



جامعة قاصدي مرياح ورقلة
كلية الرياضيات وعلوم المادة
قسم الفيزياء



مذكرة

ماستر أكاديمي

ميدان: علوم المادة

فرع: فيزياء

التخصص: فيزياء المواد

من اعداد الطالبة: شعيب مريم

بعنوان:

حساب الثوابت البلورية لـ Ti_3AlH و Ti_3Al
في حالة الإتزان (0 K)

نوقشت يوم: الخميس 2022/05/19

امام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

رئيسا	جامعة قاصدي مرياح	أستاذ محاضر أ	عاشوري عبد الرحيم
مناقشا	جامعة قاصدي مرياح	أستاذ التعليم العالي	بن مبروك لزهري
مؤطرا	جامعة قاصدي مرياح	أستاذ التعليم العالي	محمدي لزهري
مساعد مؤطر	جامعة قاصدي مرياح	أستاذ مساعد أ	محجوبي جعفر برزخ

السنة الجامعية: 2022/2021

الاهـداء

يا من احمـل اسمك بكل فخر، يا من افتقدك منذ الصغر

يا من يرتعش قلبي لذكرك، يا من اودعتني لله اهديك هذا البحث ابي الغالي "رحمه الله"

الى حكمتي وعلمي، الى ادبي وحلمي

الى طريقي المستقيم، الى طريق الهداية

الى ينبوع الصبر والتفاؤل والامل، الى كل من في الوجود بعد الله ورسوله امي الغالية

الى روح سكنت روحي زوجي لخضر

الى سندي وقوتي وملاذي بعد الله

الى من اثروني على نفسهم

الى من علموني علم الحياة

الى اخوتي: إبراهيم، عبد العزيز، الشيخ، معمر، الحسين، عبد الجليل

الى اخواتي: نصيرة، كريمة، حورية، ام الخير، هجيرة

الى اولادهم وبناتهم

الى من كانت لي سندا في كل خطوة في هذه الحياة اختي الغالية هجيرة

وزوجها محمدي لزهـر وأولادها اياـد، العيد، سلطانة، محمد براء، مجد الدين

الى اعز صديقتين أحلام، مروة

الى زملاء الدراسة "قسم فيزياء المواد دفعة 2022/2021"

التشكرات

الحمد والشكر لله العلي القدير الذي وفقني وأمدني بالعون الكافي

في مسيرتي الدراسية وفي إنجازي لهذه المذكرة، سبحانه وتعالى

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

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

يسرني ان أتقدم بشكري الجزيل الى الأستاذ المؤطر

✓ السيد المحترم: **محمدي لزهـر** أستاذ التعليم العالي بجامعة قاصدي مرياح ورقلة

يسرني أيضا ان أتقدم بشكري الجزيل الأستاذ مساعد المؤطر

✓ السيد المحترم: **محجوبي جعفر** برزخ أستاذ مساعد قسم أ بجامعة قاصدي مرياح ورقلة

أتقدم بكامل شكري الى:

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

ترأس لجنة المناقشة ومناقشته لهذا العمل.

✓ السيد المحترم **بن مبروك لزهـر** أستاذ التعليم العالي بجامعة قاصدي مرياح ورقلة لقبوله

مناقشة هذا العمل.

شكري موصول أيضا الى جميع أساتذة جامعة قاصدي مرياح بورقلة

واخص بالذكر أساتذة تخصص فيزياء المواد

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

الملخص:

في هذا العمل تم حساب الثوابت البلورية للسبيكة Ti_3Al والهيدريد Ti_3AlH في حالة الاتزان (OK) باستعمال طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطيا للكمون الكامل $FP-LAPW$ وتقريب نظرية الكثافة التابعية DFT. الثوابت البلورية المحسوبة للسبيكة Ti_3Al وللهدريد Ti_3AlH قريبة من النتائج التجريبية. الثوابت البلورية المحسوبة للسبكة Ti_3Al قريبة من تلك المحسوبة بطريقة الكمون الزائف. الثوابت البلورية المحسوبة للهيدريد Ti_3AlH قريبة من تلك المحسوبة بطريقة مدار مفين تين الخطية ذات الرابطة المحكمة. طاقة تشكل هيدريد Ti_3AlH كبيرة جدا فهو مستقر جيدا. الكسر الكتلي الهيدروجيني للهيدريد Ti_3AlH صغير جدا أي أن نسبة الهيدوجين المخزن في هذا الهيدريد صغير جدا.

الكلمات المفتاحية: الثوابت البلورية، السبيكة Ti_3Al ، الهيدريد Ti_3AlH ، $FP-LAPW$ ، DFT، طاقة التشكل، تخزين الهيدروجين.

Résumé :

Dans ce travail, les paramètres cristallins de l'alliage Ti_3Al et de l'hydrure Ti_3AlH ont été calculés à l'état fondamental (OK) 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. Les paramètres cristallins calculés de l'alliage Ti_3Al et de l'hydrure Ti_3AlH se trouvent proches des résultats expérimentaux. Les paramètres cristallins calculés de l'alliage Ti_3Al sont proches avec ceux trouvés par la méthode de pseudopotential. Les paramètres cristallins calculés de l'hydrure Ti_3AlH sont proches avec ceux trouvés par la méthode d'orbital de muffin tin linéaire à liaison serrée. L'énergie de formation de l'hydrure Ti_3AlH est très grande ce qui donne une grande stabilité. La gravimétrie de l'hydrogène dans l'hydrure Ti_3AlH est très petite ce qui traduit du stockage faible de l'hydrogène.

Mots clés: Paramètres cristallins; Alliage Ti_3Al ; Hydrure Ti_3AlH ; $FP-LAPW$; DFT; Energie de formation ; Stockage de l'hydrogène.

Abstract:

In this work, Crystal parameters of Ti_3Al alloy and Ti_3AlH hydride were calculated at the ground state (OK) using the full potential linearized augmented plane wave method $FP-LAPW$, and the approximation of density functional theory DFT. The calculated crystal parameters of the Ti_3Al alloy and the Ti_3AlH hydride are close to the experimental results. The calculated crystal parameters of the Ti_3Al alloy are close to those found by the pseudopotential method. The calculated crystal parameters of the Ti_3AlH hydride are close with those found by the linear tight-binding muffin tin orbital method. The formation energy of the Ti_3AlH hydride is very high, which gives great stability. The gravimetry of hydrogen in the Ti_3AlH hydride is very small, which leads to the low hydrogen storage.

Keywords: Crystal parameters; Ti_3Al alloy; Ti_3AlH hydride; $FP-LAPW$; DFT, Formation energy; Hydrogen storage.

II.....	الاهداء
III.....	التشكرات
IV.....	الملخص
V.....	الفهرس
VIII.....	قائمة الاشكال
IX.....	قائمة الجداول
01.....	المقدمة العامة
03.....	الفصل الأول: عموميات حول هدريدات المعادن البينية
04.....	1.1_ مقدمة
04.....	2.1_ الهيدروجين Hydrogen
04.....	1.2.1_ تعريف الهيدروجين
04.....	2.2.1_ موضع الهيدروجين في الجدول الدوري
04.....	3.2.1_ اكتشافه
05.....	4.2.1_ خواص الهيدروجين
05.....	5.2.1_ نظائر الهيدروجين
06.....	6.2.1_ استخدامات الهيدروجين
06.....	3.1_ التيتانيوم Titanium
06.....	1.3.1_ تعريف التيتانيوم
06.....	2.3.1_ اكتشافه
07.....	3.3.1_ خواص التيتانيوم
07.....	4.3.1_ استخدامات عنصر التيتانيوم
08.....	4.1_ الالمنيوم Aluminum
08.....	1.4.1_ تعريف الالمنيوم

08.....	2.4.1_ اكتشافه.....
08.....	3.4.1_ خواص الالمنيوم.....
08.....	4.4.1_ استخدامات عنصر الالمنيوم.....
09.....	5.1_ المركبات المعدنية البينية: composé intermétallique.....
09.....	1.5.1_ تعريفها.....
09.....	2.5.1_ خصائصها.....
10.....	6.1_ تعريف الهديرات.....
11.....	الفصل الثاني النظرية التابعية للكثافة وبرنامج WIEN2K.....
12.....	1.2_ مقدمة.....
12.....	2.2_ معادلة شرودينغر للبلورة.....
13.....	3.2_ التقريب الأديباتيكي (Born-Oppenheimer).....
13.....	4.2_ تقريب هارترى فوك (Hartree_ Fock).....
14.....	5.2_ نظرية الكثافة التابعية DFT.....
14.....	1.5.2_ نظرية هوهنبارغ _ كوهن.....
15.....	2.5.2_ معادلة كوهن_ شام (Kohn-Sham) KS.....
15.....	3.5.2_ تقريب كثافة الموضع LDA.....
16.....	4.5.2_ تقريب التدرج المعمم GGA.....
16.....	5.5.2_ حلول معادلة كوهن_ شام.....
17.....	6.2_ طريقة الأمواج المستوية المتزايدة APW.....
19.....	7.2_ طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW.....
20.....	8.2_ برنامج WIEN2k.....
23.....	الفصل الثالث النتائج والمناقشات.....
24.....	1.3_ مقدمة.....
24.....	2.3_ انشاء مساحة العمل.....
24.....	3.3_ إنشاء ملف البنية Ti ₃ Al -struct و Ti ₃ AlH-struct.....
26.....	4.3_ اختبارات التقارب.....

27.....	5.3_برامج الاعدادات الاولى.....
28.....	6.3_ برامج الحلقة SCF.....
29.....	7.3_ الدراسة البنيوية.....
29.....	1.7.3_ حالة الاتزان لـ Ti_3Al و Ti_3AlH
32.....	2.7.3_ طاقة التشكل للهيدريد Ti_3AlH
33.....	3.7.3_ حساب الكسر الكتلي الهيدروجيني Gravimetric.....
34.....	الخاتمة.....
35.....	المراجع.....

قائمة الاشكال

17	الشكل_1.2_ : الحلقة التكرارية للحساب
18	الشكل_2.2_ : كمون كرة M.T
22	الشكل_3.2_ : بنية برنامج WIEN2k
26	الشكل_1.3_ : بنية السبيكة Ti_3Al
26	الشكل_2.3_ : بنية الهيدريد Ti_3AlH
27	الشكل_3.3_ : نافذة برامج تهيئة أنظمة الاستعداد الأولية Initialize-calculation
28	الشكل_4.3_ : حلقة SCF للحساب
29	الشكل_5.3_ : نافذة Optimize
30	الشكل_6.3_ : منحني تغير الطاقة بدلالة الحجم للسبيكة Ti_3Al
30	الشكل_7.3_ : منحني تغير الطاقة بدلالة الحجم للهيدريد Ti_3AlH

قائمة الجداول

5	الجدول_1.1: أهم الخصائص الفيزيائية للهيدروجين
7	الجدول_2.1: أهم الخصائص الفيزيائية والكيميائية للتيتانيوم
9	الجدول_3.1: أهم الخصائص الفيزيائية الكيميائية للالمنيوم
25	الجدول_1.3: يوضح مدخلات ملف البنية StructGen TM المميزة لالومينيد التيتانيوم Ti_3Al
25	الجدول_2.3: يوضح مدخلات ملف البنية StructGen TM المميزة لهيدريد أالومينيد التيتانيوم Ti_3AlH
31	الجدول_3.3: نتائج الدراسة البنيوية للمركبين Ti_3Al و Ti_3AlH
32	الجدول_4.3: المقارنة بين النتائج المحسوبة والنتائج التجريبية والنظرية السابقة
32	الجدول_5.3: قيم الطاقة الكلية للسبيكة Ti_3Al والهيدريد Ti_3AlH
33	الجدول_6.3: طاقة التشكل للهيدريد المدروس Ti_3AlH
33	الجدول_7.3: يوضح الكتل المولية لمختلف العناصر الموجودة في الدراسة

المقدمة العامة

للفيزياء فروع عديدة من بينها فيزياء المواد التي لها دور فعال في مجالات الحياة وتطويرها للعديد من التطبيقات. وذلك بالنظر الى أهمية المواد منها المعادن التي لها أهمية كبيرة هي الأخرى في الصناعة والتكنولوجيا.

تم إحرار تقدم هائل في فهم واستخدام المركبات المعدنية البينية بالنظر الى الخصائص التي تتميز بها. التي بينت ان للعديد من المركبات المعدنية البينية خصائص غير عادية لم يتم ملاحظتها في المعادن والسبائك العادية. من بين تطبيقاتها: أنظمة تخزين الهيدروجين، اقطاب بطارية هيدريد معدن النيكل، أنظمة تنقية وأجهزة استشعار ومحفزات للهيدروجين وغيرها من التطبيقات.

في الآونة الاخيرة اكتسبت المركبات المعدنية البينية مكانة بارزة وذلك لاستخدامها على نطاق واسع في تطوير سبائك معدنية ماصة للهيدروجين تأتي في مجموعات متنوعة من التراكيب.

مع ذلك فان استخدام هيدريدات المعادن البينية محدود نوعا ما نظرا لان لها قدرة تخزين منخفضة للهيدروجين حسب الوزن وبطبيعة الخواص الحركية وإجراءات التنشيط مقعدة. فليس من الممكن الحصول على سعة تخزين للهيدروجين أكبر من (2 wt. %) على أساس مواد تخزين الهيدروجين للمركبات المعدنية البينية المتاحة حاليا.

تهتم ميكانيك الكم بعلم الذرات وتقوم على دراسة خصائص بعض المواد وذلك باستخدام معادلة شرودينغر وحلولها لعدد معين من الذرات والجزيئات أما في الأنظمة المعقدة نستعمل نظرية الكثافة التابعية DFT وتقريباتها. الهدف منها هو إيجاد الخصائص الفيزيائية والكيميائية للأنظمة من خلال معرفة البنية الالكترونية حيث يتم الحساب في برنامج WIEN2K. وهذا ما سوف نستند عليه في دراستنا هذه.

في هذا العمل نحن بصدد حساب الثوابت البلورية للسبيكة Ti_3Al والهيدريد Ti_3AlH في حالة الاتزان (0K) ومقارنة النتائج المتحصل عليها مع النتائج التجريبية والنظرية السابقة. اعتمدنا في هذه الدراسة على نظرية الكثافة التابعية DFT وطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل $FP-LAPW$ ، باستعمال برنامج WIEN2K. سوف نتطرق في الخواص البنيوية الى تحديد ثوابت الشبكة في حالة الاتزان وحساب طاقة التشكل لهيدريد

Ti_3AlH .

تم تقسيم هذه الدراسة الى ثلاثة فصول هي كالتالي:

- ❖ في الفصل الأول قمنا بدراسة كل من الهيدروجين والتيتانيوم والالمنيوم من خلال التطرق للخواص الكيميائية والفيزيائية، النظائر والاستعمال لكل عنصر وكذا تطرقنا إلى المركبات المعدنية البينية.
- ❖ الفصل الثاني يتضمن نظرية الكثافة التابعية وتقريباتها (معادلة شرودنجر، التقريب الأديباتيكي "Born-Oppenheimer"، تقريب "Hartree-Fock"، نظرية هوهانبارغ كوهن، معادلة كوهن شام "Kohn-Sham"، تقريب كثافة الموضع LDA، تقريب التدرج المعمم GGA).
- ❖ الفصل الثالث تناولنا فيه شرح لطريقة الحساب ومناقشة النتائج المتحصل عليها بالنسبة للخواص البنيوية وطاقة التشكل والكسر الكتلي الهيدروجيني.

الفصل الأول: عموميات حول هدريدات المعادن البينية

1.1_مقدمة

بالنظر الى الخصائص التي تتميز بها المركبات المعدنية البينية فقد أدى ذلك الى ظهور العديد من التطورات الجديدة في المواد. بناء على ذلك تعد ألومينيدات التيتانيوم من المركبات المهمة في التطبيقات الفضائية والصناعات الكيميائي [1]. فقد جذبت الاهتمام باستخدامها في تطبيقات ريش التوربينات. من المعروف أيضا أن هذا المركب يمكنه امتصاص كمية معتبرة من الهيدروجين مشكلا بذلك سلاسل من هيدريدات معدنية [2].

2.1_الهيدروجين Hydrogen

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 [3].

2.2.1_موضع الهيدروجين في الجدول الدوري

من خلال دراسة الخواص الكيميائية للهيدروجين نجد انه:

_ يمكن وضعه على رأس المجموعة الأولى (الفلزات القلوية) والتي تحتوي على الكترون واحد في مدار الطبقة الخارجية والذي يمكنها فقده بسهولة لتتحول الى ايون موجب.

_ او يمكن وضعه على رأس المجموعة السابعة (الهالوجينات) وذلك لكونه يحتاج الى الكترون واحد لكي يصل الى تركيب الغاز الحامل الذي يليه وهو الهليوم ويشكل بذلك الهيدريد السالب والذي يعطي الهيدريدات باتحاده مع العناصر الموجبة القوية ويكون احادي التكافؤ ذو درجة اكسدة (-1) [4].

3.2.1_اكتشافه

يعود الفضل في اكتشاف الهيدروجين إلى 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 الفلزات مع الأحماض (بالهواء القابل للاشتعال) وفي عام 1781م اكتشف ان الغاز يعطي باحتراقه الماء، لذلك ينسب اكتشاف هذا العنصر له. وفي عام 1783م، قام العالم "لافوازيه" بمنح العنصر المكتشف اسم "الهيدروجين"، وذلك باشتقاق التسمية من الاغريق، حيث إن لفظه "هيدرو" تعني ماء ولفظة "جين" تعني مكون أو مولد.

4.2.1_ خواص الهيدروجين

من الخواص الكيميائية: كهرو سالبية الهيدروجين 2,1، فهي ما بين العناصر الكهرو سالبية التي تميل إلى ضم الكترولونات إضافية والعناصر الكهرو جابية التي تميل إلى التخلي عن بعض الكترولونات. ولهذا السبب فإن الهيدروجين يرتبط في معظم مركباته برابطة مشتركة مع العناصر الأخرى. فيتحد الهيدروجين مع معادن المجموعة الأولى والثانية مكونا مركبات بلورية ذات بنية أيونية يوجد فيها الهيدروجين على شكل أيون سالب وتسمى هيدريدات المعادن (الجدول 1.1).

الجدول 1.1: أهم الخصائص الفيزيائية للهيدروجين
الجدول 1.1: أهم الخصائص الكيميائية والفيزيائية للهيدروجين

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

5.2.1_ نظائر الهيدروجين

يوجد للهيدروجين خمسة نظائر، ولكن أهم هذه النظائر بالنسبة للكيميائيين هي:

الديتريوم H_1^2 وهو هيدروجين ثقيل يتكون من بروتون، نيترون والكترون.

التريتيوم H_1^3 وهو هيدروجين أثقل له نشاط إشعاعي تبلغ فترة نصف العمر $(t_{1/2})$ 12.4 سنة.

بينما النظيرين H_1^4 ، H_1^5 نظائر مصنعة اكتشفت حديثا، فترة نصف العمر $(t_{1/2})$ لهما قصيرة جداً [5].

6.2.1_ استخدامات الهيدروجين

يمكن استخدام الهيدروجين في محركات الاحتراق الداخلي ومركبات خلايا الوقود، كما يمكنه أن يكون وسيلة فعالة لتخزين الطاقة من مصادر متجددة وتمثل الاستخدامات الفرعية للهيدروجين اليوم في:

__ الصناعة الالكترونية في إنتاج أنصاف النواقل والألياف البصرية.

__ يستخدم كوقود للصواريخ وكوقود نووي في المفاعلات النووية.

__ يستخدم في توليد الطاقة الحرارية وذلك بحرقه المباشر في المحطات الحرارية.

__ كما يستخدم في توليد الطاقة الكهربائية بواسطة خلايا الوقود والتي تعد تقنية حديثة.

تقدر حاليا النسبة المستهلكة من الهيدروجين المنتج عالميا حوالي 50% في إنتاج الأمونيا 37% في تكرير النفط 8% في إنتاج الميثانول والباقي في الاستخدامات الأخرى [6]، [7]، [8] و [9].

3.1_ التيتانيوم Titanium

1.3.1_ تعريف التيتانيوم

هو عنصر كيميائي رمزه Ti وعدده الذري 22، وهو ينتمي إلى عناصر المستوى الفرعي d ويقع في الجدول الدوري ضمن عناصر المجموعة الرابعة والسطر الرابع. التيتانيوم فلز انتقالي ذو لون ابيض فضي لامع خفيف، متين ومقاوم للتآكل حتى في الظروف القاسية. من النادر العثور على التيتانيوم بشكله العنصري الحر في الطبيعة، فهو يتوفر في عدد من المعادن خاصة الروتيل والإلمينيت، وهي معادن واسعة الانتشار في القشرة الأرضية وفي غلاف الأرض الصخري [10].

2.3.1_ اكتشافه

تم اكتشاف التيتانيوم سنة 1791م، ويعود الفضل في ذلك الى العالم الجيولوجي "وليام غريغور" حيث تمكن من تمييز وجود عنصر جديد في معدن الالمينيت ($FeTiO_3$) في موقع في مقاطعة كورنوال البريطانية، وذلك عندما وجد رمادا في العينة ولاحظ أنه ينجذب إلى المغناطيس [11]. بإجراء تحليل إضافي تأكد غريغور من وجود أكسيدين للفلازين. تمكن من تمييز أحدهما وهو أكسيد الحديد، أما الأكسيد الأبيض الآخر فلم يستطع نسبته إلى فلز معروف في ذلك

الوقت [12]. ثم في سنة 1795م، وبشكل مستقل استطاع "مارتن كلابروت" أن يحصل على الأكسيد في عينة روتيل (TiO_2) مستقدمه من أوروبا الوسطى، مؤكداً بذلك اكتشاف العنصر الجديد والذي أطلق عليه اسم «تيتانيوم»؛ نسبة إلى تيتان.

3.3.1_خواص التيتانيوم

الجدول 2.1 يوضح بعض الخصائص الكيميائية والفيزيائية للتيتانيوم.

الجدول_2.1: أهم الخصائص الكيميائية والفيزيائية للتيتانيوم

الخاصية	القيمة
الكتلة المولية	$47.867g.mol^{-1}$
الكتلة الحجمية	$4.506g.cm^{-3}$ à $20\text{ }^{\circ}C$
نقطة الانصهار	$1668^{\circ}C$
نقطة الغليان	$3287\text{ }^{\circ}C$
نصف القطر الذري	147pm
الكهرو سالبية	1.54
التوزيع الالكتروني	[Ar] $3d^2 4s^2$
طاقة التأين الاولى	$658.8 kJ.mol^{-1}$
البنية البلورية	نظام بلوري سداسي
النظائر المستقرة	^{50}Ti ; ^{49}Ti ; ^{48}Ti ; ^{47}Ti ; ^{46}Ti

4.3.1_استخدامات عنصر التيتانيوم

_صناعة السبائك (تيتانيوم مع الألمنيوم، فانديوم، حديد، نحاس،...) [13].

_يخلط التيتانيوم مع الفولاذ لخفض محتوى الكربون.

_نظراً لخواص التيتانيوم العديدة فإنه يستخدم في صناعة هياكل الطائرات وكذلك في تركيب المنشآت الصناعية.

_يدخل التيتانيوم وسبائكه في العديد من التطبيقات الطبية بما في ذلك صناعة الأدوات الجراحية وزراعة العظام والمفاصل الاصطناعية، وكذلك في مجال زراعة الأسنان.

4.1_الالمنيوم—Aluminum

1.4.1_تعريف الالمنيوم

هو عنصر كيميائي رمزه Al وعدده الذري 13، يقع في المرتبة الثانية ضمن عناصر المجموعة الثالثة عشرة (المجموعة الثالثة وفق ترقيم المجموعات الرئيسية) في الجدول الدوري. الالمنيوم فلز خفيف ذو لون أبيض فضي، يتميز بانخفاض كثافته ومقاومته للتآكل، وهو قابل للسحب والطرق. وهو من أكثر المعادن انتشاراً في القشرة الأرضية، فترتيبه الثالث من بين أكثر العناصر الكيميائية وفرة فيها بعد الأكسجين والسيليكون حيث يشكل الالمنيوم حوالي 8% من كتلة سطح الأرض الصلب [14].

2.4.1_اكتشافه

تعود المحاولات الأولى للحصول على معدن الالمنيوم إلى حوالي سنة 1760م، إلا أن أول محاولة ناجحة في عزل هذا المعدن كانت من إنجاز الكيميائي هانز أورستد حيث فاعل كلوريد الالمنيوم اللامائي مع ملغمة البوتاسيوم، نتيجة لذلك تحصل على كتلة من معدن يشبه القصدير [15]. في العام التالي نشر أورستد نتائجه وعرض عينة من المعدن الجديد على العموم. كرر فريدرش فولر سنة 1827م التجارب التي أجراها أورستد لعدة مرات، إلى أن نجح في الحصول على مسحوق من الألومنيوم. وفي سنة 1845م تمكن من الحصول على قطع من معدن الالمنيوم، كما قدم وصفا علميا للخواص الفيزيائية له. بسبب تلك الإنجازات اعتُبر فولر لعدة سنوات من قبل البعض على أنه مكتشف الالمنيوم [16].

3.4.1_خواص الالمنيوم: الجدول 3.1 يوضح بعض الخصائص الكيميائية والفيزيائية للالمنيوم.

4.4.1_استخدامات عنصر الالمنيوم

__للألومنيوم صلابة بنيوية نوعية مرتفعة مقارنة بالفولاذ لهذا السبب يستخدم الألومنيوم وسبائكه بكثرة في صناعة الهياكل المعدنية المستخدمة في وسائل النقل، خاصة صناعة الطائرات، المركبات الفضائية وكذلك في صناعة هياكل السيارات والدراجات الهوائية.

__يُستخدم الألومنيوم وسبائكه بشكل كبير في صناعة قطع السيارات، وذلك بسبب خواصها الحرارية والميكانيكية (مثل قابلية السبك) الجيدة.

__للألومنيوم تطبيقات في الصناعات الإلكترونية نظرا للخواص الإلكترونية والحرارية الجيدة. فهو يدخل في تركيب الدارات المتكاملة والترانزستورات.

__يكثر دخول الألومنيوم في تصنيع سبائك مختلفة ذات تطبيقات خاصة، مثل سببكته مع التيتانيوم.

الجدول_3.1_: أهم الخصائص الكيميائية والفيزيائية للالمنيوم

الخاصية	القيمة
الكتلة المولية	26.9815386 g.mol ⁻¹
الكتلة الحجمية	2.70 g.cm ⁻³ à 20 °C
نقطة الانصهار	660.32°C
نقطة الغليان	2519 °C
نصف القطر الذري	143pm
الكهرو سالبية	1.61
التوزيع الالكتروني	[Ne] 3s ² 3p ¹
طاقة التأين الاولى	577.5 kJ.mol ⁻¹
البنية البلورية	مكعب مركزي الوجه
النظائر	²⁶ Al ، ²⁷ Al (نظير مشع نادر الوجود)

5.1_ المركبات المعدنية البينية: Composé intermétallique

1.5.1_تعريفها

المعدن البيني (يطلق عليه أيضا المركب بين المعادن، والسبائك البينية، والسبائك المعدني المرتب، والسبائك طويلة المدى المطلوبة) هو نوع من السبائك المعدنية التي تتكون من عنصرين أو أكثر من العناصر المعدنية. بمعنى أوسع، فهي تتكون من عناصر معدنية و / أو شبه معدنية. تتميز كل منها بترتيب منظم لنوعين أو أكثر من الذرات، أي تكوين شبكة فائقة، لها أنواع مختلفة من الترابط بين الذرات، بدءًا من الترابط المعدني إلى الترابط التساهمي أو الأيوني. ينتج عن ترتيب الذرات والترابط القوي بين الذرات العديد من الخصائص الجذابة لمركبات المعادن البينية [17].

2.5.1_خصائصها

المواد المعدنية البينية صلبة بشكل عام وهشة. وبالتالي تكون السبائك التي تحتوي على مواد معدنية بينية هشة أيضًا. ولها خصائص ميكانيكية جيدة لدرجات الحرارة العالية، من المعروف أن العديد من المركبات المعدنية البينية لها وظائف

وخصائص غير عادية لم يتم ملاحظتها في المعادن والسبائك العادية. فبالتالي تعمل كمواد مغناطيسية، موصلات فائقة، أشباه موصلات، سبائك ماصة للهيدروجين وما إلى ذلك [17].

6.1_ تعريف الهيدريدات

يطلق هذا الاسم بصورة عامة على المركبات المتكونة من اتحاد الهيدروجين مع أي عنصر من عناصر الجدول الدوري. وبصورة أوضح هي المركبات المتكونة من ارتباط الهيدروجين مع العناصر الأقل كهرو سالبية منه فقط. وتنقسم الهيدريدات بشكل رئيسي إلى ثلاث فئات أو مجموعات رئيسية. يتم تحديد الفئات على أساس العناصر التي يشكل الهيدروجين روابط معها أو ببساطة على أساس الروابط الكيميائية [3].
تتمثل هذه المجموعات في:

الهيدريدات التساهمية: تتكون من ذرة هيدروجين مع مركب أو أكثر من المركبات غير المعدنية.

الهيدريدات الأيونية: تتكون هذه المركبات بين الهيدروجين وأكثر المعادن نشاطاً مثل المعادن القلوية.

الهيدريدات المعدنية: هي المركبات التي تتكون من هيدروجين ومركب معدني.

الفصل الثاني: النظرية التابعة للكثافة وبرنامج WIEN2K

1.2_ مقدمة

توفر ميكانيك الكم الإطار المثالي لدراسة الخصائص الفيزيائية لنظام صلب وذلك بالوصف الكامل له بواسطة حساب دالة الموجة الموافقة: $\Psi(r_1, r_2, \dots, r_N)$. في الحالة العامة للنظام الصلب (الكترونات + انوية) يتطلب حل معادلة شرودينجر عدد كبير من المعادلات التفاضلية في وقت واحد، 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 لتبسيطها [18].

2.2_ معادلة شرودنجر للبلورة

تسمح معادلة شرودنجر بإيجاد الطاقات الذاتية التي من خلالها نحسب المتجهات الذاتية والتي تعبر عن أساس جديد بدلالة أساس قديم (الأساس الرئيسي تكون فيه مصفوفة النظام قطرية) ونستطيع من خلاله 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) [19] 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 Ψ : 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 والإلكترونات على الترتيب.

V_{ee} : تفاعل كولوم الكترون_الكترتون.

V_{NN} : تفاعل كولوم نواة_نواة.

V_{eN} : تفاعل كولوم الكترون_نواة.

للنواة. الاحداثيات المكانية للإلكترونات المشكلة لنظام البلوري، R_1, R_2, \dots, R_n : الاحداثيات المكانية r_1, r_2, \dots, r_n .

_ لإيجاد حل لمعادلة شرودنجر من الضروري اختزال هذا النظام إلى نظام من الجسيمات المستقلة، أي تحليل إلى 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 3 مراحل مختلفة:

3.2_ التقريب الاديباتيكي (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 [20]:

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

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

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

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

E_e : تمثل طاقة الالكترونات التي تتحرك في المجال الكهربائي لأنوية ثابتة في الفراغ.

بسبب تعقيد تفاعلات الكترون_الكترون فإننا نلجأ الى تقريب آخر: تقريب هارترى فوك.

4.2_ تقريب هارترى فوك (Hartree_Fock)

_ يمكن حل هذه المعادلة لجسيم واحد حيث يمكن أن تحلل المعادلة الى نظام من عدة معادلات [21]، وذلك بالاعتماد على نموذج الالكترونات المستقلة واخذ التفاعلات الإلكترونية بعين الاعتبار. لذلك أدخل هارترى 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 الإلكترون في الحقل المتوسط الذي تنتجه جميع الإلكترونات الأخرى.

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

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

وتكتب الطاقة الكلية للجسملة كمجموع الطاقات الموافقة لكل حالة الكترونية:

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

5.2_ نظرية الكثافة التـابعية DFT

قدم توماس وفيرمي عام 1927م نظرية تستخدم لحساب الكثافة الإلكترونية تعرف باسم نظرية دالة الكثافة DFT وذلك لوصف أنظمة حقيقية لنظام مكون من الإلكترونات. لم يأخذ كل من توماس وفيرمي اثار التبادلات التي تنشأ بين الإلكترونات 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 الإلكترونات في تفاعل مع نوى.

1.5.2_ نظرية هوهنبارغ _ كوهن [21]

_ 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 ρ في الحالة الأرضية ونكتب:

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

_ **النظرية 02** (نظرية التغيير): بإدخال المؤثر \hat{O} يصبح الهاملتونيان \hat{H} ، دالة الطاقة الكلية للحالة الأرضية

$$EV_{ext}[\rho] \equiv H[\rho]$$

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

حيث: $[F_{HK}]$ دالة الكثافة لـ 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 ρ_0

$$E_0 = E(\rho_0) = Min E(\rho) \text{ ومنه: } V_{ext} \text{ للمكون الخارجي}$$

2.5.2 معادلة كوهن-شام KS (Kohn-Sham)

في عام 1965 م كتب KS كثافة الإلكترونات كمجموع لكثافة الجسيمات مع استخدام مبدأ التغيرات للحصول على طاقة الحالة الأساسية. وتعطى كثافة احتمال تواجد الشحنة بـ:

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

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 الإجمالية والغائب في حل هارترى فوك أي:

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

حيث X هو كمون تبادل الإلكترونات والذي يعرف بـ:

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

وعليه تكتب دالة هوهنبارغ-كوهن F_{HK} بـ:

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

أي 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 أن طاقة الارتباط والتبادل تقسم إلى 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 تركز مبدئيا على DFT وبتطبيق طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا

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 $i\alpha$ هي معاملات النشر لدالة الموجة.

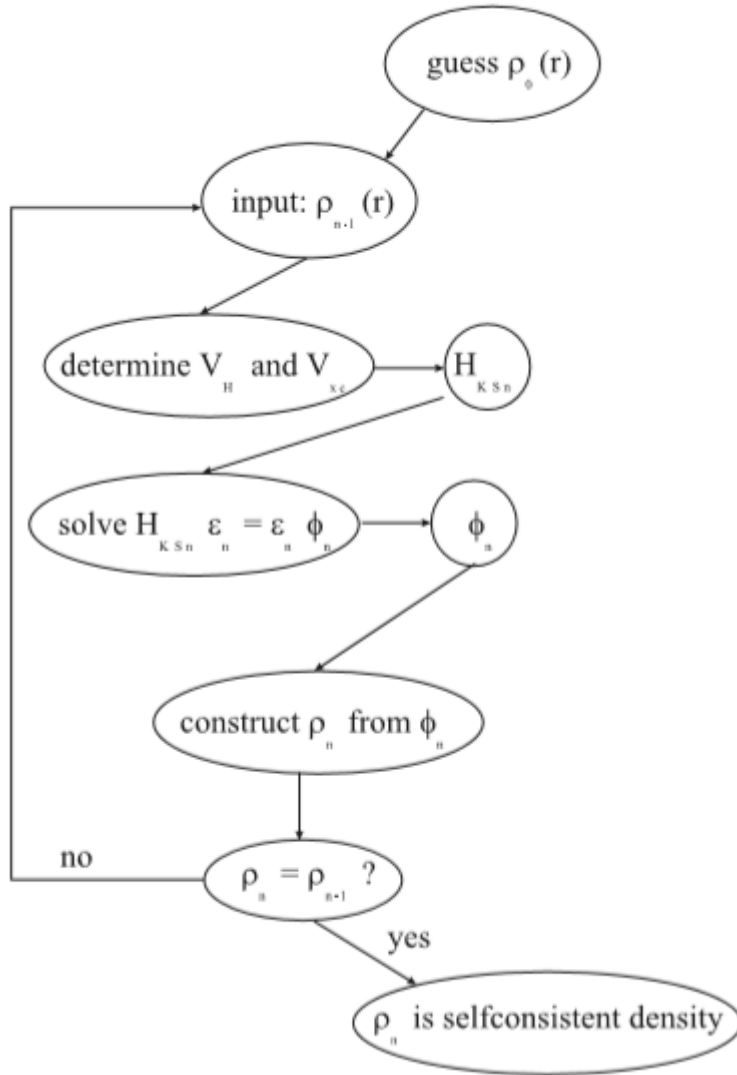
عمليا لحساب المعاملات $C_{i\alpha}$ يجب حل المعادلات الأساسية بطريقة الدورات التكرارية الممثلة في الشكل (1.2)

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 [20].



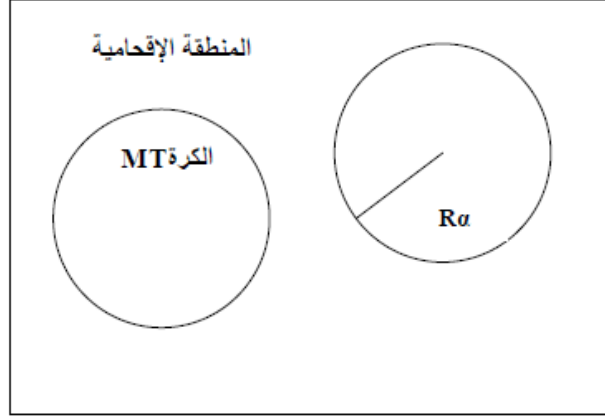
الشكل_1.2_: الحلقة التكرارية للحساب

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 تح الشكل_2.2: كمون كرة (M.T) اط بالأنوية.

يعطي الاساس بالعلاقة التالية:

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

Ω: يمثل حجم الخلية الموحدة.

Rα: يمثل نصف قطر كرة M.T

Cg: معاملات النشر.

Ylm: الدالة التوافقية الكروية.

وعليه حلول معادلة شرودنجر تكون كالتالي:

1- حلول شعاعيه داخل الكرة (M.T)

2- موجة مستوية في المنطقة البينية.

UL: هي حلول منتظمة لمعادلة شرودنجر للجزء الشعاعي الذي يكتب:

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

حيث V(r): الكمون الكروي؛ E_l الطاقة الخطية لضمان استمرار الدالة ϕ(r) على سطح الكرة (M.T) ،

تنشر المعاملات A_{lm} بدلالة المعاملات C_G الخاصة بالأمواج المستوية في المنطقة البينية. بعد الحساب نجد:

$$A_{lm} = \frac{4\pi^2}{\sqrt{\Omega}U_1(R_1)} \sum_G C_{Gj_1} (|k + g|R_\alpha) Y_{lm}^*(k + G) \dots\dots\dots(29.2)$$

في طريقة APW ظهرت مجموعة من الصعوبات خاصة في الدوال وذلك لان في حالة نقصان المعاملات l_m 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 بترتيبات 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 $\dot{U}_1(r)Y_{lm}(r)$ (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:

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

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:

$$U_l(E, r) = U_l(E, r) + \dot{U}_1(E - r)(E - E_l) + O(E - E_l)^2 \dots\dots\dots(32.2)$$

اين $(E - E_l)^2$ يمثل الخطأ الرباعي الطاقي. طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطيا تضمن استمرار دالة الموجة على سطح كرة M.T [22].

8.2_برنامج WIEN2k:

هو برنامج صمم من طرف P.Blaha, 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 [23].

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 تلقائياً 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...) [24]. 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 أيضاً 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 لحلقة تكون منسقة ذاتياً ل SCF ثم يبدأ الحساب مع التكرار إلى غاية الوصول لتقريب المطلوب.

LAPW0: يحسب الكمون الكلي انطلاقاً من الكثافة

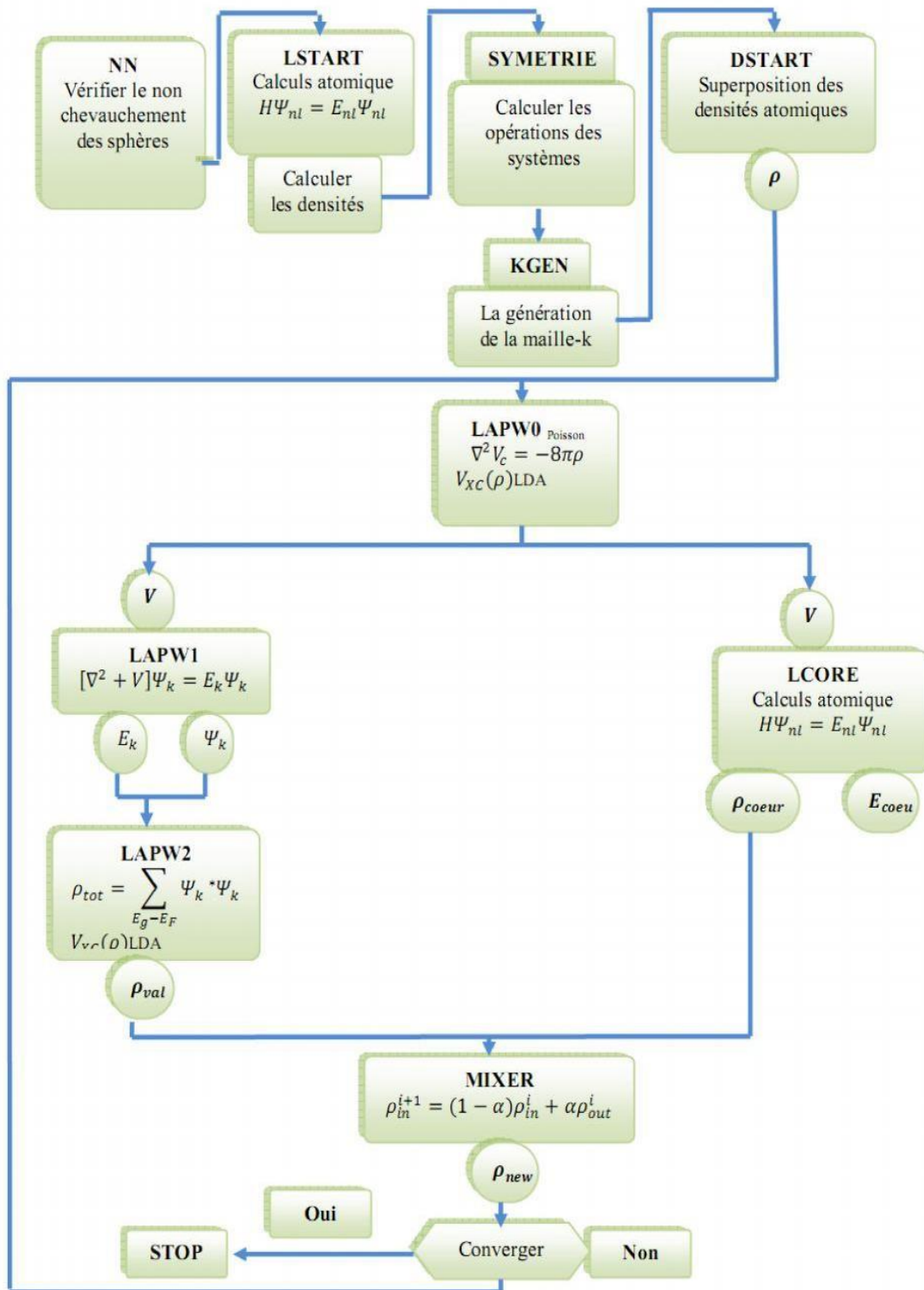
LAPW1: يحسب عصابات التكافؤ، القيم الذاتية و المتجهات الذاتية لحلول معادلة شرودنجر.

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 [23].



الشكل 3.2: بنية برنامج WIEN2k

الفصل الثالث: النتائج والمناقشات

1.3_ مقدمة

يتناول هذا الفصل الجانب العملي من البحث، حيث قمنا بحساب الثوابت البلورية للسبيكة Ti_3Al و Ti_3AlH في حالة الاتزان 0K. اعتمدنا في هذه الدراسة على برنامج WIEN2k الذي بدوره يعتمد على النظرية التابعية للكثافة DFT وطريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا ذات الكمون الكامل FP-LAPW. قمنا بحساب ثوابت الشبكة، النتائج المتحصل عليها سيتم مقارنتها بالنتائج التجريبية والنظرية السابقة.

2.3_ إنشاء مساحة للعمل

بعد استدعاء الواجهة الرسومية للمستخدم w2web على سطر الأوامر، قمنا بإنشاء مساحة للعمل: الأولى باسم Ti_3Al والثانية باسم Ti_3AlH .

3.3_ إنشاء ملف البنية Ti_3Al -struct و Ti_3AlH -struct

يعد هذا الملف اساس لكل العمليات الحسابية القادمة في كل المراحل يتم إنشاؤه من خلال:

1. تنفيذ برنامج StructGenTM الفرعي عن طريق الواجهة الرسومية w2web
2. إدخال معطيات الجدول (1.3) بالنسبة لـ: Ti_3Al ومعطيات الجدول (2.3) بالنسبة لـ: Ti_3AlH . هذه المعطيات تتمثل في الخواص الفيزيائية للبنية والمتمثلة في:
 - تسمية المركب: (Ti_3AlH و Ti_3Al)
 - الزمرة الفضائية: رقم 194 بالنسبة لـ Ti_3Al وهي توافق 8 مواقع غير متماثلة (موقعين مخصصين لـ: Al، 6 مواقع لـ: Ti). أما بالنسبة لـ Ti_3AlH فرقم زمرة الفضائية 221 فالزمرة تكون أولية وهي توافق 5 مواقع غير متماثلة (موقع واحد مخصص لـ Al، موقع واحد لـ H، 3 مواقع لـ Ti).
 - ثوابت الشبكة: بنية سداسية بالنسبة لـ: Ti_3Al وبنية مكعبة بالنسبة لـ: Ti_3AlH واختيار هذه الثوابت a، b و c يكون قريب من النتائج التجريبية.
 - إدخال العناصر الذرية: تسمية الذرات، نصف القطر الذري بوحدة Bohr وعدد الإلكترونات.

الجدول 1.3_: يوضح مدخلات ملف البنية StructGenTM المميزة لالومينيد التيتانيوم Ti₃Al

RMT (Bohr)	الاحداثيات			مواقع فيكوف	العنصر	الزمرة	الشبكة	ثابت الشبكة المدخل (Å)		المركب
	z	y	x					c	a	
2	1/4	2/3	1/3	2c	Al	194_ mmc	سداسية	4.66	5.76	TiAl
	3/4	1/3	2/3							
2	0.25	0.666	0.833	6h	Ti	194_ mmc	سداسية	4.66	5.76	TiAl
	0.25	0.167	0.334							
	0.25	0.167	0.833							
	0.75	0.334	0.167							
	0.75	0.833	0.666							
	0.75	0.833	0.167							

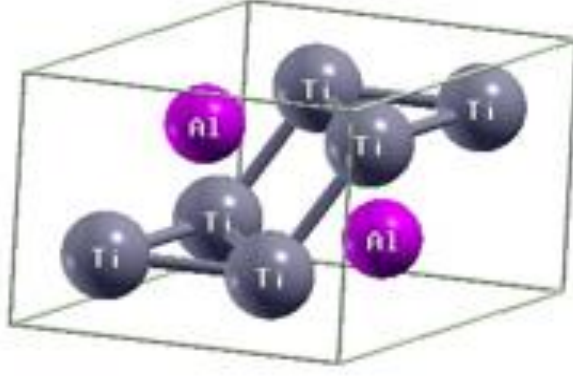
الجدول 2.3_: يوضح مدخلات ملف البنية StructGenTM المميزة لهيدريد ألو مينيد التيتانيوم Ti₃AlH

RMT (Bohr)	الاحداثيات	مواقع فيكوف	العنصر	ثابت الشبكة المدخل (Å)	الزمرة الفضائية	الشبكة	المركب
2	(0.0.0)	1a	Al	4	221-Pm3m	مكعبة	Ti ₃ AlH
1.2	(1/2.1/2.1/2)	1b	H				
2	(0.1/2.1/2) (1/2.0.1/2) (1/2.1/2.0)	3c	Ti				

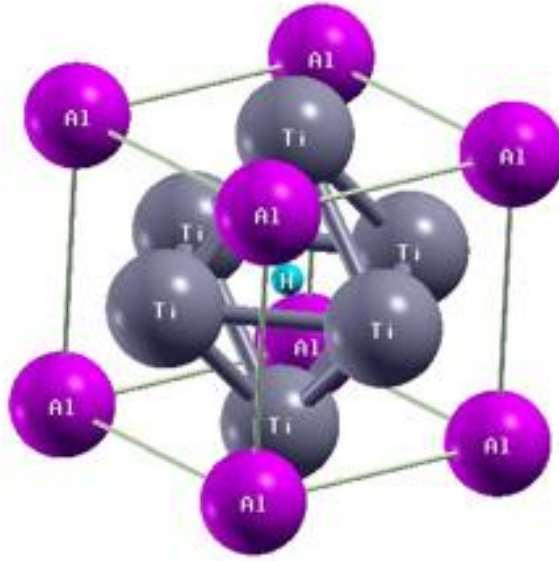
__ بالنسبة لعنصر التيتانيوم Ti فان احداثياتها تكون من الشكل $(x_h, 2x_h, 1/4)$ حيث: x_h تحدد تجريبيا وتأخذ قيمتها $x_h=0.833$ [25].

__ لتأكد من مدخلاتنا قمنا باستظهار ملف البنية بواسطة برنامج Xcrysden الذي يمكننا من رسم البنية الثلاثية الأبعاد في حالة الاتزان لكل من سبيكة الومينيد التيتانيوم Ti₃Al وهيدريد ألو مينيد التيتانيوم Ti₃AlH.

__ البنية البلورية لـ Ti₃Al و Ti₃AlH ممثلة في الاشكال (1.3_ 2.3):



الشكل _1.3_: بنية السبيكة Ti_3Al



الشكل _2.3_: بنية الهيدريد Ti_3AlH

4.3_ اختبارات التقارب

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

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

*نوعية أخذ العينات من منطقة بريليون والمثلة بعدد النقاط k في منطقة بريليون الأولى.

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

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

في بحثنا هذا قمنا بالإختيارات التالية لكلا المركبين:

$$R_{MTmin} * K_{max} = 7 \text{ و } k=1000$$

وذلك من أجل الاعتبارات الآتية:

القيم المختارة تكفي لحساب دقيق.

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

5.3_ برامج الاعدادات الأولية

تهيئة أنظمة الاستعداد الأولية تكون عن طريق تنفيذ مجموعة من البرامج الفرعية الموضحة في الشكل (3.3) ابتداء من

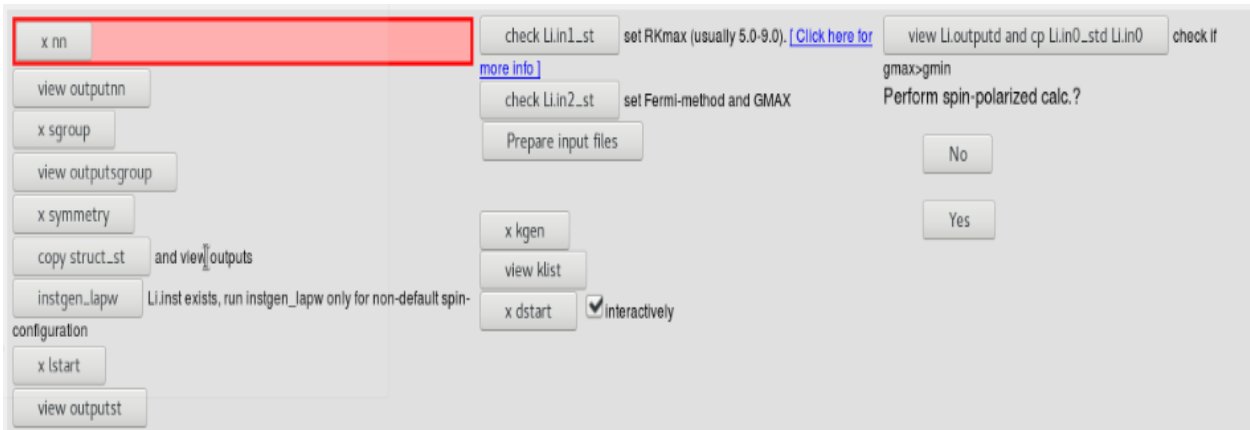
xnn إلى **xdstart** بالترتيب لكل برنامج فرعي من هذه البرامج وظيفته معينة تطرقنا إلى شرحها بالتفصيل في الفصل

الثاني. عند تنفيذنا لهذه البرامج الفرعية نأخذ بعين الاعتبار الشروط التالية:

- اختيار **No** عند تنفيذ برنامج **X-Symmetry**.
- حالة عدم استقطاب السبين **no-spin-polarization** عند تنفيذ برنامج **instgen-lapw**.
- تقريب **PBE-GGA (96)** لحساب كمون تبادلي الارتباط عند تنفيذ برنامج **X Lastart**.
- طاقة فصل حالة التكافؤ من الحالات القلبية هي **6.0 Ry** عند تنفيذ البرنامج.
- عدد النقاط بالنسبة للمركب **Ti₃AlH** و **Ti₃Al** هي: **K_{point}=1000** على الترتيب في منطقة بريليون

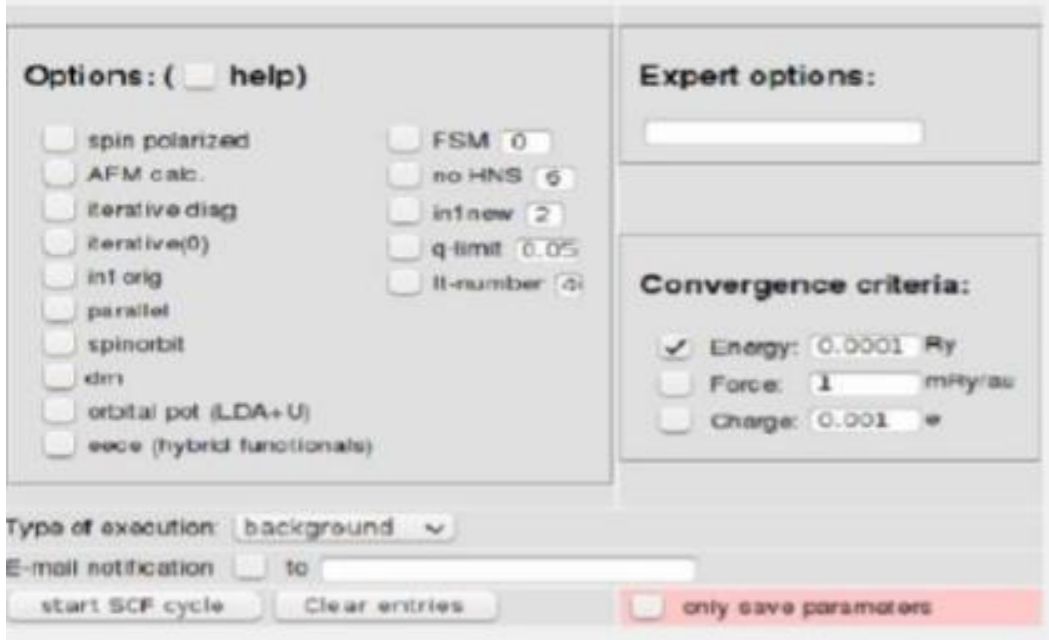
الاولى عند تنفيذ برنامج **X Kgen**.

- اختيار **No** بعد التأكد من ان **G_{Max}** أكبر من **G_{Min}**.



الشكل 3.3: نافذة برامج تهيئة أنظمة الاستعداد الأولية **Initialize-calculation**

- بعد الانتهاء من تهيئة برامج الاستعداد الأولية نضغط على التعليمية **Continue with SCF**.
- فتظهر النافذة الممثلة في الشكل (4.3) وبالضغط على التعليمية **Start SCF cycle** يتم مواصلة الحساب.



الشكل_4.3_ : حلقة SCF للحساب

6.3_ برامج الحلقة SCF

خطوات الحساب داخل حلقة SCF كالتالي:

- البرنامج الأول: حلقة SCF هو LAPW1 الذي يسمح بحساب القيم الذاتية والمتجهات الذاتية لدالة الموجة في الأساس الجديد (الأساس الذي تكون فيه المصفوفة قطرية). وهو البرنامج الذي يستغرق وقت طويلا في هذه الحلقة.
 - البرنامج الثاني: LAPW2 يقوم بحساب الكثافة الإلكترونية الجديدة لا يستغرق هذا الحساب وقتا من الزمن.
 - البرنامج الثالث: LCORE يقوم هذا البرنامج بحساب الحالات الداخلية بالنسبة للجزء الكروي (الحالات القلبية).
 - البرنامج الرابع: MIXER هذا البرنامج يقوم بجمع جميع كثافات الإلكترونات (الحالات المركزية، الحالات شبه مركزية وحالات التكافؤ). في النهاية نتحصل على الكثافة الإلكترونية الجديدة للنظام.
- إذا كانت هذه الأخيرة غير مساوية للكثافة الإلكترونية المدخلة في الحلقة SCF نقوم بإعادة حلقة الحساب.

_ إذا كانت الكثافة الإلكترونية آخر الحلقة مساوية للكثافة الإلكترونية أول الحلقة نتحصل على تقارب وهي تمثل حالة الاتزان والكثافة الإلكترونية المتحصل عليها في حالة الاتزان نتحصل من خلالها على الطاقة الكلية للنظام في حالة الاتزان وذلك بتطبيق النظرية التابعة للكثافة.

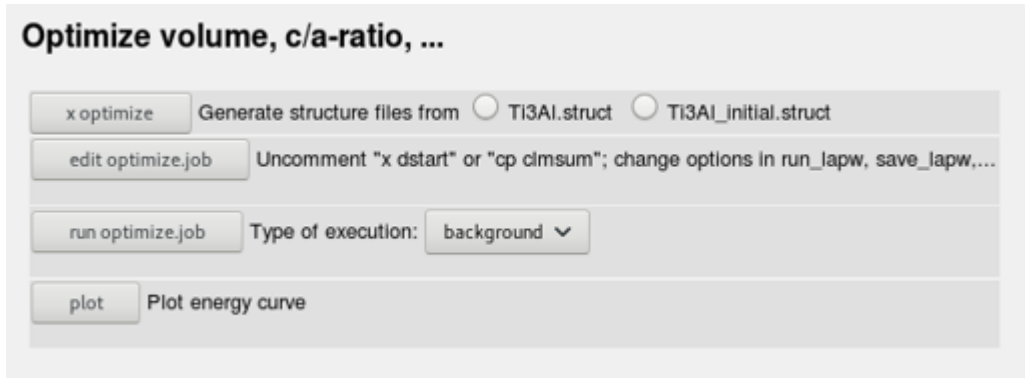
7.3_ الدراسة البنيوية

تتم باستعمال برنامج WIEN2K حيث تعطي الطاقة الكلية للمركب بدلالة الحجم

1.7.3_ حالة الاتزان لـ Ti_3Al و Ti_3AlH

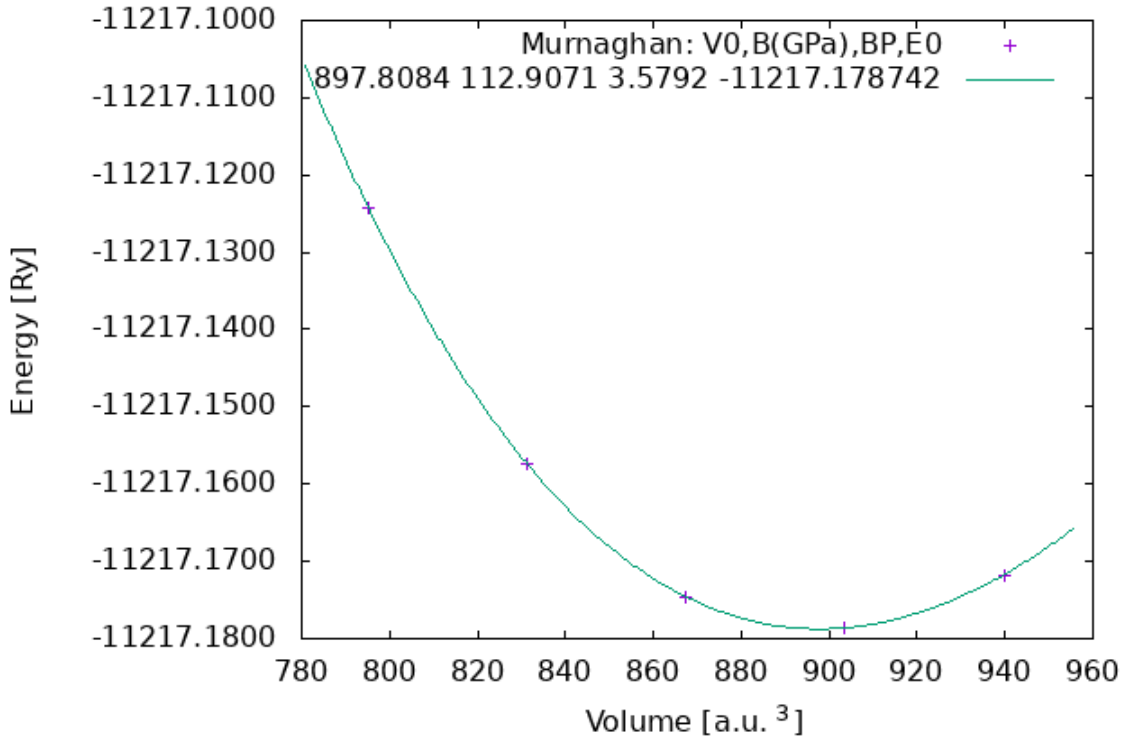
بعد انتهاء حساب حلقة SCF نقوم بتهيئة حساب حجم الخلية من خلال التعليمة (v,c/a) Optimize : فتظهر لنا نافذة (الشكل 5.3) مكتوب عليها optimize volume,c/a-ratl تكون الخطوات كالتالي:

- نختار التعليمة x optimize قصد مسح حالة الاتزان، لتحديد قيمة ثوابت الشبكة (a) في هذه الحالة.
 - تسمح هذه الكيفية بتحديد حجم الخلية عند التوازن الموافق للحد الأدنى من الطاقة E_0 . حيث نقوم بتنفيذ جميع برامج هذه النافذة وذلك بالتغيير في حجم الخلية نحو الانضغاط ونحو التمدد بهدف مسح مجال التوازن. في هذا المجال عند تنفيذ x optimize وفق النسب التالية:
-12%, -8%, -4%, 0%, 4%
- بالنسبة لكل من سبيكة الومنيدي التيتانيوم Ti_3Al او هيدريد الومنيدي التيتانيوم Ti_3AlH ثم نقوم بتنفيذ باقي التعليمات.

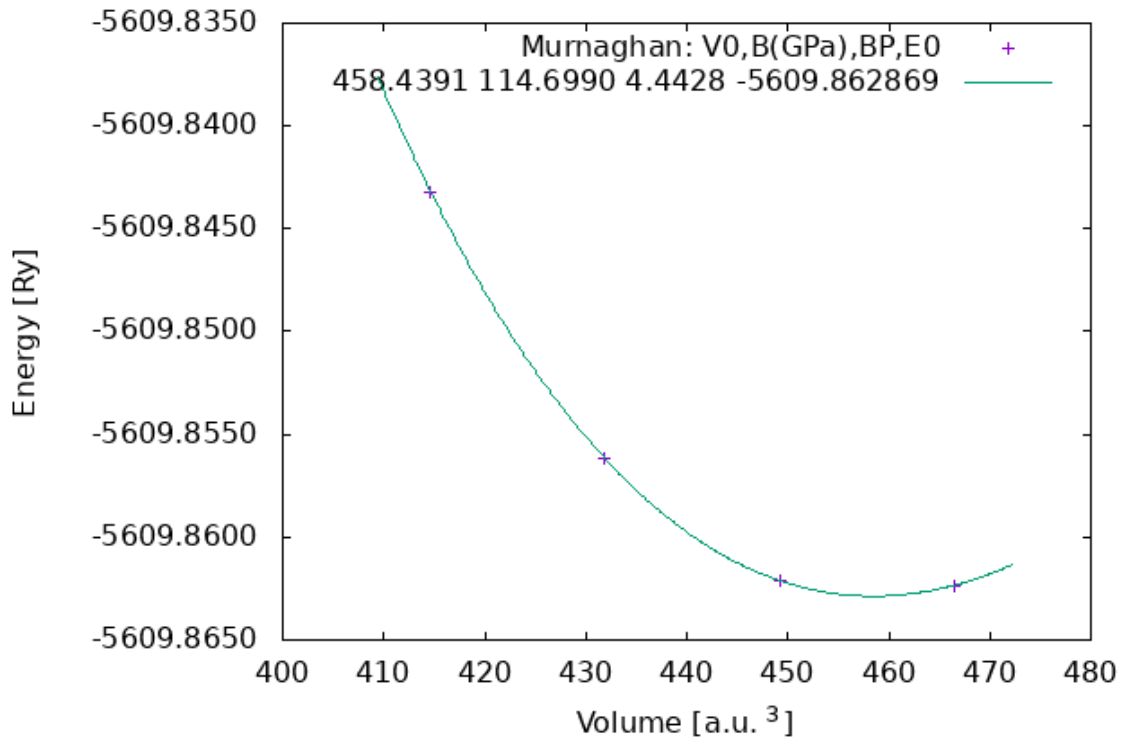


الشكل 5.3_ : نافذة Optimize

يستغرق هذا الحساب وقتاً، نختار التعليمة Plot فتحصل على المنحنيات أسفلها تمثل الطاقة بدلالة الحجم (الأشكال 6.3-7.3).



الشكل 6.3: منحنى تغير الطاقة بدلالة الحجم للسبيكة Ti_3Al



الشكل 7.3: منحنى تغير الطاقة بدلالة الحجم للهيدريد Ti_3AlH

_ هذه المنحنيات توضح التغير في الطاقة بدلالة الحجم، بحيث تقوم بإعطائنا معلومات عن حجم الخلية عند الاستقرار وبالتالي يمكننا تحديد ثابت الشبكة عند التوازن وذلك بواسطة إسقاط هذه المنحنيات على معادلة مرناقا Murnaghan. يمكننا تحديد الخصائص البنيوية للهيدريد في حالة الاستقرار (التوازن) وذلك بتحديد الحجم الموافق لأقل طاقة. هذا الحجم يسمح لنا بتحديد ثوابت الشبكة البلورية، معامل الانضغاط والانضغاطية.

تعطى معادلة Murnaghan كالتالي:

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

حيث:

E_0 : الطاقة الكلية للخلية الأساسية عند التوازن.

V_0 : حجم الخلية الأساسية عند حالة التوازن.

B : معامل الانضغاط وهو يعبر عن كمية الضغط التي يلزم تطبيقها على الخلية الأساسية للحصول على تغير معلوم في حجمه.

B'' : الانضغاطية.

نلخص النتائج في الجدول 3.3 التالي:

الجدول 3.3_: نتائج الدراسة البنيوية للمركبين Ti_3Al و Ti_3AlH

المركب	C (Å)	B(Å)	A(Å)	$V_0(B^3)$	$E_0(Ry)$	B''	B(GPa)
Ti_3Al	4.649	5.747	5.747	897.8084	-11217.178742	3.5792	112.9701
Ti_3AlH	4.0803	4.0803	4.0803	458.4391	-5609.862869	4.4428	114.6990

النتائج المتحصل عليها من الدراسة البنيوية للسبيكة Ti_3Al والهيدريد Ti_3AlH أظهرت تقاريب كبير للنتائج التجريبية والنظرية السابقة (الجدول 4.3). ثوابت الشبكة المحسوبة استعمل فيها طريقة الكمون الكلي وتقريب الخطي للأمواج المستوية المتزايدة (Full Potential-Linear Augmented Plane Wave: FP-LAPW) أما الطرق النظرية المقارن بما في هذا العمل أستعمل فيها طريقة الكمون الزائف Pseudopotential في برنامج VASP وطريقة مدار مفين تين الخطية ذات الرابطة المحكمة (*The Tight-Binding linear Muffin Tin Orbital: TB-LMTO).

*ملاحظة: طريقة الرابطة المحكمة TB-LMTO هي تقريب يستعمل فيه مجموعة من الدوال الموجية التي تتركز على الذرات المعزولة في موقع ذري.

الجدول 4.3: المقارنة بين النتائج المحسوبة والنتائج التجريبية والنظرية السابقة

المركب	A(Å)	B(Å)	C(Å)
Ti ₃ Al (المحسوب)	5.747	5.747	4.649
Ti ₃ Al (تجريبي) [26]	5.77	5.77	4.65
Ti ₃ Al (نظري) [27] برنامج VASP	5.75	5.75	4.65
Ti ₃ AlH (المحسوب)	4.0803	4.0803	4.0803
Ti ₃ AlH (تجريبي) [28]	4.0879	4.0879	4.0879
Ti ₃ AlH (نظري) [29] طريقة TB-LMTO	4.0243	4.0243	4.0243

2.7.3 طاقة التشكل للهيدريد Ti₃AlH

قمنا بحساب الطاقة الكلية لـ Ti₃Al و Ti₃AlH الممثلة في الجدول (5.3) وذلك باستخدام ثوابت الشبكة

الجدول 5.3: قيم الطاقة الكلية للسبيكة Ti₃Al والهيدريد Ti₃AlH

المركب	الطاقة الكلية بـ: (Ry)
Ti ₃ Al	-5608.589283
Ti ₃ AlH	-5609.86287490

تُحسب طاقة التشكل للهيدريد المدروس باستخدام التفاعل الكيميائي كما يلي:



ومنه:

$$E_f(\text{Ti}_3\text{AlH}) = 2E_{\text{tot}}(\text{Ti}_3\text{AlH}) - 2E_{\text{tot}}(\text{Ti}_3\text{Al}) - E_{\text{tot}}(\text{H}_2) \quad \dots\dots\dots(3.3)$$

للقيام بالتطبيق العددي نستعين بقيم الجدول لحساب طاقة التشكل لهيدريد الومينيد التيتانيوم:

$$E_f(\text{Ti}_3\text{AlH}) = 2(-5609.86287490) - 2(-5608.589283) + 2.32 \quad \dots\dots\dots(4.3)$$

$$E_f(\text{Ti}_3\text{AlH}) = -0.2271838\text{Ry} \quad \dots\dots\dots(5.3)$$

معاملات هذه المعادلة الكيميائية تستخدم لحساب طاقة التشكل لهيدريد Ti_3AlH بالنسبة لـ 1 mol من جزيء H_2 من اجل تبسيط المقارنة بين طاقتي التشكل التي تحصلنا عليها (الجدول 6.3).

$$1Ry = 1312.7496997450642 \text{ kJ/mol} \text{ _علمنا ان:}$$

الجدول_6.3: طاقة التشكل للهيدريد المدروس

المركب	طاقة التشكل بوحدة Ry	طاقة التشكل بوحدة kJ/mol
Ti_3AlH	-0.2271838	-289.2354652

من خلال هذه القيمة المحسوبة لطاقة التشكل يتضح لنا جليا أن عكوسية الهيدروجين في هذا الهيدريد صعبة (دخول وخروج الهيدروجين في هذا الهيدريد يكون بصعوبة). نستنتج من ذلك أن الهيدريد Ti_3AlH مستقر جيدا.

3.7.3_ حساب الكسر الكتلي الهيدروجيني Gravimetric

يحسب الكسر الكتلي الهيدروجيني من أجل معرفة نسبة الهيدروجين المخزنة في الهيدريدات:

$$\text{Gravimetric} = \frac{(M_H)}{(M_H)+1(M_{Al})+3(M_{Ti})} \times 100 \dots\dots\dots(6.3)$$

M_i : تمثل الكتلة المولية للعنصر i

الجدول_7.3: يوضح الكتل المولية لمختلف العناصر الموجودة في الدراسة

العنصر (X)	الكتلة المولية (g/mol)
الهيدروجين H	1.0079
الالمنيوم Al	26.981538
التيتانيوم Ti	47.867

_نطبق هذه القيم ونحسب الكسر الكتلي الهيدروجيني G للهيدريد Ti_3AlH :

$$\text{Gravimetric} = \frac{1.0079}{1.0079+26.981538+3 \times 47.867} \times 100 \dots\dots\dots(7.3)$$

$$\text{Gravimetric} = 0.587\% \dots\dots\dots(8.3)$$

الكسر الكتلي الهيدروجيني لهذا الهيدريد صغير جدا أي أن نسبة الهيدروجين المخزن في هذا الهيدريد صغير جدا.

في هذا العمل قمنا بحساب الثوابت البلورية للسبيكة Ti_3Al وللهيدريد Ti_3AlH في حالة الاتزان (OK). اعتمادا على طريقة الأمواج المستوية خطيا $FP-LAPW$ ذات الكمون الكامل وبرنامج WIEN2K ونظرية DFT. حيث قمنا بدراسة الخصائص البنيوية والالكترونية، إضافة الى حساب كل من طاقة التشكل والكسر الكتلي للهيدروجين. والنتائج التي تحصلنا عليها هي كالتالي:

- الثوابت البلورية المحسوبة للسبيكة Ti_3Al وللهيدريد Ti_3AlH قريبة من النتائج التجريبية.
- الثوابت البلورية المحسوبة للسبيكة Ti_3Al قريبة من تلك المحسوبة بطريقة الكمون الزائف.
- الثوابت البلورية المحسوبة للهيدريد Ti_3AlH قريبة من تلك المحسوبة بطريقة مدار مفين تين الخطية ذات الرابطة المحكم.
- الهيدريد Ti_3AlH له طاقة تشكل كبيرة ومنه فهو مستقر جيد وتخزين وطرح الهيدروجين يكون بصعوبة.
- الكسر الكتلي الهيدروجيني للهيدريد Ti_3AlH صغير جدا أي أن نسبة الهيدوجين المخزن في هذا الهيدريد صغير جدا.

- [1] R. W. Cahn, P. Haasen, and E. J. Kramer, Structure and Properties of Nonferrous Alloys. Vol. 8 (Wiley, Weinheim,1996).
- [2] P. S. Rudman, J. J. Reilly, and R. H. Wiswall, "The formation of metastable hydrides $Ti_{0.75}Al_{0.25}H_x$ with $x < 1.5$," J. Less-Comm. Met. 58, 231–240 (1978).
- [3] الدكتور محمد حامد سعيد، المحاضرة الأولى في الكيمياء اللاعضوية المرحلة الثانية، الفصل الثاني 2018/2017.
- [4] الدكتور عادل المرغني، كيمياء المجموعات الرئيسية (2017).
- [5] محمد مجدي واصل، أسس الكيمياء غير العضوية، الطبعة الأولى، دار الفجر للنشر والتوزيع، القاهرة_ جمهورية مصر العربية (2006).
- [6] D. SImbeck and E. Chang, Hydrogen Supply: cost Estimate for Hydrogen Pathways Scoping Analysis, National Renewable Energy Laboratory, Colorado (2002).
- [7] <http://www.h2wales.org.uk/documents/4.html>
- [8] **Erreur ! Référence de lien hypertexte non valide..**
- [9] **Erreur ! Référence de lien hypertexte non valide.**
- [10] <https://ar.wikipedia.org/wiki/تيتانيوم> .
- [11] Emsley, John (2001) ، "Titanium" ،Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements ،Oxford, England, UK: Oxford University Press.
- [12] Barksdale, Jelks (1968) ، "Titanium"، Clifford A. Hampel ،The Encyclopedia of the Chemical Elements ،New York: Reinhold Book Corporation.
- [13] Hampel, Clifford A. (1968) ، The Encyclopedia of the Chemical Elements ،Van Nostrand Reinhold
- [14] <https://ar.wikipedia.org/wiki/المنيوم>
- [15] Richards, J. W. (1896) ، Aluminium: Its history, occurrence, properties, metallurgy and applications, including its alloys
- [16] Drozdov, A. (2007) ، Aluminium: The Thirteenth Element ،RUSAL Library.
- [17] <https://www.cambridge.org/core/journals/mrs-bulletin/article/abs/fundamental-properties-of-intermetallic-compounds>
- [18] S. BENYETTOU ; Calcul de premier principe de quelques propriétés physiques de quelques alliages semi-conducteurs; thèse de doctorat; Université Mohamed Khider de Biskra 2016.
- [19] Boudjellal Achwaq, Mémoire présenté pour l'obtention Du diplôme de Master Académique, UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF M'SILA 2018.
- [20] بري السعدي شهادة الدكتوراة جامعة سطيف 2013.
- [21] Stefaan Cottenier, Density Functional theory and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction, August 7,2013.
- [22] T. OUAHRANI ; Calcul des propriétés structurales,thermiques e t optiques des comopsé schalcopyites par la méthode fo-(L)apw ; thèse de doctorat; Université abou bakar belkaid tlemcen 2011.

- [23] 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).
- [24] User's guide, wien2k 12.1 (release 30.08.2012) Peter BLAHA, Karlheinz SCHWARZ, Georg MADSEN, Dieter KVASNICKA, Joachim LUITZ.
- [25] T. Novoselova, S. Malinov, W. Sha, A. Zhecheva, High-temperature synchrotron x-ray diffraction study of phases in a gamma tial alloy, Materials Science and Engineering: A 371 (1) (2004) 103 – 112 (2004)
- [26] S. Banumathy, P. Ghosal, A. Singh, On the structure of the ti3al phase in ti–al and ti–al–nb alloys, Journal of Alloys and Compounds 394 (1) (2005) 181 – 185 (2005).
- [27] Damien Connetable. Theoretical study of the insertion and diffusivity of hydrogen in the Ti 3 Al-D0 19 system: comparison with Ti-hcp and TiAl-L1 0 systems. International Journal of Hydrogen Energy, Elsevier, In press, 44, pp.32307-32322.
- [28] D.S. Schwartz, W.B. Yelon, R.R. Berliner, R.J. Lederich, S.M.L. Sastry, Acta Metall. 39 (1991) 2799–2803.
- [29] D. Sornaduraia, B. Panigrahia , Ramanib, Electronic structure, hydrogen site occupation and phase stability of Ti Al 3 upon hydrogenation, Journal of Alloys and Compounds 305 (2000) 35–42.

الملخص:

في هذا العمل تم حساب الثوابت البلورية للسبيكة Ti_3Al والهيدريد Ti_3AlH في حالة الاتزان (OK) باستعمال طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطيا للكمون الكامل $FP-LAPW$ وتقريب نظرية الكثافة التابعية DFT. الثوابت البلورية المحسوبة للسبيكة Ti_3Al وللهدريد Ti_3AlH قريبة من النتائج التجريبية. الثوابت البلورية المحسوبة للسبيكة Ti_3Al قريبة من تلك المحسوبة بطريقة الكمون الزائف. الثوابت البلورية المحسوبة للهيدريد Ti_3AlH قريبة من تلك المحسوبة بطريقة مدار مفين تين الخطية ذات الرابطة المحكمة. طاقة تشكل هيدريد Ti_3AlH كبيرة جدا فهو مستقر جيدا. الكسر الكتلي الهيدروجيني للهيدريد Ti_3AlH صغير جدا أي أن نسبة الهيدوجين المخزن في هذا الهيدريد صغير جدا.

الكلمات المفتاحية: الثوابت البلورية، السبيكة Ti_3Al ، الهيدريد Ti_3AlH ، $FP-LAPW$ ، DFT، طاقة التشكل، تخزين الهيدروجين.

Résumé :

Dans ce travail, les paramètres cristallins de l'alliage Ti_3Al et de l'hydrure Ti_3AlH ont été calculés à l'état fondamental (OK) 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. Les paramètres cristallins calculés de l'alliage Ti_3Al et de l'hydrure Ti_3AlH se trouvent proches des résultats expérimentaux. Les paramètres cristallins calculés de l'alliage Ti_3Al sont proches avec ceux trouvés par la méthode de pseudopotential. Les paramètres cristallins calculés de l'hydrure Ti_3AlH sont proches avec ceux trouvés par la méthode d'orbital de muffin tin linéaire à liaison serrée. L'énergie de formation de l'hydrure Ti_3AlH est très grande ce qui donne une grande stabilité. La gravimétrie de l'hydrogène dans l'hydrure Ti_3AlH est très petite ce qui traduit du stockage faible de l'hydrogène.

Mots clés: Paramètres cristallins; Alliage Ti_3Al ; Hydrure Ti_3AlH ; $FP-LAPW$; DFT; Energie de formation ; Stockage de l'hydrogène.

Abstract:

In this work, Crystal parameters of Ti_3Al alloy and Ti_3AlH hydride were calculated at the ground state (OK) using the full potential linearized augmented plane wave method $FP-LAPW$, and the approximation of density functional theory DFT. The calculated crystal parameters of the Ti_3Al alloy and the Ti_3AlH hydride are close to the experimental results. The calculated crystal parameters of the Ti_3Al alloy are close to those found by the pseudopotential method. The calculated crystal parameters of the Ti_3AlH hydride are close with those found by the linear tight-binding muffin tin orbital method. The formation energy of the Ti_3AlH hydride is very high, which gives great stability. The gravimetry of hydrogen in the Ti_3AlH hydride is very small, which leads to the low hydrogen storage.

Keywords: Crystal parameters; Ti_3Al alloy; Ti_3AlH hydride; $FP-LAPW$; DFT, Formation energy; Hydrogen storage.