

رقم الترتيب:

رقم التسلسل:

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي



جامعة الشهيد حمة لخضر الوادي

كلية العلوم الدقيقة

قسم الفيزياء

مذكرة تخرج لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

تخصص: فيزياء اشعاع

من إعداد الطالب: سوفي لمنور

الموضوع

دراسة بعض الخصائص الفيزيائية لهيدريدات العناصر  
الخفيفة لمركب  $\beta$ -LiAlH<sub>4</sub> رباعي الزوايا (I41/a)

نوقشت يوم 31 / 05 / 2026 من طرف لجنة المناقشة:

جامعة الوادي	رئيسا	أستاذ محاضر (أ)	عسكري سهيلة
جامعة الوادي	مشرفا	أستاذ محاضر (أ)	لعجائيلية فاروق
جامعة الوادي	مناقشا	أستاذ التعليم العالي	مفتاح نسيمة

الموسم الجامعي: 2026/2025

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

# شكر وتقدير

الحمد لله حمداً كثيراً طيباً مباركاً فيه، الذي وفقني وأعانني على إتمام هذا العمل المتواضع،  
والصلاة والسلام على سيدنا محمد ﷺ.

أتقدم بخالص الشكر وعظيم الامتنان إلى أستاذي المشرف الدكتور لعجايلية فاروق  
على ما قدمه لي من توجيهات علمية قيمة، ونصائح سديدة، ومتابعة مستمرة طوال فترة  
إنجاز هذه المذكرة، فله مني أسى عبارات التقدير والاحترام.  
كما أتوجه بجزيل الشكر إلى أعضاء لجنة المناقشة الموقرة لتفضلهم بقبول مناقشة هذا العمل  
وإثرائه بملاحظاتهم العلمية القيمة.

ولا يفوتني أن أتقدم بالشكر إلى كافة أساتذة قسم الفيزياء – كلية العلوم الدقيقة – جامعة  
الشهيد حمه لخضر الوادي الذين ساهموا في تكويني العلمي والمعرفي طوال سنوات  
الدراسة.

كما أتقدم بالشكر إلى جميع العاملين بالمخبر وكل من قدم لي المساعدة والدعم، سواء من  
قريب أو بعيد، وساهم في إنجاز هذا العمل.

وأخص بالشكر عائلتي الكريمة على ما أحاطتني به من دعم وتشجيع وصبر، فكانوا خير  
سند و عون لي في مسيرتي الدراسية.

وفي الأخير، أسأل الله تعالى أن يجعل هذا العمل خالصاً لوجهه الكريم، وأن ينفع به كل  
طالب علم.

والله ولي التوفيق.

# اهداء

{ بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ }

إلى أُمي العزيزة...

من علمتني أن الحياة تُبنى بالصبر والعطاء، وكانت دعواتها المباركة سرّ نجاحي ونور دربي، حفظها الله وأدام عليها الصحة والعافية.

إلى روح والدي الطاهرة... رحمه الله وأسكنه فسيح جناته،

من غرس في نفسي حبّ العلم والعمل، وربّاني على قيم الجدّ والاجتهاد، فرحل جسداً وبقي أثره الطيب في قلبي وعقلي.

اللهم اغفر له وارحمه، وعافه واعف عنه، واجعل قبره روضةً من رياض الجنة.

إلى زوجتي الغالية...

رفيقة الدرب وسند الحياة، التي أحاطتني بدعما وصبرها وتشجيعها، وكانت خير معين لي على إتمام هذا العمل.

إلى أبنائي الأحبة:

مسلم، تيسير، ياسين، وربيع

قرة عيني وزينة حياتي، أهديكم ثمرة هذا الجهد، راجياً من الله أن يجعل العلم طريقكم إلى النجاح والتميز، وأن يوفقكم لما فيه الخير والصلاح.

إلى كل أستاذ علمني حرفاً، وكل زميل شجّعني، وكل صديق وقف إلى جانبي وسانديني في مسيرتي العلمية.

إلى كل من أسهم بكلمة طيبة أو دعوة صادقة في إنجاز هذا العمل.

أهدي هذا الجهد المتواضع، عربون محبة ووفاء وتقدير.



{ وَقُلْ رَبِّ زِدْنِي عِلْمًا }

صدق الله العظيم.

## فهرس المحتويات

.....	شكر وتقدير
.....	اهداء
.....	فهرس المحتويات
.....	قائمة الأشكال
.....	الملخص
1.....	مقدمة

### 1

#### الفصل الأول: هيدريدات العناصر الخفيفة

5.....	1-1- مقدمة
5.....	2-1- عموميات حول الهيدريدات
6.....	3-1- الهيدريدات الثلاثية: الألائات
8.....	1-3-1- سعة الهيدريد
8.....	2-3-1- الهيدريدات المعدنية وبين المعدنية
9.....	3-3-1- تكوين الهيدريد
10.....	4-1- تخزين الهيدروجين الصلب والغاز
10.....	5-1- الأهمية الأساسية للهيدريدات
11.....	6-1- آلائ الهيدريد الديناميكية الحرارية
11.....	1-6-1- التطبيقات في الكيمياء الكهربائية

#### الفصل الثاني: النظرية وطريقة الحساب

13.....	1-2- مقدمة
13.....	2-2- معادلة شرودنغر للإلكترولون الواحد
14.....	3-2- تقريب بورن-أوبنهايمر
15.....	4-2- تقريب هارترى-فوك
15.....	5-2- نظرية الكثافة الدالية (DFT)
16.....	1-5-1- نظريات هوهنبرغ وكون
16.....	2-5-2- معادلات كون-شام
16.....	3-5-2- دالية التبادل والارتباط
17.....	4-5-2- حل معادلات كون-شام
17.....	6-2- طريقة الموجة المستوية المتزايدة الخطية ذات الإمكانيات الكاملة (FP-LAPW)
18.....	7-2- كود WIEN2K

#### الفصل الثالث: النتائج والمناقشة

20.....	1-3- مقدمة
22.....	2-3- الخصائص البصرية
22.....	1-2-3- الخلفية النظرية

- 23 .....Wien2k تحديد دالة العزل بواسطة كود 2-2-3
- 24 ..... ثابت العزل الكهربائي 3-2-3
- 25 ..... معامل الانكسار 4-2-3
- 26 ..... الانعكاسية 5-2-3
- 26 ..... معامل الامتصاص 6-2-3
- 27 ..... دالة فقدان الطاقة 7-2-3
- 28 ..... التقصي الكهروكيميائي 3-3
- 29..... الخاتمة
- 31..... قائمة المراجع

## قائمة الأشكال

- الشكل III-1: البنية الطورية الرباعية (I41/a) لمركب  $\beta$ -LiAlH<sub>4</sub> ..... 21
- الشكل III-2: الجزء التخليبي (أ) والجزء الحقيقي (ب) من دالة العزل الكهربائي لمركب  $\beta$ -LiAlH<sub>4</sub> ..... 25
- الشكل III-3: معامل الانكسار  $n(\omega)$  لمركب  $\beta$ -LiAlH<sub>4</sub> ..... 25
- الشكل III-4: معامل الانعكاس  $R(\omega)$  لمركب  $\beta$ -LiAlH<sub>4</sub> ..... 26
- الشكل III-5: معامل الامتصاص  $I(\omega)$  لمركب  $\beta$ -LiAlH<sub>4</sub> ..... 27
- الشكل III-6: دالة فقد الطاقة لمركب  $\beta$ -LiAlH<sub>4</sub> ..... 27

## المخلص

تتناول هذه الدراسة حسابات (ab initio) بعض الخصائص البنيوية والبصرية لمركب  $\beta$ -LiAlH<sub>4</sub> ذي البنية رباعية الزوايا مجموعة الفضاء (I41/a)، باعتباره مادة واعدة لتخزين الهيدروجين وتطبيقات بطاريات الليثيوم-أيون. اعتمدت طريقة الموجات المستوية المتزايدة الخطية ذات الإمكانات الكاملة (FP-LAPW+lo) معتمد تقريب التدرج المعمم بصيغة Perdew-Burke-Ernzerhof (GGA-PBE) من خلال كود WIEN2k. أسفرت الحسابات عن ثوابت شبكة  $a_0 = b_0 = 4.5659 \text{ \AA}$  و  $c_0 = 10.3071 \text{ \AA}$ ، متوافقة مع القيم التجريبية. وكشفت دراسة الخصائص البصرية عن انعكاسية بلغت نحو 68% عند 10.5 eV، وقمة امتصاص حادة عند 8 eV.

**الكلمات المفتاحية:** هيدريدات الليثيوم،  $\beta$ -LiAlH<sub>4</sub>، الألانات، نظرية الكثافة الدالية (DFT)، FP-LAPW، WIEN2k، الخصائص البصرية، تخزين الهيدروجين، الكهروكيمياء.

## Résumé

La présente étude porte sur le calcul (ab initio) des propriétés structurales, et optiques du composé  $\beta$ -LiAlH<sub>4</sub> de structure tétragonale (groupe d'espace I41/a), en tant que matériau prometteur pour le stockage d'hydrogène et les batteries lithium-ion. La méthode (FP-LAPW+lo), dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec l'approximation du gradient généralisé GGA-PBE, a été mise en œuvre via le code WIEN2k. Les calculs ont fourni des paramètres de maille  $a_0 = b_0 = 4,5659 \text{ \AA}$  et  $c_0 = 10,3071 \text{ \AA}$ , en bon accord avec les données expérimentales. L'analyse des propriétés optiques révèle une réflectivité d'environ 68 % à 10,5 eV, un pic d'absorption prononcé à 8 eV.

**Mots-clés :** Hydrures de lithium,  $\beta$ -LiAlH<sub>4</sub>, alanates, théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), FP-LAPW, WIEN2k, propriétés optiques, stockage d'hydrogène, électrochimie.

# مقدمة

---

تطورت مصادر الطاقة بمرور الوقت لمساعدة البشرية على التطور واكتشاف كونها. وقد رافق هذا التطور في كل مرة تحولات تكنولوجية واقتصادية جديدة. من بين مصادر الطاقة التي تلبى الطلب على الطاقة الأولية في العالم بشكل كبير الوقود الأحفوري (النفط والفحم)، والذي يتم استنزافه بشكل متزايد بسبب الطلب اللامتناهي على هذه الهيدروكربونات. بالإضافة إلى هذا القلق بشأن استنزاف الاحتياطيات، هناك مخاوف بيئية، مثل الاحتباس الحراري، واستنزاف طبقة الأوزون، والتلوث، وما إلى ذلك. في الواقع، تعتبر الهيدروكربونات الملوثات الرئيسية للغلاف الجوي. لهذا السبب، يجب اقتراح حلول حقيقية لإيجاد بدائل لهذه الطاقات الزائلة. لذلك، يتبوأ الهيدروجين، كناقل للطاقة، مكانة كأفضل عنصر للمستقبل للتغلب على المشاكل التي تمت مواجهتها. [1]

الهيدروجين هو أحد نواقل الطاقة التي تبرز كمصدر نظيف ولا ينضب. هناك العديد من التقنيات لإنتاج الهيدروجين: التحلل التحفيزي للغاز الطبيعي، والأكسدة الجزئية للزيوت الثقيلة، وتغويز الفحم، والتحليل الكهربائي للماء. وتعتبر هذه الأخيرة العملية الأكثر انتشاراً وشيوعاً. الهيدروجين هو أيضاً ناقل الطاقة الأكثر تنوعاً في تحوله إلى طاقة مفيدة، باتباع عمليات مختلفة. بالإضافة إلى الاحتراق، يمكن تحويل الهيدروجين مباشرة إلى بخار وحرارة عن طريق الاحتراق التحفيزي، ومباشرة إلى كهرباء عن طريق العمليات الكهروكيميائية، ويمكن أن يعمل أيضاً كمصدر أو بالوعة للحرارة من خلال التخليق الكيميائي. [2]

من ناحية أخرى، فإن التطورات في مجال الطاقات الجديدة هي مفاهيم موجهة في المقام الأول للمجتمعات الصناعية الحديثة لإيجاد هياكل تمتص غاز الهيدروجين، مثل الإسفنج الذي يمتصه ويطلقه بسهولة في الهواء [3]. وكغاز، فإنه يحد من قوة المحرك، مما أدى إلى طريقة أخرى اتخذها الباحثان L. Schlapbach و A. Züttel [4] باعتماد الهيدروجين السائل، والذي يُقترح كطاقة حاملة جديدة للمستقبل. خاصة باستخدام الهيدروجين في التطبيقات الحركية. لسوء الحظ، يعمل الهيدروجين كاحتياطي وقود في درجة حرارة الغرفة والضغط الجوي بحيث يتم تطبيق هذا الحجم الكبير بدقة على المركبات الصغيرة. المؤلفون الحديثون،

[5] L. Schlapbach, A. Züttel [5]. بمرور الوقت، تم تقليص المشكلة من قبل الباحثين J.A. Ritter, A.D. Ebner, J. Wang, R. Zidan [6]، حيث تكون النتيجة فعالة عند استخدام الهيدروجين السائل. في الوقت الحاضر، هناك العديد من المزايا لاعتبار الهدرجة عند مقارنتها بالكربون. [7]

في عملية البحث عن مواد جديدة، يمكن للمرء إما اتباع البروتوكولات التجريبية أو استخدام دراسة نظرية. يشكل هذا الخيار الأخير ما يعرف باسم "نمذجة ومحاكاة المواد". يمكن أن تكون تقنيات النمذجة والمحاكاة تجريبية، أو نظرية مثل المبادئ الأولى "ab-initio" تُعرف هذه الأخيرة بأنها دقيقة للغاية ومستقلة عن المصادر التجريبية. تُستخدم هيدريدات المعادن المختلفة بشكل شائع كوسائل لتخزين الهيدروجين في الخلايا المجهزة في السيارات الكهربائية والبطاريات الكهربائية [7-8]. لديهم أيضا تطبيقات هامة كعوامل اختزال. يعتمد اختيار الهيدريدات على قدراتها التخزينية، وقابليتها الجيدة للانعكاس، وتفاعليتها العالية.

يؤدي تفاعل الهيدروجين مع ذرات الهيكل المضيف إلى ظواهر مختلفة. الإطار المواتي لدراسة هذه الظواهر هو المحاكاة العددية، التي أصبحت رصيذاً استراتيجياً في البحث العلمي اليوم، مما يزيل مسبقاً الحاجة إلى التجريب على الأنظمة المدروسة. أصبح من الممكن الآن تمييز الخصائص الإلكترونية والهيكلية للأنظمة الأكثر تعقيداً بدقة عالية من خلال تطبيق الأساليب القائمة على القوانين الأساسية لميكانيكا الكم، لا سيما طرق "المبادئ الأولى"، باستخدام شكلية نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT) التي طورها Hohenberg [9] و Kohn [10]. تتكيف هذه الأساليب مع أنواع المشاكل المختلفة التي تتم مواجهتها وتسمح باستكشاف ونمذجة العديد من الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمادة بدقة.

تقدم هذه الأطروحة دراسة المبادئ الأولى لبعض الهيدريدات في إطار نظرية الدالة الوظيفية للكثافة. لقد أولينا اهتماماً خاصاً للتحقيق في الخصائص المختلفة لهيدريدات المعادن من نوع الأانات  $Ax[AlyHz]$ ، حيث A هو قلوي (Li)، (Na أو أرضي قلوي (Mg)، (Ca) وعادة ما تتكون من أنيون معقد  $(AlH_4)^-$  إن الاهتمام الخاص الممنوح لهذه المواد مدفوع بقوة بقدرتها العالية على تخزين الهيدروجين. من بين تركيبات الهيدروجين المختلفة، نعتبر

المركب الثلاثي التالي  $\beta$ -LiAlH: رباعي الزوايا (I41/a)، للدراسة، والذي يعتمد على طريقة المبادئ الأولى مع الأخذ في الاعتبار دراسات الضغط العالي المنخفض، ودراسة البنية الإلكترونية والبصرية لوضع نظرية النطاق المقتربة من نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT) موضع التنفيذ باستخدام طريقة الموجة المستوية المعززة خطياً ذات الجهد الكامل (FP-LAPW) مع تقريب التدرج المعمم (GGA) للعب دور مهم في فيزياء المادة المكثفة [11]، [12]

تتمحور المخطوطة حول ثلاثة فصول ومقدمة عامة وخاتمة عامة. في الفصل الأول، ندرس هيدريدات العناصر الخفيفة بشكل عام، والتركيب البلوري للهيدريدات من نوع الألانات  $Ax[AlyHz]$ ، وبعض طرق تحضير البلورات الأحادية. ويتناول الفصل الثاني طرق النظرية والحساب. وسنعرض أسس نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT) مع التركيز على جزء طاقة التبادل والارتباط، والذي يحدد بشكل حاسم جودة النتائج التي تم الحصول عليها. بعد ذلك سنصف شكلية طريقة الموجة المستوية المعززة خطياً ذات الجهد الكامل (FP-LAPW) المستخدمة، بالإضافة إلى خوارزمية كود حساب WIEN2k في الفصل الثالث نعرض نتائجنا ومناقشتها. سنلخص النتائج المختلفة التي تم الحصول عليها باستخدام الأساليب الموصوفة سابقاً ونواجه هذه التنبؤات بالنتائج المكتسبة تجريبياً وكذلك بالأعمال النظرية المخصصة لهذا الموضوع. وأخيراً، سيتم تلخيص النتائج الرئيسية المكتسبة من هذه الدراسة في خاتمة عامة.

## الفصل الأول:

### هيدريدات العناصر الخفيفة

---

### 1-1- مقدمة

يتزايد استنفاد الوقود الأحفوري (النفط والفحم والغاز الطبيعي)، والذي يلبي إلى حد كبير الطلب العالمي على الطاقة الأولية. يأخذ المناخ الاقتصادي الحالي في الاعتبار هذه الأزمة، والتي تتطلب حلولاً سريعة وفعالة. يبدو أن تطوير الطاقة النووية في البداية، وخاصة الطاقات المتجددة مثل الطاقة الشمسية أو طاقة الرياح، أمر لا مفر منه. اليوم، وجد الباحثون ناقلاً آخر للطاقة، وهو الهيدروجين، والذي يقدم حلاً متجدداً ونظيفاً وقابلاً للانعكاس.

ومع ذلك، فإنه يواجه أيضاً مشكلة تخزين تعيق استخدامه في التطبيقات المحمولة. لحل هذه المشكلة، يهتم الباحثون بشكل خاص بإيجاد وتوقع مواد جديدة يمكنها تخزين واستخدام الهيدروجين في ظل ظروف ديناميكية حرارية معقولة جداً [1]. في هذا الفصل، سيتم تقديم عموميات عن الهيدريدات، لا سيما فيما يتعلق بتكوينها، وطرق تخزين الهيدروجين، وتطبيقات الهيدروجين كناقل للطاقة.

### 1-2- عموميات حول الهيدريدات

أيون الهيدريد هو أنيون الهيدروجين  $H^-$ . بالامتداد، يعين مصطلح الهيدريد مركباً كيميائياً يتكون من الهيدروجين وعنصر آخر أقل كهروسلبية (أو ذو كهروسلبية مماثلة). في الأصل، كان مصطلح 'هيدريد' مخصصاً بشكل صارم للمركبات التي تحتوي على معادن، ولكن تم توسيع التعريف ليشمل المركبات التي يكون للهيدروجين فيها رابطة مباشرة مع عنصر آخر وحيث يكون الهيدروجين هو العنصر الأكثر كهروسلبية.

يمثل التحويل الكيميائي العكسي للهيدروجين الجزيئي في معدن طريقة بديلة وجذابة وأمنة تسمى تخزين الهيدروجين في الحالة الصلبة. ما يقرب من خمسين معدناً في الجدول الدوري لديها القدرة على امتصاص الهيدروجين الذري بكميات كبيرة، وبالتالي تعمل كإسفنج للهيدروجين [2]. تمتلك فئات معينة من المركبات بين المعدنية أيضاً مواقع خلالية في هياكلها تسمح بإدخال ذرات صغيرة (مثل  $C, N, H$ ). وبالتالي فإن مركبات الإدخال التي

تم الحصول عليها لها أهمية أساسية وتطبيقية. عندما يكون الهيدروجين هو الذرة المدخلة، نشير إليها باسم الهيدريدات.

### 1-3-الهيدريدات الثلاثية: الأانات

في هذا القسم، تم سرد طرق التوليف ووصفها بطريقة عامة. في هذه المراجعة، يتم تقديم المزيد من التفاصيل لكل الأنين معين. ومع ذلك، تتطلب جميع الأانات أجواء واقية أثناء المناولة والتوليف وتفاعلات الهدرجة أو نزع الهيدروجين الفعلية. يمكن تصنيف جميع الأانات كمواد خطيرة بسبب قابليتها للاشتعال عند تعرضها للأكسجين أو الرطوبة. بالتأكيد، تشتعل وتطلق الهيدروجين عند ملامستها للماء، وبعضها بعنف أكثر من البعض الآخر. وبالتالي، يجب اتخاذ احتياطات كبيرة وتدابير أمان عند العمل مع الأانات [3].

يتم تصنيع الأانات بشكل متكرر عن طريق تفاعل المعادن أو هيدريدات المعادن (مثل NaH) مع Al و 2H وعامل مساعد في المذيبات العضوية، مثل التولوين، الهكسان، n-أوكتان، الإيثر، ديجليم، أو تتراهيدروفوران (THF). غالباً ما يستخدم مركب التيتانيوم Ti كعامل مساعد. عادة، يتم استخدام فائض من الألومنيوم.

تتطلب هذه الطريقة استخدام ضغط هيدروجين معتدل إلى مرتفع (100-150 بار) ودرجات حرارة معتدلة [120-150] درجة مئوية؛ باستثناء  $\beta$ -LiAlH<sub>4</sub>، الذي يتطلب ضغطاً أعلى [350 بار]. يمكن اعتبار هذه الطريقة خطيرة للغاية بسبب الخليط المتفجر من المذيبات العضوية وهيدريدات المعادن والألومنيوم مع الأكسجين والرطوبة. تتطلب المواد المنتجة بهذه الطريقة خطوات تنقية وتجفيف إضافية.

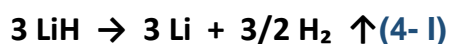
في كثير من الأحيان، يتم الاحتفاظ بالأانات وبيعها في محلول THF وفقاً للتفاعل المبسط:



حيث  $M =$  معدن

في الواقع، اعتماداً على المعدن المستخدم (Li،Na ، أو Mg)، تظهر خطوات بسيطة أثناء التحلل [5]. تم الحصول على ساعات كتلية تتراوح من 6% إلى 10% اعتماداً على المعدن المستخدم (أي Li،Na، Ca، Mg) لدرجات حرارة تتراوح بين 200 و300 درجة مئوية تقريباً [6]. يمكن تحسين حركية الامتصاص من خلال إضافة محفزات (V،Ti) [6]. ومع ذلك، لا تزال هذه الأنظمة تعاني من درجات حرارة امتصاص عالية، وحركية بطيئة، وقابلية دوران ضعيفة.

الأنظمة التي تظهر قابلية انعكاس كافية للتطبيقات المحمولة هي  $LiAlH_4$  و  $LiBH_4$  و  $NaAlH_4$ . ومع ذلك، لا يزال ضغط 152 بار عند 170 درجة مئوية لمدة 5 ساعات ضرورياً لإعادة هدرجة هذا المركب [6].



الألانات هي هيدريدات معدنية معقدة لمعادن غير انتقالية. يتم تعريفها بالصيغة العامة  $[AxAl_yH_z]$ ، مع A كمعدن قلوي (Li،Na) أو قلوي ترابي (Ca،Mg). وهي تتكون عادة من أنيون معقد  $(AlH_4)^-$ ، يعوضه الكاتيون. ترتبط ذرات الهيدروجين تساهمياً مع Al في تكوين رباعي السطوح.

على الرغم من الإبلاغ عن العديد من المواد لتخزين الهيدروجين، إلا أنه لا يوجد أي منها يوفق بين سعة تخزين عالية (< 5% بالوزن) مع انعكاس جيد في ظل ظروف ضغط ودرجة حرارة قريبة من المحيط. هذه هي المركبات التي تنشئ فيها ذرات الهيدروجين روابط أيونية أو تساهمية مع ذرات المعدن المجاورة [9، 10].

### 1-3-1- سعة الهيدريد

قبل تقييم مدى ملاءمة مواد هيدريد المعدن المختلفة للتطبيقات المختلفة، يجب مناقشة خصائص المواد ذات الصلة. المعلمات الرئيسية الأولى عند مقارنة تقنيات التخزين المختلفة هي بشكل عام سعة التخزين الوزنية وكثافة الطاقة الحجمية.

بالنسبة لهيدريدات المعادن، يمكن حساب السعة الوزنية كحاصل للكتلة القصوى للهيدروجين الممتص وكتلة مادة الهيدريد ولها وحدة النسبة المئوية للوزن (%wt) [12]. يقتصر وقت التعبئة / الاستخراج بشكل عام على انتقال الحرارة أو التلوث في مادة الهيدريد.

تشمل موضوعات البحث الحالية حول تحسين الحركة تعزيز خصائص المواد عن طريق الاستبدال الجزئي للعناصر أو استخدام المنشطات والمحفزات المناسبة، بالإضافة إلى العمل على تحسين نقل الحرارة عن طريق زيادة الموصلية الحرارية (رغوة الألومنيوم، إلخ). كما ذكرنا سابقاً، يمكن أن يكون للملوثات تأثير سلبي على الحركة، لذا فإن الحساسية للشوائب هي خاصية أخرى مهمة للمادة.

يتميز عمر مادة هيدريد المعدن باستقرارها الدوري طويل المدى، والذي يصف القدرة على الحفاظ على سعة التخزين على مدى عدد من دورات الامتصاص والامتصاص المتكررة. بشكل عام، تختلف ساعات التخزين الوزنية لمواد هيدريد المعدن من مجموعة الهيدريداتالخلالية من [1-2]٪ بالوزن. يمكن الحصول على ساعات وزنية أعلى بكثير باستخدام الهيدريدات المعقدة. يُعرف LiBH بأنه مادة MH ذات السعة الوزنية النظرية الأعلى البالغة 18.5٪ بالوزن.

### 1-3-2- الهيدريدات المعدنية وبين المعدنية

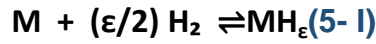
تم اكتشاف أول هيدريد معدني في عام 1866 بواسطة توماس جراهام، الذي لاحظ أن خزان ثنائي هيدروجين البلاديوم، المغلق عند درجة حرارة الغرفة، شهد انخفاضاً في ضغط الغاز عند تسخينه [18]، بسبب تكوين هيدريد البلاديوم. منذ ذلك الحين، تم تسليط الضوء على العديد من المعادن والمركبات بين المعدنية القادرة على امتصاص (وربما التخلص من)

الهيدروجين. اكتشف ليبيتز وآخرون أول هيدريد بين معدني في عام 1958 [19]. في هذه المركبات، يخترق الهيدروجين الشبكة المعدنية ويشترك إلكترونه مع نطاق التوصيل للمركب بين المعدني (أو العنصر المعدني).

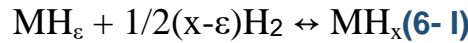
### 1-3-3- تكوين الهيدريد

يحدث تكوين الهيدريد عموماً في ثلاث خطوات:

- تكوين محلول صلب (يُشار إليه بالمرحلة  $\alpha$ ) وفقاً للعلاقة:



- انتشار ذرات الهيدروجين داخل الشبكة البلورية حتى التشبع وتكوين طور الهيدريد (يُشار إليه بالمرحلة  $\beta$ )، بعد التفاعل:



- ذوبان الهيدروجين في المرحلة  $\beta$ .

لا يمكن تكوين الهيدريد إلا إذا تم احترام قواعد معينة. القواعد القائمة على الاعتبارات الهندسية لتكوين الهيدريد هي [29]:

- لأسباب إلكتروستاتيكية، يجب أن تكون المسافة الدنيا بين ذرتي هيدروجين مدخلتين 2.1 أنجستروم.
- يجب أن يحتوي الموقع الذي يستضيف الهيدروجين على نصف قطر كروي أدنى يبلغ 0.4 أنجستروم.
- يمكن لاثنين من المجسمات رباعية السطوح التي تشترك في وجه مشترك أن تستضيف أيون هيدريد واحد فقط في نفس الوقت.
- عندما يستوفي أكثر من موقع واحد شرط الحجم، سيحدث الإشغال في الموقع الذي يوفر تعبئة هيدروجين أكثر إحكاماً.

#### 1-4- تخزين الهيدروجين الصلب والغاز

احتراق ثنائي الهيدروجين غير ملوث وعالي الطاقة:



لذلك من المتصور استخدامه كوقود في المستقبل القريب. لا تزال هناك مشكلتان رئيسيتان يجب التغلب عليهما: طرق التوليف الحالية إما ملوثة (تكسير الهيدروكربونات) أو ذات إنتاجية منخفضة للغاية (تحليل كهربائي للماء) لإنتاج ثنائي الهيدروجين بكميات كافية. علاوة على ذلك، يعتبر الهيدروجين غازاً خطيراً لأنه قابل للانفجار في وجود الهواء. إن تخزينه في شكل هيدريد معدني يوفر إجابة على المشكلة الأخيرة: فالهيدروجين المرتبط كيميائياً بالمعدن لم يعد قادراً على التفاعل تلقائياً مع الهواء [30].

#### ❖ التخزين الكهروكيميائي للهيدروجين

حتى الآن، لم تتم مناقشة سوى مسار الصلب/الغاز على نطاق واسع لإدخال الهيدروجين في المعادن. ومع ذلك، من الممكن أيضاً تكوين الهيدريدات الكهروكيميائية [30]. تُستخدم هذه التقنية بشكل ملحوظ في بطاريات "Ni-MH" (هيدريد نيكل-معدن) حيث تكون التفاعلات:



يحدث هذا التفاعل عن طريق تبادل ذرات الهيدروجين دون المرور بالحالة الغازية.

#### 1-5- الأهمية الأساسية للهيدريدات

تكمن الأهمية الأساسية في دراسة الهيدريدات بقدر ما يعدل الهيدروجين الخصائص الفيزيائية للمصفوفة المضيفة التي يتم إدخاله فيها [31]. على سبيل المثال، يؤدي إدخال H

إلى إحداه موصلية فائقة في مصفوفات سبائك البلاديوم مع المعادن النبيلة [32]. على العكس من ذلك، يدمر الهيدروجين الموصلية الفائقة لبعض المركبات بين المعدنية.

أجريت أولى حسابات البنية الإلكترونية من المبادئ الأولى (ab-initio) للهيدريدات بين المعدنية في أوائل الثمانينيات [36]. تعتمد هذه الدراسات على نموذجين متميزين:

أ- النموذج البروتوني، حيث يتخلى الهيدروجين عن إلكترونه ويشارك في ملء نطاق التوصيل، مما ينقل مستوى فيرمي نحو طاقات أعلى.

ب- النموذج الأنوني، حيث يقع ملء النطاقات المرتبطة بحالات s للهيدروجين عند طاقة منخفضة ويؤدي إلى انخفاض عدد الإلكترونات في نطاق توصيل المعدن. يتم نقل مستوى فيرمي نحو طاقات أقل.

### 1-6-1- آلات الهيدريد الديناميكية الحرارية

يشكل امتصاص (أو إطلاق) الهيدروجين بواسطة سبيكة تفاعلاً طارداً للحرارة. وبالتالي يصبح من الممكن تحويل الحرارة إلى طاقة كيميائية ثم تحويل الأخيرة إلى شغل أو حرارة. لهذا الغرض، يتم اقتران هيدريدين بخصائص امتصاص مختلفة. في هذه الآلات حيث الهيدروجين هو سائل العمل الوحيد، يتم نقل الطاقة الحرارية من مصدر ساخن ومصدر بارد إلى درجة حرارة متوسطة. يعود هذا المفهوم الديناميكي الحراري إلى عام 1970 عندما تم الترويج له من قبل تيري [37 ، 38].

### 1-6-1- التطبيقات في الكيمياء الكهربائية

توفر الخلايا الكهروكيميائية أيضاً طريقة أخرى لإنتاج الطاقة بواسطة الهيدروجين، كما هو الحال في بطاريات هيدريد النيكل [41]. تم اكتشافها في السبعينيات [42 ، 43] ، وتستخدم بشكل شائع اليوم في التطبيقات الاستهلاكية مثل الإلكترونيات المحمولة. يركز البحث على اختيارات الهيدريدات للقطب السالب لهذه البطاريات. العديد من الخصائص لا تزال بحاجة إلى تحسين: مقاومة التآكل، سرعة التنشيط، التصدع، سلوك الدوران، إلخ.

الفصل الثاني:

النظرية وطريقة الحساب

---

### 2-1- مقدمة

تعتمد الخصائص الفيزيائية لنظام صلب، الموضحة بصورة الإلكترونات الخفيفة التي تتحرك حول النوى الثقيلة، على سلوك بنيته الإلكترونية. لفهم واستغلال الخصائص المختلفة للمواد بشكل أفضل، يجب علينا دراسة نظام الإلكترونات التي تتفاعل مع بعضها البعض ومع النوى.

يتم حل المشكلات الكمومية للأنظمة الفيزيائية ذات الطبيعة المختلفة على أساس تطبيق مفاهيم ميكانيكا الكم وعدد معين من التقريبات المبسطة للسماح بوصف مجهري لخصائص وظواهر الحالة الأساسية للأنظمة الفيزيائية. إن حساب الحالة الأساسية لنظام مكون من  $N$  إلكترون في بلورة أمر صعب للغاية؛ حيث يتفاعل كل جسيم مع جميع الجسيمات الأخرى. علاوة على ذلك، فإن تفاعل كولوم بعيد المدى ومحجوب، بسبب الارتباطات القوية بين الإلكترونات. هذا يجعل حل هذا النوع من المشاكل شبه مستحيل؛ لذلك، من الضروري الاعتماد على بعض التقريبات.

واحدة من أكثر الطرق استخداماً هي نظرية الكثافة الدالية (DFT)، التي طورها هوهنبرغ وكون [1]. في هذا الفصل، نصف نظرية الكثافة الدالية (DFT) وجوانب تطبيقاتها العملية.

### 2-2- معادلة شرودنغر للإلكترون الواحد

لنعتبر نظاماً مادياً يتكون من  $N$  إلكترون و  $M$  نواة ذرية. في ميكانيكا الكم غير النسبية، يتم احتواء جميع المعلومات في الدالة الموجية، والتي يحكم تطورها معادلة شرودنغر المعتمدة على الزمن.

معادلة شرودنغر هي معادلة أساسية في ميكانيكا الكم، تصف التطور الزمني لمتجه الحالة  $(\psi(t))$  لنظام كمي عشوائي. إنها معادلة قيمة ذاتية لمؤثر هاميلتوني للنظام، وحلولها هي دوال ذاتية (أو تركيبات خطية من الدوال الذاتية) للهاميلتوني [2].

بالنسبة لنظام غير نسبي وغير معتمد على الزمن، تُكتب معادلة شرودنغر على النحو التالي:

$$\hat{H} \psi = E \psi \quad (1-II)$$

حيث: يمثل  $H$  هاميلتوني النظام، و  $\psi$  دالته الذاتية، و  $E$  القيمة الذاتية (الطاقة). تعتمد الدالة الموجية على جميع الجسيمات في البلورة. يحتوي الهاميلتوني  $H$  على أشكال مختلفة من الطاقة:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{n-e} + \hat{V}_{e-e} + \hat{V}_{n-n} \quad (2-II)$$

$T_e$  و  $T_n$  هما مؤثرا الطاقة الحركية للنوى والإلكترونات، على التوالي. مؤثرات الطاقة الكامنة: نواة-نواة، إلكترون-نواة، وإلكترون-إلكترون هي مجاميع تفاعلات كولوم بين الجسيمات المشحونة.

يتم التعبير عن المعادلات المستخدمة في هذه المخطوطة بالوحدات الذرية ( $\hbar^2 = 1$  a.u.)  $(1 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = m = 1)$ . الحل الدقيق لمعادلة شرودنغر ممكن فقط للأنظمة الهيدروجينية. في الواقع، مع زيادة عدد الإلكترونات، تزداد أيضاً الصعوبات الحسابية. وبالتالي، في حالة نظام مكون من  $N$  إلكترون حيث تعتمد الدوال الموجية على  $N$  من الإحداثيات ثلاثية الأبعاد، فإن الدالة العالمية تعتمد على  $(N+3M^3)$  من المتغيرات. هذه مهمة مستحيلة الإنجاز. يجب استخدام تقريبات أخرى، لا سيما تقريب بورن-أوبنهايمر.

### 3-2- تقريب بورن-أوبنهايمر

يهدف التقريب الذي اقترحه بورن وأوبنهايمر [3] إلى تبسيط معادلة شرودنغر من خلال أخذ فرق الكتلة الهائل بين الإلكترونات والنوى في الاعتبار. وبالتالي يمكننا فصل حركة الإلكترونات عن حركة النوى. من خلال تقدير أن حركتها أبطأ بكثير من حركة الإلكترونات، فإننا نعتبرها ثابتة عند دراسة حركة إلكترونات النظام.

ثم نتعامل مع المسافات بين النوى كمعلمات. وبالتالي فإننا نهمل الطاقة الحركية  $T_n$ ، وتصبح الطاقة الكامنة بين النواة والنواة ثابتاً يمكن اختياره كأصل جديد للطاقات. ثم نحدد الهاميلتوني الإلكتروني على النحو التالي:

$$H = T_e + V_{e-e} + V_{e-n} + V_{n-n} \quad (3-11)$$

تكن الصعوبة دائماً في مصطلح  $V_{e-e}$ ، والذي، على عكس  $T_e$  و  $V_{e-n}$ ، يربط إحدائيات جميع الإلكترونات المتفاعلة. هذا يجعل الحل التحليلي لمعادلة شرودنغر مستحيلًا بشكل دائم، حتى عددياً، باستثناء حالات بسيطة جداً مثل ذرة الهيدروجين.

## 4-2- تقريب هارترى-فوك

في تقريب هارترى [4]، تُعتبر حركة الإلكترونات مستقلة ويمكن اختزالها إلى ديناميكيات جسيم واحد يتطور في مجال  $M$  نواة والمجال الناتج عن  $(1-N)$  إلكترون الأخرى. الدالة الموجية المكونة من  $N$  إلكترون قابلة للفصل إلى حاصل ضرب دوال موجية لإلكترون واحد.

يعتمد هذا التقريب على فرضية الإلكترون الحر، بافتراض أن حركة الإلكترون غير مرتبطة. ولهذا نتيجتان مهمتان: المبالغة في تقدير التنافر الكلي لكولوم، وعدم أخذ مبدأ استبعاد باولي في الاعتبار. لتصحيح هذا العيب، اقترح فوك [5] استخدام مبدأ استبعاد باولي؛ ولذلك، تُكتب الدالة الموجية الإلكترونية على شكل محدد سليتر (Slater determinant) يتكون من دوال إلكترون واحد وهي غير متماثلة (antisymmetric) فيما يتعلق بتبادل إلكترونين. تُستخدم هذه الطرق في كيمياء الكم لمعالجة الذرات والجزيئات، ولكن بالنسبة للمواد الصلبة، فهي غير قابلة للاستخدام. ومع ذلك، هناك طريقة حديثة وأكثر قوة: نظرية الكثافة الدالية (DFT).

## 5-2- نظرية الكثافة الدالية (DFT)

نظرية الكثافة الدالية (DFT) هي طريقة تسمح أساساً باختزال المشكلة المعقدة لغاز إلكتروني قوي التفاعل (في وجود نوى ذرية) إلى المشكلة الأبسط المتمثلة في تطور

إلكترون واحد يتحرك في جهد فعال غير محلي. يعود تاريخها إلى الأيام الأولى لميكانيكا الكم مع عمل توماس [6] وفيرمي [7]. ولكن تم إنشاء نظرية الكثافة الدالية (DFT) رسمياً في عام 1964 من خلال نظريتي هوهنبرغ وكون [8]. لقد أثبتوا أن جميع جوانب البنية الإلكترونية لنظام في حالة أساسية غير منحطة تتحدد بالكامل من خلال كثافة الإلكترونات  $\rho(r)$ ، بدلاً من الدالة الموجية لجسم  $N$ .

### 1-5-1- نظريات هوهنبرغ وكون

**النظرية 1:** الجهد الخارجي  $V_{ext}(r)$  يتم تحديده بشكل فريد، باستثناء ثابت، من خلال كثافة الحالة الأساسية  $\rho(r)$ . نظراً لأن الجهد الخارجي  $V_{ext}(r)$  يحدد بدوره الهاميلتوني، فإن جميع خصائص الحالة الأساسية متعددة الجسيمات يتم تحديدها بواسطة  $\rho(r)$ .

**النظرية 2:** يمكن للمرء تعريف دالية طاقة عالمية  $E[\rho]$  بدلالة الكثافة  $\rho(r)$ ، صالحة لأي جهد خارجي  $V_{ext}(r)$ . لكل  $V_{ext}(r)$  محدد، فإن طاقة الحالة الأساسية الدقيقة للنظام هي الحد الأدنى العام لهذه الدالية، والكثافة التي تقلل من دالية الطاقة هي كثافة الحالة الأساسية الدقيقة.

### 2-5-2- معادلات كون-شام

نظراً لأن الطاقة الحركية لغاز إلكتروني متفاعل غير معروفة، اقترح والتر كون ولو شام [10] اختراعاً في عام 1965، والذي يتكون من استبدال نظام الإلكترون المتفاعل بمشكلة إلكترونات مستقلة تتطور في جهد خارجي. يتم التعبير عن دالية الطاقة الكلية كمجموع الطاقة الحركية غير المتفاعلة، ومصطلح هارترلي، ومصطلح التبادل والارتباط، والجهد الخارجي. يسمح حل معادلات كون-شام بتحديد المدارات التي ستعيد إنتاج كثافة الإلكترون للنظام الأصلي متعدد الإلكترونات من خلال طريقة مجال متسق ذاتياً.

### 2-5-3- دالية التبادل والارتباط

الدالية الوحيدة التي تظل غير معروفة في شكلية كون-شام هي دالية التبادل والارتباط. لحل المعادلات، تم النظر في تقريبات مختلفة.

**2.5.3.أ. تقريب الكثافة المحلية (LDA):** ينبع نهج تقريب الكثافة المحلية (LDA) مباشرة من نموذج غاز الإلكترون المتجانس. يعتمد على افتراض أن مصطلحات التبادل والارتباط تعتمد فقط على القيمة المحلية لكثافة الإلكترون  $p(r)$ .

**2.5.3.ب. تقريب التدرج المعمم (GGA):** الأنظمة الحقيقية غير متجانسة. تأخذ طرق تقريب التدرج المعمم (GGA) هذا الاختلاف في الكثافة في الاعتبار من خلال التعبير عن طاقات التبادل والارتباط كدالة للكثافة وأيضاً لتدرجها (المشتق الأول).

**2.5.3.ج. تقريب PBE-GGA:** اقترحه بيردو-بيرك-إنزروهوف (PBE) [17]، جلبت هذه الدالية تحسناً على تقريب الكثافة المحلية (LDA) لمعاملات الشبكة ومعاملات الحجم للمواد الصلبة. لا يتم ضبط المعلمات من القيم التجريبية ولكن يتم تحديدها من ظروف فيزيائية مختلفة.

#### 2-5-4- حل معادلات كون-شام

يجب حل المعادلات عددياً باستخدام عملية تكرارية. يتطلب هذا اختيار دوال الأساس وتقليل عدد الإلكترونات التي يجب أخذها في الاعتبار (باستخدام الجهود الكاذبة).

#### 2-6- طريقة الموجة المستوية المتزايدة الخطية ذات الإمكانيات الكاملة (FP-LAPW)

تتوافق طريقة LAPW مع تحسين لطريقة الموجة المستوية المتزايدة (APW) التي طورها سليتر. بالقرب من نواة ذرية، يكون الجهد على شكل 'قالب الكعك' (Muffin-Tin)، مقدماً تماثلاً كروياً. بين الذرات، يعتبر الجهد سلساً. يتم توسيع الدوال الموجية في قواعد مختلفة اعتماداً على المنطقة: الحلول الشعاعية داخل كرة MT والموجات المستوية في المنطقة الخالية.

تتجاوز طريقة FP-LAPW تقريب Muffin-Tin: الجهد غير مقيد بأن يكون كروياً داخل الكرات وثابتاً بينها. إنها دقيقة للغاية لحسابات الطاقة الكلية.

## 7-2- WIEN2K كود

هناك العديد من أكواد الحساب المستندة إلى نظرية الكثافة الدالية (DFT). في هذا العمل، يتم استخدام كود WIEN2k. ينفذ طريقة FP-LAPW، التي طورها بلاها وشوارتز ومعاونوهم. يمر إجراء الحساب بثلاث خطوات:

- **التهيئة:** بناء التكوين المكاني، عمليات التماثل، كثافات البداية، ونقاط k (باستخدام برامج مثل NN، LSTART، SYMMETRY، KGEN، DSTART).
- **الحساب المتسق ذاتياً:** حساب طاقة الحالة الأساسية وكثافة الإلكترون بشكل تكراري (باستخدام LAPW0، LAPW1، LAPW2، LCOORE، MIXER).
- **تحديد الخصائص:** حساب الخصائص الفيزيائية باستخدام برامج مثل TETRA (كثافة الحالات)، SPAGHETTI (هيكل النطاق)، OPTIC (الخصائص البصرية)، و XSPEC (أطياف الأشعة السينية).

## الفصل الثالث:

### النتائج والمناقشة

---

3-1- مقدمة

تم الحصول على النتائج المحسوبة في هذا المقال باستخدام طريقة الموجة المستوية المتزايدة الخطية ذات الإمكانات الكاملة بالإضافة إلى المدارات المحلية (FP-LAPW +  $l_0$ ) [4-1] في إطار نظرية الكثافة الدالية (DFT) [3، 4] كما تم تنفيذها في كود WIEN2k [5]، [6].

توفر الشروط الحدودية طريقة بسيطة لتحديد قطع الزخم الزاوي  $I_{max}$  ولتمثيل قطع الموجة المستوية  $G_{max}$  في كرة  $mt$  لنصف قطر  $R_{mt}$ . تتمثل الاستراتيجية المعقولة في اختيار عمليات القطع هذه بحيث تكون  $R_{mt} * G_{max} = I_{max}$ ، وهو ما يتحقق عملياً نظراً لأن تقارب حسابات FPLAPW مضمون لـ  $R_{mt} * G_{max}$  بين 5 و 9 [5، 6].

تم توسيع دوال الأساس حتى  $7 = R_{mt} * K_{max}$ ، حيث  $R_{mt}$  هو أصغر أنصاف أقطار كرة  $mt$  و  $K_{max}$  هو القيمة القصوى لمتجه الموجة  $K$ . كان عدد نقاط  $K$  التي تضمن تقارب الطاقة الكلية في منطقة بريليون بأكملها 1000 لهيكل  $\beta$ -LiAlH<sub>4</sub> المعيني المتعامد و1000. تعتبر الحسابات المتسقة ذاتياً متقاربة عندما تصبح الطاقة الكلية مستقرة في حدود 0.1 mRyd.

يوضح الجدول التالي أرقام الكم [5، 6]:

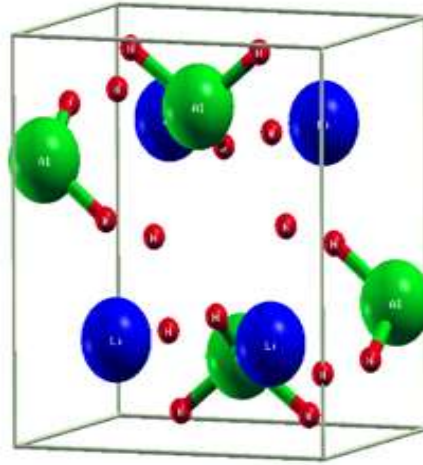
جدول رقم (III-1): يوضح توزيع الإلكترونات في الأغلفة باستخدام أرقام الكم.

الإلكترونات لكل غلاف	الحالات	الحالات لكل غلاف	رقم الكم المغزلي (Z)	رقم الكم المغناطيسي (M)	رقم الكم الثانوي (L)	الغلاف الفرعي (Subshell)	رقم الكم الرئيسي (N)	الغلاف (Shell)	
2	2	1	+1/2, -1/2	(0)	0	S	1	K	H
8	2, 6	1, 3	+1/2, -1/2	(0), (-1, 0, 1)	0, 1	SP	2	L	Li
18	2, 6, 10	1, 3, 5	+1/2, -1/2	(0), (-1, 0, 1), (-2, -1, 0, 1, 2)	0, 1, 2	SPd	3	M	Al

تستخدم هذه الطريقة هندسة "قالب الكعك" (muffin-tin) التي تقسم الفضاء إلى كرات مميزة ومنطقة خالية. بالنسبة لجهد التبادل والارتباط، استخدمنا تقريب التدرج المعمم كما حدده Perdew وآخرون [10-7]. استخدمنا النهج النسبي القياسي. في الحساب، يتم التعامل مع حالات (1H (1s و (1Li (1s2 2s و (1Al (2p6 3s2 3p كإلكترونات تكافؤ.

تم أخذ أنصاف أقطار "قالب الكعك"  $R_{mt}$ ، والتي تم اختيارها بحيث لا تتداخل كرات  $mt$ ، لتكون 0.8 بوهر لـ H، و 1.5 بوهر لـ Al، و 1.1 بوهر لـ Li في طور

$\beta$ -LiAlH<sub>4</sub> رباعي الزوايا (I41/a).



الشكل III-1: البنية الطورية الرباعية (I41/a) لمركب  $\beta$ -LiAlH<sub>4</sub>

- $\beta$ -LiAlH<sub>4</sub> tetragonal (I41/a)
- $a_0 = 4.5659$  ,  $a = 4.6611$
- $b_0 = 4.5659$  ,  $b = 4.6611$
- $c_0 = 10.3071$  ,  $c = 10.5219$
- $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
- Li (0, 0.25, 0.625)
- Al (0, 0.25, 0.125)
- H (0.2479, 0.5781, 0.5408)

نلاحظ توافق بين النتائج النظرية ( $b_0, c_0, a_0$ ) و النتائج التجريبية ( $b, c, c$ ) في حدود أخطاء الحساب.

### 2-3- الخصاص البصرية 1-2-3- الخلفية النظرية

#### 1-1-2-3- تفاعل الإشعاع والمادة

بالنسبة لتفاعلات الإشعاع والمادة، وبشكل أكثر تحديداً عندما يكون هناك تبادل للطاقة، كما هو الحال في المكونات الإلكترونية البصرية، فإن التمثيل الجسيمي للإشعاع هو الأنسب. اقترح أينشتاين أن طاقة الإشعاع لا تنتشر في جميع أنحاء الفضاء بل تتركز في مناطق معينة تنتشر مثل الجسيمات التي أطلق عليها اسم الفوتونات. تُعطى طاقة الفوتون بواسطة [17,18]:

$$E = \hbar\omega = hv$$

#### 2-1-2-3- انعكاس الموجات المستوية

إذا انتشرت موجة مستوية بين وسطين لهما ثوابت عزل مختلفة، فسيتم تقسيمها إلى قسمين: موجة منعكسة وموجة منكسرة. يُعطى معامل الانكسار المعقد  $N$  بواسطة:

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega)$$

حيث  $n(\omega)$ : هو معامل الانكسار الحقيقي.  $k(\omega)$ : هو معامل التوهين، ويسمى أيضاً معامل الانقراض. بالنسبة للسقوط العمودي للإشعاع على سطح مادة صلبة، يُكتب معامل الانعكاس:

$$R = [(N - 1)/(N + 1)]^2 = [(n - 1)^2 + k^2] / [(n + 1)^2 + k^2]$$

من أجل  $k=0$ ، يكون  $n$  حقيقياً، ويصبح معامل الانعكاس:

$$R = [(N - 1)/(N + 1)]^2 = [(n - 1)^2] / [(n + 1)^2]$$

يوفر قياس انعكاس الضوء المعلومات الأكثر اكتمالاً عن الأنظمة الإلكترونية [19].

## 3-1-2-3- الخواص العازلة (الديالكتريك)

يمكن وصف استجابة إلكترونات مادة صلبة بشكل عياني من خلال ثابت العزل المعقد  $\varepsilon(k, \omega)$  الذي يربط متجه المجال الكهربائي  $E$  بالإزاحة الكهربائية في المادة الصلبة  $D$ . هذه الدالة لها عواقب مهمة على الخواص الفيزيائية للمواد الصلبة. تسمى العلاقات التي تربط الجزئين الحقيقي والخيالي لثابت العزل الكهربائي بعلاقات كراميرز-كرونينغ (-Kramers-Kronig).

يُعطى ثابت العزل المعقد بواسطة [19-20]:

$$\varepsilon = \varepsilon_1 + i\varepsilon_2$$

إنه يربط متجه المجال الكهربائي  $E$  بالإزاحة في المادة الصلبة  $D$  من خلال العلاقة:

$$D(k, \omega) = \varepsilon(\omega) E(k, \omega)$$

هذا صالح بشكل صارم فقط للمركبات المتناحية، وهو الحال بالنسبة للمواد المدروسة في هذا العمل لأنها تتبلور في نظام مكعب. يعكس الجزء التخيلي  $\varepsilon_2$  امتصاص المادة بينما يرتبط الجزء الحقيقي  $\varepsilon_1$  باستقطاب الوسط. يرتبط الجزء التخيلي والحقيقي معًا بواسطة علاقات كراميرز-كرونينغ [20]. في وسط متناح أو بلورة مكعبة، يُختزل  $\varepsilon$  إلى عدد قياسي، ويمكن وصف استجابة النظام لموجة كهرومغناطيسية مستوية باستخدام معامل انكسار قياسي معقد

$$N(\omega) = n(\omega) + ik(\omega).$$

## 3-2-2-2- تحديد دالة العزل بواسطة كود Wien2k

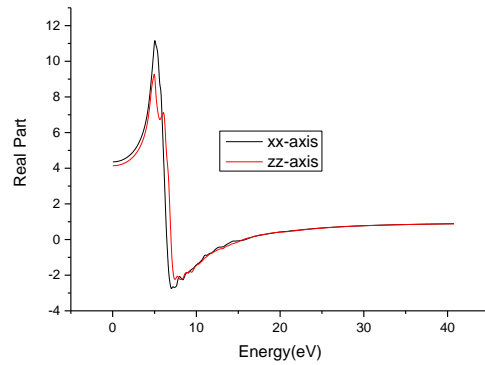
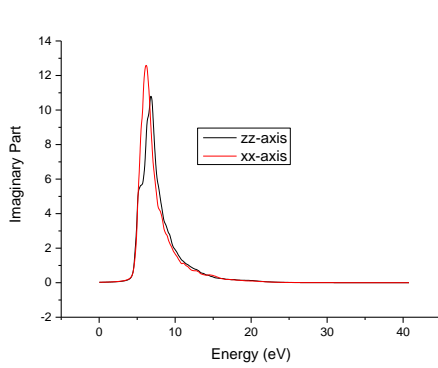
لتمثيل الخواص البصرية بشكل صحيح، من الضروري استخدام أدق عينة ممكنة لمنطقة بريليون. لهذا الغرض، بعد حساب البنية الإلكترونية بواسطة المجال المتسق ذاتيًا (SCF)، يتم إجراء حساب القيم الذاتية والمتجهات الذاتية المقابلة لعدد كبير جداً من نقاط  $k$ .

### 3-2-3- ثابت العزل الكهربائي

تحدد الخصائص البصرية للبلورات بشكل أساسي بواسطة دالة العزل المعقدة  $\epsilon(\omega)$ ، والتي يميز جزؤها الحقيقي الاستجابة الخطية للمادة للإشعاع الكهرومغناطيسي بينما يفسر الجزء التخيلي الامتصاص البصري في البلورة [20].

أ. الجزء التخيلي  $\epsilon_2$ : يتم عرض الأجزاء التخيلية  $\epsilon_2(\omega)$  لدالة العزل الكهربائي على التوالي في الشكلين III.7a لمركب  $\beta$ -LiAlH<sub>4</sub>. بالنسبة للمركب، تزداد  $\epsilon_2$  من الصفر بدءًا من حوالي 3.5 إلكترون فولت نحو ذروة عند حوالي 6 إلكترون فولت.

ب. الجزء الحقيقي  $\epsilon_1$ : يتم عرض الأجزاء الحقيقية  $\epsilon_1(\omega)$  لدالة العزل الكهربائي على التوالي في الشكلين III.7b بالنسبة للمركب، تبدأ  $\epsilon_1$  في الزيادة من قيمة ثابتة إلى ذروة عند حوالي 5 إلكترون فولت.



التفسير :

الشكلين III.7a يوضح هذا المنحنى كيف تمتص المادة الضوء عند طاقات مختلفة. كلما ارتفعت قيمة  $\epsilon_2(\omega)$  عند طاقة معينة، زاد امتصاص المادة للضوء عند تلك الطاقة. تظهر قمم واضحة في المنحنى عند:

- حوالي 3.5 eV و 0.5 eV على المحور xx
- حوالي 0.5 eV على المحور zz

هذه القمم تدل على انتقال الإلكترونات بين أشربة التكافؤ وأشربة التوصيل.

الشكلين III.7b يوضح هذا المنحنى كيف تتفاقم المادة مع المجال الكهربي باني للضوء .  
القيما ايجابية تعنياً المادة قادرة على الاستجابة للمجال الكهربي باني بشكل طبيعي، بينما القيم السلبية تشير إلى  
طبيعة معدنية للمادة. تظهر قمم عند:

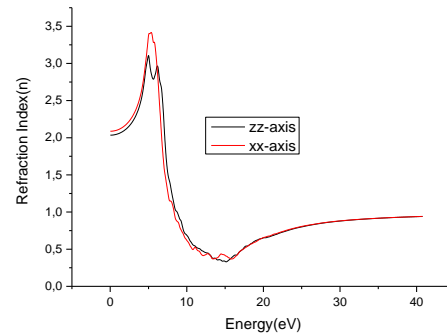
- حوالي 35 eV و 1 eV على المحور xx
- حوالي 18 eV على المحور zz

**الشكل III-2: الجزء التخيلي (أ) والجزء الحقيقي (ب) من دالة العزل الكهربائي لمركب  $\beta$ -LiAlH<sub>4</sub>**

### 3-2-4- معامل الانكسار

ننظر الآن في ثابت بصري خطي آخر معتمد على التردد وهو معامل الانكسار  $n(\omega)$ .  
يصف هذا المؤشر سلوك موجة كهرومغناطيسية في وسط... بالنسبة لـ  $\beta$ -LiAlH<sub>4</sub>، تبدأ القيم  
في بداية المنحنى عند حوالي 2.9 إلكترون فولط.

اللون الاحمر الاتجاه البلوري وفق xx  
اللون الاسود الاتجاه البلوري وفق zz



### التفسير:

يصف معامل الانكسار مديسة انتشار الضوء في المادة مقداراً بالفراغ، وكيف ينحني الضوء عند مروره  
ر هبها. تظهر قمم واضحة عند:

حوالي 2.9 eV

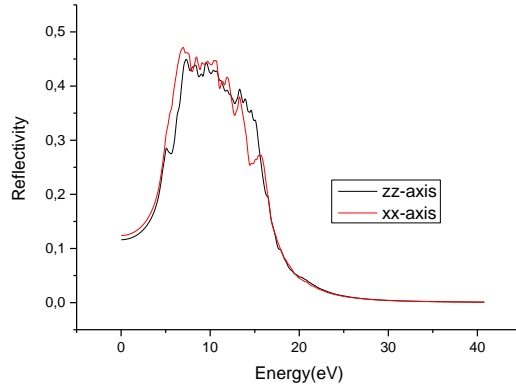
حوالي 3.5 eV

هذه القيم مترتب مباشرةً بـ  $\epsilon_1(\omega)$  و  $\epsilon_2(\omega)$  عبر علاقات كراميرز-كرونينغ.

**الشكل III-3: معامل الانكسار  $n(\omega)$  لمركب  $\beta$ -LiAlH<sub>4</sub>**

## 3-2-5- الانعكاسية

خاصية بصرية أخرى مثيرة للاهتمام نعتبرها في هذه الدراسة هي الانعكاسية  $R(\omega)$ ... بالنسبة لـ  $\beta$ -LiAlH<sub>4</sub>، يبدأ منحنى الانعكاسية عند قيمة تبلغ حوالي 24%...



## التفسير:

يوضح هذا المنحنى مقدار الضوء الذي ينعكس من سطح المادة عند طاقات مختلفة. أبرز النتائج:

- يظهر قمته الرئيسية تبلغ حوالي 68% عند 10.5 eV على المحور y

الشكل III-4: معامل الانعكاس  $R(\omega)$  لمركب  $\beta$ -LiAlH<sub>4</sub>

## 3-2-6- معامل الامتصاص

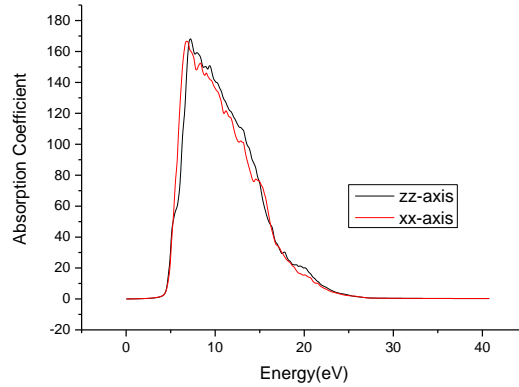
يُظهر الشكل III.11 معامل الامتصاص لمركب  $\beta$ -LiAlH<sub>4</sub>، يحتوي هذا المعامل على عتبة عند حوالي 4 إلكترون فولت.

## التفسير:

يوضح هذا المنحنى كمية الضوء الممتصة أثناء مرورها عبر المادة. كلما ارتفعت قيمة معامل الامتصاص، قلّ اختراق الضوء للمادة. أبرز النتائج:

- يصل معامل الامتصاص إلى القيمة الواضحة عند 8 eV لمركب  $\beta$ -LiAlH<sub>4</sub>
- تشير هذه القيمة إلى المنطقة الطيفية فوق البنفسج البعيد

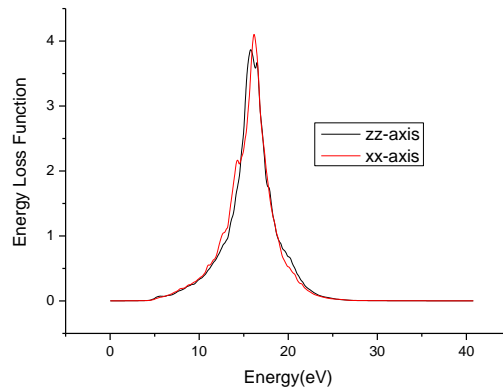
هذا يعني أن المركب متصل بالضوء بكفاءة عالية في نطاق الطاقة هذا.



الشكل III-5: معامل الامتصاص  $I(\omega)$  لمركب  $\beta\text{-LiAlH}_4$

### 3-2-7- دالة فقدان الطاقة

تُظهر منحنيات فقدان الطاقة الموضحة في الشكل III.12a قيمة غير صفرية في منطقة الطاقة بين 5 و 23 إلكترون فولت تقريباً لـ  $\beta\text{-LiAlH}_4$ .



### التفسير:

تشير قمم دالة فقدان الطاقة للطاقتين البلازموניות عند 15.5 eV و 17 eV. أبرز النتائج:

لـ  $\beta\text{-LiAlH}_4$  قمم عند 15.5 eV و 17 eV. الفرق في موضع قمة البلازمونية عكس الفرق في كثافة الإلكترونات والحرارة في كلا المركبين.

الشكل III-6: دالة فقد الطاقة لمركب  $\beta\text{-LiAlH}_4$

## 3-3-التقصي الكهروكيميائي

تستحق الأانات اهتماماً خاصاً بسبب قابليتها للانعكاس العالية وكثافات الهيدروجين العالية، مما يلمح إلى سعة عالية قابلة للانعكاس لأيونات الليثيوم [21-23]. يتمتع الليثيوم بأقوى ميل لفقدان الإلكترونات نظراً لأنه يحتوي على إلكترون واحد فقط في غلافه الخارجي. عندما يكون الليثيوم جزءاً من هيدريدات  $\beta\text{-LiAlH}_4$ ، فمن الضروري جداً دراسة قابليته للانعكاس في هذه الأنظمة [24].

الخاتمة

---

تستخدم الحسابات الحالية طريقة)FP-LAPW+lo(الموجات المستوية المعززة خطياً ذات الجهد الكامل بالإضافة إلى المدارات المحلية) مع تقريب التدرج المعمم (GGA). تم حساب الخصائص الهيكلية عند قيم الحجم المتوازن واستخدمت لحساب الخصائص الإلكترونية.

تم حساب كثافة الحالات الكلية والجزئية للمدارين s و p في الليثيوم (Li)، والجزئية للمدارات s و p و d في الألمنيوم (Al)، والجزئية للمدار s في الهيدروجين (H) للبنية رباعية الزوايا.  $\beta$ -LiAlH<sub>4</sub> (I41/a).

يتم تحديد الثوابت البصرية الخطية المعتمدة على التردد بشكل أساسي بواسطة دالة العزل الكهربائي المعقدة  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_1(\omega) + i\varepsilon_2(\omega)$ ، ومعامل الانكسار متباين الخواص  $n(\omega)$ ، والانعكاسية  $R(\omega)$ . تنمو هذه الأخيرة بمعدلات مختلفة على طول المحورين x و y لمركب

$\beta$ -LiAlH<sub>4</sub>، ويعرض نطاق الطاقة [4.66 – 14.35] إلكترون فولت قمماً مميزة، القمة الرئيسية منها تبلغ حوالي 68% عند 10.5 إلكترون فولت على المحور y.

بالنسبة لمعامل الامتصاص  $I(\omega)$  في مركب  $\beta$ -LiAlH<sub>4</sub>، تُلاحظ قمة قوية عند 8 إلكترون فولت على طول كلا المحورين. تصل دالة فقدان الطاقة  $L(\omega)$  إلى موضع القمة عند 15.5 إلكترون فولت و 17 إلكترون فولت لمركب  $\beta$ -LiAlH<sub>4</sub>.

# قائمة المراجع

---

- [1] M. Adel F. Al Alam, "Modélisation au sein de la DFT des propriétés des structures électronique et magnétique et de liaison chimique des Hydrures d'Intermétalliques". Université Bordeaux I (2009)
- [3] G.G. Libowitz, "The Solid State Chemistry of Binary Metal Hydrides", Ed. W. A. Benjamin, Inc, New-York (1965).
- [4] M. Fichtner, O. Fuhr, O. Kircher, Magnesium alanate-a material for reversible hydrogen storage?, Journal of alloys and compounds 356-357 (2003) 418-422.
- [5] S-I Orimo, Y. Nakamori, J. R. Eliseo, A. Züttel, C. M. Jensen, Complex hydrides for hydrogen storage, Chemical reviews 170 (2007) 4111-4132.
- [6] B. Bogdanovic, M. Schwickardi, Ti-doped alkali metal aluminium hydrides as potential novel reversible hydrogen storage materials, Journal of alloys and compounds 253-254(1997) 1-9.
- [7] P. Vajeeston, P. Ravindran, R. Vidya, H. Fjellvåg and A. Kjekshus, Phys. Rev. B, 68 (2003) 212101.
- [9] D. Blanchard, H.W. Brinks, B.C. Hauback, P. Norby, Desorption of  $\text{LiAlH}_4$  with Ti- and V-based additives, Materials science and engineering B 108 (2004)54-59.
- [13] Chaise, A., de Rango, P., Marty, Ph., Fruchart, D., Miraglia, S., Olivès, R., &Garrier, S. (2009). Enhancement of hydrogen sorption in magnesium hydride using expanded natural graphite. International Journal of Hydrogen Energy, 34(20), 8589-8596.
- [18] G. G. Libowitz, H. F. Hayes et T. R. P. Gibb Jr., J. Phys. Chem. 62, 76 (1958).

- [29] Y. Fukai, The Metal-Hydrogen System, Springer Series in Materials (1993).
- [1] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B136, 864 (1964).
- [2] E. Schrödinger, Ann. Physik 84, 361 (1926).
- [3] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys.87, 457 (1927).
- [1] L. Zaluski, A. Zaluska and J.O. Ström-Olsen, J. Alloys Compd., 290 (1999) 71.
- [2] V.P. Balema, V.K. Pecharsky and K.W. Dennis, J. Alloys Compd., 313 (2000) 69.
- [3] J. Chen, N. Kuriyana, Q. Xu, H.T. Takeshita and T. Sakai, J. Phys. Chem. B, 105 (2001) 11214.
- [4] D. Singh, Planes Waves, Pseudo-Potentials and the LAPW Method, Kluwer Academic Publishers Boston, (1994) Dordrecht, London.
- [5] K. Schwarz and P. Blaha, Comput. Mater. Sci., 28 (2003) 259.
- [6] W. Kohn and L. Sham, Phys. Rev. A, 140 (1965) 1133.
- [7] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys. Rev. B, 136 (1964) 864.
- [8] P. Blaha, K. Schwarz, G.K.H. Madsen, D. Kvasnicka and J. Luitz, WIEN2k: An Augmented Planewave+Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, (2001) Techn. Universit. Wien, Austria.
- [9] J.P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett., 77 (1996) 3865.
- [10] G. Kresse and J. Furthmüller, Comput. Mater. Sci., 6 (1996) 15.

- 
- [11] P. Vajeeston, P. Ravindran, R. Vidya, H. Fjellvåg and A. Kjekshus, *Phys. Rev. B*, 68 (2003) 212101.
- [12] P. Vajeeston, P. Ravindran, A. Kjekshus and H. Fjellvåg, *Phys. Rev. B*, 69 (2004) 020104.
- [13] F.D Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 30 (1944) 244.
- [14] S. Djeroud and F. Adjailia, *Adv. Quantum Chem.*, 68 (2014) 293.
- [15] M.J.V. Setten, V.A. Popa, G.A.D. Wijs and G. Brocks, *Phys. Rev. B*, 75 (2007) 035204.
- [16] K. Miwa, N. Ohba and S. Towata, *Phys. Rev. B*, 69 (2004) 245120.
- [17] O. Madelung, *Introduction to Solid State Theory*, Springer, (1978) Berlin, Heidelberg.
- [18] F. Wooten, *Optical Properties of Solids*, (1972) Academic, New York.
- [19] C. Ambrosch-Draxl and J.O. Sofo, *Comput. Phys. Commun.*, 175 (2006) 1.
- [20] S. Yang, H. Xu, D. Bo, S. Mao and Z. Ding, *Chin. J. Chem. Phys.*, 29 (2016) 663.
- [21] L. Silvestri, S. Forgia, L. Farina, D. Meggiolaro, S. Panero, A. La Barbera, S. Brutti and P. Reale, *ChemElectroChem.*, 2 (2015) 877.
- [22] P. Huen and D. B. Ravnsbæk, *Electrochem. Commun.*, 87 (2018) 81.
- [23] L. Silvestri, L. Farina, D. Meggiolaro, S. Panero, F. Padella, S. Brutti and P. Reale, *J. Phys. Chem. C*, 119 (2015) 28766.
- [24] S. Yang, H. Wang, H. Man, Z. Long, J. Yang, S. Sun, J. Ruan, Y. Song and F. Fang, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 15 (2020) 9487.