



جامعة قاصدي مبراح ورقلة
كلية الرياضيات وعلوم المادة
قسم الفيزياء



مذكرة

ماستر أكاديمي

ميدان: علوم المادة

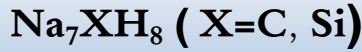
فرع: فيزياء

الإختصاص: فيزياء المواد

من إعداد الطالبة: خنفر منال

بعنوان:

دراسة تأثير الإستبدال الذري على تخزين الهيدروجين في هيدريد الصوديوم



لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

رئيسا	جامعة قاصدي مبراح	أستاذ التعليم العالي	بن مبروك لزهري
مناقشا	جامعة قاصدي مبراح	أستاذ محاضر أ	بن طويبة عمر
مؤطرا	جامعة قاصدي مبراح	أستاذ التعليم العالي	محمدي لزهري
مساعد مؤطر	جامعة قاصدي مبراح	طالبة دكتوراه	خنفر هناء

السنة الجامعية: 2022/2021

الإهداء

الحمد لله وكفي والصلاة والسلام على الحبيب المصطفى وأهله ومن وفى أما بعد :

ما أجمل أن يجود المرء بأعلى ما لديه والأجمل يهدي الغالي للأغلى

هاهي ذي ثمرة جهدي أجنيتها اليوم هي هدية أهديها إلى:

والدي الغالي حفزه الله ورعاه " جمال "

أمي العزيزة أطال الله في عمرها " كلثوم "

إلى فرحة عمري أخوتي: 'شهرزاد، عبد العزيز، كوثر، علاء الدين، سلسبيل، أحمد، معتز، موسى'

وكل أفراد أسرتي

إلى من كانت معهم أجمل اللحظات جميع صديقاتي وأخص منهم لينه، شريفة، إشراق...

كما أتوجه بخالص شكري وامتناني لكل من ساعدني من قريب أو بعيد في إنجاز هذا العمل.

التشكرات

ربي أوزعني أن اشكر نعمتك التي أنعمت عليا وعلى والدي وأن أعمل صالحا ترضاه والحمد لله تعالى خالق الإنسان وواهب العقل والبيان فله الحمد حتى يرضى وله الحمد بعد الرضا وصل الله وسلم على نبينا محمد وحبينا خاتم الأنبياء والمرسلين.

بداية أشكر الله عز وجل على فضله وتوفيقه لي طيلة مشواري الدراسي.

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

الشكر الموصول الى السيد الأستاذ المحترم **عمر بوكراع** مدير المخبر وأستاذ التعليم العالي بجامعة قاصدي مباح ورقلة.

أتقدم بأسمى آيات الشكر والامتنان والتقدير إلى الذين مهدوا لنا طريق العلم والمعرفة "جميع أساتذتنا الأفاضل" وأخص بالذكر المؤطر الأستاذ الدكتور "**محمدي زهر**" والأستاذة "**خنفر هناء**" على قبولهم الإشراف على هذا العمل وعلى ما بذلوه معي من جهد وعلى نصائحهم وإرشاداتهم فلهما من الله الأجر ومني كل التقدير

أتقدم بكامل شكري الى:

✓ السيد المحترم **بن مبروك زهر** أستاذ التعليم العالي بجامعة قاصدي مباح ورقلة لقبوله ترأس لجنة المناقشة ومناقشته لهذا العمل.

✓ السيد المحترم **بن طويلة عمر** أستاذ محاضر قسم أ بجامعة قاصدي مباح ورقلة لقبوله مناقشة هذا العمل.

الملخص

بالإعتماد على نظرية الكثافة التابعية DFT، طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW وباستعمال برنامج WIEN2k قمنا بدراسة تأثير الاستبدال الذري على تخزين الهيدروجين في هيدريد الصوديوم Na_7XH_8 (X=C, Si). تم حساب الخواص البنيوية، طاقة التشكل والكسر الكتلي للهيدروجين وأعطت النتائج تناقص في استقرار الهيدريد Na_7XH_8 من الاستبدال C إلى Si. أعطت النتائج أيضا ان هيدريد Na_7SiH_8 يخزن ويطرح للهيدروجين بسهولة.

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

Résumé :

En se basant sur la théorie fonctionnelle de la densité DFT, la méthode des ondes planes linearisées et augmentées du potentiel complet FP -LAPW et le code WIEN2k, l'effet de la substitution atomique sur le stockage de l'hydrogène dans l'hydru de sodium Na_7XH_8 (X=C, Si) a été étudié. Les propriétés structurales, l'énergie de formation et la fraction massique d'hydrogène ont été calculées. Les résultats ont donné une diminution de la stabilité de l'hydru de Na_7XH_8 par substitution de C à Si. Les résultats ont également montrés que l'hydru de Na_7SiH_8 stocke et substitute de l'hydrogène facilement.

Mots clés: Stockage de l'hydrogène; Hydru de sodium ;DFT; WIEN2k; FP-LAPW.

Abstract:

Based on the density functional theory DFT, the linearized augmented plane wave method by the full potential FP -LAPW and the WIEN2k code, the effect of atomic substitution on the hydrogen storage in the sodium hydride Na_7XH_8 (X=C, Si) was studied. Structural properties, energy of formation and mass fraction of hydrogen were calculated. The results showed a decrease in the stability of Na_7XH_8 from substitution of C to Si. The results also showed that Na_7SiH_8 hydride stores and substitutes hydrogen easily.

Keywords: Hydrogen storage; Sodium hydride; DFT; WIEN2k; FP-LAPW.

I	الإهداء
II	التشكرات
III	الملخص
IV	الفهرس
VII	قائمة الأشكال
VIII	قائمة الجداول
IX	المقدمة العامة
1	الفصل الاول:عموميات حول تخزين الهيدروجين في المواد الصلبة
2	1.1 مقدمة
2	2.1 الهيدروجين
2	1.2.1 تعريف الهيدروجين
2	2.2.1 موقع الهيدروجين في الجدول الدوري
2	3.2.1 تاريخ اكتشافه
2	4.2.1 نظائر الهيدروجين
3	5.2.1 الخصائص الفيزيائية للهيدروجين
3	6.2.1 استخدامات الهيدروجين
3	3.1 الصوديوم
3	1.3.1 تعريف الصوديوم
3	2.3.1 تاريخ اكتشافه
4	4.3.1 خصائص الصوديوم
4	5 3-1 استخدامات الصوديوم
4	4-1 الكربون
4	1.4.1 تعريف الكربون
5	2 4.1. اكتشاف الكربون
5	3.4.1 خصائص الكربون
6	4.4.1 استخدامات الكربون
6	5.1 السليكون

6.....	1.5.1 تعريف السيلكون.....
6.....	2.5.1. اكتشافه وجوده في الطبيعة.....
6.....	3.5.1 خصائص السيلكون.....
7.....	4.5.1 استخدامات السيلكون.....
7.....	6.1 تقنيات تخزين الهيدروجين.....
7.....	1.6.1 تخزين الهيدروجين في المواد الصلبة.....
7.....	2.6.1 طريقة الامتزاز.....
7.....	3.6.1 طريقة الامتصاص.....
8.....	7.1 الهيدريدات.....
8.....	1.7.1 الهيدريدات التساهمية أو الجزيئية.....
8.....	2.7.1 الهيدريدات الفلزية أو البينية.....

9 الفصل الثاني: النظرية التابعة للكثافة و برنامج WIEN2k

10.....	1.2 مقدمة.....
10.....	2.2 معادلة شرودنجر.....
12.....	3.2: تقريب بورن-أوبنهايمر.....
13.....	4.2 تقريب هارترى-فوك.....
14.....	5.2 نظرية الكثافة التابعة DFT.....
14.....	1.5.2 مبدأ الدالة الكثافة.....
14.....	2.5.2: نظرية هوهنبرغ-كوهن.....
15.....	3.5.2 معادلة كوهن-شام.....
16.....	4.5.2 تقريب كثافة الموضع LDA.....
17.....	5.5.2 تقريب التدرج المعمم GGA.....
17.....	6.5.2. حلول معادلة كوهن-شام.....
19.....	6.2 طريقة الامواج المستوية المتزايدة APW.....
20.....	7.2 طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW.....
21.....	8.2 برنامج WIEN2K.....

24 الفصل الثالث: النتائج و المناقشات

25.....	3.1 مقدمة.....
25.....	2.3 إنشاء ملف البنية.....
27.....	3.3 اختبارات التقارب.....
27.....	4.3. برنامج الإعدادات الاولية.....
29.....	5.3 الدراسة البنوية optimisation de volume :.....
32.....	Na7SiH8.....
35.....	6.3 حساب طاقة التشكل لهيدريدات الصوديوم NaH_225 و Na7XH8.....

38.....	7.3 حساب الكسر الكتلي للهيدروجين Gravimétrie
40.....	8.3 حساب درجة حرارة الامتصاص
42	الخاتمة
43	المراجع

قائمة الأشكال

5	الشكل 1.1: البنيات البلورية للكربون
8	الشكل 2.1: تخزين الهيدروجين في الحالة الصلبة بطريقة الأمتصاص
18	الشكل 1.2: الحلقة التكرارية للحساب
19	الشكل 2.2: كمون كرة (M.T)
23	الشكل 3.2: بنية برنامج WIEN2k
28	الشكل 1.3: برامج تهيئة أنظمة الإعدادات الأولية
28	الشكل 2.3: حلقة SCF
29	الشكل 3.3: نافذة OptimizeV
30	الشكل 4.3: بنية NaH _{2.25}
30	الشكل 5.3: تغيرات الطاقة بدلالة الحجم لهيدريد NiH _{2.25}
31	الشكل 6.3: بنية Na ₇ CH ₈
31	الشكل 7.3: تغيرات الطاقة بدلالة الحجم لهيدريد Na ₇ CH ₈
32	الشكل 8.3: بنية Na ₇ SiH ₈
32	الشكل 9.3: تغيرات الطاقة بدلالة الحجم لهيدريد Na ₇ SiH ₈
36	الشكل 10.3: منحني تغيرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم لهيدريد Na ₇ XH ₈
38	الشكل 11.3: منحني تغيرات الكسر الكتلي بدلالة الحجم لهيدريد Na ₇ XH ₈
40	الشكل 12.3: منحني تغيرات درجة حرارة بدلالة الحجم لهيدريد Na ₇ XH ₈

قائمة الجداول

3	الجدول 1.1: أهم الخصائص الفيزيائية للهيدروجين
4	الجدول 2.1: أهم الخصائص الفيزيائية للصوديوم
5	الجدول 3.1: أهم الخصائص الفيزيائية والكيميائية للكربون
6	الجدول 4.1: أهم الخصائص الفيزيائية والكيميائية للسيلكون
26	الجدول 1.3: المعطيات الضرورية لإنشاء ملف البنية لـ NaH_225
26	الجدول 2.3: المعطيات الضرورية لإنشاء ملف البنية لـ Na7XH8
33	الجدول 3.3: نتائج الدراسة البنيوية
34	الجدول 4.3: الطاقة الكلية للمعدن: C, Si
35	الجدول 5.3: طاقة التشكل للهيدريدات المدروسة
37	الجدول 6.3: الكتلة المولية للعناصر C, H Na, Si
38	الجدول 7.3: الكسر الكتلي للهيدروجيني بالنسبة للهيدريدات المدروسة
40	الجدول 8.3: درجة حرارة الامتصاص للهيدريدات المدروسة

المقدمة العامة

ساعدت الفيزياء في زيادة وتيرة التقدم التكنولوجي وفي الكثير من المنجزات العلمية لدورها الفعال في تطوير العديد من المجالات, نظرا لأهميتها الكبيرة في الصناعة والتكنولوجيا. حيث كشفت الأبحاث عن مصادر طاقة نظيفة وصديقة للبيئة بعد اكتشاف الطاقة الهيدروجينية الآمنة. والمواد الناتجة عن احتراق الهيدروجين أكثر نقاوة وأقل ضرر للبيئة لذلك تسعى البحوث العلمية وراء اكتشاف طرق جديدة لتخزين الهيدروجين، يعد هذا تخزين مشكل من المشاكل التي تواجه العلماء حيث أن صعوبة تخزينه على شكل غاز تواجهه مشكلة الحجم، و تخزينه على شكل سائل تواجهه مشكلة الأخطار والتكلفة العالية فالتجأ العلماء إلى طريقة التخزين في المواد الصلبة ويتم ذلك بعدة طرق منها طريقة الامتصاص والامتزاز فتعتبر هذه الطريقة إلى حد الآن الطريقة الأمثل. لأن العديد من المعادن و السبائك و المركبات المعدنية لها خاصية تخزين الهيدروجين بمميزات جيدة من حيث السلامة و كفاءة الطاقة و التخزين على المدى الطويل, و أهم هذه المركبات هيدريدات المعادن التي تتشكل بفعل المعادن النقية والسبائك القادرة على امتصاص الهيدروجين، لدراسة خصائصها أهمية كبيرة لمعرفة الاستخدام الصحيح لهذا تجري الأبحاث الحالية على إيجاد هيدريد يخزن الهيدروجين ويحرره بطريقة سهلة. تمكنه من اكتساب خواص الإسفنجية.

كما اهتمت ميكانيك الكم بعالم الذرات حيث تقوم على دراسة خصائص بعض المواد و ذلك باستخدام معادلة شرودينغر و حلولها لعدد معين من الذرات و الجزيئات و في الانظمة المعقدة نستخدم النظرية التابعية للكثافة DFT وتقريباتها, فالهدف منها هو إيجاد الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للأنظمة حيث يتم الحساب في برنامج WIEN2K و هذا ما سوف نستند عليه في دراستنا هذه.

في هذا العمل سنقوم بدراسة تأثير الأستبدال الذري لهيدريد الصوديوم $1 \times 1 \times 2 \text{ NaH}$ بواسطة ذرات المعادن C و Si على تخزين الهيدروجين و لمعرفة هذا التأثير نحسب الخواص البنيوية لهذا الهيدريد حيث تم تقسيم العمل الى ثلاثة فصول:

✓ الفصل الأول: قمنا بدراسة عموميات حول العناصر التالية الهيدروجين, الصوديوم, الكربون, السيلكون حيث تطرقنا إلى (تعريفها, إكتشافها, أهم الخصائص الفيزيائية والكيميائية....) وكذا تخزين الهيدروجين في المواد الصلبة والهيدريدات.

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

✓ الفصل الثالث: شرح طريقة الحساب ومناقشة النتائج المتحصل عليها المتمثلة في دراسة الخصائص البنيوية، حساب طاقة التشكل، الكسر الكتلي للهيدروجين، درجة حرارة الأمتصاص.

الفصل الاول: عموميات حول تخزين الهيدروجين في المواد الصلبة

1.1 مقدمة

يعد الهيدروجين من العناصر الكيميائية الأكثر تواجدا في الطبيعة، حيث يتواجد على شكل غاز عديم اللون والرائحة يعد الهيدروجين أحد البدائل القوية للنفط. تم تطوير تكنولوجيا استخلاصه حيث يتوقع أن يسير الهيدروجين كل شيء في المستقبل، ويستخدم في نطاق واسع عن طريق حرقه عوضا عن البنزين في محركات السيارات والمواد الناتجة عن هذا الاحتراق أكثر نقاوة وأقل ضررا بالبيئة ويعتبر طاقة نظيفة ومتجددة باعتبار أن الهيدروجين متوفر بكميات غير محدودة على وجه الأرض.

2.1 الهيدروجين

1.2.1 تعريف الهيدروجين

تعتبر ذرة الهيدروجين العنصر الأبسط والأكثر شيوعا والأخف وزنا في الكون، تتكون ذرة الهيدروجين من نواة تحمل شحنة واحدة ($1S^1$)، يشكل 75% من حجم الكون و يتواجد في الماء وكل المركبات العضوية والكائنات الحية، وله بنية سداسية . [1].

2.2.1 موقع الهيدروجين في الجدول الدوري

من دراسة الخصائص الكيميائية للهيدروجين يمكن وضعه في المجموعة الأولى (الفلزات القلوية) أو المجموعة السابعة (الهالوجينات) وذلك لوجود تشابه بين هاتين المجموعتين والهيدروجين. [2].

3.2.1 تاريخ اكتشافه

يعود الفضل لاكتشاف الهيدروجين إلى العالم هنري كافيندش عام 1766م، حيث عرف الهيدروجين لأول مرة كمادة متميزة عن غيرها من الغازات القابلة للاشتعال. سمي كافيندش الغاز المنطلق الناتج عن تفاعل الفلزات مع الأحماض بـ "الهواء القابل للاشتعال" وفي عام 1783 م قام العالم لافوازييه بمنح هذا العنصر اسم الهيدروجين، وذلك باشتقاق التسمية من الإغريق حيث إن لفظ الهيد تعني الماء و جين تعني مكون أو مولد. [1].

4.2.1 نظائر الهيدروجين

للهدروجين نظيران مهمان هما: [3]

النظير H^2_1 : وهو هيدروجين ثقيل يتكون من بروتون ونيوترون وإلكترون يدعى بالديوتيريوم D^2_1 .

النظير H^3_1 : وهو هيدروجين ثقيل يتكون من بروتون ونيوترون وإلكترون يدعى بالتريتيوم T^3_1 .

5.2.1 الخصائص الفيزيائية للهيدروجين

هو عنصر من العناصر الخفيفة جدا، فهو أخف 14 مرة من الهواء كما أن درجة انصهاره وجليانه منخفضة جدا.

الجدول 1-1 يبين الخصائص الفيزيائية للهيدروجين [1]

الخاصية	القيمة العددية
الكثافة	0.089 g/L
الوزن الذري	1.0079g
نقطة الغليان	20.28C°
نقطة الانصهار	14.01 C°
الكهروسالبية	2.20
طاقة التأين	131.0 KJ/mol

6.2.1 استخدامات الهيدروجين

○ يستخدم الهيدروجين في:

- ❖ تحضير كلوريد الهيدروجين HCl وفي صناعة النشادر NH₃.
- ❖ تحويل الكربون إلى هيدروكربونات .
- ❖ صناعة القنبلة الهيدروجينية وتحويل الزيوت إلى دهون.
- ❖ يستخدم لمب الهيدروجين الذري في صهر ولحام المعادن التي تنصهر عند درجات الحرارة [3].

3.1 الصوديوم

1.3.1 تعريف الصوديوم

هو عنصر كيميائي رمزه Na، ينتمي للعناصر القلوية وهو دائما يتواجد في المركبات الرسوبية تحت الأرض وأكثر مصادره المعروفة هي ملح الطعام أو كلوريد الصوديوم ويقع ضمن المجموعة الأولى من مجموعات الجدول الدوري للعناصر. [4].

2.3.1 تاريخ اكتشافه

إن الصوديوم معروف منذ زمن كجزء من المركبات الكيميائية، ولكن لم يتم الحصول عليه بشكل منفصل حتى عام 1807م على يد السير همغري ديفي عن طريق التحليل الكهربائي لمصهور كلوريد الصوديوم. والرمز Na يأتي من

اللاتينية الجديدة لمركب شائع للصوديوم هو الناتريوم natrium المشتق من اللفظة اليونانية natron وهو نوع من الملح الطبيعي. [3].

4.3.1 خصائص الصوديوم

لونه ابيض فضي ناقل جيد للكهرباء، و يشكل أملاح الصوديوم حين ينظم إلى الهالوجينات.

الجدول 1-2 يبين الخصائص الفيزيائية للصوديوم [4]

الخاصية	القيمة العددية
العدد الذري	11Z
الكتلة الذرية	2.989g
نقطة الانصهار	97.82C°
نقطة الغليان	881.4C°
الكثافة	0.968g/cm ³
الكهروسالبية	1.01

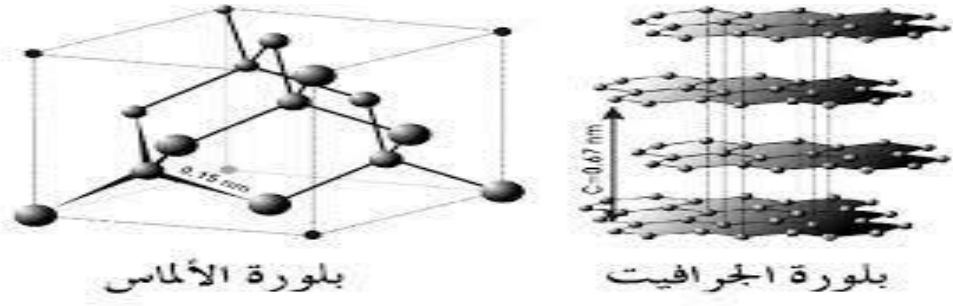
1-3 5 استخدامات الصوديوم

- ✓ يستخدم الصوديوم في إنتاج المعادن الأخرى فبضمها إلى مركب كلوريد التيتانيوم نتحل على معدن التيتانيوم.
- ✓ يستخدم في صناعة مركبات بيروكسيد الصوديوم.
- ✓ يستخدم كمبرد في بعض المفاعلات النووية لقدرته العالية على نقل الحرارة. [4].

1-4 الكربون

1.4.1 تعريف الكربون

عنصر الكربون هو العنصر السادس في الجدول الدوري من المجموعة الرابعة عشرة يمكن العثور عليه بكثرة في الشمس والنجوم والأغلفة الجوية لمعظم الكواكب [5]. يوجد بنسبة صغيرة في قشرة الأرض على هيئة فحم كما يوجد في حالته النقية على هيئة الماس والجرافيت. [6].



الشكل 1.1: البنيات البلورية للكربون

2.4.1. اكتشاف الكربون

الكربون يعني باللغة اللاتينية Cardo بمعنى charbon الذي يدل على مصدر الفحم تم اكتشافه قبل الميلاد وكان معروف عند القدماء الذين حصلوا عليه بحرق المواد العضوية بمعزل عن الأكسجين لتصنيع الفحم كما أن الماس يعتبر منذ القدم من المواد النادرة والتي تم اكتشافها كمنتج ثانوي أثناء تجارب الشعاع الجزئي في الثمانينات من القرن العشرين. [6].

3.4.1 خصائص الكربون

أهم الخواص الفيزيائية والكيميائية للكربون مبينة في الجدول التالي:

الجدول 1-3: أهم خصائص الفيزيائية والكيميائية للكربون [5]

الخاصية	القيمة العددية	
العدد الذري	6 Z	
العدد الكتلي	12A	
الوزن الذري	12.01g	
نقطة الانصهار	3773.15K	
نقطة الغليان	5100.15K	
كثافة	الجرافيت	2.26g/cm ³
	الماس	3.53 g/cm ³

4.4.1 استخدامات الكربون

- ❖ يستخدم الكربون كمنظم لتفاعلات النووية في المفاعلات النووية .
- ❖ يضاف الكربون إلى الحديد لإنتاج الفولاذ.
- ❖ يمزج الجرافيت بمادة طينية لصناعة أقلام الرصاص، رصاص .
- ❖ يستخدم الماس لأغراض الزينة كما يدخل في أدوات الحفر والقص وذلك لقساوته العالية جدا [5].

5.1 السليكون

1.5.1 تعريف السيلكون

عنصر السيلكون شبه معدن، رمادي اللون قاس وقابل للكسر ويتمتع بدرجة انصهار عالية يشبه في تركيبه البلوري الماس حيث ترتبط كل ذرة سيلكون بأربع ذرات أخرى تقع على رؤوس هرم رباعي الوجوه بواسطة أربع روابط مشتركة، عدده الذري 14 وله نظائر طبيعية و نظائر المشعة منها ^{25}Si ^{26}Si ^{31}Si ^{32}Si [7].

2.5.1. اكتشافه ووجوده في الطبيعة

لا يعرف تماما من أكتشف السيلكون أو مركباته وذلك لأن السيليكا (بشكل الصوان) استخدمها الإنسان الحجري و استطاع "برازيليوس" "Berzélius" في السويد عام 1823م من استحضر السيلكون (مسحوق). ويشكل 28% من وزن القشرة الأرضية ولا يتواجد بشكل حر في الطبيعة بل شكل مركبات عديدة أهمها أكسيد السيلكون [7].

3.5.1 خصائص السيلكون

أهم الخواص الفيزيائية والكيميائية موضحة في الجدول التالي:

الجدول 1-4: أهم الخصائص الفيزيائية والكيميائية للسليكون

الخاصية	القيمة العددية
الكتلة الحجمية	2.33 g/cm ³ .
نصف القطر الذري	1.32A
نقطة الانصهار	1410 °C
نقطة الغليان	2680 °C
طاقة التآين	0.787 kJ/mol
الكهروسلبية	1.9

4.5.1 استخدامات السليكون

- ❖ تعتبر السليكا الطبيعية من المواد الأولية والرئيسية المستخدمة لصناعة مواد البناء والمواد الحرارية والزجاج.
- ❖ وتحضير بعض المركبات مثل السيليكونات و تحضير السيليكون النقي جدا.
- ❖ يستخدم بكميات قليلة في عمليات التعدينية.
- ❖ يستخدم على نطاق واسع في صناعة السبائك. [7].

6.1 تقنيات تخزين الهيدروجين

إن استخدام الهيدروجين كوقود للنقل أو لتوليد الطاقة أوجب وجود طرق فعالة وقليلة التكلفة لتخزينه، ويعد أحد الأهداف الحالية لاقتصاد الهيدروجين تهدف إلى تخزين الهيدروجين على شكل مادة حاملة للطاقة خفيفة الوزن من أجل التطبيقات المختلفة.

1.6.1 تخزين الهيدروجين في المواد الصلبة

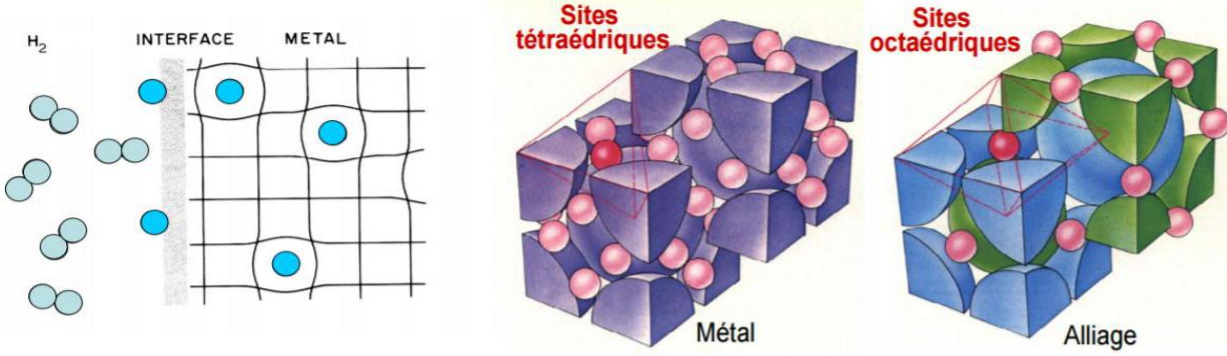
يتم تخزين الهيدروجين في الحالة الغازية والحالة السائلة في خزانات كبيرة تخزن كمية قليلة وتطرح مشكل الخطر والتكلفة توجه العلماء لابتكار طريقة جديدة لتخزينه في المواد الصلبة، ويتم ذلك بطرق مختلفة منها الامتزاز والامتصاص. [8]

2.6.1 طريقة الامتزاز

يعد الامتزاز ظاهرة فيزيائية كيميائية حيث تتراكم الذرات والجزيئات الممتصة على السطح بسبب تجاذب كيميائي أو الفيزيائي لسطح الذي تكون ذراته في حالة عدم استقرار لعدم ارتباطها كلياً ولتشبيح الروابط تجذب المواد الممتزة بسبب قوى فاندرفالس أو بتشكيل روابط تساهمية تتواجد هذه الظاهرة في عدة أنظمة فيزيائية وبيولوجية، وتستخدم في التطبيقات الصناعية. [8].

3.6.1 طريقة الامتصاص

تمتص المادة غاز الهيدروجين عند وضعها في جو مضغوط مثل ما تمتص الإسفنج الماء وعند إبعاد هذا الضغط المرتفع يتحرر الهيدروجين، وهذا يدل بأن تأثير الامتصاص عكوس. تنتشر المادة الممتصة في المادة الماصة حيث تشغل الذرات الممتصة في بنية المادة وتسمى المركبات الناتجة بالهيدريدات. [8].



الشكل 2.1: تخزين الهيدروجين في الحالة الصلبة بطريقة الأمتصاص

7.1 الهيدريدات

يطلق هذا الاسم بصورة عامة على المركبات الثنائية المتكونة من ارتباط الهيدروجين مع أي عنصر من عناصر الجدول الدوري و يكون هذا الارتباط مع العناصر الأقل كهروسالبية من الهيدروجين و هذه الهيدريدات يمكن تقسيمها إلى ثلاثة أصناف اعتماد على نوع الآصرة في كل منها [1].

تنتقل الإلكترونات إلى ذرة الهيدروجين من العناصر التي لها قيم ضئيلة جدا للكهروسالبية مكونة الهيدريدات الأيونية (أشباه الأملاح) وتشمل العناصر الفلزية القلوية والقلوية الأرضية كثافة هذا النوع من الهيدريدات أثقل من العنصر نفسه وهي عبارة عن مواد صلبة ودرجات انصهارها عالية و توصل التيار الكهربائي في الصورة المنصهرة وتتفاعل مع الماء و ينطلق الهيدروجين. [9].

1.7.1 الهيدريدات التساهمية أو الجزيئية

تتكون نتيجة ارتباط العناصر ذات الكهروسالبية العالية مع الهيدروجين مثل عناصر المدار P تشارك لتكون روابط تساهمية مع الإلكترونات. وهذا ما يفسر أيونية هذه المركبات وانخفاض درجة الانصهار والغليان والتطاير والتوصيل الرديء. [9].

2.7.1 الهيدريدات الفلزية أو البينية

تكون نتيجة ارتباط الهيدروجين مع عناصر المدار d و Mg، Be، من عناصر المدار s، يحتل الهيدروجين الفراغ البيني في التركيب البلوري للعنصر حيث يتواجد الهيدروجين في الحالة الذرية و تشبه الصفات الفلزات الأصلية وهي اقل كثافة من العنصر نفسه و من أمثلتها هيدريد النيكل NiH_2 و هيدريد البلاديوم PdH_2 حيث تحتفي جزيئات الهيدروجين في فراغات التركيب البلوري لكل من النيكل أو البلاديوم. [9].

الفصل الثاني: النظرية التابعة للكثافة و برنامج WIEN2k

1.2 مقدمة

نظرية الكثافة التابعية هي أحد الطرق المستخدمة في الفيزياء و الكيمياء النظريين بواسطتهما نستطيع أن نحدد خصائص نظام متعدد الجسيمات (الطاقة الكلية للنظام, الكثافة الإلكترونية للمدارات....) وهي وسيلة رياضية لحل مشاكل ميكانيك الكم وذلك باستخدام معادلة شرودنجر والتي تعرف بدالة الموجة، وهناك عدة طرق وأساليب متعبة في حل معادلة شرودنجر لنظام كمومي، تجعل من الممكن تحديد الخصائص الفيزيائية لنظام ما وفي هذا الفصل نعرض طرق تؤدي إلى صياغة حل لحل هذه المعادلة وذلك بالاعتماد على نظرية الكثافة التابعية التي تعتبر أكثر الطرق استخداما لحساب الحالة الصلبة المتكونة من عدة متغيرات (إلكترونات+انويه) التي تمكننا من صياغة معادلة شرودنجر.

2.2 معادلة شرودنجر

تعتبر معادلة شرودنجر منطلق كل الدراسات الكمية لنظام الكوانتي للبلورات، يوصف النظام المتكون من الجسيمات (أيونات + إلكترونات) والتي تتفاعل فيما بينها بمعادلة شرودنجر المتمثلة في:

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

حيث:

H: الهاملتونيان.

Ψ: دالة الموجة.

E: طاقة النظام.

الهاملتونيان

الهاملتونيان الكلي لهذه الجملة متكون من الطاقة الحركية لكل الجسيمات وطاقة التفاعل فيما بينهما وعند الضرورة طاقة التفاعل مع الوسط الخارجي، عند غياب الحقل الخارجي يكتب الهاملتونيان بالشكل التالي:

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

● الطاقة الحركية للإلكترونات:

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

• الطاقة الحركية الأنوية:

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

طاقة التفاعل إلكترون-إلكترون:

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

• طاقة التفاعل إلكترون-نواة:

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

• طاقة التفاعل نواة-نواة:

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

❖ المعاملات

✓ i, j : خاصة بالالكترونات.

✓ A, β : خاصة بالأنوية.

✓ M : كتلة الأنوية.

✓ m : كتلة الالكترونات.

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

✓ $\vec{r}_i - \vec{r}_j$: المسافة بين إلكترونين.

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

❖ مؤثر لابلاس

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

في حالة السكون معادلة شرودنجر تكون مستقلة عن الزمن:

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

بحيث :

Ψ : دالة الموجة و تتعلق بكل إحداثيات الجسيمات (إلكترونات + أنوية).

E : تمثل القيم الذاتية الموافقة لمعادلة شرودنجر. N ذرة تحتوي $(Z+1)N$ متغير، أي ان معادلة شرودنجر الكيفية

مستحيلة الحل لذلك وضعت عدة تقريبات لتبسيط هذه المعادلة نذكر منها: [10]

3.2: تقريب بورن-أوبنهايمر

يعتمد هذا التقريب على حركة الإلكترونات السريعة بالنسبة لحركة النواة وبهذا تحمل الطاقة الحركية لنواة لا اعتبارها ساكنة مقارنة بحركة الإلكترونات لوجود الفرق في الكتلة بين الألكترونات والنواة (كتلة النواة أكبر بكثير من كتلة الإلكترونات) [11] ومنه سرعة الإلكترون أكبر من سرعة النواة إي أن الطاقة الحركية معدومة أما حد تفاعل الأيونات فيما بينهما فيعتبر ثابتا.

لهذا يصبح لدينا هاميلتونيان بصيغة التالية:

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

أي:

$$H = -\sum_i^n \frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 - \sum_{i,a} \frac{ze^2}{|r_i+r_j|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{e^2}{|r_i+r_j|} + E_{aa}. \quad (11.2)$$

ومنه تكتب معادلة شرودنجر بالشكل التالي:

$$[T_e + V_{ee} + V_{eN}]\Psi = E\Psi \quad (12.2)$$

الشكل المتحصل عليه أيضا لا يمكن حله بالطرق الرياضية، لذلك نستعين تقريبا آخر يدعى هرتري فوك. [12]

4.2 تقريب هارترى-فوك

كان هارترى أول من إقترح هذا التقريب الذي يعتمد فيه على نموذج الإلكترون المستقل إي كل إلكترون يتحرك منفردا في الحقل المتوسط المتولد عن الأنوية وباقي الألكترونات الأخرى، وبالتالي يقلل هذا التقريب من مشكلة العدد الكبير لالالكترونات إلى مشكلة إلكترون وحيد.

ويمكن كتابة هاميلتونيان كمجموع من الهاميلتونيات.

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

حيث هاميلتون الموافق للإلكترون (H_i) هو:

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

$v_i(r_i)$ يمثل الكمون الفعال لهارترى.

$u_i(r_i)$ تمثل الطاقة الكامنة للإلكترون (i) داخل حقل الأنوية.

دالة الموجة لنظام الإلكترونى تكتب بالشكل التالي:

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \psi_1(r_1) \psi_2(r_2) \dots \psi(r_n) \quad (15.2)$$

$$E = E_1 + E_2 + \dots + E_n \quad (16.2)$$

تكتب معادلة شرودنجر للإلكترون الواحد بالشكل التالي: [13]

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i - \sum_k \frac{z_k}{|r_i + R_k^0|} + \frac{1}{2} \sum_j \frac{1}{|r_i + r_j|} \right] \psi_i = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (17.2)$$

5.2 نظرية الكثافة التابعية DFT

1.5.2 مبدأ الدالة الكثافة

أساس دالة الكثافة هو أنه يمكن التعبير عن طاقة النظام الإلكتروني بواسطة الكثافة الوظيفية وتكمن الفكرة الرئيسية لها في التخلي عن استعمال الدوال الموجية واستبدالها بدالة الكثافة الإلكترونية، التي يمكن قياسها علمياً، والدافع وراء هذا هو تقليل من عدد المتغيرات التي تدخل في الحساب إي أنه يمكن التعبير عن طاقة النظام الإلكتروني بواسطة الكثافة الإلكترونية .

وكان الظهور الأول لها في عمل توماس فرمي عام 1927م حيث اعتبر النظام على أنه غاز متجانس بطاقة حركية مكافئة لكثافة الوظيفية غير أن الظهور الحقيقي لها كنظرية أساسية بالضبط كان من طرف هوهان بورغ وكوهين عام 1994م تربط بين الطاقة للحالة الأساسية (حالة الاستقرار) والكثافة الإلكترونية. [14].

2.5.2: نظرية هوهنبرغ-كوهن

يمكن تطبيق هذه النظرية على نظام من الجسيمات المتفاعلة وتتلخص في طريقتين :

النظرية 01:

يوجد تقابل ($p \leftrightarrow V_{ext}$) بين كثافة الحالات الأرضية $p(r)$ لنظام متعدد الألكترونات والكمون الخارجي (كمون الأنوية) ونتيجة لذلك يكمن كتابة مقدار إي مؤثر \hat{O} بشكل وحيدة لكثافة الألكترونات p في الحالة الأرضية ونكتب :

$$\langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = 0[p] \quad (18.2)$$

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

تصبح من الشكل : $E_{V_{ext}}[p] = \langle \psi | \hat{T} | \psi \rangle$

$$\langle \psi | \hat{O} | \psi \rangle = \langle \psi | \hat{T} + \tilde{v} | \psi \rangle + \langle \psi | V_{ext} | \psi \rangle = F_{HK}[p] + \int dr(r)V_{ext}p(r) \quad (19.2)$$

حيث $E_{HK}[p]$ دالة كثافة هوهنبرغ-كوهن وهي عامة لأي نظام متعدد الألكترون

تصل قيمة $E_{V_{ext}}[p]$ إلى أدنى قيمة لها (تساوي الطاقة الأجمالية للحالة الأرضية) لكثافة الحالة الأرضية

$$E_0 = E(p_0) = \text{Min}_p E(p) \quad (20.2)$$

3.5.2 معادلة كوهن-شام

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

$$p(r) = \sum \psi_i^*(r) \psi_i(r) \quad (21.2)$$

الطاقة الكلية للإلكترونات هي :

$$E_e = T + V \quad (22.2)$$

طاقة هرتري-فوك:

$$F_{HF} = T_0 + (V_H + V_X) \quad (23.2)$$

علما أن:

T: الطاقة الحركية للجسيمات في حالة التفاعل

V: كمون التفاعل (إلكترون-إلكترون).

V_H : كمون هرتري.

T_0 : الطاقة الحركية للإلكترونات الحرة.

V_X : كمون تبادل الإلكترونات و المعرف ب :

$$V_X = V - V_H \quad (24.2)$$

V_C : كمون إرتباط الإلكترونات و المعرف ب:

$$V_C = T - T_0 \quad (25.2)$$

إذن الدالة $F_{H,K}$ هي:

$$F_{H,K} = T + V + T_0 - T_0 \quad (26.2)$$

$$F_{H,K} = T_0 + V_H + (V_X + V_C) \quad (27.2)$$

$$V_{XC} = V_X + V_C \quad (28.2)$$

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

أي أن دالة الطاقة الكلية هي:

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

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

$$(T + V_{ei}(r) + V_H(r) + V_{XC}(r))\phi_i(r) = \epsilon_i \phi_i(r) \quad (30.2)$$

4.5.2 تقريب كثافة الموضع LDA

يعتبر تقريبا موضعي لنظام الإلكترونات العام الغير متجانس ونعتبره متجانسا، فتعطي طاقة تبادل ارتباط بالشكل التالي:

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \epsilon_{xc}(\rho(r)) dr^3 \quad (31.2)$$

والتي يمكن تقسيمها إلى قسمين:

$$\epsilon_{xc}(\rho) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho) \quad (32.2)$$

حيث:

$$\text{طاقة التبادل } \epsilon_x = \frac{-0,4585}{r_s}$$

$$\text{طاقة الارتباط } \epsilon_c = -\frac{0,44}{r_s+7,8}$$

ولحساب الكثافة الإلكترونية نقوم بعملية جمع على كل المدارات كالتالي: [17]

$$\rho(r) = \sum \Psi^* i(r) \Psi_i(r) \quad (33.2)$$

5.5.2 تقريب التدرج المعمم GGA

التقريب التدرج المعمم (GGA) جاء لتصحيح تقريب كثافة الموضع و يأخذ بعين الاعتبار تغير كثافة الحالات الأرضية $\rho(r)$ عبر التدرج $\nabla\rho(r)$. إذن عبارة طاقة على الشكل التالي :

$$E_{xc}^{GGA}(\rho(r)) = \int (f(\rho(r), \nabla\rho(r))) d \quad (34.2)$$

حيث: $\nabla\rho(r)$ تعبر عن التدرج الكثافة الإلكترونية. [13].

6.5.2 حلول معادلة كوهن-شام

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

$$\Psi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \varphi_\alpha(r) \quad (35.2)$$

حيث:

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

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

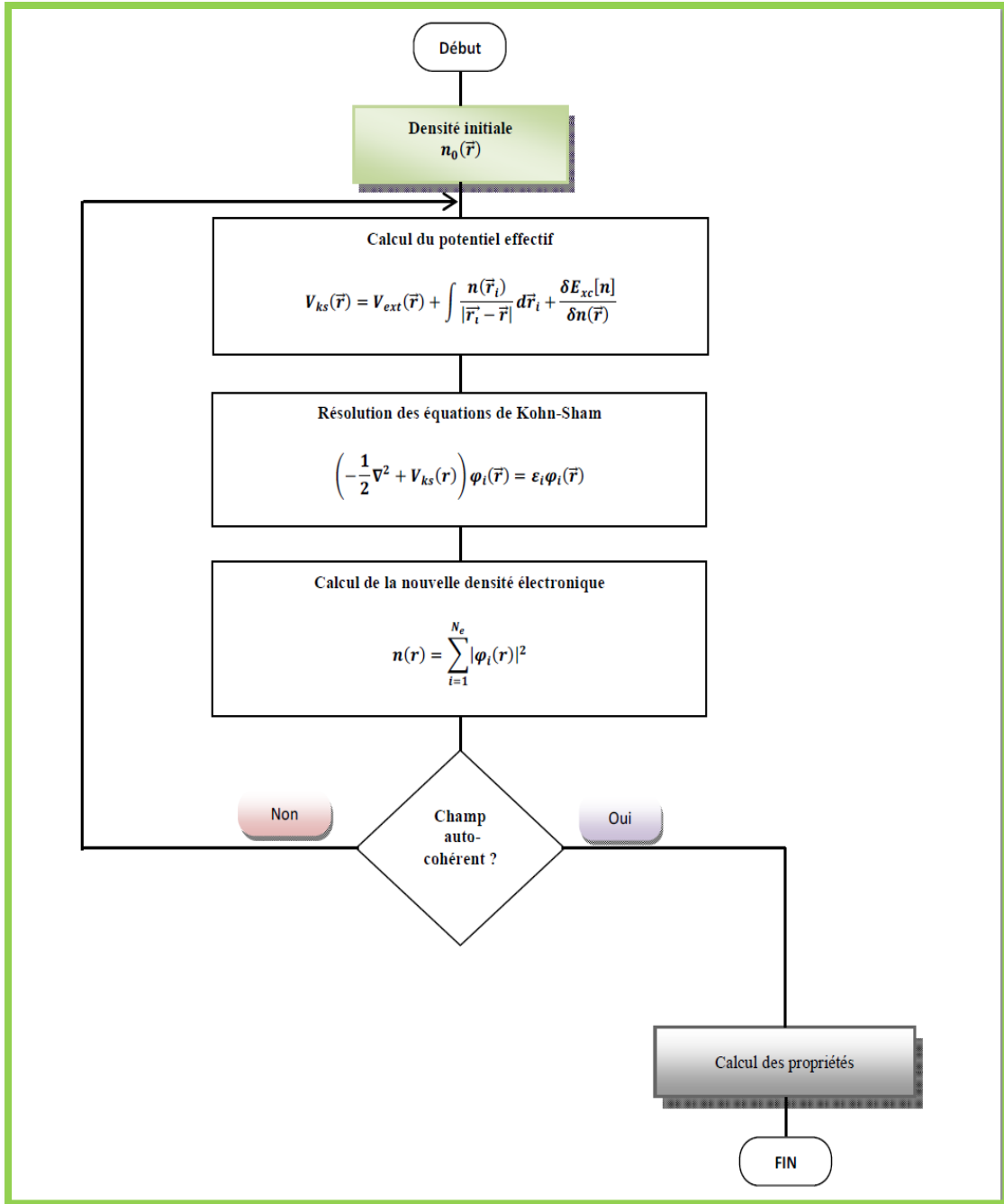
و لحساب المعاملات $C_{i\alpha}$ علمياً و يجب حل المعادلات الأساسية بطريقة الدورات التكرارية الممثلة في الشكل (1.2) بحيث تؤخذ طاقة النظام القيمة الاصغرية:

حلول معادلة كوهن-شام:

$$(H - \varepsilon_i O)C_i = 0 \quad (36.2)$$

❖ H همليتونيان كوهن شام

❖ O مصفوفة التغطية. [16]

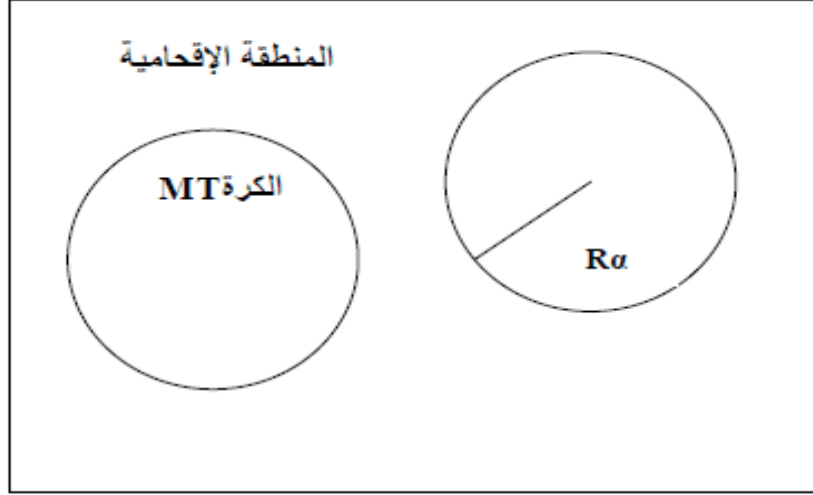


الشكل 1.2: الحلقة التكرارية للحساب

6.2 طريقة الامواج المستوية المتزايدة APW

نشر سيلتر طريقة الموجة المستوية APW بعد ذلك نشر أندرسون طريقة الامواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW وهذه الطريقة أساسا لتحسين طريقة الموجة APW.

ولكتابة الدالة موجة الألكترونات أخذ سيلتر شكل دالة الالكترونات الخاصة بكمون (M.T) أو ما يسمى بكمون (خلية النحل) والذي يقسم الفضاء المحيط بالذرات إلى منطقتين موضحتين بالشكل التالي:



الشكل 2.2: كمون كرة (M.T)

المنطقة الأولى: داخل الكرة (M.T) تشمل كل من الأنوية و الألكترونات شديدة الارتباط بها.

المنطقة الثانية: المنطقة البينية تحيط بالكرة (M.T) وتشمل الالكترونات ضعيفة الارتباط بالأنوية

حيث R_α يمثل نصف قطر كرة والتي تعطي بالعلاقة التالية :

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_G G_G e^{i(G+\vec{K})r} & r > r_\alpha \\ \sum_{lm} A_{lm} u_l^\alpha(r, E_l) Y_{lm} & r < r_\alpha \end{cases} \quad (37.2)$$

حيث:

- Ω هو حجم الخلية.
- الدالة الهرمونية الكروية Y_{lm}
- معامل النشر G_G .
- وحلول معادلة شرودنجر كالتالي:
- -أ: حلول شعاعية داخل الكرة (M, T)
- -ب: موجة مستوية في المنطقة البينية

$U_l(r)$ هي الحلول المنتظمة لمعادلة شرودنجر للجزء الشعاعي الذي يكتب:

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

حيث

الجزء الخاص بالكمون الكروي $V(r)$

يمثل الطاقة الخطية E_l

حيث $V(r)$ الكمون الكروي E_l الطاقة الخطية ولضمان استمرارية الدالة $\Phi(r)$ على سطح الكرة (M, T) تنتشر المعاملات A_{lm} بدلالة معاملات C_G للموجات المستوية في المناطق البينية. وبعد الحسابات نجد:

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^2}{\Omega^2 U_l(R_\alpha)} \sum_G C_G J_l(|K + G|R_{MT}) Y_{lm}^*(K + G) \quad (39.2)$$

7.2 طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW

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

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r \dot{U}_l(r) = R U_l(r) \quad (40.2)$$

في الحالة اللانسيبية الدوال الشعاعية U_1 و \dot{U}_1 مستمرة على سطح المجال MT استمرارية هذه الدوال مع الموجات المستوية من الخارج (خارج كرة MT) إذن دالة الموجة المستوية المتزايدة APWs تصبح الدالة الأساسية لطريقة FP-LAPW

$$\Phi(r) = \begin{cases} \frac{1}{\Omega^2} \sum_G C_G e^{i(G+K)r} & r > r_{MT} \\ \sum_{lm} \{A_{lm} U_l(r) + B_{lm} \dot{U}_l(r)\} Y_{lm}(r) & r < r_{MT} \end{cases} \quad (41.2)$$

أين المعاملات B_{lm} الموافقة لدالة U_1 لها نفس طبيعة المعاملات A_{lm} . الدوال LAPWs هي موجات مستوية الوحيدة في المناطق البينية مثل حالة الطريقة APW داخل كرة (M.T) الدوال LAPWs أفضل من الدوال APWs بإخلاف E_1 قليلا عن عصابة الطاقة E الترتيبات الخطية تنتج أفضل دالة شعاعية كدوال APWs، الدالة U_1 يمكن أن تنشر على شكل دالة المشتقة والطاقة E_1 بالشكل:

$$U_l(E, r) = U_l(E, r) + \dot{U}_l(E - r)(E - E_l) + O(E - E_l)^2 \quad (42.2)$$

$O(E - E_l)^2$ تمثل الخطأ الرباعي الطاقوي

8.2 برنامج WIEN2K

هو برنامج صمم من طرف P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz سنة 1990م جامعة فيينا يعمل تحت نظام Linux يتكون من مجموعة من البرامج المستقلة لإجراء الحسابات التي تخص البنية الإلكترونية والعديد من الخصائص الأخرى للمادة الصلبة باستخدام نظرية الكثافة التابعة وهو مكتوب بلغة الفورترن 90-TRANE FOR [18]

1.8.2 مميزات برنامج WIEN2K

يتم العمل فيه من خلال إدخال البنية (إحداثيات الذرات , معاملات الشبكة البلورية , المجموعات الفراغية , نوع الذرات) حيث يمكننا العمل بارفاهه ببرنامج XcreysDes الذي يعطي صورة ثلاثية الأبعاد لبنية المادة كما يقوم برسم بعض المنحنيات تلقائيا مع إرفاقها بالبيانات اللازمة واستنتاج المعاملات الفيزيائية بفضل قاعدة البيانات التي تنظم معلومات حول عناصر الجدول الدوري كما يحسب مجموعة من الخصائص للمادة مثل (عصابة الطاقة, كثافة الحالة, الطاقة الكلية, القوى الذرية) [19]

ويشمل مجموعة من البرامج الإعدادات الأولية (شكل 3.2).

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

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

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

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

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

برامج الإعدادات الأولية وبرنامج حلقة SCF موضحة في الشكل 4.2. برامج حلقة SCF هي:

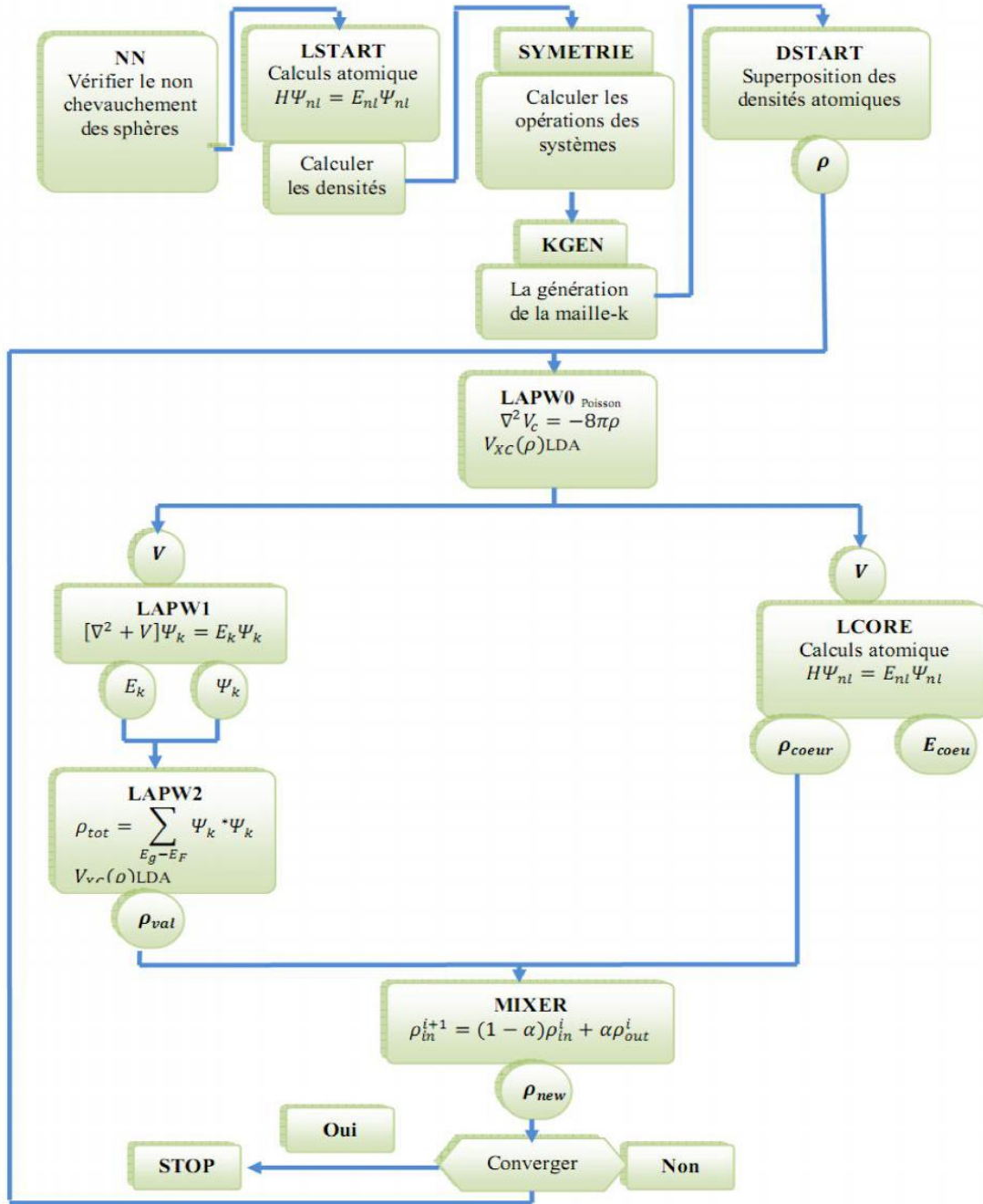
LAPW0: يحسب الكمون الكلي انطلاقا من الكثافة.

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

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

LCORE: يحسب الحالات شديدة الارتباط للكمون في الجزء الكروي.

MIXER: برنامج فرعي يستخدم الكثافة الإلكترونية القلبية، الحالات النصف قلبية وحالات التكافؤ تخلط لإنتاج الكثافة كلية جديدة تستخدم في التكرار. [18].



الشكل 3.2: بنية برنامج WIEN2k

الفصل الثالث: النتائج و المناقشات

1.3 مقدمة

في هذا الفصل نتناول الجانب العملي من بحثنا حيث قمنا بدراسة تأثير الاستبدال الذري لهيدريد الصوديوم $1 \times 1 \times 2 \text{NaH}_{225}$ بواسطة عنصر الكربون c وعنصر السيلكون Si باستعمال برنامج WIEN2k وبالإعتماد على نظرية الكثافة التابعية DFT وطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW. حيث قمنا بدراسة الخصائص لكل من الدراسة البنيوية و حساب طاقة التشكل energie de formation والكسر الكتلي للهيدروجين Gravimétrie و حساب درجة حرارة الامتصاص وذلك للوصول اذا كانت هيدريدات Na_7SiH_8 و Na_7CH_8 تساعد في طرح وتخزين الهيدروجين بسهولة.

2.3 إنشاء ملف البنية

لإنشاء ملف البنية يجب اتباع الخطوات التالية:

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

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

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

الجدول 2.3: المعطيات الضرورية لإنشاء ملف البنية لـ Na7XH8

Rmt (Bohr)	إحداثيات (X, Y, Z)	العنصر	C=2A (A)	B=A (A)	A (A)	المركب
1.8	(0, 0, 0)	X	9.296	4.648	4.648	Na7CH8
1.8	(0, 0, 0.5)	Na				
1.8	(0.5, 0.5, 0)	Na				
1.8	(0.5, 0.5, 0.5)	Na				
1.8	(0.5, 0, 0.25)	Na				
1.8	(0.5, 0, 0.75)	Na				
1.8	(0, 0.5, 0.25)	Na				
1.8	(0, 0.5, 0.75)	Na				
1.2	(0.5, 0.5, 0.25)	H	9.516	4.758	4.758	Na7SiH8
1.2	(0.5, 0.5, 0.75)	H				
1.2	(0, 0, 0.25)	H				
1.2	(0, 0, 0.75)	H				
1.2	(0, 0.5, 0)	H				
1.2	(0, 0.5, 0.5)	H				
1.2	(0.5, 0, 0)	H				
1.2	(0.5, 0, 0.5)	H				

بعد ذلك نختار التعليمات Save Structure وبهذا نكون قد انشأنا ملف البنية.

3.3 اختبارات التقارب

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

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

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

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

في بحثنا قمنا بالإختيارات التالية:

- بالنسبة للهيدريد NaH-225 :

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

- أما بالنسبة للمركب Na7XH8 :

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

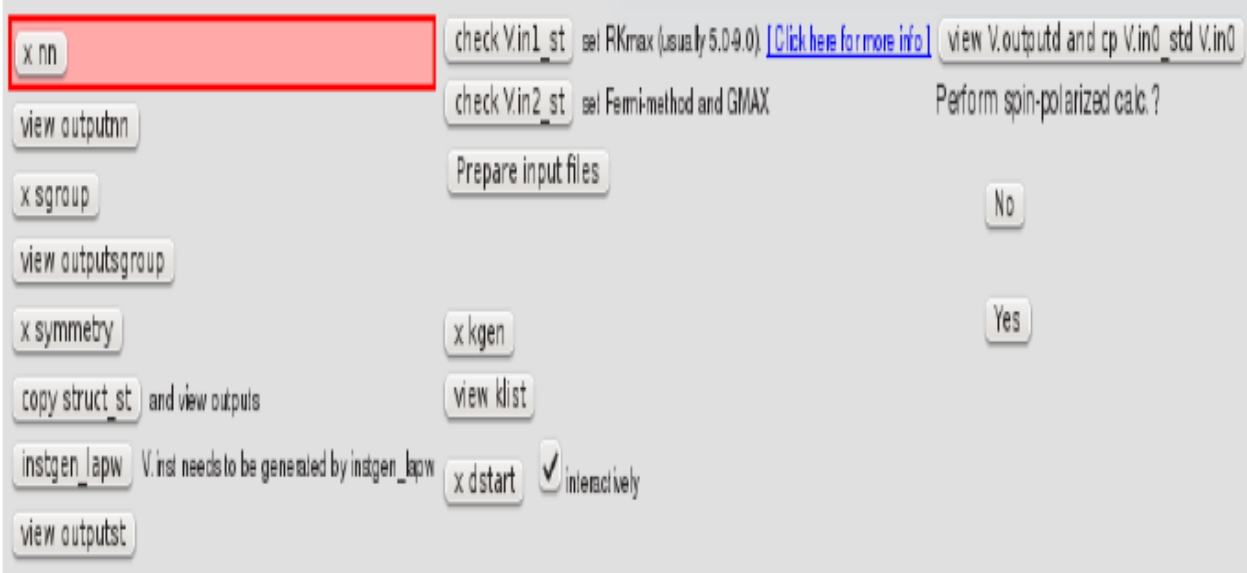
- ✓ إختيار قيم أكبر يتطلب مركز حساب ذو كفاءة عالية.
- ✓ لا يوجد تأثير على حساب طاقة التشكل والتي هي الفرق بين الطاقة الكلية للنواتج والطاقة الكلية للمتفاعلات.

4.3. برنامج الإعدادات الأولية:

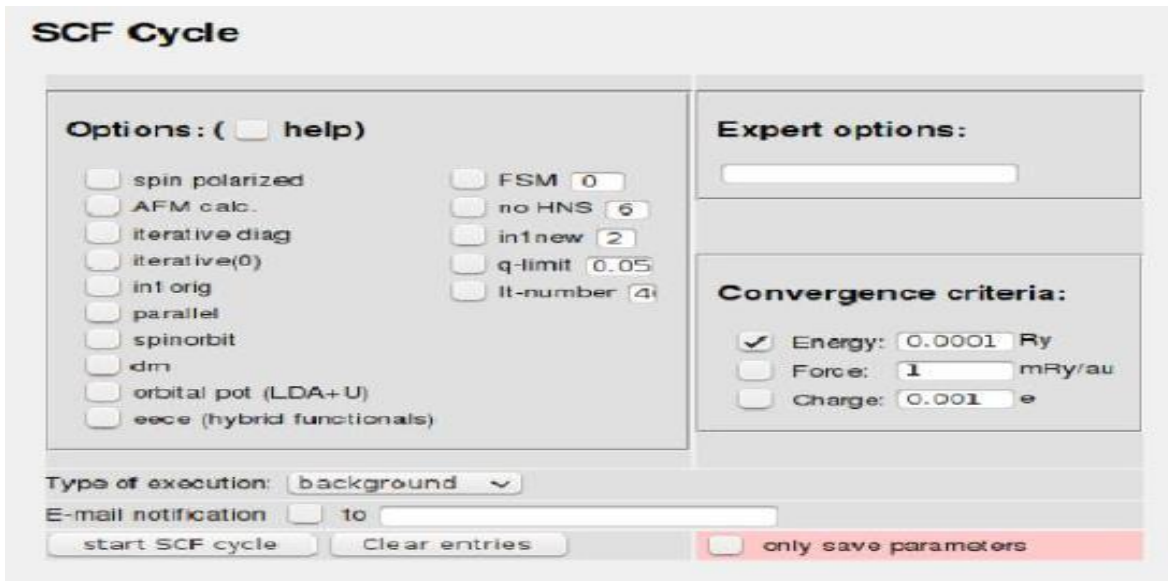
من خلال التعليمة initialize calculation تظهر نافذة تهيئة أنظمة الاستعداد الأولية تكون عن طريق تنفيذ مجموعة من البرامج الفرعية الموضحة في الشكل (3.3) ابتداء من xnn إلى $xstart$ بالترتيب، لكل برنامج فرعي من هذه البرامج وظيفته معينة تطرقنا إلى شرحها بالتفصيل في الفصل الثاني، عند تنفيذنا لهذه البرامج الفرعية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

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

- ✓ طاقة فصل حالة التكافؤ من حالات القلبية هي 6 Ry - عند تنفيذ برنامج.
- ✓ وعند الخطوة X KGEN نختار عدد النقاط $K=1000$ بالنسبة ل NaH_{225} وعدد النقاط $k=500$ بالنسبة ل Na7XH8 في منطقة بريلون الأولى عند تنفيذ X kgen .
- ✓ اختيار No بعد تأكيد أن G_{Max} أكبر من G_{Min} .
- ✓ وبعد الإنتهاء من جميع الخطوات نضغط على التعليمات Continue With SCF .



الشكل 1.3: برنامج تهيئة أنظمة الإعدادات الأولية initialize calculation .



الشكل 2.3: حلقة SCF

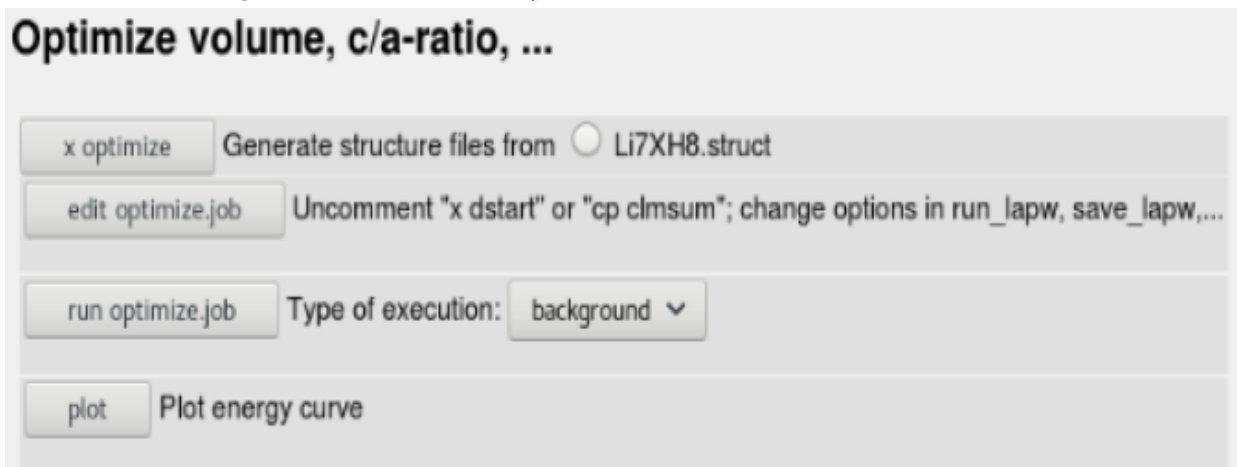
ونختار التعليمية Start scf cycle وبالضغط عليها لمواصلة الحساب.

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

- ✓ البرنامج الاول لحلقة SCF هو LAPW0 الذي يقوم بحساب الكمون الكلي انطلاق من الكثافة.
- ✓ البرنامج الثاني LAPW1 الذي يسمح بحساب القيم الذاتية و المتجهات الذاتية لدالة الموجة في الأساس الجديد (الأساس الذي تكون فيه المصفوفة قطرية).
- ✓ البرنامج الثالث LAPW2 يقوم بحساب الكثافة الإلكترونية الجديدة لا يستغرق هذا البرنامج وقتا من الزمن.
- ✓ البرنامج الرابع LCORE يقوم هذا البرنامج بحساب الحالات الداخلية بالنسبة للجزء الكروي (الحالات القلبية).
- ✓ البرنامج الخامس MIXER هذا البرنامج يقوم بجمع جميع كثافات الإلكترونات (الحالات المركزية، الحالات شبه مركزية وحالات التكافؤ). في النهاية نتحصل على الكثافة الإلكترونية الجديدة للنظام.

5.3 الدراسة البنيوية optimisation de volume :

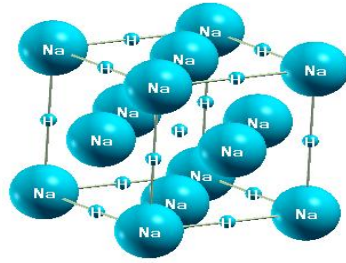
ومن خلال التعليمية OptimizV: تظهر لنا نافذة الشكل 5.3 مكتوب عليها optimize volume, c/a-rat. نتبع الخطوات بالترتيب نختار التعليمية optimize x لمسح حالة الاتزان، هذه الكيفية تسمح بتحديد حجم الخلية عند التوازن الموافق للحد الأدنى من الطاقة حيث نقوم بتنفيذ جميع برامج هذه النافذة وذلك بتغيير حجم الخلية نحو الإنضغاط ونحو التمدد بهدف مسح مجال التوازن، في هذا المجال عند تنفيذ optimize x وفق النسب التالية: 4%, 0%, -4%, -8%, -12% بالنسبة لهديريد NaH₂₂₅ أو لهديريد Na₇XH₈ وإذا أردنا إضافة أو نقصان نغير من تعليمية edit optimize job ثم نقوم بتنفيذ باقي التعليمات كما هو موضح بالشكل:



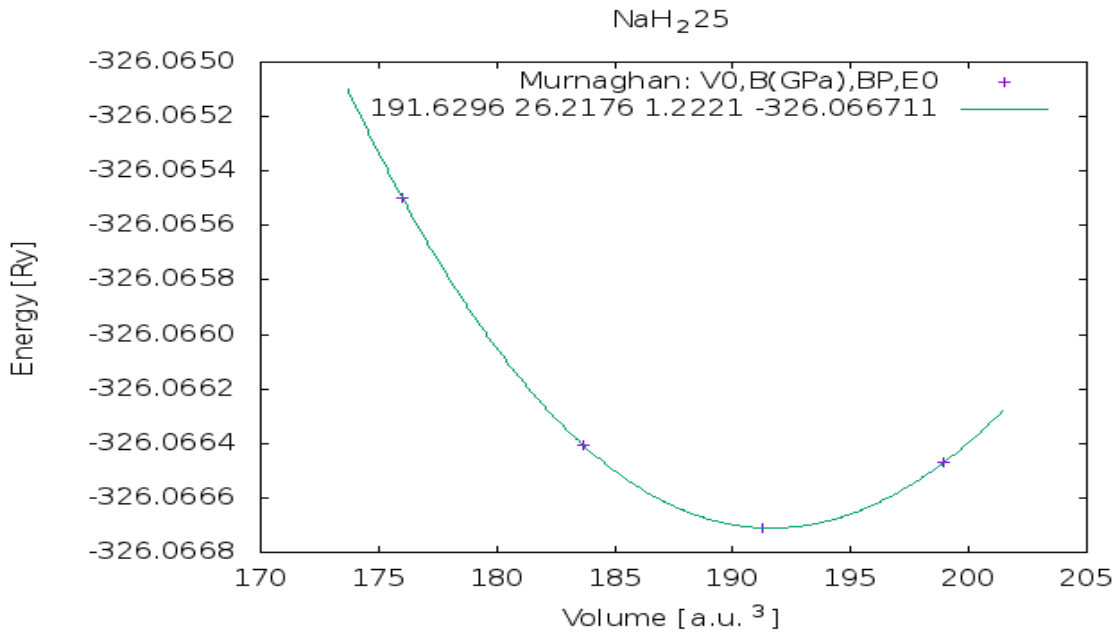
الشكل 3.3: نافذة OptimizV

يستغرق هذا الحساب وقتا كبيرا، وعند اختيار التعليمات plot نتحصل على منحنى الطاقة بدلالة الحجم الممثلة في الشكل 5.3 والشكل 7.3 والشكل 9.3.

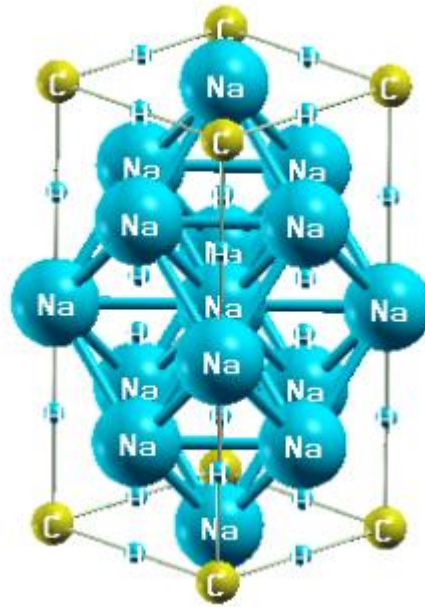
لنتأكد من مدخلاتنا قمنا باستخدام برنامج XcreysDen يمكننا من رسم البنية الثلاثية الابعاد في حالة الإتزان لكل من هيدريد الصوديوم NaH_225 والبنية المضاعفة لهيدريد الصوديوم وفق المحور Z مع استبدال ذرات الصوديوم الموجودة في الرؤوس بذرات الكربون أو السيلكون Na7XH8 الممثلة في الأشكال التالية: الشكل 4.3 و الشكل 6.3 والشكل 8.3.



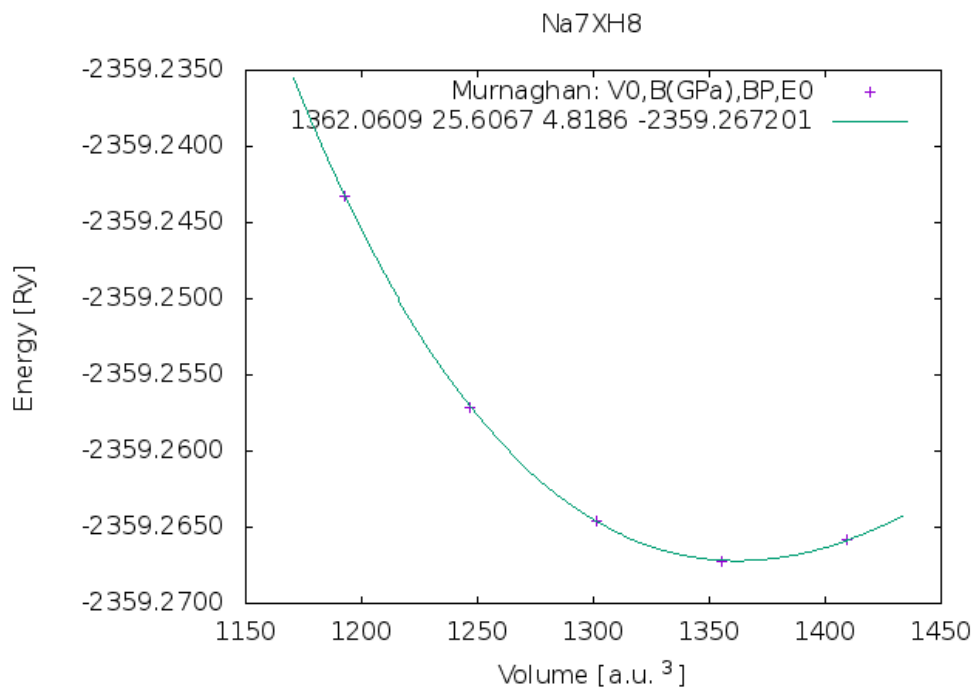
الشكل 4.3: بنية NaH_225



الشكل 5.3: تغيرات الطاقة بدلالة الحجم لهيدريد NaH-225



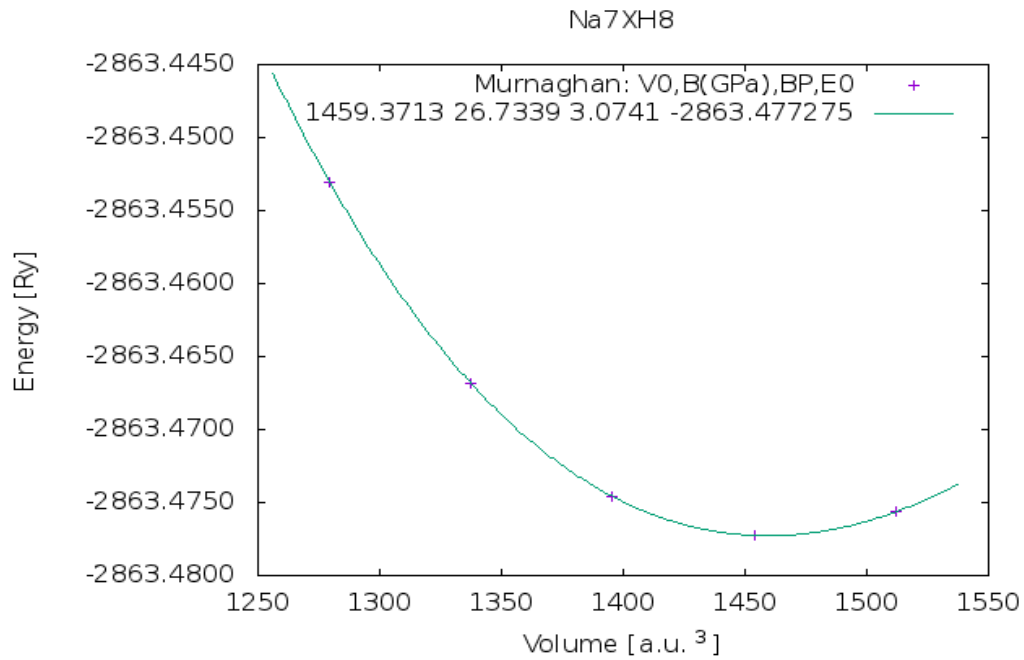
الشكل 6.3: بنية Na_7CH_8



الشكل 7.3 : تغيرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم لهيدريد Na_7CH_8



الشكل 8.3: بنية Na₇SiH₈



الشكل 9.3: تغيرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم لهيدريد Na₇SiH₈

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

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

حيث :

E_0 : الطاقة الكلية للخلية الأساسية عند التوازن.

V_0 : حجم الخلية الأساسية عند التوازن.

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

B_p : مشتق معامل الإنضغاطية بالنسبة لضغط

نلخص النتائج المتحصل عليها من الدراسة البنيوية في الجدول 3.3:

الجدول 3.3: نتائج الدراسة البنيوية

نوع الهيدريد	$V_0(\text{Å}^3)$	$B(\text{GPa})$	B_p	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$E_0(\text{Ry})$
NaH_225	191.6296	26.2176	1.2221	4.897	4.897	4.897	-326.0667
NaH_225 [20]	191.2909	29.7795	2.0501	4.840	4.840	4.840	-326.067030
NaH_225 [21]	/	23.546	3.90	4.833	4.833	4.833	/
NaH_225 [22]	/	19.40	4.40	/	/	/	/
Na ₇ CH ₈	1362.0609	25.6067	4.0106	4.655	4.655	9.31	-2359.2673
Na ₇ SiH ₈	1459.3713	26.7339	3.0741	4.764	4.764	9.528	-2863.4766

من خلال الجدول نلاحظ أن:

- ✓ النتائج قريبة من القيم التجريبية والقيم النظرية
- ✓ والطاقة الكلية تزداد بزيادة عدد الألكترونات وفق الاستبدال من C إلى Si

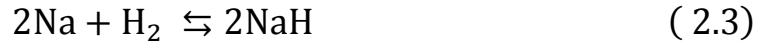
6.3 حساب طاقة التشكل لهيدريدات الصوديوم Na7XH8 و NaH_225

قمنا بحساب الطاقة الكلية للعناصر الممثلة في الجدول 4.3 وذلك باستخدام ثوابت الشبكة [23].

الجدول 4.3: الطاقة الكلية للعناصر: Si و C

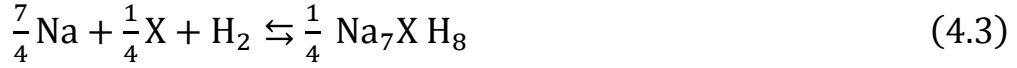
الطاقة الكلية $E_{\text{tot}}(\text{Ry})$	العنصر
-324.86972810	Na
-1160.141173867	Si
-152.401432	C
-2.32	H

تحتسب طاقة التشكل لهيدريدات الصوديوم Na7XH8 و NaH_225 باستخدام التفاعل الكيميائي الآتي:
 ✓ بالنسبة ل NaH :



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

✓ بالنسبة ل Na₇XH₈ :



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

مع العلم أن:

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

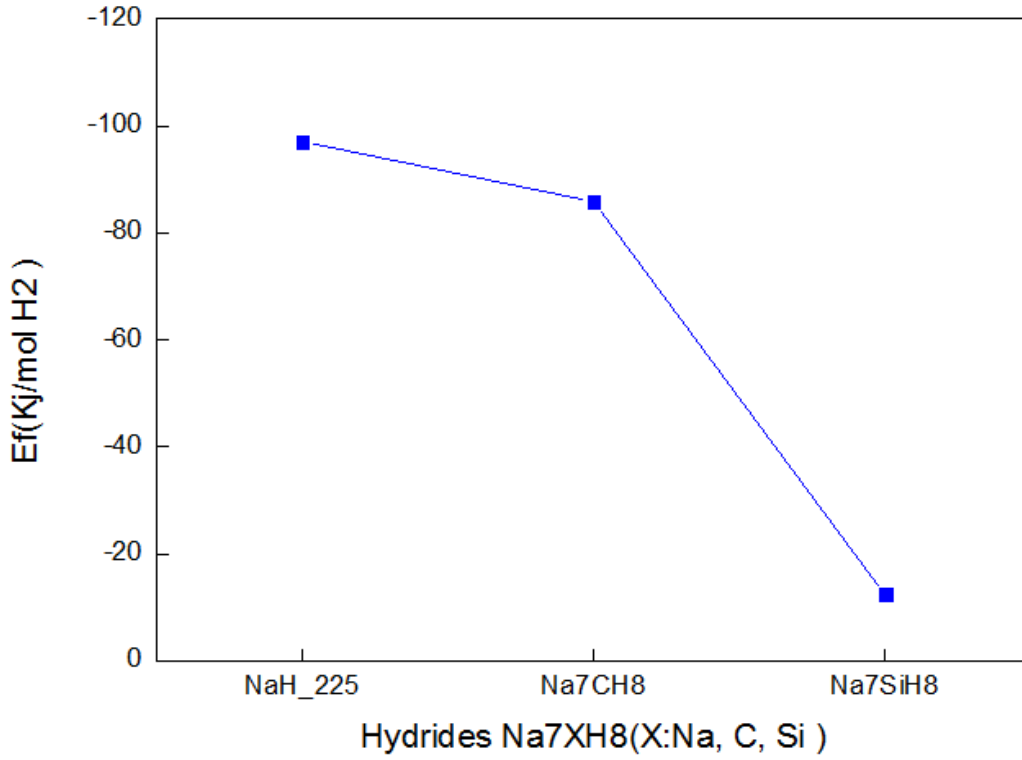
بعد حساب طاقات التشكل للهيدريدات المدروسة نلخص النتائج في الجدول 5.3:

الجدول 5.3: طاقة التشكل للهيدريدات المدروسة

طاقة التشكل (kJ/mol H ₂)	الهيدريد
-97.09	NaH_225
-85.82	Na ₇ CH ₈
-12.36	Na ₇ SiH ₈

من خلال حساب طاقة التشكل لهيدريدات الصوديوم والمقارنة بينهم بالقيمة المطلقة: نجد أن طاقة التشكل بالنسبة ل NaH_225 تكون أكبر قيمة من باقي الهيدريدات. وطاقة التشكل بالنسبة للسيلكون أقل من كل الهيدريدات

والشكل 10.3 يوضح تغيرات طاقة التشكل بالنسبة للهيدريدات وفق الاستبدالات (C و Si)



الجدول 10.3: منحنى تغيرات طاقة التشكل للهيدريدات Na7XH8

من خلال المنحنى المتحصل نلاحظ :

- ✓ طاقات التشكل تتناقص تدريجيا الاستبدال من C إلى Si وبما أن الهيدريد NaH له طاقة تشكل كبيرة مقارنة بالهيدريدات الأخرى فإن تخزين الهيدروجين يكون صعب ويستهلك طاقة كبيرة على عكس الاستبدالات الأخرى .
- ✓ الهيدريد Na7SiH8 الناتج عن الاستبدال Si الذي يوافق أقل قيمة هو الاسهل في تخزين وطرح الهيدروجين.

7.3. حساب الكسر الكتلي للهيدروجين للـ Gravimétrie

يُحسب الكسر الكتلي للهيدروجين من أجل معرفة نسب الهيدروجين المخزنة في هيدريد Na_7XH_8 بالشكل الآتي:

✓ بالنسبة لـ NaH :

$$\text{Gravimétrie}(\text{NaH}) = \frac{M(\text{H})}{M(\text{H})+M(\text{Na})} \times 100 \quad (6.3)$$

✓ بالنسبة لـ Na_7XH_8 :

$$\text{Gravimétrie}(\text{Na}_7\text{XH}_8) = \frac{8M(\text{H})}{8M(\text{H})+7M(\text{Na})+M(\text{X})} \times 100 \quad (7.3)$$

حيث M تمثل الكتلة المولية للعناصر H ، Na ، C ، Si وهي موضحة في الجدول 6.3:

الجدول 6.3: الكتلة المولية للعناصر H ، Na ، Si و C

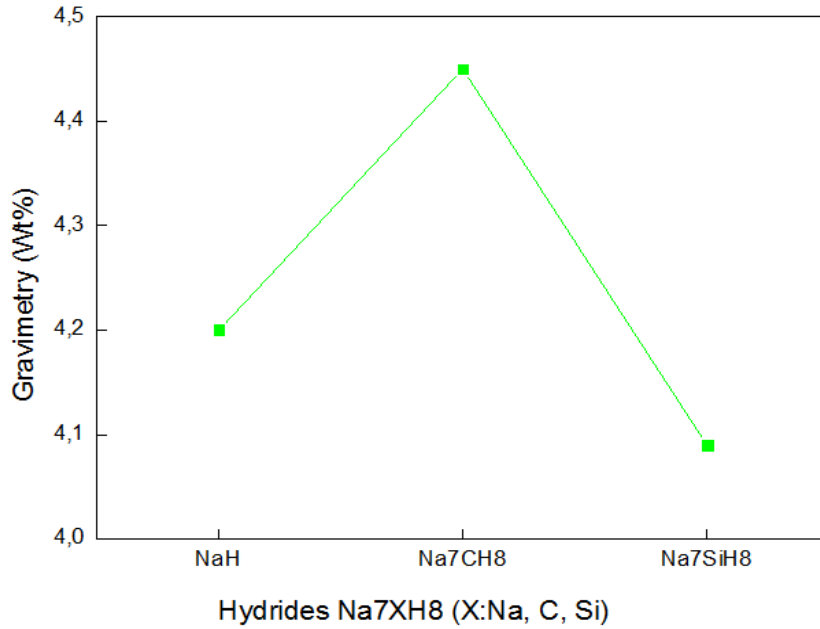
الكتلة المولية	العنصر
1.0079	H
22.99	Na
12.01	C
28.09	Si

الجدول 7.3: الكسر الكتلي الهيدروجيني للهيدريدات المدروسة

الكسر الكتلي للهيدروجين %	الهيدريد
4.20	NaH
4.45	Na ₇ CH ₈
4.09	Na ₇ SiH ₈

من خلال الجدول نلاحظ:

- ✓ الكسر الكتلي يتناقص بوتيرة صغيرة من الاستبدال C إلى الاستبدال Si
- ✓ نسبة الكسر الكتلي للهيدريد Na₇SiH₈ المقدرة بـ 4.09% مقبولة في أنظمة تخزين الهيدروجين.



الشكل 11.3: منحنى تغيرات الكسر الكتلي بدلالة الهيدريدات المتشكلة Na₇XH₈

ولتوضيح نتائج حساب الكسر الكتلي للهيدروجين قمنا برسم الشكل (11.3) الذي يمثل تأثير الاستبدالات الذرية للهيدروجين النتائج المتحصل عليها تتمثل في :

- ✓ الكسر الكتلي يتناقص بوتيرة صغيرة من الاستبدال C إلى الاستبدال Si.
- ✓ نسبة الكسر الكتلي للهيدريدات تعتبر جيدة للإستبدالات C وSi بالنسبة للهيدريد Na7XH8.
- ✓ نسبة الكسر الكتلي للهيدريد Na7SiH8 تعتبر مقبولة في أنظمة تخزين الهيدروجين.

8.3 حساب درجة حرارة الامتصاص

إن معرفة درجة (حرارة الامتصاص) في مجال تخزين الهيدروجين ، يلعب دوراً رئيسياً في اختيار إي نظام.

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

$$\Delta G = \Delta E_F - T\Delta S \quad (8.3)$$

حيث:

ΔE_F : طاقة التشكل.

ΔS : الانتروبي.

ΔG : طاقة جيبس.

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

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

. بالإضافة إلى ذلك، في ظل الظروف القياسية للضغط ودرجة الحرارة، لهيدريدات معدنية بسيطة، الإنتروبيا تساوي تقريباً: $\Delta S = \Delta S(H_2) = 130.7 \text{ J/mol K}$.

وأيضاً يصبح ΔG القياسي لطاقة جيبس صفراً، لذلك يمكن تقدير درجة حرارة نزع الهيدروجين حيث تحسب درجة الامتصاص بعد حساب طاقة التشكل وتعطي بالعلاقة التالية [24]:

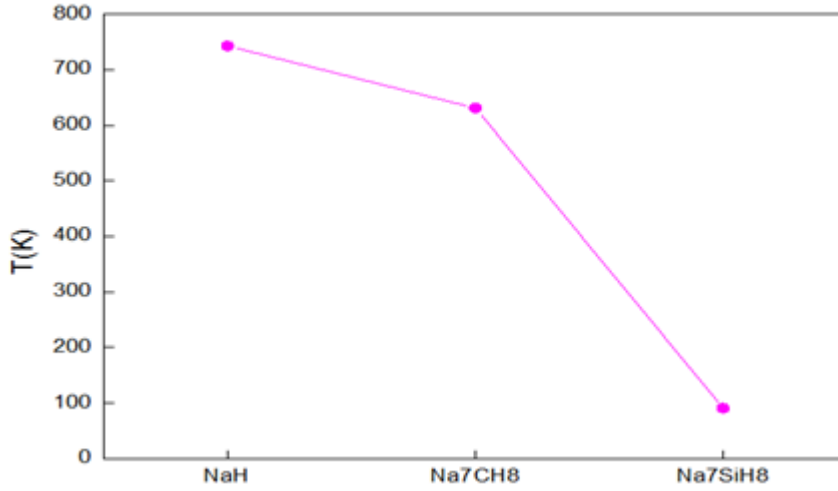
الجدول 8.3: درجة حرارة الامتصاص للهيدريدات المدروسة

الهيدريد	درجة حرارة الامتصاص T(k)
NaH	742.84
Na ₇ CH ₈	631.09
Na ₇ SiH ₈	90.89

من خلال الجدول نلاحظ:

✓ هيدريد الصوديوم يخزن الهيدروجين عند درجة حرارة امتصاص تقدر بـ 90.89k.

✓ درجة حرارة امتصاص تخزين الهيدروجين تنخفض من C إلى Si



Hydrides Na₇XH₈ (X:Na,C,Si)

الشكل 12.3: منحنى تغيرات درجة حرارة الامتصاص بدلالة الهيدريدات Na₇XH₈

الخاتمة

في هذا العمل قمنا بدراسة تأثير الاستبدال الذري لهيدريد الصوديوم Na_7XH_8 بواسطة الكربون والسليكون حيث تمت دراسة الخصائص البنيوية بحساب طاقة التشكل والكسر الكتلي للهيدروجين ودرجة حرارة الامتصاص . باستعمال برنامج WIEN2k وبالاعتماد على نظرية الكثافة التابعية DFT وطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW.

والنتائج المتحصل عليها ممتثلة في:

- ✚ ثوابت الشبكة لهيدريد NaH-225 قريبة من النتائج التجريبية .
- ✚ الاستبدالات الذرية من C إلى Si ينتج عنه تناقص في قيمة طاقة التشكل (بالقيمة المطلقة).
- ✚ تخزين الهيدروجين بسهولة يوافق الاستبدال Si وهو الهيدريد الأقل إستقرار .
- ✚ تخزين الهيدروجين بصعوبة يوافق الاستبدال C وهو الهيدريد الأكثر استقرار .
- ✚ الهيدريد Na_7SiH_8 هو الأحس لتخزين وطرح الهيدروجين مقارنة بالهيدريدات Na_7CH_8 و NaH-225 .
- ✚ الكسر الكتلي للهيدروجين يتناقص بوتيرة صغيرة الاستبدال C إلى Si.
- ✚ نسبة الكسر الكتلي لهيدريد Na_7SiH_8 المقدر بـ 4.09 مقبولة في أنظمة تخزين الهيدروجين.
- ✚ درجة حرارة الأمتصاص لتخزين الهيدروجين تتناقص وفق الإستبدال C إلى Si التي تقل إلى 90.89k .

- [1] د. محمد حامد سعيد، الكيمياء اللاعضوية ، المحاضرة الأولى 2018.
- [2] د. عادل المرغني ، كيمياء المجموعات الرئيسية .
- [3] د. حسن عبد الحي محمد، الكيمياء الغير عضوية كيمياء المجموعات الرئيسية ، 2006 .
- [4] عماد الدين أفندي، أطلس الكيمياء، دار الشرق العربي الطبعة الثانية 2013
- [5] Properties and Charcteritlcs of crqphite /for the semiconductor industy.,May 2003 .
- [6] د. أحمد محمود عمارة أسس الكيمياء العامة و غير عضوية، القاهرة دار الفكر العربي 2000، الطبعة 1460-6000.
- [7] حسن بوزيان، دراسة كيميائية تحليلية مفصلة لعناصر الجدول الدوري، الجزء الأول .
- [8] على السكري، كيمياء العناصر والمركبات، دار الفكر العربي 2015.
- [9] د. محمد الأمين الصابر، د. محمد بشير حسن ، د. محمود مصطفى، المختصر الجديد في الكيمياء غير العضوية، 1996.
- [10] بري السعدي، أطروحة شهادة الدكتوراه في العلوم، جامعة سطيف 2003.
- [11] M.Born.J.R. oppenheimer.; Zur Quentheoeie der Molekeln AnPhys87(1927) 457.
- [12] حسين أيمان، دراسة بإستعمال نظرية الكثافة التابعة للخصائص البنوية والألكترونية والمغناطيسية لنواقل فائقة المتمركزة على عنصر الحديد، شهادة الدكتوراه جامعة ورقلة 2017.
- [13] ديلمي سعاد ، تحليل المبدأ الأول للخصائص الفيزيائية للمواد الفائقة التوصيل ، شهادة الدكتوراه جامعة مسيلة 2020 .
- [14] A. MEZIANI, *Thèse de Doctrat, Université Badji Mokhtar_ Annaba (2012).*
- [15] Stefaan Cottenier, Density Functional theory and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction, August 7,2013.
- [16] بن كريمة يمينة، دراسة الخصائص البنوية والإلكترونية لعناقيد المعادن النبيلة المتوضعة على نصف ناقل، شهادة الدكتوراه جامعة ورقلة 2017.

[17] J.P Perdew and W. Wang , Accurate and simple analytic representation of the electron- gas correlation energy . Phys. Rev .B45(23)(1992) Pages 13244-132.

[18] Blaha P, Schwarz K, and Luitz J, Wien2k;an improved and updated version of Unix original copyrighted Wien2k code, which was published by Blaha P,Schwarz k.Sorintin,P.and TrickyS.compute,B.phys.commun.59,339 (1990).

[19] User's guide, wien2k 12.1 (release 30.08.2012) Peter BLAHA, Karlheinz .

[20] بن الضب هاجر، دراسة استقرار الهيدريدات LiH_225 و NaH_225 مذكرة ماستر جامعة ورقلة 2016 .

[21] N.Settouti and H Aouray 'stiral' and mechanical properties state sciences vol 58pp.30-36 Aug2016 .

[22]S.J Duclos Y K Vohra A L Ruoff S Filpik and BBaranouiski High pressure Studies of NaH to 54 GPa hysial Review Bvol 360 no 14 pp7664.7667 NOV 1987.

[23] C, kittel,Introduction à la physique du solide,6ème édition,Dunod paris, 2006.

[24] B Mohamed, Simulation numérique des propriétés de stockage d'hydrogène dans les hydrures à base de magnésium(MgH₂), thèse de doctorat, Université Mohammed V Rabat 2014.