

جامعة قاصدي مرباح ورقلة
كلية الرياضيات وعلوم المادة
قسم: الفيزياء



ميدان: علوم المادة
تخصص فيزياء المواد
مذكرة ماستر أكاديمي
من إعداد الطالبة: زعيعط مسعودة
بعنوان

دراسة الخصائص المرنة للمركب هيدريد الليثيوم LiH

نوقشت علنا يوم الأربعاء 28/05/2015 أمام اللجنة:

رئيسا	أ. التعليم العالي بجامعة قاصدي مرباح ورقلة	بوكرام عمر
ممتحنا	أ. مساعد أ بجامعة قاصدي مرباح ورقلة	محمدي لزهري
مشرفا	أ. محاضر أ بجامعة قاصدي مرباح ورقلة	داودي باحمد

تَشْكُر

الحمد لله قبل كل شيء وعلى توفيقه

لنا لإنجاز هذا البحث المتواضع

ثم الشكر للأساتذة الكرام :

المشرف :داودي باحمد

وكل من بوكراع عمر , محمدي لزهر على

وقوفهم معنا إلى غاية إتمام هذا البحث

إهداء

أهدي هذا العمل لوالدي الغالي وأمي الحبيبة

لكل إخوتي وأخواتي

إلى كل زملاء الدراسة الجامعية

إلى كل رفيات دربي في الإقامة الجامعية حساني محمد إبراهيم

إلى كل أساتذة قسم الفيزياء وبالأخص بلعكروم كريمة, عياط زهيه, عبدوس فتيحة

قائمة الموضوعات

1 المدخل
2 الفصل الأول: عموميات الليثيوم وتخزين الهيدروجين
3 1 - I مقدمة
3 2 - I الليثيوم:
3 1 - 2 - I تعريف
3 2 - 2 - I اكتشافه:
4 3 - 2 - I تواجده:
4 4 - 2 - I نظائره:
5 5 - 2 - I الخواص الفيزيائية
5 أهم الخصائص الكيميائية
6 6 - 1 - I أهم التفاعلات
6 7 - 1 - I استخداماته
7 2 - I الهيدروجين
7 1 - 2 - I تعريف
7 3 - 2 - I الخواص الكيميائية للهيدروجين:
8 2 - 2 - I الخواص الفيزيائية للهيدروجين
8 4 - 2 - I استخداماته
9 5 - 2 - I تقنيات تخزين الهيدروجين
9 1 - 5 - 2 - I تخزين الهيدروجين في المواد الصلبة
9 1- الإمتزاز
9 2- الامتصاص
9 3- الهديدات

104-هدريدات المعادن
105- خصائص هديدات المعادن
11 الفصل الثاني:نظرية الكثافة التابعية وشفرة WIEN2k
11 II - 1مقدمة
11 II - 2معادلة شرودنجر للبلورة
13 II - 3تقريب بورن_أبون هيمر
13 II - 4تقريب هرتزي_فوك
14 II - 5نظرية الكثافة التابعية
15 II - I - 5 - 1نظرية هوهان بورغ وكوهين
15 II - 6معادلة كوهن-شوم
16 II - 6 - 2طاقة التبادل و الارتباط
17 II - 6 - 3تقريب الكثافة الكلية
17 II - 6 - 4تقريب التدرج المعم
18 II - 7حل معادلة كوهن شوم
22 II - 7 - 1طريقة الامواج المستوية المتزايدة
23 II - 7 - 2طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل
23 II - 8برنامج WIEN2k
23 II - 8 - 1مميزات برنامج WIEN2k
23 II - 8 - 2برامج WIEN2k
24 الفصل الثالث:طريقة الحساب ومناقشة النتائج
24 III - 1 شرح أهم خطوات الحساب
24 III - 1 - 1 إنشاء ملف الحساب
24 III - 1 - 2 تهيئة الحساب
26 III - 1 - 3تهيئة الطاقة
29 III - 1 - 4 تهيئة حساب حجم الخلية

30DOS طريقة حساب كثافة الحالة	III - 1 - 4
32Bond Structure حساب عصابات الطاقة	III - 1 - 5
32تفسير النتائج	III - 2
32الخصائص البنيوية	III - 2 - 1
32Bonde Structure حساب عصابات الطاقة	III - 2 - 2
33مستوى فرمي	III - 2 - 3
35(Densité de états) DOS كثافة الاحتمالات	III - 2 - 4
36الخصائص المرنة	II - 2 - 5

قائمة الأشكال

- 17..... الشكل (1.II) يوضح الحلقة التكرارية للحساب.....
- 18..... الشكل (2.II) كمون كرة (M.T).....
- 21..... الشكل (1-III) نافذة w2web.....
- 21..... الشكل (2-III) نافذة إنشاء ملف البنية.....
- 22..... الشكل (3-III) لاختيار Structure Gen.....
- 22..... الشكل (4-III) نافذة إدخال البيانات لملف البنية.....
- 23..... الشكل (5-III) بنية LiH.....
- 24..... الشكل (6-III) نافذة تهيئة الحساب initialize calculation.....
- 25..... الشكل (7-III) حلقة SCF.....
- 25..... الشكل (8-III) نافذة optimize.....
- 26..... الشكل (9-III) منحنى الطاقة بدلالة الحجم.....
- 27..... الشكل (10-III) منحنى الطاقة بدلالة الحجم بالقيم الجديدة.....
- 28..... الشكل (11.III) قائمة الخصائص الإلكترونية.....
- 28..... الشكل (12.III) نافذة DOS.....
- 29..... الشكل (13.III) نافذة إدخال المجال واختيار الحالة.....
- 29..... الشكل (14.III) نافذة Bond Structure.....
- 30..... الشكل (15.III) نافذة حساب الكثافة الإلكترونية.....
- 32..... الشكل (16.III) رسم بياني للعصابات الطاقة لLiH.....
- 32..... الشكل (17.III) مخطط الكثافة الكلية لLiH.....
- 33..... الشكل (18.III) مخطط مقارنة بين الكثافة الكلية (LiH ;Li ;H).....

قائمة الموضوعات

الشكل (19.III) مخطط مقارنة كثافة الحالة الجزئية للمدار 2S و الكثافة الكلية لليثيوم 34

الشكل (20.III) مخطط مقارنة كثافة الحالة الجزئية للمدار 1S و الكثافة الكلية للهيدروجين 34

(21.III) مخطط الكثافة الإلكترونية 35

قائمة الجداول

الجدول.....الصفحة

جدول (1-I) تصنيف الخواص الفيزيائية لليثيوم.....4

جدول (2-I) يبين الخصائص الفيزيائية للهيدروجين.....7

جدول (1-III) يبين أهم المعطيات لإنشاء ملف البنية (case. Struct).....23

جدول (2-III) قيم E_{tot} و $RMT_{min} * K_{max}$26

جدول (3-III) قيم E_{tot} و k27

مدخلی

مدخل

لا يوجد تعريف بسيط للمعدن إلا أنه أي عنصر يحتوي على الخصائص المعدنية يمكن تصنيفه كمعدن وتشتمل هذه الخصائص على (اللمعان، التوصيل الحراري والكهربائي، سهولة التشكيل في درجة حرارة عادية) و التغير في هذه الخصائص يؤدي إلى تغير الاستخدامات ونظرا لأهمية المعادن في الصناعة و التكنولوجيا، خاصة بعد اكتشاف الطاقة الهيدروجينية، ونظرا لكون الهيدروجين أخف العناصر وله وزن جزيئي صغير جدا فإن تسريه من الخزانات و الأنابيب أمر سهل، و للاستفادة منه كوقود لنقل أو لتوليد الطاقة من الضروري إيجاد طرق فعالة وقليلة التكلفة لتخزينه مع سهولة النقل من مكان الإنتاج إلى مكان الاستعمال، وجد أن تخزين الهيدروجين في الحالة الغازية أو السائلة يتطلب خزانات ضخمة ذلك لأن كثافته الحجمية صغيرة جدا (0.09 كغ/م^3)، مثلا لتسيير سيارة كهربائية هيدروجينية مسافة 400 كم يجب توفير 4 كغ من الهيدروجين أي ما يعادل 45000 لتر وهذا الحجم يعادل خزان مكعب طول حرفه 3.5 متر، لذلك تسعى البحوث العلمية وراء اكتشاف طرق جديدة لتخزين الهيدروجين من بينها التخزين في المركبات الصلبة عن طريق الربط الكيميائي أو الفيزيائي بتقنية الإمتزاز و الامتصاص وتعتبر هذه الطريقة إلى حد الآن الطريقة الأمثل على أن يوجد مركب خفيف الوزن ويحوي على الأقل 6% من وزنه هيدروجين، و أهم هذه المركبات هي هيدرات المعادن، لذلك فإن لدراسة خصائصها أهمية كبيرة أيضا، لمعرفة الاستخدام الصحيح لها وتجري الأبحاث الحالية على إيجاد معدن يمكنه تخزين الهيدروجين بنسبة 6% على الأقل من وزنه ويحرره بطريقة عكوسة، و باعتبار الليثيوم أخف العناصر الفلزية أستخدم لتخزين الهيدروجين بشكل هيدرات متنوعة مثل هيدريد الليثيوم وهو الذي تمت دراسته في هذا البحث.

اهتم ميكانيك الكم بدراسة خصائص بعض المواد باستخدام معادلة شرودنجر وحلها لعدد محدد من الذرات و الجزيئات، أما في الأنظمة المعقدة تستخدم العديد من التقريبات للحصول على معلومات جد دقيقة و من بينها نظرية الكثافة التابعية - Density Functional Theory (DFT) والتي تعمل تحت برنامج المحاكاة WIEN2k الهدف منها هو إيجاد الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للأنظمة من خلال معرفة البنية الإلكترونية.

في الفصل الأول قمنا بسرد لمحة عامة عن فلز الليثيوم وغاز الهيدروجين تطرقنا فيها إلى (اكتشاف، تواجد، نظائر، الخصائص الفيزيائية أهم التفاعلات والاستخدامات بنسبة لليثيوم) و(الخصائص الفيزيائية والكيميائية وتقنيات التخزين الإمتزاز والامتصاص بنسبة للهيدروجين) كما تطرقنا أيضا إلى هيدرات المعادن وأهم خصائصها .

الفصل الثاني يتضمن نظرية الكثافة التابعة وأهم قريباتها (معادلة شرودنجر, تقريب هرتري فوك, تقريب بورن-ابن هيمر, نظرية هوهان بورغ وكوهين, معادلة كوهن شوم, تقريب الكثافة الكلية - *L'approximation de la densité local* (LDA) و تقريب التدرج المعمم - *L'approximation du gradient généralisé* (GGA) طاقة التبادل و الارتباط, حلول معادلة كوهن شوم), ولوحة عامة عن برنامج WIEN2k .

الفصل الثالث خصص هذا الفصل لشرح طريقة الحساب ومناقشة النتائج المتحصل عليها, حيث شرحنا بتفصيل طريقة الحساب والنتائج المتحصل عليها بنسبة للبنية, و الخصائص الإلكترونية كما ذكرنا طريقة الحساب النظرية للخصائص المرونية .

الفصل الأول:

عموميات حول الليثيوم

وتخزين الهيدروجين

عموميات حول الليثيوم وتخزين الهيدروجين

I – 1 مقدمة: الهيدروجين أخف العناصر الكيميائية و أكثرها تواجدا في الطبيعة ,يتواجد في شكل غاز لا لون ل

ولا رائحة له خصائص كيميائية وفيزيائية تحوله بأن يكون الوقود الشامل .

فتفاعله مع الأكسجين يحرر كمية من الحرارة تقدر بـ283 كيلوجول لكل مول جزئي من الهيدروجين [3], كما أن احتراقه نقي يحرر بخار الماء ودرجة حرارة لهبه 2318 كلفن, ولكون جزيئته صغيرة جدا يمتاز بقدرة عالية على النفاذ من خلال الأغشية و المواد ذات المسام, وهذا يعيق عملية تخزينه ونقله لاستخدامه كوقود, كما أن له كثافة حجمية صغيرة جدا تحتم استعمال خزانات كبيرة الحجم, ولهذا تجري الأبحاث على إيجاد طريقة عملية لتخزينه في المركبات الصلبة في شكل هيدريدات المعادن, وباعتبار معدن الليثيوم أخف العناصر المعدنية يمكن اعتماده كأساس لتخزين الهيدروجين , سنتناول في هذا الفصل عنصر الليثيوم وأهم خصائصه و تخزين الهيدروجين في المركبات الصلبة .

I – 2 الليثيوم:

I – 2 – 1 تعريف: الليثيوم (Lithium) هو عنصر كيميائي معدني يرمز له بالأحرف Li وعدده الذري 3 ، وفي

الجدول الدوري ، يقع الليثيوم في المجموعة الأولى مع المعادن القلوية . والليثيوم النقي هو معدن لين ، لونه ابيض لامع ، وهو اخف العناصر الصلبة وكثافته هي نصف كثافة الماء تقريبا . وكغيره من المعادن القلوية ، يتفاعل الليثيوم بسهولة مع الماء، ولا يوجد في الطبيعة بشكل حر بسبب نشاطه التفاعلي ، ولكنه اقل نشاطا من عنصر الصوديوم الشبيه به. عند تعريض الليثيوم مباشرة إلى لهب يعطي لونا أحمر مائل لزرقة قوية، ولكن عند الاحتراق يصبح لون اللهب ابيض ، و لليثيوم إلكترون واحد نشط في التفاعلات [12] .

I – 2 – 2 اكتشافه: اكتشف الليثيوم على يد العالم يوهان أرفو يدوسون في عام 1817 أثناء تحليله للمركب

$LiAlSi_4O_{10}$ المستخرج من صخور وجدت قرب ستوكهولم في السويد، وفي عام 1818 لاحظ كريستيان كملين أن أملاح الليثيوم تعطي وهجاً أحمر عند تعرضها للهب المباشر، ولكن كلا العالمين فشل في الحصول على الليثيوم بشكل نقي. لم يتم فصل العنصر بشكل نقي حتى قام براندي والسير همفري ديفي بفصل العنصر عن طريق التحليل الكهربائي لأكسيد الليثيوم، أما الإنتاج التجاري لليثيوم فتم في 1923 على يد شركة التعدين الألمانية Metallgesellschaft GA عن طريق التحليل الكهربائي

عموميات حول الليثيوم وتخزين الهيدروجين

لمحلول كالوريد الليثيوم وكالوريد البوتاسيوم, وأطلق عليه اسم الليثيوم لأنه اكتشف في الصخور (اليونانية ليثيوس وتعني الحجر أو الصخر) على عكس الفلزات القلوية الأخرى التي اكتشفت في الأنسجة النباتية [12].

I - 2 - 3 تواجده: الليثيوم متوفر في الطبيعة، ولكنه غير موجود بشكل حر ، فبسبب نشاطه التفاعلي العالي يوجد دائما متحدا مع عنصر أو أكثر في مركبات كيميائية. ويشكل الليثيوم نسبة ضئيلة في الكثير من الصخور البركانية ، كما يوجد في المياه ذات تركيزات الأملاح العالية. و منذ نهاية الحرب العالمية الثانية، ازداد إنتاج الليثيوم بشكل كبير ، ويتم فصله عن العناصر الأخرى في الصخور البركانية كما يستخرج من مياه الينابيع المعدنية . وتعتبر أملاح ليبيدوليت Lépidolite ، سبودومين spodumène، بيتاليت petalite و أمبليجونيت amblygonite أهم الأملاح والمعادن الحاوية للليثيوم .

I - 2 - 4 نظائره: يوجد للليثيوم نظيرين مستقرين هما Li-6 و Li-7 ويشكل الأخير نسبة 92.5% من مجموع الليثيوم الموجود في الطبيعة ، وهناك ستة نظائر مشعة لليثيوم ، أكثرها استقرارا النظير Li-8 بعمر نصف مقداره 838 ميلي ثانية ، يليه النظير Li-9 بعمر نصف مقداره 178.3 ميلي ثانية ، أما البقية فعمر النصف لها اقل من 8.5 ميلي ثانية أو غير معروف. ووجد العلماء أن نواة نظير الليثيوم Li-6 يمكن أن تتحطم بسهولة بالنيوترونات وذلك يعود إلى أن نواة الليثيوم تمتص النيوترون وتصبح غير مستقرة وتتفكك إلى نواة الهليوم الخامل ، والى ذرة الهيدروجين الثقيل (التريتيوم النادر) و تتراوح الكتل الذرية لليثيوم بين 4.027 وحده كتلة ذرية للنظير Li-4 حتى 11.0438 وحده كتلة ذرية للنظير Li-11

عموميات حول الليثيوم وتخزين الهيدروجين

I - 2 - 5 الخواص الفيزيائية:

جدول (I-1) تصنيف الخواص الفيزيائية للليثيوم [13]

الخاصية	القيمة
العدد الذري	3
الكتلة الذرية	$6.941 \text{ g. mol}^{-1}$
الكهروسالبية	1.0
الكتلة الحجمية	$0.53 \text{ g. cm}^{-3} \text{ à } 20\text{C}^0$
درجة الانصهار	180.5C^0
درجة الغليان	1342C^0
نصف القطر الذري	0.145 nm
نصف القطر الأيوني	0.06 nm
التوزيع الإلكتروني	$1\text{s}^2 2\text{s}^1$
طاقة التأين الأولى	$520,1 \text{ kJ. mol}^{-1}$

I - 2 - 6 أهم الخصائص الكيميائية:

كبقية الفلزات القلوية فإن الليثيوم لديه إلكترون تكافؤ وحيد، والذي يمكن بسهولة التخلي عنه والتحول إلى كاتيون [10] لذلك فإن الليثيوم نشيط كيميائياً مقارنةً مع باقي العناصر الكيميائية، رغم أنه أقلّ الفلزات القلوية من حيث النشاط الكيميائي، بسبب قرب الإلكترون التكافؤي لليثيوم من النواة، إذ أنه كلما كبر قطر الذرة كلما سهل التخلي عن الإلكترون التكافؤي في المدار الأخير [10]، يتفاعل الشكل الفلزي النقي منه مع الماء بشكل ناشر للحرارة، بحيث يتحرر غاز الهيدروجين ويتشكل هيدروكسيد الليثيوم في المحلول، إن لليثيوم خاصية تميزه عن باقي الفلزات القلوية وهي تفاعله مع النيتروجين الجزئي ليشكل نتريد الليثيوم،

عموميات حول الليثيوم وتخزين الهيدروجين

وذلك حتى في درجة حرارة الغرفة [10]. تعود هذه الخاصية إلى ارتفاع كثافة الشحنة لأيونات Li^+ ، وبالتالي نتيجة طاقة الشبكة البلورية العالية لنتريد الليثيوم، بذلك يعدّ الليثيوم الفلزّ الوحيد الذي يتفاعل مع النيتروجين في الشروط العادية [11]. لمنع تفاعل الليثيوم مع الوسط المحيط الرطب ينبغي حفظه بطبقة من الهيدروكربونات مثل الفازلين، في حين أنّ باقي الفلزّات القلوية تحفظ في الكيروسين وفي زيت البرافين، وذلك لانخفاض كثافة الليثيوم وصعوبة غمره في السوائل الهيدروكربونية. يشتعل الليثيوم النقي ويحترق عند تعرضه لأكسجين الهواء وعند التماس مع الماء أو الرطوبة، يتفاعل فلز الليثيوم مع غاز الهيدروجين عند درجات حرارة مرتفعة ليشكّل هيدريد الليثيوم [12].

I - 1 - 6 أهم التفاعلات: للليثيوم مساهمة في العديد من التفاعلات سواء عضوية أو غير عضوية، فهو يتفاعل مع الأكسجين لتشكيل أكسيد أولي أو فوق أكسيد الليثيوم، المعدن الوحيد الذي يتفاعل مع الآزوت في درجة حرارة الغرفة ويتشكل نتريد الليثيوم أسود اللون ويعتبر تفاعله مع الماء خطير للغاية، يتفاعل كما مباشرة مع الكربون ويتشكل كربيد الليثيوم، يتفاعل بسهولة مع الهيدروجين في درجة حرارة تقارب $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (F^{0930}) ويتشكل هيدريد الليثيوم ويستفاد من هذا التفاعل في تخزين الهيدروجين بشروط أقل تكلفة، كما يتفاعل أيضا مع الهالوجينات [12] ...

I - 1 - 7 استخداماته: بسبب السعة الحرارية العالية لليثيوم (الأعلى بين المواد الصلبة) فالليثيوم يستخدم في تطبيقات النقل الحراري، كما انه يستخدم في الأقطاب السالبة للبطاريات بسبب جهده الكهروكيميائي العالي، ومن استخداماته الأخرى: [13]

- أملاح الليثيوم و كربونات الليثيوم (Li_2CO_3)، وغيرها من الأملاح تستخدم كموازن للمزاج وعلاج بعض الأمراض العصبية و النفسية، كما أن له تأثير مضاد للاكتئاب.

- كلوريد الليثيوم وبروميد الليثيوم، مركبان ماصان للماء، ويستخدمان كمواد محافظة على الجفاف وماصة لرطوبة الهواء.

- يستخدم الليثيوم في صناعة زجاج وحرف عالي المقاومة للحرارة والأحماض، كما إن فلوريد الليثيوم يتمتع بشفافية عالية تسمح بصنع مرآصد ضوئية شديدة الشفافية من بلوراته الأحادية.

- يستخدم الليثيوم في البطاريات، فاحتياطي بطاريات الليثيوم تزيد من 6 إلى 7 مرات عن نظيراتها من الزنك، كما أنّها تحتمل درجات حرارة عالية، فهي لا تتفرد حتى لو ارتفعت درجة الحرارة إلى 40 مئوية أو انخفضت إلى 20 مئوية.

عموميات حول الليثيوم وتخزين الهيدروجين

- للنظير Li-6 قدرة عالية نسبياً على التقاط النيوترونات البطيئة ، الأمر الذي جعله يستخدم كمنظم للتفاعلات النووية وفي الحواجز الواقية من الإشعاع.

- يدخل الليثيوم مع بعض المركبات العضوية في تركيب مواد التشحيم للآليات التي تعمل في درجات حرارة شديدة الانخفاض.
- نظراً لتفاعله السهل مع الهيدروجين وخفة وزنه يستخدم لتخزين الهيدروجين حيث أن الكيلوجرام الواحد من هيدريد الليثيوم يحتوى على 2800 لير من الهيدروجين. كما يتميز بسرعة تفككه لتحرير الهيدروجين بمجرد تلامسه مع الماء.

I - 2 الهيدروجين:

I - 2 - 1 تعريف: الهيدروجين hydrogen غاز لا لون له ولا طعم ولا رائحة، رمزه الكيماوي H وهو أبسط عنصر معروف؛ إذ تتألف نواة ذرته من بروتون وحيد، وبنيته الإلكترونية $1S^1$ ولا يضم الهيدروجين إلكترونات أخرى إلى مداره مكوناً مركباً شاردياً إلا في حالة واحدة فقط، وذلك عندما يتحد مع معدن قلوي أو قلوي ترابي، لتكوين هيدريدات مثل LiH, NaH و CaH_2 ؛ إذ تغلب على هذه المركبات الصفة الأيونية الشاردية [13].

I - 2 - 3 الخواص الكيميائية للهيدروجين:

كهروسالبية الهيدروجين 2.1، فهو وسط بين العناصر الكهروسالبية التي تميل إلى ضم إلكترونات إضافية وبين العناصر الكهروثيحية التي تميل إلى التخلي عن بعض إلكتروناتها. و لهذا السبب فإن الهيدروجين يرتبط في معظم مركباته برابطة مشتركة مع العناصر الأخرى [13].

فيتحد الهيدروجين مع معادن الفصيلة الأولى ومعادن الفصيلة الثانية كما يتحد مع المغنيزيوم والبريليوم مكوناً مركبات بلورية ذات بنية أيونية يوجد فيها الهيدروجين على شكل أيون سالب وتسمى هيدريدات المعادن.

عموميات حول الليثيوم وتخزين الهيدروجين

I - 2 - 2 الخواص الفيزيائية للهيدروجين:

جدول (I-2) يبين الخصائص الفيزيائية للهيدروجين [13]

الخاصية	القيمة
الكتلة الذرية	1.008
طاقة التأين	13.6 eV
الألفة الإلكترونية	72 kJ/mol
الصيغة الجزيئية	H_2
نقطة الانصهار	$259C^0$
الكتلة الحجمية في الشروط النظامية	0.09 kg/m^3
طاقة الرابطة H-H	436kJ
طول الرابطة H-H	74 Pm

استخداماته: يستخدم الهيدروجين بشكل كبير في الصناعة كما يستخدم في:

وقود الصواريخ, , و وسائل النقل (سيارات الكهربائية, طائرات) العاملة على تقنية خلايا الوقود [1]

تصنيع حمض الهيدروجين

يستخدم في بطريات ساعات متدرجة

يستخدم نظير الديتريوم في تطبيقات الانشطار والإدماج النووي

يساعد على أبحاث درجات الحرارة المنخفضة منطقة دراسة الموصلات الفائقة....

عموميات حول الليثيوم وتخزين الهيدروجين

I - 2 - 5 تقنيات تخزين الهيدروجين: يعد تخزين الهيدروجين على شكل مادة حاملة للطاقة خفيفة الوزن من أجل التطبيقات المختلفة مثل السيارات الهيدروجينية الهدف الرئيسي للاقتصاد الهيدروجيني، فيتم حفظه بعدة طرق منها طريقة الضغط المرتفع، التبريد الشديد أو بواسطة المركبات الكيميائية التي لها القدرة على تحرير الهيدروجين بتوفر عوامل محددة مثل هيدريد الليثيوم يطلق غاز الهيدروجين عند تلامسه مع الماء أو بفعل الحرارة.

I - 2 - 5 - 1 تخزين الهيدروجين في المواد الصلبة: لأن تخزين الهيدروجين في الحالة الغازية و الحالة السائلة يتم في خزانات كبيرة الحجم وتخزن كمية قليلة وتطرح مشكل الخطر، و منة التحا العلماء لابتكار طريقة جديدة لتخزينه في المواد الصلبة ويتم ذلك بطرق مختلفة منها الإمتزاز و الامتصاص.

1- الإمتزاز: الإمتزاز هو تراكم ذرات أو جزيئات الممتص على سطح المادة الماصة وينتج عنها طبقة من جزيئات الممتص على سطح المادة الماصة (احتجاز مادة على سطح مادة ممتزة)، فيتم فيها الربط على السطح بسبب تجاذب كيميائي أو فيزيائي لسطح الذي تكون ذراته في حالة عدم استقرار (توتر السطح) لعدم ارتباطها كلياً ولتشبيح الروابط تجذب المواد الممتزة بسبب قوى فان در فالس أو بتشكيل روابط تساهمية. ويوجد في عدت نظم فيزيائية، بيولوجية وكيميائية ويستخدم استخداماً واسعاً في التطبيقات الصناعية [1].

2- الامتصاص: تنتشر المادة الممتصة في المادة الماصة حيث تشغل ذرات الممتص المواقع البينية الرباعية أو الثمانية في بنية الماص، وتسمى المركبات الناتجة بالهيدريدات.

3- الهيدريدات: هي المركبات الكيميائية التي تحتوي على الهيدروجين، وتصنف الهيدريدات تبعاً لطبيعة الارتباط الرئيسي بين الهيدروجين والعنصر الآخر ومنها الهيدريدات التساهمية وهي الأكثر شيوعاً و الهيدريدات المعدنية التي يتم الارتباط فيها مع معدن ومن المحتمل أن تحل هيدريدات المعادن مركز الصدارة بين تقنيات تخزين الهيدروجين حيث يوجد معادن يمكنها حملها على سطوحها وينطلق بفعل الحرارة، أو بتقنية إسفنجة الهيدروجين [2]

4- هيدريدات المعادن: وتشكل بفعل المعادن النقية أو السبائك القادرة على امتصاص الهيدروجين داخلها حيث يتصرف المعدن مثل إسفنجة ويمتص ذرات الهيدروجين بدلا من جزيئاته في درجة حرارة وضغط معينين، ويتم ذلك من خلال تعبئة غاز

عموميات حول الليثيوم وتخزين الهيدروجين

الهيدروجين في خزانات تحت الضغط مع المعدن فيرتبط بالشبكة البلورية محتلا المواقع الرباعية أو الثمانية لهذا الأخير بحدوث تفاعل ماص للحرارة، ويطلقه بالتفاعل العكوس بامتصاص الحرارة و المادة الماصة الفعالة هي التي يمكنها امتصاص الهيدروجين في درجة حرارة وضغط الغرفة، وتحريره بشروط سهلة التوفير [15].

5- خصائص هيدرات المعادن : تمتلك العديد من الخصائص التي تمكنها من تلبية متطلبات الاستخدام :

- كثافة هيدروجينية عالية فهيدريد الليثيوم يخزن في الكيلوجرام الواحد منه 2800 لير من الهيدروجين في الحالة الغازية. كما يتميز بسرعة تفككه لتحرير الهيدروجين بمجرد تلامسه مع الماء.

- مركبات ثابتة حفظها وتخزينها لا يتطلب طاقة إضافية وتطلق الهيدروجين بفعل الحرارة [2]

يجري البحث على إيجاد هيدرات يمكنها تخزين وإطلاق الهيدروجين في درجة حرارة الغرفة، مع العلم أن نقطة ضعفها تكمن في كبر حجمها فيعد وزنها عائقا أمام تخزينها في السيارات ففي الوقت الحالي توصل الباحثون ألى تحقيق سعة هيدروجينية فيها حد أقصى 2% من وزنها الكلي [15].

الفصل الثاني:

نظرية الكثافة التابعية

WIEN2k وشفرة

نظرية الكثافة التابعية وشفرة WIEN2k

II – 1 مقدمة: نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT) هي أحد أهم الطرق المستعملة في الفيزياء و الكيمياء النظريين و بواسطتها نستطيع أن نحدد خصائص نظام متعدد الجسيمات, الطاقة الكلية للنظام, الكثافة الإلكترونية للمدارات, المعاملات الفيزيائية والضوئية للمادة....), وهي واحدة من أكثر الطرق استخداما في العمليات الحاسوبية الكمومية لحل معادلة شرودنجر بسبب إمكانية تطبيقها على أنظمة متنوعة و سرعة الحساب العالية, تستخدم ضمن برنامج WIEN2k .

II – 2 معادلة شرودنجر للبلورة: تعتبر معادلة شرودنجر هي منطلق كل الدراسات الكمية للنظام الكوانتي

للبلورات [3], حيث يوصف نظام الجسيمات المتفاعلة من أيونات وإلكترونات بالمعادلة التالية:

$$H\psi = E\psi \quad (1. II)$$

حيث: H يمثل الهاملتونيان, E طاقة النظام, ψ دالة الموجة

الهاملتونيان الكلي للحملة يكون مؤلف من الطاقة الحركية لكل الجسيمات وطاقة التفاعل فيما بينها وفي بعض الحالات طاقة التفاعل مع الوسط الخارجي في غياب الحقل الخارجي يكتب الهاملتون بالشكل التالي

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{e-N} + V_{N-N} \quad (2- II)$$

مع:

$$T_e = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m_i} (\nabla_i^2) \quad (3. II)$$

$$T_N = \sum_i \frac{P_\alpha^2}{2M_\alpha} = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2M_\alpha} (\nabla_\alpha^2) \quad (4. II)$$

$$V_{ee} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j \neq i} \frac{1}{2} \frac{e^2}{(|\vec{r}_i - \vec{r}_j|)} \quad (5. II)$$

$$V_{eN} = \frac{-1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i;\alpha} \frac{e^2 z_\alpha e}{(|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|)} \quad (6. II)$$

نظرية الكثافة التابعية وشفرة WIEN2k

$$V_{NN} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{\alpha;\beta} \frac{e^2 Z_\alpha Z_\beta}{(\bar{R}_\alpha - \bar{R}_\beta)} \quad (7. II)$$

حيث المعاملات:

أو زخاصة بالإلكترونات، α و β خاصة بالأنوية، M و m كتلة الأنوية والإلكترونات على الترتيب

$Z_\alpha e$ شحنة الأنوية، $(\bar{R}_\alpha - \bar{R}_\beta)$ المسافة بين نواتين α و β ، $(\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha)$ المسافة بين الإلكترون والنواة α و

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

في حالة السكون معادلة شرودنجر تكون مستقلة عن الزمن

$$H\psi(r; R) = E\psi(r; R) \quad (8. II)$$

بـ ψ تمثل دالة الموجة وتتعلق بكل إحداثيات الجسيمات سواء إلكترونات أو أنوية، E القيم الذاتية الموافقة

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

تبسيطها وتسهيل حلها وضعت عدة تقريبات نذكر منها:

II - 3 تقريب بورن_أبون هيمر: نظرا لحركة الإلكترونات السريعة جدا بنسبة لحركة الأنوية يفترض هذا التقريب أن

النواة ساكنة بنسبة للإلكترونات أي الطاقة الحركية لها معدومة $T_N = 0$ ، وأن طاقة التفاعل بين الأنوية ثابتة $V_{NN} = cte$

[5] ومنه يصبح الهاملتون H بالصيغة التالية :

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{eN} \quad (9. II)$$

وتصبح معادلة شرودنجر بالشكل التالي:

$$\left[\frac{-\hbar^2}{2m_i} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{e^2}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,\alpha} \frac{e^2 z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} \right] \psi_e = E_e \psi_e \quad (10. II)$$

حل معادلة شرودنجر نستعين بمجموعة من الطرق لهرتري فوق الأساس فيها أن يكون الإلكترون حر وتستخدم هذه الطريقة بكثرة في الكيمياء الكمية لدراسة الجزيئات و الذرات, بينما في الجسم الصلب فتستخدم عدة طرق حديثة وأكثر دقة وفعالية مثل نظرية الكثافة التابعية DFT. [14]

II - 4 تقريب هرتري_فوك: افترض أن كل إلكترون يتحرك بشكل مستقل في حقل ناشئ من الأنوية والإلكترونات

الأخرى وتم بذلك صياغة الدالة الموجة كنتيجة لجدا دوال تعبر عن حالة إلكترون وحيد مستقل هذا التقريب ساهمة في تحويل مشكلة دراسة N جسيم إلى دراسة إلكترون مستقل حيث تم صياغة المهملتون كمجموع لهملتونيات جزئية يصف كل منها حالة إلكترون مستقل على النحو التالي :

$$H = \sum_i H_i \quad (11. II)$$

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + u_i(r_i) + v_i(r_i) \quad (12. II) \quad \text{حيث:}$$

الطاقة الكامنة للإلكترونات داخل حقل الأنوية :

$$u_i(r_i) = - \sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0(r_i - R_k)} \quad (13. II)$$

مع Z_k موضع النواة k

$$v_i(r_i) = \frac{1}{2} \sum_j \frac{e}{4\pi\epsilon_0(r_i - r_j)} \quad (14. II) \quad \text{الكمون الفعال لهرتري}$$

$$V_{eff} = V_H(r_i) + V_{ext}(r_i) \quad (15. II) \quad \text{والكمون الفعال:}$$

وتعطى معادلة شرودنجر بشكل التالي:

نظرية الكثافة التابعية وشفرة WIEN2k

II - 5 - 1 نظرية هوهان بورغ وكوهين: نظرية الكثافة التابعية تركز على نظريتين أساسيتين لهوهانبورغ و

كوهين

النظرية الأولى: يتم فيها تعريف الطاقة الكلية E لنظام من N إلكترون المتفاعلة في الحالة الأساسية بوجود كمون خارجي

V_{ext} للأنوية, على أنها دالة وحيدة للكثافة الإلكترونية $\rho(r)$ [14] بالشكل التالي:

$$E(\rho) = F(\rho) + \int \rho(r) V_{ext}(r) dr^3 \quad (21. II)$$

حيث

$$F[(\rho)] = T[(\rho)] + V_{e-e}[\rho(r)] \quad (22. II)$$

مع: $F[(\rho)]$ دالة شاملة للكثافة الإلكترونية

T طاقة حركية, V_{e-e} طاقة التفاعل إلكترون-إلكترون

النظرية الثانية: تظهر أن الكثافة الإلكترونية للحالة الأساسية توافق أقل قيمة لطاقة, وكل الخصائص الأخرى تكون تابعة لهذه

الكثافة. $E(\rho_0) = \min E(\rho)$ مع ρ_0 هي كثافة الحالة الأساسية [14]

II - 6 معادلة كوهن-شوم - *Equation de kohn-Sham* (KS):

يتم فيها كتابة معادلة الطاقة بالشكل التالي:

$$E[\rho(r)] = T_0[\rho(\vec{r})] + E_H[\rho(\vec{r})] + E_{xc}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext} \rho(\vec{r}) d^3r \quad (23. II)$$

حيث:

$T_0[\rho(\vec{r})]$ الطاقة الحركية للغاز الإلكتروني في الحالة الأساسية (الاستقرار)

$E_H[\rho(\vec{r})]$ حد هرتري للإلكترونات هو كمون التفاعل إلكترون إلكترون بإهمال كمونات التفاعل الأخرى

$E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ طاقة التبادل والإرتباط

نظرية الكثافة التابعية وشفرة WIEN2k

V_{ext} كمون خارجي يؤثر على النظام الإلكتروني

و حل معادلة شرودنجر في حدود تقريب KS يكون بطريقة منسقة بالشكل التالي:

$$\left[\frac{-1}{2} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (24. II)$$

ويعرف:

$$V_{eff}(r) = V_H[\rho(r)] + V_{ext}[\rho(r)] + V_{xc}[\rho(r)] \quad (25. II)$$

$$V_{xc}[\rho(r)] = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)} \quad (26. II) \quad \text{كمون التبادل و الارتباط:}$$

$$V_H[\rho(r)] = \frac{1}{2} \int \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{\rho(r')}{|r-r'|} dr' \quad (27. II) \quad \text{كمون هرتري}$$

والعلاقة التي تربط بين $\rho(r)$ و $\psi_i(r)$ في حالة جزيء واحد تعطى:

$$\rho(r) = \sum_{occup} \psi_i^*(r) \psi_i(r) \quad (28. II)$$

حل المعادلة (24. II) يجب التعبير عن طاقة التبادل و الارتباط بشكل تحليلي E_{xc}

II - 6 - 2 طاقة التبادل و الارتباط - *Energie d'échange et corrélation* - والتي يعبر عنها

$$E_{xc}[\rho] = F_{HK}[\rho] - T_0[\rho] - V_H[\rho] \quad (29. II) \quad \text{بالمعادلة التالية}$$

مضبوطة و لأن حل معادلة كهون شام مرتبط بطاقة التبادل و الارتباط فتعتمد عدة تقريبات لإعطائها في شكل تحليلي و

التقريب المستعمل بكثرة في هذه الحالة:

تقريب الكثافة الكلية - *L'approximation de la densité locale (LDA)* - وتقريب التدرج المعمم

- *L'approximation du gradient généralisé (GGA)* - [14]

نظرية الكثافة التابعية وشفرة WIEN2k

II - 6 - 3 تقريب الكثافة الكلية (LDA): تجرى الدراسة على نظام متجانس أو شبه متجانس (غاز

إلكتروني منتظم حيث ρ ثابتة) طاقة التبادل والارتباط متعلقة فقط بالكثافة الإلكترونية في نقطة r بإهمال كل التأثيرات التي تجعل

النظام غير متجانس (نعتبر الكثافة ثابتة أو تتغير ببطء شديد) يعبر عن طاقة التبادل والارتباط لجزء ϵ_{xc} بالشكل:

$$E_{xc}^{LDA}[\rho] = \int \epsilon_{xc}[\rho(r)]\rho(r)d^3r \quad (29. II)$$

تقريب LDA يعتبر ϵ_{xc} طاقة كلية وهي مقسمة لجزئين بحيث:

$$\epsilon_{xc}(\rho) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho) \quad (30. II)$$

مع ϵ_c طاقة الارتباط و ϵ_x طاقة التبادل، هذا التقريب لا يستعمل إلا في حالة غاز إلكتروني منتظم و نعلم أنه في الأنظمة

الحقيقية الكثافة الإلكترونية لا تكون منتظمة محليا (في منطقة معينة) لهذا السبب يستعمل في الغالب تقريب التدرج المعمم .

II - 6 - 4 تقريب التدرج المعمم: GGA أدخل لتحسين دقة النتيجة المتحصل عليها بـ LDA حيث يتم

كتابة طاقة التبادل و الارتباط كدالة للكثافة الإلكترونية $\rho(r)$ والتدرج $|\nabla\rho(r)|$ لا يؤخذ كخاصية منتظمة للغاز الإلكتروني

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int f[\rho(r), \nabla\rho(r)]d^3r \quad (31. II)$$

II - 7 حل معادلة كوهن شوم: تتركز معظم حسابات عصابات الطاقة على DFT وتترتب حسب استخدامها

للكثافة، الكمون ومدارات كوهن-شوم، ومن بينها طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا $FP-LAPW$ والتي تعتمد على

مدارات كوهن-شوم [6] وتعطي معادلة الموجة الأساسية بالشكل التالي:

$$\psi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (32. II)$$

حيث $C_{i\alpha}$ معامل النشر للدالة الموجية و $\phi_\alpha(r)$ المعادلة الأساسية

نظرية الكثافة التابعية وشفرة WIEN2k

حل معادلة كوهن شوم يتطلب تعريف المعامل $C_{i\alpha}$ لكل مدار مشغول بحيث تكون الطاقة الكلية في قيمة دنيا , وتطبق على النقاط عالية التناظر في منطقة بريلوان الأولى لتسهيل الحساب وبحكم وجود تنافر بين الإلكترونات تستخدم حلقة تكرارية ولأجل تحقيق التقريب المطلوب أدخلت الكثافة الأولية للشحنة ρ_{in} في الحساب.

$$(H - \epsilon_i S)C_i = 0 \quad (33. II) \text{ حلول معادلة كوهن- شوم تعطى}$$

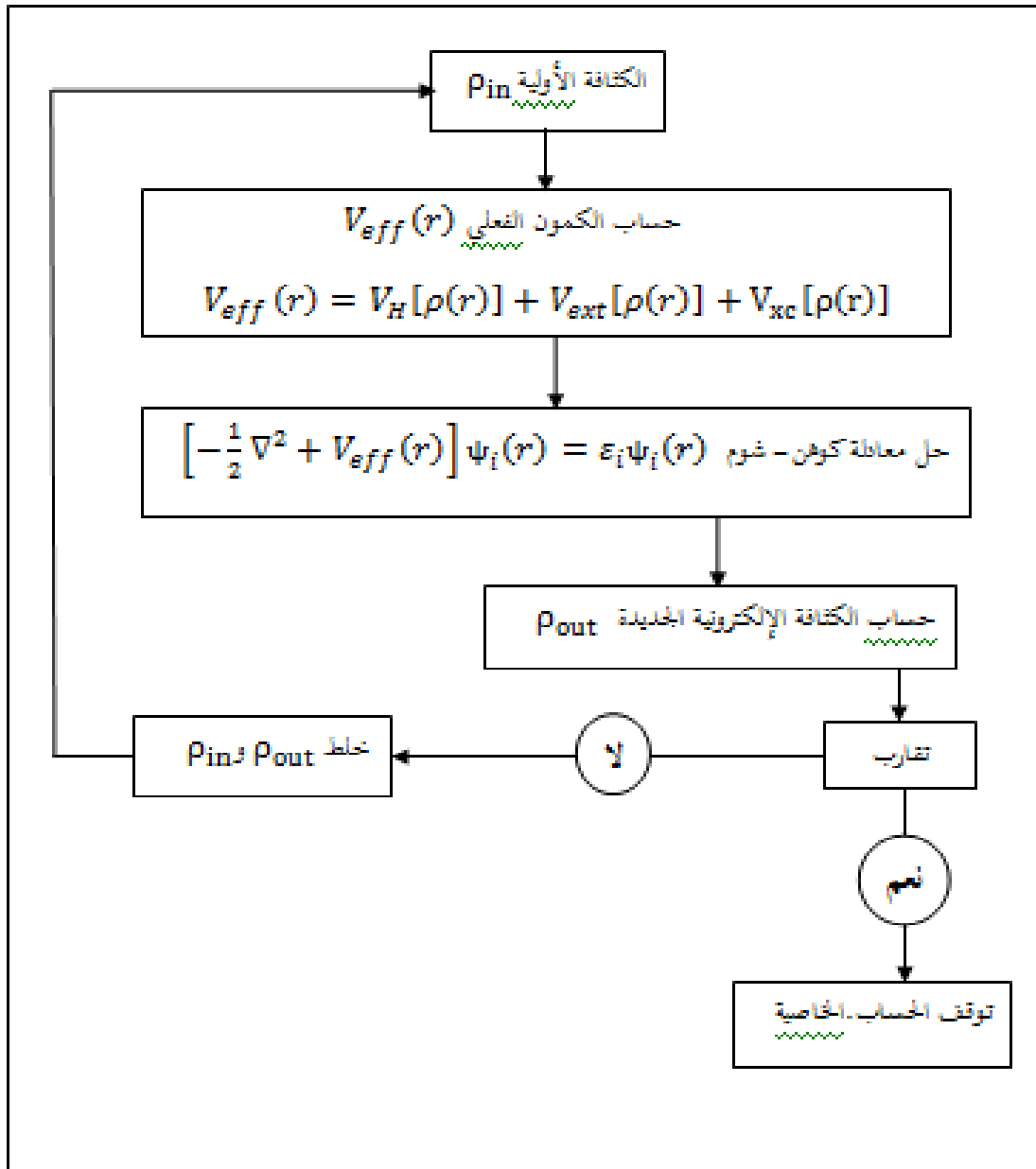
حيث H هاملتونيان كوهن-شوم و S مصفوفة التغطية.

الكثافة الكلية التي يتحصل عليها من جمع كل المدارات المشغولة هي التي تستخدم في الحساب , وفي حالة عدم الحصول على التقريب المطلوب (المناسب) نقوم بالمزج بين الكثافتين ρ_{in} و ρ_{out} بالطريقة التالية:

$$\rho_{in}^{i+1} = (1 + \alpha)\rho_{in}^i + \alpha\rho_{out}^i \quad (34.II)$$

حيث: ρ_{out} هي كثافة الشحنة الجديدة مؤلفة بالأشعة الذاتية الخاصة لمعادلة الحل (33.II)

أدرجة التكرار و α ثابت الشبكة و نواصل الحلقة التكرارية على هذا النحو حتى نحصل على التقارب المطلوب والشكل (1.II) مخطط يوضح الحلقة التكرارية للحساب



الشكل (1.11) يوضح الحلقة التكرارية للحساب

II – 7 طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا: (LAPW)

-La méthode linéaire des ondes planes augmentées-

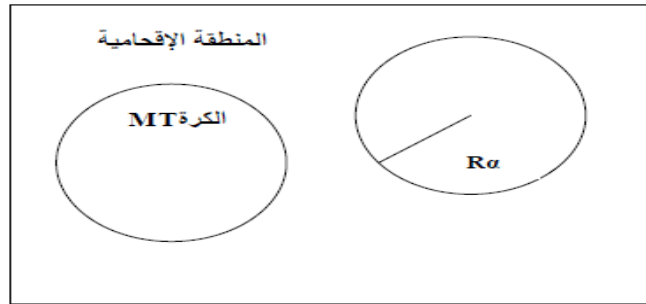
II – 7 – 1 طريقة الامواج المستوية المتزايدة: تم عرضها من طرف أندرسون (Andersen) هي

والكمون الكامل LAPW- FP من أجل تحسين طريقة الموجة المستوية المتزايدة (APW) لسلتر

(SLATER) [6]

ولكتابة دالة الموجة للإلكترونات أخذ سلتر شكل دالة الإلكترونات الخاصة بكمون (حلية النحل) أو ما يسمى بكمون (M.T)

، والذي يقسم الفضاء المحيط بالذرات إلى منطقتين [6] الشكل (2.II)



الشكل (2.II) كمون كرة (M.T)

المنطقة الأولى داخل كرة (M.T) تشمل كل من الأنوية والإلكترونات القلبية شديدة الارتباط بها.

المنطقة الثانية المنطقة الإقحامية تحيط بالكرات وتشمل الإلكترونات للمدارات الخارجية ضعيفة الارتباط بالأنوية .

حيث: $R\alpha$ يمثل نصف قطر الكرة (M.T) والتي تعطى بالعلاقة التالية :

$$\phi(r, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} U_l(r, E) Y_{lm}(r, E) & r < R\alpha \end{cases} \quad (35.II)$$

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

وتكون حلول معادلة الشروود نجر كالآتي:

1- حلول شعاعيه داخل الكرة (M.T) ،

2- موجة مستوية في المنطقة الإقحامية .

و $U_l(r)$ هي حلول منتظمة لمعادلة شرودنجر للجزء الشعاعي الذي يكتب :

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l^{(1)}(r) = 0 \quad (36.II)$$

حيث: $V(r)$ الكمون الكروي و E_l الطاقة الخطية

ولضمان استمرار الدالة $\emptyset(r)$ على سطح الكرة (M.T) تنشر المعاملات A_{lm} بدلالة المعاملات C_G الخاصة بالأمواج

المستوية في المنطقة الإقحامية، بعد الحساب الجبرية نجد:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l}{\sqrt{\Omega} U_l(R_l)} \sum_G C_G j_L(|K + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(K + G) \quad (37.II)$$

II - 7 - 2 طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل: FP-LAPW

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

$$U_l(r) Y_{lm}(r) \text{ وتمتاز باشتقاق } U_l^{(1)}(r) Y_{lm}(r) \text{ بالنسبة للطاقة. [6]}$$

$$\emptyset(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > R_\alpha \\ \sum_{lm} \{ A_{lm} U_l(r) + B_{lm} U_l^{(1)}(r) \} Y_{lm}(r) & r < R_\alpha \end{cases} \quad (38.II)$$

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

$$\left\{ \frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r U_l(r) = 0 \quad (39-II)$$

في الحالة اللانسيية الدوال U_l و $U_l^{(1)}$ مستمرة دوما على سطح كرة (M.T) أي مستمرة مع الموجة المستوية في الخارج. إذن

الدالة APW تصبح دالة أساسية للطريقة LAPW أين المعاملات B_{Lm} المكافئة للدالة $U_l^{(1)}$

نظرية الكثافة التابعية وشفرة WIEN2k

لها نفس طبيعة الدالة LAPWs وهي الموجة المستوية الوحيدة في المنطقة الإفحامية. داخل الكرة الدالة LAPWs تعتمد على الدالة APWs لأن E_L تختلف قليلا عن عصابة الطاقة E الترتيبات الخطية تنتج أحسن دالة شعاعيه APWs معناه أن الدالة U_l يمكن أن تنشر على شكل الدالة المشتقة والطاقة E_L بالشكل:

$$U_l(E, r) = U_l(E, r) + (E - E_l)U_l(E, r) + 0 (E - E_l)^2 \quad (40 - II)$$

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

II - 8 برنامج WIEN2k :

هو برنامج صمم من طرف P.Blaho, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvsnicka and J. Luitz بجامعة فيينا يعتمد بشكل أساسي على نظرية الكثافة التابعية, و يعمل تحت نظام لينيكس Linux يتكون من مجموعة برامج مستقلة لإجراء الحسابات التي تخص البنية الإلكترونية والعديد من الخصائص الأخرى للمادة الصلبة باستخدام نظرية الكثافة التابعية [7] DFT.

II - 8 - 1 مميزات برنامج WIEN2k :

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

يحسب مجموعة من الخصائص للمادة مثل (عصابات الطاقة, كثافة الحالة, مساحات فرمي, الكثافة الإلكترونية, كثافة السبين, معاملات البنية للأشعة X, الطاقة الكلية, الخصائص البلورية, الخصائص الكهربائية, طيف إصدار وامتصاص أشعة X...) [8]

II - 8 - 2 برنامج WIEN2k :

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

نظرية الكثافة التابعية وشفرة WIEN2k

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

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

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

DSTART: يصدر كثافة الأولية لحلقة SCF من خلال تراكم الكثافة الذرية التي تعرف داخله ويقوم بتهيئة الحساب وإنشاء حلقة تكون منسقة ذاتيا ل SCF ثم يبدأ الحساب مع التكرار إلى غاية الوصول لتقري المطلوب. يتم استدعاؤها بواسطة ru_lapw وهي منسقة في الخطوات التالية:

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 تخلط لإنتاج الكثافة

كلية جديدة تستخدم في التكرار [8] .

الفصل الثالث:

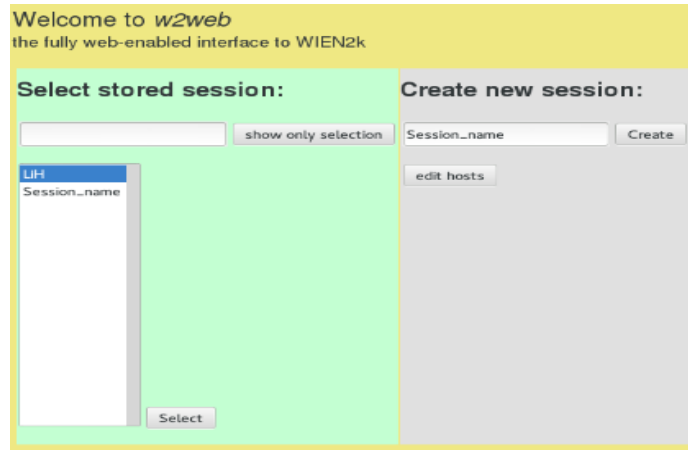
طريقة الحساب
ومناقشة النتائج

طريقة الحساب ومناقشة النتائج

III – 1 شرح أهم خطوات الحساب:

III – 1 – 1 إنشاء مجلد الحساب: نسميه LiH ويتم ذلك بعد استدعاء نافذة w2web والتي تظهر بالشكل

الشكل (1-III)



الشكل (1-III) نافذة w2web

حيث نكتب إسم الملف مكان session name ثم على التعليمات create

ثم ندخل للملف لبداية العمل وذلك بالتعليمات select تظهر لنا النافذة الشكل (2-III)



الشكل (2-III) نافذة إنشاء ملف البنية

ثم نختار التعليمات Structure Gen من الشكل (3-III)

طريقة الحساب ومناقشة النتائج

[Execution >>]
[StructGen™]
[initialize calc.]
[run SCF]
[single prog.]
[optimize(V,c/a)]
[mini. positions]

الشكل (III-3) لختيار Structure Gen

ثم نعين عدد الذرات 2 تظهر لنا النافذة الشكل (III-4)



الشكل (III-4) نافذة إدخال البيانات لملف البنية

طريقة الحساب ومناقشة النتائج

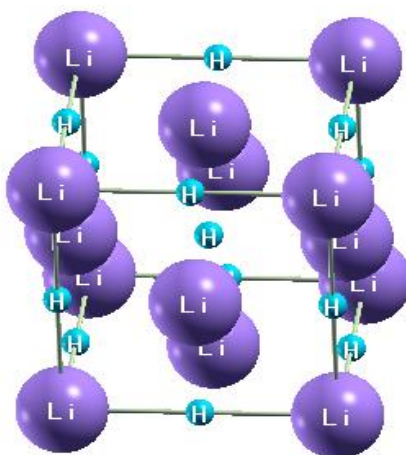
ندخل فيها المعطيات الجدول (1-III)

(1-III) جدول يبين أهم المعطيات لإنشاء ملف البنية (case. Struct)

العينة	هيدريد الليثيوم
الصيغة الكيميائية	LiH
البنية البلورية	بنية كلوريد الصوديوم NaCl(fcc)
المجموعة الفراغية (group space)	$225-Fm\bar{3}m$
ثابت الشبكة	$a=4.083A^0$
الإحداثيات	H (0.5,0.5,0.5) و Li(0,0,0)
العدد الذري	$Z(Li) = 3$ و $Z(H) = 1$

بعدها نختار التعليمة Save Structure وبهذا نكون أنشأنا ملف البنية. وباستخدام برنامج XcreysDen

يمكن رسم البنية ثلاثية الأبعاد لLiH بالشكل (5-III)

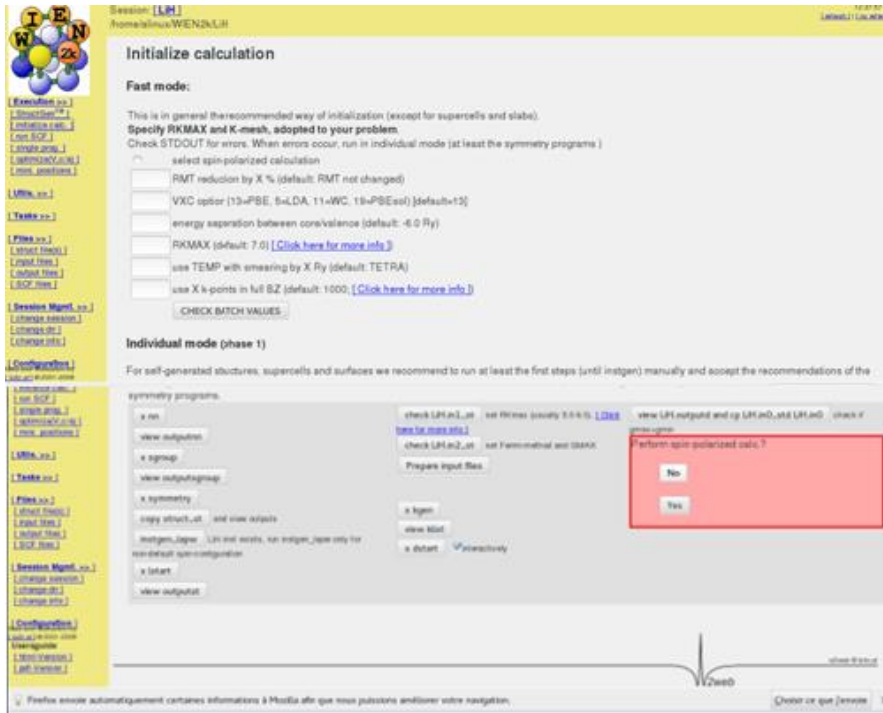


الشكل (5-III) بنية LiH

III - 1 - 2 تهيئة الحساب: من خلال التعليمة initialize calculation فتظهر النافذة الشكل (6-III)

نتبع الخطوات

طريقة الحساب ومناقشة النتائج



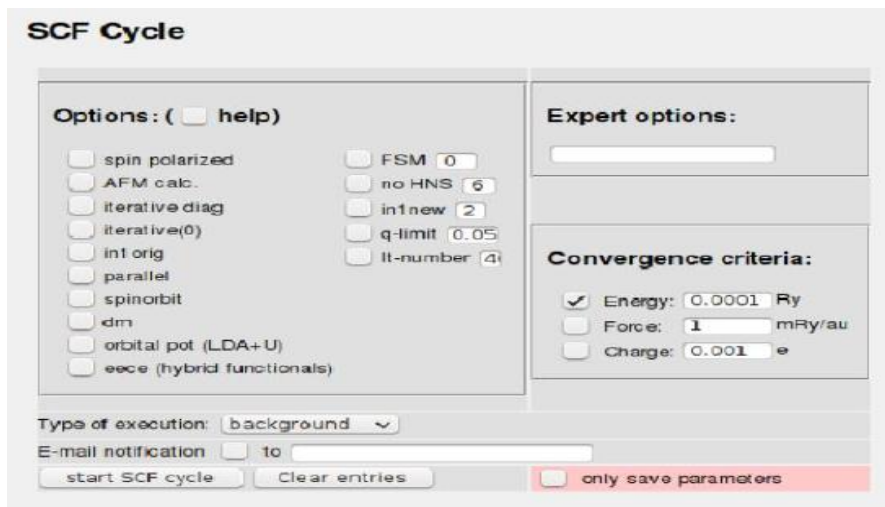
الشكل (III-6) نافذة تهيئة الحساب initialize calculation

نبدأ ب xnn وننتحقق من أن NN Destins أكبر من مجموع R_{mt} ل Li و H ثم نواصل عند الخطوة $symétrie$ نختار No . وعند التعليم x $lstart$ نحدد قيمة الطاقة $(-6 Ry)$ وطريقة الحساب تقرب التدرج المعمم GGA ونواصل عند

الخطوة x $kgen=1000$ ونواصل في الخطوة

LiH outputd view نتأكد من أن G_{max} أكبر من G_{min} ثم على No بعد إنهاء هذه الخطوات ننتقل لتعليم

continue with SCF لإكمال حساب حلقة SCF تظهر هذه النافذة: الشكل (III-7)



الشكل (III-7) حلقة SCF

طريقة الحساب ومناقشة النتائج

باختيار التعليلة Start SCF cycle يبدأ تشغيل الحلقة.

خطوات الحساب داخل حلقة SCF تبدأ من LAPW0 إلى MIXER المبينة في الفصل السابق

III - 1 - 3 تهيئة الطاقة: وذلك لإختيار قيم Rmt^*K_{Max} والنقاط K التي من أجلها تكون الطاقة ثابتة ,

لأجل ذلك نقوم بإعادة حلقة SCF وفي كل مرة نغير قيم Rmt^*K_{Max} و نحتفظ بقيمة ثابتة للنقاط K, ثم نثبت قيمة

Rmt^*K_{Max} عند القيمة المختارة ونعيد حلقة SCF من جديد بالتغير في قيم النقاط K.

إيجاد القيمة Rmt^*K_{Max} التي تكون لأجلها الطاقة ثابتة: نأخذ قيمة 1000=لنقاط K و النتائج موضحة في الجدول

(2-III) حيث نلاحظ ثبوت الطاقة في المجال [7.9] ل Rmt^*K_{Max}

جدول (2-III) قيم E_{tot} و Rmt^*K_{Max}

$E_{tot}(ev)$	RMTmin*Kmax
-16.13229	6
-16.13293349	7
-16.13232567	8
-16.13232101	9
-16.14889675	10

نختار القيمة $Rmt^*K_{Max} = 8$ لأن الطاقة تثبت عند

إيجاد قيمة K التي تكون لأجلها الطاقة ثابتة: في هذه المرة نقوم بتثبيت قيمة Rmt^*K_{Max} عند 8 ونغير قيم

النقاط K حسب الجدول (3-III):

طريقة الحساب ومناقشة النتائج

جدول (III-3) قيم E_{tot} و K

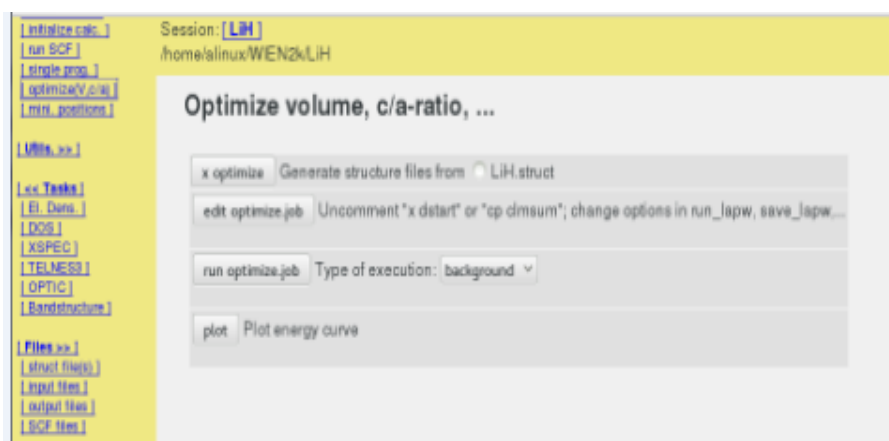
$E_{tot}(ev)$	قيم K
-16.1323199	500
-16.1323567	1000
-16.13232662	1500
-16.13232670	2000
-16.13232688	2500

نختار القيمة $K=1500$

III - 1 - 4 تهيئة حساب حجم الخلية: من خلال التعليمة (optimize) بإدخال القيم

, $RMTmin * Kmax = 8, K = 1500$ وذلك لتحديد قمة ثابت الشبكة (a) الأقرب للقيمة النظرية من خلال التعليمة

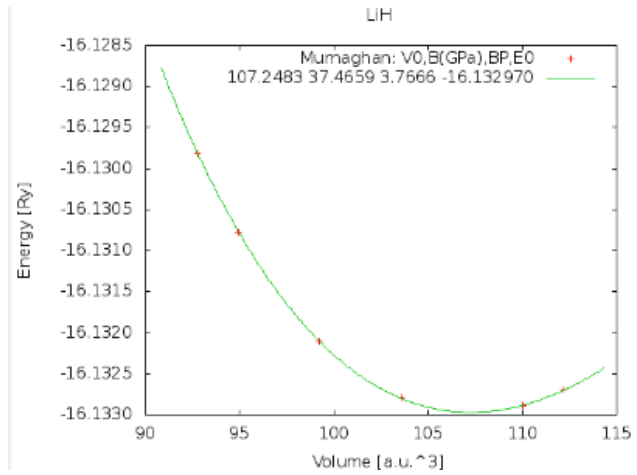
x optimize بعد إتمام حلقة SCF تظهر النافذة الشكل (III-8) تتبع الخطوات .



الشكل (III-8) نافذة optimize

نحصل على المنحنى الشكل (III-9)

طريقة الحساب ومناقشة النتائج



الشكل (III-9) منحنى الطاقة بدلالة الحجم

نجد ثابت الشبكة $a=3.987A^0$ ندخل القيمة الجديدة لثابت الشبكة في ملف البنية ونقوم بحفظ البنية الجديدة.

III - 1 - 4 طريقة حساب كثافة الحالة DOS: بعد إتمام حلقة SCF بالمعطيات الجديدة نختار من شريط

القوائم التعليمية tasks تظهر قائمة الخصائص كما في الصورة الشكل (III.10)



الشكل (III.10) قائمة الخصائص الإلكترونية

ثم نختار DOS تظهر لنا النافذة الشكل (III.11) نتبع الخطوات:

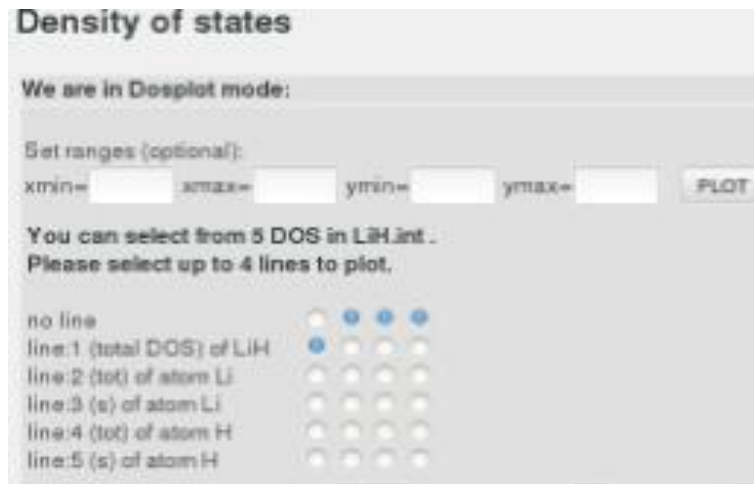
طريقة الحساب ومناقشة النتائج



الشكل (11.III) نافذة DOS

عند الوصول لتعليمة `configure LiH.int` ندخل المدارات الذرية الخاصة بذرات المركب في حالتنا المدار `Li` و `H` ونواصل, في التعليمة `DOS plot` تظهر لنا نافذة جديد نقوم بإدخال المجال على `X` و `Y` لرسم المنحنى ثم نختار الحالة التي نريد

رسمها بتغيير النقاط كما هو موضح في الشكل



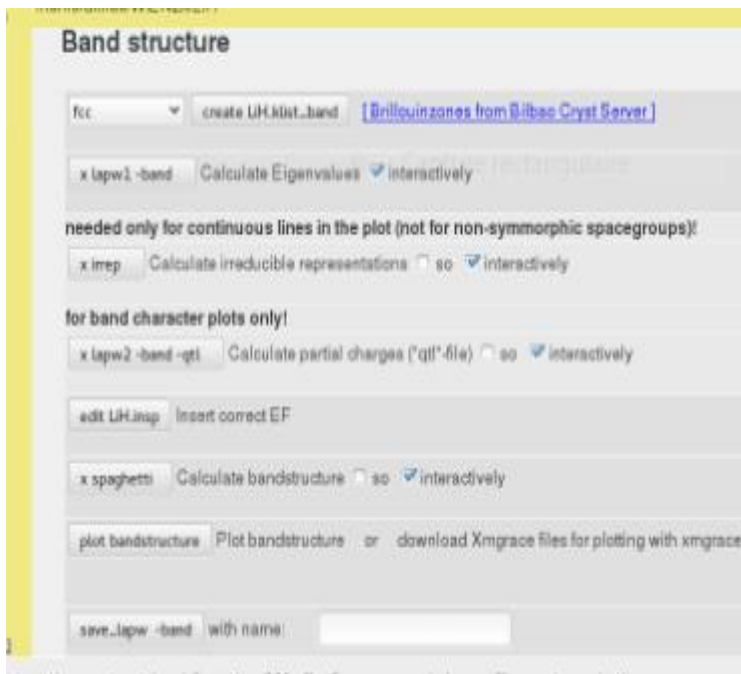
الشكل (12.III) نافذة إدخال المجال واختيار الحالة

ومن بعدها على التعليمة `plot` من جديد يظهر منحنى كثافة الحالة كما هو موضح في الشكل (16.III)

طريقة الحساب ومناقشة النتائج

III – 1 – 5 حساب عصابات الطاقة Bond Structure: بنفس الطريقة بعد إتمام حلقة SCF نختار

من القائمة السابقة التعليلة Bond Structure تظهر لنا النافذة الشكل (13.III)



الشكل (13.III) نافذة Bond Structure

نتبع الخطوات وعند التعليلة edit LiH.insp ندخل قيمة طاقة فيرمي ومجال الطاقة

($E_F = -0.0077104336$ و مجال الطاقة ($E_{min} = -16$, $E_{max} = 8$) ومن ثم على Bond

plot Structure فيظهر لنا رسم بياني لعصابات الطاقة هو موضح في الشكل (14.III)

III – 2 – تفسير النتائج:

III – 2 – 1 الخصائص البنوية: وفيها يتم حساب الطاقة للحالة الأساسية بدلالة الحجم لخلية هدريد الليثيوم

وذلك لتحديد قيمة ثابت الشبكة a , حيث نلاحظ أن منحنى طاقة الحالة يتلامس مع محور الحجم عند قيمة للحجم توافق

$$a = 3,987A^0 \text{ وهي أقرب نوعا ما للقيمة النظرية } a = 4,083A^0.$$

III – 2 – 2 عصابات الطاقة Bond Structure: تعطي احتمال الطاقة للإلكترونات بدلالة شعاع

الموجة هذه الأخيرة تكون ممثلة في الفضاء العكسي réseau réciproque

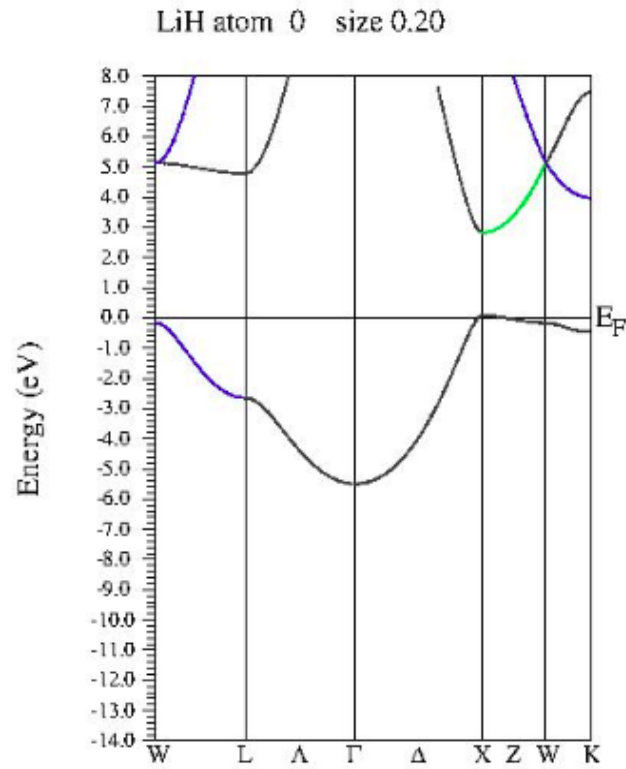
طريقة الحساب ومناقشة النتائج

III – 2 – 3 مستوى فرمي: هو أعلى مستوى طاقة يمكن أن تشغله الإلكترونات في 0 كلفن حيث تكون الإلكترونات في حالة الاستقرار (لا تملك أي طاقة حرارية) فتتوزع على عصابات الطاقة من الأقل طاقة إلى الأعلى بداية بعصابة التكافؤ ثم العصابات الأخرى بحيث لا تتجاوز مستوى فرمي الذي يكون له قيمة طاقة ثابتة لا تتغير مع درجة الحرارة فهو خاصية مميزة للمادة, في النواقل يتوسط عصابة النقل (Bande de conduction) فتكون نصف مملوءة أما في حالة العوازل يتموضع قرب عصابة التكافؤ (Bande de équivalence) وتكون العصابة الممنوعة (Bande Gap) بطاقة أكبر من 4 eV تفصل بين عصابة التكافؤ وعصابة النقل فلا يمكن للإثارة الحرارية ولا الأشعة الضوئية أن تعطي طاقة للإلكترونات تمكنها من الانتقال لعصابة النقل أما الحالة المدروسة في بحثنا فنلاحظ في الشكل (15.III):

عصابة ممنوعة مباشرة حيث تكون الطاقة الدنيا لعصابة النقل والقيمة العظمى لعصابة التكافؤ في نفس المنطقة X, وهذا يفسر بوجود خصائص الكاشف الضوئي.

مستوى فرمي متموضع في حدود عصابة التكافؤ التي تكون أقل قيمة لها تساوي (5 eV -) أما عصابة النقل فتكون على بعد (3 eV) وهو مقدار الطاقة للعصابة الممنوعة وبما أن الدراسة تجرى في الصفر المطلق لا يمكن القول أن هيدريد الليثيوم LiH عازل بل هو نصف ناقل .

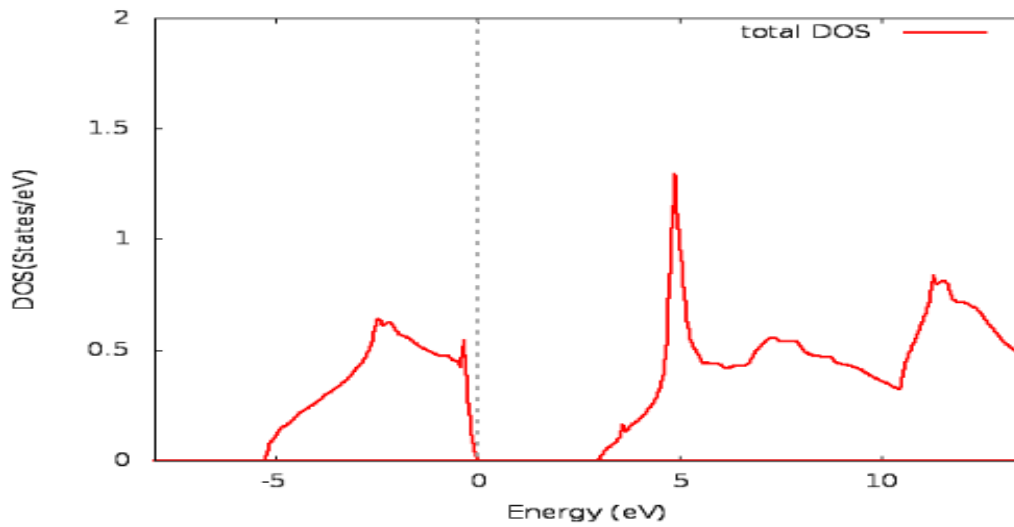
طريقة الحساب ومناقشة النتائج



الشكل (14.III) رسم بياني للعصابات الطاقة لLiH

III - 2 - 4 كثافة الاحتمالات DOS (Densité de états):

III - 2 - 4 مخطط الكثافة الكلية والمبين في الشكل التالي :



الشكل (15.III) مخطط الكثافة الكلية لLiH

طريقة الحساب ومناقشة النتائج

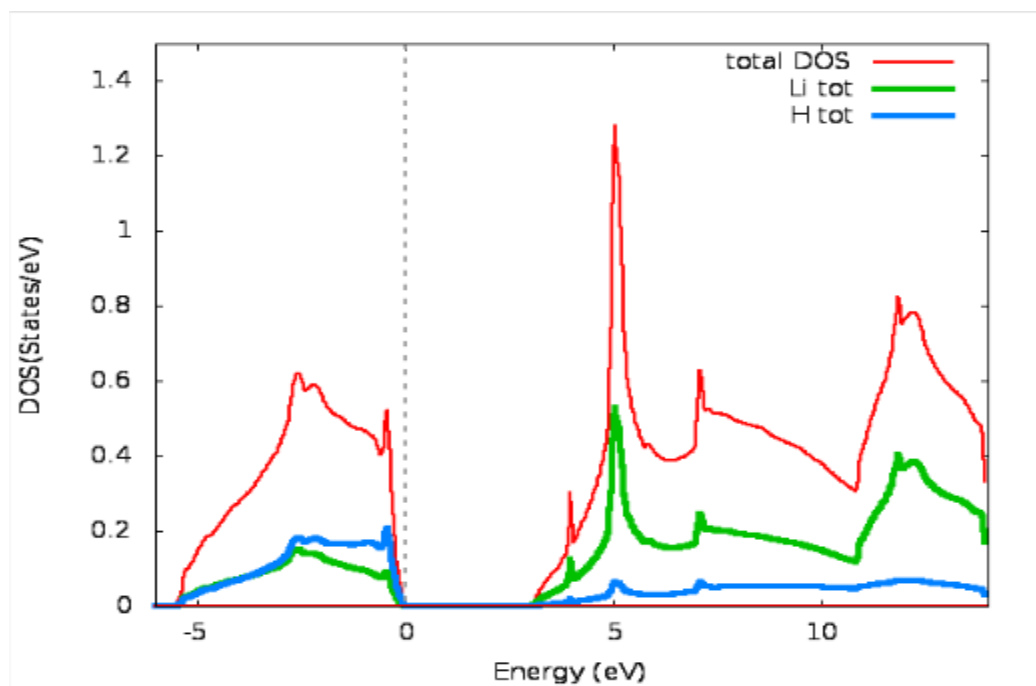
يمثل الشكل السابق مخطط كثافة الحالات الكلية لهيدريد الليثيوم حيث نلاحظ في

(أ) المجال الطاقة $[-5, 0]$ تكون كثافة الحالات محدودة في مجال طاقة كبير مما يدل على أن احتمال وجود إلكترون فيه ضئيل . وتشكيل روابط إلكترونية.

(ب) مجال الطاقة $[0, 3]$ تطابق منحى الكثافة على محور الطاقة مما يدل على وجود فجوة خالية من الإلكترونات وهي توافق طاقة الفجوة الموجودة في عصابات الطاقة في ما سبق, حيث الطاقة صفر توافق مستوي فرمي.

(د) على مستوى المجال $[3, 14]$ أي بعد العصابة الممنوعة نلاحظ وجود كثافة إلكترونية كبيرة في مجال طاقة صغير خاصة المجال $[4.5, 5.5]$ ويتالي زيادة احتمال وجود إلكترونات في هذا المجال أي زيادة احتمال النقل الكهربائي, لأن عصابة التوصيل لها كثافة إلكترونية عالية.

III - 2 - 4 - 2 - مخطط مقارنة بين الكثافة الكلية لهيدريد الليثيوم, الليثيوم والهيدروجين:



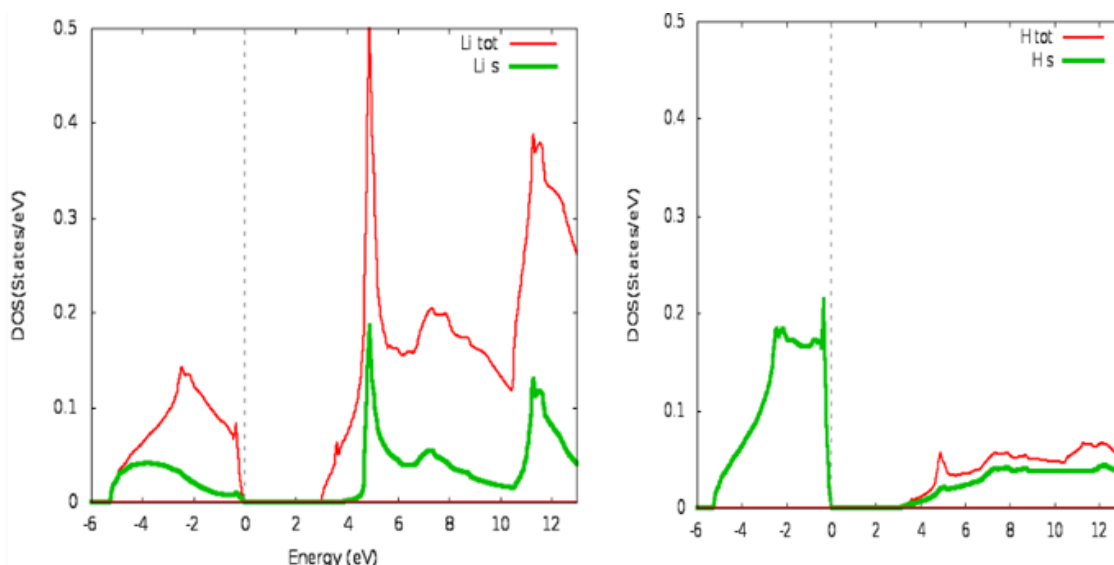
الشكل (16.III) مخطط مقارنة بين الكثافة الكلية (LiH ;Li ;H)

حيث نلاحظ أن الكثافة الكلية LiH عبارة عن مجموع الكثافتين لـ Li و H .

طريقة الحساب ومناقشة النتائج

كما يمكن القول أنه عند إضافة الهيدروجين لمعدن الليثيوم نلاحظ في المجالات $[4,5.5,5]$, $[-1,5.0]$, $[6.6,5]$ و $[11.11,5]$ وهي مجالات صغيرة جدا في حدود الإلكترون فولط تحتوي كثافة إلكترونية عالية مما يدل على أن إضافة الهيدروجين لمعدن الليثيوم يحسن من خواصه الإلكترونية.

III - 2 - 4 - 3 مخطط مقارنة للكثافة الجزئية للمدار S و الكثافة الكلية:



الشكل a

الشكل b

الشكل (17.III) مخطط مقارنة كثافة الحالة الجزئية للمدارات و الكثافة الكلية للهيدروجين والليثيوم

حيث (الشكل a) نلاحظ أن الكثافة الكلية لليثيوم ناتجة من كثافة المدار $2S$ في المجال $[3, 14]$

والشكل (b) نلاحظ أن الكثافة الكلية للهيدروجين ناتجة من المدار S

II - 2 - 5 . الخصائص المرنة: إذا أثرنا بقوة على جسم صلب ونتاج عنها تغير في أبعاده أو في شكله تحركت

أجزأؤه بالنسبة لبعضها البعض، فإذا أزيلت القوة المؤثرة استعاد الجسم تماماً شكله وحجمه الأصلي يقال إنّ الجسم تام المرونة.

وتعتبر الخصائص المرورية من أهم خصائص الحالة الأساسية للمواد الصلبة، حيث أنها تزودنا بمعلومات عن معادلة الحالة الأساسية

(Eos)، السعة الحرارية، الضغط الخارجي، درجة حرارة ديباي، ونحدد من خلالها أيضا طبيعة الروابط بين المستويات الذرية

المتجاورة، قساوة وليونة المواد [16].

طريقة الحساب ومناقشة النتائج

و يخضع التشوه العكوس (ضمن حدود المرونة) إلى قانون هوك المعمم الذي يعطى بالعلاقة التالية

$$\sigma_{ij} = \sum_{k,l}^3 C_{i,jk,l} \varepsilon_{k,l} \quad (1.III)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sum_{k,l}^3 S_{i,jk,l} \sigma_{k,l} \quad (2.III)$$

حيث : $C_{i,jk,l}$ ثوابت المرونة و $S_{i,jk,l}$ معاملات المرونة .

ويمكن كتابة العلاقتين السابقتين بصيغة المصفوفات :

$$[\sigma_{ij}] = [C_{i,jk,l}][\varepsilon_{k,l}] \quad (3.III)$$

$$[\sigma_{ij}] = [S_{i,jk,l}][\sigma_{k,l}] \quad (4.III)$$

عدد الوسائط $C_{i,jk,l}$ و $S_{i,jk,l}$ يساوي إلى 81 وبالأخذ بعين الإعتبار تناظر ممتد الإجهاد و ممتد التشوه يصبح كل من

$C_{i,jk,l}$ و $S_{i,jk,l}$ متناظرين وبهذا يصبح عدد الوسائط المستقلة 36.

وباستخدام طاقة المرونة والقوانين الديناميكية الحرارية يمكن الحصول على 21 وسيط مستقل ويمكن أن يقل هذا العدد كثيرا

اعتمادا على التناظر البلوري . وطبقا لخاصية التبديل $i \leftrightarrow j$ و $k \leftrightarrow l$ يتم التعامل بالقرائن الثنائية بدلا من الرباعية [16].

وبتالي يأخذ قانون هوك المعمم الصيغة التالية:

$$\sigma_p = \sum_{g=1}^6 C_{pg} \varepsilon_g \quad (5. III)$$

$$\varepsilon_p = \sum_{g=1}^6 C_{pg} \sigma_g \quad (6. III)$$

بحيث توصف مصفوفتي الإجهاد و التشوه $\sigma = [\sigma]$ و $\varepsilon = [\varepsilon]$ على الشكل التالي :

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_1 & \sigma_6 & \sigma_5 \\ \sigma_6 & \sigma_2 & \sigma_6 \\ \sigma_5 & \sigma_6 & \sigma_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} \quad (7.III)$$

طريقة الحساب ومناقشة النتائج

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 & \varepsilon_6 & \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 & \varepsilon_2 & \varepsilon_6 \\ \varepsilon_5 & \varepsilon_6 & \varepsilon_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix} \quad (8.III)$$

$$\begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \\ \sigma_4 \\ \sigma_5 \\ \sigma_6 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{21} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{31} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{41} & C_{42} & C_{43} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{51} & C_{25} & C_{53} & C_{54} & C_{55} & C_{56} \\ C_{61} & C_{62} & C_{63} & C_{64} & C_{65} & C_{66} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix} \quad (9.III)$$

و هي مصفوفة قانون هوك المعمم للمرونة أما في الحالة المكعبة نظرا لوجود التناظر الكبير وإمكانية التبديل بين i و j ،

k و l تصح بالشكل التالي:

$$[\sigma_{ij}] = \begin{bmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{bmatrix} \quad (10.III)$$

ومنه في الحالة المكعبة يكفي تعيين ثلاث معاملات مستقلة C_{44} و C_{12} ، C_{11} لتحديد معاملات المرونة. [6]

نفس الشيء بنسبة لمعاملات المرونة S_{44} و S_{12} ، S_{11}

$$[C_{pg}] = [S_{pg}]^{-1} \quad (11.III) \quad \text{لدينا أيضا:}$$

ومنه يمكن في حالة بلورة مكعبة أن نجد

$$S_{11} = \frac{C_{12} + C_{11}}{(2C_{12} + C_{11})(C_{12} - C_{11})} \quad (12.III)$$

$$(S_{11} + 2S_{12}) = (C_{11} + 2C_{12})^{-1} \quad (13.III)$$

$$S_{44} = C_{44}^{-1} \quad (12.III)$$

خلاصة

خلاصة

تمكنا في هذه الدراسة وذلك باستخدام البرنامج افتراضي WIEN2k والذي يعتمد أساسا على نظرية الكثافة التابعية DFT هذه الأخيرة لها عدة تقريبات، والتقريب المستخدم في دراستنا لمركب هيدريد الليثيوم هو تقريب التدرج المعمم GGA وتمكنا بواسطته من تحديد البنية البلورية لـ LiH وهي بنية كلوريد الصوديوم و بنية عصابات الطاقة كما حددنا كثافة الحالات الإلكترونية. وكانت النتائج المتحصل عليها مطابق لنتائج الواردة في المرجع [9], وخلصنا في الأخير إلى أن هذا المركب يمتاز بخصائص الكاشف الضوئي أي يمكن استخدامه في المرشحات الضوئية وذلك لوجود عصابة ممنوعة مباشرة X , وتبقى لنا حساب الخصائص المرنة .

ونرجو إتمام هذه الدراسة في مراحل متقدمة من البحث العلمي لاكتشاف خصائص هيدريد الليثيوم كفلز مخزن للهيدروجين وذلك لإضفاء تحسينات أو لتنوع بإمكانية الاستخدام في تقنية معينة.

المراجع

المراجع:

- [1] علي السكري كيمياء العناصر والمركبات, دار الفكر العربي 2015 الصفحة 15
- [2] <http://www.cnr.ac.ma/teer/publications/h2fcarabe.htm> 11%20,25
- [3] tp://fr.wikipedia.org/wiki/Stockage_d%27hydrog%C3%A8ne 27 avril2
- [4] P. Hohenberg, W. Kohn: Phys. Rev. B 136. 864 (1969).
- [5] J.P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K.A. Jackson, M.R. Pederson, D.J. Singh, and C. Fiolhais, Phys. Rev. B 46, 6671 (1992).
- [6] بري السعدي. شهادة الدكتوراة في العلوم. جامعة سطيف (2013)
- [7] 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).
- [8] User's guide, wien2k 12.1 (release 30.08.2012) Peter BLAHA, Karlheinz SCHWARZ, Georg MADSEN, Dieter KVASNICKA, Joachim LUITZ
- [9] Journal homepage: www.elsevier.com/locate/he
MgH₂ and LiH metal hydrides crystals as novel hydrogen storage material: Electronic structure and optical properties
- [10] H. Malissa: Die Trennung des Lithiums vom Magnesium in Lithium-Magnesium
- [11] Krebs, Robert E. (2006). The history and use of our earth's chemical elements: a reference
- [12] On chemical analysis by spectrum-observations". *Quarterly Journal of the Chemical*
- [13] كيمياء المجموعات الرئيسية /إعداد الدكتور عادل المرغني

[14] A. MEZIANI, Thèse de Doctrat, Université Badji Mokhtar_Annaba (2012)

[15] عبد المجيد البلخي كيماء المعادن الإنتقالية/جامعة دمشق 1993

[16] تمرينات محلولة في فيزياء الجسم الصلب/ ديوان المطبوعات الجامعية الساحة المركزية الجزائر/الدكتور عقيل عزيز داخل

(1388)الصفحة 158

الملخص

تناولنا في هذا البحث دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية لبلور هيدريد الليثيوم وذلك نظرا لتطبيقاته في التكنولوجيا الحديثة بعدما أكتشف أنه يخزن حوالي 2800 لتر من الهيدروجين في الكيلوغرام الواحد منه، وتمت الدراسة باستعمال برنامج WIEN2k و الحساب اعتمادا على المبدأ الأول للخصائص الإلكترونية و الذي يعمل وفقا لنظرية الكثافة التابعة DFT بتقريب التدرج المعمم GGA حيث قمنا بتحديد كثافة الحالات وعصابات الطاقة والنتائج المتحصل عليها كانت مطابق لدراسة في [9] وخلصنا في الأخير أن هيدريد الليثيوم يصنف على أنه نصف ناقل و لديه خصائص الكاشف البصري.

الكلمات المفتاحية: DFT , WIEN2k , GGA , الليثيوم , تخزين الهيدروجين .

résumé

Nous avons pris dans cette étude les propriétés structurales et électroniques du cristal d'hydrure de lithium, en raison de ses applications dans la technologie moderne découvert il stocke environ 2800 litres d'hydrogène par kilogramme de lithium , et a l'étude en utilisant le programme WIEN2k a été le compte selon les premières principe propriétés électroniques, qui fonctionne selon la théorie de la densité de subsidiarité DFT gradient généralisé approximation GGA où nous avons identifié la densité des états et des bandes d'énergie et les résultats obtenus étaient identiques à l'étude dans [9]. Nous avons conclu que dans le dernier l'hydrure de lithium est considéré comme un semi-conducteur et présente les caractéristiques du détecteur optique

Mots-clés: DFT, WIEN2k, GGA, Lithium, Stockage de l'hydrogène

Abstract

We took in this research study of structural and electronic properties of the crystal of lithium hydride, due to its applications in modern technology discovered it stores about 2800 liters of hydrogen per kilogram of it, and has study using WIEN2k program was the account based on the first principle electronic properties, which operates according to the theory of density of subsidiary DFT generalized gradient approximation GGA where we have identified the density of states and energy bands and the results obtained were identical to the study in [9]. We concluded that in the last lithium hydride is classified as a semiconductor and has the characteristics of the optical

detector

Keywords: DFT, WIEN2k, GGA, lithium, hydrogen storage.