HfH ₂	Ta 1,5 TaH	W 2,36 -	Re 1,9 -	Os 2,2 -	Ir 2,2 -	Pt 2,28 -	Au 2,54 -	Hg 2 (HgH ₂) _n	Tl 2,04 (TlH) _n (TlH ₃) _n	Pb 2,33 PbH _x
		Ac 1,1 AcH ₂											
Ce 1,12 CeH _{2,3}	Pr 1,13 PrH _{2,3}	Nd 1,14 NdH _{2,3}	Pm 1,13	Sm 1,17 SmH _{2,3}	Eu 1,2 EuH ₂	Gd 1,2 GdH _{2,3}	Tb 1,1 TbH _{2,3}	Dy 1,22 DyH _{2,3}	Ho 1,23 HoH _{2,3}	Er 1,24 ErH _{2,3}	Tm 1,25 TmH _{2,3}	Yb 1,1 YbH _{2,3}	Lu 1,27 LuH _{2,3}
Th 1,3 ThH ₂ ThH _{1,5}	Pa 1,5 PaH ₂	U 1,38 UH ₃	Np 1,36 NpH _{2,3}	Pu 1,28 PuH _{2,3}	Am 1,3 AmH _{2,3}								

الشكل 1.1: تصنيف الهيدريدات حسب الجدول الدوري [3]

الفصل الثاني: النظرية التابعة للكثافة و برنامج WIEN2k

1.2 مقدمة

ترتبط فيزياء المادة المكثفة وعلوم المواد ارتباطاً وثيقاً بفهم واستخدام أنظمة تفاعل الإلكترونات والنوى من حيث المبدأ، يمكن سرد جميع خصائص المواد إذا كان لدى المرء أدوات لحسابات فعالة لحل مشكلة ميكانيك الكم. في الواقع، فإن توفر المعرفة بالخصائص الإلكترونية معلومات عن الخصائص الهيكلية والميكانيكية والإلكترونية والاهتزازية والحرارية والبصرية. ومع ذلك فإن الإلكترونات والنوى التي تشكل المواد تشكل نظاماً به أجسام متعددة في تفاعلات قوية، بحيث يكون القرار المباشر لمعادلة شرودنجر مستحيل. وكذلك وفقاً للتعبير الذي استخدمه ديراك عام 1929، أي تقدم في هذه المعرفة يعتمد بشكل أساسي على تطوير التقنيات ودقة تقريبها قدر الإمكان.

2.2 معادلة شرودنجر للبلورة

تعتبر معادلة شرودينغر هي منطلق كل الدراسات الكمية لنظام لكوناتي للبلورات يوصف نظام الجسيمات (أيونات + إلكترونات) المتفاعلة بالمعادلة شرودينغر التالية:

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

حيث:

H: الهاملتونيان.

Ψ : دالة الموجة.

E: طاقة النظام.

الهاملتونيان الكلي للحملة يكون مؤلف من الطاقة الحركية لكل الجسيمات وطاقة التفاعل فيما بينهما وعند الاقتضاء طاقة التفاعل مع الوسط الخارجي، عند غياب الحقل الخارجي يكتب الهاملتونيان بالشكل:

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

• الطاقة الحركية للإلكترونات:

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

• 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 الكترون-الكترون:

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

• طاقة التفاعل الكترون - 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.

✓ A, 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 الكترونين.

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

❖ مؤثر لابلاس

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

في حالة السكون معادلة شروينغر تكون مستقلة عن الزمن.

$$H\psi(r,R) = E\psi(r,R) \quad (9.2)$$

بحيث تمثل ψ دالة الموجة و تتعلق بكل إحداثيات الجسيمات (إلكترونات + أنوية).

E : تمثل القيم الذاتية الموافقة.

لمعادلة شرودينغر ل N ذرة تحتوي $3(Z+1)N$ متغير، أي ان معادلة شرودينغر بهذه الكيفية مستحيلة الحل كون هذه المتغيرات في حالة حركة ومرتبطة مع بعضها البعض. لذلك وضعت عدة تقريبات لتبسيط هذه المعادلة نذكر منها [9].

3.2 تقريب بورن-أوبنهايمر

بحسب بورن وأوبنهايمر أن كتلة النوى أكبر بكثير من الإلكترونات، و نظرا لحركة الالكترونات السريعة جدا بالنسبة لحركة الانوية يفترض هذا التقريب أن النواة ساكنة بالنسبة للاكترونات أي الطاقة الحركية لها معدومة $T_{NN} = 0$ ، وأن طاقة التفاعل بين الانوية ثابتة $V_{NN} = \text{const}$ ومنه يصبح الهاملتون بصيغة التالية:

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{eN} \quad (10.2)$$

إذن معادلة شرودينغر بالشكل التالي:

$$H_e \psi_e(r, R) = E_e \psi_e(r, R) \quad (11.2)$$

$$[T_e + V_{ee} + V_{eN}] \psi_e(r, R) = E_e(R) \psi_e(r, R) \quad (12.2)$$

E_e : تمثل طاقة الإلكترونات التي تتحرك في المجال الكهربائي.

نجد صعوبة في حل هذه المعادلة بسبب تعقيد التفاعلات (إلكترون-إلكترون) وبذلك نستخدم تقريب اخر: تقريب هارتي فوك لحل معادلة شرودينغر. [10].

4.2 تقريب هارترتي فوك

من معادلة بورن ابن هايمر نستبدل الهاملتونيان فتصبح العبارة

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \right] \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (13.2)$$

يعتمد تقريب هارترتي فوك على نموذج الالكترون المستقل أي أن كل إكترون يتحرك منفرد في الحقل المتوسط المتولد عن الانوية و باقي الالكترونات الأخرى أي يتغير المشكل لدينا من عدد كبير من الالكترونات إلى إلكترون وحيد.

و بالتالي يكتب الهاملتونيان في هذه الحالة يكتب بالشكل التالي:

$$H_e = \sum_{i=1}^n H_i \quad (14.2)$$

حيث هاملتون الموافق للإلكترون (i) هو:

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + V_i(r_i) + \Omega_i(r_i) \quad (15.2)$$

$\Omega_i(r_i)$: تمثل الطاقة الكامنة للإلكترون (i) داخل حقل الانوية.

$V_i(r_i)$: يمثل الكمون الفعال لهرتري.

دالة الموجة الكلية هي ناتج دوال الموجة لكل إلكترونات:

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \prod_{i=1}^N \psi_i(r_i) \quad (16.2)$$

حيث الطاقة الكلية للحملة هي مجموع طاقات جميع الإلكترونات [9]:

$$E_e = \sum_{i=1}^n E_i \quad (17.2)$$

5.2 نظرية دالة الكثافة DFT

1.5.2 مبدأ دالة الكثافة

لحساب الطاقة الكلية E للنظام يتم إختيار الكمون و دالة الموجة، و هذا في جميع طرق حساب بنية عصابات الطاقة، و نستخدم عنصر الكثافة الالكترونية $\rho(r)$ لكتابة هذه المؤثرات و التي تكون كدالة للإحداثيات (y, z, x)، فنكتب الطاقة الكلية للنظام على الشكل:

$$E=E(\rho) \quad (18.2)$$

2.5.2. نظرية هوهنبارغ-كوهن (Hohenberg - Kohn)

برهن كل من هونبارغ و كوهن Hohenberg - Kohn ، أن كثافة الحالات الاساسية للجسيمات هي نفسها كثافة الحد الأدنى المعطاة، وأن كل خصائص الحالة الأساسية هي دالية لكثافة الإلكترونات.

$$E_0 = E(\rho_0) = \text{Min}E(\rho) \quad (19.2)$$

و نكتب دالية الطاقة على النحو التالي:

$$E(\rho) = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (20.2)$$

$$F_{H,K}(\rho) = \langle \Psi | T + U | \Psi \rangle \quad (21.2)$$

حيث:

U: كمون تفاعل الإلكترونات.

T: الطاقة الحركية للإلكترونات.

وعند إدخال هرتري نجد أن:

$$F_{H,K}(\rho) = \frac{1}{2} \iint 2 \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + G(\rho) \quad (22.2)$$

حيث يمثل $G(\rho)$ الطاقة الحركية للإلكترونات مضافا إليها الفرق بين طاقة التفاعل الحقيقية و طاقة تفاعل هرتري.

3.5.2 معادلة كوهن-شام

قام كل من كوهن و شام، بكثافة الإلكترونات كمجموعة لكثافة الجسيمات، و هذا إستنادا على مبدأ التغير وذلك الحصول على طاقة الحالة الأساسية، و تعطى لذلك كثافة احتمال تواجد الشحنة بالشكل التالي:

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

الطاقة الكلية للإلكترونات هي:

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

طاقة هرتري-فوك:

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

علما أن:

T : الطاقة الحركية للجسيمات في حالة التفاعل.

V : كمون التفاعل (إلكترون-إلكترون).

V_H : كمون هرتري.

T_0 : الطاقة الحركية للإلكترونات الحرة.

V_X : كمون تبادل الإلكترونات و المعرف ب :

$$V_X = V - V_H \quad (26.2)$$

V_C : كمون إرتباط الإلكترونات و المعرف ب:

$$V_C = T - T_0 \quad (27.2)$$

إذن الدالة $F_{H,K}$ هي:

$$F_{H,K} = T + V + T_0 - T_0 \quad (28.2)$$

$$F_{H,K} = T_0 + V_H + (V_X + V_C) \quad (29.2)$$

$$V_{XC} = V_X + V_C \quad (30.2)$$

$$V_{XC} = V_X + V_C \text{ : هو كمون (تبادل-ارتباط).}$$

أي أن دالة الطاقة الكلية هي:

$$E(\rho) = T_0(\rho) + V_H(\rho) + V_{xc}(\rho) + V_{ext}(\rho) \quad (31.2)$$

و منه تكون معادلة كوهن-شام بالشكل [11]:

$$(T + V_{ei}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r))\Phi_i(r) = \epsilon_i \Phi_i(r) \quad (32.2)$$

4.5.2 تقريب كثافة الموضع LDA

نظام تقريب الكثافة المحلية (LDA) هو يعتبر تقريب موضعي لنظام الإلكترونات العام غير المتجانس و نعتبره متجانسًا محليًا، طاقة التبادل و الارتباط متعلقة فقط بالكثافة الإلكترونية في النقطة r ، ثم يتم التعبير عن طاقة التبادل والارتباط $E_{xc}^{LDA}(\rho)$ بالطريقة التالية:

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho(r)) dr^3 \quad (33.2)$$

مع العلم أن طاقة التبادل والارتباط تقسم إلى قسمين:

$$\epsilon_{xc}(\rho) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho) \quad (34.2)$$

ولحساب كثافة الإلكترونات يتم الجمع على كل المدارات المشغولة أي:

$$\rho(r) = \sum \psi_i^*(r) \psi_i(r) \quad (35.2)$$

5.5.2 تقريب التدرج المعمم GGA

فشل LDA في الحالات التي تخضع فيها كثافة الشحنة لتغيرات سريعة حفز العلماء على تطوير تقديرات تقريبية أكثر تقدماً، فإن هذا التقريب يتجاوز تقريب كثافة الموضوع في الدقة، فهو تصحيح له حيث يضيف في إعتباره تغيرات كثافة الإلكترونات عبر تدرج الكثافة $\rho(r)$ الإلكترونية $\nabla\rho(r)$ فإن طاقة التبادل والارتباط في تقريب التدرج المعمم تكتب بالشكل التالي [12]:

$$E_{xc}^{GGA}(\rho(r)) = \int (f(\rho(r), \nabla\rho(r))) dr^3 \quad (36.2)$$

6.5.2. حلول معادلة كوهن-شام

تعتمد جميع طرق حساب بنية عصابات الطاقة مبدئياً على نظرية دالة الكثافة (DFT)، و ترتب حسب إستخدامها للكثافة، للكُمون و مدارات كوهن-شام، طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطياً تعتمد على مدارات كوهن-شام، وبالتالي دالة الموجة الأساسية لها هي:

$$\Psi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \varphi_\alpha(r) \quad (37.2)$$

حيث:

▪ $\varphi_\alpha(r)$ تمثل دوال الاساس.

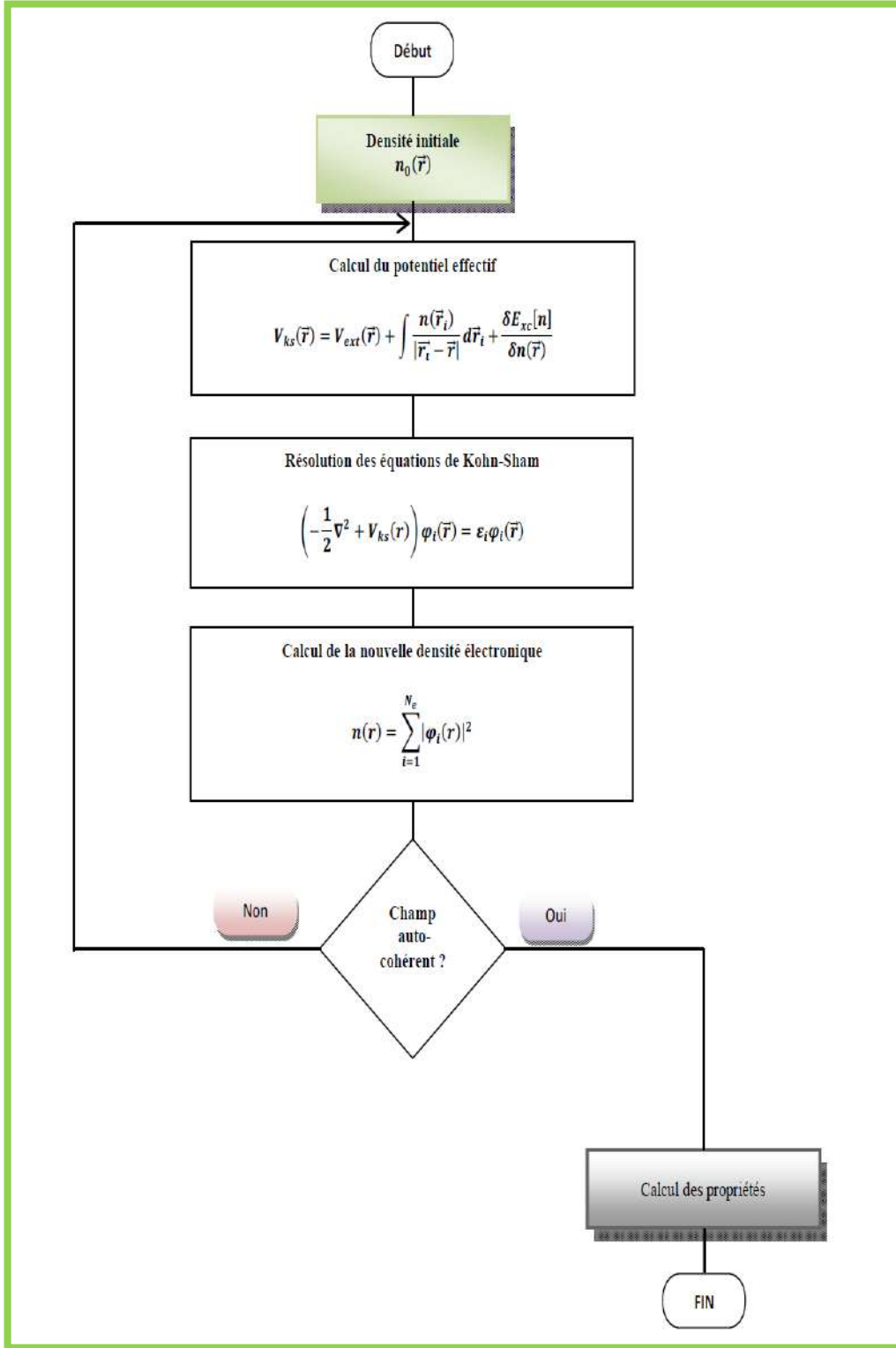
▪ $C_{i\alpha}$ هي معاملات النشر لدالة الموجة.

و لحساب المعاملات $C_{i\alpha}$ علمياً، وجب حل المعادلات الأساسية بطريقة الدورات التكرارية الممثلة في الشكل 1.2 بحيث تؤخذ طاقة النظام القيمة الاصغرية:
حلول معادلة كوهن-شام:

$$(H - \varepsilon_i O)C_i = 0 \quad (38.2)$$

❖ H همليتونيان كوهن شام

❖ O مصفوفة التغطية [11].



الشكل 1.2: الحلقة التكرارية للحساب [11]

6.2 طريقة الامواج المستوية المتزايدة APW

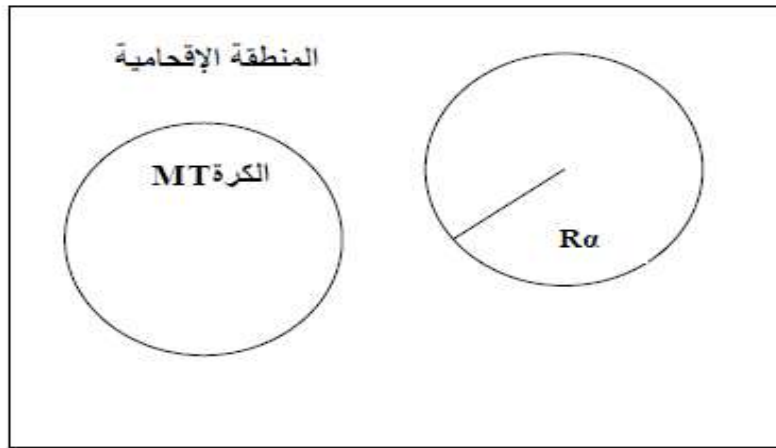
ناقش سالتر طريقة APW في مقاله في عام 1937 كتابة دالة الموجة للإلكترونات حيث أخذ شكل دالة الإلكترونات الخاصة أو ما يسمى بكمون $M.T$ كدوال أساسية لحل معادلات الإلكترون الواحد لكوهن وشام.

فهذه الطريقة (APW) هي أن الخلية تنقسم إلى نوعين من المناطق:

المنطقة الأولى: تتركز كرات $M.T$ على المواقع الذرية التي يتم إستخدام الحلول الشعاعية لمعادلة شرودينغر.

المنطقة الثانية: منطقة بيئية متبقية تحيط بالكرات، تشمل الإلكترونات للمدارات الخارجية ضعيفة الارتباط بالانوية.

على مقربة من النواة الذرية ، يكون الجهد والدوال الموجية من الشكل (MT) "Muffin-Tin" يظهر تناظرًا كرويًا داخل مجال MT لنصف قطر $R\alpha$. بين الذرات.



الشكل 2.2: كمون كرة (M.T)

ثم تكون الدالة الموجية $\Phi(r)$ من الشكل:

$$\phi S(r) = \sum_{lm} A_{lm} u_l^\alpha(r, E_l) Y_{lm} \quad (39.2)$$

$$\phi I(r) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G G_G e^{i(G+\vec{K})r} \quad (40.2)$$

حيث:

- Ω هو حجم الخلية.
- $R\alpha$ يمثل نصف قطر كرة MT.
- A_{lm} و G_G هي معاملات التوسع.
- r هو موضع في الإحداثيات القطبية داخل المجال.

- \vec{K} هو شعاع الموجة في منطقة بريلويون.
- G متغير الفضاء المتبادل.
- u_1 هو الحل العددي لمعادلة شرودنجر مع الطاقة E_1 .

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_1 \right] ru_1(r) = 0 \quad (41.2)$$

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

كما هو موضح في معادلة شرودنجر التالية:

$$(E_2 - E_1)ru_1u_2 = u_2 \frac{d^2u_1}{dr^2} - u_1 \frac{d^2u_2}{dr^2} \quad (42.2)$$

حيث U_1 و U_2 هما الحلان الشعاعيان للطاقات E_1 و E_2 على التوالي.

يبرر سلاتر اختيار هذه الدوال من خلال ملاحظة أن الموجات المستوية هي كحلول لمعادلة شرودنجر عندما تكون الكمونات ثابتة بينما تعمل الدوال الشعاعية هي حلول في حالة الكمونات كروية، عندما تكون E_1 قيمة ذاتية. لضمان استمرارية الوظيفية $\Phi(r)$ على سطح كرة MT ، فإن يجب تطوير معاملات A_{lm} بدلالة معاملات C_G للموجات المستوية الحالية في المناطق البينية. إذن بعد الحسابات:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^2}{\Omega^2 U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|K + g|R_{MT}) Y_{lm}^*(K + g) \quad (43.2)$$

الأصل مأخوذ من مركز الكرة ويتم تحديد معاملات من تلك الموجات المستوية. تسمى معاملات الطاقة E_1 معاملات التباين من طريقة APW وهكذا تصبح الدوال الفردية متوافقة مع الدوال الشعاعية في المجالات ونحصل على الموجات المستوية وكذلك دوال APWs هي حلول لمعادلة شرودنجر في المجالات ولكن فقط بالنسبة للطاقة E_1 تقدم طريقة APW بعض الصعوبات المتعلقة بالدالة $U_1(R_\alpha)$ اعتماداً على قيمة E_1 قد تصبح قيمة $U_1(R_\alpha)$ صفراً عند سطح كرة MT مما يؤدي إلى فصل الدوال الشعاعية عن دوال الموجة المستوية في المنطقة البينية تم إجراء العديد من التعديلات على طريقة APW للتغلب على هذه المشكلة، أدخل كولينغ وأندرسون مجموعة من التغييرات على طريقة الأمواج المستوية المتزايدة، يتكون التعديل في تقديم الدالة الموجية $\Phi(r)$ سطح الكرات بواسطة مزيج خطي من الدوال الشعاعية $U_1(r)$ ومشتقاتها فيما يتعلق بالطاقة $\dot{U}(r)$ وبالتالي تلد طريقة FP-LAPW.

7.2 طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW

في طريقة FP-LAPW الأمواج المستوية المتزايدة خطيا الدوال الأساسية داخل كرة MT هي ترتيبات خطية للدوال الشعاعية $U_l(r)Y_{lm}(r)$ ومشتقاتها $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ بالنسبة لطاقة الدالة $U_l(r)$ تُعرف مثل دالة الطريقة APW والدالة $\dot{U}_l(r)Y_{lm}(r)$ يجب أن تخضع لشرط التالي:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = R U_l(r) \quad (44.2)$$

في الحالة غير النسبية ، تضمن هذه الدوال الشعاعية $U_l(r)$ و $\dot{U}_l(r)$ على سطح المجال MT استمرارية هذه الدوال مع الموجات المستوية من الخارج (خارج كرة MT) لذا تعمل دالة الموجة المستوية المتزايدة APWs أيضاً تضاف إلى الدوال الأساسية لطريقة FP-LAPW:

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > r_{MT} \\ \sum_{lm} \{ A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r) \} Y_{lm}(r) & r < r_{MT} \end{cases} \quad (45.2)$$

حيث تتوافق المعاملات B_{lm} مع الدالة U_l وتكون لها نفس طبيعة المعاملات A_{lm} . الدوال LAPWs هي موجات مستوية فقط في المناطق الاقحامية الى داخل المجالات تعد دوال LAPWs أكثر ملاءمة من دوال APWs. باختلاف الطاقة E_l قليلاً عن عصابة الطاقة E تنتج الترتيبات الخطية بشكل أفضل دالة شعاعية كدوال APWs. لذلك ، يمكن تطوير دالة U_l حسب مشتقتها \dot{U}_l والطاقة E_l بالشكل:

$$U_l(E, r) = U_l(E, r) + \dot{U}_l(E - r)(E - E_l) + O((E - E_l)^2) \quad (46.2)$$

حيث $O(E - E_l)^2$ يمثل الخطأ التربيعي الطاقوي.

تضمن طريقة FP-LAPW الامواج المستوية المتزايدة استمرارية دالة الموجة على سطح الكرة M.T [13].

8.2 برنامج WIEN2k

هو برنامج صمم من طرف P.Blaha بجامعة فيينا يعتمد بشكل أساسي على نظرية الكثافة التابعية، 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 التابعية [14]

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 تلقائياً 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...) [15].

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 أيضاً مصفوفة الدوران الكلي.

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

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

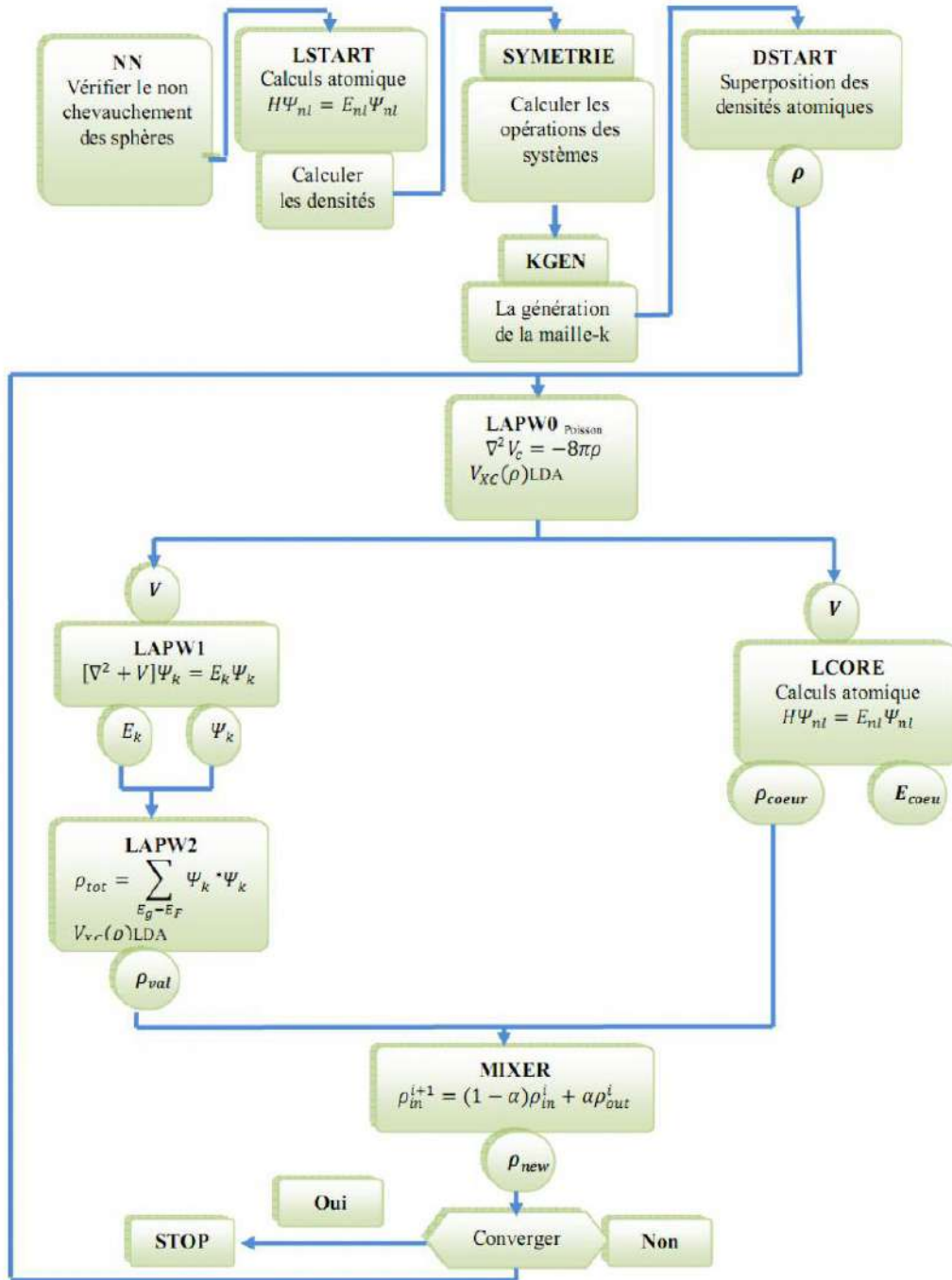
برامج الإعدادات الأولية وبرامج حلقة SCF موضحة في الشكل 4.2. برامج حلقة SCF هي: **LAPW0**: يحسب الكمون الكلي انطلاقاً من الكثافة.

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. [14].



الشكل 3.2: بنية برنامج WIEN2k

الفصل الثالث: النتائج و المناقشات

في هذا الفصل نتناول الجانب العملي من بحثنا حيث قمنا بدراسة تأثير الاستبدال الذري لهيدريد الصوديوم $1 \times 1 \times 2 \text{NaH}_{225}$ بواسطة عنصر الجرمانيوم Ge باستعمال برنامج WIEN2k وبالاعتماد على نظرية الكثافة التابعية DFT وطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW.

حيث قمنا بدراسة الخصائص لكل من الدراسة البنيوية و حساب طاقة التشكل *energie de formation* والكسر الكتلي للهيدرجين *Gravimétrie* و حساب درجة حرارة الامتصاص وذلك للوصول اذا كان هيدريد Na_7GeH_8 يساعد في طرح وتخزين الهيدروجين بسهولة.

2.3 إنشاء ملف البنية

لإنشاء ملف البنية يجب اتباع الخطوات التالية:

- فتح برنامج WIEN2k، ثم إنشاء الملف الأول بإسم NaH-225 والثاني بإسم Na_7GeH_8
- فتح نافذة Struct Gen التي تعتبر اساس لكل العمليات الحسابية القادمة عن طريق الواجهة w2web
- إدخال معطيات الجدول 1.3 بالنسبة لـ NaH-225 ومعطيات الجدول 2.3 بالنسبة لـ Na_7GeH_8 . هذه المعطيات تتمثل في الخواص الفيزيائية للبنية والمتمثلة في:
 - ✓ تسمية المركب: (NaH-225 و Na_7XH_8)
 - ✓ الزمرة الفضائية: رقم 225 بالنسبة لـ NaH-225 الذي يوافق موقعين غير متماثلين لكل من Na و H أما بالنسبة لـ Na_7GeH_8 الزمرة تكون أولية وهي توافق 16 موقع غير متماثل (موقع واحد مخصص لـ Ge، 7 مواقع لـ Na و 8 مواقع لـ H).
 - ✓ ثوابت الشبكة: بنية مكعبة بالنسبة لـ NaH-225 حيث $a=b$.
 - وبنية مكعبة مضاعفة وفق المحور Z بالنسبة لـ Na_7GeH_8 . حيث $c=2a$ و $a=b$.
 - ✓ إدخال العناصر الذرية: تسمية الذرات، نصف القطر الذري بوحدة البور وعدد الإلكترونات.

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

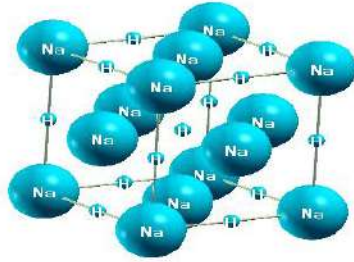
العدد الذري	الإحداثيات	مواضع فيكوف	العنصر	ثابت الشبكة A°	المجموعة الفراغية	البنية البلورية	الصيغة الكيميائية	المركب
1	(0.5, 0.5, 0.5)	4a	H	a=4.897	225_Fm3m	بنية كلوريد الصوديوم NaCl (cfc)	NaH-225	هيدريد
3	(0, 0, 0)	4b	Na					الصوديوم

الجدول 2.3: المعطيات الضرورية لإنشاء ملف البنية لـ Na7XH8

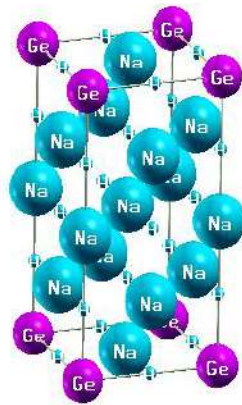
Rmt (Bohr)	إحداثيات (X, Y, Z)	العنصر	C=2A (A°)	B=A (A°)	A (A°)	المركب
1.8	(0, 0, 0)	X	9.598	4.799	4.799	Na7GeH8
1.8	(0, 0, 0.5)	Na				
1.8	(0.5, 0.5, 0)	Na				
1.8	(0.5, 0.5, 0.5)	Na				
1.8	(0.5, 0, 0.25)	Na				
1.8	(0.5, 0, 0.75)	Na				
1.8	(0, 0.5, 0.25)	Na				
1.8	(0, 0.5, 0.75)	Na				
1.2	(0.5, 0.5, 0.25)	H				
1.2	(0.5, 0.5, 0.75)	H				
1.2	(0, 0, 0.25)	H				
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				

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

لنتأكد من مدخلاتنا قمنا باستخدام برنامج XcreysDen يمكننا من رسم البنية الثلاثية الابعاد في حالة الإتزان لكل من هيدريد الصوديوم NaH_225 والبنية المضاعفة لهيدريد الصوديوم وفق المحور مع استبدال ذرات الصوديوم الموجودة في الرؤوس بذرات الجرمانيوم Na7GeH8 الممثلة في الاشكال التالية:



الشكل 1.3: بنية NaH_225



الشكل 2.3: بنية Na7GeH8

3.3 اختبارات التقارب

قبل بدأ عمليات حسابية طويلة ومكلفة من الضروري تحسين معلومات الإدخال التي تحسن دقة حسابات أنظمة الاستعدادات الأولية. بشكل عام هناك نوعان من التعديلات الفعالة:

- ✓ تعديل حجم الأساس (عدد الموجات المستوية $R_{MTmin} * K_{max}$).
- ✓ نوعية أخذ العينات من منطقة بريليون والممثلة 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 NaH-225 :

تم اختيار عدد نقاط k مساوي إلى 1000 و $R_{MTmin} * K_{max} = 7$ لأن هذه الدراسة اجريت من قبل في مذكرات سابقة [16].

- أما بالنسبة للمركب Na7GeH8 :

تم اختيار عدد نقاط k مساوي إلى 500 و $R_{MTmin} * K_{max} = 5$ وذلك للإعتبارات الآتية:

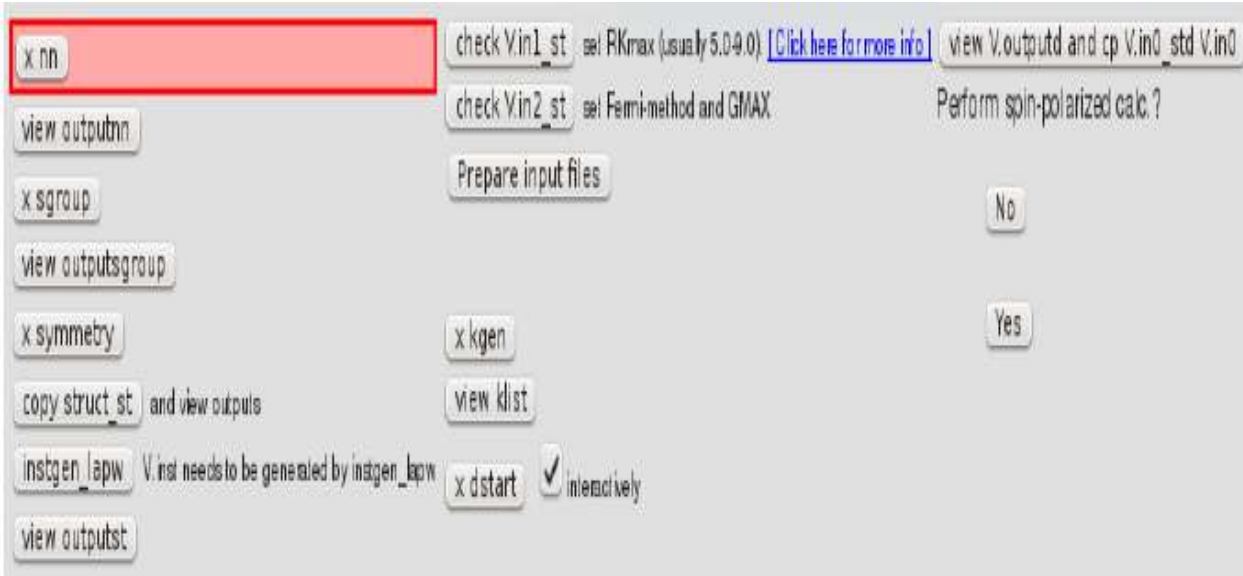
- ✓ إختيار قيم أكبر يتطلب مركز حساب ذو كفاءة عالية.
- ✓ لا يوجد تأثير على حساب طاقة التشكل والتي هي الفرق بين الطاقة الكلية للنواتج والطاقة الكلية للمتفاعلات.

4.3. برنامج الإعدادات الأولية:

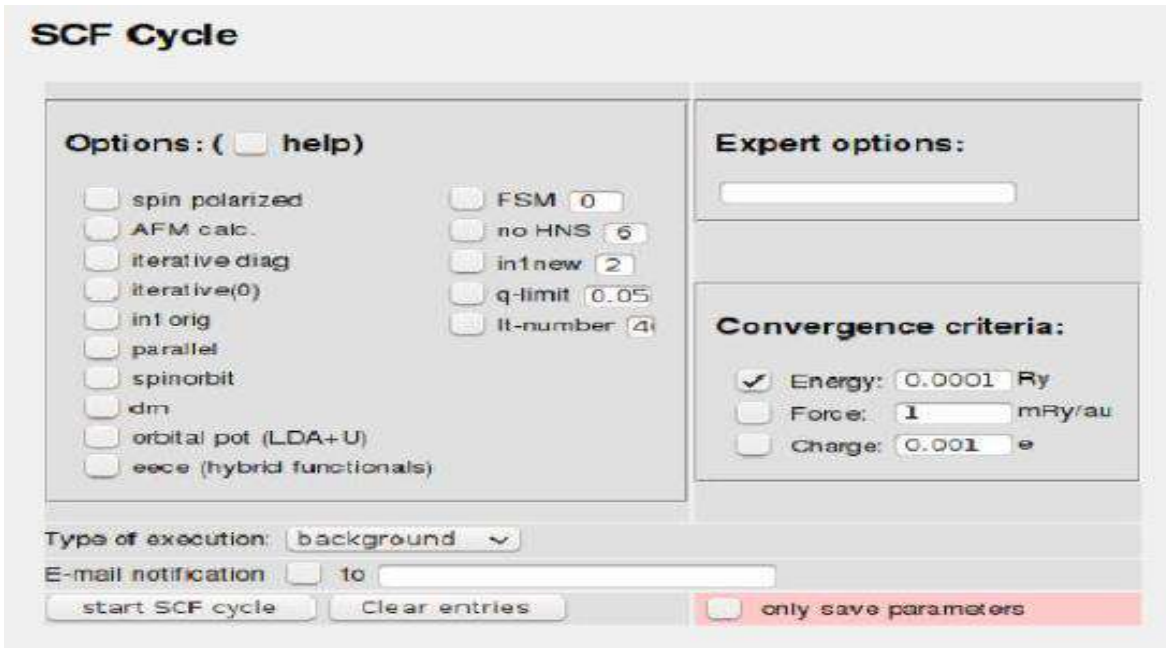
من خلال التعليمة initialize calculation تظهر نافذة تهيئة أنظمة الاستعدادات الأولية تكون عن طريق تنفيذ مجموعة من البرامج الفرعية الموضحة في الشكل 3.3 ابتداء من xnn إلى $xdstart$ بالترتيب، لكل برنامج فرعي من هذه البرامج وظيفته معينة تطرقنا إلى شرحها بالتفصيل في الفصل الثاني، عند تنفيذنا لهذه البرامج الفرعية نأخذ بعين الاعتبار الشروط التالية:

- ✓ عند الخطوة X SYMMETRY نختار NO.
- ✓ حالة عدم استقطاب السبين no spin-polarization عند تنفيذ برنامج instgen-lawp .
- ✓ تقريب (96) PBE-GGA لحساب كمون تبادل-ارتباط.

- ✓ طاقة فصل حالة التكافؤ من حالات القلبية هي 6 Ry- عند تنفيذ برنامج.
- ✓ وعند الخطوة X KGEN نختار عدد النقاط K=1000 بالنسبة ل NaH_225 وعدد النقاط k=500 بالنسبة ل Na7GeH8 في منطقة بريلوان الاولى عند تنفيذ X kgen .
- ✓ اختيار No بعد تاكد ان G_{Max} اكبر من G_{Min} .
- ✓ وبعد الإنتهاء من جميع الخطوات نضغط على التعليمة Continue With SCF.



الشكل 3.3: برنامج تهيئة انظمة الاعدادات الاولى initialize calculation .



الشكل 4.3: حلقة SCF

ونختار التعليمات Start scf cycle وبالضغط عليها لمواصلة الحساب.

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

- ✓ البرنامج الاول 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).
- ✓ البرنامج الثالث LAPW2 يقوم بحساب الكثافة الإلكترونية الجديدة لا يستغرق هذا البرنامج وقتا 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 optimisation de volume :

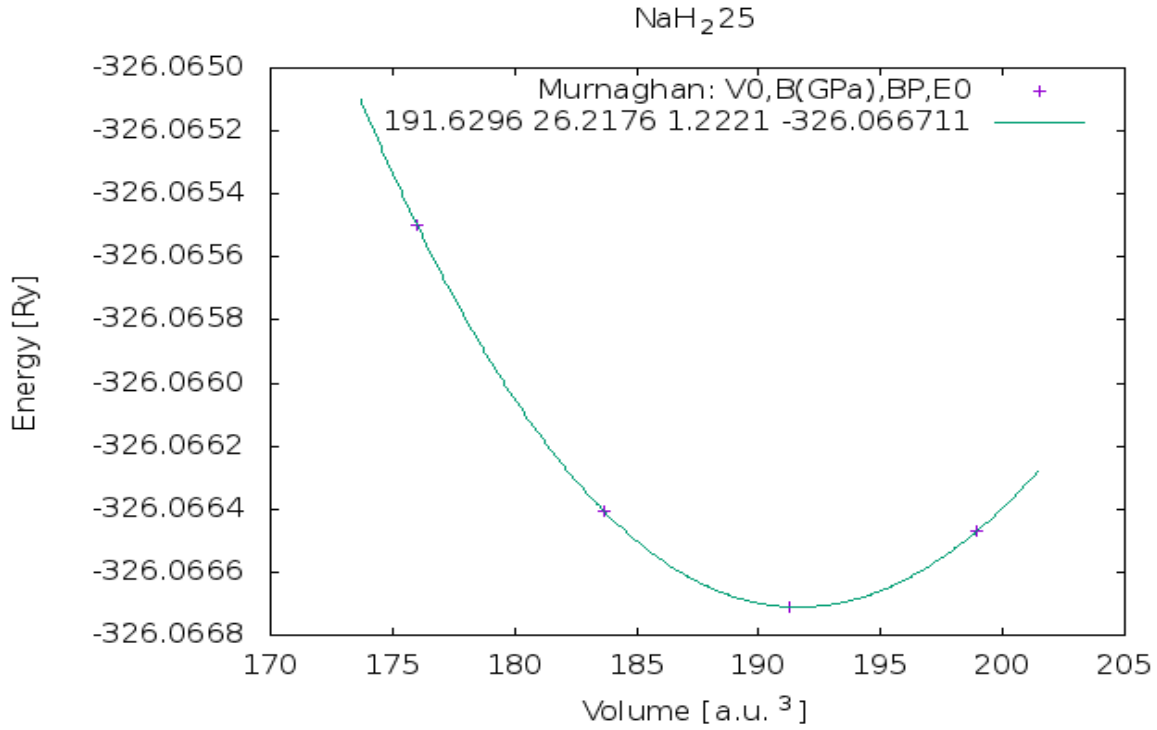
ومن خلال التعليمات OptimizV: تظهر لنا نافذة الشكل 5.3 مكتوب عليها optlmze volume, c/a-ratl. فنتبع الخطوات بالترتيب نختار التعليمات optimize x لمسح حالة الإتزان، هذه الكيفية تسمح بتحديد حجم الخلية عند التوازن الموافق للحد الأدنى من الطاقة حيث نقوم بتنفيذ جميع برامج هذه النافذة وذلك بتغيير حجم الخلية نحو الإنضغاط ونحو التمدد بهدف مسح مجال التوازن، في هذا المجال عند تنفيذ optimize x وفق النسب التالية: 4%, 0%, -4%, -8%, -12% بالنسبة لهديريد NaH_225 أو لهديريد Na7GeH8 واذا اردنا اضافة او نقصان نغير من تعليمات edit optimize job ثم نقوم بتنفيذ باقي التعليمات كما هو موضح بالشكل:

The screenshot shows the 'Optimize volume, c/a-ratio, ...' window. It contains several buttons and a dropdown menu:

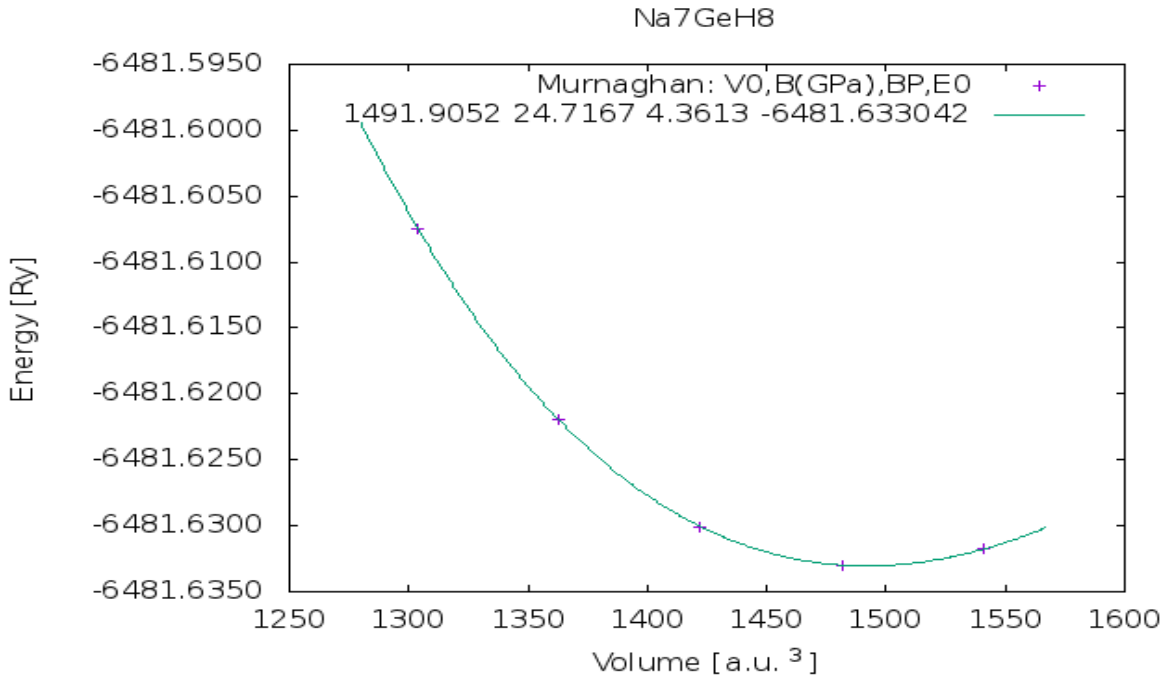
- x optimize** button: Generate structure files from Li7XH8.struct
- edit optimize.job** button: Uncomment "x dstart" or "cp clmsum"; change options in run_lapw, save_lapw,...
- run optimize.job** button: Type of execution: (dropdown menu)
- plot** button: Plot energy curve

الشكل 5.3: نافذة OptimizV

يستغرق هذا الحساب وقتا كبيرا، وعند اختيار التعليمات plot نتحصل على منحنى الطاقة بدلالة الحجم المثلثة في الشكل 5.3 والشكل 6.3:



الشكل 6.3: الطاقة الكلية ل NaH₂25 بدلالة الحجم



الشكل 7.3: الطاقة الكلية ل Na7GeH8 بدلالة الحجم

هذه المنحنيات توضح التغير في الطاقة بدلالة الحجم، ونستنتج معلومات عن حجم الخلية عند الاستقرار. وهذا يمكننا بتحديد 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. كما تعطى معادلة Murnaghan بالشكل الآتي:

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

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.

نلخص النتائج المتحصل عليها من الدراسة البنوية في الجدول 3.3:

الجدول 3.3: نتائج الدراسة البنوية

نوع الهيدريد	$V_0(B^3)$	$B(Gpa)$	B_p	$a (A^\circ)$	$b (A^\circ)$	$c (A^\circ)$	$E_0(Ry)$
NaH_225	191.6296	26.2176	1.2221	4.897	4.897	4.897	-326.0667
NaH_225 [16]	191.2909	29.7795	2.0501	4.840	4.840	4.840	-326.067030
Na7GeH8	1491.9052	24.7167	43.3613	4.788	4.788	9.598	-6481.63304

من خلال الجدول نلاحظ:

- ✓ اظهر الاستبدال الذري لصوديوم بواسطة الجرمانيوم نقصان في ثوابت الشبكة.
- ✓ الطاقة الكلية للخلية الاساسية تزداد وفق استبدال الجرمانيوم وهذا بسبب الزيادة في عدد الالكترونات.

6.3 حساب طاقة التشكل لهيدريدات الصوديوم NaH₂₂₅ و Na₇GeH₈

قمنا بحساب الطاقة الكلية للمعادن: Na، و Ge الممثلة في الجدول 4.3 وذلك باستخدام ثوابت الشبكة [17].

الجدول 4.3: الطاقة الكلية للمعادن: Na، و Ge

العنصر	الطاقة الكلية E _{tot} (Ry)
Na	-324.86972810
Ge	-8396.36156899
H	-2.32

تحسب طاقة التشكل لهيدريدات الصوديوم NaH₂₂₅ و Na₇GeH₈ باستخدام التفاعل الكيميائي الآتي:
✓ بالنسبة ل NaH :



$$E_f(\text{NaH}) = 2E_{\text{tot}}(\text{NaH}) - 2E_{\text{tot}}(\text{Na}) - E_{\text{tot}}(\text{H}_2) \quad (3.3)$$

نقوم بتطبيق العددي:

$$E_f(\text{NaH}) = 2(-326.06703) - 2(-324.86972810) - (-2.32)$$

$$E_f(\text{NaH}) = -0.07396558\text{Ry}$$

✓ بالنسبة ل Na7GeH8 :



$$E_f(\text{Na}_7\text{GeH}_8) = \frac{1}{4}E_{\text{tot}}(\text{Na}_7\text{GeH}_8) - \frac{7}{4}E_{\text{tot}}(\text{Na}) - \frac{1}{4}E_{\text{tot}}(\text{Ge}) - E_{\text{tot}}(\text{H}_2) \quad (5.3)$$

نقوم بتطبيق العددي:

$$E_f(\text{Na}_7\text{GeH}_8) = \frac{1}{4}(-6481.633042) - \frac{7}{4}(-324.86972810) - \frac{1}{4}(-8396.361568/2) + 2.32$$

$$E_f(\text{Na}_7\text{GeH}_8) = -0.0204 \text{ Ry}$$

مع العلم ان:

$$1\text{Ry} = 1312.749699745 \text{ kJ/mol H}_2$$

بعد حساب طاقات التشكل للهيدريدات المدروسة نلخص النتائج في الجدول 5.3:

الجدول 5.3: طاقة التشكل للهيدريدات المدروسة

طاقة التشكل (kJ/mol H ₂)	الهيدريد
-97.09	NaH_225
-26.90	Na7GeH8

من خلال مقارنة النتائج المتحصل نلاحظ ان:

- ❖ طاقة التشكل تتناقص نتيجة الاستبدال الذري للصوديوم بواسطة ذرات الجرمانيوم.
- ❖ الهيدريد Na7GeH8 اقل استقرار من هيدريد الصوديوم NaH.
- ❖ الهيدريد Na7GeH8 قادر على تخزين وطرح الهيدروجين بسهولة مقارنة ب هيدريد الصوديوم NaH.

7.3 حساب الكسر الكتلي للهيدروجين Gravimétrie

يحسب الكسر الكتلي للهيدروجين من أجل معرفة نسب الهيدروجين المخزنة في هيدريد Na_7GeH_8 بالشكل الآتي:

✓ بالنسبة ل NaH :

$$\text{Gravimétrie}(\text{NaH}) = \frac{M(\text{H})}{M(\text{H})+M(\text{Na})} \times 100 \quad (5.3)$$

✓ بالنسبة ل Na_7GeH_8 :

$$\text{Gravimétrie}(\text{Na}_7\text{GeH}_8) = \frac{8M(\text{H})}{8M(\text{H})+7M(\text{Na})+M(\text{Ge})} \times 100 \quad (6.3)$$

حيث M تمثل الكتلة المولية للعناصر H ، Na و Ge و هي موضحة في الجدول 6.3.

الجدول 6.3: الكتلة المولية للعناصر H ، Na و Ge

الكتلة المولية	العنصر
1.0079	H
22.99	Na
72.63	Ge

نقوم بتطبيق العددي:

✓ بالنسبة ل NaH :

$$\text{Gravimétrie}(\text{NaH}) = \frac{(1.0079)}{(1.0079)+(22.99)} \times 100$$

$$\text{Gravimétrie}(\text{NaH}) = 4.20\%$$

✓ بالنسبة ل Na_7GeH_8 :

$$\text{Gravimètrie}(\text{Na7GeH8}) = \frac{8(1.0079)}{8M(1.0079)+7M(22.99)+M(72.63)} \times 100$$

$$\text{Gravimètrie}(\text{Na7GeH8}) = 3.33\%$$

الجدول 7.3: الكسر الكتلي الهيدروجيني للهيدريدات المدروسة

الكسر الكتلي للهيدروجين %	الهيدريد
4.20	NaH
3.33	Na7GeH8

من خلال الجدول نلاحظ:

- هيدريد الصوديوم يخزن الهيدروجين بالنسبة تقدر ب 4.20% وهي نسبة معتبرة.
- الكسر الكتلي للهيدروجين يتناقص نتيجة الاستبدال الذري للحارمانيوم حيث يقل الى نسبة 3.33% .

8.3 حساب درجة حرارة الامتصاص

إن معرفة درجة (حرارة الامتصاص) في مجال تخزين الهيدروجين ، يلعب دورًا رئيسيًا في اختيار اي نظام.

حيث تم وصف الخصائص الديناميكية الحرارية للهيدريدات بواسطة طاقة جيبس القياسية:

$$\Delta G = \Delta E_F - T\Delta S \quad (7.3)$$

حيث:

ΔE_F : طاقة التشكل.

ΔS : الانتروبي.

ΔG : طاقة جيبس.

أثناء التفاعل تكون انتروبيا المواد الصلبة منخفضة جدًا مقارنةً بذلك مع الغاز، مما يسمح لنا بالقول أن تباين الانتروبيا أثناء تفاعل يرجع التحلل بشكل أساسي إلى تطور غاز الهيدروجين.

بالنسبة لمعظم تفاعلات نزع الهيدروجين، تقدر قيمة ΔS في النطاق $95 < \Delta S < 140$

. بالإضافة إلى ذلك، في ظل الظروف القياسية للضغط ودرجة الحرارة، لهيدرات معدنية بسيطة، الإنتروبيا تساوي تقريبًا: $\Delta S = \Delta S(\text{H}_2) = 130.7 \text{ J/mol K}$.

وأيضا يصبح ΔG القياسي لطاقة جيبس صفرًا، لذلك يمكن تقدير درجة حرارة نزع الهيدروجين حيث تحسب درجة الامتصاص بعد حساب طاقة التشكل وتعطي بالعلاقة التالية [13]:

$$T_d (\text{K}) = \frac{\Delta E_F}{\Delta S} \quad (8.3)$$

$$T_d (\text{K}) = \frac{\Delta E_F}{130.7} \quad (9.3)$$

الجدول 8.3: درجة حرارة الامتصاص للهيدريدات المدروسة

الهيدريد	درجة حرارة الامتصاص T(k)
NaH	742.84
Na7GeH8	205.81

من خلال الجدول نلاحظ:

- هيدريد الصوديوم يخزن الهيدروجين عند درجة حرارة امتصاص تقدر ب 742.84 K .
- درجة حرارة امتصاص لتخزين الهيدروجين تنخفض نتيجة الاستبدال الذري للجارمانيوم حيث تقل الى 205.81 K

الخاتمة

في هذا العمل قمنا بدراسة تأثير الاستبدال الذري لهيدريد الصوديوم $1 \times 1 \times 2 \text{NaH}_{225}$ بواسطة الجرمانيوم Na_7GeH_8 حيث قمنا بدراسة الخصائص البنيوية 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:

- اظهر الاستبدال الذري لصوديوم بواسطة الجرمانيوم نقصان في ثوابت الشبكة.
- الطاقة الكلية للخلية الاساسية تزداد وفق استبدال الجرمانيوم وهذا بسبب الزيادة في عدد الالكترونات.
- طاقة التشكل تتناقص نتيجة الاستبدال الذري للصوديوم بواسطة ذرات الجرمانيوم.
- الهيدريد Na_7GeH_8 اقل استقرار من هيدريد الصوديوم NaH .
- الهيدريد Na_7GeH_8 قادر على تخزين وطرح الهيدروجين بسهولة مقارنة ب هيدريد الصوديوم NaH .
- الكسر الكتلي لهيدروجين يتناقص نتيجة الاستبدال الذري للجارمانيوم حيث يقل الى نسبة 3.33%.
- هيدريد الصوديوم يخزن الهيدروجين عند درجة حرارة امتصاص تقدر ب 742.84 K .
- درجة حرارة امتصاص لتخزين الهيدروجين تنخفض نتيجة الاستبدال الذري للجارمانيوم حيث تقل الى 205.81 K .

- [1] د. حسن عبد الحي محمد الكيمياء الغير عضوية 2006.
- [2] Neha S, Vineet S, Fundamentals and use of hydrogen as a fuel; Journal of Mechanical Engineering, 2015.
- [3] M Lzahr, Etude ab-initio des propriétés structurales et électroniques des hydrures métalliques TiFe-H : Restitution totale et partielle de l'hydrogène, thèse de doctorat, Université Kasdi Merbah Ouargla, 2015.
- [4] د. عاطف خليفة. كيمياء العناصر 2011.
- [5] د. محمد الامين الصابر، د. محمد بشير حسن ، د. محمود مصطفى، المختصر الجديد في الكيمياء غير العضوية، 1996.
- [6] B.Pierre, J.El-aid, Métallurgie du germanium, Ed, Techniques ingénieur, 2010.
- [7] د علي غوتوق، د. محمد السمان، الكيمياء اللاعضوية، 1991.
- [8] R.Campesi , Synthèse, caractérisation et étude des propriétés thermodynamiques d'hydrogénation de nanocomposites matériaux poreux / métaux-alliages, Université Paris-Est, 2008.
- [9] بري السعدي، مساهمة في دراسة الخصائص الفيزيائية X_2GdIn شهادة الدكتوراه جامعة سطيف 2013
- [10] M.Amel, Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés fluoro-pérovskites $CsCdF_3$ et $KZnF_3$, thèse de doctorat, Université Badji Mokhtar Annaba 2012.

- [11] بن كريمة يمينة، دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية لعناقيد المعادن النبيلة المتوضعة على نصف ناقل، شهادة الدكتوراه جامعة قاصدي مرياح ورقلة 2017.
- [12] S Er, Hydrogen storage materials a first principles study, Thesis, University of Twente, Enschede, 2009.
- [13] B Mohamed, Simulation numérique des propriétés de stockage d'hydrogène dans les hydrures à base de magnésium(MgH₂), thèse de doctorat, Université Mohammed V Rabat 2014.
- [14] 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 TrickyS.compute,B.phys.commun.59,339 (1990).
- [15] User's guide, wien2k 12.1 (release 30.08.2012) Peter BLAHA, Karlheinz SCHWARZ, Georg MADSEN, Dieter KVASNICKA, Joachim LUITZ.
- [16] بن الضب هاجر، دراسة استقرار الهيدريدات LiH₂₂₅ و NaH₂₂₅ مذكرة ماستر جامعة ورقلة 2016.
- [17] C, kittel,Introduction à la physique du solide,6ème édition,Dunod paris, 2006.