



جامعة قاصدي مبراح ورقلة  
كلية الرياضيات وعلوم المادة  
قسم الفيزياء



مذكرة

ماستر أكاديمي

ميدان: علوم المادة

فرع: فيزياء

التخصص: فيزياء المواد

من اعداد الطالبة: ريوح حدي

بعنوان:

تحسين حركية تخزين الهيدروجين في بلورة  $\text{LiH}_{225}$   
بواسطة الاستبدال الذري ب البوتاسيوم  $\text{K}$

نوقشت يوم: الأحد 2023/06/18

امام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

رئيسا	جامعة قاصدي مبراح	أستاذ التعليم العالي	بن مبروك لزهري
مناقشا	جامعة قاصدي مبراح	أستاذ محاضر أ	عاشوري عبد الرحيم
مؤطرا	جامعة قاصدي مبراح	أستاذ التعليم العالي	محمدي لزهري
مساعد مؤطر	جامعة قاصدي مبراح	أستاذ محاضر ب	شعيب هجيرة

السنة الجامعية: 2023/2022

## الاهداء

---

الحمد لله وكفي و الصلاة على الحبيب المصطفى و أما بعد الحمد لله الذي وفقنا لثمين هذه  
الخطوة في مسيرتنا الدراسية بمذكرتنا هذه ثمرة الجهد و النجاح و أمتن لكل من كان له فضل في  
مسيرتي هذا لكل من أمي و أبي والدي زوجي إلى إخوتي و أخواتي و أخوات زوجي حفظهم الله و  
إلى ابني صغير محمد تميم حفظه الله

و أهدي هذا النجاح إلى زوجي الغالي فقد كان الداعم الكبير في كل شيء فشكر علي ثققتك  
بنجاحي و دفعي نحو الأفضل وكما أتوجه بخالص شكري و امتناني لكل من ساعدني من قريب أو  
بعيد في إنجاز هذا العمل

# التشكرات

الحمد والشكر لله العلي القدير الذي وفقني وأمدني بالعون الكافي

في مسيرتي الدراسية وفي انجازي لهذه المذكرة، سبحانه وتعالى

هذا العمل أنجز في مخبر التطوير للطاقت الجديدة والمتجددة في المناطق الجافة والصحراوية

الشكر الموصول الى السيد الأستاذ المحترم **عمر بوكراع** مدير المخبر و أستاذ التعليم العالي بجامعة قاصدي  
مرباح ورقلة

يسرني ان أتقدم بشكري الجزيل الى الأستاذ المؤطر

✓ السيد المحترم: **محمد لزهري** أستاذ التعليم العالي بجامعة قاصدي مرباح ورقلة

يسرني أيضا ان أتقدم بشكري الجزيل الأستاذة مساعد مؤطر

✓ السيدة المحترمة: **شعيب هجيرة** أستاذة محاضرة قسم ب بجامعة قاصدي مرباح ورقلة

أتقدم بكامل شكري الى:

✓ السيد المحترم **بن مبروك لزهري** أستاذ التعليم العالي بجامعة قاصدي مرباح ورقلة لقبوله ترأس

لجنة المناقشة ومناقشته لهذا العمل.

✓ السيد المحترم **عاشوري عبد الرحيم** أستاذ محاضر قسم أ بجامعة قاصدي مرباح ورقلة لقبوله

مناقشة هذا العمل.

شكري موصول أيضا الى جميع أساتذة جامعة قاصدي مرباح بورقلة

كما لا أنسى ان أتقدم بكامل الشكر والامتنان الى كل من ساعدني طيلة مشواري الدراسي

## الملخص:

باستعمال طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا للكمون الكامل FP-LAPW وتقريب نظرية الكثافة التابعية DFT قمنا بدراسة تأثير الإستبدال الذري لليثيوم بالبوتاسيوم في بلورة LiH\_225 من أجل تحسين حركية الهيدروجين. النتائج أظهرت حركية للهيدروجين في Li<sub>3</sub>KH<sub>4</sub> أسرع وأسهل من تلك في Li<sub>4</sub>H<sub>4</sub>. الإستبدال الذري أظهر كذلك رابطة تساهمية قوية بين البوتاسيوم والهيدروجين مما نتج عنه إنقاص في تأثير الروابط الأيونية بين ذرات الليثيوم وذرات الهيدروجين. بنية عصابة الطاقة بينت أن كل مناهيدريد Li<sub>4</sub>H<sub>4</sub> و الهيدريد Li<sub>3</sub>KH<sub>4</sub> لهما طابع عازلين.

**الكلمات المفتاحية:** الهيدريد LiH\_225، الإستبدال الذري، FP-LAPW، DFT، طاقة التشكل، تخزين الهيدروجين.

## Résumé :

En utilisant la méthode des ondes planes linearisées et augmentées du potentiel complet FP - LAPW et l'approximation de la théorie fonctionnelle de la densité DFT, on a étudié l'effet de la substitution atomique du lithium par du potassium dans le cristal LiH\_225 afin d'améliorer la mobilité de l'hydrogène. Les résultats montrent que la cinétique de l'hydrogène dans Li<sub>3</sub>KH<sub>4</sub> est plus rapide et plus facile que celle dans Li<sub>4</sub>H<sub>4</sub>. La substitution atomique a également montré une forte liaison covalente entre le potassium et l'hydrogène, ce qui a entraîné une diminution de l'effet des liaisons ioniques entre les atomes de lithium et d'hydrogène. La structure de la bande d'énergie a montré que chacun de l'hydruire Li<sub>4</sub>H<sub>4</sub> et de l'hydruire Li<sub>3</sub>KH<sub>4</sub> possède un caractère isolant.

**Mots clés:** hydruire de LiH\_225 ; Substitution atomique; FP-LAPW; DFT; Energie de formation ; Stockage de l'hydrogène.

## Abstract:

Using the full potential linearized augmented plane wave method FP-LAPW and the approximation of density functional theory DFT, we investigated the effect of atomic substitution of lithium by potassium in LiH\_225 crystal in order to improve hydrogen mobility. The results show that hydrogen kinetics in Li<sub>3</sub>KH<sub>4</sub> is faster and easier than that in Li<sub>4</sub>H<sub>4</sub>. Atomic substitution also showed a strong covalent bond between potassium and hydrogen, which resulted in a decrease in the effect of ionic bonds between lithium and hydrogen atoms. The structure of the energy band showed that each of the hydride Li<sub>4</sub>H<sub>4</sub> and the hydride Li<sub>3</sub>KH<sub>4</sub> have insulating character.

**Keywords:** LiH\_225 Hydride; Atomic substitution; FP-LAPW; DFT, Formation energy; Hydrogen storage.

II	الإهداء
III	التشكرات
IV	الملخص
V	الفهرس
VIII	قائمة الاشكال
IX	قائمة الجداول
1	المقدمة العامة
2	الفصل الأول: الهيدروجين، الليثيوم، البوتاسيوم وعموميات حول تخزين الهيدروجين
3	1.1 مقدمة
3	2.1 الهيدروجين
3	1.2.1 تعريف الهيدروجين
3	2.2.1 تاريخ اكتشاف الهيدروجين
3	3.2.1 موقع الهيدروجين في الجدول الدوري
3	4.2.1 نظائر الهيدروجين
4	5.2.1 الخصائص الفيزيائية للهيدروجين
4	6.2.1 مصادر استخراج الهيدروجين وأنواع الهيدروجين
4	3.1 هيدريد الليثيوم LiH
4	1.3.1 تعريف هيدريد الليثيوم
5	2.3.1 الخصائص الفيزيائية لهيدريد الليثيوم
5	3.3.1 استخدامات هيدريد الليثيوم
5	4.1 البوتاسيوم K
5	1.4.1 تعريف البوتاسيوم
5	2.4.1 نظائر البوتاسيوم

5	3.4.1 الخصائص الفيزيائية للبوتاسيوم
6	4.4.1 إستخدامات البوتاسيوم
6	5.1 الهيدريدات
7	6.1 تخزين الهيدروجين
9	الفصل الثاني: النظرية التابعية للكثافة وبرنامج WIEN2K
10	1.2 مقدمة
10	2.2 معادلة شرودنجر للبلورة
11	3.2 التقريب الاديباتيكي (Born-Oppenheimer)
11	4.2 تقريب هارتري فوك (Hartree_Fock)
12	5.2 نظرية الكثافة التابعية
12	1.5.2 نظرية هوهنبارغ _ كوهن [11]
12	2.5.2 معادلة كوهن_شام (Kohn-Sham) KS
13	3.5.2 تقريب كثافة الموضع LDA
13	4.5.2 تقريب التدرج المعمم GGA
14	5.5.2 حلول معادلة كوهن_شام
15	6.2 طريقة الامواج المستوية المتزايدة APW
17	7.2 طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW
17	8.2 برنامج WIEN2k
20	الفصل الثالث: النتائج والمناقشات
21	1.3 مقدمة
21	2.3 إعداد مساحات العمل
21	3.3 الملف الأساسي - ملف البنية - $Li_3KH_4$ و $Li_4H_4$
23	4.3 اختبارات التقارب لـ $Li_3KH_4$ و $Li_4H_4$
25	5.3 الدراسة البنيوية لـ $Li_3KH_4$ و $Li_4H_4$
27	6.3 الكسر الكتلي الهيدروجيني لـ $Li_3KH_4$ و $Li_4H_4$
28	7.3 طاقة التشكل لـ $Li_3KH_4$ و $Li_4H_4$

28	8.3 البنية الإلكترونية (عصابة الطاقة) لـ $\text{Li}_3\text{KH}_4$ و $\text{Li}_4\text{H}_4$
31	9.3 كثافة الشحنة السطحية لـ $\text{Li}_3\text{KH}_4$ و $\text{Li}_4\text{H}_4$
32	الخاتمة
33	المراجع

## قائمة الاشكال

8	الشكل_1.1_: موجز مختلف طرق تخزين الهيدروجين
15	الشكل_1.2_: الحلقة التكرارية للحساب
16	الشكل_2.2_: كمون كرة M.T
19	الشكل_3.2_: بنية برنامج WIEN2k
22	الشكل_1.3_: بنية الهيدريد $\mathbf{A}$ و $\mathbf{B}$ بنية الهيدريد $\text{Li}_3\text{KH}_4$ و $\text{Li}_4\text{H}_4$
23	الشكل_2.3_: الطاقة الكلية للهيدريد $\text{Li}_4\text{H}_4$ كدالة للنقاط $k$ .
24	الشكل_3.3_: الطاقة الكلية للهيدريد $\text{Li}_4\text{H}_4$ كدالة للمعامل $R_{\text{mt}}K_{\text{max}}$ .
24	الشكل_4.3_: الطاقة الكلية للهيدريد $\text{Li}_3\text{KH}_4$ كدالة للنقاط $k$ .
25	الشكل_5.3_: الطاقة الكلية للهيدريد $\text{Li}_3\text{KH}_4$ كدالة للمعامل $R_{\text{mt}}K_{\text{max}}$ .
26	الشكل_6.3_: الطاقة الكلية للهيدريد $\text{Li}_3\text{KH}_4$ كدالة للمعامل $R_{\text{mt}}K_{\text{max}}$ .
26	الشكل_7.3_: الطاقة الكلية للهيدريد $\text{Li}_3\text{KH}_4$ كدالة للمعامل $R_{\text{mt}}K_{\text{max}}$ .
29	الشكل_8.3_: بنية عصابة الطاقة لـ $\text{Li}_4\text{H}_4$ .
30	الشكل_9.3_: بنية عصابة الطاقة لـ $\text{Li}_3\text{KH}_4$ .
31	الشكل_10.3_: كثافة الشحنة السطحية لـ: $\mathbf{A}$ و $\mathbf{B}$ $\text{Li}_4\text{H}_4$ و $\text{Li}_3\text{KH}_4$ .

## قائمة الجداول

4	الجدول_1.1_: الخصائص الفيزيائية للهيدروجين.
5	الجدول_2.1_: الخصائص الفيزيائية لهيدريد الليثيوم.
6	الجدول_3.1_: الخصائص الفيزيائية للبتاسيوم.
21	الجدول_1.3_: مدخلات ملف البنية StructGen <sup>TM</sup> للهيدريد $\text{Li}_4\text{H}_4$ .
22	الجدول_2.3_: مدخلات ملف البنية StructGen <sup>TM</sup> للهيدريد $\text{Li}_3\text{KH}_4$ .
27	الجدول_3.3_: الخصائص البنوية في حالة التوازن لكل من $\text{Li}_4\text{H}_4$ و $\text{Li}_3\text{KH}_4$ .

## المقدمة العامة

المصادر الطاقوية الكلاسيكية مثل الوقود الأحفوري، الطاقة النووية لديها تأثيرات سلبية على المحيط والبيئة ويترتب عليها انعكاسات غير مرغوب فيها [1]. من بين هذه الانعكاسات تلوث الهواء الناتج عن إحتراق الوقود الأحفوري مما يؤدي الى إنتاج غازات الإحتباس الحراري المشكلة من أكسيد الأوزون، وثنائي أكسيد الكربون وغازات أخرى [2]. التوجه الى مصادر طاقة صديقة للبيئة ومستدامة أصبحت ضرورة ملحة لا يمكن الإستغناء عنها. من بين هذه التوجهات الإعتماد على إنتاج الهيدروجين الأخضر بواسطة التحليل الكهربائي باستعمال الطاقة الكهربائية ذات المصادر الطاقية المستدامة والنظيفة. من بين هذه المصادر الطاقة الشمسية، طاقة الرياح، طاقة المحيطات، الخ [3]. تخزين هذا الهيدروجين كوقود يضع العديد من العقبات مثل: كبر حجم الخزان (تخزين على شكل غاز)، خطر الانفجار (تخزين على شكل غاز مكثف)، ارتفاع التكلفة (تخزين على شكل غاز مميع) و الحركية الثقيلة للهيدروجين في الهيدريدات (تخزين في المواد الصلبة مثل الهيدريدات).

في هذا العمل سوف نقوم بتحسين حركية الهيدروجين في بلورة  $\text{Li}_4\text{H}_4$  التي تحتوي على أربع وحدات (قواعد) نوع Li-H وذلك بإستبدال ذرة الليثيوم ذات الإحداثيات (0, 0, 0) بواسطة ذرة البوتاسيوم. إعتدنا في هذا العمل على الحساب العددي الذي يركز على طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا للكمون الكامل FP-LAPW وتقريب نظرية الكثافة التابعة DFT.

تم تقسيم هذه الدراسة الى ثلاثة فصول هي كالتالي:

❖ في الفصل الأول تم التطرق لخصائص الهيدروجين، الليثيوم و البوتاسيوم. بالإضافة لذلك تم سرد عموميات حول تخزين الهيدروجين.

❖ في الفصل الثاني تم التركيز على تقريب بورن ابونهايمر، تقريب النظرية التابعة للكثافة، تقريب التدرج المعمم GGA و طريقة الموجة المستوية المتزايدة للكمون الكامل FP-LAPW وبرنامج WIEN2K.

❖ الفصل الثالث تناولنا فيه شرح لطريقة الحساب ومناقشة النتائج المتحصل عليها بالنسبة للخواص البنيوية، الكسر الكتلي الهيدروجيني، طاقة التشكل، البنية الإلكترونية و كثافة الشحنة السطحية لكل من  $\text{Li}_4\text{H}_4$  و  $\text{Li}_3\text{KH}_4$ .

# الفصل الأول: الهيدروجين، الليثيوم، البوتاسيوم وعموميات حول تخزين الهيدروجين

---

## 1.1 مقدمة

الهيدروجين أخف العناصر الكيميائية وأكثرها تواجد في الطبيعة يتواجد في الشكل غاز لا لون له ولا رائحة له. الهيدروجين له خصائص كيميائية وفيزيائية تحوله بان يكون شعاع طاقي ينقل الطاقة من مكان ويجولها الى مكان آخر. تفاعله مع الأكسجين يحرر كمية من الحرارة تقدم بـ 283 كيلو جول لكل مول جزيئي من الهيدروجين. احتراقه نقي يحرر بخار الماء ودرجة حرارة لهبه 2318 كلفن. ولكون جزيئاته صغيرة جدا يمتاز بقدرة عالية على النفاذ داخل المواد الصلبة وبكيميائيات معتبرة ولكن حركيته بطئة جدا، لهذا تجري الأبحاث على تحسين حركيته في المواد الصلبة على شكل هيدريدات. في هذا الفصل سوف نتطرق لخصائص الهيدروجين، الليثيوم و البوتاسيوم. بالإضافة لذلك سوف نسرد بعض التقنيات المستعملة في تخزين الهيدروجين.

## 2.1 الهيدروجين

### 1.2.1 تعريف الهيدروجين

هو عنصر كيميائي غير معدني رمزه H عدده الذري 1، الوزن الذري 1.008، الوزن الجزيئي 2.016 وفي ظروف الضغط والحرارة القياسية فإنه غاز عديم اللون والرائحة، وحيد التكافؤ، حيث تتكون ذرة الهيدروجين من نواة تحمل شحنة واحدة  $1s^1$  سريع الاشتعال. الهيدروجين أخف العناصر القاطبة ذو تركيب بسيط، ومن أكثر الغازات تواجدا في الكون حيث يشكل 75% من حجم الكون يوجد في الماء وكل المركبات العضوية والكائنات الحية [4].

### 2.2.1 تاريخ اكتشاف الهيدروجين

لقد تم تعرف على الهيدروجين بفضل العالم هنري كافيندش عام 1766م حيث عرف الهيدروجين لأول مرة كمادة متميزة عن غيرها من الغازات القابلة للاشتعال. سمى كافيندش الغاز المنطلق الناتج عن تفاعل الغازات مع الأحماض بـ "الهواء القابل للاشتعال" و في عام 1783م قام العالم لافوازييه بمنح هذا العنصر اسم الهيدروجين.

### 3.2.1 موقع الهيدروجين في الجدول الدوري

الهيدروجين هو عنصر كيميائي له الرمز H وله العدد الذري 1 يقع الهيدروجين في الجدول الدوري ضمن العناصر الدورة الأولى وفوق عناصر المجموعة الأولى (الغازات القوية).

### 4.2.1 نظائر الهيدروجين

للهدروجين نظيران مهمان هما:

النظير  $H_1^2$ : وهو هيدروجين ثقيل يتكون من بروتين و نيوترون و إلكترون يدعى بالديتريوم  $D_1^2$

النظير  $H_1^3$ : وهو هيدروجين ثقيل يتكون من بروتون و نيوترون و إلكترون يدعى بالترتيوم  $T^3$

## 5.2.1 الخصائص الفيزيائية للهيدروجين

الجدول 1.1 يوضح الخصائص الفيزيائية للهيدروجين.

الجدول 1.1\_ : الخصائص الفيزيائية للهيدروجين.

الخاصية	التعيين
طاقة التآين	131.0Kg/mol
الرمز	H
الطور	غاز
اللون	عديم اللون
الكتلة الحجمية	0.085 Kg/m <sup>3</sup>
الكتلة الذرية	1.00794g/mol
الحرارة النوعية	10.3kg/kgk
كثافة الغاز	0.08988kg/m <sup>3</sup> عند 273K
نقطة الغليان	220.28 c°
نقطة الانصهار	14.01c°

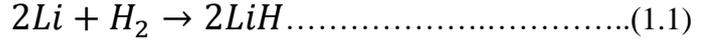
## 6.2.1 مصادر استخراج الهيدروجين وأنواع الهيدروجين

- المصادر الطاقوية الكلاسيكية : مثل الوقود الاخضوري الذي ينتج لنا الهيدروجين الأزرق و بنفسجي لكن هذه مصادر لديها تأثيرات سلبية على المحيط و البيئة و يترتب عليها انعكاسات غير مرغوب فيها من بين هذه الانعكاسات تلوث الجو
- المصادر طااقوية المستدامة: باستعمال الطاقة الكهربائية بواسطة التحليل الكهربائي مثل الطاقة الشمسية و طاقة الرياح و طاقة المحيطات ... الخ التي تنتج لنا الهيدروجين الأخضر.

### 3.1 هيدريد الليثيوم LiH

#### 1.3.1 تعريف هيدريد الليثيوم

هيدريد الليثيوم مركب كيميائي له الصيغة LiH ويكون على شكل مسحوق بلوري أبيض رمادي و يحضر مركب هيدريد الليثيوم من تفاعل الليثيوم من غاز الهيدروجين عند درجات حرارة تتجاوز 600°C.



### 2.3.1 الخصائص الفيزيائية لهيدريد الليثيوم

الجدول 2.1 يوضح الخصائص الفيزيائية لهيدريد الليثيوم.

الجدول\_2.1: الخصائص الفيزيائية لهيدريد الليثيوم.

التعيين	الخاصية
LiH	الصيغة الجزيئية
7.95g/mol	الكتلة المولية
مسحوق بلوري أبيض رمادي	المظهر
0.76 g/cm <sup>3</sup>	الكثافة
688c°	نقطة الانصهار
950c° يتفكك	نقطة الغليان
يتفاعل مع الماء	الذوبانية في الماء

### 3.3.1 استخدامات هيدريد الليثيوم

نظرا لاحتوائه على أنيون الهيدريد الذي يتميز بخواص اختزالية قوية لذا فهو يعد من عوامل الاختزالية المعروفة في الكيمياء العضوية يستعمل أيضا كعامل مجفف ومن أجل توليد غاز الهيدروجين مخبريا.

### 4.1 البوتاسيوم K

#### 1.4.1 تعريف البوتاسيوم

هو عنصر كيميائي رمزه K من اللاتينية Kalium وعدده الذري 19 ينتمي العنصر في الجدول الدوري إلى مجموعة الغازات القوية ، إذ هو ثالث عناصر المجموعة الأولى كما يقع ضمن عناصر الدورة الرابعة البوتاسيوم فلونه أبيض فضي و هو طري بالشكل الكافي بحيث يمكن قطعه بالسكين.

#### 2.4.1 نظائر البوتاسيوم

يوجد هناك 25 نظير معروفا للبوتاسيوم ثلاثة منها متوفرة طبيعيا وهي:

- بوتاسيوم 39 <sup>39</sup>K بنسبة 93.3 %.
- بوتاسيوم 40 <sup>40</sup>K بنسبة 0.0197 %
- بوتاسيوم 41 <sup>41</sup>K بنسبة 6.7 %

### 3.4.1 الخصائص الفيزيائية للبوتاسيوم

الجدول 3.1 يوضح الخصائص الفيزيائية للبتواسيوم.

الجدول 3.1\_ : الخصائص الفيزيائية للبتواسيوم.

التعيين	الخاصية
صلب	الطور
$0.862 \text{ g/cm}^3$	الكثافة عند درجة حرارة الغرفة
$0.828 \text{ g/cm}^3$	كثافة سائل عند نقطة الانصهار
336.53K	نقطة الانصهار
1032K	نقطة الغليان
$418.8 \text{ Kg/ mol}^{-1}$	طاقة التأين

#### 4.4.1 إستخدامات البتواسيوم

- أيونات البتواسيوم مكون أساسي في غذاء النباتات و توجد في معظم أنواع التربة.
- يستخدم البتواسيوم على شكل كلوريد البتواسيوم دواء لعلاج و منع نقص بوتاسيوم الدم.
- أكسيد البتواسيوم  $\text{KO}_2$  وهي مادة برتقالية صلبة تعمل مصدر محمولاً للأكسجين و ممتص لثاني أكسيد الكربون , يستخدم بشكل واسع في أنظمة التهوية في المناجم و الغواصات و المركبات الفضائية إلا أنه يشغل حجماً أقل من الأكسجين الغازي.

#### 5.1 الهيدريدات

يطلق هذا الاسم بصورة عامة على المركبات الثنائية المتكونة من ارتباط الهيدروجين مع أي عنصر من عناصر الجدول الدوري و يكون هذه الارتباط مع العناصر الأقل كهروسالبية من الهيدروجين و هذه الهيدريدات يمكن تقسيمها إلى ثلاثة أصناف:

##### ❖ الهيدريدات الايونية

تتكون نتيجة ارتباط الهيدروجين مع العناصر ذات الكهروسالبية الضعيفة و تشمل العناصر القوية الارضية و هذه الهيدريدات لها درجة إنصهار عالية و مصهورها يوصل التيار الكهربائي و تتفاعل مع الماء و يتصاعد الهيدروجين.

##### ❖ الهيدريدات التساهمية

تتكون نتيجة ارتباط الهيدروجين مع العناصر ذات الكهروسالبية العالية و هي مركبات لينة لها درجات منخفضة من حيث الانصهار و الغليان و عدم القدرة على التوصيل.

## ❖ الهيدريدات المعدنية

حيث يحتل الهيدروجين الفراغ البيئي في التركيب البلوري للعنصر حيث يتواجد الهيدروجين في حالة الذرية و تركيبها الكيميائي و هي تشبه خواص (( الأصلي فتكون نتيجة ارتباط الهيدروجين مع عناصر المدار d , و Mg ,Be من عناصر المدار

### 6.1 تخزين الهيدروجين

تعد كثافة الطاقة العالية للهيدروجين وإعادة استخدامه كوقود لعديد التطبيقات المختلفة من بين المميزات الأساسية للهيدروجين. يعطي الهيدروجين كثافة طاقة من 120MJ في درجة تسخين منخفضة الى طاقة 142MJ في درجة تسخين مرتفعة وهي كثافة أكبر ثلاث مرات من كثافة طاقة البترول [5-7]. تطوير أنظمة تخزين الهيدروجين للتطبيقات النقل أصبحت ضرورة ملحة ويلعب الهيدروجين فيها ناقل للطاقة من مكان الى مكان آخر [5].

لتجنب الآثار السلبية على البيئة و تقديم حلول للمشاكل المتعلقة بالطاقة لاسيما للتطبيقات المتنقلة و الثابتة يمكن اعتبار الهيدروجين عند 35MPa الحل الأمثل لتطبيقات خلايا الوقود الحالية البالغة 70MPa . سيؤدي استخدام مصادر الطاقة هذه إلى تقليل الاعتماد على الموارد الأخرى، علاوة على ذلك فإن توضيح التخزين المناسب لطاقة الهيدروجين يمكن أن يزيد من قابليتها للتطبيق و مع ذلك لا يزال تخزين الهيدروجين يمثل تحديا حاليا يمكن تحقيقه من خلال:

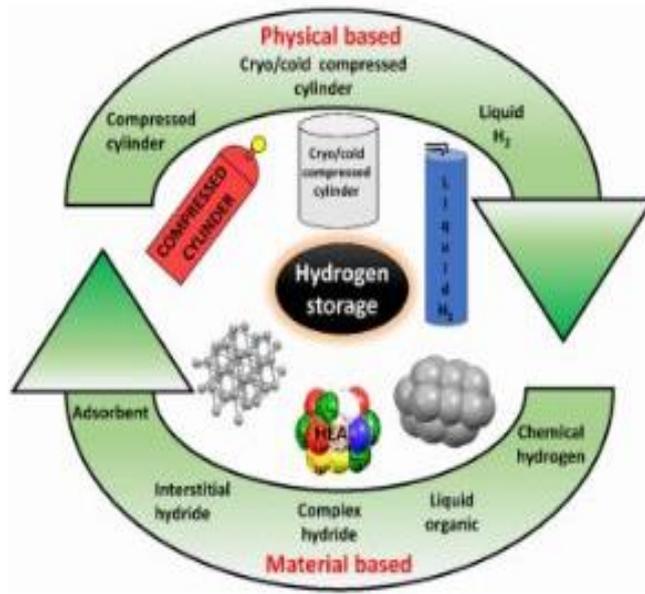
● الغاز المضغوط

● غاز مميع

● خليط بين الغاز المضغوط والغاز المميع

● وسائل التخزين الصلبة أي الهيدريدات المعدنية و الهيدريدات المعقدة. تستخدم هذه الطرق على نطاق واسع و لها خصائص تخزين الهيدروجين جذابة.

شكل 1.1 يوضح موجز طرق تخزين الهيدروجين المختلفة.



الشكل\_1.1\_: موجز مختلف طرق تخزين الهيدروجين

## الفصل الثاني: النظرية التابعة للكثافة وبرنامج WIEN2K

---

## 1.2 مقدمة

يعتبر ميكانيك الكم الإطار الأمثل لدراسة الأنظمة الصغيرة ذات السرعات الكبيرة وذلك بوصفها بدالة الموجة الموافقة:  $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$ . الجسم الصلب (الكترونات + انوية) يمكن إعتباره نظام متعدد المتغيرات يخضع لميكانيكا الكم وتطوره يخضع لحل معادلة شرودنجر. في هذا الفصل سنحاول ان نتبع طرق مختلفة تؤدي الى صياغة حل لمعادلة شرودنجر وذلك بالاعتماد على نظرية الكثافة التابعية DFT التي هي واحدة من الطرق الاكثر استخداما على نطاق واسع لحسابات الحالة الصلبة المتكونة من عدة متغيرات وتمكننا من إعادة صياغة معادلة شرودنجر و تبسيطها [8].

## 2.2 معادلة شرودنجر للبلورة

تسمح معادلة شرودنجر بإيجاد الطاقات الذاتية والمتجهات الذاتية التي تعتبر الأساس الرئيسي من خلاله نستطيع كتابة دالة الموجة للنظام وهي تعبر عن حل لمعادلة شرودنجر. النظام البلوري عبارة عن مجموعة من الجسيمات: ثقيلة وموجبة الشحنة (النوى) وجسيمات أخف وزنا وسالبة الشحنة (الإلكترونات). إذا كان لدينا N نواة فإننا نتعامل مع مشكلة  $N + ZN$  الجسيمات المتفاعلة كهرو-مغناطيسيا (قوة تجاذب او تنافر) [9] هذه هي مشكلة تعدد الأجسام. ويمكن الحصول على الحالة الأرضية للنظام من معادلة شرودنجر بشكل مستقل عن الوقت (حالة ثابتة):

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad \dots\dots\dots(1.2)$$

$H$ : الهاملتونيان  $E$ : الطاقة الكلية لنظام  $\Psi$ : دالة الموجة

ويكون مؤثر الهاملتوني للجزيئات المتفاعلة لهذا النظام هو:

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{NN} \quad \dots\dots\dots(2.2)$$

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\vec{\nabla}_{R_i}^2}{M_i} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i \frac{\vec{\nabla}_{r_i}^2}{m_e} - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} \frac{e^2 Z_i}{|\vec{R}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{e^2 Z_i Z_j}{|\vec{R}_i - \vec{R}_j|} \quad \dots\dots(3.2)$$

$T_e, T_N$ : الطاقة الحركية للأنوية والالكترونات على الترتيب.

$V_{ee}$ : تفاعل كولوم الكترون\_الكترون.

$V_{NN}$ : تفاعل كولوم نواة\_نواة.

$V_{eN}$ : تفاعل كولوم الكترون\_نواة.

الاحداثيات المكانية للإلكترونات المشكلة لنظام البلوري,  $R_1, R_2, \dots, R_n$ : الاحداثيات المكانية

لنواة.

\_ لإيجاد حل لمعادلة شرودنجر من الضروري اختزال هذا النظام إلى نظام من الجسيمات المستقلة، اي تحلل الى معادلات كل معادلة تصف فقط حركة جسيم واحد. وعليه من اجل العثور على حالة تقريبية مقبولة لحل هذه المشكلة سنحتاج الى اجراء تقديرات تقريبية عند ثلاث مراحل مختلفة:

### 3.2 التقريب الاديبياتيكي (Born-Oppenheimer)

يعتمد هذا التقريب على فصل حركة الالكترونات على الانوية، فتهمل الطاقة الحركية للنواة بحيث تعتبر ساكنة امام حركة الالكترونات (حيث ان النواة أثقل بكثير ( $m_N \gg m_e$ ) وبالتالي ابطأ بكثير من الالكترونات)، فيؤخذ حد تفاعل الانوية فيما بينها ثابت اي:  $T_N = 0$  و  $T_{NN} = cte$  وعليه يمكن كتابة الهاملتونيان الكلي المؤلف من هاملتونيان الكتروني ونووي كالتالي [10]:

$$\hat{H} = \hat{H}_e + \hat{V}_{NN} \dots \dots \dots (4.2)$$

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} \dots \dots \dots (5.2)$$

من المعادلة الاخيرة نجد أننا نتعامل مع نظام متعدد الالكترونات، وتحدد دالة الموجة كدالة موجة الالكترونات ومنه تصبح معادلة شرودنجر للالكترونات:

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \dots \dots \dots (6.2)$$

$E_e$ : تمثل طاقة الالكترونات التي تتحرك في المجال الكهربائي لأنوية ثابتة في الفراغ. بسبب تعقيد تفاعلات الكترون\_الكترن فإننا نلجأ الى تقريب آخر: تقريب هارثري فوك.

### 4.2 تقريب هارثري فوك (Hartree\_Fock)

\_ يمكن حل هذه المعادلة لجسيم واحد حيث يمكن أن تحلل المعادلة الى نظام من عدة معادلات [11]، وذلك بالاعتماد على نموذج الالكترونات المستقلة واخذ التفاعلات الالكترونية بعين الاعتبار. لذلك أدخل هارثري حقلاً خارجياً حيث يمكن لكل إلكترون منفرد التحرك بشكل مستقل عن الانوية والالكترونات الاخرى. يكتب الهاملتونيان في هذه الحالة كالآتي:

$$H_e = \sum_{i=1}^n H_i \dots \dots \dots (7.2)$$

ومنه:

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i \dots \dots \dots (8.2)$$

$V_i$ : يمثل الطاقة الكامنة لهذا الالكترون في الحقل المتوسط الذي تنتجه جميع الالكترونات الاخرى.

وتكتب دالة الموجة الكلية للنظام كجداء دوال الحالة لكل الكترونات على الشكل:

$$\Psi(r_1; r_2 \dots) = \prod_{i=1}^N \Psi_i(r_i) \dots\dots\dots(9.2)$$

وتكتب الطاقة الكلية للجمله كمجموع الطاقات الموافقة لكل حالة الكترونية:

$$E_e = \sum_{i=1}^n E_i \dots\dots\dots(10.2)$$

## 5.2 نظرية الكثافة التابعية

قدم توماس وفيرمي عام 1927م نظرية تستخدم لحساب الكثافة الالكترونية تعرف باسم نظرية دالة الكثافة DFT وذلك لوصف أنظمة حقيقية لنظام مكون من الكترونات. لم يأخذ كل من توماس وفيرمي اثار التبادلات التي تنشأ بين الالكترونات بعين الاعتبار ليتم تصحيح ذلك من طرف ديراك عام 1930م بتقديم تقريب التبادل المحلي. الهدف من DFT هو معرفة خصائص الحالة الأساسية لنظام يتألف من عدد ثابت من الالكترونات في تفاعل مع نوى.

### 1.5.2 نظرية هوهنبارغ \_ كوهن [11]

\_ يمكن ان تطبق هذه النظرية على اي نظام متعدد الجسيمات وتتلخص في نظريتين هما:

\_ **النظرية 01:** يوجد تقابل  $(\rho \leftrightarrow V_{ext})$  بين كثافة الحالة الأرضية  $\rho(\vec{r})$  لنظام متعدد الإلكترونات والكمون الخارجي (كمون الانوية). ونتيجة لذلك يمكن كتابة مقدار اي مؤثر  $\hat{O}$  كدالة وحيدة لكثافة الإلكترونات  $\rho$  في الحالة الأرضية ونكتب:

$$\langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle = O[\rho] \dots\dots\dots(11.2)$$

\_ **النظرية 02:** بإدخال المؤثر  $\hat{O}$  يصبح الهاملتونيان  $\hat{H}$ ، دالة الطاقة الكلية للحالة الارضية  $EV_{ext}[\rho] \equiv H[\rho]$  تصبح من الشكل:

$$Ev_{ext}[\rho] = \langle \Psi | \hat{T} + \hat{V} | \Psi \rangle + \langle \Psi | \hat{V}_{ext} | \Psi \rangle = F_{HK}[\rho] + \int \rho(r) V_{ext}(r) dr \dots\dots(12.2)$$

حيث:  $F_{HK}[\rho]$  دالة الكثافة ل Hohenberg-Kohn وهي عامة لأي نظام متعدد إلكترون.

تصل قيمة  $EV_{ext}[\rho]$  إلى أدنى قيمة لها (وهي تساوي الطاقة الإجمالية للحالة الأرضية) لكثافة الحالة الأرضية  $\rho_0$  المقابلة للكمون الخارجي  $V_{ext}$ . ومنه:  $E_0 = E(\rho_0) = MinE(\rho)$ .

### 2.5.2 معادلة كوهن\_شام KS (Kohn-Sham)

في عام 1965 م كتب KS كثافة الالكترونات كمجموع لكثافة الجسيمات مع استخدام مبدأ التغاير للحصول على طاقة الحالة الاساسية. وتعطى كثافة احتمال تواجد الشحنة ب:

$$\rho(r) = \sum \Psi_i(r) \Psi_i^*(r) \dots\dots\dots(13.2)$$

تعطى دالة الطاقة الكلية للإلكترونات  $E_e(\rho)$  بـ:

$$E_e = T + V \dots\dots\dots(14.2)$$

وطاقة هارترى\_فوك  $E_{HF}(\rho)$  بـ:

$$E_{HF} = T_0 + V = T_0 + (V_H + V_X) \dots\dots\dots(15.2)$$

يتم تعريف طاقة الارتباط على أنها الجزء الموجود في حل الطاقة الاجمالية والغائب في حل هارترى فوك اي:

$$V_C = T - T_0 \dots\dots\dots(16.2)$$

حيث  $V_X$  هو كمون تبادل الالكترونات والذي يعرف بـ:

$$V_X = V - V_H \dots\dots\dots(17.2)$$

وعليه تكتب دالة هوهنبارغ\_كوهن  $F_{HK}$  بـ:

$$F_{HK} = T + V + T_0 - T_0 = T_0 + V + V_C - V_H + V_H = T_0 + V_H + V_C + V_X \dots\dots(18.2)$$

اي دالة الطاقة الكلية هي:

$$E(\rho) = T_0(\rho) + V_H(\rho) + V_{XC}(\rho) + V_{EXT}(\rho) \dots\dots\dots(19.2)$$

وعليه معادلة كوهن\_شام هي:

$$\left( \hat{T}_0(\rho) + \hat{V}_H(\rho) + \hat{V}_{XC}(\rho) + \hat{V}_{ext}(\rho) \right) \phi_i = \epsilon_i \phi_i \dots\dots\dots(20.2)$$

### 3.5.2 تقريب كثافة الموضع LDA

تقريب كثافة الموضع هو تقريب لنظام الإلكترونات غير المتجانسة بالنسبة للنظام في الحالة العامة، وباعتباره متجانس موضعياً بحيث تعطى طاقة تبادل والارتباط في هذا التقريب بالشكل التالي:

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho(r)) dr^3 \dots\dots\dots(21.2)$$

مع العلم ان طاقة الارتباط والتبادل تقسم الى قسمين:

$$\epsilon_{xc}(\rho) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho) \dots\dots\dots(22.2)$$

حساب كثافة الإلكترونات يتم الجمع على كل المدارات المشغولة أي:

$$\rho(r) = \sum \Psi_i(r) \Psi_i^*(r) \dots\dots\dots(23.2)$$

### 4.5.2 تقريب التدرج المعمم GGA

بالأخذ بعين الاعتبار تغير كثافة الإلكترونات  $\rho(r)$  (مساهمة الكثافة في الاحجام المجاورة) عبر تدرج  $\nabla\rho$

فإن طاقة التبادل والارتباط في تقريب التدرج المعمم تكتب بالشكل التالي:

$$E_{xc}^{GGA}(\rho(r)) = \int (f(\rho(r), \nabla\rho(r))) dr^3 \dots\dots\dots(24.2)$$

### 5.5.2 حلول معادلة كوهن-شام

حسابات بنية عصابات الطاقة تتركز مبدئياً على DFT وتطبيق طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطياً

FP-LAPW التي تعتمد على مدارات كوهن شام نتحصل على دالة الموجة الأساسية وهي:

$$\Psi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \Phi_\alpha(r) \dots\dots\dots(25.2)$$

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

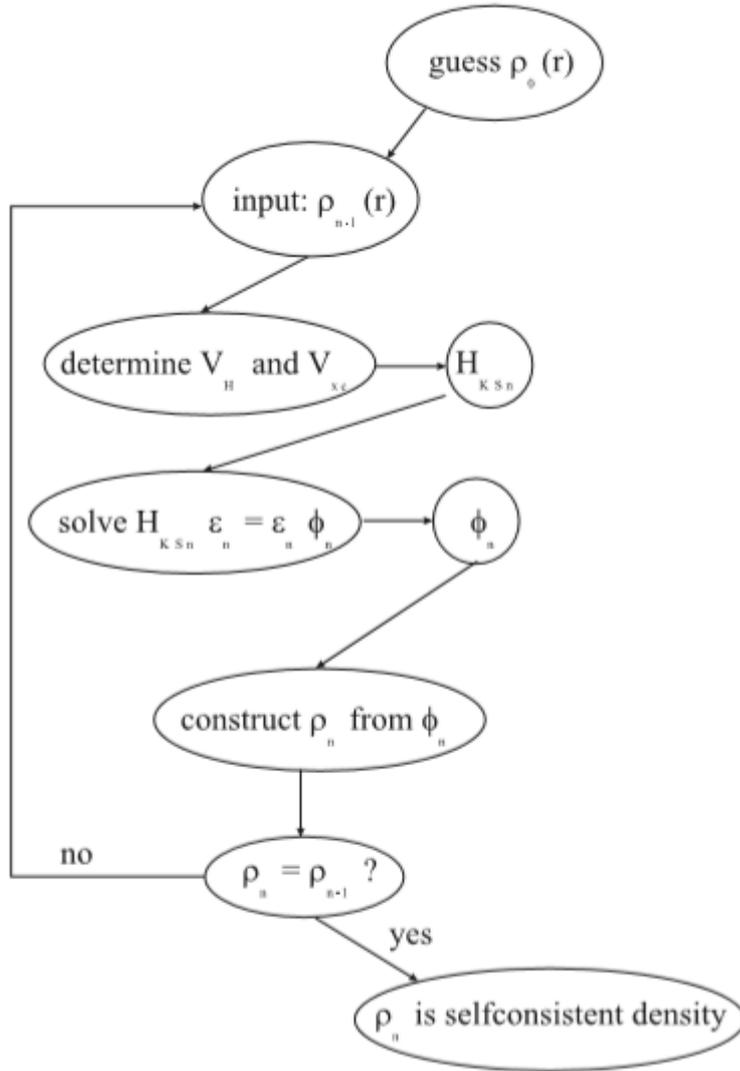
عملياً لحساب المعاملات  $C_{i\alpha}$  يجب حل المعادلات الأساسية بطريقة الدورات التكرارية الممثلة في الشكل (1.2)

حيث تأخذ طاقة النظام الاصغرية حلول معادلة كوهن-شام:

$$(H_{KS} - \varepsilon_i O)C_i = 0 \dots\dots\dots(26.2)$$

$H_{KS}$ : هاميلتونيان كوهن شام

$O$ : مصفوفة التغطية [10].

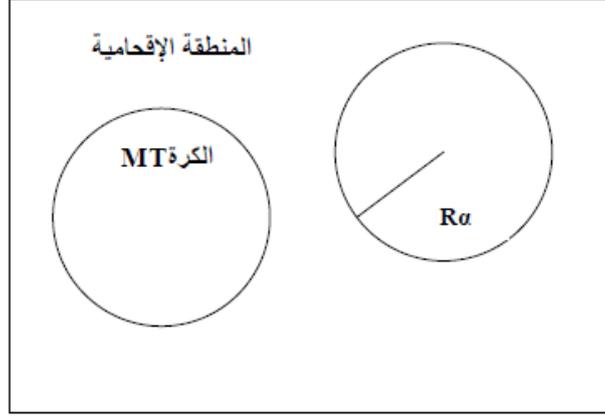


الشكل\_1.2\_: الحلقة التكرارية للحساب

الشكل\_1.2\_: الحلقة التكرارية للحساب

## 6.2 طريقة الامواج المستوية المتزايدة APW

هي طريقة تم نشرها من طرف سلتر في 1937م ليتم تحسينها من طرف اندرسون بعرض طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW. ولكتابة دالة الموجة للإلكترونات أخذ سلتر شكل دالة الإلكترونات الخاصة بكمون (خلية النحل) أو ما يسمى بكمون M.T، والذي يقسم الفضاء المحيط بالذرات إلى منطقتين. الشكل (2.2) يوضح كمون كرة (M.T) كمون الالكترونات القلبية.



الشكل 2.2: كمون كرة M.T

المنطقة الاولى: داخل كرة M.T تشمل كل من الانوية والالكترونات شديدة الارتباط.  
 المنطقة الثانية: المنطقة الاقحامية تحيط بالكرات، وتشمل الالكترونات ضعيفة الارتباط بالأنوية.  
 يعطي الاساس بالعلاقة التالية:

$$\phi(r, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_L(r, E) Y_{lm} & r < R_\alpha \end{cases} \dots\dots\dots(27.2)$$

حيث:  $R_\alpha$  - يمثل نصف قطر كرة M.T  
 $Y_{lm}$  - الدالة التوافقية الكروية.  
 $\Omega$  - يمثل حجم الخلية الموحدة.  
 $C_G$  - معاملات النشر.

وعليه حلول معادلة شرودنجر تكون كالتالي:

- 1- حلول شعاعيه داخل الكرة (M.T)
- 2- موجة مستوية في المنطقة البينية.

$U_L$ : هي حلول منتظمة لمعادلة شرودنجر للجزء الشعاعي الذي يكتب:

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_L(r) = 0 \dots\dots\dots(28.2)$$

حيث  $V(r)$ : الكمون الكروي؛  $E_l$  الطاقة الخطية لضمان استمرار الدالة  $\phi(r)$  على سطح الكرة (M.T)،  
 تنشر المعاملات  $A_{lm}$  بدلالة المعاملات  $C_G$  الخاصة بالأمواج المستوية في المنطقة البينية. بعد الحساب نجد:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^2}{\sqrt{\Omega U_1(R_1)}} \sum_G C_G j_l(|k + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(k + G) \dots\dots\dots(29.2)$$

في طريقة APW ظهرت مجموعة من الصعوبات خاصة في الدوال وذلك لان 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 هذه المشكل ادخل كولينغ واندرسون مجموعة من التغييرات على طريقة الأمواج المستوية المتزايدة تركز أساسا على تمثيل الدالة الشعاعية  $\phi(r)$  خارج كرة M.T بتريبات خطية  $U_1(r)$  مع امتلاكها مشتقات بالنسبة للطاقة سميت بطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا FP-LAPW [22].

## 7.2 طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW

في FP-LAPW الدالة الأساسية داخل كرة M.T تكون على شكل ترتيبات خطية للدالة الشعاعية  $U_1(r)Y_{lm}(r)$  وتمتاز باشتقاق  $U_1(r)Y_{lm}(r)$  (بالنسبة لطاقة الدالة  $U_1(r)$  تُعرف مثل دالة الطريقة APW والدالة  $U_1(r)Y_{lm}(r)$  تخضع لشرط التالي:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r\dot{U}_1(r) = RU_1(r) \dots\dots\dots(30.2)$$

في حالة اللانسيبية الدوال  $U_1(r), \dot{U}_1(r)$  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:

$$\phi(r, E) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > r_{MT} \\ \sum_{lm} \{A_{lm} U_1(r) + B_{lm} \dot{U}_1(r)\} Y_{lm}(r) & r < r_{MT} \end{cases} \dots\dots\dots(31.2)$$

أين المعاملات  $B_{lm}$  الموافقة للدالة  $U_1$  لها نفس طبيعة معاملات الدالة LAPWs وهي الموجة المستوية الوحيدة في المنطقة البينية داخل الكرة. الدالة LAPWs تعتمد على الدالة APWs لأن  $E_l$  تختلف قليلا عن عصابة الطاقة  $E$ . الترتيبات الخطية تنتج أحسن دالة شعاعية APWs معناه أن الدالة  $U_1$  يمكن أن تنشر على شكل دالة مشتق الطاقة  $E_l$  بالشكل:

$$U_l(E, r) = U_l(E, r) + \dot{U}_l(E - r)(E - E_l) + O(E - E_l)^2 \dots\dots\dots(32.2)$$

اين  $(E - E_l)^2$  يمثل الخطأ الرباعي الطاقي. طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطيا تضمن استمرار دالة الموجة على سطح كرة M.T [12].

## 8.2 برنامج WIEN2k

هو برنامج صمم من طرف P.Blaho, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvsnicka and J. Luitz في سنة 1990م 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 [13].

يتم العمل فيه من خلال إدخال البنية (إحداثيات الذرات، معاملات الشبكة البلورية، المجموعة الفراغية، نوع الذرات) حيث يمكنه العمل بإرفاق برامج كبرنامج XcreysDen الذي يعطي صورة ثلاثية الأبعاد لبنية المادة والكثافة الإلكترونية.

يقوم برسم بعض المنحنيات تلقائيا مع إرفاقها بالبيانات اللازمة واستنتاج المعاملات الفيزيائية بفضل قاعدة البيانات التي تضم معلومات حول عناصر الجدول الدوري. كما انه يحسب مجموعة من الخصائص للمادة مثل: (عصابات الطاقة، كثافة الحالة، مساحات فرمي، الكثافة الإلكترونية، كثافة السبين، الطاقة الكلية، الخصائص البلورية...) [14]. ويشمل مجموعة من برامج الإعدادات الأولية:

**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 بريليون الأولى (Z.B) ويحدد عدد العناصر داخل منطقة بريليون الأولى **DSTART:** يصدر كثافة أولية لحلقة SCF من خلال تراكم الكثافة الذرية التي تعرف داخله ويقوم بتهيئة الحساب حلقة تكون منسقة ذاتيا ل SCF ثم يبدأ الحساب مع التكرار إلى غاية الوصول لتقريب المطلوب.

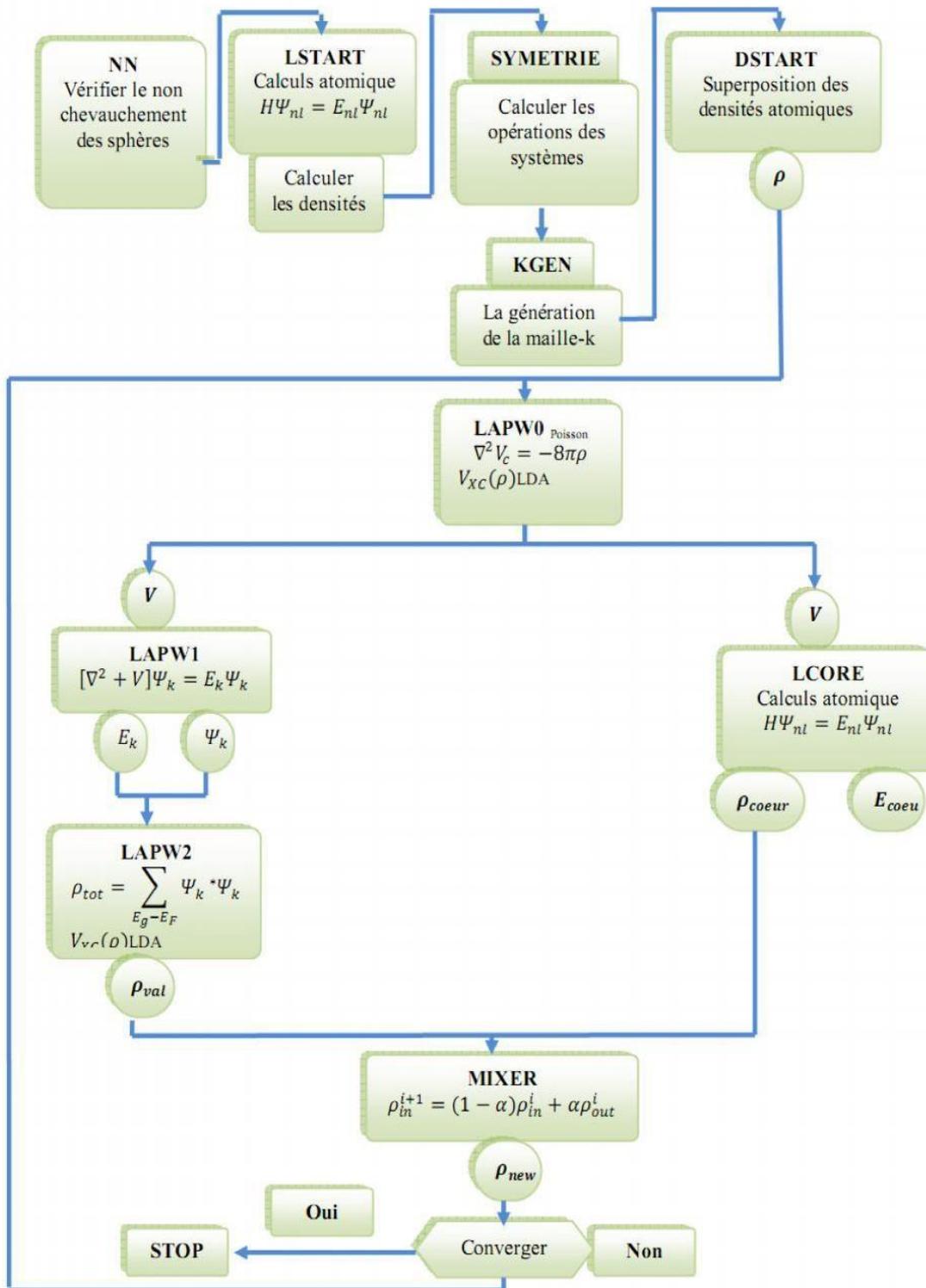
**LAPW0:** يحسب الكمون الكلي انطلاقا من الكثافة

**LAPW1:** يحسب عصابات التكافؤ, القيم الذاتية و المتجهات 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 تخلص لإنتاج الكثافة كلية جديدة تستخدم في التكرار [13].



الشكل\_3.2: بنية برنامج WIEN2k

## الفصل الثالث: النتائج والمناقشات

---

### 1.3 مقدمة

في هذا العمل قمنا بتحسين حركية الهيدروجين في بلورة LiH<sub>225</sub> التي تحتوي على أربع وحدات (قواعد) نوع Li-H وذلك بإستبدال ذرة الليثيوم ذات الإحداثيات (0, 0, 0) بواسطة ذرة البوتاسيوم. إعتدنا في هذا العمل على الحساب العددي الذي يركز على طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا للكمون الكامل FP-LAPW وتقريب نظرية الكثافة التابعة DFT.

### 2.3 إعداد مساحات العمل

بعد الولوج لبرنامج WIEN2k ، نقوم بإنشاء مساحتين للعمل: الأولى باسم Li<sub>4</sub>H<sub>4</sub> والثانية باسم Li<sub>3</sub>KH<sub>4</sub>.

### 3.3 الملف الأساسي - ملف البنية - لـ Li<sub>4</sub>H<sub>4</sub> و Li<sub>3</sub>KH<sub>4</sub>

قبل إجراء أي حساب لا بد أن نقوم بإنشاء الملف الأساسي والمتمثل في ملفات البنية لكل من Li<sub>4</sub>H<sub>4</sub> و Li<sub>3</sub>KH<sub>4</sub>. الولوج يكون بالكيفية الآتية:

❖ الضغط على أيقونة StructGen<sup>TM</sup>.

❖ إدراج مدخلات ملفات البنية لكل من Li<sub>4</sub>H<sub>4</sub> و Li<sub>3</sub>KH<sub>4</sub> وفق الجدول 1.3 و الجدول 2.3 على الترتيب.

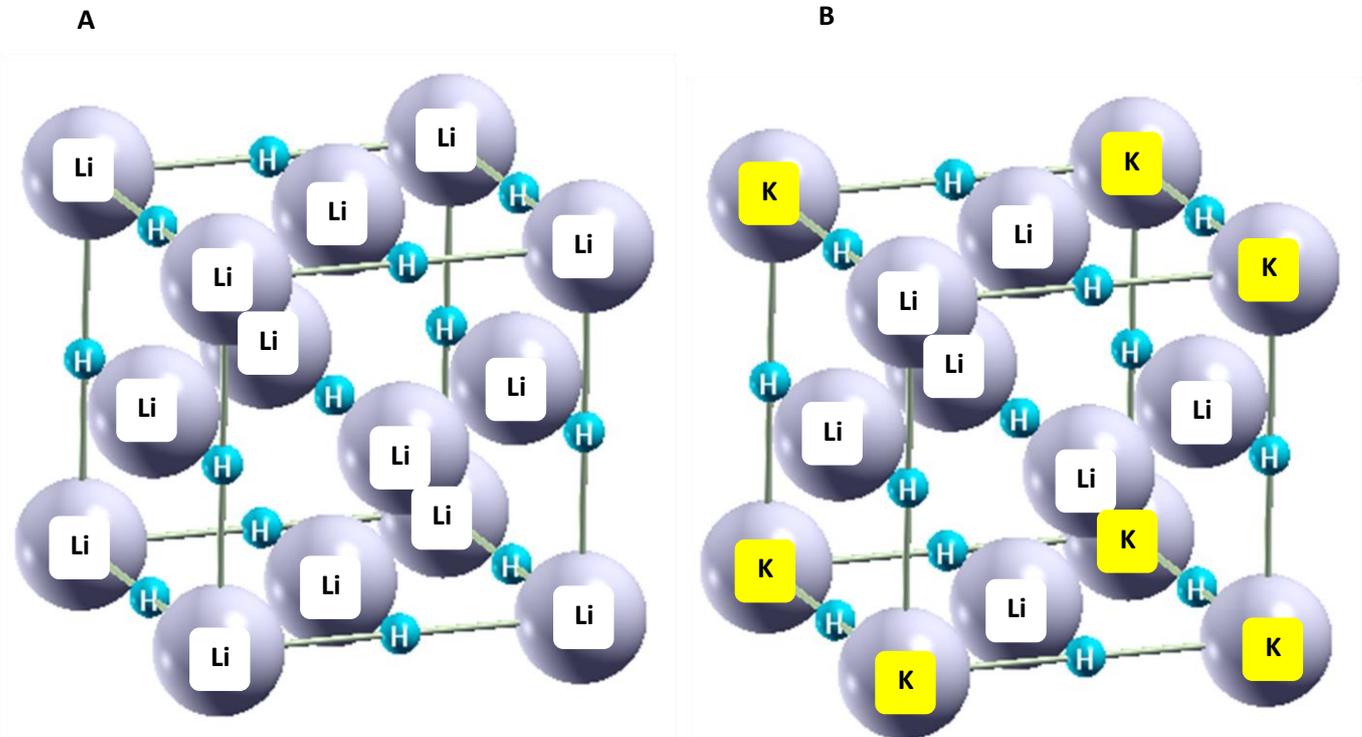
الجدول 1.3\_ : مدخلات ملف البنية StructGen<sup>TM</sup> للهيدريد Li<sub>4</sub>H<sub>4</sub>.

RMT (Bohr)	الاحداثيات			العنصر	الشبكة	ثابت الشبكة المدخل (Å)	المركب
	z	y	x				
1.8	0	0	0	Li	مكعبة	3.98	Li <sub>4</sub> H <sub>4</sub>
	0	0.5	0.5				
	0.5	0	0.5				
	0.5	0.5	0				
1.2	0.5	0.5	0.5	H			
	0	0	0.5				
	0	0.5	0				
	0.5	0	0				

الجدول 2.3: مدخلات ملف البنية StructGen<sup>TM</sup> للهيدريد  $\text{Li}_3\text{KH}_4$

RMT (Bohr)	الاحداثيات			العنصر	الشبكة	ثابت الشبكة المدخل (Å)	المركب
	z	y	x				
1.8	0	0	0	K	مكعبة	3.98	$\text{Li}_3\text{KH}_4$
1.8	0	0.5	0.5	Li			
	0.5	0	0.5				
	0.5	0.5	0				
1.2	0.5	0.5	0.5	H			
	0	0	0.5				
	0	0.5	0				
	0.5	0	0				

الشكل 1.3 يوضح بنية كل من الهيدريد  $\text{Li}_4\text{H}_4$  والهيدريد  $\text{Li}_3\text{KH}_4$ .



الشكل 1.3: A: بنية الهيدريد  $\text{Li}_4\text{H}_4$  و B: بنية الهيدريد  $\text{Li}_3\text{KH}_4$

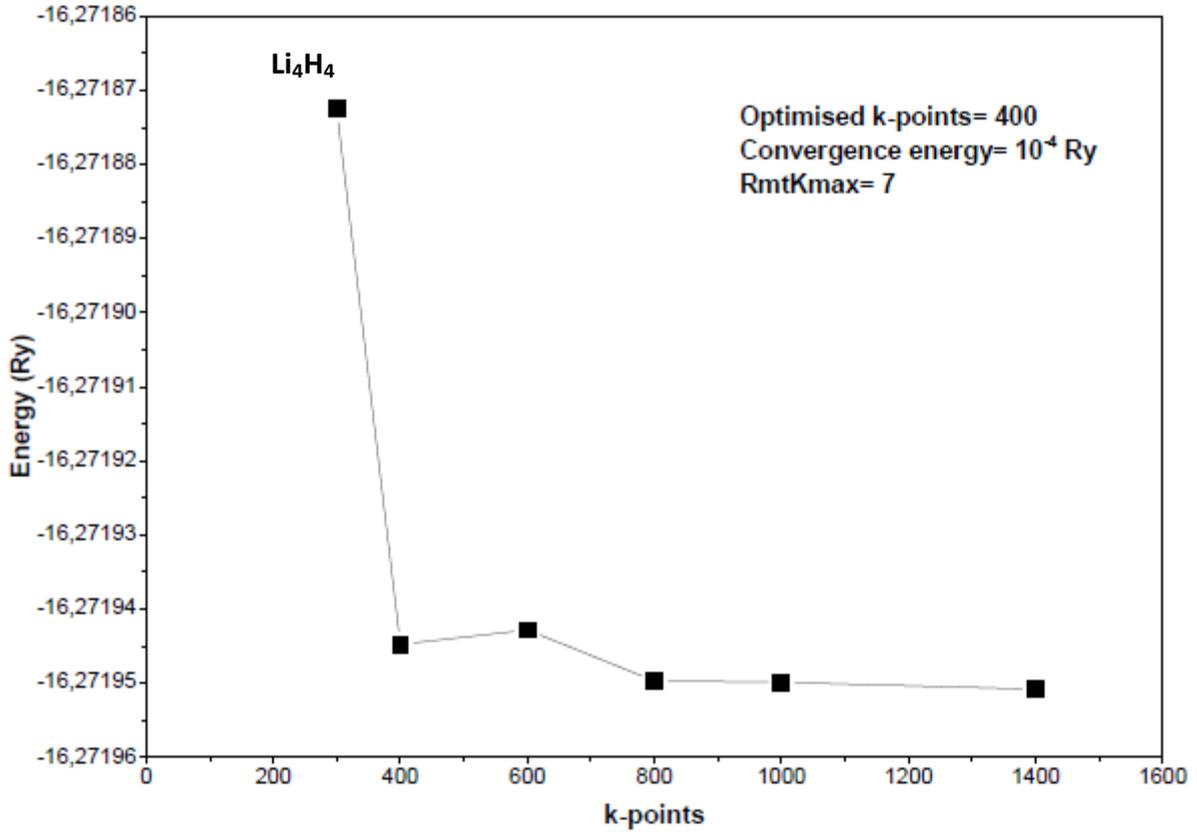
### 4.3 اختبارات التقارب لـ $\text{Li}_3\text{KH}_4$ و $\text{Li}_4\text{H}_4$

من أجل الرفع من دقة القياس نقوم بالعديد من العمليات الحسابية الطويلة للمعاملين:

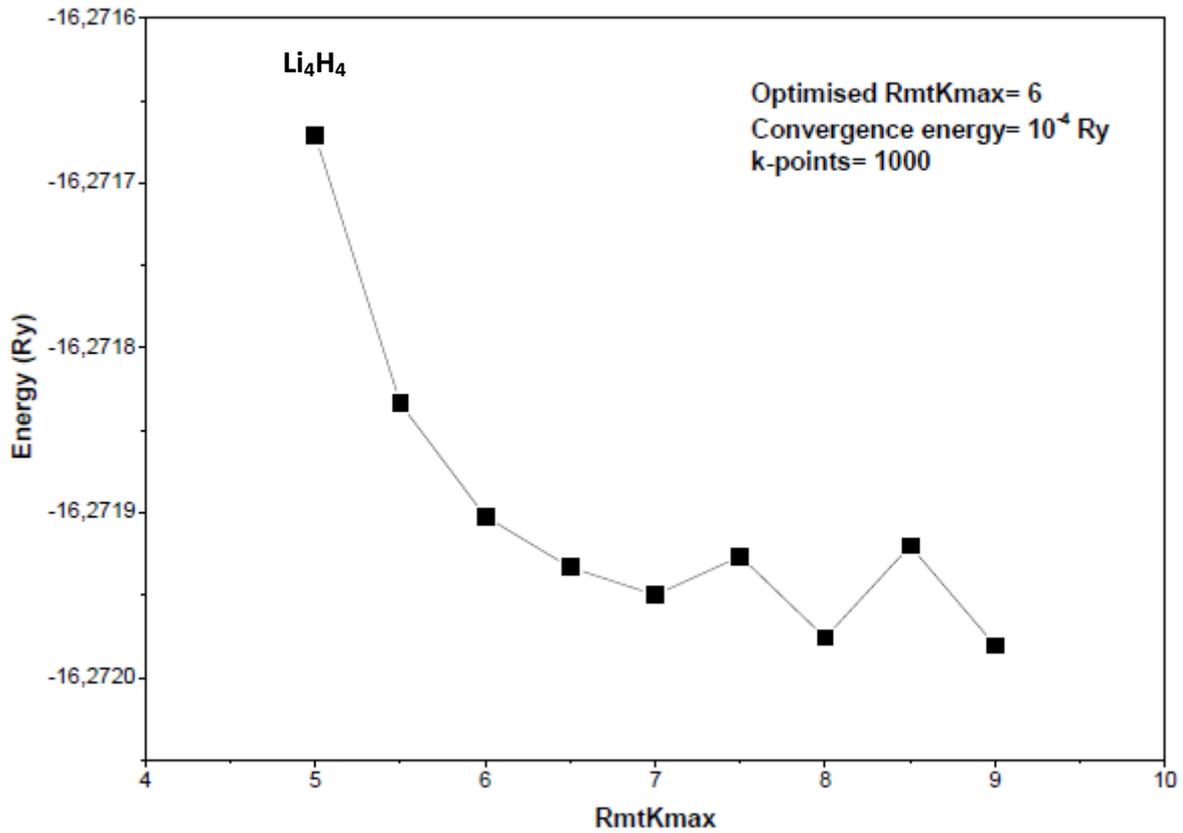
- النقاط k: تقسم منطقة بريلون الاولى لمجموعة من النقاط وفق محاور الخلية العكسية والمحاور الأكثر تناظر كلما زاد عدد نقاط k زادت دقة القياس.

-  $R_{\text{mtKmax}}$ : هذا المعامل جد ضروري لرفع دقة القياس وبتغير من 5 الى 9 وهو يربط بين نصف قطر الكروي للذرات في الفضاء الحقيقي و بعد اساس الأمواج المستوي في الفضاء العكسي.

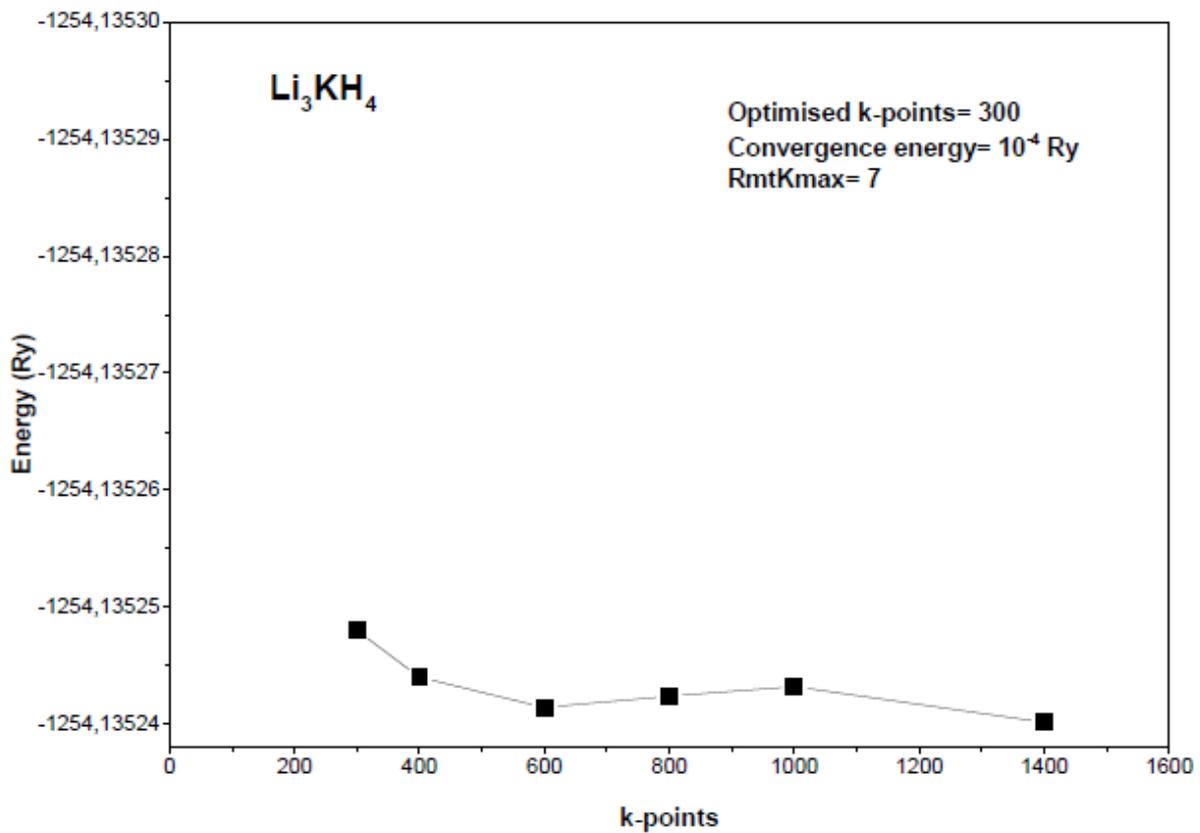
الشكل 2.3 والشكل 3.3 تمثل إختبارات التقارب لكل من النقاط k و  $R_{\text{mtKmax}}$  للهيدريد  $\text{Li}_4\text{H}_4$ . بنفس الكيفية الشكل 4.3 والشكل 5.3 تمثل إختبارات التقارب لكل من النقاط k و  $R_{\text{mtKmax}}$  للهيدريد  $\text{Li}_3\text{KH}_4$ .



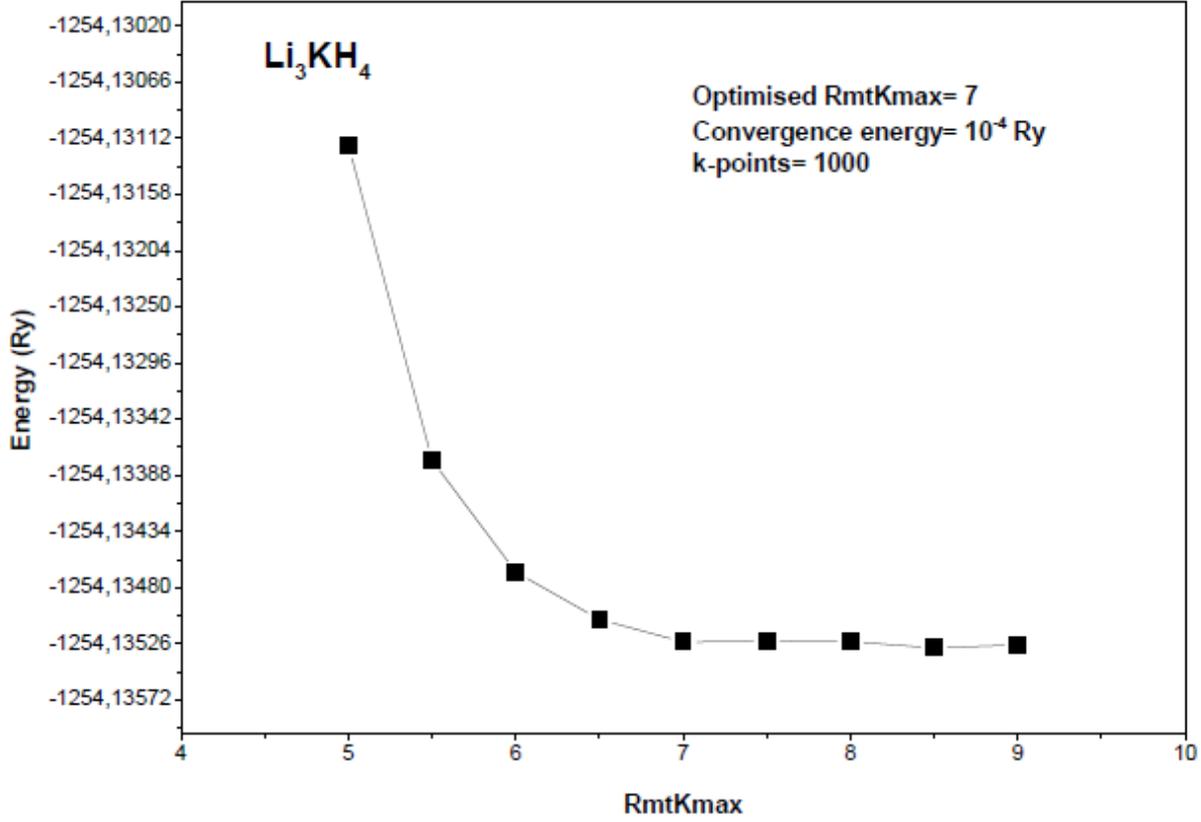
الشكل 2.3: الطاقة الكلية للهيدريد  $\text{Li}_4\text{H}_4$  كدالة للنقاط k.



الشكل 3.3: الطاقة الكلية للهيدريد Li<sub>4</sub>H<sub>4</sub> كدالة للمعامل R<sub>mt</sub>K<sub>max</sub>.



الشكل 4.3: الطاقة الكلية للهيدريد Li<sub>3</sub>KH<sub>4</sub> كدالة للنقاط k.



الشكل 5.3\_ : الطاقة الكلية للهيدريد  $\text{Li}_3\text{KH}_4$  كدالة للمعامل  $R_{\text{mt}}K_{\text{max}}$ .

بما أن الهيدرات المدروسة لها بنية مكعبة فهي تناظرية مما يسمح من التقليل من زمن الحساب ووفقاً للإختبارات التقارب تم إختيار موحد لكلا الهيدريدين وهما:

❖ معامل نقاط k مساويا الى 1000.

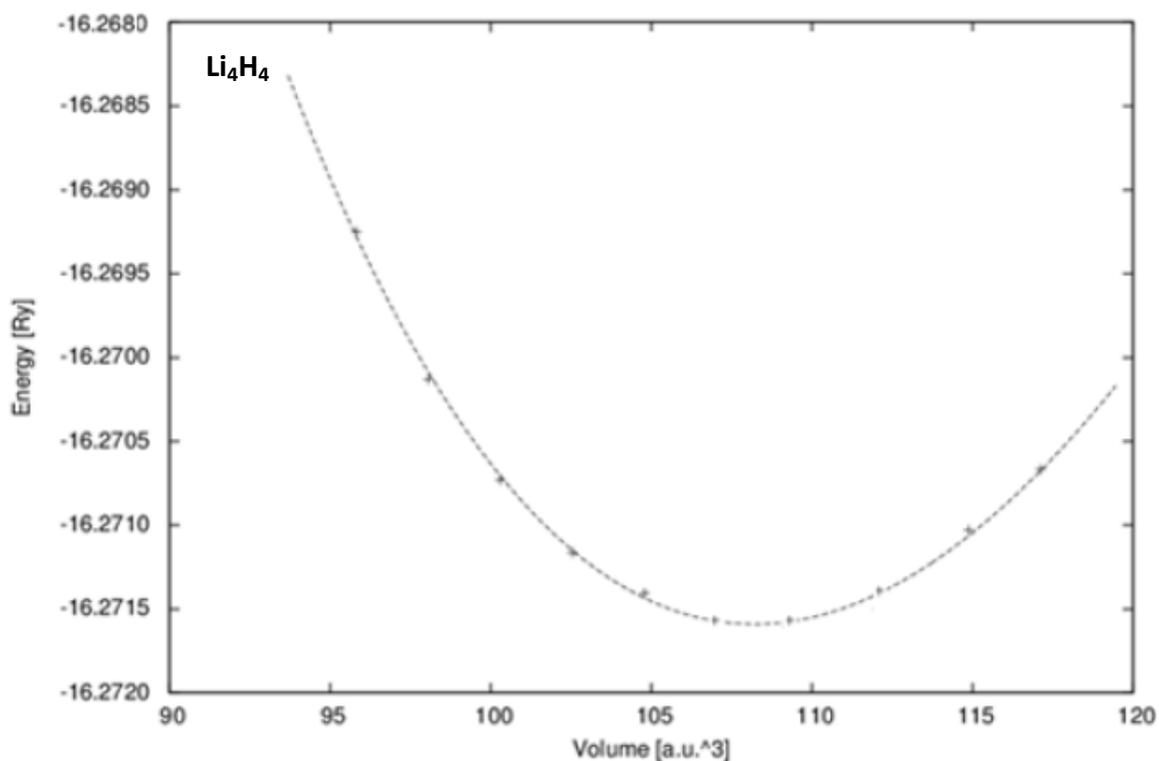
❖ معامل مساويا الى  $R_{\text{mt}}K_{\text{max}}$ .

### 5.3 الدراسة البنيوية لـ $\text{Li}_3\text{KH}_4$ و $\text{Li}_4\text{H}_4$

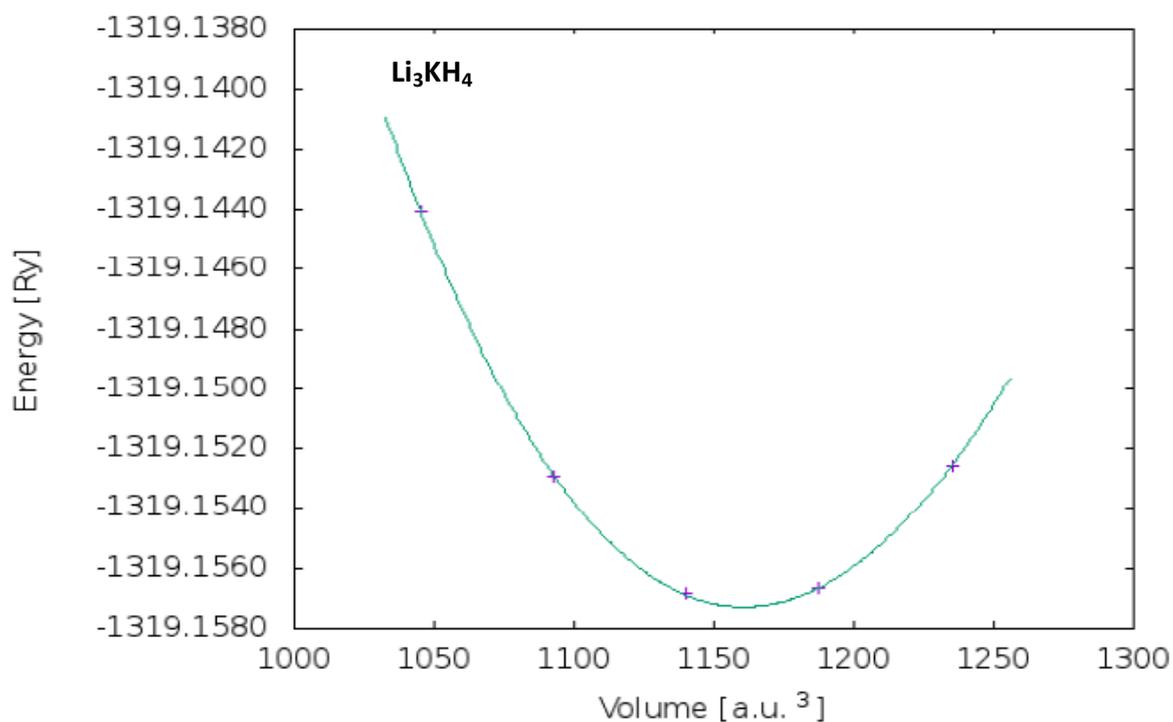
تمت الدراسة البنيوية بإستخدام برنامج WIEN2K وهي البحث عن حالة التوازن الموافقة لأقل طاقة ويتم هذا في درجة الصفر مطلق. للبحث عن حالة التوازن نقوم بتقليص وتمديد خلايا كل من  $\text{Li}_3\text{KH}_4$  و  $\text{Li}_4\text{H}_4$  بقصد مسح حالات

التوازن ونستخدم في ذلك التعليمة: Optimize ( v,c/a)

الشكل 6.3 والشكل 7.3 يوضح منحنى الطاقة الكلية كدالة للحجم (حجوم التمدد والتقلص للخلايا) لكل من  $\text{Li}_3\text{KH}_4$  و  $\text{Li}_4\text{H}_4$  على الترتيب.



الشكل 6.3\_ : الطاقة الكلية للهيدريد  $\text{Li}_3\text{KH}_4$  كدالة للمعامل  $R_{\text{mt}}K_{\text{max}}$ .



الشكل 7.3\_ : الطاقة الكلية للهيدريد  $\text{Li}_3\text{KH}_4$  كدالة للمعامل  $R_{\text{mt}}K_{\text{max}}$ .

الجدول 3.3 يبين الخصائص البنوية في حالة التوازن لكل من  $\text{Li}_3\text{KH}_4$  و  $\text{Li}_4\text{H}_4$ . ثوابت الشبكة المحسوبة ل  $\text{Li}_4\text{H}_4$  قريبة من القيم التجريبية. ثوابت الشبكة المحسوبة للهيدريد  $\text{Li}_3\text{KH}_4$  أكبر من تلك المحسوبة ل  $\text{Li}_4\text{H}_4$ .

الجدول 3.3\_ : الخصائص البنوية في حالة التوازن لكل من  $\text{Li}_3\text{KH}_4$  و  $\text{Li}_4\text{H}_4$

الهيدريد	A(Å)	B(Å)	C(Å)	$E_{\text{tot}}(\text{Ry})$
$\text{Li}_4\text{H}_4$	4.004	4.004	4.004	-65.08
$\text{Li}_4\text{H}_4$ [15]ex.	4.083	4.083	4.083	/
$\text{Li}_3\text{KH}_4$	4.711	4.711	4.711	-1254.13

### 6.3 الكسر الكتلي الهيدروجيني ل $\text{Li}_3\text{KH}_4$ و $\text{Li}_4\text{H}_4$

يحسب الكسر الكتلي الهيدروجيني للهيدريد  $\text{Li}_4\text{H}_4$  بالعلاقة الآتية:

$$G_H(\text{wt. \%}) = \frac{4M_H}{4M_H + 4M_{\text{Li}}} \times 100 = 12.68\%$$

$M_H$  : الكتلة المولية للهيدروجين.

$M_{\text{Li}}$  : الكتلة المولية لليثيوم.

أما بالنسبة للهيدريد  $\text{Li}_3\text{KH}_4$  فيحسب الكسر الهيدروجيني بالعلاقة الآتية:

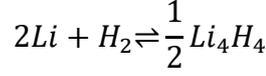
$$G_H(\text{wt. \%}) = \frac{4M_H}{4M_H + 3M_{\text{Li}} + M_{\text{K}}} \times 100 = 6.3\%$$

$M_{\text{K}}$  : الكتلة المولية للبوتاسيوم.

كثافة تخزين الهيدروجين في كل من  $\text{Li}_3\text{KH}_4$  و  $\text{Li}_4\text{H}_4$  تبقى جيدة مقارنة مع هيدريدات المغنيزيوم التي تعتبر جيدة في تخزين الهيدروجين بنسبة 7% [15].

### 7.3 طاقة التشكل لـ $\text{Li}_3\text{KH}_4$ و $\text{Li}_4\text{H}_4$

تحسب طاقة التشكل للهيدريد  $\text{Li}_4\text{H}_4$  بالنسبة لـ 1 مول من الهيدروجين باستخدام المعادلة الآتية:



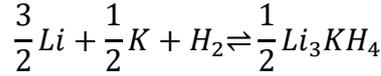
$$E_F(\text{Li}_4\text{H}_4) = \frac{1}{2}E_{tot}(\text{Li}_4\text{H}_4) - 2E_{tot}(\text{Li}) - E_{tot}(\text{H}_2) = -181.79 \text{ kJ/mol H}_2$$

$E_{tot}(\text{Li}_4\text{H}_4)$ : الطاقة الكلية للهيدريد  $\text{Li}_4\text{H}_4$ .

$E_{tot}(\text{Li})$ : الطاقة الكلية لـ  $\text{Li}$  وتحسب باستخدام ثابت الشبكة من المرجع [16] وبرنامج Wien2k.

$E_{tot}(\text{H}_2)$ : الطاقة الكلية لـ  $\text{H}_2$  وهي مساوية لـ  $2.32\text{Ry}$  وفق المراجع [17-20].

أما بالنسبة للهيدريد  $\text{Li}_3\text{KH}_4$  فتحسب طاقة التشكل باستخدام المعادلة والعلاقة كما يلي:



$$E_F(\text{Li}_3\text{KH}_4) = \frac{1}{2}E_{tot}(\text{Li}_3\text{KH}_4) - \frac{3}{2}E_{tot}(\text{Li}) - \frac{1}{2}E_{tot}(\text{K}) - E_{tot}(\text{H}_2) = -70.31 \text{ kJ/mol H}_2$$

$E_{tot}(\text{Li}_3\text{KH}_4)$ : الطاقة الكلية للهيدريد  $\text{Li}_3\text{KH}_4$ .

$E_{tot}(\text{K})$ : الطاقة الكلية لبوتاسيوم وتحسب باستخدام ثابت الشبكة من المرجع [16] وبرنامج Wien2k.

طاقة التشكل المحسوبة لـ قريبة من القيمة التجريبية  $E_F^{ex}(\text{Li}_4\text{H}_4) = -181.79 \text{ kJ/mol H}_2$  [21].

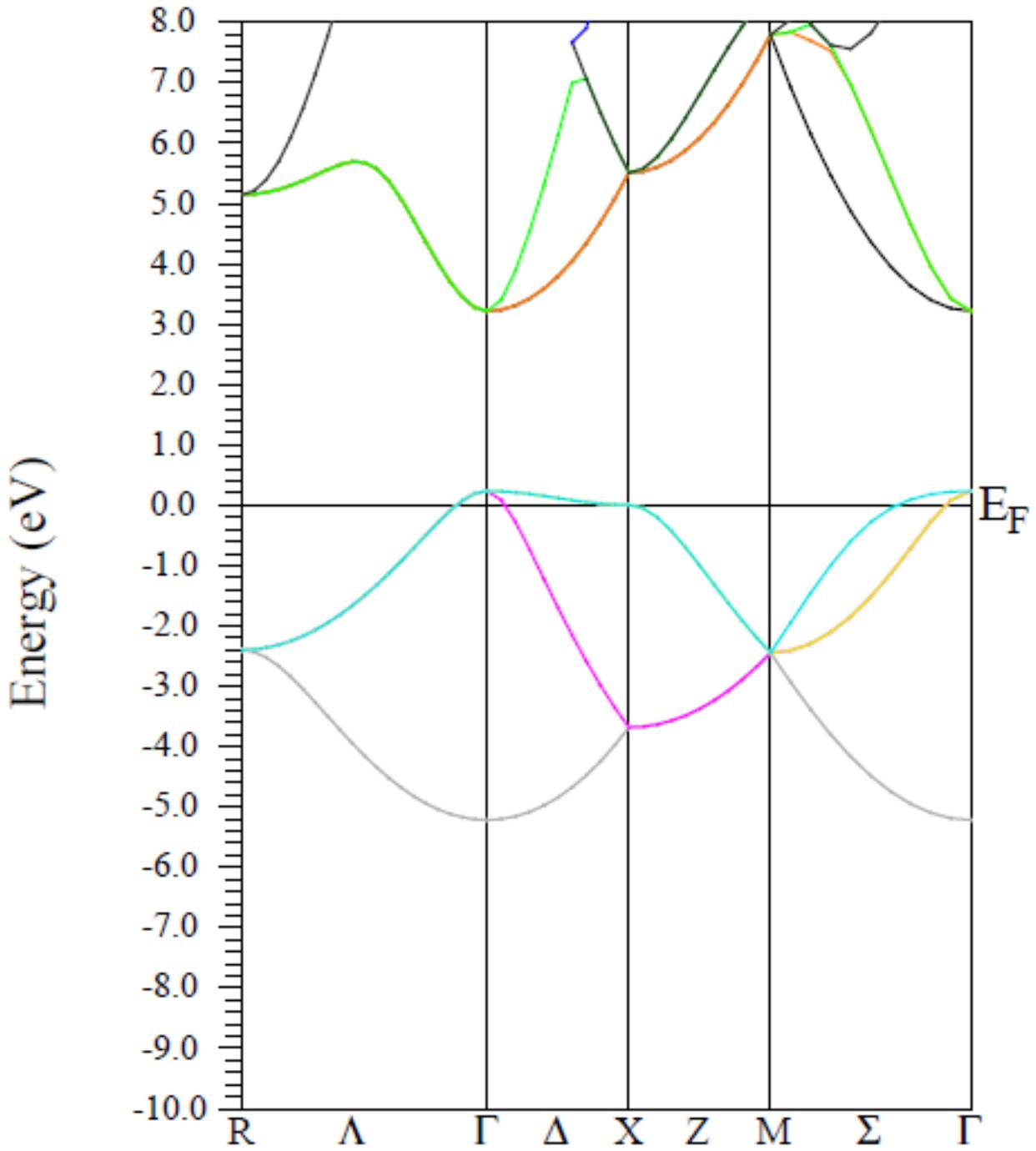
بما أن طاقة التشكل لـ  $\text{Li}_3\text{KH}_4$  أقل من تلك لـ  $\text{Li}_4\text{H}_4$  فهو أقل إستقرار. كنتيجة لذلك فإن حركية الهيدروجين في

$\text{Li}_3\text{KH}_4$  أسرع وأسهل من تلك في  $\text{Li}_4\text{H}_4$ .

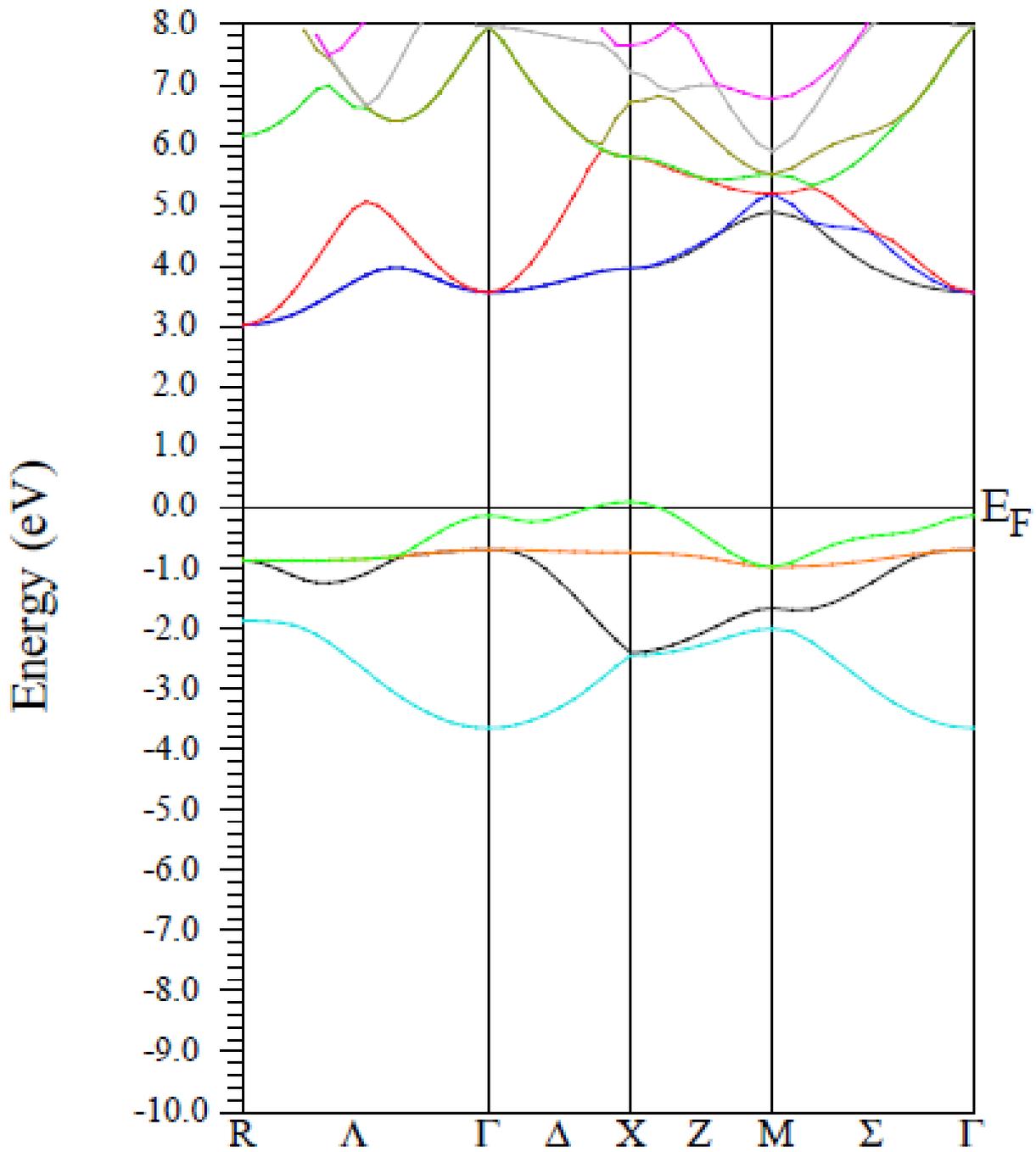
### 8.3 البنية الإلكترونية (عصابة الطاقة) لـ $\text{Li}_3\text{KH}_4$ و $\text{Li}_4\text{H}_4$

الشكل 8.3 والشكل 9.3 بوضوح بنية عصابة الطاقة لكل من الهيدريد والهيدريد على التوالي.

بنية عصابة الطاقة تبين أن  $\text{Li}_3\text{KH}_4$  و  $\text{Li}_4\text{H}_4$  لهما طابع عازل.



الشكل 8.3: بنية عصابة الطاقة لـ  $\text{Li}_4\text{H}_4$ .

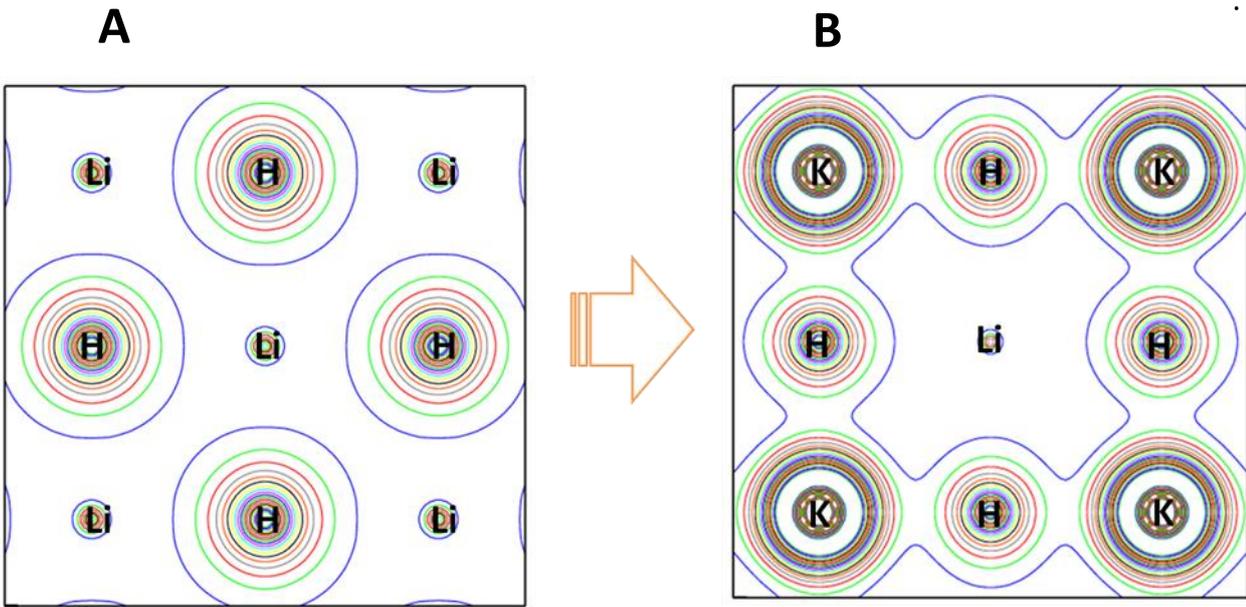


الشكل 9.3\_ : بنية عصابة الطاقة لـ  $\text{Li}_3\text{KH}_4$ .

### 9.3 كثافة الشحنة السطحية لـ $\text{Li}_3\text{KH}_4$ و $\text{Li}_4\text{H}_4$

الشكل 10.3 يوضح كثافة الشحنة السطحية لـ  $\text{Li}_4\text{H}_4$  و  $\text{Li}_3\text{KH}_4$  على المستوي (100). كثافة الشحنة السطحية على المستوي (100) لـ  $\text{Li}_4\text{H}_4$  لها توزيع كروي حول المواقع الذرية وهو يدل على أن الرابطة بين الليثيوم والهيدروجين هي رابطة أيونية.

الإستبدال غير توزيع الشحنة السطحية على هذا المستوي حيث زادت على الأمتداد الواصل بين ذرة البوتاسيوم وذرة الهيدروجين. يمكن تبرير هذا التوزيع بزيادة الطابع التساهمي في هذه الرابطة. هذه الرابطة القوية ساهمت في إنقاص قوة تأثير الروابط الأيونية بين ذرات الليثيوم وذرات الهيدروجين مما جعله أقل إستقراراً.



الشكل 10.3\_ : كثافة الشحنة السطحية لـ:  $\text{Li}_4\text{H}_4$  A و  $\text{Li}_3\text{KH}_4$  B.

باستعمال طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا للكمون الكامل FP-LAPW، تقريب نظرية الكثافة التابعية DFT وتقريب التدرج المعمم GGA قمنا بدراسة تأثير الإستبدال الذري للليثيوم بالبوتاسيوم في بلورة  $\text{Li}_4\text{H}_4$  من أجل تحسين حركية الهيدروجين. النتائج أعطت ما يلي:

- ❖ ثوابت الشبكة المحسوبة لـ  $\text{Li}_4\text{H}_4$  قريبة من القيم التجريبية.
- ❖ ثوابت الشبكة المحسوبة للهيدريد  $\text{Li}_3\text{KH}_4$  أكبر من تلك المحسوبة لـ  $\text{Li}_4\text{H}_4$ .
- ❖ كثافة تخزين الهيدروجين في كل من  $\text{Li}_3\text{KH}_4$  و  $\text{Li}_4\text{H}_4$  تبقى جيدة مقارنة مع هيدريدات المغنيزيوم التي تعتبر جيدة في تخزين الهيدروجين بنسبة 7%.
- ❖ طاقة التشكل المحسوبة لـ  $\text{Li}_4\text{H}_4$  قريبة من القيمة التجريبية.
- ❖ طاقة التشكل لـ  $\text{Li}_3\text{KH}_4$  أقل من تلك لـ  $\text{Li}_4\text{H}_4$  فهو أقل إستقرار. كنتيجة لذلك فإن حركية الهيدروجين في  $\text{Li}_3\text{KH}_4$  أسرع وأسهل من تلك في  $\text{Li}_4\text{H}_4$ .
- ❖ كثافة الشحنة السطحية على المستوي (100) لـ  $\text{Li}_4\text{H}_4$  لها توزيع كروي حول المواقع الذرية وهو يدل على أن الرابطة بين الليثيوم والهيدروجين هي رابطة أيونية.
- ❖ الإستبدال الذري أظهر كذلك رابطة تساهمية قوية بين البوتاسيوم والهيدروجين مما نتج عنه إنقاص في تأثير الروابط الأيونية بين ذرات الليثيوم وذرات الهيدروجين.
- ❖ بنية عصابة الطاقة بينت أن كل من الهيدريد  $\text{Li}_4\text{H}_4$  و الهيدريد  $\text{Li}_3\text{KH}_4$  لهما طابع عازلين.

- [1] Napán R, Peltzer y Blancá EL. First-principles studies of lithium hydride series for hydrogen storage. *Int J Hydrogen Energy* 2012;37:5784-5789.
- [2] Sirageldin I. Sustainable human development in the twentyfirst century, Encyclopedia of life support systems. Eolss publisher Co. Ltd. Oxford; 2009.
- [3] Ishaq H, Dincer I, Crawford C. A review on hydrogen production and utilization: Challenges and opportunities. *Int J Hydrogen Energy* 2022;47:26238-26264.
- [4] الدكتور محمد حامد سعيد، المحاضرة الأولى في الكيمياء اللاعضوية المرحلة الثانية، الفصل الثاني 2018/2017.
- [5] Rusman NAA, Dahari M. A review on the current progress of metal hydrides material for solid-state hydrogen storage applications. *Int J Hydrogen Energy* 2016;41:12108-12126.
- [6] Ouyang LZ, Huang JM, Wang H, Wen YJ, Zhang QA, Sun DL, Zhu M. Excellent hydrolysis performances of Mg<sub>3</sub>RE hydrides. *Int J Hydrogen Energy* 2013;38:29732978.
- [7] Thomas G. Overview of storage development DOE hydrogen program. Sandia National Laboratories. California; 2000.
- [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] Boudjellal Achwaq, Mémoire présenté pour l'obtention Du diplôme de Master Académique, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF M'SILA 2018.
- [10] بري السعدي شهادة الدكتوراة جامعة سطيف 2013.
- [11] Stefaan Cottenier, Density Functional theory and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction, August 7,2013.
- [12] T. OUAHRANI ; Calcul des propriétés structurales,thermiques e t optiques des comopse 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, 399 (1990).
- [14] User's guide, wien2k 12.1 (release 30.08.2012) Peter BLAHA, Karlheinz SCHWARZ, Georg MADSEN, Dieter KVASNICKA, Joachim LUITZ.
- [15] Fukai Y. The metal-hydrogen system, Springer Series in Material Science vol. 21. Berlin: Springer-Verlag; 1993.

- [16] Kittel C. Introduction to solid state Physics. New York: Wiley; 1986.
- [17] Mohammedi L, Daoudi B, Boukraa A. Total and partial hydrogen restitution in TiFe-H Systems. Int J Hydrogen Energy 2015;40:2997-3000.
- [18] Mohammedi L, Daoudi B, Boukraa A. Ab-initio structural and electronic properties of intermetallic compound TiFeH<sub>2</sub>. Computational Condensed Matter 2015;2:11-15.
- [19] Shang CX, Bououdina M, Song Y, Guo ZX. Mechanical alloying and electronic simulations of (MgH<sub>2</sub> + M) systems (M = Al, Ti, Fe, Ni, Cu and Nb) for hydrogen storage. Int J Hydrogen Energy 2004;29:7380.
- [19] Nakamura H, Nguyen-Manh D, Pettifor G. Electronic structure and energetics of LaNi<sub>5</sub>, a-La<sub>2</sub>Ni<sub>10</sub>H and b-La<sub>2</sub>Ni<sub>10</sub>H<sub>14</sub>. J Alloys Compd 1998;281:8191.
- [20] Gunnarsson O, Johansson P. The spin-density-functional formalism for quantum mechanical calculations: test on diatomic molecules with an efficient numerical method. Int J Quantum Chem 1976;10:307.
- [21] Abbas MA, Grant DM, Brunelli M, Hansen TC, Walker GS. Reducing the dehydrogenation temperature of lithium hydride through alloying with germanium. Phys Chem Chem Phys 2013;15:1213912146.

## الملخص:

باستعمال طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا للكمون الكامل FP-LAPW وتقريب نظرية الكثافة التابعية DFT قمنا بدراسة تأثير الإستبدال الذري لليثيوم بالبوتاسيوم في بلورة LiH\_225 من أجل تحسين حركية الهيدروجين. النتائج أظهرت حركية للهيدروجين في Li<sub>3</sub>KH<sub>4</sub> أسرع وأسهل من تلك في Li<sub>4</sub>H<sub>4</sub>. الإستبدال الذري أظهر كذلك رابطة تساهمية قوية بين البوتاسيوم والهيدروجين مما نتج عنه إنقاص في تأثير الروابط الأيونية بين ذرات الليثيوم وذرات الهيدروجين. بنية عصابة الطاقة بينت أن كل مناهيدريد Li<sub>4</sub>H<sub>4</sub> و الهيدريد Li<sub>3</sub>KH<sub>4</sub> لهما طابع عازلين.

**الكلمات المفتاحية:** الهيدريد LiH\_225، الإستبدال الذري، FP-LAPW، DFT، طاقة التشكل، تخزين الهيدروجين.

## Résumé :

En utilisant la méthode des ondes planes linearisées et augmentées du potentiel complet FP - LAPW et l'approximation de la théorie fonctionnelle de la densité DFT, on a étudié l'effet de la substitution atomique du lithium par du potassium dans le cristal LiH\_225 afin d'améliorer la mobilité de l'hydrogène. Les résultats montrent que la cinétique de l'hydrogène dans Li<sub>3</sub>KH<sub>4</sub> est plus rapide et plus facile que celle dans Li<sub>4</sub>H<sub>4</sub>. La substitution atomique a également montré une forte liaison covalente entre le potassium et l'hydrogène, ce qui a entraîné une diminution de l'effet des liaisons ioniques entre les atomes de lithium et d'hydrogène. La structure de la bande d'énergie a montré que chacun de l'hydruire Li<sub>4</sub>H<sub>4</sub> et de l'hydruire Li<sub>3</sub>KH<sub>4</sub> possède un caractère isolant.

**Mots clés:** hydruire de LiH\_225 ; Substitution atomique; FP-LAPW; DFT; Energie de formation ; Stockage de l'hydrogène.

## Abstract:

Using the full potential linearized augmented plane wave method FP-LAPW and the approximation of density functional theory DFT, we investigated the effect of atomic substitution of lithium by potassium in LiH\_225 crystal in order to improve hydrogen mobility. The results show that hydrogen kinetics in Li<sub>3</sub>KH<sub>4</sub> is faster and easier than that in Li<sub>4</sub>H<sub>4</sub>. Atomic substitution also showed a strong covalent bond between potassium and hydrogen, which resulted in a decrease in the effect of ionic bonds between lithium and hydrogen atoms. The structure of the energy band showed that each of the hydruire Li<sub>4</sub>H<sub>4</sub> and the hydruire Li<sub>3</sub>KH<sub>4</sub> have insulating character.

**Keywords:** LiH\_225 Hydruire; Atomic substitution; FP-LAPW; DFT, Formation energy; Hydrogen storage.