



Université Kasdi Merbah Ouargla

Faculté des mathématiques et des sciences de la matière

Département de physique

Thèse de doctorat en LMD

KHENFER Hana

Pour l'obtention du grade de Docteur en Physique

Spécialité: Physique des matériaux

**Calcul des propriétés de stockage de l'hydrogène
dans les hydrures à base de Li et Na dopés par
des atomes (C, Si, Ge)**

Soutenue publiquement le 09/01/2024

Devant le jury composé de :

Mr. MARIF Yassine	Président	Professeur	Université de Ouargla
Mr. BENBLGACEM Khalfallah	Examineur	MCA	Université de Ouargla
Mme. MEFTAH Nassima	Examinatrice	MCA	Université de El-Oued
Mme. BENKRIMA Yamina	Examinatrice	MCA	Ecole normale supérieure de Ouargla
Mr. MOHAMMEDI Lazhar	Directeur de thèse	Professeur	Université de Ouargla
Mr. BENMABROUK Lazhar	Co-directeur de thèse	Professeur	Université de Ouargla

Année universitaire 2023/2024



جامعة قاصدي مرباح ورقلة
كلية الرياضيات وعلوم المادة



قسم الفيزياء

اطروحة دكتوراه ل م د

شعبة: فيزياء

اختصاص: فيزياء المواد

من إعداد: خنفر هناء

بعنوان:

حساب خواص تخزين الهيدروجين في الهيدريدات القائمة على Li و Na
المطعمة بذرات (C, Si, Ge)

نوقشت يوم: 2024/01/09

أمام لجنة المناقشة المكونة من الأساتذة:

رئيساً	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	أستاذ التعليم العالي	أ. معرف ياسين
مناقشاً	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	أستاذ محاضر أ	أ. بن بلقاسم خلف الله
مناقشاً	جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي	أستاذة محاضرة أ	أ. مفتاح نسيم
مناقشاً	المدرسة العليا للأساتذة ورقلة	أستاذة محاضرة أ	أ. بن كريمة يمينة
مشرفاً ومقرراً	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	أستاذ التعليم العالي	أ. محمدي لزهير
مساعد مشرف	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	أستاذ التعليم العالي	أ. بن مبروك لزهير

السنة الجامعية 2024/2023.

بسم الله الرحمن الرحيم
والصلاة والسلام على أشرف المرسلين
محمد صل الله عليه وسلم
أما بعد اهدي هذا العمل إلى:
أبي وأمي
كل العائلة والأصدقاء
حفظهم الله لي.

التشكرات

الحمد والشكر لله لإتمام هذه الأطروحة التي نفذت في مخبر تطوير الطاقات الجديدة والمتجددة في المناطق القاحلة والصحراء (LENREZA) جامعة قاصدي مرباح ورقلة تحت إشراف أساتذة التعليم العالي: الأستاذ محمدي لزهر مشرفاً ومقرراً والأستاذ بن مبروك لزهر مساعد مقرر أوجه لهم جزيل الشكر على اقتراحهم لي موضوع هذه الأطروحة وحسن توجيهاتهم السديدة ونصائحهم الدائمة أثناء المراحل المختلفة لهذه الدراسة فجزاهم الله خير الجزاء.

كما اشكر أعضاء لجنة المناقشة: الأستاذ معرف ياسين أستاذ تعليم العالي جامعة قاصدي مرباح ورقلة على قبوله ترأس لجنة المناقشة، والأستاذ بن بلقاسم خلف الله أستاذ محاضر أ جامعة قاصدي مرباح ورقلة، الأستاذة مفتاح نسيم أستاذة محاضرة أ جامعة الشهيد حمه لخضر الوادي والأستاذة بن كريمة يمينة أستاذة محاضرة أ المدرسة العليا للأساتذة ورقلة، لقبولهم المشاركة في لجنة المناقشة وكان لي الشرف أن أكون باحثة ومستمعة لنصائحهم وتوجيهاتهم.

الملخص

الهدف من هذا العمل هو تحسين خواص تخزين الهيدروجين في الهيدريدات القائمة على الليثيوم والهيدريدات القائمة على الصوديوم. هذه التحسينات تتمثل في زيادة نسبة تخزين الهيدروجين وفي عكوسيته، دخوله وخروجه بسهولة في هذه الهيدريدات. من أجل ذلك قمنا بدراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية للهيدريدات المرجعية LiH و NaH والهيدريدات المضاعفة Li_7XH_8 و Na_7XH_8 عن طريق ادخال ذرات C ، Si و Ge . تمت هذه الدراسة باستخدام النظرية التابعية للكثافة DFT ، طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW المتواجدة في برنامج WIEN2k . بالنسبة للهيدريدات Li_7XH_8 وجدنا أن قوة الترابط التساهمي على طول الرابطة (C ، Si و Ge) - Li وعلى طول الرابطة (C ، Si و Ge) - H يقلل من قيم طاقة التشكل وقيم درجة حرارة التفكك مما يؤدي إلى انخفاض في استقرار الهيدريدات المضاعفة Li_7XH_8 مقارنة بالهيدريد المرجعي LiH . نفس النتيجة سجلت بالنسبة Na_7XH_8 . بالنسبة للهيدريدات Li_7XH_8 وجد أن الهيدريد Li_7CH_8 له خواص جيدة لتخزين الهيدروجين والمتمثلة في عكوسية أكبر، نسبة تخزين أكبر، ثابت شبكة أصغر ودرجة حرارة تفكك أقل مقارنة مع Li_7SiH_8 و Li_7GeH_8 . بالنسبة للهيدريدات Na_7XH_8 وجد أن الهيدريد Na_7SiH_8 له خواص جيدة لتخزين الهيدروجين والمتمثلة في عكوسية أكبر، نسبة تخزين مقبولة ودرجة حرارة تفكك أقل مقارنة مع Na_7CH_8 و Na_7GeH_8 . بالنسبة لمجال التطبيقات لخلايا الوقود يعتبر الهيدريد Na_7GeH_8 هو الأحسن مقارنة مع Na_7SiH_8 و Na_7CH_8 . الهيدريدات المرجعية لها طابع عازل والهيدريدات المضاعفة لها طابع موصل. الدراسة الإلكترونية للهيدريدات المرجعية والهيدريدات المضاعفة تؤكد وتدعم النتائج المتحصل عليها.

الكلمات المفتاحية: تخزين الهيدروجين، الهيدريدات، LiH ، NaH ، DFT ، WIEN2k .

Résumé

L'objectif de ce travail est d'améliorer les propriétés du stockage de l'hydrogène des hydrures à base de lithium et des hydrures à base de sodium. Ces améliorations incluent l'augmentation du taux de stockage de l'hydrogène et sa réversibilité, facilitant l'entrée et la sortie de l'hydrogène dans ces hydrures. Pour cet objectif, on a étudié les propriétés structurales et électroniques des hydrures de référence LiH et NaH et des hydrures doubles Li_7XH_8 et Na_7XH_8 en introduisant des atomes de C, Si et Ge à la place de l'atome X. Cet étude a été effectuée par l'utilisation de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), la méthode d'augmentation linéaire des ondes planes et du potentiel complet (FP-LAPW), implantés dans le programme WIEN2k. Pour les hydrures Li_7XH_8 , une forte liaison covalente a été trouvée le long Li-(C, Si et Ge) et le long Li-(C, Si et Ge) qui diminue les valeurs de l'énergie de formation et les valeurs de la chaleur de dissociation ce qui conduit à une diminution dans la stabilité des hydrures doubles Li_7XH_8 comparativement au hydrure de référence LiH. Le même résultat a été enregistré pour Na_7XH_8 . Concernant les hydrures Li_7XH_8 , il a été constaté que l'hydrure Li_7CH_8 possède de bonnes propriétés de stockage de l'hydrogène, représentées par une plus grande réversibilité, un taux de stockage plus élevé, une constante de réseau plus petite et une température de dissociation plus faible par rapport à Li_7SiH_8 et Li_7GeH_8 . Concernant les hydrures Na_7XH_8 , il a été constaté que l'hydrure Na_7SiH_8 possède de bonnes propriétés de stockage de l'hydrogène, représentées par une plus grande réversibilité, un taux de stockage acceptable et une température de dissociation plus faible par rapport à Na_7CH_8 et Na_7GeH_8 . Pour les applications des piles à combustible, l'hydrure Na_7GeH_8 est considéré comme le meilleur comparativement aux Na_7SiH_8 et Na_7CH_8 . Les hydrures de référence ont un caractère isolant et les hydrures doubles ont un caractère conducteur. L'étude électronique des hydrures de référence et des hydrures doubles confirme et supporte les résultats obtenus.

Mots-clés: Stockage de l'hydrogène, Hydrures, NaH, LiH, DFT, WIEN2k.

Abstract

The aim of this work is to improve the hydrogen storage properties in lithium base hydrides and in sodium base hydrides. These improvements include increasing hydrogen storage and its reversibility, making it easier for hydrogen to enter and realize in these hydrides. For this purpose, it was studied structural and electronic properties of referential hydrides LiH and NaH, and super lattice hydrides Li_7XH_8 and Na_7XH_8 which introduce the atoms of C, Si and Ge at the position of X atom. This study was carried out using density functional theory (DFT), the linear augmentation plane waves method and full potential (FP-LAPW), implemented in the WIEN2k program. For Li_7XH_8 hydrides, a strong covalent bond was found along Li-(C, Si and Ge) and along Li-(C, Si and Ge) which decreases formation energy and dissociation heat values which leads to a decrease in the stability of super lattice hydrides Li_7XH_8 compared to the reference hydride LiH. The same result was observed for Na_7XH_8 . Concerning Li_7XH_8 hydrides, it was found that Li_7CH_8 hydride has good hydrogen storage properties, represented by greater reversibility, higher storage density, smaller lattice constant and lower dissociation temperature compared to Li_7SiH_8 and Li_7GeH_8 . Concerning Na_7XH_8 hydrides, it was found that Na_7SiH_8 hydride has good hydrogen storage properties, represented by greater reversibility, acceptable storage density and lower dissociation temperature compared to Na_7CH_8 and Na_7GeH_8 . For fuel cell applications, the hydride Na_7GeH_8 is considered the best compared to Na_7SiH_8 and Na_7CH_8 . The referential hydrides have an insulating character and the super lattice hydrides have a conductive character. The electronic study of referential hydrides and the super lattice hydrides confirms and supports the obtained results.

Keywords: Hydrogen storage, hydrides, NaH, LiH, DFT, WIEN2k.

1	المقدمة العامة.....
3	مراجع المقدمة العامة
	الفصل الأول: عموميات حول إنتاج وتخزين الهيدروجين
5	1.1 مقدمة
5	2.1 خصائص الهيدروجين
7	3.1 خصائص الليثيوم Li والصوديوم Na
9	4.1 خصائص العناصر الماسية (C، Si و Ge)
11	5.1 إنتاج الهيدروجين
11	1.5.1 الهيدروجين الرمادي
11	1.1.5.1 تقنية إعادة التشكيل البخار
12	2.1.5.1 تقنية الأكسدة الجزئية
12	2.5.1 الهيدروجين البني والأسود
13	3.5.1 الهيدروجين الأخضر
16	4.5.1 الهيدروجين الأزرق
17	6.1 تخزين الهيدروجين
17	1.6.1 معايير وزارة الطاقة
17	2.6.1 الهيدروجين المسال
18	3.6.1 الهيدروجين المضغوط
19	4.6.1 الهيدروجين المضغوط بالتبريد
20	5.6.1 الهيدروجين الصلب
21	1.5.6.1 الامتزاز (التخزين على السطوح)
21	2.5.6.1 الامتصاص
22	7.1 الهيدريدات
22	1.7.1 هيدريدات المعادن
23	2.7.1 الهيدريدات المعقدة
24	3.7.1 الهيدريدات الكيميائية

25	8.1 استخدامات الهيدروجين
26	مراجع الفصل الأول
الفصل الثاني: النظرية التابعة للكثافة وبرنامج WIEN2K	
30	1.2 مقدمة
30	2.2 معادلة شرودنجر
32	3.2 تقريب بورن-أوبنهايمر
33	4.2 تقريب هارتري-فوك
34	5.2 نظرية التابعة للكثافة DFT
34	1.5.2 مبدأ دالة النظرية التابعة للكثافة
34	2.5.2 نظرية هوهنبرغ-كوهن
35	3.5.2 معادلة كوهن-شام
37	4.5.2 تقريب الكثافة المحلية LDA
37	5.5.2 تقريب التدرج المعمم GGA
38	6.5.2 حلول معادلة كوهن-شام
40	6.2 طريقة الأمواج المستوية المتزايدة APW
41	7.2 طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW
42	8.2 برنامج WIEN2K
43	1.8.2 مميزاته
44	مراجع الفصل الثاني
الفصل الثالث: النتائج والمناقشات	
46	1.3 مقدمة
47	2.3 الدراسة البنيوية لـ $MH; M_7XH_8$ ($M=Li, Na; X= C, Si, Ge$)
48	1.2.3 الدراسة البنيوية لـ LiH و Li_7XH_8 ($X= C, Si, Ge$)
48	1.1.2.3 مدخلات ملف البنية
52	1.1.2.3 نتائج الدراسة البنيوية
55	2.2.3 الدراسة البنيوية لـ NaH و Na_7XH_8 ($X= C, Si, Ge$)
55	1.2.2.3 مدخلات ملف البنية
59	1.2.2.3 نتائج الدراسة البنيوية
62	3.3 الكسر الكتلي الهيدروجيني لـ M_7XH_8 ($M=Li, Na; X= C, Si, Ge$)
63	1.3.3 الكسر الكتلي الهيدروجيني لـ LiH و Li_7XH_8 ($X= C, Si, Ge$)

64	Na_7XH_8 ($\text{X} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$) و NaH	2.3.2 الكسر الكتلي الهيدروجيني لـ
66	M_7XH_8 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}; \text{X} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$)	4.3 طاقة التشكل للهيدريدات
67	Li_7XH_8 ($\text{X} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$) و LiH	1.4.3 طاقة التشكل لـ
69	Na_7XH_8 ($\text{X} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$) و NaH	2.4.3 طاقة التشكل لـ
71	M_7XH_8 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}; \text{X} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$)	5.3 درجة حرارة التفكك للهيدريدات
72	Li_7XH_8 ($\text{X} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$) و LiH	1.5.3 درجة التفكك لـ
73	Na_7XH_8 ($\text{X} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$) و NaH	2.5.3 درجة التفكك لـ
75	M_7XH_8 ($\text{M} = \text{Li}, \text{Na}; \text{X} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$)	6.3 الدراسة الإلكترونية لهيدريد
75	1.6.3 مستوى فرمي
77	2.6.3 عصابة الطاقة
77	Li_7XH_8 ($\text{X} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$) و LiH	1.2.6.3 عصابة الطاقة لـ
80	Na_7XH_8 ($\text{X} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$) و NaH	2.2.6.3 عصابة الطاقة لـ
82	3.6.3 كثافة الحالات الكلية
83	Li_7XH_8 ($\text{X} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$) و LiH	1.3.6.3 كثافة الحالات الكلية لـ
85	Na_7XH_8 ($\text{X} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$) و NaH	2.3.6.3 كثافة الحالات الكلية لـ
86	4.6.3 كثافة الحالات الجزئية
87	Li_7XH_8 ($\text{X} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$) و LiH	1.4.6.3 كثافة الحالات الجزئية لـ
89	Na_7XH_8 ($\text{X} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$) و NaH	2.4.6.3 كثافة الحالات الجزئية لـ
91	5.6.3 الكثافة الإلكترونية
91	Li_7XH_8 ($\text{X} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$) و LiH	1.5.6.3 الكثافة الإلكترونية لـ
93	Na_7XH_8 ($\text{X} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$) و NaH	2.5.6.3 الكثافة الإلكترونية لـ
96	مراجع الفصل الثالث
96	الخاتمة

قائمة الأشكال

- 7 الشكل 1.1: بنية كلور الصوديوم NaCl.
- 8 الشكل 2.1: بنية الليثيوم.
- 9 الشكل 3.1: بنية الصوديوم.
- 10 الشكل 4.1: بنية الألماس.
- 13 الشكل 5.1: أنواع مختلفة من الفحم.
- 14 الشكل 6.1: مبدأ التحليل الكهربائي.
- 15 الشكل 7.1: تقنيات تحليل كهربائي [14]
(a) AWE, (b) PEM, (c) SOEC, (d) AEM)
- 16 الشكل 8.1: تلخيص لطرق إنتاج الهيدروجين.
- 18 الشكل 9.1: تصميم وعاء الهيدروجين السائل
- 19 الشكل 10.1: تصميم وعاء ضغط الهيدروجين المركب من النوع الرابع.
- 20 الشكل 11.1: تصميم أوعية الضغط القادرة على التبريد.
- 21 الشكل 12.1: نموذج بسيط لتخزين الهيدروجين في الهيدريد المعدني.
- 24 الشكل 13.1: النماذج الهيكلية لمواد تخزين الهيدروجين.
- 25 الشكل 14.1: مبدأ عمل خلية الوقود PEMFC.
- 39 الشكل 1.2: الحلقة التكرارية للحساب
- 40 الشكل 2.2: تقسيم خلية الوحدة للمنطقة البينية والكروات.
- 50 الشكل 1.3: بنية هيدريد LiH.
- 50 الشكل 2.3: بنية هيدريد $Li_7C_7H_8$.
- 51 الشكل 3.3: بنية هيدريد Li_7SiH_8 .
- 51 الشكل 4.3: بنية هيدريد Li_7GeH_8 .
- 52 الشكل 5.3: الطاقة الكلية لهيدريد LiH بدلالة الحجم.
- 52 الشكل 6.3: الطاقة الكلية لهيدريد Li_7CH_8 بدلالة الحجم.
- 53 الشكل 7.3: الطاقة الكلية لهيدريد Li_7SiH_8 بدلالة الحجم.

53	الشكل 8.3: الطاقة الكلية لهيدريد Li_7GeH_8 بدلالة الحجم.
57	الشكل 9.3: بنية هيدريد NaH .
57	الشكل 10.3: بنية هيدريد Na_7CH_8 .
58	الشكل 11.3: بنية هيدريد Na_7SiH_8 .
58	الشكل 12.3: بنية هيدريد Na_7GeH_8 .
59	الشكل 13.3: الطاقة الكلية لهيدريد NaH بدلالة الحجم.
59	الشكل 14.3: الطاقة الكلية لهيدريد Na_7CH_8 بدلالة الحجم.
60	الشكل 15.3: الطاقة الكلية لهيدريد Na_7SiH_8 بدلالة الحجم.
60	الشكل 16.3: الطاقة الكلية لهيدريد Na_7GeH_8 بدلالة الحجم.
63	الشكل 17.3: الكسر الكتلي الهيدروجيني ل LiH و Li_7XH_8 .
65	الشكل 18.2: الكسر الكتلي الهيدروجيني ل NaH و Na_7XH_8 .
68	الشكل 19.3: طاقة التشكل ل LiH و Li_7XH_8 .
70	الشكل 20.3: طاقة التشكل ل NaH و Na_7XH_8 .
72	الشكل 21.3: درجة حرارة التفكك ل LiH و Li_7XH_8 .
74	الشكل 22.3: درجة حرارة التفكك ل NaH و Na_7XH_8 .
76	الشكل 23.3: بنية عصابة الطاقة لعازل وشبه موصل.
77	الشكل 24.3: بنية عصابة الطاقة لهيدريد LiH .
78	الشكل 25.3: بنية عصابة الطاقة لهيدريد Li_7CH_8 .
78	الشكل 26.3: بنية عصابة الطاقة لهيدريد Li_7SiH_8 .
79	الشكل 27.3: بنية عصابة الطاقة لهيدريد Li_7GeH_8 .
80	الشكل 28.3: بنية عصابة الطاقة لهيدريد NaH .
81	الشكل 29.3: بنية عصابة الطاقة لهيدريد Na_7CH_8 .
81	الشكل 30.3: بنية عصابة الطاقة لهيدريد Na_7SiH_8 .
82	الشكل 31.3: بنية عصابة الطاقة لهيدريد Na_7GeH_8 .
83	الشكل 32.3: الكثافة الإجمالية للحالات ل LiH و Li_7XH_8 .
85	الشكل 33.3: الكثافة الإجمالية للحالات ل NaH و Na_7XH_8 .

- 87 الشكل 34.3: الكثافة الجزئية للحالات لـ Li_7XH_8 .
- 88 الشكل 35.3: الكثافة الجزئية للحالات لـ LiH .
- 89 الشكل 36.3: الكثافة الجزئية للحالات لـ NaH و Na_7XH_8 .
- 90 الشكل 37.3: الكثافة الجزئية للحالات لـ NaH .
- 91 الشكل 38.3: التوزيع الإلكتروني للكثافة بالنسبة للمستوي البلوري (001) لـ LiH .
- 92 الشكل 39.3: التوزيع الإلكتروني للكثافة بالنسبة للمستويات البلورية (100) لـ Li_7CH_8 (a)،
b) Li_7SiH_8 و c) Li_7GeH_8 و (001) لـ Li_7CH_8 (d)، e) Li_7SiH_8 و f) Li_7GeH_8 .
- 93 الشكل 40.3: التوزيع الإلكتروني للكثافة بالنسبة للمستوي البلوري (001) لـ NaH .
- 94 الشكل 41.3: التوزيع الإلكتروني للكثافة بالنسبة للمستويات البلورية (100) لـ Na_7CH_8 (a)،
b) Na_7GeH_8 و c) Na_7SiH_8 و (001) لـ Na_7CH_8 (d)، e) Na_7GeH_8 و f) Na_7SiH_8 .

قائمة الجداول

5	الجدول 1.1: نسب نظائر الهيدروجين في الطبيعة.
6	الجدول 2.1: خصائص الهيدروجين.
8	الجدول 3.1: خصائص الليثيوم والصوديوم.
10	الجدول 4.1: خصائص العناصر الماسية (C، Si و Ge).
23	الجدول 5.1: الكسر الكتلي و الكثافة الحجمية لبعض الهيدريدات.
48	الجدول 1.3: المعطيات الضرورية لإنشاء ملف البنية لـ LiH.
49	الجدول 2.3: المعطيات الضرورية لإنشاء ملف البنية لـ Li ₇ XH ₈ .
54	الجدول 3.3: نتائج الدراسة البنوية لـ LiH و Li ₇ XH ₈ .
55	الجدول 4.3: المعطيات الضرورية لإنشاء ملف البنية لـ NaH.
56	الجدول 5.3: المعطيات الضرورية لإنشاء ملف البنية لـ Na ₇ XH ₈ .
61	الجدول 6.3: نتائج الدراسة البنوية لـ NaH و Na ₇ XH ₈ .
62	الجدول 7.3: الكتلة المولية للعناصر.
63	الجدول 8.3: الكسر الكتلي الهيدروجيني لـ LiH و Li ₇ XH ₈ .
64	الجدول 9.2: الكسر الكتلي الهيدروجيني لـ NaH و Na ₇ XH ₈ .
66	الجدول 10.3: الطاقة الكلية للعناصر.
67	الجدول 11.3: طاقة التشكل لـ LiH و Li ₇ XH ₈ .
69	الجدول 12.3: طاقة التشكل لـ NaH و Na ₇ XH ₈ .
72	الجدول 13.3: درجة حرارة التفكك لـ LiH و Li ₇ XH ₈ .
73	الجدول 14.3: درجة حرارة التفكك لـ NaH و Na ₇ XH ₈ .
76	الجدول 15.3: قيمة طاقة فرمي بالنسبة للهيدريدات.

المقدمة العامة

الطاقة لها دور فعال في التغلب على الفقر ففي البلدان المتقدمة تم تحديدها كشرط أساسي للتنمية الاقتصادية، الثقافية والاجتماعية [1] وبهذا زاد الطلب على الطاقة بشكل كبير في الوقت الحالي. كذلك بسبب النمو السكاني المتزايد ومتطلبات الحياة ومنه يتزايد الطلب أكثر لاستخدام مواد الطاقة التقليدية والتي أهمها الوقود الأحفوري الذي يعتبر مصدر من المصادر الأساسية للطاقة في وقتنا هذا رغم عيوبه كتلوث الطبيعة، وبسبب هذا التزايد في الاستخدام والاستهلاك لن نتمكن من تلبية متطلبات الطاقة بحلول عام 2040 [2]. لهذا لا يجب التركيز والاعتماد على مصادر الطاقة الغير متجددة فقط لفترة طويلة من الزمن بل التركيز والعمل على مصادر الطاقة المتجددة، حيث تعتبر مصادر الطاقة الغير متجددة محدودة ويمكن أن تستنفد بسرعة وفي أي وقت ولا يمكننا تجديدها، كذلك بسبب التلوث البيئي الناتج من انبعاث الغازات الضارة خاصة غاز ثاني أكسيد الكربون CO_2 . ومنه استلزم الأمر التفكير في استكشاف موارد طاقة غير متجددة وتطويرها على نطاق واسع بدون أضرار بيئية لنقص التلوث البيئي وكذلك تلبية حاجيات المجتمع بشكل مستمر دون توقف أو نفاذ، تعتبر كل من الطاقة الشمسية وطاقة الرياح والكتلة الحية من مصادر الطاقة المتجددة كما يعتبر الهيدروجين (H) أحد أفضل البدائل [3-4]. الهيدروجين هو أكثر العناصر الكيميائية وفرة في الكون وله مزايا عديدة فهو يتميز بالطاقة النظيفة والمتجددة الصديقة للبيئة كما أنه اعتبر بديلا جيدا لنقلات الطاقة الحالية عوض الغاز والمازوت وبهذا أطلق عليه اسم وقود المستقبل [5]، الهيدروجين كمصدر طاقة قوي يعمل بشكل جيد لخلايا الوقود لاستعمالها في النقل والتطبيقات الأخرى تعد خلية الوقود من تقنيات تحويل الطاقة الكيميائية مباشرة إلى طاقة كهربائية [6]. النظام القائم على الهيدروجين يتكون من مراحل أساسية وهي الإنتاج، التخزين والاستخدام ومع ذلك تواجهنا مشاكل في الإنتاج والتخزين حيث تكمن مشكلة إنتاجه أنه غير متوفر في الطبيعة بشكل حر مما أدى هذا لإنتاجه بتقنيات ومصادر متعددة [7] والتي تمت تسميتها بألوان مختلفة حسب نسبة غاز ثاني أكسيد الكربون الناتج، تعتبر تقنية الهيدروجين الأخضر وتقنية الهيدروجين الأزرق من التقنيات الحالية من غاز ثاني أكسيد الكربون [8]. كما تكمن مشكلة تخزينه أنه إذا تم تخزينه في شكل غاز أو سائل لها عيوب شديدة في الشروط النظامية، فالغاز تواجهه مشكلة الحجم والسائل تواجهه مشكلة الأخطار والتكلفة العالية [9-10]. أما عن تخزينه في المواد الصلبة يمكن أن يكون الحل الجيد حيث يمثل التخزين الصلب فئة مميزة من أنظمة التخزين وهو من أكثر الطرق الواعدة لتخزين الهيدروجين [11]، يتم هذا التخزين بطريقة الامتزاز أو بطريقة الامتصاص ومن ضمن المواد الصلبة هيدريدات المعادن التي تتشكل بفعل المعادن النقية والسبائك القادرة على امتصاص الهيدروجين [12]. لدراسة خصائص هيدريدات المعادن أهمية كبيرة [13-14] ولهذا تجرى الأبحاث الحالية على إيجاد هيدريد يخزن الهيدروجين ويحرره بطريقة سهلة يمكنه من اكتساب خواص الإسفنج.

في هذا العمل سنقوم بتحسين خواص تخزين الهيدروجين (الكسر الكتلي للهيدروجين وحركية الهيدروجين) في الهيدريدات المرجعية LiH و NaH. هذا التحسين يتمثل في استبدال بعض ذرات Li و Na بذرات ذات طابع تساهمي C، Si و Ge. يتم هذا الاستبدال الذري على الهيدريدات المضاعفة $1 \times 1 \times 2 \text{LiH}_{225}$ و $1 \times 1 \times 2 \text{NaH}_{225}$ باستبدال ذرات Li و Na الرأسية بذرات C، Si و Ge التي تم اختيارها بسبب تأثيرها التساهمي القوي مقارنة بالرابعة الأيونية بين Li-H و Na-H. حساب خواص تخزين الهيدروجين سوف تتم من خلال حساب الخواص البنيوية والإلكترونية باستعمال برنامج WIEN2k.

تم تقسيم العمل إلى ثلاثة فصول رئيسية:

- الفصل الأول: عموميات حول إنتاج وتخزين الهيدروجين حيث تم فيه أولاً التطرق لبعض خصائص العناصر المتمثلة في الهيدروجين، الليثيوم والصوديوم والعناصر التي تملك بنية الألماس وذات طابع تساهمي وهي كل من الكربون والسيليوم، الجرمانيوم. ثانياً تم التطرق لتقنيات إنتاج الهيدروجين، طرق تخزينه وتقنيات استخدامه.

- الفصل الثاني: طريقة الحساب المستخدمة وهي نظرية التابعية للكثافة DFT وتقريباتها التي تشمل كل من معادلة شرودنجر، تقريب بورن-أبونهايمر وتقريب هارتري فوك كذلك نظرية هوهنبارغ-كوهن، معادلة كوهن شام وحلولها، تقريب الكثافة المحلية LAD وتقريب التدرج المعمم GGA، طريقة الموجة المستوية المتزايدة والكمون الكامل FP-LAPW، شرح البرنامج المستخدم في الحساب WIEN2k ومميزاته.

- الفصل الثالث: النتائج والمناقشات التي تم الحصول عليها في هيدريد الليثيوم المرجعي LiH والهيدريدات المضاعفة له Li_7CH_8 ، Li_7SiH_8 و Li_7GeH_8 وهيدريد الصوديوم المرجعي NaH والهيدريدات المضاعفة له Na_7CH_8 ، Na_7SiH_8 و Na_7GeH_8 . حيث قمنا بدراسة الخصائص البنيوية والتي من خلالها تم رسم منحنيات تغير الطاقة الكلية للهيدريدات بدلالة الحجم واستنتاج الطاقة الكلية، الحجم ومعامل الانضغاط ومشتق معامل الانضغاط عند الاستقرار. كما قمنا بحساب طاقة تشكل الهيدريدات وحساب درجة حرارة التفكك والكسر الكتلي للهيدروجين، أما بالنسبة لدراسة الخصائص الإلكترونية قمنا بدراسة ورسم عصابات الطاقة، كثافة الحالات الكلية وكثافة الحالات الجزئية، الكثافة الإلكترونية لجميع الهيدريدات المدروسة مع التحليل والاستنتاج العام لنتائج المتحصل عليها.

- [1] I. Arto, I Capellán-Pérez, R Lago, G Bueno, R Bermejo, The energy requirements of a developed world, *Energy for sustainable development* 33 (2016) 1–13.
- [2] M. U Ali, Z. Gong, M.U. Ali, F. Asmi, R. Muhammad, CO₂ emission, economic development, fossil fuel consumption and population density in India, Pakistan and Bangladesh: a panel investigation, *International Journal financ econ.* 27 (1) (2022) 18–31.
- [3] S.P. Shet, S.S. Priya, K. Sudhakar, M. Tahir, A review on current trends in potential use of metal-organic framework for hydrogen storage, *International journal of hydrogen energy* 46 (21) (2021) 11782–11803.
- [4] M. A. Ullah, Kh. N. Riaz, M Rizwan, Computational evaluation of KMgO₃-xH_x as an efficient hydrogen storage material, *Journal of energy storage* 70 (2023) 108030.
- [5] W. Lubitz, W. Tumas, Hydrogen: an overview, *Chemical reviews* 107 (2007) 3900-903.
- [6] U. Lucia, Overview on fuel cells, *Renewable and sustainable energy reviews* 30 (2014) 164-169.
- [7] J.D. Holladay, J. Hu, D.L. King, Y. Wang, An overview of hydrogen production technologies, *Catalysis today* 139 (2009) 244-260.
- [8] M. Noussan, P.P. Raimondi, R. Scita, M. Hafner, The role of green and blue hydrogen in the energy Transition-A technological and geopolitical perspective, *Sustainability* 13 (2021) 298.
- [9] M. Ni, An overview of hydrogen storage technologies, *Energy exploration & exploitation* 24 (2006) 197-209.
- [10] S.Niaz, T. Manzoor, A.H. Pandith, hydrogen storage: materials and perspectives, *Renewable and sustainable energy reviews* 50 (2015) 457-469.
- [11] L.Z. Ouyang, H.W. Dong, C.H. Peng, L.X. Sun, M. Zhu, A new type of mg-based metal hydride with promising hydrogen storage properties, *International journal of hydrogen energy* 32 (2007) 3929-3935.
- [12] S. Chakraborty, S.K. Dash, R.M. Elavarasan, A. Kaur, D. Elangovan, Sh.T. Meraj, P. Kasinathan, Z. Said, Hydrogen energy as future of sustainable mobility, *Frontiers in energy research* 10 (2022) 893475.
- [13] B. Sakintuna, F.L. Darkim, M. Hirscher, Metal hydride materials for solide hydrogen storage: A review, *International journal of hydrogen energy* 32 (2007) 1121-1140.
- [14] K.T. Moller, T.R. Jensen, E. Akiba, H. Li, Hydrogen –A sustainable energy carrier, *Progress in natural science: Materials international* 27 (2017) 34-40.

الفصل الأول: عموميات حول إنتاج وتخزين الهيدروجين

1.1 مقدمة

أحدث الهيدروجين ضجة إقتصادية فهو يعد أهم أنظمة الطاقة المستقبلية وأحد أهم الاختراقات التكنولوجية، يحل الهيدروجين محل الوقود الأحفوري الحالي المستخدم في القطاع التجاري، الصناعة والنقل. المكونات الرئيسية لاقتصاد الهيدروجين تتطلب معرفة ثلاث مراحل رئيسية والتي يجب مراعاتها في الأنظمة القائمة على الهيدروجين وهي إنتاج الهيدروجين، تخزينه واستخداماته [1] وهذا ما سوف نتطرق له في هذا الفصل حيث سنحاول الإجابة على الأسئلة التالية:

- ما هي تقنيات إنتاج الهيدروجين؟
- ما هي الطرق اللازمة لتخزين الهيدروجين؟
- كيف يتم استخدام الهيدروجين؟

لكن قبل هذا يجب أن نتطرق لخصائص العناصر وهي كل من الهيدروجين، الليثيوم والصوديوم وكذلك خصائص العناصر الماسية والتي هي كل من الكربون، السيليسيوم والجرمانيوم.

2.1 خصائص الهيدروجين

الهيدروجين (H) أبسط العناصر الكيميائية وأكثرها وفرة فهو يتواجد بكثرة في الأرض، مياه البحيرات والأنهار والمحيطات وكذلك المركبات العضوية. عند مقارنة ذرة الهيدروجين نجد أنها أخف ذرة (أصغر حجماً مقارنة بالذرات الأخرى)، لأنها تحتوي على إلكترون واحد يدور حول نواة مركزية تحمل هذه النواة بروتون واحد. تتحد ذرات الهيدروجين بشكل طبيعي في أزواج جزيئية مشكلة غاز الهيدروجين (H_2) الذي له مميزات عديدة منها أنه غاز عديم الرائحة واللون والطعم وغير سام [2]. للهيدروجين عدة نظائر وهي كل من البروتيوم، الديوتيريوم والتريتيوم والذي يتواجد كل منها بنسبة مختلفة كما هو موضح في الجدول 1.1.

الجدول 1.1: نسب نظائر الهيدروجين في الطبيعة [3].

النسبة المئوية	نظائر الهيدروجين
99.98%	البروتيوم 1_1H
تشكل حوالي 0.02%	الديوتيريوم 2_1H
يتواجد بكميات صغيرة للغاية	التريتيوم 3_1H

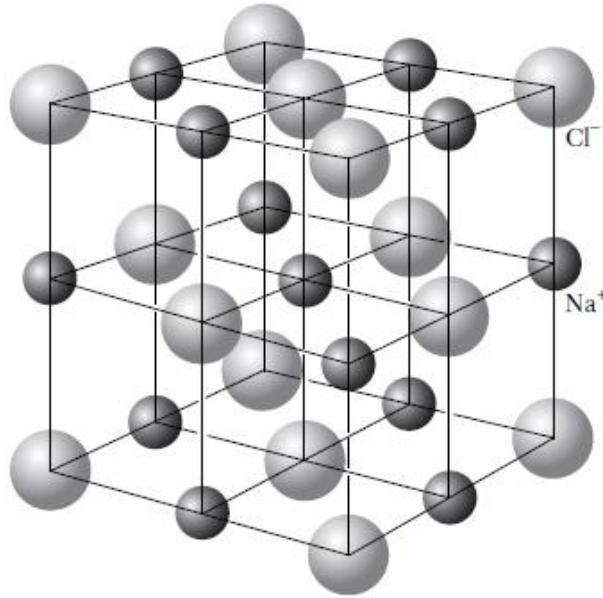
يتميز الهيدروجين باختلاف الخصائص ومن بين هذه الخصائص: الكتلة الذرية، درجة الانصهار ودرجة الغليان. حيث له درجة منخفضة جدا في الانصهار والغليان كما هي موضحة في الجدول 2.1.

الجدول 2.1: خصائص الهيدروجين [3-4].

الخاصية	القيمة
الاسم	الهيدروجين
الرمز	H
السلسلة الكيميائية	الالافزات
الكتلة الذرية	1.008 g/mol
التوزيع الإلكتروني	1s ¹
الصيغة الجزيئية	H ₂
البنية البلورية	سداسية الشكل
درجة الانصهار عند 1atm	14 K (-259 °C)
درجة الغليان عند 1atm	20 K (-253 °C)
كثافة الغاز عند 273K و 1atm	0.09 kg/m ³
كثافة الصلب	85.8 kg/m ³
كثافة السائل	70.8 kg/m ³
أقل قيمة لتسخين	120 (LHV, MJ/kg)
أعلى قيمة لتسخين	142 (HHV, MJ/kg)
تركيز قابلية الاشتعال	4.75 (vol.%)
معامل الانتشار في الهواء	0.61 (cm ² /s)
درجة حرارة الاشتعال	858 K

3.1 خصائص الليثيوم Li والصوديوم Na

يقع كل من الليثيوم (Li) والصوديوم (Na) في عناصر القطاع s لجدول الدوري ضمن عناصر المجموعة الأولى. هذه العناصر تسمى بالمعادن القلوية والتي يشغل إلكترونها الأخير المدار s بمعنى أنها تحتوي على إلكترون واحد في الطبقة الخارجية، عند الدخول هذه العناصر في التفاعلات الكيميائية يمكنهم بسهولة فقد إلكترون عند مستوى الطاقة الخارجي. هذه المعادن تتحد أو تتفاعل مع الغازات التي تتواجد عادة في العمود ما قبل الأخير مثل غاز الكلور، يعرف التفاعل بين الغازات والمعادن القلوية بالتفاعل الأيوني حيث تحتاج الغازات إلى إلكترون واحد لتتسبب فيتم نزع الإلكترون الأخير من المعادن وبهذا تصبح الغازات أيونات سالبة والمعادن أيونات موجبة ويكون التفاعل تفاعل أيوني، والذي يتم بصفة عامة بين أيون موجب M^+ وأيون سالب X^- كمثال في المعادلة (1.1) لـ NaCl. أغلب البنى التي تشكل روابط أيونية هي بنية CsCl وبنية NaCl الممثلة في الشكل 1.1. تمتلك بعض الهيدريدات بنية NaCl مثل هيدريد الليثيوم LiH الممثل في الشكل 2.1 وهيدريد الصوديوم NaH الممثل في الشكل 3.1. عادة ما تكون المركبات المشكلة روابط أيونية عبارة عن مواد صلبة بلورية ذات نقاط انصهار عالية في الشبكة البلورية [5].

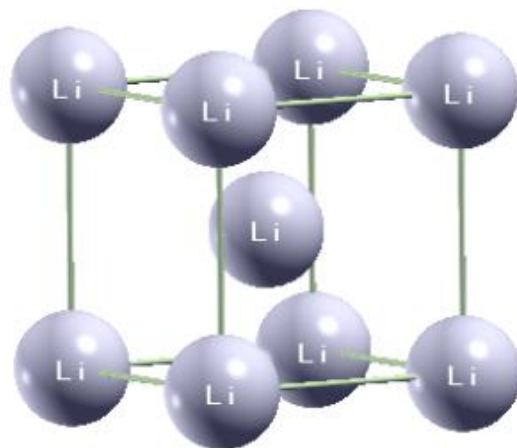


الشكل 1.1: بنية كلور الصوديوم NaCl.

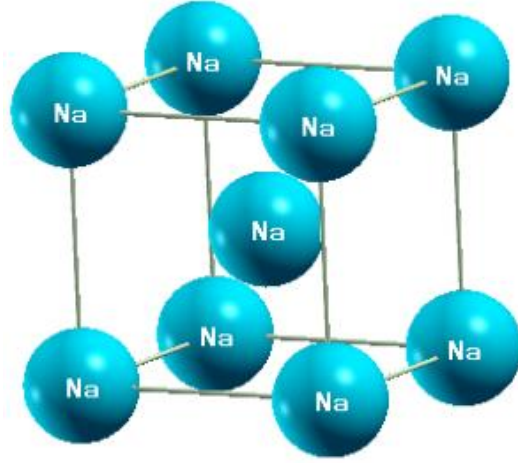
الليثيوم والصوديوم من العناصر التي لا توجد في الطبيعة بشكل حر كمعادن فعالة، حيث يتواجد الليثيوم أكثر وفرة في الإسبودومين ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_8$). يعتبر الليثيوم أقل نشاطا من عنصر الصوديوم الذي يتميز بنشاطه الكيميائي الكبير، كما ينتشر الصوديوم انتشارا واسعا في القشرة الأرضية حيث يصنف في الترتيب السادس من حيث الانتشار فيها ويتواجد بوفرة في كل من كلور الصوديوم NaCl ، نترات الصوديوم NaNO_3 وكربونات الصوديوم Na_2CO_3 . تم تصنيف بعض خصائص الليثيوم والصوديوم في الجدول (3.1) [6].

الجدول 3.1: خصائص الليثيوم والصوديوم [6].

الصوديوم (Na)	الليثيوم (Li)	
فلزات	فلزات	السلسلة الكيميائية
22.99	6.94	الكتلة الذرية g/mol
11	3	العدد الذري
371	454	درجة الانصهار K
1156	1615	درجة الغليان K
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^1$	$1s^2 2s^1$	التوزيع الإلكتروني
0.93	0.98	الكهروسالبية
مكعبة ممرزة الجسم		البنية البلورية



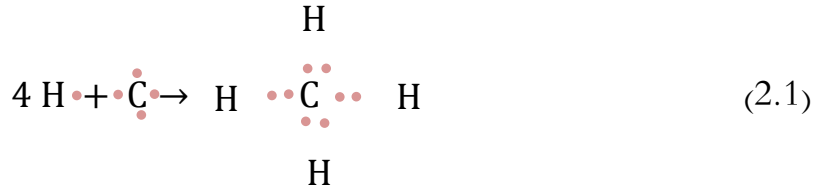
الشكل 2.1: بنية الليثيوم.



الشكل 3.1: بنية الصوديوم.

4.1 خصائص العناصر الماسية (C، Si، Ge)

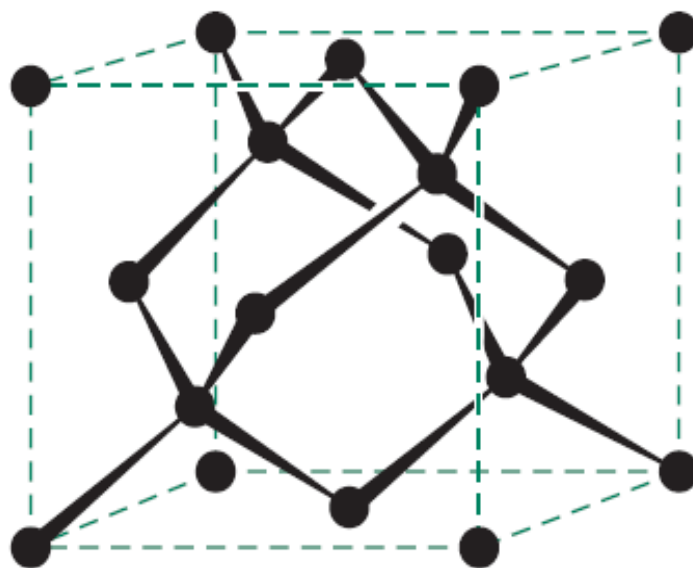
يقع كل من الكربون (C)، السيليسيوم (السيلكون) (Si) والجرمانيوم (Ge) في الجدول الدوري ضمن المجموعة الرابعة عشر. الكربون له عدة بني منها بنية الألماس الممثلة في الشكل 4.1، هناك شروط معينة لتكون فيها بنية الألماس عند مجال درجة حرارة معين كذلك السيليسيوم والجرمانيوم. الرابطة في بنية الألماس رابطة تساهمية مثال المعادلة (2.1) وهي رابطة قوية مقارنة بالرابطة الأيونية [5].



عرف الكربون منذ عصور ما قبل التاريخ بالفحم الناتج عن الاحتراق الجزئي للمواد العضوية ثم الألماس كأحجار كريمة ثمينة لآلاف السنين مع ذلك تم التعرف عليه كعنصر كيميائي حتى أواخر القرن الثامن عشر. يعتبر الكربون عنصر غير معدني بينما السيليسيوم هو عنصر شبه معدن تم تعرف عليه باستخدام الأدوات المصنوعة من الصوان وخاصة ثاني أكسيد السيليسيوم SiO_2 ولم يتم عزل السيليسيوم الحر حتى عام 1823. كذلك عنصر الجرمانيوم كان عنصرا مفقودا لعدد من السنوات إلى أن تنبأ مندليف بخصائص هذا العنصر الغير المعروف في عام 1871 ولكن لم يتم اكتشافه حتى عام 1886. تم تلخيص خصائص عناصر بنية الألماس والتي هي كل من الكربون، السيليسيوم والجرمانيوم في (الجدول 4.1) [7].

الجدول 4.1: خصائص العناصر الماسية (C، Si و Ge) [7].

الجرمانيوم (Ge)	السيليوم (Si)	الكربون (C)	
نصف ناقل	نصف ناقل	لا فلز	السلسلة الكيميائية
72.63	28.09	12.01	الكتلة الذرية g/mol
32	14	6	العدد الذري
$[Ar] 4s^2 3d^{10} 4p^2$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$	$1s^2 2s^2 2p^2$	التوزيع الإلكتروني
1218	1693	4373	درجة الانصهار K
3123	3553	تسامي	درجة الغليان K
1.994	1.914	2.544	الكهروسالبية
بنية الألماس			البنية البلورية



الشكل 4.1: بنية الألماس [7].

5.1 إنتاج الهيدروجين

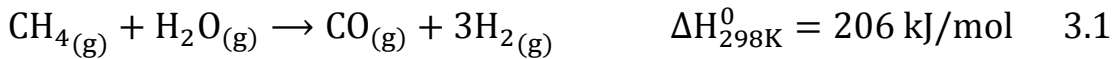
يتم إنتاج الهيدروجين باستخدام مصادر طاقة أولية وتقنيات متعددة، البعض من هذه التقنيات تكون مصاحبة بإنتاج كميات كبيرة من غاز ثاني أكسيد الكربون CO₂ الذي يعتبر المسؤول الأول عن ظاهرة الاحتباس الحراري وبهذا يتم العمل حالياً على تقليل انبعاث غاز ثاني أكسيد الكربون أثناء إنتاج الهيدروجين. تقنيات إنتاج الهيدروجين مختلفة ومتنوعة أدى هذا الاختلاف والتنوع إلى تصنيف التقنيات وتسميتها بألوان منها الهيدروجين الرمادي، الهيدروجين الأسود والبني، الهيدروجين الأزرق والهيدروجين الأخضر حيث تمت هذه التسمية اعتماداً على عملية الإنتاج ونوع الطاقة المستخدمة وتكاليف الهيدروجين [8-9].

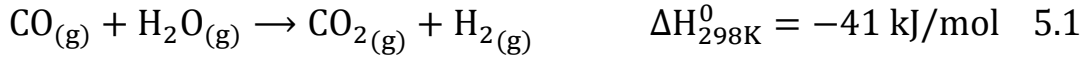
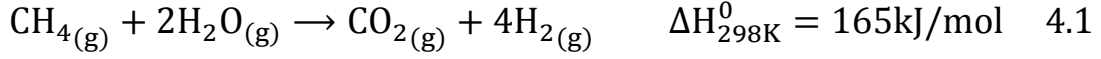
1.5.1 الهيدروجين الرمادي

حالياً يتوافق معظم الهيدروجين المنتج مع الهيدروجين الرمادي، الهيدروجين الرمادي هو الهيدروجين الناتج من تقنية إعادة تشكيل غاز الميثان بالبخار أو تقنية الأكسدة الجزئية دون تخزين الكربون أو استخدامه. يستخدم الهيدروجين الرمادي في صناعة البتروكيماويات وإنتاج الأمونيا [10] ولإنتاجه يتم استخدام حوالي 6% من الغاز الطبيعي المستخرج في أنحاء العالم. المشكلة الرئيسة للهيدروجين الرمادي هي ارتفاع انبعاث غاز ثاني أكسيد الكربون أثناء إنتاج الهيدروجين (حوالي 830 مليون طن من غاز ثاني أكسيد الكربون) [8].

1.1.5.1 تقنية إعادة التشكيل بالبخار

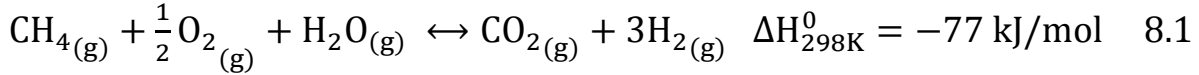
تقنية إعادة التشكيل بالبخار أو عملية إصلاح غاز الميثان بالبخار (steam methane reforming) يتم فيها إجراء عملية إعادة التشكيل بالبخار بشكل أساسي بين المتفاعلين الهيدروكربونات وبخار الماء الغاز المنتج هو خليط بين الهيدروجين وأكاسيد الكربون. تعد تقنية إعادة التشكيل بالبخار الطريقة الأكثر شيوعاً وفعالية من حيث التكلفة لإنتاج الهيدروجين وهي تساهم بـ 50% من إنتاج الهيدروجين في العالم، تتطلب هذه العملية درجات حرارة وضغوط عالية تتراوح درجات الحرارة بين 1073-1273 K و 14-20 bar على محفز النيكل. تتم عملية إعادة التشكيل بالبخار بالتفاعلات التالية [11-12]:





2.1.5.1 تقنية الأكسدة الجزئية

عملية الأكسدة الجزئية *L'oxydation partielle* هي طريقة متاحة في المجال التجاري يتم الحصول فيها على الهيدروجين الرمادي من الهيدروكربونات وغالبا من الغاز الطبيعي، يتم هذا التفاعل بين الهيدروكربونات (غاز الميثان) وغاز الأكسجين وينتج عنه غاز أحادي أكسيد الكربون وغاز الهيدروجين. تتم عملية الأكسدة الجزئية بالتفاعلات التالية:

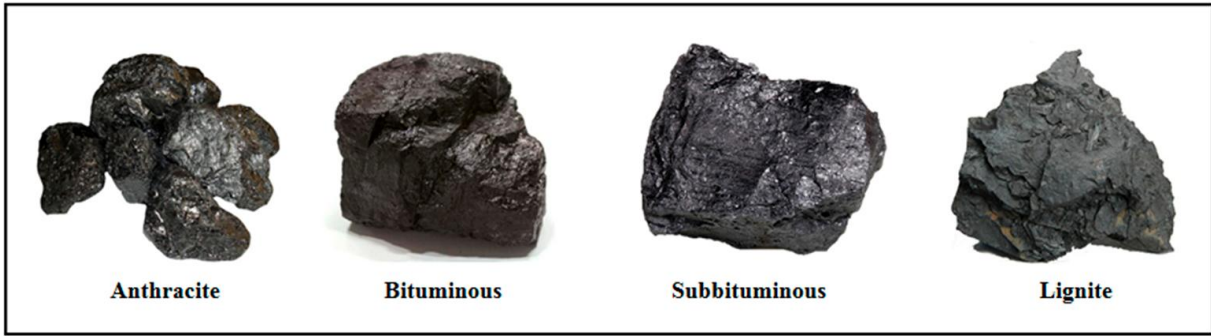


تعتبر عملية الأكسدة الجزئية طريقة فعالة لتقليل استهلاك الطاقة مقارنة بعملية إعادة التشكيل بالبخار [13].

2.5.1 الهيدروجين البني والأسود

يتم إنتاج الهيدروجين البني والأسود من تغويز الفحم، لكن يكمن الاختلاف في عملية استخراجها من الفحم حيث يشير اللون البني للهيدروجين إلى نوع الفحم الحجري (lignite) ويشير اللون الأسود للهيدروجين إلى نوع الفحم القار (bituminous) وهي موضحة في (الشكل 1.1). كما يتم أيضا اعتبار تغويز الكتلة الحية هيدروجين بني لارتفاع انبعاث ثاني أكسيد الكربون فيها. تعتبر عملية التغويز من العمليات الفعالة لاستخراج الطاقة من المواد العضوية، تتم هذه العملية بتحويل المواد التي تحتوي في تركيبها على الكربون مثل الفحم والكتلة الحية إلى غاز تخليقي (أول أكسيد الكربون والهيدروجين) وذلك بتفاعل المواد الخام عند درجات حرارة عالية مع كميات من الأكسجين، الهواء أو البخار.

تعتبر طريقة إنتاج الهيدروجين البني والأسود من أقل طرق إنتاج الهيدروجين الصديقة للبيئة لأنه ينتج عنه كمية من غاز ثاني أكسيد الكربون (لكل 1 kg من غاز الهيدروجين يتم اطلاق حوالي 20 kg من غاز ثاني أكسيد الكربون). يعد الفحم مصدر الطاقة الأحفورية في جميع أنحاء العالم بأكبر الاحتياطات وبهذا تصبح هذه الطريقة مستخدمة بشكل كبير لإنتاج الهيدروجين. تعتبر الصين من بين بلدان العالم التي تنتج كميات كبيرة من الهيدروجين من خلال تغويز الفحم بسبب احتياطات الفحم الكبيرة وارتفاع أسعار الغاز الطبيعي [9].



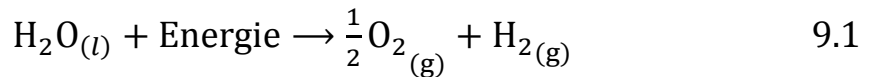
الشكل 5.1: أنواع مختلفة من الفحم.

3.5.1 الهيدروجين الأخضر

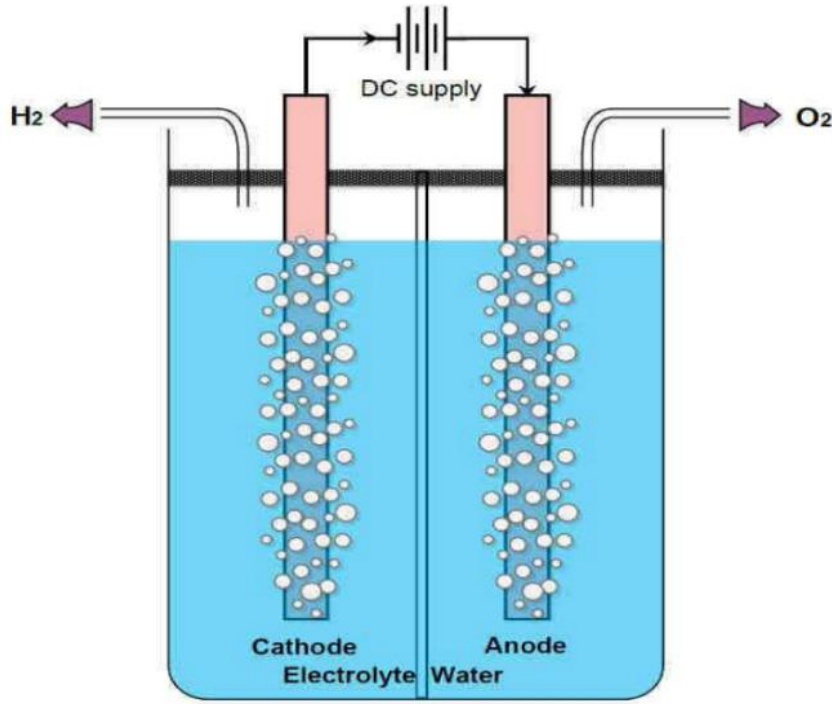
الهيدروجين الأخضر هذا النوع من الهيدروجين مثير للاهتمام بشكل خاص في انتقال الطاقة إلى طاقة أكثر استدامة. يطلق عليه الهيدروجين المتجدد لأنه الهيدروجين المنتج بواسطة التحليل الكهربائي للماء (الكتروлиз) باستخدام الكهرباء التي تمت إنتاجها من مصادر الطاقات المتجددة. كذلك يطلق عليه اسم الهيدروجين النظيف (منخفض الكربون) كونه أنظف نوع من الهيدروجين لأنه لا يولد إنتاجه انبعاث غاز ثاني أكسيد الكربون (CO₂).

حاليا يتم تخفيض تكلفة إنتاج الهيدروجين الأخضر من الطاقات المتجددة [14].

يتم التحليل الكهربائي للماء وفق المعادلة التالية:



اهم مكونين في نظام الهيدروجين الأخضر هما مصدر الطاقة المتجددة ومحلل الماء الكهربائي الشكل 6.1.

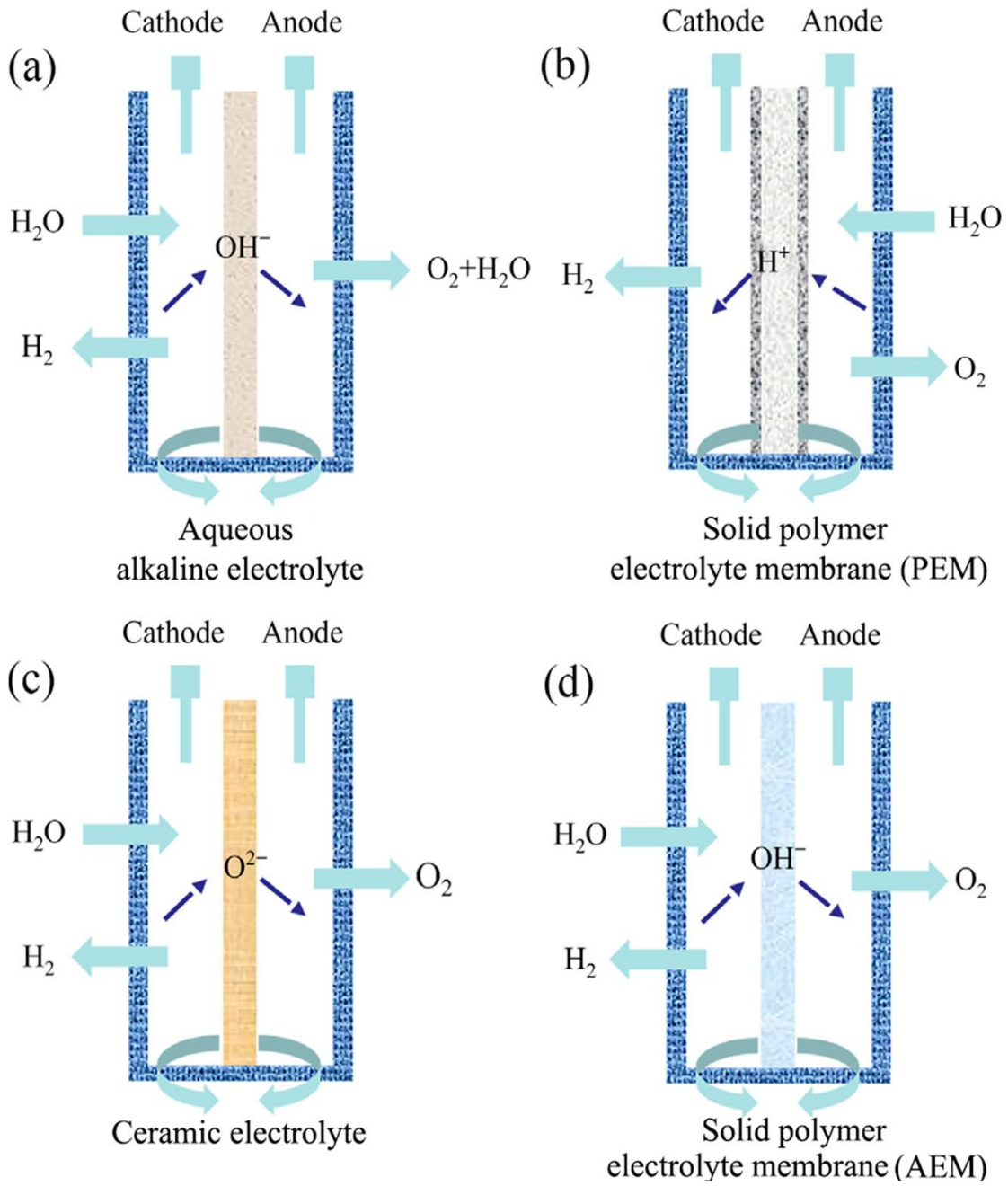


الشكل 6.1: مبدأ التحليل الكهربائي [15].

لتحليل الكهربائي (الكتوليز) أنواع متعددة حيث في الوقت الحالي يتم تطبيق أربعة أنواع (الشكل 7.1) ولكل نوع عمل معين ولكل نوع مزايا وعيوب:

- AWE: التحليل الكهربائي للمياه هذه التقنية تشغيلها سهل، تكلفة منخفضة ونقاوة منخفضة للغازات.
- SOEC: خلايا التحليل الكهربائي للأكسيد الصلب لهذه التقنية قيود لارتفاع درجة الحرارة في المخبر.
- AEM: تقنيات تبادل الأيون البوليمر الصلب، هذه التقنية في مرحلة البحث.
- PEM: التحليل الكهربائي للمياه هذه التقنية لها كفاءة عالية ودرجة حرارة منخفضة.

اشهر هذه الأنواع وأحد الأساليب المفضلة لتحويل الطاقة المتجددة إلى هيدروجين هو PEM والذي يتمتع بكثافة أعلى طاقة وبسلامة أعلى. يعمل تحت درجات حرارة منخفضة وينتج هيدروجين عالي النقاوة كما يعتبر هذا النوع أكثر جاذبية للتطبيقات الصناعية يتم فيها تقسيم الماء إلى الاقطاب الكهربائية الخاصة حيث يتجه الأوكسجين (O_2) إلى القطب الموجب والهيدروجين (H_2) إلى القطب السالب [14.16].

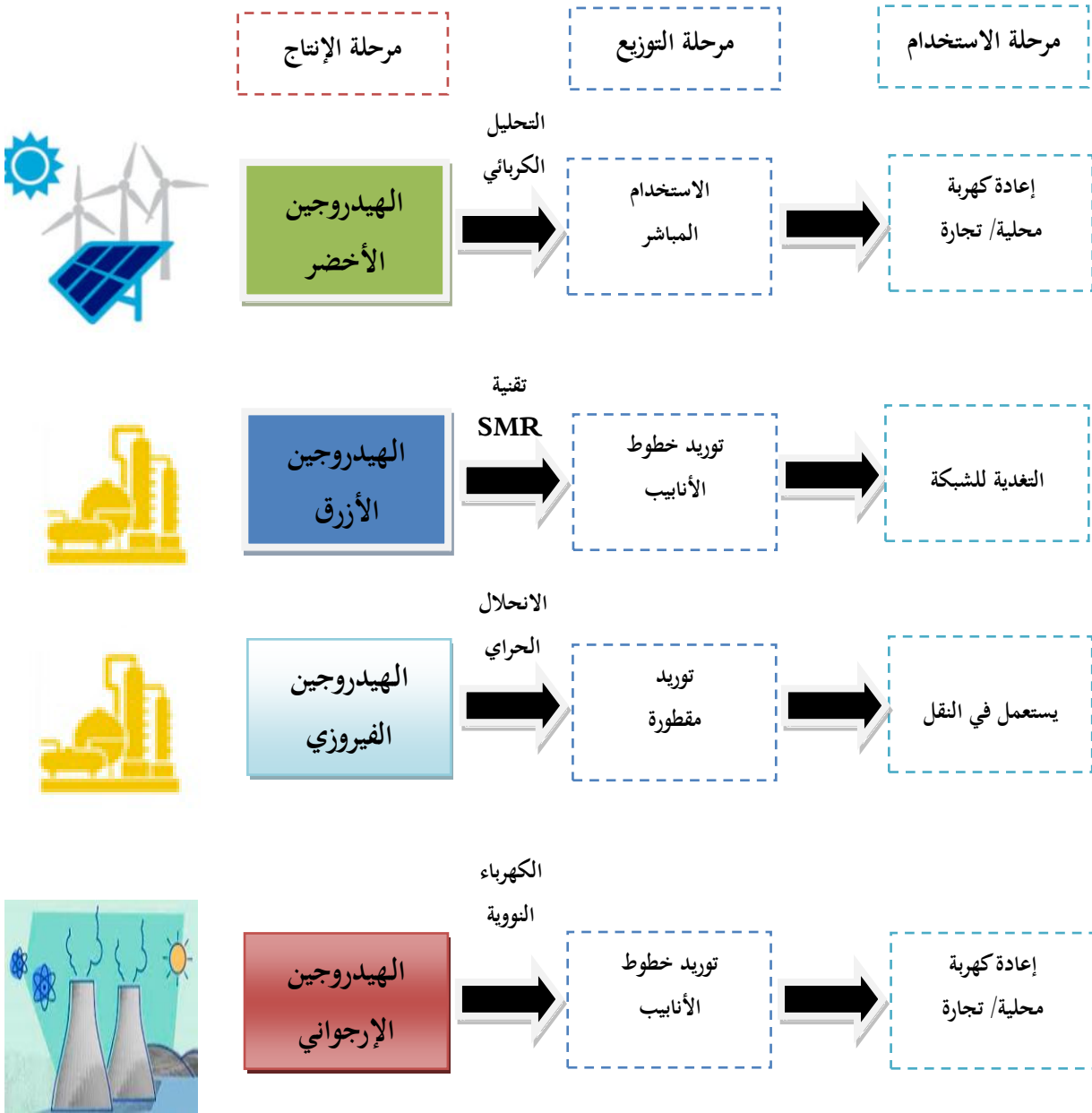


الشكل 7.1: تقنيات تحليل الكهربائي [14]

a) AWE, (b) PEM, (c) SOEC, (d) AEM)

4.5.1 الهيدروجين الأزرق

يتم إنتاج الهيدروجين الأزرق من نفس عملية الهيدروجين الرمادي (الغاز الطبيعي) والهيدروجين البني والأسود (الفحم، الكتلة الحية) لكن مع تطبيق تقنية احتجاز الكربون وتخزينه (CCS) أو التقاط الكربون واستخدامه (CCU) لخفض انبعاثات غازات الاحتباس الحراري في الغلاف الجوي. هناك أيضا تقنيات إنتاج أخرى منها الهيدروجين الفيروزي الذي يتم إنتاجه عن طريق التحلل الحراري للغاز الطبيعي، الكتلة الحية والفحم في غياب الأكسجين وكذلك الهيدروجين الأرجواني الذي يتم إنتاجه باستخدام الطاقة النووية [17].



الشكل 8.1: تلخيص لطرق إنتاج الهيدروجين [17].

6.1 تخزين الهيدروجين

يواجه الهيدروجين مشكلة أخرى بالإضافة إلى مشكلة إنتاجه وهي مشكلة تخزينه التي تتم بطرق مختلفة، حيث لهذه الطرق دورا أساسيا في إنشاء البنية التحتية للهيدروجين. تحدد لنا طرق التخزين كيفية نقل الهيدروجين وكذلك طرق استخدامه والتي يمكن من خلالها نستطيع أن نعزز ونوسع أكثر في مجال تطبيقات الهيدروجين [18]. يحتوي الهيدروجين في الواقع على كثافة منخفضة جدا والتي تقدر بـ 0.09kg/m^3 وهي اهم مشكلة يواجهها الهيدروجين عند تخزينه. وبهذا ركزت الأبحاث على تطوير طرق لتخزين الهيدروجين والتي تم تصنيفها إلى أربع طرق التي هي كل من تخزين الهيدروجين في الحالة السائلة وهو ما يسمى بالهيدروجين المسال، تخزين الهيدروجين في الحالة الغازية وهو ما يسمى بالهيدروجين المضغوط وتخزين الهيدروجين في الحالة الغازية المكثفة وهو ما يسمى بالهيدروجين المضغوط بالتبريد، تخزين الهيدروجين في الحالة الصلبة. ولكل طريقة أو تقنية مزايا وعيوب [19-20].

1.6.1 معايير وزارة الطاقة

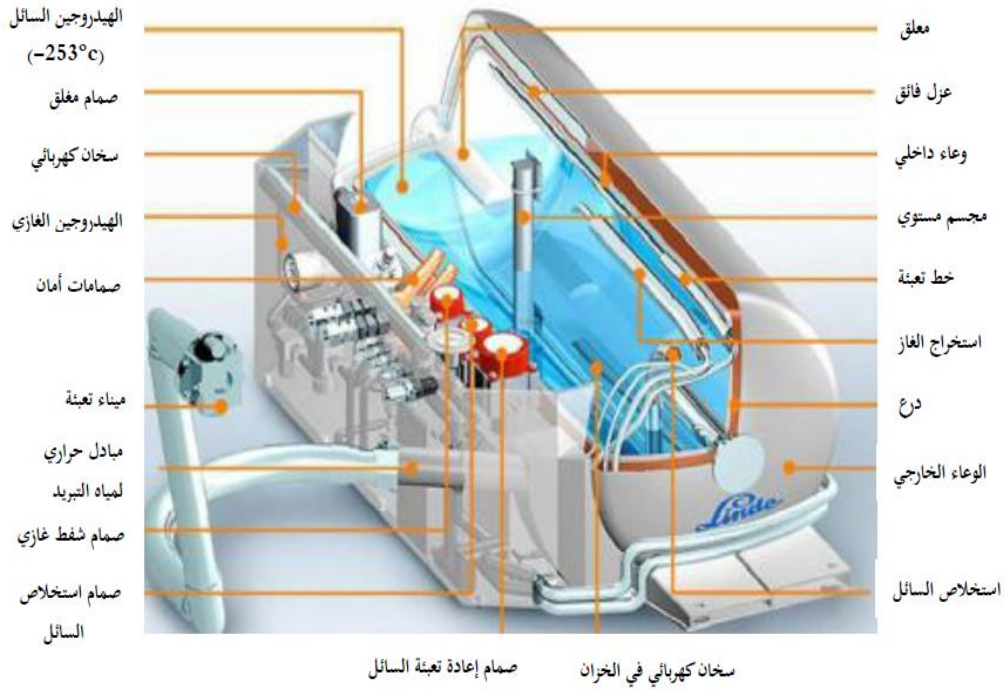
لوصف أي طريقة من طرق تخزين الهيدروجين يتم تحديد كل من:

- الكسر الكتلي للهيدروجين أو الكثافة الوزنية (wt%) والتي تعرف بأنها النسبة بين كتلة الهيدروجين وفيما يتعلق بالكتلة الإجمالية لنظام التخزين.
 - الكثافة الحجمية ($\text{kg H}_2/\text{L}$): والتي تعرف بأنها النسبة بين محتوى الطاقة من الهيدروجين المخزن وحجم الإجمالي لنظام [21].
- يعتبر الكسر الكتلي للهيدروجين والكثافة الحجمية ميزتين مهمين، حيث أعلنت وزارة الطاقة الأمريكية في عام 2020 عن أهداف فنية لتخزين الهيدروجين على متن المركبات التي تعمل بخلايا الوقود خفيفة الوزن والتي تتمثل
- الكسر الكتلي: 4.5 wt%.
 - الكثافة الحجمية: $0.03 \text{ kg H}_2/\text{L}$ [22].

2.6.1 الهيدروجين المسال

تخزين الهيدروجين في الحالة السائلة يعرف بالهيدروجين المبرد وأيضا بالهيدروجين المسال الذي يسال عند طريق خفض درجة الحرارة إلى 20K أي 253°C تحت الصفر مما ينتج عنه كثافة تبلغ حوالي 71 kg/m^3 كما هو ممثل في الشكل 9.1. في هذه العملية يتم فيها استهلاك أكثر من 30% من محتوى الطاقة التي يخزنها الهيدروجين السائل [23] حيث يكون ضغط التخزين حوالي 1.5 bar [24].

من المزايا الرئيسية لطريقة التخزين في الحالة السائلة تتمثل في نسبة الكسر الكتلي التي تقدر بـ 7.5% والكثافة الحجمية تقدر بـ 6.4 MJ/L [25]. مشكلة هذه الطريقة من التخزين هي ظاهرة الغليان عندما ترتفع درجة حرارة الخزان بسبب انتقال الحرارة وبهذا يتمدد الهيدروجين ويتبخر مما يؤدي إلى زيادة الضغط [26]. في عام 2016 حدث انفجار في مختبر الهيدروجين لأن درجة الحرارة كانت خارج النطاق المفترض [27] ولهذا يجب خفض درجة الحرارة لتقليل الصدمات ولتفادي خطر الانفجار وهذا يؤدي لزيادة التكلفة أي استثمار مالي كبير.

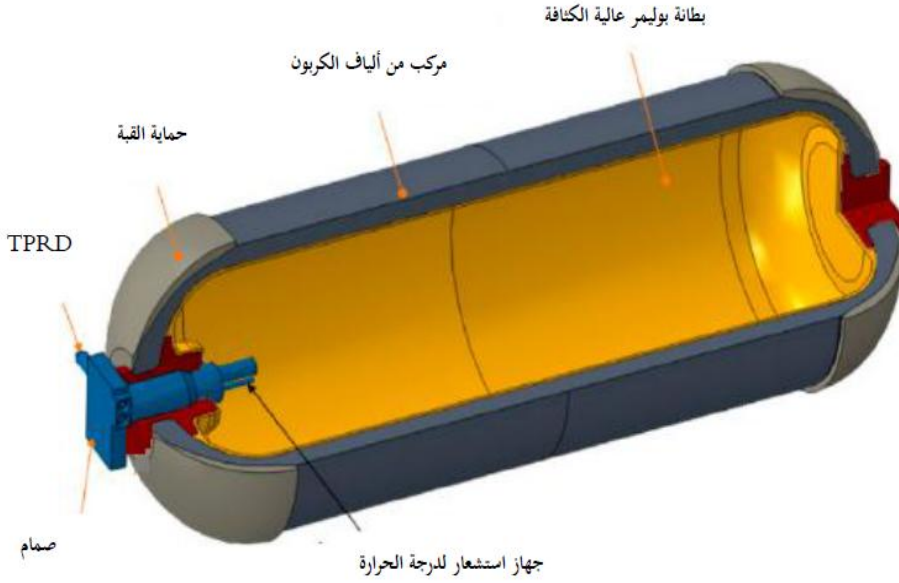


الشكل 9.1: تصميم وعاء الهيدروجين المسال [28].

3.6.1 الهيدروجين المضغوط

يتم تخزين الهيدروجين المضغوط في صهاريج أو خزانات مصممة خصيصا لذلك بإمكانها أن تتحمل ضغوط التخزين العالية مع الحفاظ على درجة الحرارة المحيطة [29] تتراوح قيم ضغوط العالية بين 350 bar و 700 bar. تسمح خزانات تخزين الهيدروجين المضغوط بتخزين كمية أكبر من الهيدروجين في حجم أصغر هذا ما يجعلها أكثر عملية للاستخدام على نطاق واسع خاصة في محطات التزود بالوقود ومتطلبات نطاق السيارات [30-36]. تم تصنيف الخزانات المضغوطة لتخزين الهيدروجين المضغوط حسب مواد الخزانات (الأسطوانة) المستعملة إلى أربعة أنواع:

- النوع الأول: تكون خزانات هذا النوع مصنوعة من الفولاذ ولها أقصى ضغط يصل إلى 350 bar.
 - النوع الثاني: تحتوي هذه الخزانات على بطانة معدنية بغطاء مركب ولها ضغط أقصى يبلغ 700 bar.
 - النوع الثالث: تحتوي هذه الخزانات على بطانة بوليمر مع غلاف مركب لها ضغط أقصى يبلغ 700 bar.
 - النوع الرابع: تحتوي هذه الخزانات على بطانة بوليمر مع غلاف مركب الشكل 10.1 ويبلغ أقصى معدل ضغط 875 bar. إنه الأخف وزنا والأعلى نوعا من خزانات الهيدروجين عالية الضغط.
- هذه الأنواع شائعة الاستخدام في مركبات خلايا الوقود [37-39].

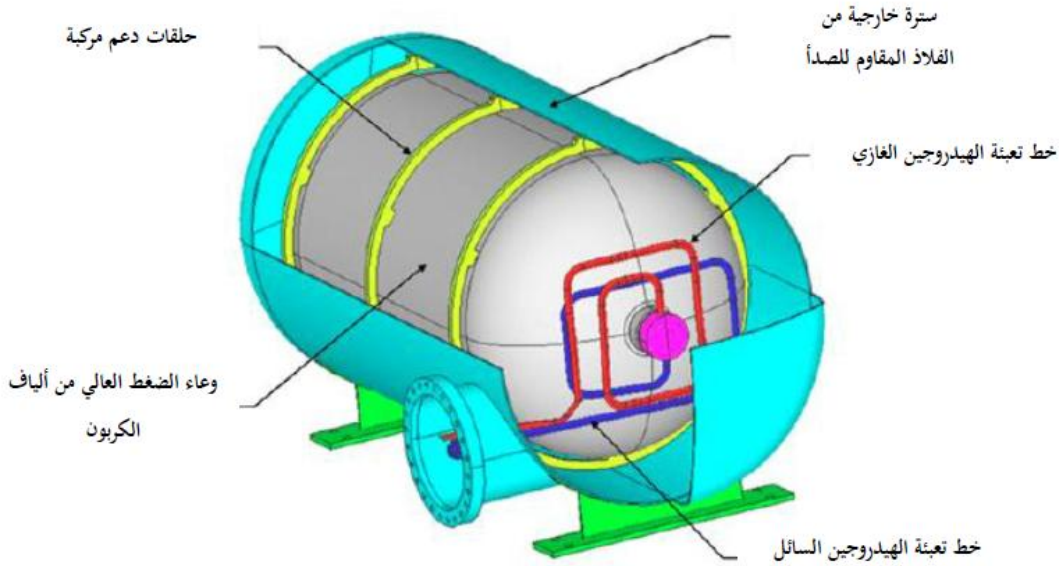


الشكل 10.1: تصميم وعاء الهيدروجين المضغوط من النوع الرابع [4].

4.6.1 الهيدروجين المضغوط بالتبريد

تم اقتراح طريقة تخزين الهيدروجين المضغوط بالتبريد أول مرة من طرف شركة BMW حيث قام Aceves وزملائه بتطوير خزانات للهيدروجين تملك أوعية ضغط قادرة على التبريد مع قدرة تحمل حرارية [40]، بعدها قام العديد من الشركات بتطوير طريقة تخزين الهيدروجين المضغوط بالتبريد [41-42]. تعرف طريقة التخزين المضغوط بالتبريد طريقة هجينة لأنها تجمع بين تقنية تخزين الهيدروجين المضغوط وتقنية تخزين الهيدروجين المسال والتي يتم خلالها جلب الهيدروجين إلى ضغط مرتفع ودرجة حرارة قريبة من الغرفة خلال العديد من وحدات الضغط والتبريد، ثم يتم تبريد الهيدروجين إلى غاية الحصول على درجات حرارة شديدة البرودة وتخزينه في خزانات مصممة خصيصا لذلك وبهذا يتم تقليل استهلاك الطاقة بشكل كبير مقارنة بتخزين الهيدروجين المسال [43].

تتكون أوعية الضغط المبردة من وعاء داخلي مصمم للضغط العالي 350 bar ومعزول بصفائح عاكسة من البلاستيك ومحاطة بوعاء خارجي معدني [42]، بسبب الحاجة لأوعية أكثر مقاومة يكون الخزان الذي يحتوي على الغاز المضغوط مقاوما لدرجات الحرارة شديدة البرودة والضغط العالي. مشكلة هذه أن الضغوط العالية تسمح بزيادة الكثافة الحجمية ولكنها تسبب انخفاضا في نسبة تخزين الهيدروجين [44]. يمثل الشكل 11.1 تصميم أوعية الضغط القادرة على التبريد حيث الوعاء الداخلي عبارة عن وعاء ضغط مبطن بالألمنيوم ومغلف بألياف الكربون يستخدم هذا عادة لتخزين الغازات المضغوطة، كما أن هذا الوعاء محاط بمساحة فراغ مملوءة بالعديد من صفائح البلاستيك المعدني شديد الانعكاس (تقليل انتقال الحرارة إلى الوعاء) وسترة خارجية من الفولاذ المقاوم للصدأ كما يبلغ طول الخزان الخارجي 129 cm وقطره الخارجي 58 cm [45].



الشكل 11.1: تصميم أوعية الضغط القادرة على التبريد [45].

5.6.1 الهيدروجين الصلب

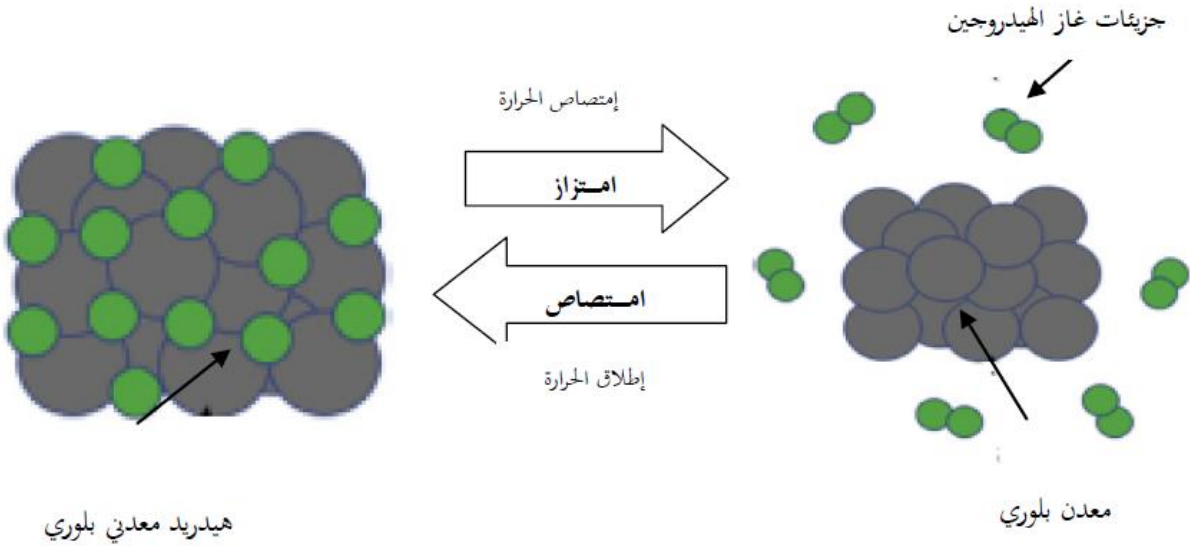
على الرغم من تطور تقنيات القطاع التجاري لا تزال خسائر الغليان والطبيعة المتفجرة وكذلك مخاطر التسرب مشكلة عائق كبير في تخزين الهيدروجين المضغوط والمسال. وبهذا تطرق العلماء إلى طريقة أخرى لحل هذه المشاكل وهي تخزين الهيدروجين في الحالة الصلبة حيث يتم تحسين الكثافة ونسبة الهيدروجين المخزنة ومعالجة مخاوف السلامة [46]. تخزين الهيدروجين في الحالة الصلبة يتم إتحاد الهيدروجين فيزيائيا ما يسمى بالامتزاز (التخزين على السطوح) أو كيميائيا ما يسمى بالامتصاص (التخزين في المادة).

1.5.6.1 الامتزاز (التخزين على السطح)

الامتزاز هو أحد طرق تخزين الهيدروجين في المواد الصلبة حيث يثبت جزيء الهيدروجين بالسطح الصلب ومنه يتفاعل الهيدروجين كيميائياً مع المادة الصلبة من خلال تفاعلات فان در فالس (van der waals)، قوة هذه التفاعلات مع الهيدروجين ضعيفة جداً وهي بحاجة لدرجات حرارة منخفضة للحصول على كمية كبيرة من غاز الهيدروجين الممتز. المواد المسامية التي حظيت باهتمام كبير تشمل هياكل الكربون ذات مساحة السطح العالية والأنابيب النانوية الكربونية (CNT) والأطر العضوية المعدنية (MOF) يتم استخدام النوع الأخير استخداماً واسعاً في التطبيقات الصناعية وخاصة في تطبيقات الهاتف المحمول [47-48].

2.5.6.1 الامتصاص

الامتصاص أو ظاهرة الامتصاص الكيميائي تحدث هذه الظاهرة عندما يتلامس جزيء الهيدروجين مع السطح الصلب ويتم تفكيكه إلى ذرتين من الهيدروجين ومنه تنتشر ذرات الهيدروجين داخل المادة الصلبة، يؤدي هذا الانتشار إلى تشكل رابطة كيميائية مع المادة الصلبة وتسمى المركبات الناتجة بالهيدريدات [47].



الشكل 12.1: نموذج بسيط لتخزين الهيدروجين في الهيدريد المعدني [49].

7.1 الهيدريدات

أحد الأهداف الرئيسية لتخزين الهيدروجين هو الحصول على كثافة حجمية عالية ونسبة مرتفعة من الكسر الكتلي أي من نسبة الهيدروجين المخزنة وهذا ما يحققه تخزين الهيدروجين في الهيدريدات مقارنة بطرق التخزين الأخرى. الهيدريدات هي المركبات التي تنتج من الإتحاد الكيميائي بين عنصر ما والهيدروجين. تكون الرابطة المشكّلة بين الهيدروجين والعنصر ثلاث روابط وهي كل من الرابطة الأيونية، الرابطة المعدنية والرابطة التساهمية:

- الرابطة الأيونية: تتكون نتيجة ارتباط الهيدروجين مع العناصر المدار s والتي هي في الجدول الدوري العناصر القلوية والقلوية الأرضية.
- الرابطة المعدنية: تكون الفلزات الانتقالية والترايبية هيدريدات فلزية (معدنية) تتكون هذه الهيدريدات نتيجة ارتباط الهيدروجين مع عناصر المدار d والتي هي عناصر المجموعات من 3 إلى 10 في الجدول الدوري.
- الرابطة التساهمية: تتكون نتيجة ارتباط الهيدروجين مع عناصر المدار p والتي هي عناصر المجموعات من 11 إلى 14 في الجدول الدوري.

1.7.1 هيدريدات المعادن

أهم العوامل الرئيسية للاستخدام الشاسع لهيدريدات المعادن في مجال تخزين الهيدروجين هو ارتفاع نسبة الهيدروجين المخزنة في هياكلها. ترتبط جزيئات الهيدروجين بالمعدن تحت درجة حرارة وضغط معتدلين عادة الضغط يكون بين 3 و 30 ضغط جوي وهذا أقل بكثير من خزانات الغاز المضغوط ومنه تكون هذه الطريقة أكثر امانا. كما يجب ان يكون الهيدريد له سهولة في تخزين وطرح الهيدروجين، كذلك يجب ان يكون المعدن قادر على فصل جزيئات الهيدروجين والسماح لذرات الهيدروجين لتتحرك بسهولة وبهذا تكون قادرة على تخزين الهيدروجين [49]. العديد من المعادن تتفاعل بسهولة مع الهيدروجين مكونة هيدريدات معدنية مستقرة، ظهرت الهيدريدات المالحة كبدائل جديدة بسبب تفاعلها العالي وقابليتها للانعكاس مثل هيدريد الليثيوم [50] LiH الذي يمتلك خواص فيزيائية وكيميائية وقدرة على امتصاص الهيدروجين تجعله مادة جذابة ومرشح محتمل في مجال تخزين الهيدروجين [51]. له نسبة مرتفعة من الهيدروجين المخزنة وهي موضحة في الجدول 5.1 كما يوضح الجدول نوع رابطة بعض الهيدريدات إضافة إلى البنية البلورية، الكسر الكتلي (نسبة الهيدروجين المخزنة) والكثافة الحجمية.

الجدول 5.1: الكسر الكتلي والكثافة الحجمية لبعض الهيدريدات [52-54].

نوع البنية البلورية	نوع الرابطة	الكثافة الحجمية (kg /m ³)	الكسر الكتلي (wt%)	الهيدريد	المعدن
مكعبة ممركرة الأوجه CFC	أيونية	98.60	12.59	LiH	Li
		57.73	4.17	NaH	Na
		36.01	2.49	KH	K
		30.44	1.18	RbH	Rb
		25.86	0.75	CsH	Cs
مكعبة ممركرة الأوجه CFC / سداسية Hexagonal	تساهمية	138.08	18.16		Be
	تساهمية / أيونية	110.03	7.60	MgH ₂	Mg
Orthorhombique	أيونية	92.37	4.75	CaH ₂	Ca
		74.00	2.23	SrH ₂	Sr
		60.41	1.44	BaH ₂	Ba
مكعبة ممركرة الأوجه CFC / رباعية Quadratique	معدنية	88.65	4.04	TiH ₂	Ti
		69.09	2.16	ZrH ₂	Zr

2.7.1 الهيدريدات المعقدة

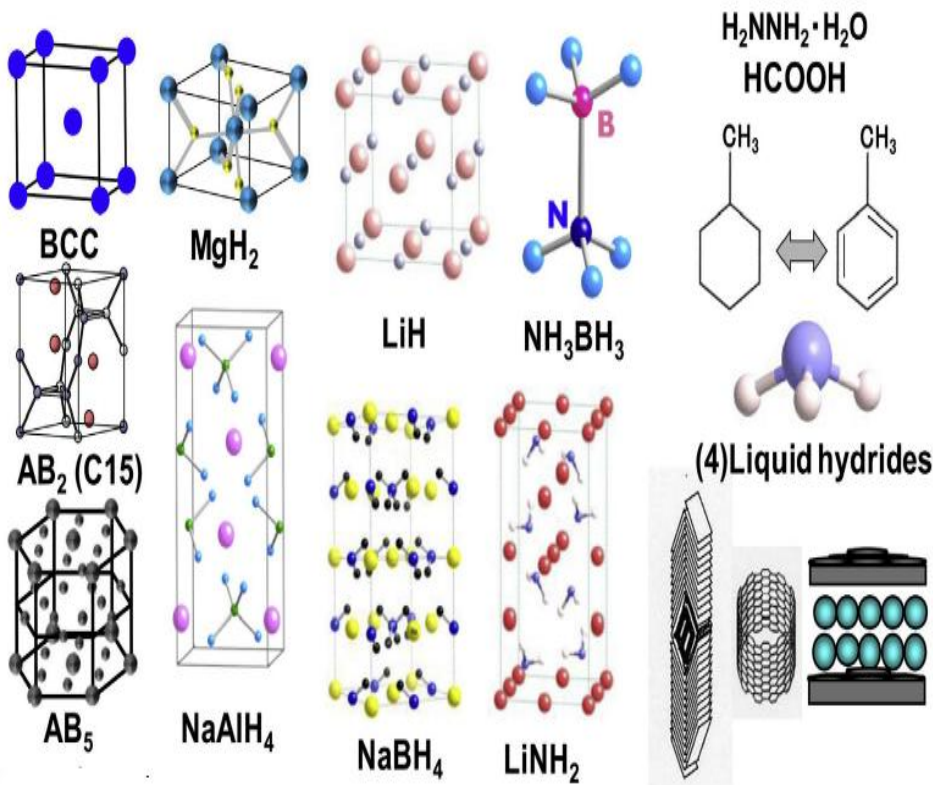
اكتسبت الهيدريدات المعقدة المكونة من العناصر الخفيفة مثل الليثيوم (Li) والصوديوم (Na) اهتمام مثير كمواضع تخزين الهيدروجين بسبب قدرتها العالية على تخزين الهيدروجين ووزنها الخفيف. هذه الهيدريدات هي Alantes التي تحمل الصيغة الكيميائية MAIH وكذلك Brohydrides التي تحمل الصيغة الكيميائية MBH حيث M هي كل من الليثيوم والصوديوم. يحتوي هيدريد LiBH على نسبة عالية من تخزين الهيدروجين والتي تقدر بـ 18% [55].

3.7.1 الهيدريدات الكيميائية

بالإضافة إلى هيدريدات المعادن والهيدريدات المعقدة هناك اهتمام متزايد بالهيدريدات الكيميائية التي تملك سعة تخزين عالية عند درجات حرارة منخفضة، ومع ذلك فإن هذه الهيدريدات لا يمكن عكسها بشكل مباشر. من بين الهيدريدات الكيميائية الأكثر استقرار NaBH_4 والتي يتم خلالها توليد الهيدروجين غالبا من خلال تحلل مائي منخفض الحرارة الذي يتم وفق المعادلة (10.1):



يعد التطبيق البحري من التطبيقات الأكثر استخداما لهذا النوع حيث يسهل خلاله الوصول للمياه، كما تكمن مشكلة هذا النوع في تحديد الوقود المستهلك (التزويد بالوقود) وبهذا تكون مكلفة اقتصاديا وحيويا [56]. بنية هذا النوع موضحة في الشكل 13.1 والذي يوضح النماذج الهيكلية لمواد تخزين الهيدروجين.



الشكل 13.1: النماذج الهيكلية لمواد تخزين الهيدروجين [57].

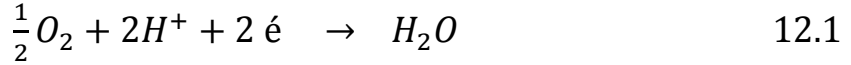
8.1 استخدامات الهيدروجين

يستخدم الهيدروجين غالباً في خلايا الوقود التي تقوم بتحويل الطاقة الكيميائية مباشرة إلى طاقة كهربائية بكفاءة عالية وانخفاض انبعاث الملوثات. خلية الوقود تسمى أيضاً التحليل الكهربائي العكسي لأن عملها عكس عمل التحليل الكهربائي الذي من خلاله انطلقاً من الماء يتم إنتاج غاز الهيدروجين وغاز الأكسجين بينما في خلية الوقود عكس ذلك. من بين هذه الخلايا لدينا خلية وقود غشاء تبادل البروتوني PEMFC والتي تعتبر من أكثر مولدات الطاقة النظيفة البديلة الواعدة معدومة الانبعاث الملوثة والتي بدورها تحول الطاقة الكيميائية المخزنة في وقود الهيدروجين مباشرة إلى كهرباء مع الماء باعتباره المنتج الوحيد، يتم تفاعل كيميائياً بين الوقود مثل الهيدروجين والعامل المؤكسد مثل الأكسجين هذا التفاعل ليس مباشر بين الهيدروجين والأكسجين. تتكون خلية PEMFC من أيون إلكتروني موصل على شكل صلب يسمح بمرور الأيونات ويكون محصور بين الكاتود (cathode) والأنود (anode) كما هو ممثل في الشكل 14.1 الذي يمثل مبدأ خلية الوقود [58-59].

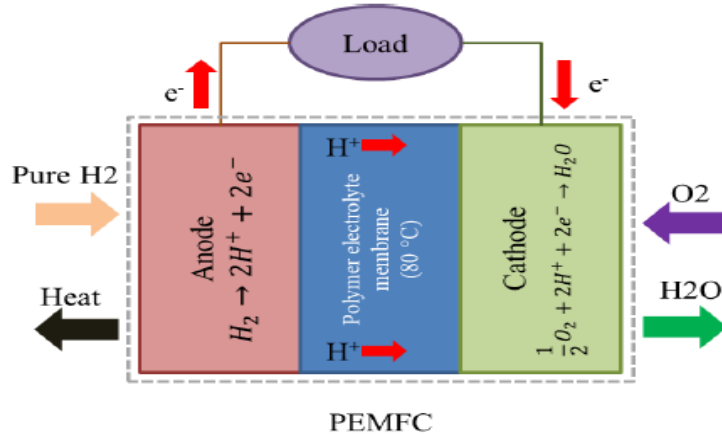
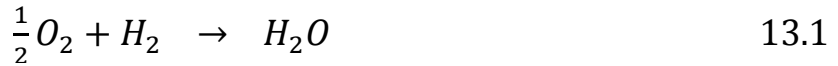
- عند الأنود يتم توصيل الهيدروجين ويتأين الهيدروجين لتكوين بروتونات يمكنها عبور الإلكتروليت إلى القطب السالب وفق المعادلة (11.1) :



- عند الكاتود يتم تقليل الأكسجين وتشكل الماء وفق المعادلة (12.1) :



- المعادلة الإجمالية:



الشكل 14.1: مبدأ خلية الوقود PEMFC [58].

مراجع الفصل الأول

- [1] M. Ball, M. Weeda, The hydrogen economy Vision or reality? International journal of hydrogen energy 40 (2015) 7903-19
- [2] F. Dawood, M. Anda, G.M. Shafiullah, Hydrogen production for energy: An overview, International journal of hydrogen energy 45 (2020), pp 3847–3869.
- [3] N. S. Chauhan, V.K. Singh, Fundamentals and use of hydrogen as a fuel, Journal of mechanical engineering 6 (2015), pp 63-68.
- [4] E. Rivard, M. Trudeau, K. Zaghbi, Hydrogen storage for mobility: A Review materials 12 (2019) 1973.
- [5] T. Okuyama, H. Maskill, Organic chemistry a mechanistic approach, Oxford University, (2014), ISBN 978-0-19-969327-6.
- [6] M.J. Winter, J.E. Anderson, Inorganic chemistry Oxford University Press, New York, (2000), ISBN 978-603-507-024-9.
- [7] G.L. Miessler, P.J. Fischer, D.A. Tarr, Inorganic chemistry, (2014), ISBN-10:0-321-81105-4.
- [8] M. Newborough, G. Cooley, Developments in the global hydrogen market: The spectrum of hydrogen colours, Fuel Cell. Bull, (2020), 16–22.
- [9] J.M.M. Arcos, D.M.F. Santos, The hydrogen color spectrum: Techno-economic analysis of the available technologies for hydrogen production, Gases, 3 (2023) 25–46.
- [10] R.Y. Kannah, S. Kavitha, Preethi, O.P. Karthikeyan, G.Kumar, N.V. Dai-Viet, J.R. Banu, Techno-economic assessment of various hydrogen production methods-A review, Bioresources technol, 319 (2021) 124175.
- [11] H. Faheem, H. Tanveer, S. Abbas, F. Maqbool, Comparative study of 1354 conventional steam-methane-reforming (SMR) and auto-thermal-reforming (ATR) 1355 with their hybrid sorption enhanced (SE-SMR & SE-ATR) and environmentally 1356 benign process models for the hydrogen production, Fuel, 297 (2021) 120769.
- [12] A. Basile, S. Liguori, A. Iulianelli, Membrane reactors for methane steam reforming (MSR), Membrane reactors for energy applications and basic chemical production, (2015), 31–59.
- [13] Li. L, N. H, MD. Dostagir, A. Shrotri, A. Fukuoka, H. Kobayashi, Partial oxidation of methane to syngas via formate intermediate found for a ruthenium–rhenium bimetallic catalyst, ACS Catal, 11 (2021) 3782–3789.
- [14] Y. Zhou, Li. Ruiying, Z. Lv, J. Liu, H. Zhou, Ch. Xu, Green hydrogen: A promising way to the carbon-free society, Chinese journal of chemical engineering 43 (2022) 2-13.
- [15] M. Benganem, A. Mellit, H. Almohamadi, S. Haddad, N. Chettibi, A.M. Alanazi, D. Dasalla, A. Alzahrani, Hydrogen production methods based on solar and wind energy: A Review, 16 (2023) 757.
- [16] S. Shiva, V. Himabindu, Hydrogen production by PEM water electrolysis-A review, Materials science for energy technologies (2019).
- [17] S.K. Dash, S. Chakraborty, D. Elangovan, A brief review of hydrogen production methods and their challenges, Energie16 (2023) 1141.
- [18] S. Dutta, A review on production storage of hydrogen and its utilization as an energy resource, Journal industrial and engineering chemistry 20 (2014) 1148–1156.
- [19] M. Yang, R. Hunger, S. Berrettoni, B. Sprecher, B. Wang, A review of hydrogen storage and transport technologies, Clean energy 7 (2023) 190–216.
- [20] F. Qureshi, M. Yusuf, M.A. Khan, H. Ibrahim, B.Ch. Ekeoma, H. Kamyab, M.M. Rahman, A.K. Nadda, Sh. Chelliapan, A state of the art review on the Latest trends in Hydrogen production storage and transportation techniques, Fuel 340 (2023) 127574.

- [21] M.Ch. Massaro, R. Biga, A. Kolisnichenko, P. Marocco, A.H.A. Monteverde, M. Santarelli, Potential and technical challenges of on-board hydrogen storage technologies coupled with fuel cell systems for aircraft electrification, *Journal of power sources* 555 (2022) 232397.
- [22] D.C. Juskiewicz, J. Cader, M. Wdowin, From coal ashes to solid sorbents for hydrogen storage, *Journal pre-proof* 270 (2020) 122355.
- [23] B. Zohuri, Hydrogen energy: challenges and solutions for a cleaner future (2019) 1–283.
- [24] D. Verstraete, P. Hendrick, P. Pilidis, K. Ramsden, Hydrogen fuel tanks for subsonic transport aircraft, *International journal of hydrogen energy* 35 (2010) 11085–11098.
- [25] A. Baroutaji, T. Wilberforce, M. Ramadan, A.G. Olabi, Comprehensive investigation on hydrogen and fuel cell technology in the aviation and aerospace sectors, *Renewable and sustainable energy reviews* 106 (2019) 31–40.
- [26] A.G. Rao, F. Yin, H.G.C. Werij, Energy transition in aviation: the role of cryogenic fuels, *Aerospace* 7 (2020) 1–24.
- [27] R.M. Burgess, M.B. Post, W.J. Buttner, C.H. Rivkin, High pressure hydrogen pressure relief devices: Accelerated life testing and application best practices, *National renewable energy lab (NREL)* (2017).
- [28] R. von Helmolt, U. Eberle, Fuel cell vehicles: Status 2007, *Journal power sources* 165 (2007) 833-843.
- [29] J.W. Sheffield, K.B. Martin, R. Folkson, Electricity and hydrogen as energy vectors for transportation vehicles, *Alternative fuels and advanced vehicle technologies*, woodhead publishing (2014) 117–137.
- [30] M.S. Kim, H.K. Jeon, K.W. Lee, J.H. Ryu, S.W. Choi, Analysis of hydrogen filling of 175 liter tank for large-sized hydrogen vehicle, *Applied science*, 12 (2022) 4856.
- [31] L. Xue, J. Deng, X. Wang, Z. Wang, B. Liu, Numerical simulation and optimization of rapid filling of high-pressure hydrogen storage cylinder, *Energies*, 15 (2022) 5189.
- [32] B. Zhao, H. Wei, X. Peng, J. Feng, J. Jia, Experimental and numerical research on temperature evolution during the fast-filling process of a type III hydrogen tank *energies* 15 (2022) 3811.
- [33] M. Heitsch, D. Baraldi, P. Moretto, Simulation of the fast filling of hydrogen tanks (2009).
- [34] Li. Mengxia, Y. Bai, C. Zhang, Y. Song, Sh. Jiang, D. Grouset, M. Zhang, Review on the research of hydrogen storage system fast refueling in fuel cell vehicle, *International journal of hydrogen energy* 44 (2019) 10677–10693.
- [35] D. Melideo, D. Baraldi, B. Acosta-Iborra, R.O. Cebolla, Moretto, CFD simulations of filling and emptying of hydrogen tanks, *International journal of hydrogen energy* 42 (2017) 7304–7313.
- [36] R. Gonin, P. Horgue, R. Guibert, D. Fabre, R. Bourguet, F. Ammouri, E. Vyazmina, A computational fluid dynamic study of the filling of a gaseous hydrogen tank under two contrasted scenarios, *International journal of hydrogen energy* 47 (2022) 23278–23292.
- [37] S. Orlova, N. Mezeckis, V.P.K. Vasudev, Compression of hydrogen gaz for energy storage: A Riview, *Latvian Journal of physics and technical science* 2 (2023) 4-16.
- [38] M. Li, Y. Bai, C. Zhang, Y. Song, Sh. Jiang, D. Grouset, M. Zhang, Review on the research of hydrogen storage system fast refueling in fuel cell vehicle, *International journal of hydrogen energy* 44 (2019) 10677–10693.
- [39] Y. Su, H. Lv, W. Zhou, C. Zhang, Review of the hydrogen permeability of the liner material of type IV on-board hydrogen storage tank, *World electric vehicle journal* 12 (2021) 130.
- [40] SM. Aceves, F. Espinosa-Loza, E. Ledesma-Orozco, TO. Ross, AH. Weisberg, TC. Brunner, O. kircher, High-density automotive hydrogen storage with cryogenic capable pressure vessels, *International journal of hydrogen Energy* 35 (2010) 1219–26.

- [41] R. Ahluwalia, T. Hua, JK. Peng, S. Lasher, K. Mckenney, J. Sinha, M. Gardiner, Technical assessment of cryo-compressed hydrogen storage tank systems for automotive application, *International journal of hydrogen energy* 35 (2010) 4171-4184.
- [42] SM. Aceves, G. Petitpas, F. Espinosa-Loza, M.J. Matthews, E. Ledesma-Orozco, Safe, long range, inexpensive and rapidly refuelable hydrogen vehicles with cryogenic pressure vessels, *International journal of hydrogen energy* 38 (2013) 2480-249.
- [43] Z. Yanxing, G. Maoqiong, Z. Yuan, D. Xueqiang, S. Jun, Thermodynamics analysis of hydrogen storage based on compressed gaseous hydrogen, liquid hydrogen and cryo compressed hydrogen, *International journal of hydrogen energy* 44 (2019) 16833–16840.
- [44] R.K. Ahluwalia, J.K. Peng, H.S. Roh, T.Q. Hua, C. Houchins, B.D. James, Supercritical cryo-compressed hydrogen storage for fuel cell electric buses, *International journal of hydrogen energy* 43 (2018) 10215–10231.
- [45] S.M. Aceves, F. Espinosa-Loza, E. Ledesma-Orozco, T.O. Ross, A.H. Weisberg, T.C. Brunner, O. Kircher, High-density automotive hydrogen storage with cryogenic capable pressure vessels, *International journal of hydrogen energy* 35 (2010) 1219-1226.
- [46] RC. Muduli, P. Kale, Silicon nanostructures for solid-state hydrogen storage: A review, *International journal of hydrogen energy* 48 (2023) 1401–1939.
- [47] R.P. Prachi, M.W. Mahesh, C.G.A. Aneesh, Review on solid state hydrogen storage material. *Advances in energy and power* 4 (2016) 11-22.
- [48] Sh. K dewangan, V. Kumar, A comprehensive review of the prospects for future hydrogen storage in materials application and outstanding issues, *International journal of energy research* (2022) 1-28.
- [49] J.O. Abe, A.P.I. Popoola, E. Ajenifuja, O.M. Popoola, Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation, *International journal of hydrogen energy* 04 (2019) 0360-3199.
- [50] R. Napan, E.L. Peltzer y blanc, First-principles studies of lithium hydride series for hydrogen storage, *International journal of hydrogen energy* 37 (2012) 5784-5789.
- [51] J. Guichard, Etude de l'hydrolyse de l'hydrure de lithium, Thèse de doctorat, Université de Bourgogne Franche-comte (2015).
- [52] G.G. Libowitz, Solid state chemistry of binary metal hydride, W.A. Benjamin, New York (1965).
- [53] Handbook of lattice spacing and structure of metals and alloys, Pergamon Press, Londres, New York (1958).
- [54] H.Ziani, Etude Théorique des Propriétés physiques des matériaux pour le stockage d'hydrogène, Thèse de doctorat, université de Ziane Achour – Djelfa (2022).
- [55] N.A.A. Rusman, M. Dahari, A review on the current progress of metal hydrides material for solid-state hydrogen storage, *International journal of hydrogen energy* (2016) 1-19.
- [56] J.Graetz, Metastable metal hydrides for hydrogen storage, *International scholarly research notice* (2012).
- [57] Y. Kojima, Hydrogen storage materials for hydrogen and energy carriers, *International journal of hydrogen energy* 44 (2019) 18179-18192.
- [58] A. Baroutaji, J. G. Carton, M. Sajjia, A. G. Olabi, Materials in PEM Fuel Cells, *Materials science and materials engineering* (2015).
- [59] B.C.H. Steele, A. Heinzl, Materials for fuel-cell technologies, *Nature* 414.6861 (2001) 345-352.

الفصل الثاني: النظرية التابعة للكثافة وبرنامج WIEN2k

1.2 مقدمة

الحسابات الحديثة للمواد تعتمد على مجموعة من النظريات هذه النظريات مرتبطة بالنظرية التابعية (الوظيفية) للكثافة Density Functional Theory (DFT) التي شهدت تطورا كبيرا في الدقة وفي أوقات أقصر للحوسبة حيث تمكننا من استخدام نفس الأسلوب من أجل وصف فئات مختلفة من المواد على نطاق واسع. النظرية التابعية للكثافة من أحد الطرق المستخدمة في الفيزياء والكيمياء فهي تقنية فعالة لدراسة الجزيئات والبنى الأنوية والمواد الصلبة والسطوح وبواسطتهما نستطيع أن نحدد خصائص أي نظام متعدد الجسيمات والتي منها الطاقة الكلية للنظام، عصابة الطاقة والكثافة الإلكترونية للمدارات وغيرها من الخصائص. تكمن القوة الرئيسية لنظرية التابعية للكثافة أنها تقنية تكمينية للمواد لحل مشاكل ميكانيك الكم وذلك باستخدام معادلة شرودنجر والتي تعرف بدالة الموجة ومنطلق كل دراسات ميكانيك الكم. هناك عدة طرق وأساليب يجب اتباعها لحل معادلة شرودنجر في نظام متعدد الجسيمات في هذا الفصل نعرض الطرق التي تؤدي إلى حل معادلة شرودنجر [1-2].

2.2 معادلة شرودنجر

تعتبر معادلة شرودنجر منطلق كل الدراسات الكمية لنظام الكوانتي للبلورات، تسمح بإيجاد الطاقات الذاتية فمن خلالها نحسب المتجهات الذاتية والتي تعبر عن أساس جديد بدلالة أساس قديم (الأساس الرئيسي تكون فيها مصفوفة النظام قطرية) نستطيع من خلاله كتابة دالة الموجة للنظام وهي تعبر عن حل معادلة شرودنجر. تكتب معادلة شرودنجر لنظام مكون من (إلكترونات+أنوية) بالشكل:

$$H\Psi = E_{\text{tot}}\Psi \quad (1.2)$$

تمثل كل من:

H: الهاملتونيان الكلي.

Ψ : دالة الموجة.

E: الطاقة الإجمالية للنظام.

الهاملتونيان الكلي لهذه الجملة متكون من الطاقة الحركية لكل الجسيمات (الإلكترونات والأنوية) وطاقة التفاعل فيما بينهما كما نأخذ في الاعتبار e للإلكترونات و N لنوى يكتب الهاملتونيان بالشكل التالي:

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

• الطاقة الحركية للإلكترونات:

$$T_e = \sum_i \frac{P_i^2}{2m_e} = - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} (\nabla^2_i) \quad (3.2)$$

• الطاقة الحركية الأنوية:

$$T_N = \sum_I \frac{P_I^2}{2M_I} = - \sum_{I=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_I} (\nabla^2_I) \quad (4.2)$$

• طاقة التفاعل إلكترون-إلكترون:

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

• طاقة التفاعل نواة-نواة:

$$V_{NN} = \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right] \quad (6.2)$$

• طاقة التفاعل إلكترون-نواة:

$$V_{eN} = - \sum_{i,I} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \right] \quad (7.2)$$

تمثل كل من المعاملات التالية:

- i, j : معاملات خاصة بالإلكترونات.
- I, J : معاملات خاصة بالأنوية.
- M : كتلة الأنوية.
- m_e : كتلة الإلكترونات.
- $\vec{R}_I - \vec{R}_J$: المسافة بين نواتين.
- $\vec{r}_i - \vec{r}_j$: المسافة بين إلكترونين.

- $\vec{r}_i - \vec{R}_I$: المسافة بين الإلكترون والنواة.
- ∇ : مؤثر لابلاس ويكتب بشكل التالي:

$$\nabla_i^2 \Psi = \frac{\partial^2 \Psi}{\partial x_1^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y_1^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial z_1^2} \quad (8.2)$$

تدمج المعادلات السابقة وتكتب معادلة شرودنجر متعددة الأجسام بشكل التالي:

$$\left[-\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} (\nabla_i^2) - \sum_{I=1}^M \frac{\hbar^2}{2M_I} (\nabla_I^2) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \right. \\ \left. + \frac{1}{2} \sum_{I \neq J} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{Z_I Z_J}{|\vec{R}_I - \vec{R}_J|} \right] - \sum_{i,I} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \right] \right] \Psi = E_{\text{tot}} \Psi \quad (9.2)$$

من أجل معرفة الطاقة ودالة الموجة يتم حل هذه المعادلة متعددة المتغيرات، وحل معادلة شرودنجر لهذا النظام صعب كون هذه المتغيرات في حالة حركة ومرتبطة مع بعضها البعض [2]. لحل معادلة شرودنجر وضعت عدة تقريبات أولها تقريب بورن-أوبنهايمر.

3.2 تقريب بورن-أوبنهايمر

يعتمد تقريب بورن-أوبنهايمر [3] على حركة الإلكترونات السريعة بالنسبة لحركة النواة وبهذا تهمل الطاقة الحركية لنواة لاعتبارها ساكنة مقارنة بحركة الإلكترونات وكذلك وجود الفرق في الكتلة بين الإلكترونات والنواة (كتلة النواة أكبر بكثير من كتلة الإلكترونات) أي أن الطاقة الحركية للنواة معدومة أما حد تفاعل الأيونات فيما بينهما فيعتبر ثابتا. يصبح لدينا هاميلتونيان بصيغة التالية:

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

وبشكل مفصل تكتب بالشكل:

$$H = -\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} (\nabla_i^2) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] - \sum_{i,I} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \right] \quad (11.2)$$

ومنه تكتب معادلة شرودنجر بالشكل التالي:

$$\left[-\sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} (\nabla_i^2) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] - \sum_{i,I} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{Z_I}{|\vec{r}_i - \vec{R}_I|} \right] \right] \Psi = E_{\text{tot}} \Psi \quad (12.2)$$

المعادلة المتحصل عليها أيضا لا يمكن حلها بالطرق الرياضية بسبب التفاعلات المقعدة بين (إلكترون-إلكترون)، لذلك نستعين بتقريبات أخرى [4].

4.2 تقريب هارترى-فوك

يسمى تقريب هارترى [5] بتقريب الإلكترونات الحرة، يتمثل هذا التقريب في إيجاد الدوال الذاتية للهاملتونيان بشكل تقريبي حيث دالة الموجة لنظام الإلكترونات تكتب بالشكل التالي:

$$\Psi(r_1, r_2 \dots r_N) = \Psi_1(r_1) \Psi_2(r_2) \dots \Psi_N(r_N) \quad (13.2)$$

كما يعتمد هذا التقريب على نموذج الإلكترونات المستقل أي أن كل إلكترون يتحرك منفردا ومنه يقلل من مشكلة العدد الكبير للإلكترونات إلى مشكلة إلكترون واحد، تكتب الهاملتونيان كمجموع بالشكل التالي:

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

يكتب الهاملتونيان الموافق للإلكترون (H_i) بالشكل:

$$H_i = -\sum \frac{\nabla_i^2}{2} + v_n(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (15.2)$$

يمثل كل من:

▪ $v_n(r_i)$ يمثل الكمون الفعال لهارترى.

وبهذا تكتب معادلة شرودنجر للإلكترون الواحد بالشكل التالي:

$$\left[-\sum \frac{\nabla_i^2}{2} - \sum_i \frac{z_i}{|r+R_i|} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \Psi_i = E \Psi_i \quad (16.2)$$

كما أضاف فوك [6] جزء من تعديلات على هارترى وذلك بإدخال سبين لنظام الإلكترونات بحيث يوجد $N!$ احتمال لوضع N إلكترون على موضع N

- أول إمكانية:

$$\Psi_1(r_1)\Psi_2(r_2)\Psi_3(r_3) \dots \dots \Psi_N(r_N) \quad (17.2)$$

• ثاني إمكانية:

$$\psi_1(r_1)\psi_3(r_2)\psi_2(r_3) \dots \dots \psi_N \quad (18.2)$$

عند مواصلة التبديلات نحصل على $N!$.
تعتبر دالة الموجة مجموع كل الحدود كما نأخذ بعين الاعتبار الإشارة الموجبة وسالبة (دالة الموجة غير متناظرة أي تتغير اشارتها مع تغير مواقع الإلكترونات) لتصبح بشكل محدد الذي هو محدد سلايتر يعطى بالشكل:

$$\psi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \dots & \psi_1(r_N) \\ \psi_N(r_1) & \dots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (19.2)$$

يمثل:

$$\frac{1}{\sqrt{N!}} \quad \blacksquare \quad \text{ثابت النظامية}$$

تعتبر هذه النتائج غير مطابقة للنتائج العملية وذلك لاستمرار إهمال طاقة الترابط، ومنه يجب عمل تقديرات تقريبية إضافية حتى يتم حلها.

5.2 نظرية التابعية للكثافة DFT

1.5.2 مبدأ دالة النظرية التابعية للكثافة

تعتبر النظرية التابعية للكثافة طريقة ذكية لحل معادلة شرودنجر لنظام متعدد الأجسام في الصيغة التي قدمها هوهنبرغ وكوهن والتي تربط بين طاقة الحالة الأساسية (حالة الاستقرار) والكثافة الإلكترونية. حيث أساس دالة الكثافة هو أنه يمكن التعبير عن طاقة النظام الإلكتروني بواسطة الكثافة الإلكترونية وليس الدالة الموجية ويتم وصف النظام الحقيقي بجسد واحد فعال. لتحقيق هذا الهدف فإن وظيفة الموجة المعقدة للعديد من الأجسام تم التحلي عنه لصالح الكثافة التي تعتمد فقط على الإحداثيات المكانية الثلاثة (x,y,z) ومنه يمكن التعبير عن طاقة النظام الإلكتروني بواسطة الكثافة الإلكترونية [7].

2.5.2 نظرية هوهنبرغ-كوهن

تكتب الصيغة التقليدية لنظريتي هوهنبرغ وكوهن [8] بطريقتين:

✓ **النظرية الأولى:** هناك تقابل بين دالة الكثافة الإلكترونية $p(\mathbf{r})$ لنظام متعدد الإلكترونات والجهد الخارجي V_{ext} وبهذا يعتبر النظام كغاز إلكتروني يخضع لجهد خارجي ولدالة الكثافة الإلكترونية والتي هي في الاصل طاقة النظام الكلية في حالة الاستقرار:

$$E = E[p] \quad (20.2)$$

الحالة الأساسية لغاز إلكتروني متفاعل في جهد خارجي $V_{\text{ext}}(\vec{r})$ أثبتت أن هناك دالة الكثافة $F_{\text{HK}}[p]$ مستقلة عن الجهد الخارجي ومنه يكون التعبير لطاقة بالشكل:

$$E = \int p(\vec{r})V_{\text{ext}}(\vec{r}) d\vec{r} + F_{\text{HK}}[p] \quad (21.2)$$

تمثل:

• $F_{\text{HK}}[p]$: دالة كثافة هوهنبرغ-كوهن وهي عامة لأي نظام متعدد الإلكترون.

✓ **النظرية الثانية:** تبين هذه النظرية أنه يمكن إيجاد أقل طاقة لنظام والتي هي طاقة الحالة المستقرة من دالة الكثافة، كما توضح هذه النظرية أن كثافة الحالة الأساسية p_0 للجسيمات هي نفسها كثافة الحد الأدنى وأن كل خصائص الحالة الأساسية هي دالة كثافة الإلكترونات:

$$E(p_0) = \text{Min } E(p) \quad (22.2)$$

3.5.2 معادلة كوهن-شام

نشر كوهن وشام [9] في عام 1965 طريقة عملية لاستخدام النظرية التابعة للكثافة، حيث تم افتراض نظام وهمي من الإلكترونات المستقلة، هذه الإلكترونات تكون في كمون خارجي فعال (جهد خارجي فعال) $V_{\text{eff}}[\vec{r}]$ والذي يعطى بالشكل التالي:

$$V_{\text{eff}}[p(\vec{r})] = V_{e-n}(\vec{r}) + V_{\text{Hartree}}(\vec{r}) + V_{\text{xc}}[p(\vec{r})] \quad (23.2)$$

يتم تمثيل كل من:

كمون هارتي $V_{Hartree}(\vec{r})$ في:

$$V_{Hartree}(\vec{r}) = \int \frac{p(\vec{r}')d\vec{r}'}{|\vec{r}-\vec{r}'|} \quad (24.2)$$

كمون التبادل والارتباط $V_{Xc}[p(\vec{r})]$ في:

$$V_{Xc}[p(\vec{r})] = \frac{d E_{xc}(p)}{dp(\vec{r})} \quad (25.2)$$

معادلة شرودنجر التي يتعين حلها لكوهن شام بالشكل التالي:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{m}\nabla^2 + V_{eff}(\vec{r})\right) \psi_i = E \psi_i \quad (26.2)$$

الكثافة الإلكترونية الجديدة تعطى بالشكل التالي:

$$p(\vec{r}) = \sum_{i=2}^N |\psi_i(\vec{r})|^2 \quad (27.2)$$

كما يتم تقسيم إجمالي الطاقة [10] إلى:

$$E(\rho) = T_s(\rho) + F(\rho) \quad (28.2)$$

$$E(\rho) = T_s(\rho) + E_{e-n}(\rho) + E_{Hartree}(\rho) + E_{xc}(\rho) \quad (29.2)$$

تمثل كل من:

- $T_s(\rho)$: الطاقة الحركية للإلكترونات.
- $E_{xc}(\rho)$: طاقة التبادل والارتباط.

4.5.2 تقريب الكثافة المحلية LDA

يعتبر تقريب الكثافة المحلية LDA أو تقريب كثافة الموضع [11] أنه التقريب الأبسط لتحديد طاقة التبادل والارتباط واعتبار إمكانية التبادل والارتباط على أنها إمكانية محلية واعتبار الكثافة الإلكترونية كغاز متجانس. يتم التعبير عن طاقة التبادل والارتباط بالشكل التالي:

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr^3 \quad (30.2)$$

والتي يمكن تقسيمها إلى قسمين:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (31.2)$$

تمثل كل من:

- ε_x : طاقة التبادل.
- ε_c : طاقة الارتباط.

5.5.2 تقريب التدرج المعمم GGA

تقريب التدرج المعمم (GGA) [12] جاء لتصحيح تقريب الكثافة المحلية (LDA) حيث يأخذ بعين الاعتبار تغير الكثافة الإلكترونية $\rho(r)$ عبر التدرج $\nabla\rho(r)$. تكون عبارة طاقة التبادل والارتباط على الشكل التالي:

$$E_{xc}^{GGA}(\rho(r)) = \int \rho(r) f(\rho(r), \nabla\rho(r)) dr^3 \quad (32. II)$$

يمثل:

- $\nabla\rho(r)$: التدرج المعمم للكثافة الإلكترونية.

تختلف تقاريب التدرج المعمم (GGA) الموجودة عن بعضها البعض باختيار الوظيفة $f(\rho(r), \nabla\rho(r))$ ومنه شكل التقريب المعمم الأكثر استخداماً هو الذي اقترحه Perdew-Burke et Enzerhoff في عام 1996. في ختام هذا الجزء يمكننا اعتبار أن نظرية الكثافة التابعة للكثافة على أنها أداة فعالة للغاية لدراسة تفاعل الأنظمة الإلكترونية [13].

6.5.2 حلول معادلة كوهن-شام

كما ذكرنا سابقا معادلة شرودنجر التي يتعين حلها لكوهن شام بالشكل التالي:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{m}\nabla^2 + V_{\text{eff}}(\vec{r})\right) \psi_i = E \psi_i \quad (33.2)$$

ومنه نكتب المعادلة بهاملتونيان كوهن شام:

$$H \psi_i = E \psi_i \quad (34.2)$$

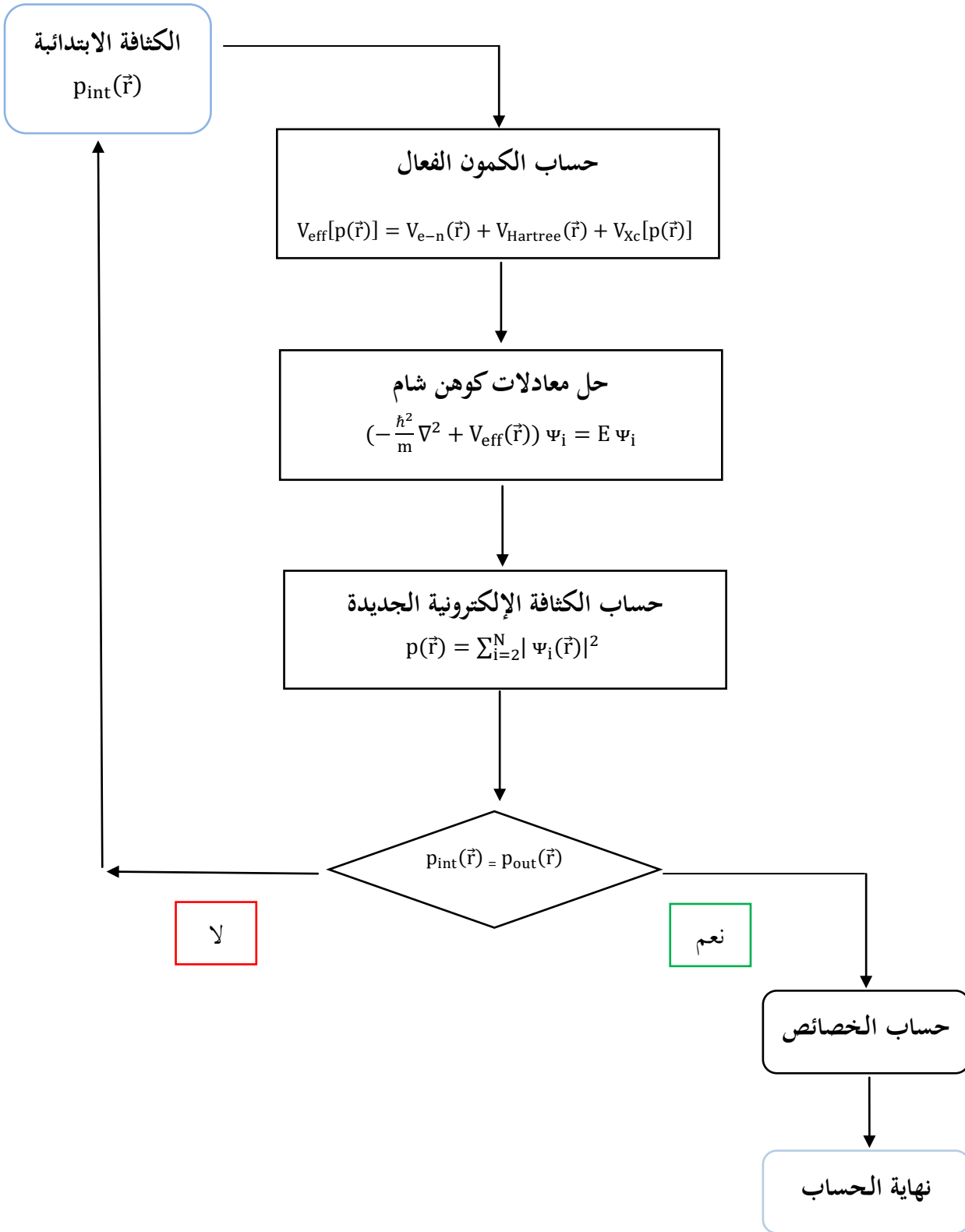
هناك تشابه بين معادلات هارتي فوك وكوهن شام ومنه يمكننا ذلك باستخدام نفس الأساليب الرياضية لحلها أي إننا نريد إيجاد معاملات النشر لدالة الموجة C_p اللازمة لتعبير عنها في مجموعة Ψ ذات اساس معين Ψ_p . وبهذا تعطى دالة الموجة الأساسية بالشكل التالي:

$$\Psi = \sum_{p=1}^p C_p \Psi_p \quad (35.2)$$

تنتمي وظائف الموجة Ψ إلى فضاء وظيفي له بعد لا نهائي، ولحساب معاملات النشر لدالة الموجة C_p علميا وجب حل المعادلات الأساسية بطريقة الدورات التكرارية بحيث تؤخذ طاقة النظام القيمة الاصغر: تكون حلول المعادلة لكوهن-شام بالشكل التالي:

$$\begin{bmatrix} \ddots & & & \\ & \ddots & & \\ \langle \psi_i | H | \psi_j \rangle - \epsilon \langle \psi_i | \psi_j \rangle & & & \\ & & \ddots & \\ & & & \ddots \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_1 \\ \vdots \\ C_p \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0 \\ \vdots \\ 0 \end{bmatrix} \quad (36.2)$$

من خلال هذه المصفوفة نتعرف على عناصرها في حالات الأساس، وبعد حلول معادلة كوهن شام وتوضيح الحلقة التكرارية للحساب (الشكل 1.2) نتطرق إلى طريقتين من طرق الأساس وهما طريقة الموجة المستوية APW وطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW [14].



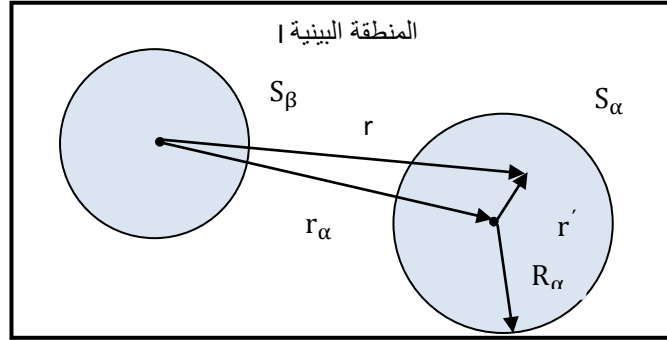
الشكل 1.2: الحلقة التكرارية للحساب [15].

6.2 طريقة الأمواج المستوية المتزايدة APW

في البحث عن قاعدة تستخدم دوال أخرى من الموجات المستوية قد اقترح سلاتر [16] سنة 1937 طريقة جديدة لتقريب لحلول مشكلة الإلكترون والتي تسمى طريقة الموجة المستوية المتزايدة APW. نص فيها أن حل معادلة شرودنجر لكمونات ثابتة هو موجة مستوية في حين الكمونات كروية هو دالة شعاعية، حيث تكون الإمكانيات المتناظرة كرويا داخل المجالات المحيطة بالذرات وتكون ثابتة في الخارج وهذا يقدم تقريبا لوصف الإمكانيات البلورية. وفقا لهذا التقريب ينقسم النظام إلى منطقتين:

✓ **المنطقة الأولى:** وهي داخل الكرات حيث تصف المجالات التي تركز على المواقع الذرية التي يتم استخدام الحلول الشعاعية لمعادلة شرودنجر.

✓ **المنطقة الثانية:** وهي خارج الكرات حيث تصف المجالات البينية المتبقية مع التوسع الأساسي للموجات المستوية. لكتابة دالة الموجة أخذ سلاتر شكل دالة الإلكترونات الخاصة بالكمون M.T والذي يقسم الفضاء المحيط بالذرات إلى منطقتين هما المنطقة البينية I ومنطقة الكورات S_α و S_β كما هو ممثل في الشكل 2.2:



الشكل 2.2: تقسيم خلية الوحدة للمنطقة البينية والكورات.

تعرف مناطق الموجات الكروية بدالة الموجة ϕ_S وتعطى بالشكل التالي:

$$\phi_S(\vec{r}) = \sum_{lm} A_{lm} u_l^\alpha(r', E) Y_{lm}(r') \quad (37.2)$$

وتعرف المناطق البينية بدالة الموجة ϕ_I وتعطى بالشكل التالي:

$$\phi_I(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k} + \vec{K})\vec{r}} \quad (38.2)$$

تمثل كل من:

- V : حجم الخلية.
- A_{lm} : معاملات توسع.
- Y_{lm} : الدالة التوافقية كروية.
- u_l : الحل العددي لمعادلة شرودنجر لجزء الاشعاعي والذي يكتب بالشكل:

$$\left[-\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right] ru_l(r) = 0 \quad (39.2)$$

تمثل كل من:

- $V(r)$: الجزء الخاص بالكمون الكروي.
- E_l : طاقة الدالة الخطية.

تمثل كل من:

$$\frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}} = \frac{4\pi}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}} \sum_{l,m} J_l(|\vec{k}+\vec{K}|R_\alpha) Y_m^{l*}(\vec{k}+\vec{K}) Y_m^l(r') \quad (40.2)$$

$$A_{lm} = \frac{4\pi i^l \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{K})\vec{r}}}{\sqrt{V} U_l(\vec{R}_\alpha, E)} J_l(|\vec{k}+\vec{K}|R_\alpha) Y_m^{l*}(\vec{k}+\vec{K}) \quad (41.2)$$

في طريقة الموجة المستوية المتزايدة APW ظهرت مجموعة من الصعوبات وذلك لأن في حالة نقصان المعاملات A_{lm} قيم $u_l(r)$ تكون معدومة على سطح كرة M.T. وبالتالي الدوال الشعاعية تكون منفصلة عن دوال الموجة المستوية في المنطقة البينية، ولحل هذا المشكل تم التطرق إلى مجموعة من التغييرات على طريقة الأمواج المستوية المتزايدة تركز أساسا على تمثيل الدالة الشعاعية $\phi(r)$ بترتيبات خطية $u_l(r)$ مع امتلاكها مشتقات بالنسبة للطاقة حيث تعرف هذه بطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW [14].

7.2 طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW

واحدة من أكثر الطرق دقة لحل معادلة كوهن شام هي طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW [17] وهي طريقة لتحسين طريقة الموجة المستوية المتزايدة APW، في طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل FP-LAPW الدالة الأساسية داخل كرة MT تكون على شكل ترتيبات خطية للدالة الشعاعية $u_l(r) Y_{lm}(r)$ التي تمتاز باشتقاق $\dot{u}_l(r) Y_{lm}(r)$ بالنسبة لطاقة الدالة $u_l(r)$. تخضع الدالة $u_l(r) Y_{lm}(r)$ لشروط التالي:

$$\left\{ -\frac{d^2}{dr^2} + \frac{l(l+1)}{r^2} + V(r) - E_l \right\} r u_l(r) = u_l(r) \quad (42.2)$$

في الحالة التي لا تطبق نسبية الدوال $u_l(r)$ و $\dot{u}_l(r)$ مضمونة الاستمرارية على سطح كرة M.T. أي استمرارية هذه الدوال مع الموجة المستوية في المنطقة البينية (خارج كرة M.T) إذن دالة الموجة المستوية المتزايدة تصبح دالة أساسية للطريقة FP-LAPW:

$$\phi_l(\vec{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k} + \vec{K})\vec{r}} \quad (43.2)$$

$$\phi_s(\vec{r}) = \sum_{lm} \{ A_{lm} u_l^\alpha(r', E) + B_{lm} \dot{u}_l^\alpha(r', E) \} Y_{lm}(r') \quad (44.2)$$

المعاملات B_{lm} الموافقة للدالة u_l لها نفس طبيعة المعاملات A_{lm} ■

الدوال LAPW تكون الموجة المستوية الوحيدة في المنطقة الإحامية مثل حالة الطريقة APW داخل كرة M.T، وبهذا تعتبر الدوال LAPW افضل من الدوال APW يمكن أن تنشر على الدالة المشتقة \dot{u}_l والطاقة E بالشكل:

$$u_l^\alpha(r', E) = u_l^\alpha(r', E_0) + \dot{u}_l^\alpha(r', E)(E_0 - E) + O(E_0 - E)^2 \quad (45.2)$$

حيث:

$$\dot{u}_l^\alpha(r', E) = \frac{\partial u_l^\alpha(r', E)}{\partial E} \quad (46.2)$$

■ $(E_0 - E)^2$: يمثل الخطأ التربيعي الطاقوي [18].

هناك عدة برامج تستخدم طريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطيا FP-LAPW والتي من بينها برنامج Wien2k.

8.2 برنامج WIEN2K

قمنا بإجراء جميع الحسابات المقدمة في هذا العمل باستخدام رمز النمذجة الرقمية المسمى Wien2k والذي تم تطويره بواسطة Peter Blaha و Karlheinz Schwarz من معهد كيمياء المواد التابع للجامعة التقنية في فيينا (النمسا)، تم توزيع هذا الرمز لأول مرة في عام 1990 ويتم العمل به تحت نظام Linux، يتكون Wien2k من مجموعة برامج مستقلة لإجراء الحسابات التي تخص البنية وتحديد الخصائص البنيوية، الإلكترونية والعديد من الخصائص الأخرى للمادة الصلبة باستخدام نظرية التابعة للكثافة [19]

1.8.2 مميزات

تمت مراجعة رمز Wien2k باستمرار بمرور الزمن فخضع لعدة تحديثات، وتطويره لإصدارات متعددة من رمز Wien الأصلي إلى Wien93 و Wien95 و أيضا Wien97 و Wien2k (Wien2000) تمت هذه تسمية وفقاً لسنة نشرها، استخدمنا إصدار Wien2k (عام 2011) الذي شهد تحسن ملحوظ من حيث السرعة والعالمية وسهولة الاستخدام والعديد من المميزات الجديدة . يتم العمل فيه من خلال إدخال معلومات البنية بما فيها من احداثيات الذرات، معاملات الشبكة البلورية، المجموعات الفراغية، نوع الذرات، وعندما يتم الحساب يقوم برسم بعض المنحنيات تلقائياً مع إرفاقها بالبيانات اللازمة واستنتاج المعاملات الفيزيائية بفضل قاعدة البيانات التي تنظم معلومات حول عناصر الجدول الدوري، وبهذا يحسب مجموعة من خصائص المواد مثل (الطاقة الكلية، عصابة الطاقة، كثافة الحالة...)، يمكننا إرفاقه ببرنامج XcreysDen الذي يعطي صورة ثلاثية الأبعاد لبنية المادة.

يشمل Wien2k مجموعة من برامج الإعدادات الأولية:

- **NN**: يستعمل ملف البنية Case struct للمسافة بين أقرب جوار كما يتحقق أيضا من أنها لا تتجاوز انصاف الأفطار الذرية الموافقة.
- **LSTART**: يسمح بإدخال الكثافة الإلكترونية للذرات ويوضح كيفية أن الاختلاف في المدارات الذرية يؤثر في حساب بنية الحزم الإلكترونية.
- **SYMMETRY**: يحسب كل عمليات التناظر للمجموعة الفراغية، كما يحدد المجموعة النقطية لمواقع الذرات.
- **KGEN**: يسمح بإدخال النقاط K في منطقة بريلون الأولى (Z.B) ويحدد عدد العناصر داخل منطقة بريلون الأولى.
- **DSTART**: يصدر الكثافة الأولية لحلقة SCF من خلال الكثافة الذرية التي تعرف داخله ويقوم بتهيئة الحساب لحلقة تكون منسقة ذاتيا ل SCF ثم يبدأ الحساب مع التكرار إلى غاية الوصول لتقريب المطلوب. كما أن برامج حلقة SCF تتمثل في كل من:
- **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 الكلية الجديدة التي تستخدم في التكرار [20-21].

مراجع الفصل الثاني

- [1] N. Argaman, G. Makov, Density functional theory: An introduction, American journal of physics 68 (2000) 69-79.
- [2] F Giustino, Materials Modelling using Density functional theory, Oxford, (2013).
- [3] M. Born, J.R. Oppenheimer, On the Quantum Theory of molecules Ann. Phys 84 (1927) 458.
- [4] A. Meziani, Etude des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques des composés fluoro-pérovskites CsCdF₃ et KZnF₃, thèse doctorat, université Badji mikhtar de annaba (2012).
- [5] D.R. Hartree, The wave mechanics of an atom, Proc. Combridge Philos. Soc 24 (1928) 89-110.
- [6] V. Fock, Z. Phys 61 (1930) 126-147.
- [7] C. Fiolhais, F. Nogueira, M. Marques, Aprimer in density functional theory (2003).
- [8] P. Hohenberg, W. Kohn, Inhomogeneous electron gas, Physical Review 136 (1964) 864.
- [9] W. Kohn, L. Sham, Self consistent equations including exchange and correlation effects, Physical Review 140 (1965) 1133.
- [10] W. Matthew, C. Foulkes, Tight-binding models and density-functional theory, Physical Review 39 (1988).
- [11] V. Sahni, K.P. Bohnen, M.K. Harbola, Analysis of the local-density approximation of density functional theory, Physical Review 37 (1987).
- [12] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized gradient approximation made simple, Physical Review Letters 77 (1996) 3865-3868.
- [13] S. Benyettou, Calcul de premier principe de quelques propriétés physiques de quelques alliages semi-conducteurs, thèse de doctorat, Université mohamed khider de Biskra (2016).
- [14] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction (2013) ISBN 90-807215-1-7.
- [15] J.F. Binder, Electronic and structural properties of the Ge/GeO₂ interface through hybrid functionals, Thèse N° 5363 (2012).
- [16] J.C. Slater, Wave functions in a periodic potential, Physical Review 51 (1937) 846-851.
- [17] K. Schwarz, DFT calculations of solids with LAPW and Wien2k, Journal of solid state chemistry 176 (2003) 319-328.
- [18] K. Jorissen, Ab initio berekening van relativistische elektronenergieverliespectra the ab initio calculation of relativistic electron energy loss spectra, thesis doctoral University Antwerpen (2007).
- [19] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Trickey, Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems, Comput. Phys. Commun. 59 (1990) 399-415.
- [20] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2k, An augmented plane wave and local orbital program for calculating crystal properties, Techn University at Wien, Austria (2001).
- [21] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, F. Tran, L. D.Marks, WIEN2k, An augmented plane wave and local orbital program for calculating crystal properties, Techn University at Wien, Austria, revised edition WIEN2k 19 (2019).

الفصل الثالث: النتائج والمناقشات

1.3 مقدمة

في هذا الفصل نتناول الجانب الحسابي من بحثنا حيث قمنا بحساب خواص تخزين الهيدروجين للهيدريدات المرجعية LiH و NaH وللهيدريدات المضاعفة Li_7XH_8 و Na_7XH_8 هذه الهيدريدات هي هيدريدات مضاعفة للهيدريدات المرجعية وفق المحور z ومطعمة بواسطة الذرات X: C، Si و Ge. تم إختيار هذه الذرات بسبب تأثيرها التساهمي القوي مقارنة مع الرابطة الأيونية بين Li-H و Na-H. خواص تخزين الهيدروجين تتمثل في حساب الخواص البنيوية والإلكترونية، كذلك حساب الكسر الكتلي للهيدروجين وعكوسيته في الهيدريدات المضاعفة ومقارنتها مع الهيدريدات المرجعية LiH و NaH. باستخدام برنامج WIEN2k الذي يعتمد على النظرية التابعية للكثافة DFT وطريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا للكمون الكامل FP-LAPW وتقريب التدرج المعمم GGA.

يعتمد هذا الفصل على تحليل ومقارنة النتائج بين جميع الهيدريدات المدروسة والتي هي كل من الهيدريد الليثيوم المرجعي LiH والهيدريدات المضاعفة له Li_7CH_8 ، Li_7SiH_8 و Li_7GeH_8 وكذلك الهيدريد الصوديوم المرجعي NaH والهيدريدات المضاعفة له Na_7CH_8 ، Na_7SiH_8 و Na_7GeH_8 وذلك وفق الأجزاء الآتية:

- ✓ الدراسة البنيوية: قمنا بحساب الخواص البنيوية في حالة الاستقرار (عند الصفر كلفن) والمتمثلة في ثوابت الخلية، الطاقة الكلية، معامل الانضغاط والانضغاطية.
- ✓ دراسة الكسر الكتلي، طاقة التشكل ودرجة حرارة التفكك.
- ✓ الدراسة الإلكترونية: تتمثل هذه الدراسة في دراسة عصابات الطاقة، كثافة الحالات الكلية وكثافة الحالات الجزئية، الكثافة الإلكترونية السطحية. هذه الخواص يتم حسابها في حالة الاستقرار.

قبل البدء في عمليات حسابية طويلة ومكلفة من الضروري تحسين دقة حسابات أنظمة الاستعدادات الأولية. بشكل عام هناك نوعان من التعديلات الفعالة:

- حجم الأساس (عدد الموجات المستوية $R_{MTmin} * K_{max}$). تم اختيار $R_{MTmin} * K_{max} = 7$.
 - نوعية أخذ العينات من منطقة بريليون والممثلة بعدد النقاط k حيث تم اختيار $K=1000$.
- تمثل كل من:

- ✓ R_{MTmin} : أصغر نصف قطر ذري للخلية المدروسة
- ✓ K_{max} : أعظم قيمة لشعاع الموجة في أساس الأمواج المستوية الموافقة لأقل قيمة للطاقة.

2.3 الدراسة البنيوية لـ $MH;M_7XH_8$ ($M=Li,Na$; $X= C, Si, Ge$)

تعد دراسة الخصائص البنيوية خطوة أولية وأساسية قبل الوصول إلى دراسة الخصائص الفيزيائية الأخرى (الخصائص الإلكترونية، الخصائص المغناطيسية، الخصائص المرنة، الخصائص الديناميكا الحرارية... الخ)، حيث تقدم لنا خصائص البنية (الخلية) في حالة الاتزان (الاستقرار). هذه الخصائص تتمثل في ثوابت الشبكة، الطاقة الكلية ومعامل الانضغاط، الانضغاطية. يتم تحديد هذه الخصائص من خلال ضغط وتمديد الخلايا المدروسة قصد مسح حالة الاتزان. في الأخير نتحصل على مجموعة حجوم والطاقات الكلية المرافقة لها، نقوم برسم منحنيات التغير في الطاقة الكلية بدلالة الحجم وذلك بواسطة إسقاط هذه المنحنيات على معادلة مرنقا Murnaghan [1]، تعطى معادلة مرنقا بالشكل الآتي:

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

حيث:

$$V = V_0 \left(1 + \frac{B'p}{B} \right)^{-1/B'} \quad (2.3)$$

يتم تحديد معامل الانضغاط :

$$B = V \frac{\partial^2 E}{\partial V^2} \quad (3.3)$$

تمثل كل من:

E_0 : الطاقة الكلية عند التوازن.

V_0 : الحجم للخلية الأساسية عند التوازن.

B : معامل الانضغاط عند التوازن.

B' : الانضغاطية عند التوازن.

1.2.3 الدراسة البنيوية لـ LiH و Li₇XH₈ (X= C, Si , Ge)

1.1.2.3 مدخلات ملف البنية

تم إدخال مدخلات ملف البنية للهيدريد الليثيوم المرجعي LiH في الجدول 1.III والهيدريدات المضاعفة Li₇CH₈، Li₇SiH₈ و Li₇GeH₈ في الجدول 2.III. هذه المدخلات تتمثل في:

✓ تسمية المركب: (Li₇XH₈ و LiH)

✓ الزمرة الفضائية: رقم 225 بالنسبة لـ LiH الذي يوافق موقعين غير متماثلين لكل من Li و H أما بالنسبة لـ Li₇XH₈ الزمرة تكون أولية وهي توافق 16 موقع غير متماثل (موقع واحد مخصص لـ X ، 7 مواقع لـ Li و 8 مواقع لـ H).

✓ ثوابت الشبكة: بنية مكعبة بالنسبة لـ LiH وبنية مكعبة مضاعفة وفق المحور Z بالنسبة لـ Li₇XH₈ أي 1x1x2LiH مع تغير ذرة الليثيوم ذات الإحداثيات (0, 0, 0) بذرة X والتي هي ذرة الكربون، السيلسيوم والجرمانيوم.

✓ العناصر الذرية: تسمية الذرات، نصف القطر الذري بوحدة البور وعدد الإلكترونات.

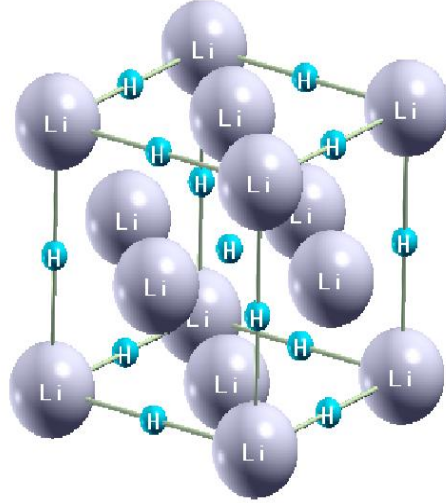
الجدول 1.3: المعطيات الضرورية لإنشاء ملف البنية لـ LiH.

العدد الذري	الإحداثيات	العنصر	ثابت الشبكة A°	المجموعة الفراغية	البنية البلورية	الصيغة الكيميائية	المركب
3	(0, 0, 0)	Li	3.99	Fm3m	بنية كلوريد الصوديوم (cfc) NaCl	LiH	هيدريد الليثيوم
1	(0.5, 0.5, 0.5)	H					

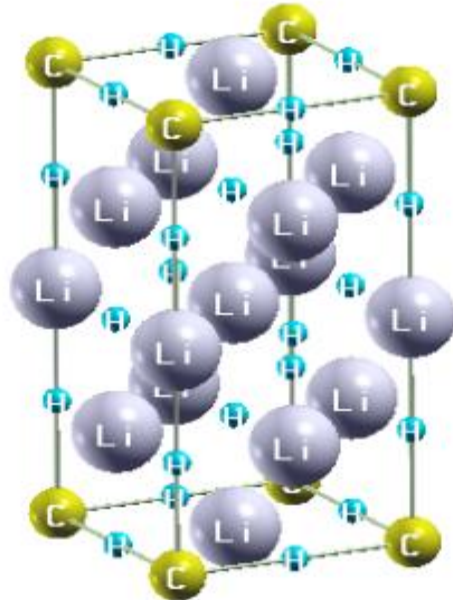
الجدول 2.3: المعطيات الضرورية لإنشاء ملف البنية لـ Li_7XH_8 .

Rmt (Bohr)	إحداثيات (X, Y, Z)	العنصر	C (Å°)	B (Å°)	A (Å°)	المركبات
1.8	(0, 0, 0)	X	7.84	3.92	3.92	Li_7CH_8
1.8	(0, 0, 0.5)	Li				
1.8	(0.5, 0.5, 0)	Li				
1.8	(0.5, 0.5, 0.5)	Li				
1.8	(0.5, 0, 0.25)	Li				
1.8	(0.5, 0, 0.75)	Li	8.2	4.1	4.1	Li_7SiH_8
1.8	(0, 0.5, 0.25)	Li				
1.8	(0, 0.5, 0.75)	Li				
1.2	(0.5, 0.5, 0.25)	H				
1.2	(0.5, 0.5, 0.75)	H				
1.2	(0, 0, 0.25)	H	8.30	4.15	4.15	Li_7GeH_8
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				

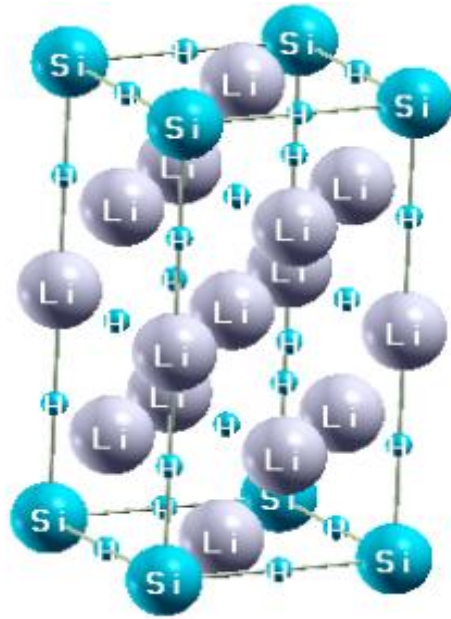
بعد إدخال معطيات ملف البنية في برنامج Wien2k وبلاستعانة ببرنامج XcreysDen يمكننا هذا من رسم البنية الثلاثية الابعاد في حالة الاتزان الممثلة في الشكل 1.3 الذي يوضح بنية الهيدريد المرجعي LiH وفي الاشكال 2.3-4.3 التي توضح بنية الهيدريدات Li_7CH_8 ، Li_7SiH_8 و Li_7GeH_8 على التوالي.



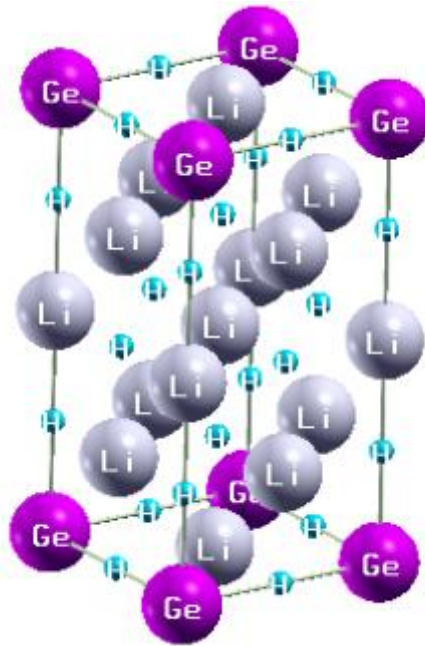
الشكل 1.3: بنية هيدريد LiH.



الشكل 2.3: بنية هيدريد Li_7CH_8 .



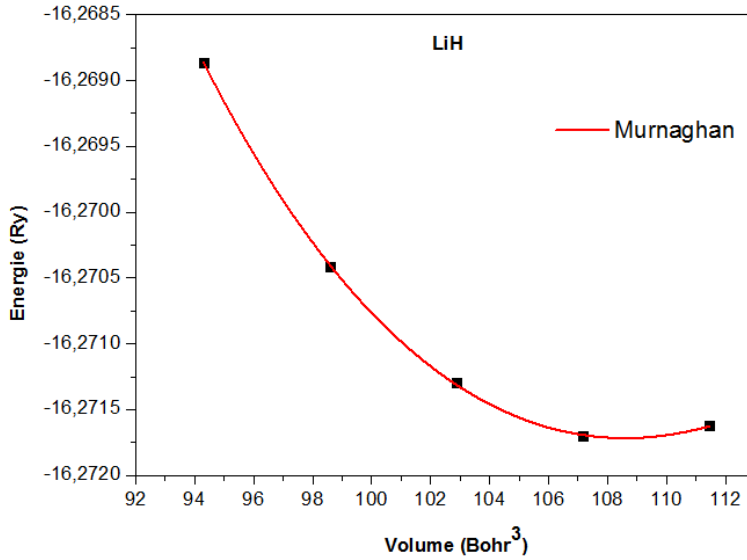
الشكل 3.3: بنية هيدريد Li_7SiH_8 .



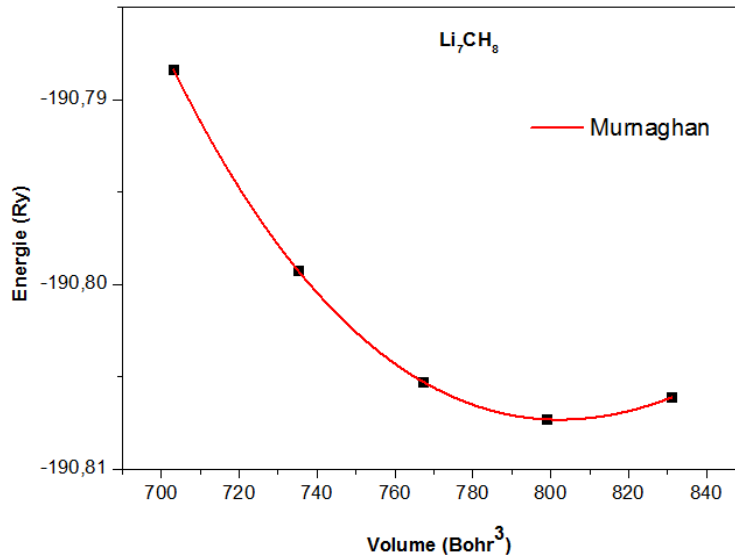
الشكل 4.3: بنية هيدريد Li_7GeH_8 .

1.1.2.3 نتائج الدراسة البنيوية

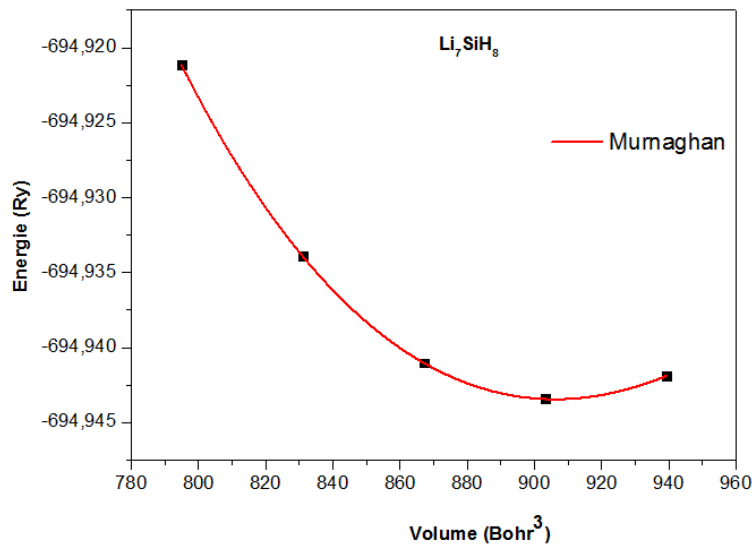
بعد مواصلة الخطوات المتبعة للحساب نحصل على منحنى الطاقة الكلية بدلالة الحجم للهيدريد المرجعي LiH والهيدريدات المضاعفة Li_7CH_8 ، Li_7SiH_8 و Li_7GeH_8 كما هو موضح في الاشكال (5.3-8.3). حيث ان الشكل 5.3: يوضح التغير في الطاقة الكلية بدلالة الحجم للهيدريد المرجعي LiH والاشكال 6.3-8.3: توضح التغير في الطاقة الكلية بدلالة الحجم للهيدريدات Li_7CH_8 ، Li_7SiH_8 و Li_7GeH_8 على التوالي.



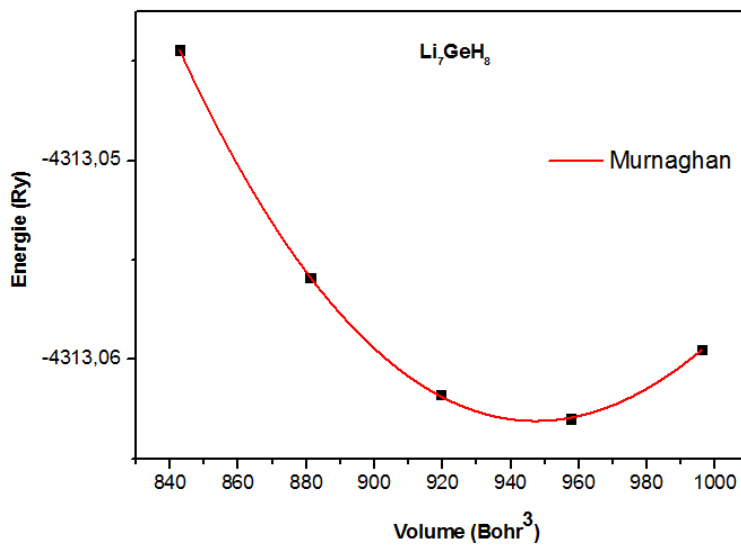
الشكل 5.3: الطاقة الكلية لهيدريد LiH بدلالة الحجم.



الشكل 6.3: الطاقة الكلية لهيدريد Li_7CH_8 بدلالة الحجم.



الشكل 7.3: الطاقة الكلية لهيدريد Li₇SiH₈ بدلالة الحجم.



الشكل 8.3: الطاقة الكلية لهيدريد Li₇GeH₈ بدلالة الحجم.

نلخص النتائج المتحصل عليها من الدراسة البنيوية عند الاستقرار في الجدول 3.3 بالنسبة للهيدريد المرجعي LiH وللهيدريدات المضاعفة Li_7CH_8 ، Li_7SiH_8 ، Li_7GeH_8 .

الجدول 3.3: نتائج الدراسة البنيوية لـ LiH و Li_7XH_8 .

B (Gba)	B'	E0 (Ry)	c (Å)	a (Å)= b (Å)	الهيدريد
36.6397	3.1072	-16.271716	4.004	4.004	LiH
			4.083	4.083	LiH [2]
			4.0695	4.0695	LiH [3]
			3.98	3.98	LiH [4]
			8.008	4.004	Li_8H_8 [5]
40.7749	2.5779	-190.8112	7.798	3.899	Li_7CH_8
39.4196	3.1747	-694.9439	8.13	4.065	Li_7SiH_8
40.6940	2.2934	-4313.064	8.258	4.129	Li_7GeH_8
			8.31	4.155	Li_7NaH_8 [5]
			8.10	4.05	Li_7TiH_8 [5]

يظهر الجدول نتائج الدراسة البنيوية للهيدريد المرجعي LiH وللهيدريدات المضاعفة Li_7SiH_8 ، Li_7CH_8 و Li_7GeH_8 ومن خلاله نلاحظ:

- ✓ ثابت الشبكة للهيدريد المرجعي LiH قريب من النتائج التجريبية والنظرية [2-4].
- ✓ ثوابت الشبكة للهيدريدات Li_7CH_8 ، Li_7SiH_8 و Li_7GeH_8 قريبة من النتائج النظرية [5].
- ✓ يمتلك هيدريد Li_7CH_8 أقل ثابت شبكة مقارنة بالهيدريد المرجعي LiH والهيدريدات المضاعفة Li_7SiH_8 و Li_7GeH_8 .
- ✓ يمتلك هيدريد Li_7GeH_8 أكبر ثابت شبكة مقارنة بالهيدريد المرجعي LiH والهيدريدات المضاعفة Li_7SiH_8 و Li_7CH_8 .
- ✓ ثوابت الشبكة في الهيدريدات Li_7SiH_8 و Li_7GeH_8 أكبر من ثابت الشبكة للهيدريد المرجعي LiH.
- ✓ من الخواص الجيدة لتخزين الهيدروجين أن يكون الهيدريد ذات حجم صغير وهذا ما يميز هيدريد Li_7CH_8 مقارنة بالهيدريدات المضاعفة Li_7SiH_8 و Li_7GeH_8 .

2.2.3 الدراسة البنيوية ل NaH و Na_7XH_8 (X= C, Si , Ge)

1.2.2.3 مدخلات ملف البنية

تم كذلك إدخال مدخلات ملف البنية الجدول 4.3 للهيدريد المرجعي NaH والجدول 5.3 للهيدريدات المضاعفة Na_7CH_8 ، Na_7SiH_8 و Na_7GeH_8 . هذه المدخلات تتمثل في كل من:

✓ تسمية المركب: (NaH و Na_7XH_8)

✓ الزمرة الفضائية: رقم 225 بالنسبة ل NaH الذي يوافق موقعين غير متماثلين لكل من Na و H أما بالنسبة ل Na_7XH_8 الزمرة تكون أولية وهي توافق 16 موقع غير متماثل (موقع واحد مخصص ل X ، 7 مواقع ل Na و 8 مواقع ل H).

✓ ثوابت الشبكة: بنية مكعبة بالنسبة ل NaH وبنية مكعبة مضاعفة وفق المحور Z بالنسبة ل Na_7XH_8 . أي $1 \times 1 \times 2 \text{NaH}$ مع تغير ذرة الصوديوم ذات الإحداثيات (0, 0, 0) بذرة X والتي هي ذرة كل من الكربون، السيليوم، الجرمانيوم.

✓ العناصر الذرية: تسمية الذرات، نصف القطر الذري بوحدة البور وعدد الإلكترونات.

الجدول 4.3: المعطيات الضرورية لإنشاء ملف البنية ل NaH.

العدد الذري	الإحداثيات	العنصر	ثابت الشبكة (Å)	المجموعة الفراغية	البنية البلورية	الصيغة الكيميائية	المركب
3	(0, 0, 0)	Na	a=4.85	225_Fm3m	بنية كلوريد	NaH	هيدريد الصوديوم
1	(0.5, 0.5, 0.5)	H			الصوديوم (cfc) NaCl		

الجدول 5.3: المعطيات الضرورية لإنشاء ملف البنية لـ Na_7XH_8 .

Rmt (Bohr)	إحداثيات (X, Y, Z)	العنصر	c (Å)	b (Å)	a (Å)	المركبات	
1.8	(0, 0, 0)	X	9.296	4.648	4.648	Na_7CH_8	Na_7XH_8
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	9.516	4.758	4.758	Na_7SiH_8	
1.8	(0, 0.5, 0.25)	Na					
1.8	(0, 0.5, 0.75)	Na					
1.2	(0.5, 0.5, 0.25)	H					
1.2	(0.5, 0.5, 0.75)	H					
1.2	(0, 0, 0.25)	H	9.576	4.788	4.788	Na_7GeH_8	
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 ادخال معطيات ملف البنية في برنامج Wien2k وبالإستعانة ببرنامج XcreysDen يمكننا هذا من رسم البنية الثلاثية الابعاد لهيدريدات الصوديوم المدروسة في حالة الاتزان. والمثلة في الشكل 9.3: الذي يوضح بنية الهيدريد المرجعي NaH والاشكال 9.3-12.3: التي توضح بنية الهيدريدات Na_7SiH_8 ، Na_7CH_8 و Na_7GeH_8 على التوالي.



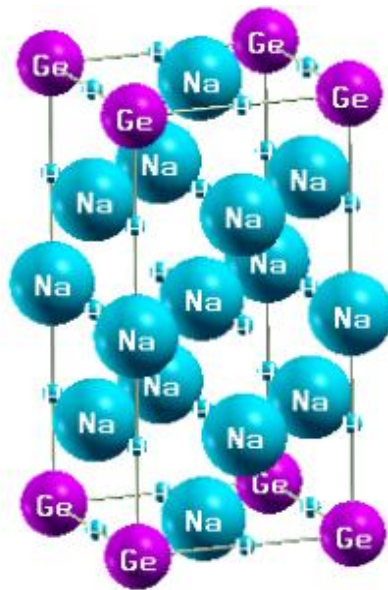
الشكل 9.3: بنية هيدريد NaH.



الشكل 10.3: بنية هيدريد Na_7CH_8 .



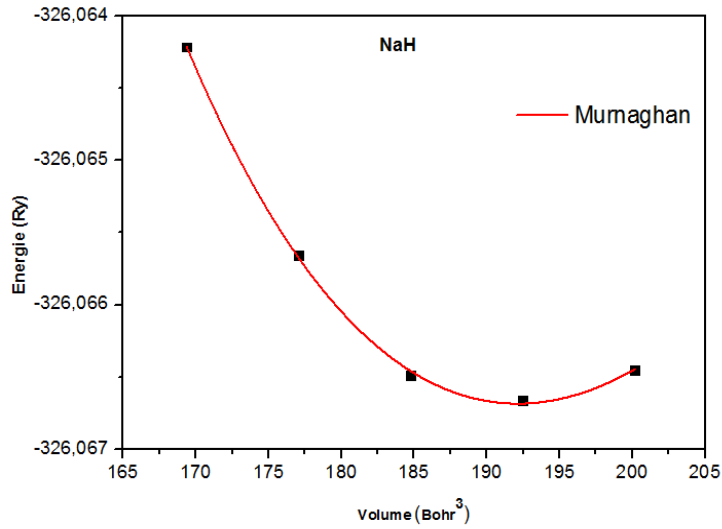
الشكل 11.3: بنية هيدريد Na_7SiH_8 .



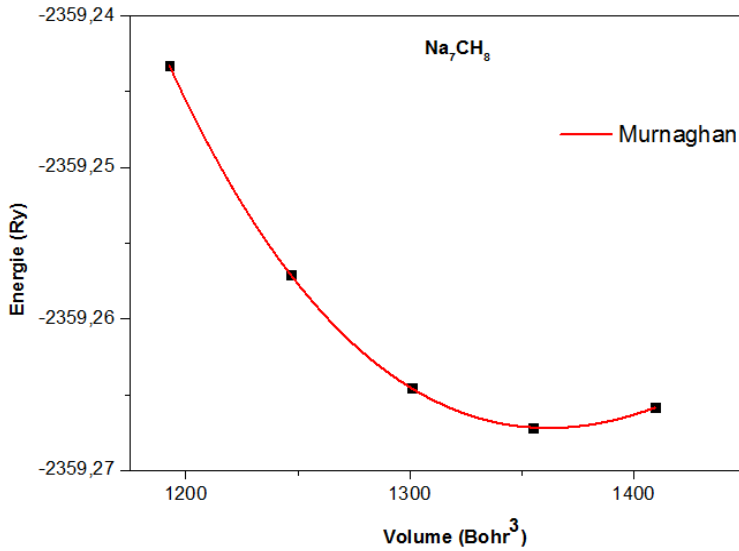
الشكل 12.3: بنية هيدريد Na_7GeH_8 .

1.2.2.3 نتائج الدراسة البنيوية

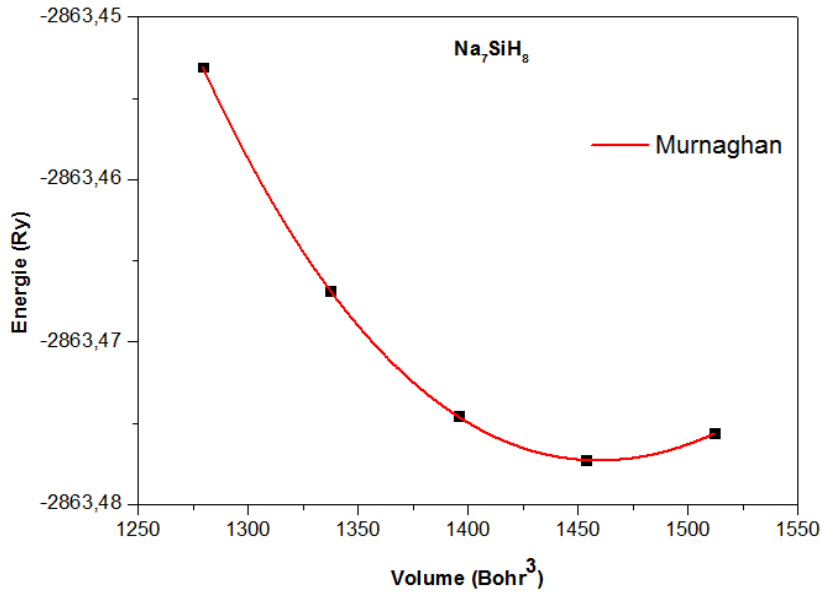
عند مواصلة الخطوات المتبعة للحساب نحصل على منحني الطاقة الكلية بدلالة الحجم لجميع الهيدريدات المدروسة كما هو موضح في الاشكال 13.3-16.3. حيث ان الشكل 13.3: يوضح التغير في الطاقة الكلية للهيدريد المرجعي NaH بدلالة الحجم والاشكال 14.3-16.3: توضح التغير في الطاقة الكلية بدلالة الحجم للهيدريدات Na_7GeH_8 و Na_7SiH_8 ، Na_7CH_8 على التوالي.



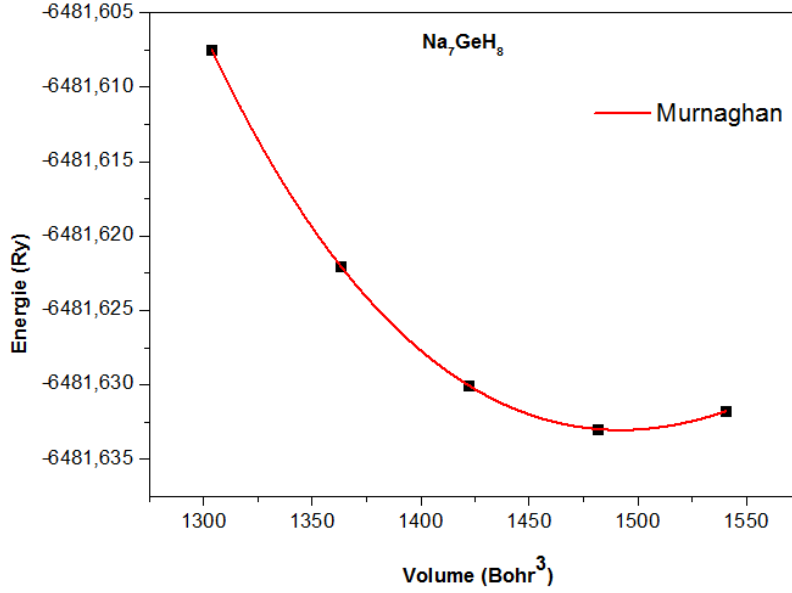
الشكل 13.3: الطاقة الكلية لهيدريد NaH بدلالة الحجم.



الشكل 14.3: الطاقة الكلية لهيدريد Na_7CH_8 بدلالة الحجم.



الشكل 15.3: الطاقة الكلية لهيدريد Na₇SiH₈ بدلالة الحجم.



الشكل 16.3: الطاقة الكلية لهيدريد Na₇GeH₈ بدلالة الحجم.

نلخص النتائج المتحصل عليها من الدراسة البنيوية في حالة الاستقرار الجدول 6.3 للهيدريد المرجعي NaH وللهدريدات المضاعفة Na_7CH_8 ، Na_7SiH_8 و Na_7GeH_8 نلخص النتائج المتحصل عليها في حالة الاستقرار في الجدول 6.3.

الجدول 6.3: نتائج الدراسة البنيوية ل NaH و Na_7XH_8 .

B (Gba)	B'	E0 (Ry)	c (Å)	a (Å)= b(Å)	الهيدريد
22.1768	3.5975	-326.06668	4.84	4.84	NaH
/	/	/	4.8347	4.8347	NaH [6]
/	/	/	4.833	4.833	NaH [7]
/	/	/	4.775	4.775	NaH [8]
25.6067	4.0106	-2359.2673	9.31	4.655	Na_7CH_8
26.7339	3.0741	-2863.4766	9.528	4.764	Na_7SiH_8
24.7167	4.3613	-6481.6333	9.598	4.799	Na_7GeH_8

يظهر الجدول نتائج الدراسة البنيوية للهيدريد المرجعي NaH وللهدريدات المضاعفة Na_7CH_8 ، Na_7SiH_8 و Na_7GeH_8 ومن خلاله نلاحظ:

- ✓ ثابت الشبكة للهيدريد المرجعي NaH قريب من النتائج النظرية [6-8].
- ✓ ثوابت الشبكة للهيدريدات المضاعفة Na_7CH_8 ، Na_7SiH_8 و Na_7GeH_8 أقل من ثابت الشبكة للهيدريد المرجعي NaH.
- ✓ يملك هيدريد Na_7CH_8 أقل ثابت شبكة مقارنة بالهيدريد المرجعي NaH والهيدريدات المضاعفة Na_7SiH_8 و Na_7GeH_8 .
- ✓ يمتلك هيدريد Na_7GeH_8 أكبر ثابت شبكة مقارنة بالهدريدات المضاعفة Na_7CH_8 و Na_7SiH_8 .
- ✓ من الخواص الجيدة لتخزين الهيدروجين أن يكون الهيدريد ذات حجم صغير وهذا ما يميز هيدريد الهيدريدات Na_7CH_8 ، Na_7SiH_8 مقارنة بالهيدريد Na_7GeH_8 .

3.3 الكسر الكتلي الهيدروجيني لـ M_7XH_8 (M=Li,Na; X= C, Si , Ge)

يحسب الكسر الكتلي الهيدروجيني (Gravimétrie) من أجل معرفة نسبة الهيدروجين المخزنة في الهيدريدات. هذه الهيدريدات هي كل من الهيدريدات المرجعية LiH و NaH والتي تمت صياغتها بشكل عام بـ MH حيث MH (M=Li,Na) والهيدريدات المضاعفة وفق المحور Z للهيدريدات المرجعية والتي تمت صياغتها بـ M_7XH_8 (M=Li,Na; X= C, Si , Ge) حيث M_7XH_8 .
تم حساب الكسر الكتلي الهيدروجيني بالعلاقات الآتية:

✓ بالنسبة لـ MH:

$$\text{Gravimétrie(MH)\%} = \frac{M'(H)}{M'(H)+M'(M)} \times 100 \quad (11.3)$$

✓ بالنسبة لـ M_7XH_8 :

$$\text{Gravimétrie}(M_7XH_8)\% = \frac{8M'(H)}{8M'(H)+7M'(M)+M'(X)} \times 100 \quad (12.3)$$

حيث M' : الكتلة المولية للعناصر وهي موضحة في الجدول 7.3.

الجدول 7.3: الكتلة المولية للعناصر.

الكتلة المولية	العنصر
1.008	H
6.94	Li
22.99	Na
12.01	C
28.09	Si
72.63	Ge

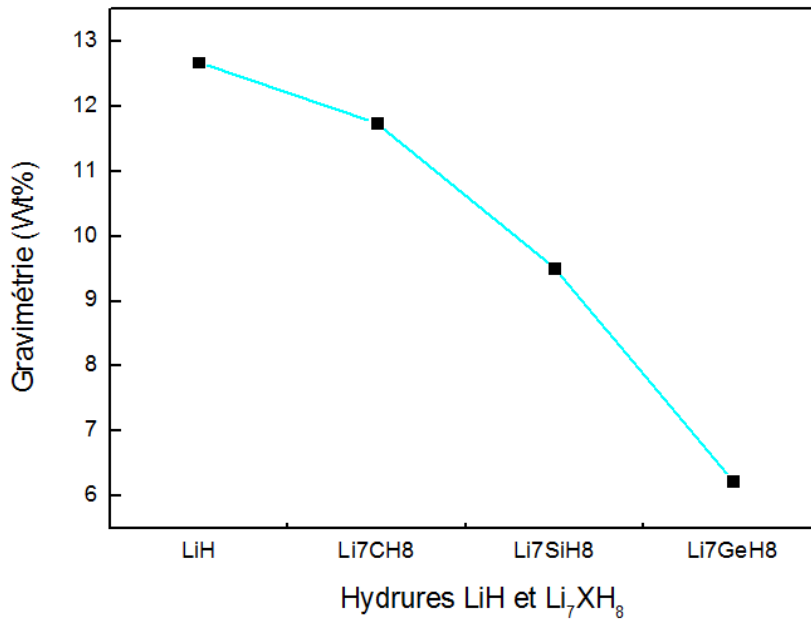
1.3.3 الكسر الكتلي الهيدروجيني لـ LiH و Li_7XH_8 (X= C, Si, Ge)

قمنا بحساب الكسر الكتلي الهيدروجيني للهيدريد المرجعي LiH والهيدريدات Li_7CH_8 ، Li_7SiH_8 و Li_7GeH_8 حسب العلاقات السابقة وتم الحصول على النتائج الموضحة في الجدول 8.3.

الجدول 8.3: الكسر الكتلي الهيدروجيني لـ LiH و Li_7XH_8 .

الكسر الكتلي الهيدروجيني (wt. %)	الهيدريد
12.679	LiH
11.74	Li_7CH_8
9.51	Li_7SiH_8
6.236	Li_7GeH_8

لتوضيح نتائج حساب الكسر الكتلي الهيدروجيني قمنا برسم الشكل 17.3 الذي يمثل تأثير الهيدريد المرجعي LiH والهيدريدات Li_7CH_8 ، Li_7SiH_8 و Li_7GeH_8 بدلالة الكسر الكتلي الهيدروجيني.



الشكل 17.3: الكسر الكتلي الهيدروجيني لـ LiH و Li_7XH_8 .

النتائج المتحصل عليها في حساب الكسر الكتلي الهيدروجيني للهيدريد المرجعي LiH وللهيدريدات Li_7CH_8 ، Li_7SiH_8 و Li_7GeH_8 اعطت ما يلي:

- ✓ نسبة الكسر الكتلي لهيدريدات الليثيوم المدروسة تعتبر جيدة في أنظمة تخزين الهيدروجين.
- ✓ الكسر الكتلي للهيدروجين يتناقص تدريجيا من الهيدريد Li_7CH_8 إلى الهيدريد Li_7GeH_8 .
- ✓ أكبر نسبة لتخزين الهيدروجين في الاستبدالات الثلاثة وجدت في هيدريد Li_7CH_8 وتقدر بـ 11.74%.
- ✓ يمتلك الهيدريد Li_7CH_8 أكبر نسبة تخزين للهيدروجين عند مقارنته بهيدريدات المعادن الانتقالية والتي هي كل من Li_7NaH_8 ، Li_7KH_8 و Li_7RbH_8 وتقدر بـ 10.12%، 8.42% و 5.67% على التوالي [5].
- ✓ يمتلك الهيدريد Li_7CH_8 أكبر نسبة تخزين للهيدروجين عند مقارنته بهيدريدات المعادن القلوية والتي هي كل من Li_7TiH_8 ، Li_7VH_8 و Li_7CrH_8 وتقدر بـ 7.71%، 7.49% و 7.42% على التوالي [5].
- ✓ الهيدريدات Li_7CH_8 و Li_7SiH_8 لديها كسر كتلي أكبر من تلك الموجودة في هيدريد المغنيزيوم MgH_2 والذي يعتبر من بين المواد الرائدة في تطبيقات تخزين الهيدروجين في المواد الصلبة [9].

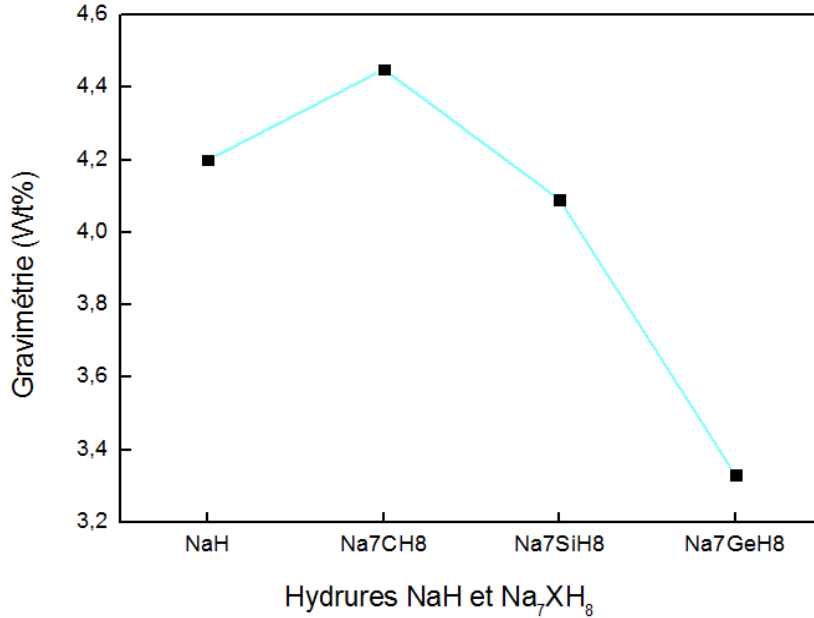
2.3.2 الكسر الكتلي الهيدروجيني ل NaH و Na_7XH_8 (X= C, Si, Ge)

قمنا كذلك بحساب الكسر الكتلي للهيدريد المرجعي NaH والهيدريدات Na_7CH_8 ، Na_7SiH_8 و Na_7GeH_8 حسب العلاقات السابقة والنتائج موضحة في الجدول 9.2.

الجدول 9.2: الكسر الكتلي الهيدروجيني ل NaH و Na_7XH_8 .

الكسر الكتلي للهيدروجين (wt. %)	الهيدريد
4.20	NaH
4.45	Na_7CH_8
4.09	Na_7SiH_8
3.33	Na_7GeH_8

لتوضيح نتائج حساب الكسر الكتلي الهيدروجيني قمنا برسم الشكل 18.2 الذي يمثل تأثير الهيدريد المرجعي NaH والهيدريدات Na_7CH_8 ، Na_7SiH_8 و Na_7GeH_8 بدلالة الكسر الكتلي الهيدروجيني.



الشكل 18.2: الكسر الكتلي الهيدروجيني ل NaH و Na_7XH_8 .

النتائج المتحصل عليها في حساب الكسر الكتلي الهيدروجيني للهيدريد المرجعي NaH و الهيدريدات المضاعفة Na_7CH_8 ، Na_7SiH_8 و Na_7GeH_8 اعطت ما يلي:

- ✓ نسبة الكسر الكتلي لهيدريدات الصوديوم المدروسة تعتبر كذلك مقبولة في أنظمة تخزين الهيدروجين.
- ✓ نسبة تخزين الهيدروجين في جميع هيدريدات الصوديوم المدروسة متقاربة.
- ✓ الكسر الكتلي للهيدروجين يتناقص تدريجياً من الهيدريد Na_7CH_8 إلى الهيدريد Na_7GeH_8 .
- ✓ أكبر نسبة لتخزين الهيدروجين في جميع هيدريدات الصوديوم المدروسة وجدت في هيدريد Na_7CH_8 حيث تقدر بـ 4.45% وهي نسبة قريبة للهيدريد المرجعي NaH والهيدريدات المضاعفة Na_7SiH_8 و Na_7GeH_8 .
- ✓ أقل نسبة لتخزين الهيدروجين في جميع هيدريدات الصوديوم المدروسة وجدت في هيدريد Na_7GeH_8 حيث تقدر بـ 3.33% وهي نسبة قريبة للهيدريد المرجعي NaH والهيدريدات المضاعفة Na_7CH_8 و Na_7SiH_8 .

4.3 طاقة التشكل للهيدريدات (M_7XH_8 ($M=Li,Na$; $X= C, Si , Ge$))

طاقة التشكل (L' énergie de formation) أو انتالبية التشكل (L' enthalpie de formation) هي كمية ديناميكية حرارية مهمة جدا تستخدم لتصنيف وتحديد مواد تخزين الهيدروجين. يتم خلالها تقييم استقرار النظام وذلك بمقارنة طاقات التشكل حيث يعتبر النظام الذي يحتوي على طاقة التشكل أقل هو النظام الأكثر استقراراً، وكذلك من خلالها نستطيع حساب درجة حرارة التفكك لنظام معين. لحساب طاقة التشكل نتبع ثلاث خطوات رئيسية.

✓ أولاً: قمنا بحساب قيم الطاقات الكلية للعناصر الممثلة في الجدول 10.3. هذه الحسابات تمت من خلال باستخدام برنامج Wien2k وذلك بإستخدام ثوابت الشبكة من المرجع [10]:

الجدول 10.3: الطاقة الكلية للعناصر.

العنصر	الطاقة الكلية E_{tot} (Ry)
Li	-15.0442
Na	-324.8697
C	-152.4014
Si	-1160.1417
Ge	-8396.3615
H [11-16]	-2.32

✓ ثانياً: لحساب طاقة تشكل الهيدريدات بالنسبة لـ 1mol من جزيئات الهيدروجين H_2 نستخدم المعادلة الكيميائية (4.3) للهيدريدات المرجعية (MH ($M=Li,Na$)) والمعادلة الكيميائية (5.3) للهيدريدات المضاعفة (M_7XH_8 ($M=Li,Na$; $X= C, Si , Ge$)):



✓ **ثالثا:** انطلاقا من التفاعلات الكيميائية السابقة نحسب طاقة التشكل للهيدريدات المرجعية MH ($M=Li,Na$) وكذلك للهيدريدات المضاعفة M_7XH_8 ($M=Li,Na; X= C, Si , Ge$) التي هي الفرق بين الطاقة الكلية للمتفاعلات والطاقة الكلية للنواتج:

- طاقة التشكل للهيدريدات المرجعية MH ($M=Li,N$) تحسب وفق المعادلة التالية:

$$E_f(MH) = 2E_{tot}(MH) - 2E_{tot}(M) - E_{tot}(H_2) \quad (6.3)$$

- طاقة التشكل للهيدريدات M_7XH_8 ($M=Li,Na; X= C, Si , Ge$) تحسب وفق المعادلة التالية:

$$E_f(M_7XH_8) = \frac{1}{4}E_{tot}(M_7XH_8) - \frac{7}{4}E_{tot}(M) - \frac{1}{4}E_{tot}(x) - E_{tot}(H_2) \quad (7.3)$$

$$E_f(M_7XH_8) = \frac{1}{4}E_{tot}(M_7XH_8) - \frac{7}{4}E_{tot}(M) - \frac{1}{4}E_{tot}(x) + 2.32 \quad (8.3)$$

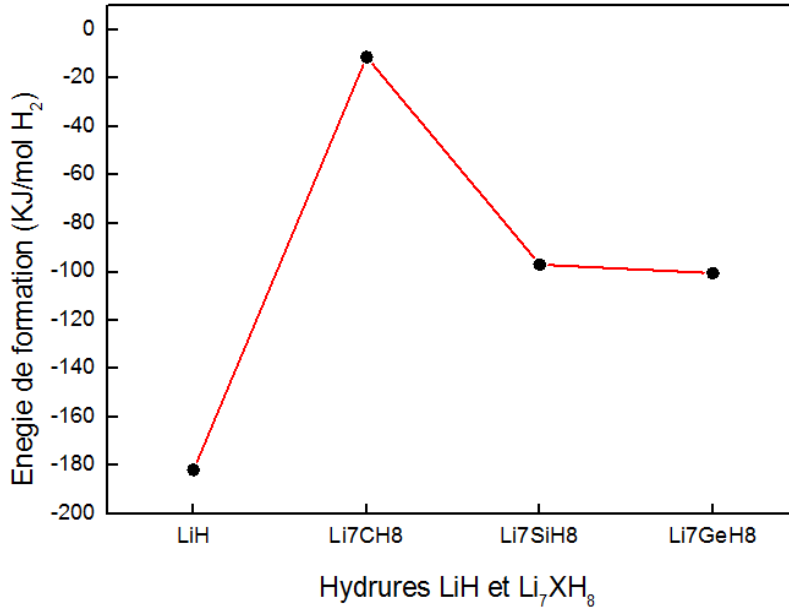
1.4.3 طاقة التشكل ل LiH و Li_7XH_8 ($X= C, Si, Ge$)

تم حساب طاقة التشكل للهيدريد المرجعي LiH والهيدريدات Li_7CH_8 ، Li_7SiH_8 و Li_7GeH_8 بالعلاقات السابقة ومنه نسجل طاقات التشكل المحسوبة لجميع الهيدريدات المدروسة في الجدول 11.3.

الجدول 11.3: طاقة التشكل ل LiH و Li_7XH_8 .

طاقة التشكل (kJ/mol H_2)	الهيدريد
-181.78	LiH
-12.13	Li_7CH_8
-97.16	Li_7SiH_8
-100.49	Li_7GeH_8

ولتوضيح نتائج حساب طاقة التشكل قمنا برسم الشكل 19.3 الذي يمثل تأثير الهيدريد المرجعي LiH والهيدريدات Li_7CH_8 ، Li_7SiH_8 و Li_7GeH_8 بدلالة طاقة التشكل:



الشكل 19.3: طاقة التشكل ل LiH و Li_7XH_8 .

نستنتج من النتائج المتحصل عليها في حساب طاقة التشكل للهيدريد المرجعي LiH والهيدريدات المضاعفة للهيدريد المرجعي Li_7CH_8 ، Li_7SiH_8 و Li_7GeH_8 أن:

- ✓ تخزين وطرح الهيدروجين بصعوبة يوافق الهيدريد المرجعي LiH وهو الهيدريد الأكثر استقرار حيث يخزين وي طرح الهيدروجين بصعوبة لأنه يمتلك أقل طاقة تشكل مقارنة بالهيدريدات المضاعفة Li_7CH_8 ، Li_7SiH_8 و Li_7GeH_8 .
- ✓ بالنسبة للهيدريدات المضاعفة فهيدريد Li_7GeH_8 هو الهيدريد الأكثر استقرار حيث يخزين وي طرح الهيدروجين بصعوبة لأنه يمتلك أقل طاقة تشكل مقارنة بالهيدريدات Li_7SiH_8 و Li_7CH_8 .
- ✓ استقرار الهيدروجين ينخفض من هيدريد Li_7GeH_8 إلى هيدريد Li_7CH_8 .
- ✓ الهيدريدات المضاعفة المدروسة (Li_7XH_8 (X: C, Si, Ge) لديها أكبر عكوسية للهيدروجين مقارنة بـ Li_7YH_8 (Y= Na K Ti) [5].

- ✓ ميلان كل من C، Si و Ge لتشكيل روابط تساهمية مع Li و H يؤدي إلى أن يكون الهيدروجين أقل ارتباطاً بـ Li.
- ✓ طاقة التشكل المحسوبة لـ Li_7CH_8 والتي تساوي 12.13 kJ/mol H_2 قريبة من نطاق طاقة التشكل المثالية H_2 (-20 إلى -40) kJ/mol المستخدمة في تطبيقات خلايا الوقود [17-20].
- ✓ يمتلك الهيدريد Li_7CH_8 أكثر عكسية للهيدروجين مقارنة بالهيدريد المرجعي LiH والهيدريدات المضاعفة Li_7SiH_8 و Li_7GeH_8 .
- ✓ الهيدريد Li_7CH_8 هو الاحسن للتخزين الهيدروجين من الهيدريد المرجعي LiH والهيدريدات Li_7SiH_8 و Li_7GeH_8 .
- ✓ تم الحصول على هيدريد أقل استقراراً وهو هيدريد Li_7CH_8 الذي يسمح بدخول وخروج الهيدروجين بسهولة مقارنة بالهيدريد المرجعي LiH والهيدريدات Li_7SiH_8 و Li_7GeH_8 .

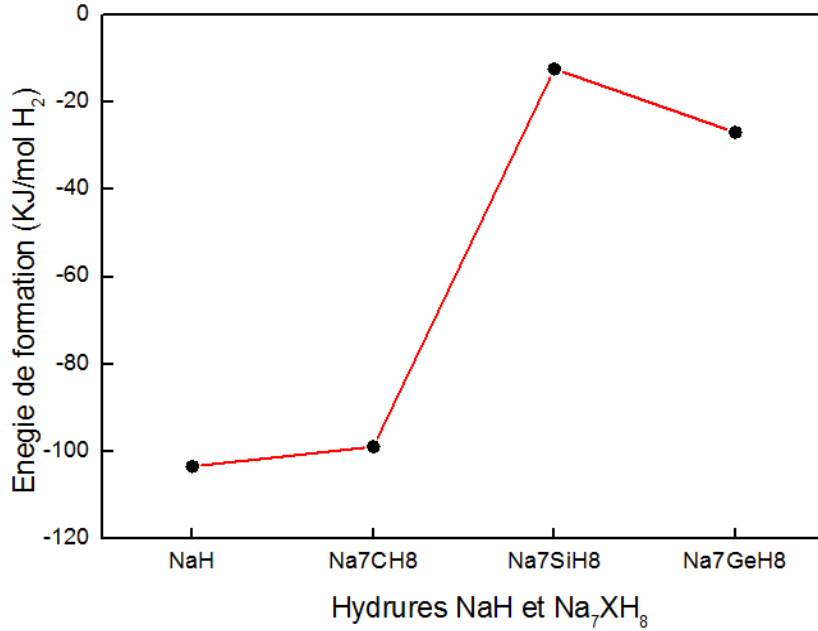
2.4.3 طاقة التشكل لـ NaH و Na_7XH_8 (X= C, Si, Ge)

تم كذلك حساب طاقات التشكل للهيدريد المرجعي NaH وللهدريدات المضاعفة التي هي كل من Na_7CH_8 ، Na_7SiH_8 و Na_7GeH_8 ومنه نسجل طاقات التشكل في الجدول 12.3.

الجدول 12.3: طاقة التشكل لـ NaH و Na_7XH_8 .

الهيدريد	طاقة التشكل (kJ/mol H_2)
NaH	-103.45
Na_7CH_8	-98.94
Na_7SiH_8	-12.36
Na_7GeH_8	-26.90

لتوضيح نتائج حساب طاقة التشكل قمنا برسم الشكل 20.3 الذي يمثل تأثير الهيدريد المرجعي NaH والهيدريدات المضاعفة Na_7CH_8 ، Na_7SiH_8 و Na_7GeH_8 بدلالة طاقة التشكل:



الشكل 20.3: طاقة التشكل لـ NaH و Na_7XH_8 .

من خلال حساب طاقة التشكل للهيدريد المرجعي NaH والهيدريدات المضاعفة Na_7SiH_8 ، Na_7CH_8 و Na_7GeH_8 :

✓ الهيدريد المرجعي NaH له أقل طاقة تشكل مقارنة بالهيدريدات المضاعفة Na_7SiH_8 ، Na_7CH_8 و Na_7GeH_8 والتي تقدر بـ $-103.45 \text{ kJ/mol H}_2$ ، وبهذا يعتبر الهيدريد المرجعي NaH الأكثر استقراراً حيث يخزن ويطرح الهيدروجين بصعوبة.

✓ ميلان كل من C، Si و Ge لتشكيل روابط تساهمية مع Na و H يؤدي إلى أن يكون الهيدروجين أقل ارتباطاً بـ Na.

✓ طاقة التشكل بالنسبة لهيدريد Na_7SiH_8 له طاقة تشكل جيدة في أنظمة تخزين الهيدروجين والتي تقدر بـ $-12.36 \text{ kJ/mol H}_2$ وتعتبر قريبة من نطاق طاقة التشكل المثالية المستخدم في تطبيقات خلايا الوقود.

✓ طاقة التشكل بالنسبة لهيدريد Na_7GeH_8 له طاقة تشكل ممتازة في أنظمة تخزين الهيدروجين وتقدر بـ $-26.90 \text{ kJ/mol H}_2$ وهي داخل نطاق طاقة التشكل المثالية (-20 إلى -40) المستخدم في تطبيقات خلايا الوقود [17-20].

5.3 درجة حرارة التفكك للهيدريدات (M_7XH_8 ($M=Li,Na$; $X= C, Si , Ge$))

إن معرفة درجة حرارة التفكك في مجال تخزين الهيدروجين يلعب دورا رئيسيا في اختيار نظام ما. خلالها نتمكن من وصف الخصائص الديناميكية الحرارية للهيدريدات بواسطة طاقة جيبس القياسية:

$$\Delta G = \Delta E_F - T\Delta S \quad (9.3)$$

حيث تمثل كل من:

- ΔG : الطاقة الحرة (طاقة جيبس القياسية).
- ΔE_F : طاقة التشكل.
- ΔS : الانتروبي.

لحساب درجة حرارة التفكك يجب معرفة مايلي:

- أثناء التفاعل تكون انتروبي المواد الصلبة ΔS منخفضة جدا مقارنة بذلك مع الغاز مما يسمح لنا بالقول أن تباين الانتروبي أثناء التفاعل يرجع بشكل أساسي إلى تطور غاز الهيدروجين.
- بالنسبة لمعظم تفاعلات نزع الهيدروجين تقدر قيمة ΔS في النطاق ب: $95 < \Delta S < 140$.
- بالإضافة إلى ذلك في ظل الظروف القياسية للضغط ودرجة الحرارة لهيدريدات المعدنية بسيطة الانتروبي تقدر تقريبا ب $\Delta S = \Delta S(H_2) = 130.7 \text{ J/mol K}$.
- تصبح طاقة جيبس القياسية ΔG تساوي الصفر.

يتم حساب درجة حرارة التفكك (درجة حرارة نزع الهيدروجين) بعد حساب طاقة التشكل والتي تعطي بالعلاقة التالية [21-23]:

$$T_d (K) = \frac{\Delta E_F}{\Delta S} \quad (10.3)$$

$$T_d (K) = \frac{\Delta E_F}{130.7} \quad (11.3)$$

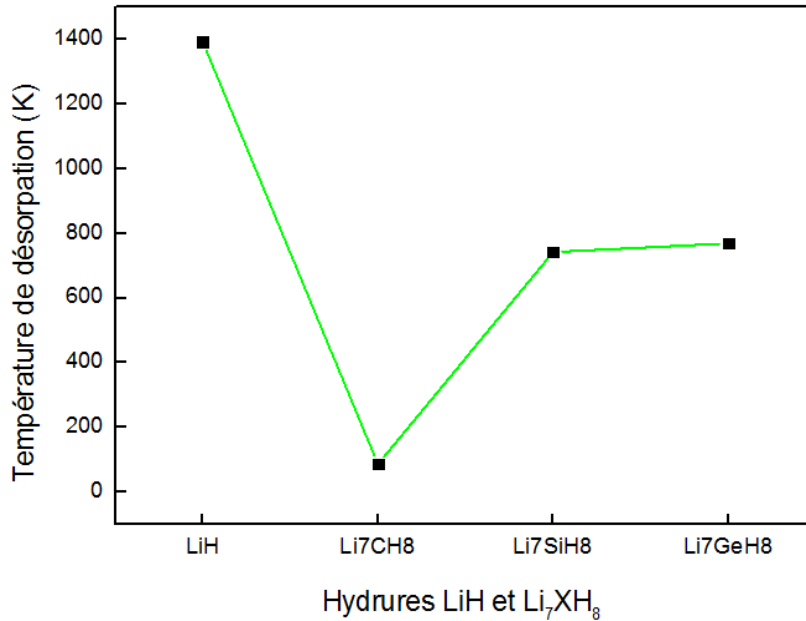
1.5.3 درجة التفكك ل LiH و Li_7XH_8 ($\text{X} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$)

تم حساب درجة حرارة التفكك للهيدريد المرجعي LiH والهيدريدات Li_7CH_8 ، Li_7SiH_8 و Li_7GeH_8 ، النتائج موضحة في الجدول 13.3.

الجدول 13.3: درجة حرارة التفكك ل LiH و Li_7XH_8 .

درجة حرارة التفكك K	الهيدريد
1390.81	LiH
92.80	Li_7CH_8
743.38	Li_7SiH_8
768.85	Li_7GeH_8

لتوضيح نتائج حساب درجة حرارة التفكك قمنا برسم الشكل 21.3 الذي يمثل تأثير الهيدريد المرجعي LiH والهيدريدات المضاعفة Li_7CH_8 ، Li_7SiH_8 و Li_7GeH_8 بدلالة درجة حرارة التفكك:



الشكل 21.3: درجة حرارة التفكك ل LiH و Li_7XH_8 .

من خلال حساب درجة حرارة التفكك لهيدريدات الليثيوم المدروسة والتي هي كل من الهيدريد المرجعي LiH والهيدريدات المضاعفة Li_7CH_8 ، Li_7SiH_8 و Li_7GeH_8 نلاحظ ان:

- ✓ هيدريد الليثيوم يخزن الهيدروجين عند درجة حرارة التفكك تقدر بـ 1390.81k وهي درجة جد مرتفعة.
- ✓ درجة حرارة التفكك الهيدروجين تتزايد من هيدريد Li_7CH_8 إلى هيدريد Li_7GeH_8 .
- ✓ هيدريد Li_7CH_8 لديه أقل درجة حرارة تفكك مقارنة بالهيدريد المرجعي LiH والهيدريدات المضاعفة Li_7SiH_8 و Li_7GeH_8 . وتقدر بـ 92.80 K، وهي قيمة أقل بكثير من نطاق درجة حرارة التفكك (289–393)K الخاصة بخلايا الوقود التي تحتوي على إلكتروليت مصنوع من غشاء بوليمار [24].
- ✓ درجات حرارة التفكك الهيدريدات Li_7XH_8 (X= C, Si , Ge) أصغر من الهيدريدات Li_7YH_8 (Y= Na K Ti). لذلك يكون الهيدروجين أكثر عكوسية في الهيدريدات المدروسة Li_7XH_8 مقارنة بـ Li_7YH_8 (Y= Na, K, Ti).

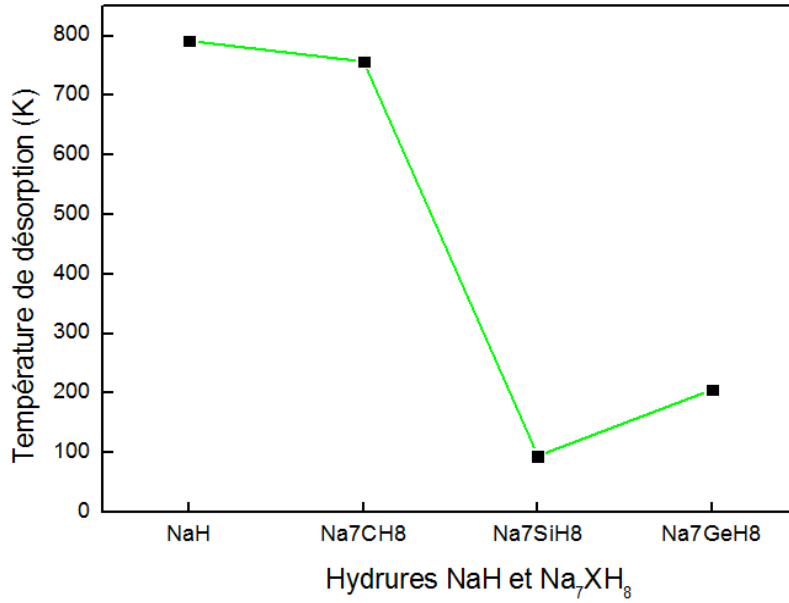
2.5.3 درجة التفكك لـ NaH و Na_7XH_8 (X= C, Si , Ge)

تم حساب درجة حرارة تفكك الهيدريد المرجعي NaH والهيدريدات المضاعفة Na_7SiH_8 ، Na_7CH_8 و Na_7GeH_8 ، النتائج موضحة في الجدول 14.3.

الجدول 14.3: درجة حرارة التفكك لـ NaH و Na_7XH_8 .

الهيدريد	درجة حرارة الامتصاص (k)
NaH	791.50
Na_7CH_8	757
Na_7SiH_8	94.56
Na_7GeH_8	205.81

لتوضيح نتائج حساب درجة حرارة التفكك قمنا برسم الشكل 22.3 الذي يمثل تأثير الهيدريد المرجعي NaH والهيدريدات المضاعفة Na_7CH_8 ، Na_7SiH_8 و Na_7GeH_8 بدلالة درجة حرارة التفكك:



الشكل 22.3: درجة حرارة التفكك لـ NaH و Na₇XH₈.

من خلال حساب درجة حرارة التفكك لهيدريدات الليثيوم المدروسة والتي هي كل من الهيدريد المرجعي NaH والهيدريدات المضاعفة Na₇CH₈، Na₇SiH₈ و Na₇GeH₈ نلاحظ ان:

✓ هيدريد الصوديوم NaH يخزن الهيدروجين عند درجة حرارة التفكك تقدر بـ 791.50k وهي درجة مرتفعة.

✓ يمتلك هيدريد Na₇CH₈ أكبر درجة حرارة التفكك الهيدروجين مقارنة بالهيدريدات المضاعفة Na₇SiH₈ و Na₇GeH₈.

✓ هيدريد Na₇SiH₈ لديه أقل درجة حرارة تفكك مقارنة بالهيدريد المرجعي NaH والهيدريدات المضاعفة Na₇CH₈ و Na₇GeH₈. والتي تقدر بـ 94.56 K أقل بكثير من نطاق درجة حرارة التفكك (289-393)K الخاصة بخلايا الوقود التي تحتوي على إلكتروليت مصنوع من غشاء بوليمار [24].

✓ هيدريد Na₇GeH₈ لديه درجة حرارة تفكك تقدر بـ 205.81 K وهي قريبة من نطاق (289-393)K الخاصة بخلايا الوقود.

6.3 الدراسة الإلكترونية لهيدريد M_7XH_8 ($M=Li, Na$; $X= C, Si, Ge$)

يعد كل من مستوى فرمي، عصابة الطاقة وكثافة الحالات، الكثافة الإلكترونية من أهم خصائص البنية الإلكترونية. تؤثر الخصائص الإلكترونية للمادة مثال عصابة الطاقة (هيكل النطاق الخاص بها) وتوزيع الإلكترونات داخل هذه النطاقات بشكل كبير على تطبيقاتها [25].

1.6.3 مستوى فرمي

يحتل مستوى فرمي أهمية كبيرة في مجال تصنيف المواد [26]. يعرف مستوى فرمي أنه يمثل أعلى مستوى طاقي يمكن أن يشغله الإلكترون عند درجة الحرارة صفر كلفن. حيث تكون الإلكترونات في حالة الاستقرار (لا تملك أي طاقة حرارية)، فالإلكترونات لا تكتسب أي طاقة حركية لتساعد على الانتقال من مستويات الطاقة الأدنى (عصابة التكافؤ) إلى مستويات الطاقة الأعلى (عصابة النقل) بحيث لا تتجاوز مستوى فرمي الذي يكون له قيمة طاقة ثابتة لا تتغير مع درجة الحرارة.

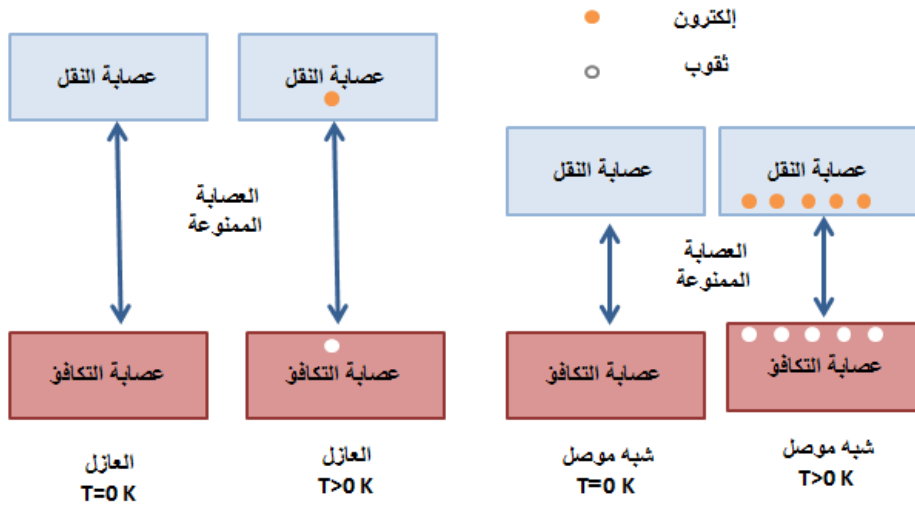
تصنف المواد إلى ثلاثة مجموعات مجموعة الموصلات، مجموعة أشباه أو أنصاف الموصلات ومجموعة العوازل:

- الموصلات: يتوسط مستوى فرمي عصابة النقل فتكون نصف مملوءة ولا يوجد لديها عصابة طاقة ممنوعة، أي عصابة التكافؤ وعصابة التوصيل يكونان متداخلتان. عند ارتفاع درجة الحرارة لا تتحرك طاقة فرمي من مكانها لأنها مستوى طاقي مميز للمادة. أما الإلكترونات التي تكتسب طاقة تتعدى هذا المجال هي إلكترونات مثارة وهي حرة ويمكنها الحركة والتوصيل [27].

- أشباه الموصلات: يقع مستوى فرمي في منتصف العصابة المانعة الواقعة بين عصابة التكافؤ وعصابة التوصيل. لا توجد إلكترونات في عصابة التوصيل عند الصفر المطلق، لكن عند ارتفاع درجة الحرارة تصعد بعض الإلكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة التوصيل مخلفة فجوات ويزداد عدد الإلكترونات الصاعدة بارتفاع درجة الحرارة [27].

- العوازل تتميز بعصابة مانعة كبيرة بالإضافة إلى عصابة التوصيل وعصابة التكافؤ، حيث عصابة التوصيل لا تحتوي على إلكترونات حرة عند الصفر المطلق [27].

تم توضيح بنية عصابة الطاقة للعازل وشبه موصل في الشكل 23.3.



الشكل 23.3: بنية عصابة الطاقة لعازل وشبه موصل [28].

بما أن لمستوى فرمي أهمية كبيرة تم أخذ قيمة مستوى طاقة فرمي بالنسبة للهيدريدات. حيث يمتلك كل هيدريد قيمة لمستوى طاقة فرمي وهذا ما يوضحه الجدول 15.3:

الجدول 15.3: قيمة مستوى طاقة فرمي بالنسبة للهيدريدات.

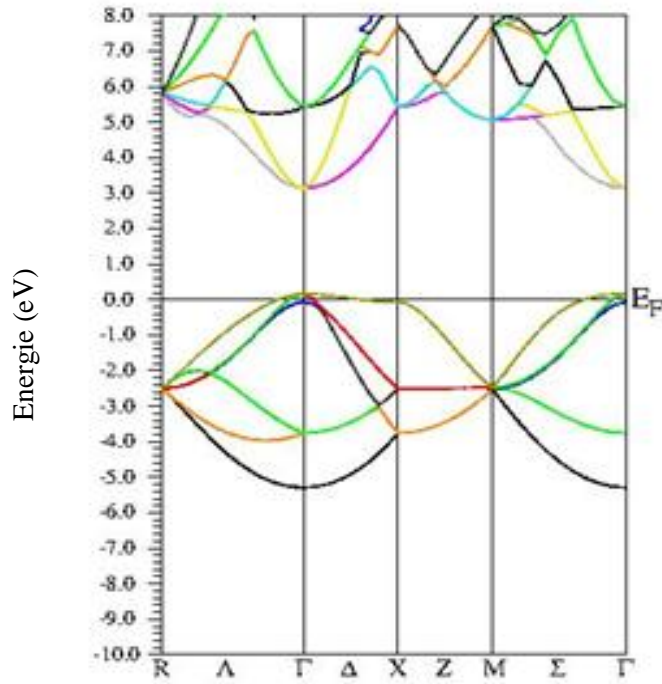
الهيدريدات	مستوى طاقة فرمي Ry
LiH	-0.01742
Li ₇ CH ₈	0.17729
Li ₇ SiH ₈	0.25934
Li ₇ GeH ₈	0.25286
NaH	-0.05943
Na ₇ CH ₈	0.09337
Na ₇ SiH ₈	0.19637
Na ₇ GeH ₈	0.19791

2.6.3 عصابة الطاقة

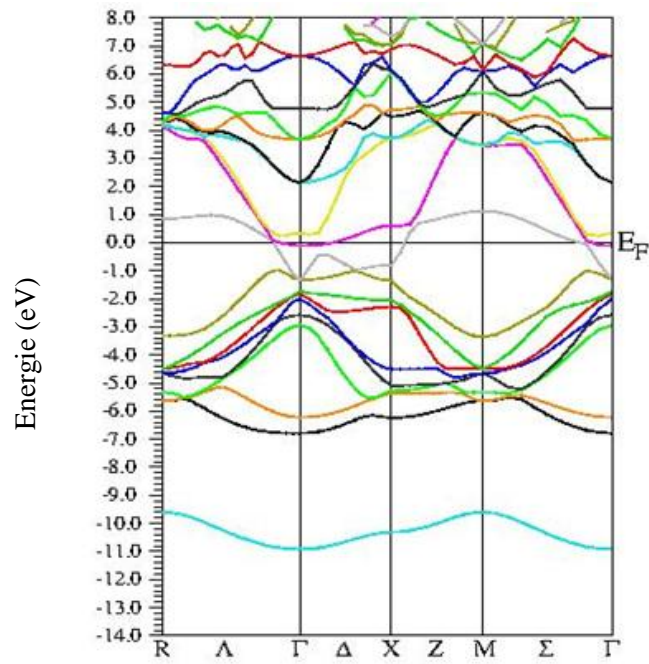
عصابات الطاقة structure de bandes هي عبارة عن مستويات الطاقة التي يمكن أن يشغلها الإلكترون مرسومة بدلالة شعاع الموجة في الفضاء العكسي.

1.2.6.3 عصابة الطاقة ل LiH و Li₇XH₈ (X= C, Si , Ge)

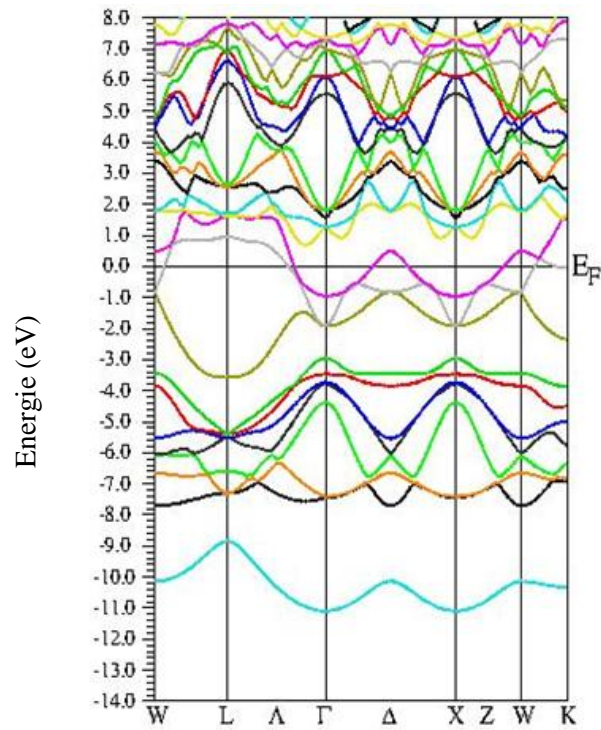
توضح الاشكال 24.3-27.3 عصابات الطاقة للهيدريد المرجعي LiH والهيدريدات المضاعفة Li₇CH₈, Li₇SiH₈ و Li₇GeH₈:



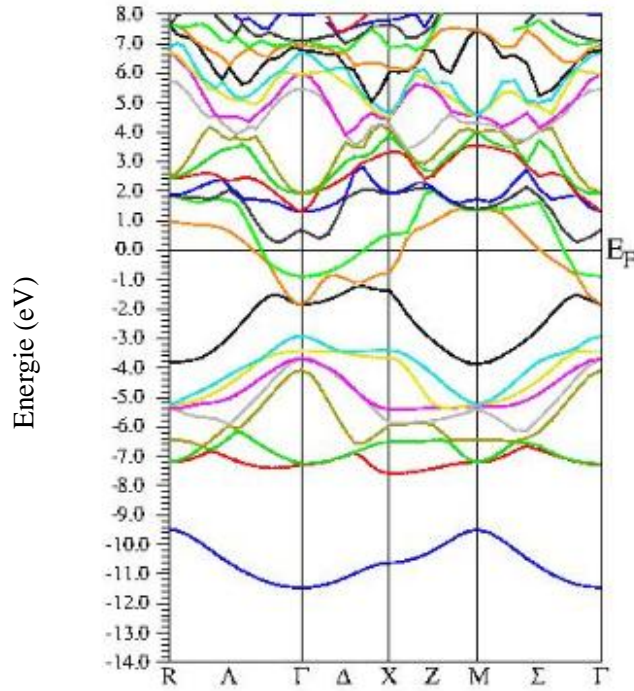
الشكل 24.3: بنية عصابة الطاقة لهيدريد LiH.



الشكل 25.3: بنية عصابة الطاقة لهيدريد Li_7CH_8 .



الشكل 26.3: بنية عصابة الطاقة لهيدريد Li_7SiH_8 .



الشكل 27.3: بنية عصابة الطاقة لهيدريد Li₇GeH₈.

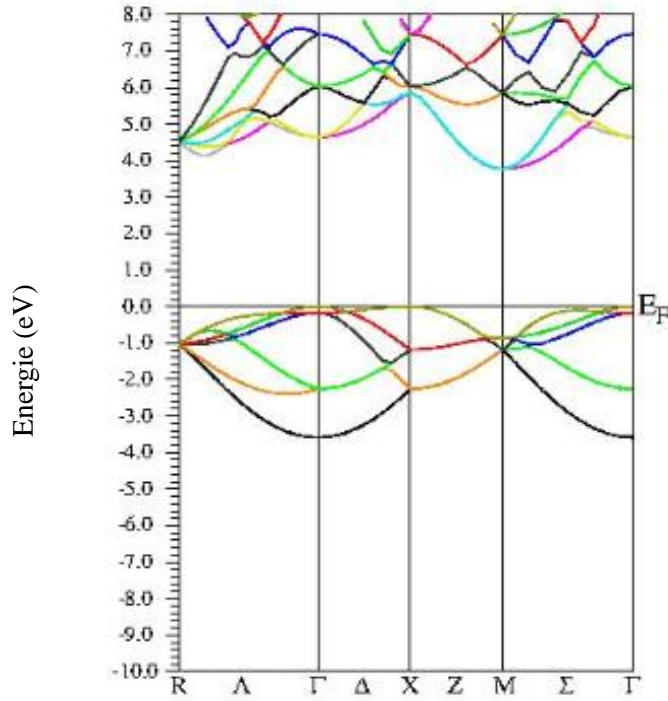
من خلال الرسم البياني لعصابات الطاقة الذي توضحه الاشكال 24.3-27.3 لعصابات الطاقة للهيدريد المرجعي LiH والهيدريدات المضاعفة Li₇CH₈، Li₇SiH₈ و Li₇GeH₈: نلاحظ ما يلي:

❖ بالنسبة للهيدريد المرجعي LiH الممثل في الشكل 24.3: مستوي فرمي متموضع في حدود عصابة التكافؤ، التي تكون أقل قيمة لها تساوي (-5 eV) أما عصابة النقل فتكون على بعد (3 eV) وهو مقدار الطاقة للعصابة المانعة وهي قريبة من (3.2 eV) [29] وهذا يدل على أن هيدريد الليثيوم LiH له طابع عازل.

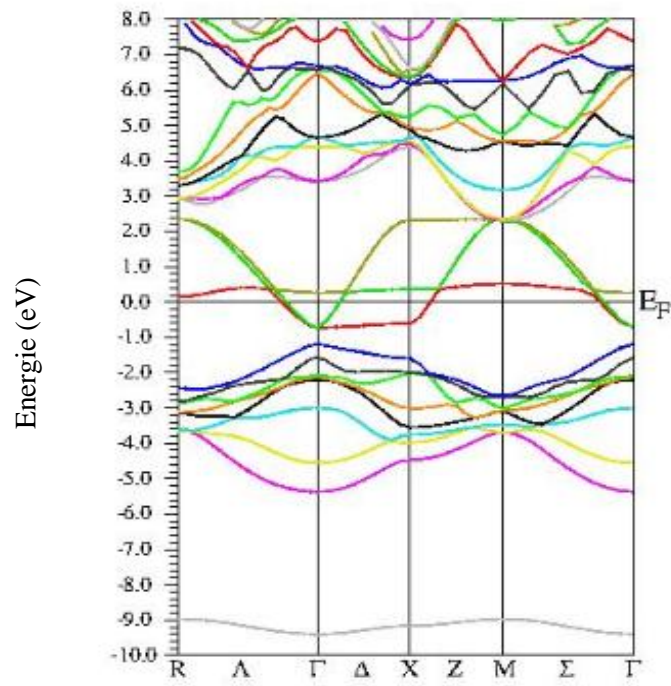
❖ بالنسبة للهيدريدات المضاعفة Li₇CH₈، Li₇SiH₈ و Li₇GeH₈ الممثلة في الاشكال 25.3 – 27.3: الهيدريدات المضاعفة الثلاث Li₇CH₈، Li₇SiH₈ و Li₇GeH₈ لها طابع موصل لأن خطوط بنية العصابات تقطع مستوى فيرمي.

2.2.6.3 عصابة الطاقة ل NaH و Na_7XH_8 (X= C, Si , Ge)

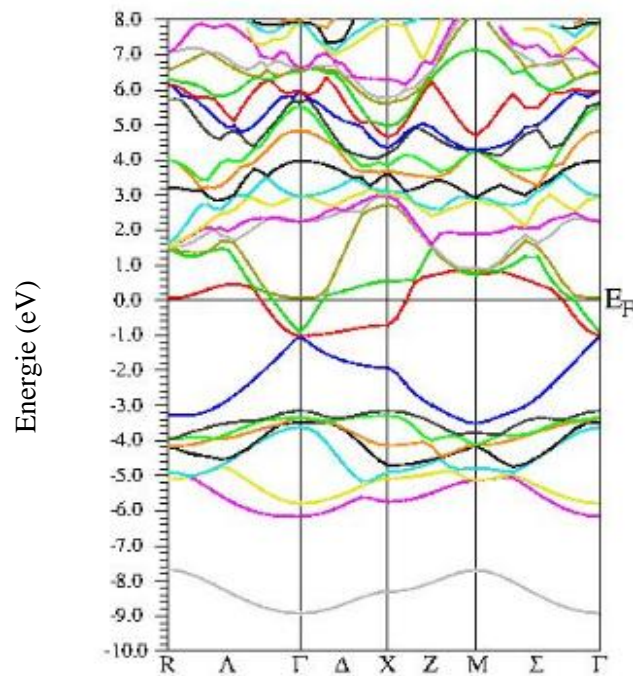
كما تم دراسة عصابة الطاقة للهيدريد المرجعي LiH والهيدريدات المضاعفة Li_7CH_8 ، Li_7SiH_8 و Li_7GeH_8 : تم أيضا دراسة عصابة الطاقة للهيدريد المرجعي NaH والهيدريدات المضاعفة Na_7CH_8 ، Na_7SiH_8 و Na_7GeH_8 حيث توضح الاشكال 28.3-31.3 عصابات الطاقة للهيدريد المرجعي NaH والهيدريدات المضاعفة Na_7CH_8 ، Na_7SiH_8 و Na_7GeH_8 :



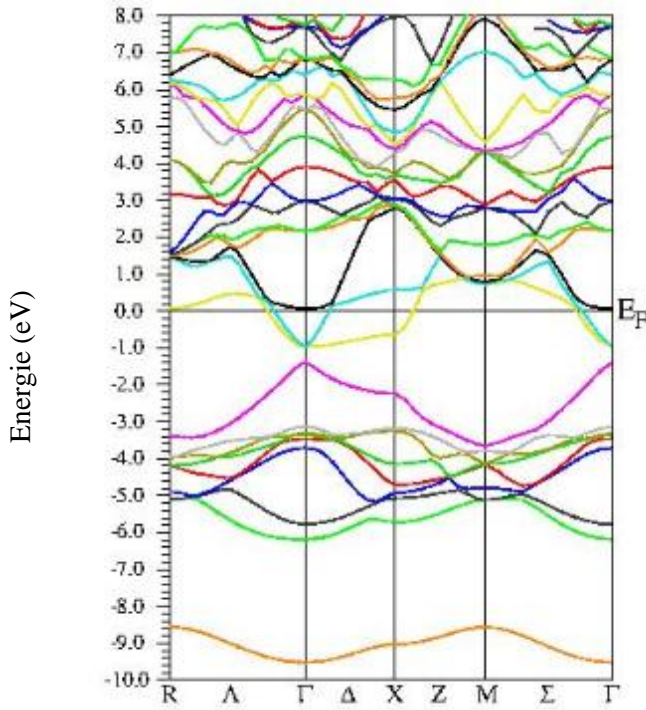
الشكل 28.3: بنية عصابة الطاقة لهيدريد NaH.



الشكل 29.3: بنية عصابة الطاقة لهيدريد Na₇CH₈.



الشكل 30.3: بنية عصابة الطاقة لهيدريد Na₇SiH₈.



الشكل 31.3: بنية عصابة الطاقة لهيدريد Na_7GeH_8 .

من خلال رسم البياني لعصابات الطاقة نلاحظ ما يلي:

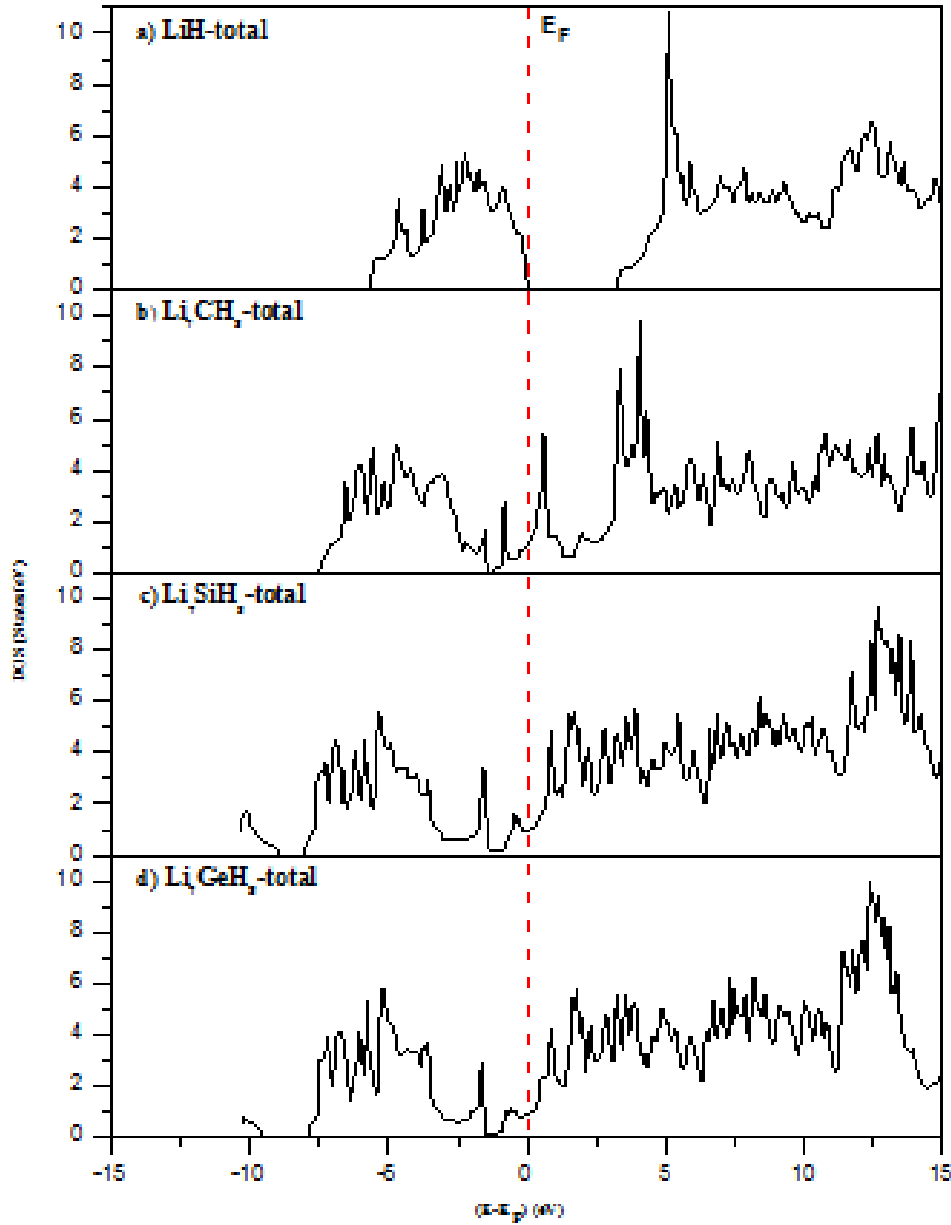
- ❖ بالنسبة للهيدريد المرجعي NaH الممثل في الشكل 28.3: مستوى فرمي متموضع في حدود عصابة التكافؤ التي تكون أقل قيمة لها تساوي (-3.6 eV). وعصابة النقل فتكون على بعد (-3.8 eV) إذن يمكننا القول أن هيدريد الصوديوم المرجعي NaH عازل.
- ❖ بالنسبة للهيدريدات المضاعفة Na_7CH_8 ، Na_7SiH_8 و Na_7GeH_8 المثلة في الأشكال 29.3-31.3: بفعل الإستبدالات المضاعفة الثلاثة Na_7CH_8 ، Na_7SiH_8 و Na_7GeH_8 فإن خطوط بنية العصابات تقطع مستوى فيرمي ومنه أصبح للهيدريدات طابع موصل.

3.6.3 كثافة الحالات الكلية

كثافة الحالات هي مقدار فيزيائي مهم من اجل فهم الحالة الإلكترونية للمادة، تسمح لنا كثافة الحالات بمعرفة طبيعة الروابط الكيميائية في المادة كما تلعب دورا مهما جدا في فهم التوزيع الإلكتروني ودراسة خصائص التوصيل للمادة.

1.3.6.3 كثافة الحالات الكلية ل LiH و Li_7XH_8 ($\text{X} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$)

كثافة الحالات الكلية لهيدريد المرجعي LiH والهيدريدات المضاعفة Li_7CH_8 ، Li_7SiH_8 و Li_7GeH_8 ممثلة في الشكل 32.3:



الشكل 32.3: الكثافة الإجمالية للحالات ل LiH و Li_7XH_8 .

النتائج المتحصل عليها من خلال الشكل 32.3 المتمثل في الكثافة الحالات الكلية للهيدريد المرجعي LiH والهيدريدات المضاعفة Li_7CH_8 ، Li_7SiH_8 و Li_7GeH_8 :

(أ) بالنسبة للهيدريد المرجعي LiH:

- ✓ مجال الطاقة $[-6,0]$ يوافق عصابة التكافؤ وتكون كثافة الحالات مملوءة عند درجة الصفر وهذا الجزء هو المسؤول على الروابط المشكلة للهيدريد.
- ✓ مجال الطاقة $[0,3]$ يمثل العصابة المانعة. هذه العصابة المانعة موجودة فوق مستوى فيرمي والمجال الطاقى لهذه العصابة المانعة المحدد بـ 3 eV يبين أن هذا الهيدريد هو هيدريد عازل.
- ✓ مجال الطاقة $[3,15]$ يوافق عصابة التوصيل وتحتوي هذه العصابة على جميع الحالات المثارة التي تكون فارغة في درجة الصفر مطلق بسبب تواجدها فوق مستوى فيرمي وهي تعبر عن الحالات التي لا تساهم في الروابط المشكلة للهيدريد وتقتصر هذه الحالات على التوصيل الكهربائي.

(ب) بالنسبة للهيدريدات المضاعفة لـ Li_7XH_8 ($\text{X} = \text{C.Si.Ge}$):

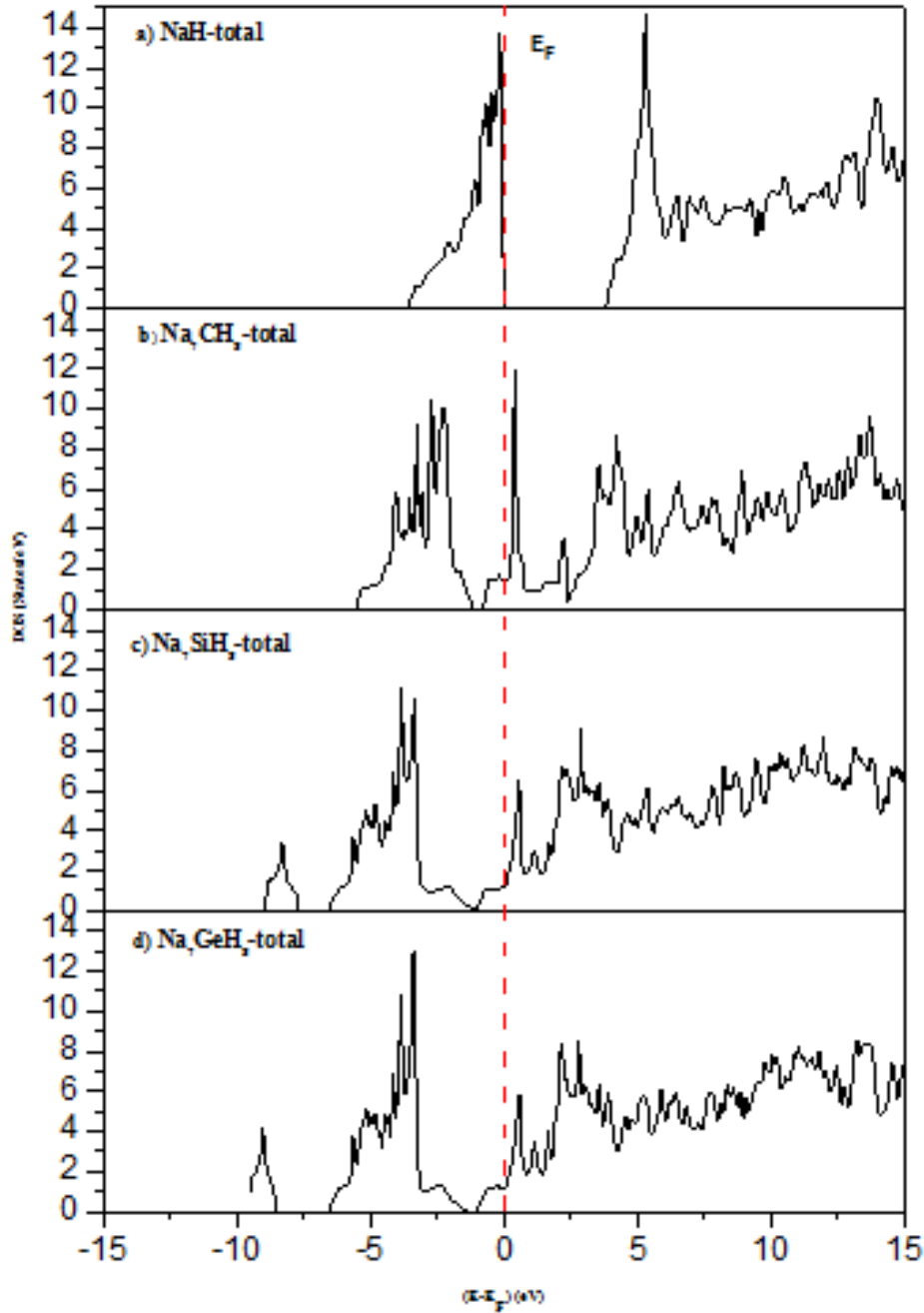
- ✓ هناك تداخل في عصابة التوصيل وعصابة التكافؤ التي تعبر على الحالات الممتلئة بالإلكترونات في درجة الصفر المطلق هذه الإلكترونات هي التي تساهم في تكوين الروابط الكيميائية.
- ✓ نلاحظ أن مستوى فيرمي موجود ضمن هذا التداخل وهذا دلالة على وجود إلكترونات حرة تشارك في التوصيل.

(ج) المقارنة بين كثافة الحالات لجميع الهيدريدات:

- الشكل 32.3 يسمح لنا بمقارنة كثافة الحالات لجميع الهيدريدات. من خلال المقارنة وجدنا النتائج التالية:
- ✓ الهيدريد LiH له طابع عازل بسبب غياب الحالات في الشريط المانع.
 - ✓ الهيدريدات المضاعفة Li_7CH_8 ، Li_7SiH_8 و Li_7GeH_8 لها طابع موصل.
 - ✓ الاستبدالات الثلاثة أدت إلى انتقال الهيدريد المرجعي LiH من طابع عازل إلى طابع موصل في الهيدريدات المضاعفة Li_7CH_8 ، Li_7SiH_8 و Li_7GeH_8 .

2.3.6.3 كثافة الحالات الكلية ل NaH و Na_7XH_8 (X= C, Si, Ge)

يمثل الشكل 33.3 كثافة الحالات الكلية للهيدريد المرجعي NaH والهيدريدات المضاعفة Na_7CH_8 ، Na_7SiH_8 و Na_7GeH_8 :



الشكل 33.3: الكثافة الإجمالية للحالات ل Na_7XH_8 و NaH.

النتائج المتحصل عليها من خلال الشكل 33.3 المتمثل في الكثافة الحالات الكلية للهيدريد المرجعي NaH والهيدريدات المضاعفة Na_7CH_8 ، Na_7SiH_8 و Na_7GeH_8 :
 أ) بالنسبة للهيدريد المرجعي NaH:

✓ مجال الطاقة $[-3.5, 0]$ يوافق عصابة التكافؤ وتكون كثافة الحالات مملوءة عند درجة الصفر، حيث هذا الجزء هو المسؤول على الروابط المشكلة للهيدريد الصوديوم.

✓ مجال الطاقة $[0, 3.5]$ تطابق منحنى الكثافة على محور الطاقة مما يدل على وجود عصابة مانعة. هذه العصابة المانعة موجودة فوق مستوى فيرمي و المجال الطاقى لهذه العصابة المانعة المحدد ب 3.5 eV يبين أن هيدريد الصوديوم له عازل.

✓ مجال الطاقة $[3.5, 15]$ يوافق عصابة التوصيل وتحتوي هذه العصابة على جميع الحالات المثارة التي تكون فارغة في درجة الصفر مطلق بسبب تواجدها فوق مستوى فيرمي وهي تعبر عن الحالات التي لا تساهم في الروابط المشكلة للهيدريد الصوديوم وتقتصر هذه الحالات على التوصيل الكهربائي.

ب) بالنسبة للهيدريدات المضاعفة Na_7CH_8 ، Na_7SiH_8 و Na_7GeH_8 :

✓ هناك تداخل في عصابة التوصيل وعصابة التكافؤ التي تعبر على الحالات الممتلئة بالإلكترونات في درجة الصفر المطلق هذه الإلكترونات هي التي تساهم في تكوين الروابط الكيميائية.
 ✓ نلاحظ أن مستوى فيرمي موجود داخل هذا التداخل و هذا دلالة على وجود إلكترونات حرة مشاركة في التوصيل.

ج) المقارنة بين كثافة الحالات للهيدريدات:

الشكل 33.3 يسمح لنا بمقارنة كثافة الحالات لجميع الهيدريدات المدروسة:

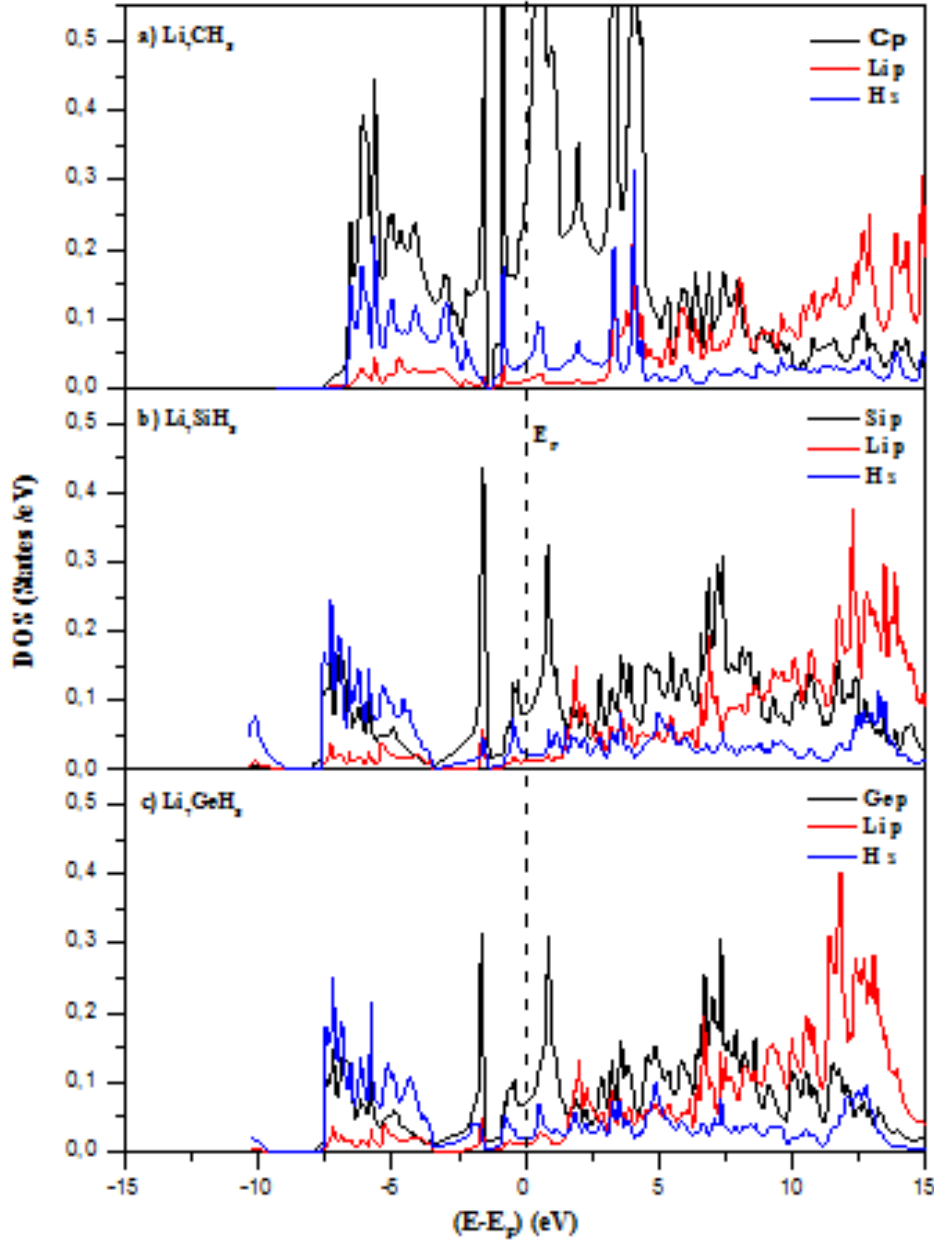
- ✓ الهيدريد المرجعي NaH له طابع عازل بسبب وجود مستوى فيرمي فوق عصابة التكافؤ.
- ✓ الهيدريدات المضاعفة Na_7CH_8 ، Na_7SiH_8 و Na_7GeH_8 لها طابع موصل.
- ✓ الإستبدالات الثلاثة أدت إلى انتقال الهيدريد NaH من طابع عازل إلى طابع موصل في الهيدريدات المضاعفة Na_7CH_8 ، Na_7SiH_8 و Na_7GeH_8 .

4.6.3 كثافة الحالات الجزئية

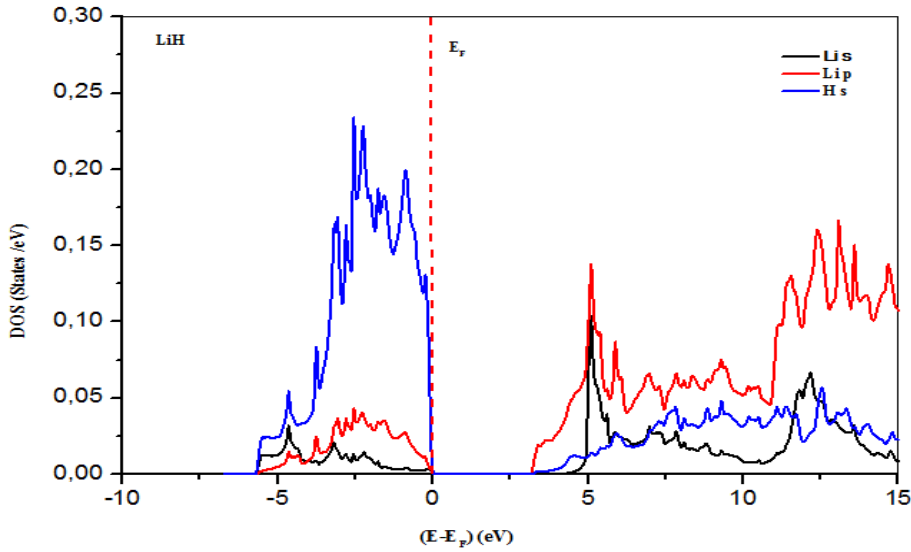
كثافة الحالات الجزئية والتي توضح تأثير الروابط (التهجين) بين مدارات الهيدروجين والمعادن، ولمعرفة تأثير المدارات على استقرار هذه الهيدريدات نهتم فقط بعصابة الطاقة التي يكون فيها تهجين قوي بين الهيدروجين والمعادن عادة ما تكون في عصابة التكافؤ.

1.4.6.3 كثافة الحالات الجزيئية ل LiH و Li_7XH_8 ($\text{X} = \text{C}, \text{Si}, \text{Ge}$)

يمثل كل من الشكل 34.3 كثافة الحالات الجزيئية للهيدريدات المضاعفة Li_7CH_8 ، Li_7SiH_8 و Li_7GeH_8 والشكل 35.3 كثافة الحالات الجزيئية للهيدريد المرجعي LiH :



الشكل 34.3: الكثافة الجزيئية للحالات ل Li_7XH_8 .



الشكل 35.3: الكثافة الجزئية للحالات لـ LiH.

النتائج المتحصل عليها من خلال الشكل 34.3 المتمثل في الكثافة الجزئية للحالات للهيدريدات

LiH المرجعي، Li₇CH₈، Li₇SiH₈ و Li₇GeH₈ والشكل 35.3 كثافة الحالات الجزئية للهيدريد المرجعي LiH :

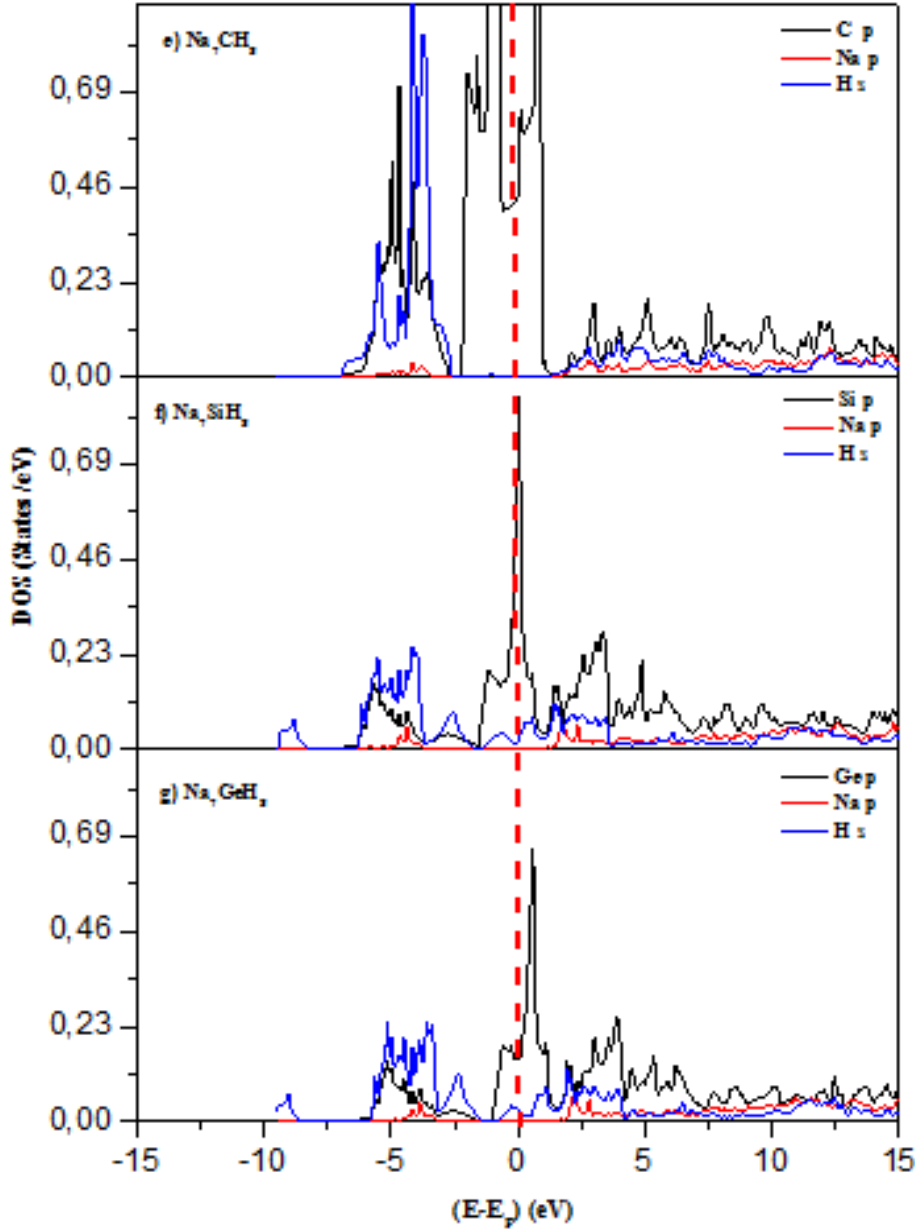
- (a) Li₇CH₈: من بين ثلاثة مدارات يكون المدار C_p هو الغالب على المدار Li_p و H_s كما يوجد هناك تهجين قوي بين المدار C_p والمدار H_s مقارنة بين المدار H_s والمدار Li_p.
- (b) Li₇SiH₈: من بين ثلاثة مدارات يكون المدار H_s هو الغالب على المدار Si_p و Li_p كما يوجد هناك تهجين قوي بين المدار H_s والمدار Si_p مقارنة بين المدار H_s والمدار Li_p.
- (c) Li₇GeH₈: من بين ثلاثة مدارات يكون المدار H_s هو الغالب على المدار Ge_p و Li_p كما يوجد هناك تهجين قوي بين المدار H_s والمدار Ge_p مقارنة بين المدار H_s والمدار Li_p.
- (d) LiH: من بين ثلاثة مدارات يكون المدار H_s هو الغالب على المدار Li_s و Li_p. يكون المدار Li_p هو الغالب على المدار Li_s كما يوجد تهجين ضعيف بين المدار H_s والمدار Li_p.

من خلال تحليل النتائج نستنتج:

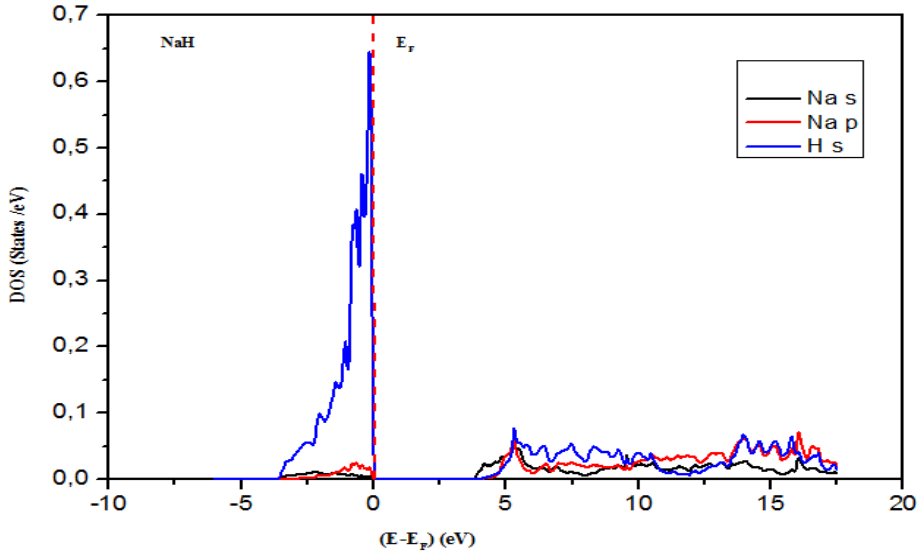
- ✓ يوجد تهجين أقوى في عصابة التكافؤ بين المدارات C_p و (Li_p و H_s) في هيدريد Li₇CH₈ مقارنة بـ Si_p و (Li_p و H_s) في هيدريد Li₇SiH₈ وفي المدارات Ge_p و (Li_p و H_s) في هيدريد Li₇GeH₈.
- ✓ تفضل ذرات كل من C، Si و Ge الترابط التساهمي مع ذرات Li و H.
- ✓ بسبب الاستبدالات الذرية لكل من C، Si و Ge ينتج انخفاضاً في الترابط الأيوني والارتباط بين Li و H مقارنة بالترابط الأيوني والارتباط بين Li و H في الهيدريد المرجعي LiH.

2.4.6.3 كثافة الحالات الجزيئية ل NaH و Na₇XH₈ (X= C, Si , Ge)

يمثل الشكل 36.3 كثافة الحالات الجزيئية للهيدريدات المضاعفة Na₇CH₈، Na₇SiH₈ و Na₇GeH₈ والشكل 37.3 كثافة الحالات الجزيئية للهيدريد المرجعي NaH :



الشكل 34.3: الكثافة الجزيئية للحالات ل Na₇XH₈.



الشكل 37.3: الكثافة الجزئية للحالات لـ NaH.

النتائج المتحصل عليها من خلال الشكل 36.3 الذي يمثل الكثافة الجزئية للحالات للهيدريدات المضاعفة

NaH، Na₇CH₈، Na₇SiH₈ و Na₇GeH₈ والشكل 37.3 كثافة الحالات الجزئية للهيدريد المرجعي NaH :

(e) Na₇CH₈: من بين ثلاثة مدارات يكون المدار C_p هو الغالب على المدار H_s و Na_p كما يوجد هناك

تهجين قوي بين المدار C_p والمدار H_s مقارنة بين المدار H_s والمدار Na_p.

(f) Na₇SiH₈: من بين ثلاثة مدارات يكون المدار H_s هو الغالب على المدار Si_p و Na_p كما يوجد هناك

تهجين قوي بين المدار H_s و المدار Si_p مقارنة بين المدار H_s والمدار Na_p.

(g) Na₇GeH₈: من بين ثلاثة مدارات يكون المدار H_s هو الغالب على المدار Ge_p و Na_p كما يوجد

هناك تهجين قوي بين المدار H_s والمدار Ge_p مقارنة بين المدار H_s والمدار Na_p.

(h) من بين ثلاثة مدارات المدار H_s هو الغالب على المدار Na_s و Na_p. يكون المدار Na_p هو الغالب

على المدار Na_s كما يوجد تهجين ضعيف جدا بين المدار H_s والمدار Na_p.

من خلال تحليل النتائج نستنتج:

✓ يوجد تهجين أقوى في عصابة التكافؤ بين المدارات C_p و (H_s و Na_p) في هيدريد Na₇CH₈ مقارنة بـ

Si_p و (H_s و Na_p) في هيدريد Na₇SiH₈ وفي المدارات Ge_p و (H_s و Na_p) في هيدريد Na₇GeH₈.

✓ تفضل ذرات كل من C، Si و Ge الترابط التساهمي مع ذرات Na و H.

✓ بسبب الاستبدالات الذرية لكل من C، Si و Ge ينتج انخفاضا في الترابط الأيوني والارتباط بين Na و H

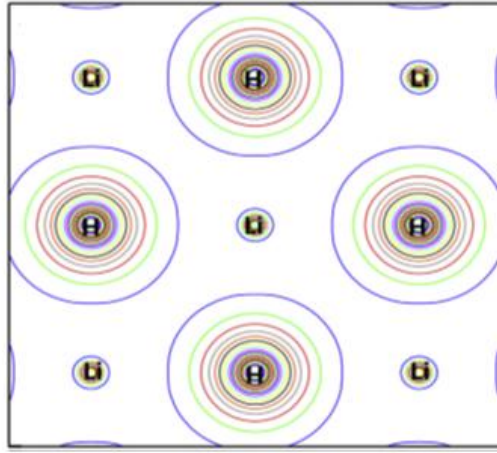
مقارنة بالترابط الأيوني والارتباط بين Na و H في الهيدريد المرجعي NaH.

5.6.3 الكثافة الإلكترونية

تأثير الرابطة بهدف تحسين تخزين الهيدروجين في الهيدريدات يمكن فهمه جيدا بواسطة التوزيع الفضائي للكثافة الإلكترونية.

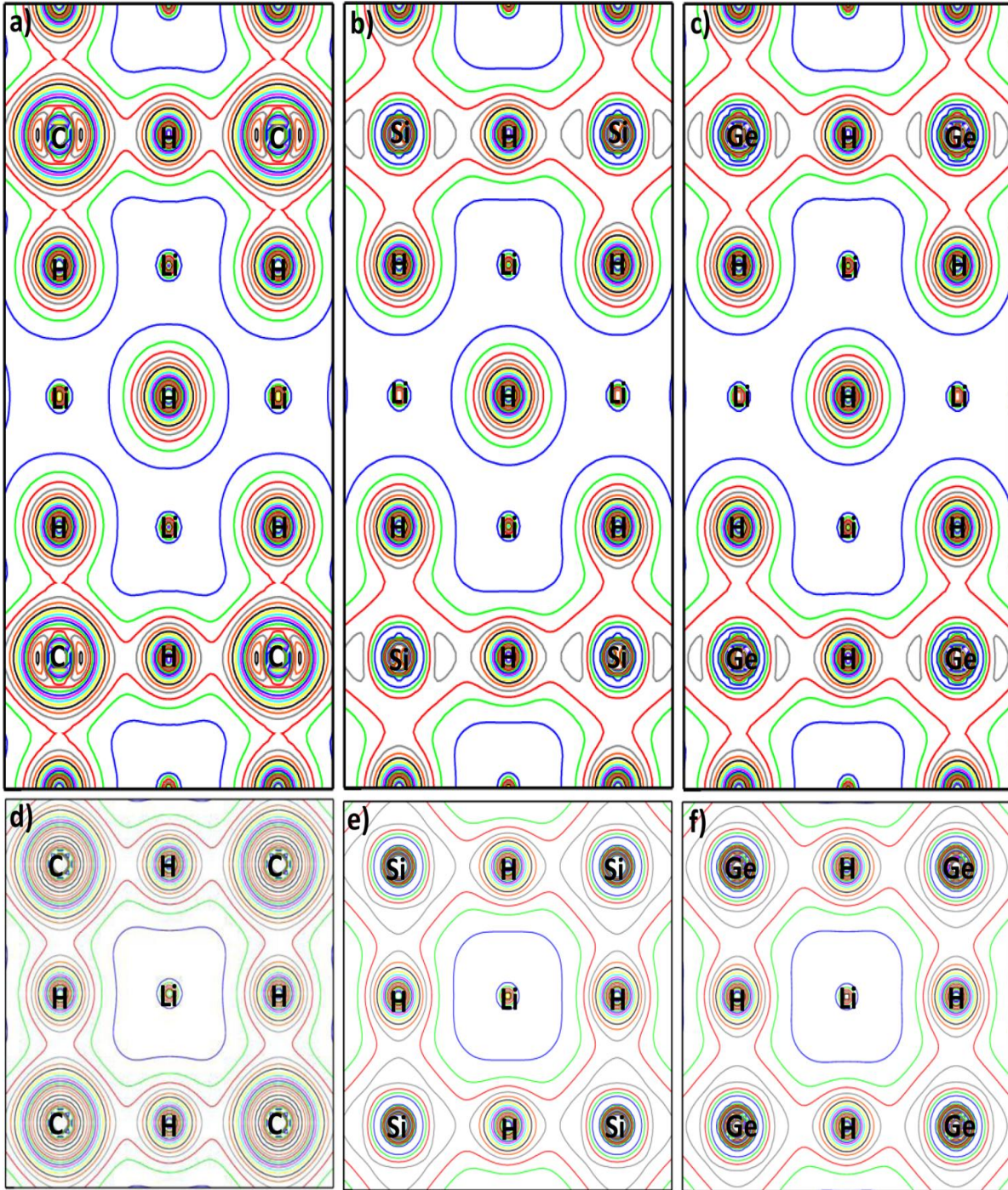
1.5.6.3 الكثافة الإلكترونية ل LiH و Li_7XH_8 (X= C, Si, Ge)

تمت دراسة الكثافة الإلكترونية للهيدريد المرجعي LiH بالنسبة للمستوي البلوري (001) الممثلة في الشكل 38.3.



الشكل 38.3: التوزيع الإلكتروني للكثافة بالنسبة للمستوي البلوري (001) ل LiH.

كما تمت أيضا دراسة الكثافة الإلكترونية للهيدريدات المضاعفة Li_7CH_8 ، Li_7SiH_8 و Li_7GeH_8 (الشكل 38.3). هذا الشكل يوضح التوزيع الإلكتروني للكثافة بالنسبة للمستويات البلورية (100) و (001):



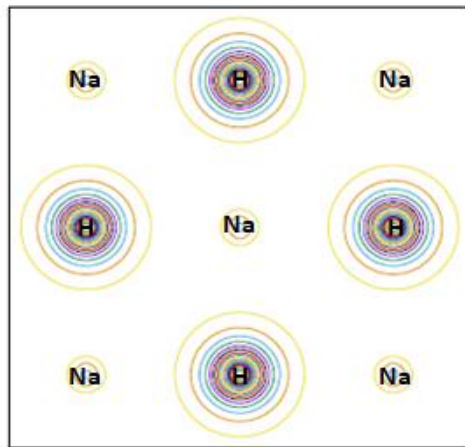
الشكل 39.3: التوزيع الإلكتروني للكثافة بالنسبة للمستويات البلورية (100) لـ Li_7CH_8 (a)،
 و Li_7SiH_8 (b) و Li_7GeH_8 (c) و (001) لـ Li_7CH_8 (d)، و Li_7SiH_8 (e) و Li_7GeH_8 (f).

النتائج المتحصل عليها من خلال الشكل 38.3 الذي يمثل دراسة الكثافة الإلكترونية للهيدريد المرجعي LiH بالنسبة للمستوي البلوري (001) والشكل 39.3 دراسة الكثافة الإلكترونية للهيدريدات المضاعفة Li_7CH_8 ، Li_7SiH_8 و Li_7GeH_8 :

- ✓ توزيع الكثافة الإلكترونية للهيدريد المرجعي LiH للمستوي البلوري (001) يكون على شكل كروي مما يدل أن الرابطة المشكلة هي رابطة أيونية.
- ✓ توزيع عالي الكثافة الإلكترونية على طول الرابط بين الليثيوم والمعادن Li-(C, Si, Ge) وعلى طول الرابط بين الهيدروجين والمعادن H-(C, Si, Ge) هذا التوزيع الإلكتروني للكثافة ليس كروي الشكل مما يدل على أن الرابطة المشكلة هي رابطة تساهمية.
- ✓ الكثافة الإلكترونية بين Li و X وبين H و X تنخفض من هيدريد Li_7CH_8 إلى هيدريد Li_7GeH_8 .
- ✓ كنتيجة لذلك الهيدروجين يكون أقل ارتباطا بالليثيوم من هيدريد Li_7CH_8 إلى هيدريد Li_7GeH_8 .
- ✓ الرابطة التساهمية التي تشكلت في هيدريد Li_7CH_8 لها تأثير كبير على ارتباط بين الهيدروجين والليثيوم مقارنة بالرابطة الأيونية لهيدريد الليثيوم LiH.

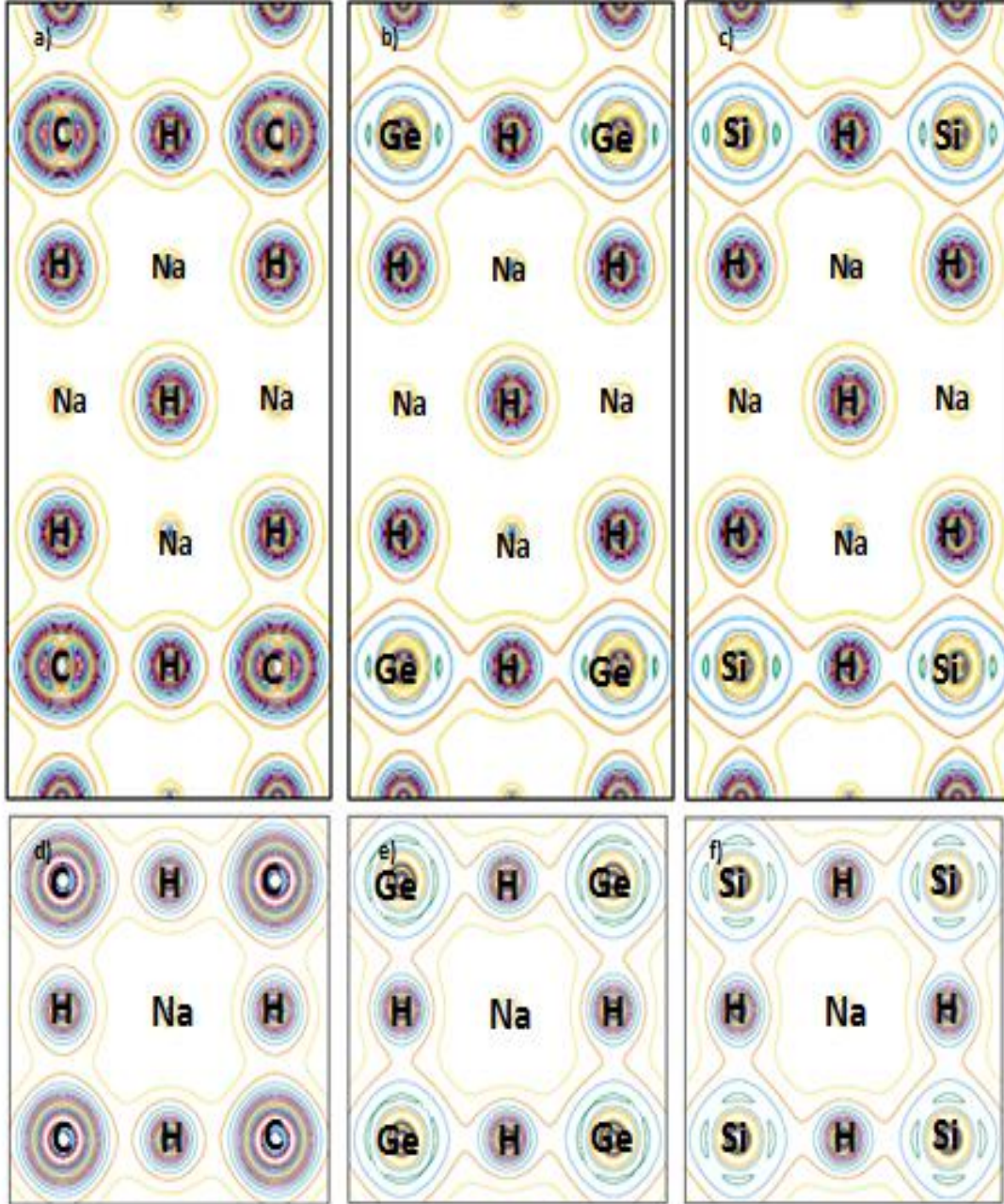
2.5.6.3 الكثافة الإلكترونية ل NaH و Na_7XH_8 (X= C, Si, Ge)

تمت دراسة الكثافة الإلكترونية للهيدريد المرجعي NaH بالنسبة للمستوي البلوري (001) والممثلة في الشكل 40.3.



الشكل 40.3: التوزيع الإلكتروني للكثافة بالنسبة للمستوي البلوري (001) ل NaH.

كما تمت أيضا دراسة الكثافة الإلكترونية للهيدريدات المضاعفة Na_7CH_8 ، Na_7SiH_8 و Na_7GeH_8 الشكل 41.3. هذا الشكل يوضح التوزيع الإلكتروني للكثافة بالنسبة للمستويات البلورية (100) و (001):



الشكل 41.3: التوزيع الإلكتروني للكثافة بالنسبة للمستويات البلورية (100) لـ Na_7CH_8 ، a) و Na_7GeH_8 ، b) و Na_7SiH_8 ، c) و (001) لـ Na_7CH_8 ، d) و Na_7GeH_8 ، e) و Na_7SiH_8 ، f).

النتائج المتحصل عليها من خلال الشكل 40.3 الذي يمثل دراسة الكثافة الإلكترونية للهيدريد المرجعي NaH بالنسبة للمستوي البلوري (001) والشكل III.41 دراسة الكثافة الإلكترونية للهيدريدات المضاعفة Na_7GeH_8 و Na_7SiH_8 ، Na_7CH_8 :

- ✓ توزيع الكثافة الإلكترونية للهيدريد الصوديوم المرجعي NaH للمستوي البلوري (001) يكون على شكل كروي مما يدل أن الرابطة المشكّلة هي رابطة أيونية.
- ✓ توزيع عالي الكثافة الإلكترونية على طول الرابط بين الصوديوم والمعادن $\text{Na}-(\text{C}, \text{Si}, \text{Ge})$ وعلى طول الرابط بين الهيدروجين والمعادن $\text{H}-(\text{C}, \text{Si}, \text{Ge})$ هذا التوزيع الإلكتروني للكثافة ليس كروي الشكل مما يدل على أن الرابطة المشكّلة هي رابطة تساهمية.
- ✓ الرابطة التساهمية التي تشكّلت في هيدريد Na_7GeH_8 لها تأثير كبير على ارتباط بين الهيدروجين والصوديوم مقارنة بالرابطة الأيونية للهيدريد الصوديوم المرجعي NaH.
- ✓ الرابطة التساهمية التي تشكّلت في هيدريد Na_7SiH_8 لها تأثير أكبر على الارتباط بين الهيدروجين والصوديوم مقارنة بالرابطة الأيونية للهيدريد الصوديوم المرجعي NaH.
- ✓ الرابطة التساهمية التي تشكّلت في هيدريد Na_7CH_8 لها تأثير أقل على الارتباط بين الهيدروجين والصوديوم مقارنة بالرابطة التساهمية التي تشكّلت في الهيدريدات المضاعفة Na_7SiH_8 و Na_7GeH_8 .

مراجع الفصل الثالث

- [1] F. D. Murnaghan, The compressibility of media under extreme pressures, Proceedings of the national academy of sciences of the United States of America 30 (1944) 244–247.
- [2] Y. Fukai, The metal-hydrogen system, Springer series in material science 21 (1993).
- [3] J.F. Herbst, L.G. Hector, Jr, Energetics of the Li amide/Li amide hydrogen storage reaction, Physical Review. B 72 (2005) 125120.
- [4] K. Miwa, N. Ohba, S. Towata, First-principles study on lithium borohydride LiBH₄, Physical Review B 69 (2004) 245120.
- [5] H. Chaib, L. Mohammedi, L. Benmebrouk, A. Boukraa, B. Daoudi, A. Achouri, Effect of metal atom substitutions in Li based hydrides for hydrogen storage, International journal of hydrogen energy 45 (2020) 28920–28929.
- [6] I. Taieb, H. Ziani, A. Gueddim, A. Guibadj, DFT Investigation of the structural and optoelectronic properties of alkali metal hydrides MH (M=Li, Na), Engineering technology & applied science research 12 (2022) 8151-8156.
- [7] N. Settouti and H. Aourag, Structural and mechanical properties of alkali hydrides investigated by the first-principles calculations and principal component analysis, Solid state sciences 58 (2016) 30-36
- [8] J. Zhang, L. Zhang, T. Cui, Y Li, Z He, Y Ma, G Zou, Phonon and elastic instabilities in rocksalt alkali hydrides under pressure: First principles study, Physical Review 75 (2007) 104115.
- [9] M. Bhihi, M. Elkhatabi, M. Lakhel, S. Naji, H. Labrim, A. Benyoussef, A. El Kenz, M. Loulidi, First principle study of hydrogen storage in doubly substituted Mg based hydrides, International journal of hydrogen energy 40 (2015) 8356-8361.
- [10] C. Kittel, Introduction to Solid State Physics, Wiley, New York (1986).
- [11] M.G. Shelyapina, D. Fruchart, P. Wolfers, Electronic structure and stability of new FCC magnesium hydrides Mg₇MH₁₆ and Mg₆MH₁₆ (M: Ti, V, Nb): an ab initio study, International journal of hydrogen energy 35 (2010) 2025–2032.
- [12] L. Mohammedi, B. Daoudi, A. Boukraa, Total and partial hydrogen restitution in TiFe-H Systems, International journal hydrogen energy 40 (2015) 2997–3000.
- [13] H. Nakamura, D. Nguyen-Manh, G. Pettifor, Electronic structure and energetics of LaNi₅, a-La₂Ni₁₀H and b-La₂Ni₁₀H₁₄, journal. Alloys. Compd 281 (1998) 81–91.
- [14] Y. Son, Z.X. Guo, R. Yang, Influence of selected alloying elements on the stability of magnesium dihydride for hydrogen storage applications: a first-principles investigation, Physical Review. B 69 (2004), 094205.
- [15] O. Gunnarsson, P. Johansson, The spin-density-functional formalism for quantum mechanical calculations: test on diatomic molecules with an efficient numerical method, International journal Quantum Chem. 10 (1976) 307.
- [16] C.X. Shang, M. Bououdina, Y. Song, Z.X. Guo, Mechanical alloying and electronic simulations of (MgH₂ + M) systems (M = Al, Ti, Fe, Ni, Cu and Nb) for hydrogen storage, International journal of hydrogen energy 29 (2004) 73–80.
- [17] M.T. Adit, H. Tanveer, A. Rajeev, Structural, electronic and thermodynamic properties of Aland Si-doped α-, γ-, and β-MgH₂: density functional and hybrid density functional calculations, International journal of hydrogen energy 37 (2012) 9112–9122.
- [18] R. Gremaud, C.P. Broedersz, D.M. Borsa, A. Borgschulte, P. Mauron, H. Schreuders, J.H. Rector, B. Dam, R. Griessen, Hydrogenography: an optical combinatorial method to find new light-weight hydrogen-storage materials, Adv. Mater. 19 (2007) 2813–2817.

- [19] S. Satyapal, J. Petrovic, C. Read, G. Thomas, G. Ordaz, The U.S. department of energy's national hydrogen storage project: progress towards meeting hydrogen-powered vehicle requirements, *Catal. Today* 120 (2007) 246–256.
- [20] Y. Kojima, Hydrogen storage materials for hydrogen and energy carriers, *International journal of hydrogen energy* 44 (2019) 18179–19192.
- [21] M. Lakhal, M. Bhihi, H. Labrim, A. Benyoussef, S. Naji, A. Belhaj, B. Khalil, M. Abdellaoui, O. Mounkachi, M. Loulidi, Kinetic Monte Carlo and density functional study of hydrogen diffusion in magnesium hydride MgH₂, *International journal of hydrogen energy* 38 (2013) 8350–8356.
- [22] M. Lakhal, M. Bhihi, A. Benyoussef, A. Elkenz, M. Loulidi, S. Naji, The hydrogen ab/desorption kinetic properties of doped magnesium hydride MgH₂ systems by first principles calculations and kinetic Monte Carlo simulations, *International journal of hydrogen energy* 40 (2015) 6137–6144.
- [23] J.B. Colbe, J.R. Ares, J. Barale, M. Baricco, C. Buckley, G. Capurso, N. Gallandat, D. M. Grant, M.N. Guzik, I. Jacob, E.H. Jensen, T. Jensen, J. Jepsen, T. Klassen, M. V. Lototsky, K. Manickam, A. Montone, J. Puszkiel, S. Sartori, D.A. Sheppard, A. Stuart, G. Walker, C.J. Webb, H. Yang, V. Yartys, A. Züttel, M. Dornheim, Application of hydrides in hydrogen storage and compression: Achievements, outlook and perspectives, *International journal of hydrogen energy* 44 (2019) 7780–7808.
- [24] S. Satyapal, J. Petrovic, C. Read, G. Thomas, G. Ordaz, The U.S. department of energy's national hydrogen storage project: progress towards meeting hydrogen-powered vehicle requirements, *Catal Today* 120 (2007) 246–256.
- [25] M. Markov, X. Hu, H. Liu, Na. Liu, S.J. Poon; K. Esfarjani, M. Zabrjadi, Semi-metals as potential thermoelectric materials, *Scientific Reports* 8 (2018) 1-10.
- [26] A. Kahn, Fermi level, Work function and vacuum level, *Materials horizons* 3 (2016) 7-10.
- [27] R.P. Huebener, *Conductors, Semiconductors, Superconductors, An introduction to solid state physics* (2015).
- [28] L. BERGEROT, Etude de l'élaboration d'oxyde transparent conducteur de type-p en couches minces pour des applications à l'électronique transparente ou au photovoltaïque, Thèse de doctorat, Université de grenoble, (2015).
- [29] Y. Bouhadda, A. Rabehi, S.B.T. Chaouche, First-Principle calculation of MgH₂ and LiH for hydrogen storage, *Revue des energies renouvelables* 10 (2007) 545-550.

الخاتمة العامة

من أجل تحسين خواص تخزين الهيدروجين في الهيدريدات والحصول على هيدريد له سهولة في تخزين وطرح الهيدروجين تمت في هذا العمل دراسة الخصائص البنيوية لحساب الطاقة الكلية والحجم عند الاستقرار، حساب طاقة التشكل والكسر الكتلي للهيدروجين ودرجة حرارة التفكك وكذلك حساب الخصائص الإلكترونية التي تشمل كل من عصابات الطاقة، الكثافة الإلكترونية الكلية والجزئية وكثافة الحالات لهيدريد الليثيوم المرجعي LiH والهيدريدات المضاعفة Li_7CH_8 ، Li_7SiH_8 و Li_7GeH_8 وكذلك لهيدريد الصوديوم المرجعي NaH والهيدريدات المضاعفة Na_7CH_8 ، Na_7SiH_8 و Na_7GeH_8 باستعمال برنامج WIEN2k وبالاعتماد على نظرية الكثافة التابعية DFT وطريقة الأمواج المستوية المتزايدة خطياً والكمون الكامل FP-LAPW. النتائج المتحصل عليها متمثلة في كل من:

- ✓ ثابت شبكة للهيدريد المرجعي LiH قريبة من النتائج التجريبية والنظرية.
- ✓ ثابت شبكة للهيدريد المرجعي NaH قريبة من النتائج النظرية.
- ✓ ثوابت الشبكة للهيدريدات Li_7CH_8 ، Li_7SiH_8 و Li_7GeH_8 قريبة من النتائج النظرية.
- ✓ من الخواص الجيدة لتخزين الهيدروجين أن يكون الهيدريد ذات حجم صغير وهذا ما يميز هيدريد Li_7CH_8 مقارنة بالهيدريدات المضاعفة Li_7SiH_8 و Li_7GeH_8 .
- ✓ من الخواص الجيدة لتخزين الهيدروجين أن يكون الهيدريد ذات حجم صغير وهذا ما يميز هيدريد الهيدريدات المضاعفة Na_7CH_8 ، Na_7SiH_8 مقارنة بالهيدريد Na_7GeH_8 .
- ✓ نسب الكسر الكتلي للهيدريدات Li_7CH_8 و Li_7SiH_8 و Li_7GeH_8 جيدة في أنظمة تخزين الهيدروجين.
- ✓ نسب الكسر الكتلي للهيدريدات Na_7CH_8 و Na_7SiH_8 و Na_7GeH_8 تعتبر مقبولة في أنظمة تخزين الهيدروجين.
- ✓ نسب الكسر الكتلي للهيدريدات Li_7CH_8 و Li_7SiH_8 و Li_7GeH_8 أكبر من Na_7SiH_8 و Na_7CH_8 و Na_7GeH_8 .
- ✓ الهيدريد Li_7CH_8 هو الأحسن لتخزين وطرح الهيدروجين مقارنة بالهيدريد المرجعي LiH والهيدريدات المضاعفة Li_7SiH_8 و Li_7GeH_8 .
- ✓ الهيدريدات Na_7SiH_8 و Na_7GeH_8 هي الأحسن لتخزين وطرح الهيدروجين مقارنة بالهيدريد المرجعي NaH والهيدريد المضاعف Na_7CH_8 .
- ✓ لهيدريدات Li_7CH_8 ، Na_7SiH_8 و Na_7GeH_8 هي الأحسن لتخزين وطرح الهيدروجين مقارنة بالهيدريدات المدروسة.

- ✓ الاستبدالات الثلاثة أدت إلى انتقال الهيدريد المرجعي LiH من طابع عازل إلى طابع موصل في الهيدريدات المضاعفة Li_7CH_8 ، Li_7SiH_8 و Li_7GeH_8 .
- ✓ الاستبدالات الثلاثة أدت إلى انتقال الهيدريد المرجعي NaH من عازل إلى طابع موصل في الهيدريدات المضاعفة Na_7CH_8 ، Na_7SiH_8 و Na_7GeH_8 .
- ✓ تمتلك جميع الهيدريدات المضاعفة المدروسة طابع موصل.
- ✓ تفضل ذرات كل من C، Si و Ge الترابط التساهمي مع ذرات Li و H.
- ✓ بسبب الاستبدالات الذرية لكل من C، Si و Ge ينتج انخفاضا في الترابط الأيوني والارتباط بين Li و H مقارنة بالترابط الأيوني والارتباط بين H و Li في الهيدريد المرجعي LiH.
- ✓ تفضل ذرات كل من C، Si و Ge الترابط التساهمي مع ذرات Na و H.
- ✓ بسبب الاستبدالات الذرية لكل من C، Si و Ge ينتج انخفاضا في الترابط الأيوني والارتباط بين Na و H مقارنة بالترابط الأيوني والارتباط بين H و Na في الهيدريد المرجعي NaH.
- ✓ يوجد تهجين أقوى في عصابة التكافؤ بين المدارات C_p و (H_s و Li_p) في هيدريد Li_7CH_8 مقارنة بـ تهجين مدارات عصابة التكافؤ للهيدريدات المضاعفة Li_7SiH_8 و Li_7GeH_8 .
- ✓ الرابطة التساهمية التي تشكلت في هيدريد Li_7CH_8 لها تأثير كبير على ارتباط بين الهيدروجين والليثيوم مقارنة بالرابطة الأيونية لهيدريد الليثيوم LiH.
- ✓ الرابطة التساهمية التي تشكلت في هيدريد Na_7SiH_8 لها تأثير كبير على ارتباط بين الهيدروجين والصوديوم مقارنة بالرابطة الأيونية لهيدريد الصوديوم NaH.
- ✓ بالنسبة لمجال التطبيقات لخلايا الوقود يعتبر الهيدريد Na_7GeH_8 هو الأحسن مقارنة بجميع الهيدريدات المدروسة.

publications

المنشورات

H. Khenfer, L. Mohammedi, A. Achouri, H. Chaib, D.B Mahdjoubi, L. Benmebrouk, A. Boukraa, Bonding effects for hydrogen storage improvement in Li-based hydrides, Materials Today Communications 27 (2021) 102400

Communications International

المداخلات الدولية

1. **H. Khenfer**, L. Mohammedi, L. Benmebrouk, H. Chaib, D.B Mahdjoubi, A. Achouri, A. Boukraa, Ab-initio study of structural properties of the Li based hydrides, First International Conference on Sustainable Energy and Advanced Materials, April 21-22, 2021, Ouargla, ALGERIA.

2. **H. Khenfer**, L. Mohammedi, H. Chaib, D.B Mahdjoubi, L. Benmebrouk, A. Achouri, A. Boukraa, First principle study of hydrogen storage in substituted Li_7XH_8 hydrides (where X: C, Si or Ge), First International Conference on Chemical Maters and Environment Preservation, March 9-10, 2022, Ouargla, ALGERIA.

3. **H Khenfer**, L Mohammedi, L Benmebrouk, First principles study structural and electronic properties of hydrogen storage in Li_6AlNaH_8 hydride, First International Conference on Renewable Materials and Energy, October 26-27, 2022, Ouargla, ALGERIA.

Communications national

المداخلات الوطنية

1. **H. Khenfer**, L. Mohammedi, H. Chaib, L. Benmebrouk, structural properties of hydrogen storage in $Li_{11}AlH_{12}$ hydride, First national Conference In Materails Physics, 9 Juin, 2022, Etarf, ALGERIA.

2. **H. Khenfer**, L. Mohammedi, L. Benmebrouk, H. Chaib, structural properties of hydrogen storage in Li_7AlH_8 hydride, National Conference of Physics, Chemistry and Their Applications, March 6-7, 2023, Bordj-Bou-Argeridj, ALGERIA