

بیستمین همایش بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران

دانشگاه شهید چمران اهواز

۱۱ و ۱۲ بهمن ۱۳۹۱

اثر جانشینی Cu بر ساختار بلوری و الکترونی آلیاژ هیدریدی LaNi₅

زارعی، سید مجتبی^{۱*}؛ عربی، هادی^{۱،۲}؛ سرحدی، رضا^۱؛ پورآرین، فائز^۳

^۱ از مایشگاه مغناطیس و ابررسانایی، گروه فیزیک، دانشکده علوم، دانشگاه بیرجند

^۲ گروه فیزیک دانشکده علوم، دانشگاه فردوسی مشهد، مشهد

^۳ دانشگاه کارنگی ملون، ایالت پنسیلوانیا، آمریکا

smojtaba.zareii@gmail.com

arabi_h@yahoo.com

reza.sarhaddi@gmail.com

caspianfp@gmail.com

چکیده

در این مقاله، ویژگی‌های ساختاری و الکترونی آلیاژهای هیدریدی $LaNi_{5-x}Cu_x$ با استفاده از نظریه تابعی چگالی مطالعه شدند. محاسبات انرژی، گرمای تشکیل (آنتالپی) و انرژی هم‌دوسی، بیانگر آن هستند که شکل‌گیری همه ترکیبات از نقطه نظر ترمودینامیکی مطلوب می‌باشند و مکان اتمی ارجح برای اتم‌های ناخالصی Cu مکان‌های $2c$ می‌باشد. با افزایش x پارامترهای شبکه و حجم آن افزایش و از سختی نمونه کاسته می‌شود که با نتایج گزارش شده توافق بسیار خوبی دارند. همچنین نتایج نشان می‌دهند که با افزایش درصد Cu ، پایداری کریستالی نمونه کاهش می‌یابد در حالی‌که پایداری فازی برای نمونه $x=0.5$ حداکثر می‌باشد. جانشینی Cu به‌جای نیکل، علاوه بر افزایش حجم شبکه، سبب پرتشدگی تدریجی نوار $Ni-d$ و تغییر تراز فرمی نیز می‌شود. این موضوع باعث کاهش ظرفیت جذب هیدروژنی و کاهش فشار فلاتی شود که با مشاهدات تجربی توافق خوبی دارد.

Effect of Cu substitution on structural and electronic properties of LaNi₅ hydride alloy

Zareii, Seyyed Mojtaba^{1*}; Arabi, Hadi^{1,2}; Sarhaddi, Reza¹; Pourarian, Faiz²

¹ Department of Physics, Birjand University

² Department of Physics, Faculty of Science, Ferdowsi University of Mashhad, Mashhad

³ Carnegie Mellon University, Pittsburgh, Pennsylvania, United States

Abstract

In this paper, the structural and electronic properties of LaNi_{5-x}Cu_x metal hydride alloys were studied using Density functional theory (DFT). The calculated results from energy, enthalpy and cohesive energy indicate that the formation of all compounds is favorable from the thermodynamic point of view, and Cu atoms prefer to occupy 2c Sites. With increasing x, the lattice parameters and its volume increase, and hardness of samples decreases that are in good agreement with experimental results. The results also show that with the increase of Cu content, the structural stability of the alloys decreases, while the maximum phase stability happens for alloys with x=0.5. In addition, the substitution of Ni by Cu leads not only to increasing the lattice volume but also the filling of the Ni-d states increases which results to changing of Fermi level. This results in reduction of hydrogen absorption capacity and pressure plateau which are in good agreement with the experimental data.

PACS No. 61.00, 71.15, 71.20

مقدمه

بیستمین همایش بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران

دانشگاه شهید چمران اهواز

۱۱ و ۱۲ بهمن ۱۳۹۱

ترکیب بین فلزی LaNi_5 بعزت ظرفیت جذب هیدروژنی بالا، سینتیک نسبتاً خوب، برگشت‌پذیری و خواص الکتروشیمیایی مطلوب در محدوده فشار اتمسفر و دمای اتاق، به‌عنوان ماده جاذب هیدروژن و الکتروود منفی باتری‌های قابل شارژ نیکل-هیدرید فلزی Ni-MH به‌کار می‌رود [۱]. با این حال می‌توان از جانشینی چند جزئی عناصر مختلف استفاده کرد تا خواص هیدروژنی و الکتروشیمیایی آن بهبود یابد [۲]. جانشینی‌های عناصر مختلف ممکن است سبب تغییر سینتیک جذب/ واجذب هیدروژن، پایداری چرخه و همچنین تغییر ظرفیت جذب هیدروژن شود [۲]. بر طبق مدل گاشنایدر^۱ [۳]، چنانچه جانشینی عنصری در مکان Ni، سبب افزایش حجم شبکه شود، فشار فلاتی جذب هیدروژن کاهش می‌یابد؛ اما اگر تعداد الکترون‌های جفت نشده اتم Ni کاهش یابد، در این صورت میزان جذب هیدروژن نیز کاهش می‌یابد. نتایج نشان می‌دهد که جانشینی عناصری از قبیل مس، آلومینیوم، قلع و یا سیلیسیوم در مکان نیکل ترکیب پایه LaNi_5 ، می‌تواند پایداری چرخه آلیاژ هیدریدی را بهبود بخشد [۲]. در میان این عناصر، جانشینی مس به جای نیکل سبب کاهش فشار فلاتی جذب هیدروژن از bar ۱/۸ (برای LaNi_5) به حدود ۱ bar (برای LaNi_4Cu) می‌شود که برای کاربردهای مناسب تر on-board از قبیل حمل و نقل می‌باشد [۴]. در این مقاله اثر جانشینی مس بر روی ساختار بلوری و الکترونی ترکیب $\text{LaNi}_{5-x}\text{Cu}_x$ (با $x=0$ و $0/5$)، با استفاده از روش امواج تخت بهبود یافته بعلاوه اوربیتال‌های جایگزیده [۵] (نرم افزار Wien2k)، بررسی می‌شود.

ساختار بلوری و جزئیات روش محاسبات

نتایج پراش پرتو ایکس نشان می‌دهند که ترکیبات $\text{LaNi}_{5-x}\text{Cu}_x$ ($0 \leq x \leq 1/25$) هم ساختار بوده و ساختار هگزاگونال نوع CaCu_5 (گروه فضایی P6/mmm) دارند [۶]. در ترکیب پایه LaNi_5 ، اتم‌های La، Ni نوع اول و Ni نوع دوم، به ترتیب، در مکان‌های $1a(0,0,0)$ ، $2g(0,0,0,5/5)$ و $2c(0,3333,0,6667,0)$ قرار دارند [۶و۱]. محاسبات ساختار الکترونی این ترکیبات در چارچوب نظریه تابعی چگالی و با استفاده از کد محاسباتی Wien2k [۷] انجام شد. برای شبیه‌سازی ترکیبات، مقادیر شعاع کره‌های مافین تین برای اتم‌های La، Ni و Cu به ترتیب برابر $2/35$ ، $2/24$ و $2/24$ انتخاب شدند. تعداد K نقطه‌ها در کل منطقه اول بریلوئن برابر 2000 ، مقادیر بهینه $R_{\text{mt}} \times K_{\text{max}}$ و G_{max} برابر ۹ و ۱۴ (با استفاده از ملاک همگرایی انرژی) و پتانسیل همبستگی-تبادلی از نوع تقریب گرادیان تعمیم یافته (PBE96) [۷] انتخاب شدند.

نتایج و بحث

نتایج مطالعات انجام شده [۸] نشان می‌دهند که مکان ارجح برای اتم مس در ترکیب $\text{LaNi}_{5-x}\text{Cu}_x$ ، موقعیت ۲c می‌باشد. با این حال در این مقاله، برای ترکیبات شامل ناخالصی Cu موقعیت‌های محتمل مختلف برای اشغال توسط اتم مس، شامل مکان‌های ۲c و ۳g، در نظر گرفته شدند تا با استفاده از کمینه‌سازی انرژی، مکان‌های ارجح برای اتم‌های Cu محاسبه شوند. در محاسبات برای شبیه‌سازی ترکیب با $x=0/5$ ، از سوپرسل $1 \times 1 \times 2$ (در راستای Z دو برابر شده) استفاده شد که شامل دو واحد فرمول (LaNi_4Cu) می‌باشد. سپس ثابت‌های شبکه بهینه با کمک اصل کمینه‌سازی انرژی، محاسبه شدند در این مرحله از پارامترهای شبکه تجربی [۶] به عنوان نقطه شروع استفاده شد. نتایج این محاسبات (جدول ۱) نشان می‌دهند که برای ترکیب با $x=0/5$ ، مدل ۲ پایدارتر و برای ترکیب با $x=1$ ، مدل ۳ پایدارتر است که با نتایج دیگران [۸] همخوانی بسیار خوبی دارند. در ادامه مدل‌های ۲ و ۳، به ترتیب، برای ترکیبات با $x=0/5$ و ۱ به‌عنوان حالت پایه انتخاب شدند. منحنی تغییرات انرژی کل بلور بر حسب حجم‌های مختلف و همچنین بر حسب تغییرات c/a (طی دو مرحله بهینه‌سازی حجم و بهینه‌سازی مقدار c/a) در شکل ۱ نشان داده شده است. جدول ۲ مقادیر ثابت‌های شبکه بهینه، مدول حجمی، انرژی هم‌دوسی و آنتالپی تشکیل ترکیبات

^۱. Gschneidner

بیستین همایش بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران

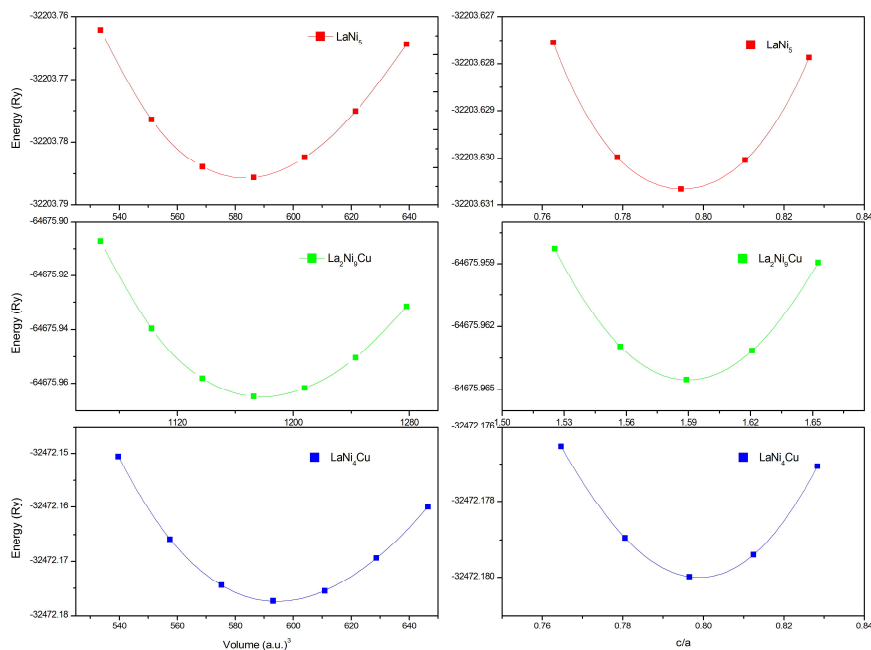
دانشگاه شهید چمران اهواز

۱۱ و ۱۲ بهمن ۱۳۹۱

LaNi₅Cu_x را ارائه می‌دهد. مقادیر گزارش شده توسط دیگران (تجربی و نظری) برای مقایسه نیز درج شده‌اند. چنان‌که مشاهده می‌شود توافق خوبی بین نتایج محاسباتی بدست آمده با داده‌های تجربی وجود دارد. با افزایش X پارامترهای شبکه و در نتیجه حجم شبکه افزایش می‌یابد که بعلاوه شعاع اتمی بزرگتر اتم مس در مقایسه با نیکل می‌باشد (شکل ۲).

جدول ۱: نتایج بدست آمده از در نظر گرفتن مکان‌های محتمل برای اشغال اتم مس در ترکیب LaNi₇Cu و La₇Ni₄Cu (دو واحد فرمولی)

	مدل شبیه سازی	گروه فضایی	مکان اتم Cu	انرژی کل (Ry/cell)
La ₇ Ni ₄ Cu	مدل ۱	Cmmm	۳g (۰/۰/۰.۵/۷۵)	-۶۴۶۷۵/۹۶۰۶۵۹
	مدل ۲	P6m2	۲c (۰/۰.۳۳۳۳/۰.۶۶۶۶)	-۶۴۶۷۵/۹۶۵۰۶۴
	مدل ۳	P6m2	۲c (۰/۰.۳۳۳۳/۰.۶۶۶۶. ۰/۵)	-۶۴۶۷۵/۹۶۵۰۶۱
	مدل ۴	Cmmm	۳g (۰/۰.۵/۰.۵/۷۵)	-۶۴۶۷۵/۹۶۰۶۵۸
LaNi ₇ Cu	مدل ۱	Cmmm	۳g (۰/۵. ۰. ۰/۵)	-۳۲۴۷۲/۱۷۷۴۰۰
	مدل ۲	Cmmm	۳g (۰/۵. ۰/۵. ۰/۵)	-۳۲۴۷۲/۱۷۷۳۷۶
	مدل ۳	P-6m2	۲c (۰/۰.۳۳۳۳/۰.۶۶۶۶)	-۳۲۴۷۲/۱۷۹۹۴۸



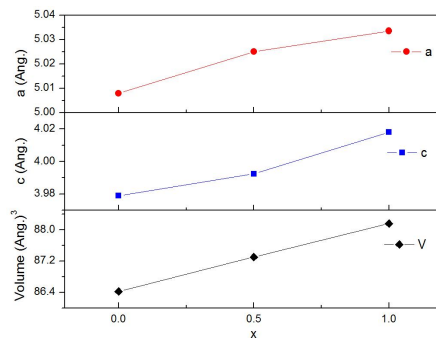
شکل ۱: منحنی تغییرات انرژی بر حسب حجم و بر حسب c/a

چون در ترکیبات AB₅ در اثر جذب هیدروژن حجم شبکه افزایش می‌یابد، انتظار می‌رود که تراکم پذیری شبکه، نقش مهمی را ایفا کند. محاسبات ما نشان می‌دهند که با افزایش درصد Cu، مقادیر مدول حجمی کاهش و در نتیجه مقدار تراکم پذیری افزایش خواهد یافت که انتظار می‌رود فشار فلایتی جذب هیدروژن، با افزایش میزان Cu، کاهش یابد. این انتظار با مشاهدات تجربی گزارش شده [۴] مطابقت دارد. افزایش حجم شبکه با افزایش درصد Cu، خود نیز سبب افزایش حجم ناحیه بین جایگاهی و کاهش فشار فلایتی می‌شود.

بیشترین همایش بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران

دانشگاه شهید چمران اهواز

۱۱ و ۱۲ بهمن ۱۳۹۱



شکل ۲: منحنی تغییرات پارامترهای شبکه و حجم شبکه بر حسب x در ترکیب $\text{LaNi}_{1-x}\text{Cu}_x$ ($x=0$ و 0.5 و 1)

نتایج بدست آمده از محاسبات انرژی هم‌دوسی و انرژی تشکیل، نشان می‌دهند که شکل‌گیری همه ترکیبات از نقطه نظر ترمودینامیکی مطلوب بوده و این ترکیبات پایدار می‌باشند. با افزایش درصد ناخالصی مس، بزرگی انرژی هم‌دوسی کمتر می‌شود و بیانگر آن است که پایداری ساختاری که با حالت‌های پیوندی در ارتباط می‌باشد؛ کاهش می‌یابد. این نتایج با محاسبات مدول حجمی نیز سازگار می‌باشند. از طرفی محاسبات انرژی تشکیل ΔH نشان می‌دهند که با افزودن مس، پایداری فازی ترکیب افزایش می‌یابد به گونه‌ای که حداکثر پایداری فازی، برای نمونه با $x=0.5$ حاصل می‌شود که آن را برای ذخیره‌سازی هیدروژن مناسب‌تر می‌سازد.

جدول ۲: مقادیر پارامترهای شبکه، مدول حجمی، انرژی هم‌دوسی و انرژی تشکیل ترکیبات $\text{LaNi}_{1-x}\text{Cu}_x$ ($x=0$ و 0.5 و 1). کمیت‌های داخل پرانتز مقادیر تجربی و کمیت‌های داخل کروشه مقادیر نظری گزارش شده توسط دیگران هستند که برای مقایسه ارائه شده‌اند.

ترکیب	a, c (Å)	B_0 (GPa)	E_{cohesive} (eV/atom)	ΔH (kJmol ⁻¹ atom ⁻¹)
LaNi_5 ($x=0$)	۵/۰۰۸, ۳/۹۷۹ (۵/۰۰۷, ۳/۸۸۱) ^a [۴/۸۶۳, ۳/۸۵۸] ^d	۱۳۸/۳۱ (۱۳۹) ^b [۱۳۳] ^c و [۱۳۵] ^e	-۵/۳۷۵ - [-۵/۲۱] ^c	-۲۶/۵۴۸ (۲۶/۵) ^e و (۲۷/۶) ^e [-۲۸/۳۳] ^d , [۲۸] ^e
$\text{LaNi}_{4.5}\text{Cu}_{0.5}$ ($x=0.5$)	۵/۰۲۵, ۳/۹۹۲	۱۳۴/۶۵	-۵/۲۸۶	-۲۹/۵۴۷
LaNi_3Cu ($x=1/0$)	۵/۰۳۳, ۴/۰۱۸ (۵/۰۳۲, ۴/۰۰۸) ^a	۱۳۰/۶۹	-۵/۱۶۴	-۲۹/۳۳۳

^a مرجع [۶]، ^b مرجع [۴]، ^c مرجع [۹]، ^d مرجع [۱۰]، ^e مرجع [۱۱]

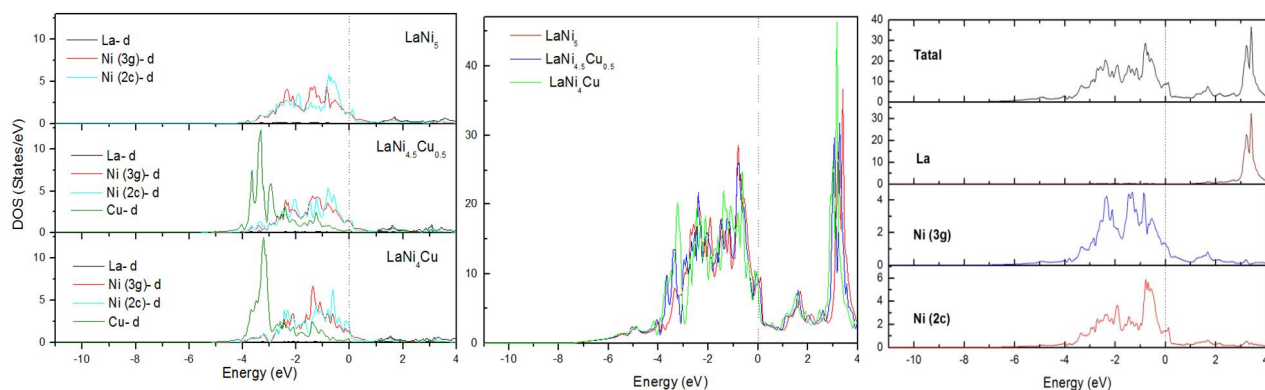
شکل ۳ سمت راست منحنی چگالی حالت‌های الکترونی (DOS) کل اتم‌های La, Ni مکان‌های ۳g و ۲c را در ترکیب پایه LaNi_5 نشان می‌دهد. تراز فرمی بصورت خط چین در انرژی صفر، به عنوان نقطه مرجع انتخاب شد. نتایج نشان می‌دهد که سهم غالب در نوارهای اشغال شده در LaNi_5 ، مربوط به حالت‌های Ni-3d است که بطور کامل پر نیستند. سهم اتم La در زیر تراز فرمی خیلی کم است؛ اما در بالای تراز فرمی و در انرژی حدود ۳/۳ eV سهم زیادی دارد که مربوط به حالت‌های La-4f اشغال نشده می‌باشد. منحنی چگالی حالت‌های الکترونی (DOS) کل ترکیب $\text{LaNi}_{1-x}\text{Cu}_x$ ($x=0$ و 0.5 و 1) در شکل ۳ (وسط) نشان داده شده است. چنان‌که مشاهده می‌شود با افزایش x ، چگالی حالت‌های الکترونی به سمت انرژی‌های منفی‌تر شیفت پیدا می‌کنند به گونه‌ای که قله DOS در تراز فرمی برای ترکیبات شامل مس به زیر تراز فرمی شیفت می‌یابد که سبب افزایش پایداری فازی نمونه می‌شود که با اندازه‌گیری‌های انرژی تشکیل بدست آمده در توافق است. سهم غالب برای حالت‌های اشغال شده اطراف انرژی فرمی متعلق به حالت‌های Ni-d (به خصوص نیکل مکان ۲c) می‌باشد. نتایج نشان می‌-

بیستین همایش بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران

دانشگاه شهید چمران اهواز

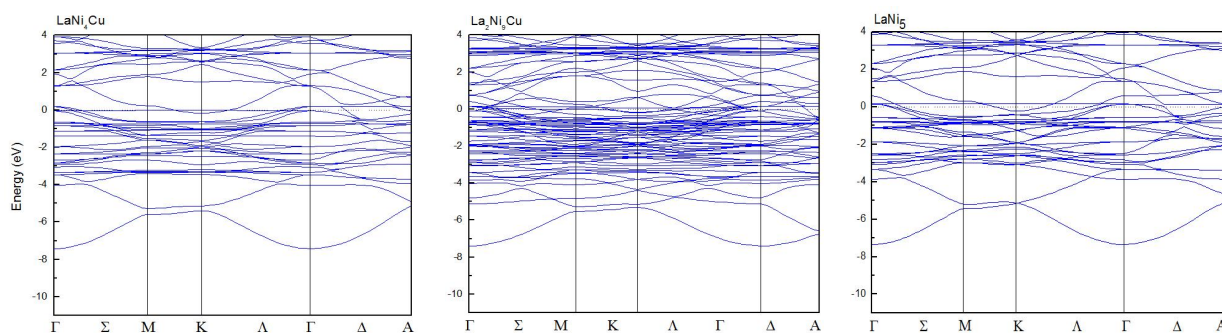
۱۱ و ۱۲ بهمن ۱۳۹۱

دهند که با افزایش درصد ناخالصی مس و در نتیجه افزایش تعداد الکترون‌های ظرفیت در ترکیب و انتقال بار از اتم‌های La و Cu، نوار d اتم Ni به تدریج پر شده که سبب تغییر انرژی فرمی می‌شود؛ به‌گونه‌ای که برای ترکیب با $x=1$ ، نوار Ni-d (در مکان ۲c) تقریباً پر می‌شود. این اثر سبب کاهش پهنای اوربیتال Ni-3d و در نتیجه کاهش هیبریدشدگی Ni-d با La-d می‌شود (شکل ۳ سمت چپ). این رفتار از انبساط شبکه و افزایش فاصله بین اتمی نیز تاثیر می‌پذیرد.



شکل ۳: منحنی DOS کل و جزئی برای اتم‌های La و Ni در ترکیب LaNi_5 (شکل سمت راست)، منحنی DOS کل (شکل وسط) و جزئی (شکل سمت چپ) برای اتم‌های La، Ni، Cu در ترکیب $\text{LaNi}_{5-x}\text{Cu}_x$

انتظار می‌رود، بر طبق مدل گاشنایدر، این پر شدگی تدریجی اوربیتال Ni-d و در نتیجه کاهش تعداد الکترون جفت نشده اتم نیکل، سبب کاهش ظرفیت جذب هیدروژن شود که با مشاهدات تجربی نیز سازگار است. نتایج DOS کل ترکیبات آشکار می‌کنند که پهنای حالت‌های اشغال شده، به درصد ناخالصی مس وابسته است و با افزایش x ، پهنای زیاد می‌شود. هر چند سهم اتم مس در تراز فرمی خیلی کم می‌باشد، حالت‌های Cu-d در زیر تراز فرمی، در گستره انرژی ۳ تا ۴ الکترون ولت، دارای سهم زیادی می‌باشند و گستره انرژی این نوار با افزایش x تغییر محسوسی نمی‌کند. این مقدار با نتایج XPS [۱۲] (۳/۳ الکترون ولت) سازگار می‌باشد. علاوه بر این پهنای این نوار از Ni-3d کمتر است. نتایج بدست آمده از محاسبات ساختارهای نواری (شکل ۴) نشان می‌دهند که همه ترکیب خاصیت فلزی دارند. برای ترکیبات نواری تقریباً هموار در انرژی حدود 1 eV زیر تراز فرمی منجر به قله شدیدی در منحنی DOS می‌شوند.



شکل ۴: ساختار نواری ترکیب LaNi_5 (شکل سمت راست)، $\text{La}_7\text{Ni}_4\text{Cu}$ (شکل وسط) و LaNi_7Cu (شکل سمت چپ)

بیستین همایش بلورشناسی و کانی‌شناسی ایران

دانشگاه شهید چمران اهواز

۱۱ و ۱۲ بهمن ۱۳۹۱

سهم غالب برای این نوارها، متعلق به Ni-3d (و Cu-3d برای $x=1$) می‌باشد، در حالی که حالت‌های La-d سهم ناچیزی دارند که بیانگر هیبریدشدگی ضعیف میان این حالت‌ها می‌باشد. حالت‌های Ni-s در گستره انرژی حدود ۴- تا ۷/۵ eV سهم غالب دارند که بصورت نوارهای پراکنده مشاهده می‌شوند. با افزایش x پهنای نوارهای قرار گرفته در گستره انرژی ۰ تا حدود ۴- eV، افزایش نشان می‌دهد که با نتایج DOS همخوانی دارد و بیانگر همپوشانی اوربیتال‌های d اتم‌های Ni و Cu می‌باشد. با توجه به نتایج محاسباتی بدست آمده در این تحقیق، انتظار می‌رود ترکیب $LaNi_{4/5}Cu_{1/5}$ ، در مقایسه با دو ترکیب دیگر هم‌ساختار با آن، برای استفاده کاربردی مناسب‌تر باشد. چنین انتظاری با مشاهدات تجربی گزارش شده نیز در توافق می‌باشد [۶، ۸ و ۱۲].

نتیجه گیری

در مطالعه حاضر، محاسبات اصول اولیه خواص ساختاری و الکترونی آلیاژهای هیدریدی $LaNi_{5-x}Cu_x$ ، با استفاده از روش امواج تخت بهبود یافته بعلاوه اوربیتال‌های جایگزیده انجام شد. نتایج بدست آمده برای پارامترهای شبکه و دیگر خواص فیزیکی و ترمودینامیکی توافق خوبی با نتایج مقالات گزارش شده دارند. نتایج محاسبات ساختار نواری نشان می‌دهند که افزودن مس، ضمن افزایش حجم ناحیه بین جایگاهی، سبب پرشدگی تدریجی اوربیتال Ni-d می‌شود که انتظار می‌رود سبب کاهش فشار فلاتی و ظرفیت جذب هیدروژن شود. این نتایج با مشاهدات تجربی سازگاری بسیار خوبی دارد. مقایسه نتایج حاصل نشان می‌دهد که ترکیب با $x=0/5$ برای ذخیره سازی هیدروژن مناسب‌تر می‌باشد.

مرجع ها

- [۱] C. Zhang, T. Gao, X. Qi, Y. Zhang, L. Tang, J. Zhou and B. Chen; "First-principles study of the micro-arrangement of hydrogen atoms and electronic properties of $LaNi_5H_x$ ($x: 0.5-7$)"; *Physica B* **403** (2008) 2372-2382.
- [۲] J. Ma, H. Pan, C. Chen and Q. Wang; "Effect of heat treatment on the microstructure and electrochemical properties of AB_5 -type $MI_{Ni_{3.60}Co_{0.85}Mn_{0.40}Al_{0.15}}$ hydride alloy: The microstructure and P-C isotherms"; *International Journal of Hydrogen Energy* **27**, (2002) 57-62.
- [۳] A. Drasner and Z. Blazina; "Hydrogen sorption properties of the $LaNi_{5-x}Ga_x$ alloys"; *Journal of Alloys and Compounds* **359** (2003) 180-185.
- [۴] J.C. Crivello and M. Gupta; "Relationship between compressibility and hydrogen absorption in some Haucke compounds"; *Journal of Alloys and Compounds* **404-406** (2005) 565-569.
- [۵] Blaha P, Schwarz K, Madsen G K H, Kvanicka D and Luitz J 2001 An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties (Wien: Vienna University of Technology)
- [۶] G. E. Grechnev, A. V. Logosha, I. V. Svehkarev, A. G. Kuchin, Yu and A. Kulikov; "Electronic structure and magnetic properties of $RNi_{5-x}Cu_x$ alloys ($R= Y, La, Ce$)"; *Low Temp. Phys.* **32** (2006) 1140.
- [۷] www.wien2k.at
- [۸] J. Xie and N. Chen; "Site preference and structural transition of $R(Ni, M)_5$ ($R= La, Nd, Gd$), ($M= Al, Fe, Co, Cu, Mn$)"; *Journal of Alloys and Compounds* **381** (2004) 1-8.
- [۹] WU Yeqiong and YAN Mufu; "Electronic structure and properties of $LaNi_5$ compound from first principles"; *RARE METALS* **29**, (2010) 351-354.
- [۱۰] J. Prigent, J.M. Joubert and M. Gupta; "Investigation of modification of hydrogenation and structural properties of $LaNi_5$ intermetallic compound induced by substitution of Ni by Pd"; *Journal of Solid State Chemistry* **184** (2011) 123-133.
- [۱۱] L.G. Hector Jr., J.F. Herbst, T.W. Capehart; "Electronic structure calculations for $LaNi_5$ and $LaNi_5H_7$: energetics and elastic properties"; *Journal of Alloys and Compounds* **353**, (2003) 74-85.
- [۱۲] Y. Knyazev, Y. Kuz'min, A.V. Lukoyanov and A.G. Kuchin; "Optical Properties and Electronic Structure of $LaNi_{5-x}Cu_x$ ($x=0-1.2$) Intermetallic System"; *Solid State Phenomena* **168-169** (2011) 529-532.