

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الفيزياء



مذكرة

ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

فرع: فيزياء

تخصص: فيزياء طاقوية والطاقات متجددة

من إعداد الطالبتين: خيشة صابرين/ بن عربي بسمة

دراسة خصائص ثنائي هيدريد التريوم باستخدام

نظرية دالية الكثافة DFT

نوقشت يوم: 2022/ 06/15

امام لجنة المناقشة المكونة من:

بوراس ناصر	أستاذ مساعد —أ—	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	رئيسا
بن مبروك لزهري	أستاذ التعليم العالي	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	مناقشا
عياط زهية	أستاذ محاضر —أ—	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	مشرفا

لسنة الجامعية: 2022/2021

شكر وتقدير

بسم الله الرحمن الرحيم
الحمد لله الذي علم بالقلم علم الإنسان ما لم يعلم، إلهي لا يطيب الليل إلا بشكرك ولا يطيب النهار إلا بذكرك ولا تطيب
الأخرة إلا بعفوك... ولا تطيب الجنة إلا برؤيتك الله جل جلاله
إلى من بلغ الرسالة وأدى الأمانة ونصح الأمة إلى نبي العالمين سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم.
لابد لنا ونحن في آخر خطواتنا في رحلتنا الجامعية من وقفة نعود بها إلى أعوام
قضيناها نحن وأساتذتنا الكرام الذين قدموا لنا الكثير
أقدم أسمي عبارات الشكر و الإمتنان إلى الذين يحملون أقدس رسالة في الحياة
..... إلى أساتذتي الأفاضل جميعهم
إلى من كانت لنا بمثابة أخت كبرى بتقديمها أرقى النصائح والتوجيهات
وحرصها على تقديم المذكرة في أبهى حلة
مشرفتنا الأستاذة: عياط زهية
وجزيل الشكر موصول إلى أعضاء لجنة المناقشة
وإلى أستاذ التعليم العالي بوكراع عمار
مدير مخبر تطوير الطاقات الجديدة
والمتمجدة في المناطق الجافة والصحراوية
(Laboratoire L.E.N.R.E.Z.A)
وإلى كل القائمين على مركز الحسابات المعقدة بالقطب الجامعي 3 على كل ما قدموه لنا
وإلى كل من قدم لنا يد العون والمساعدة وزودنا بالمعلومات
إلى كل من قال لي لا فكان سببا في تحفيزي
إليكم جميعا
جزيل الشكر والإحترام



إهداء

إلى منبع الحب والحنان، إلى سر وجودي، إلى من أنار دعاؤها دروبي

أمي

الغالية

إلى سندي الأول، ملهمي وسر تألقي، إلى من حملت اسمه ولا زلت أحمله بكل فخر

أبي

الغالي

إلى أحباب قلبي وشهد حياتي. إخوتي الأعزاء

إلى شريك حياتي، مأمني وأماني

زوجي الحبيب

إلى توأم الروح ونصفي الثاني، صديقتي المميزة

"خيشة صابرين"

إلى مرشدة طريقنا وموجهتنا في هذه الرحلة. مشرفتنا الأستاذة

"عياط زهية"

إلى كل هؤلاء وهؤلاء أهدي هذا

العمل المتواضع ونسأل الله أن يجعله نبراسا لكل طالب علم

بسمه



إهداء

إلى أول من نطقت الشفاه باسمها مصدر إلهامي سري وملجئ حبيبي
"أمي الغالية"

أدامك الله لنا حضنا دافئاً

إلى أول رجل في حياتي سندي ومصدر أمانني
"والدي العزيز"

فخورة جدا باسمي الذي يرتبط باسمك.

إلى مصدر البهجة والسعادة "إخوتي".

إلى خالدة الذكر التي وفاتها المنية منذ عام أستاذتي
"هبال حسينة"

رحم الله ضحكة لا تنسى وبسمة لا تغيب عن البال.

إلى توأم روحي ورفيقة دربي صديقتي "بسمة"

إلى الدكتورة "عياط زهية" التي رافقتنا خلال هذا البحث وكانت لها بصمة من خلال

توجيهاتها وانتقاداتها البناءة

إلى كل من رافقنا خلال مسيرتنا

الدراسية من أستاذة وأصدقاء.

أهدي لكم بحثي

صابرين

قائمة المحتويات

2	مقدمة عامة	
الفصل الأول: عموميات حول الهيدروجين وهيدريدات الترابيات النادرة		
7	مقدمة	1
7	تعريف الهيدروجين	2-1
8	إنتاج الهيدروجين	3-1
9	التحليل الكهربائي للماء	1-3-1
10	الطاقة النووية	2-3-1
11	الطاقات المتجددة	3-3-1
11	الطاقة الأحفورية	4-3-1
11	من الغاز الطبيعي	1-4-3-1
11	إعادة تشكيل البخار	1-1-4-3-1
12	الأكسدة الجزئية	2-1-4-3-1
12	عن طريق الفحم	3-1-4-3-1
12	الكتلة الحيوية	5-3-1
13	نقل الهيدروجين	4-1
15	تخزين الهيدروجين	5-1
16	تخزين الهيدروجين على شكل غاز	1-5-1
16	تخزين الهيدروجين على شكل سائل	2-5-1
16	تخزين الهيدروجين على شكل صلب	3-5-1
17	عن طريق الإمتزاز	1-3-5-1
17	عن طريق الإمتصاص العكوس	2-3-5-1
17	الهيدريدات	1-2-3-5-1
19	الهيدريدات الأيونية	1-1-2-3-5-1
19	الهيدريدات التساهمية	2-1-2-3-5-1
19	الهيدريدات المعدنية	3-1-2-3-5-1
20	الترابيات النادرة (اللانثينيدات)	6-1
22	خصائص الترابيات النادرة	1-6-1
22	هيدريدات الترابيات النادرة	7-1

قائمة المحتويات

24	الترييوم	8-1
25	أهم الخصائص الفيزيائية لعنصر الترييوم	1-8-1
26	إستعمالات الترييوم	2-8-1
26	هيدريد الترييوم	9-1
27	خلاصة	
28	قائمة المراجع	
الفصل الثاني نظرية دالية الكثافة DFT		
32	معادلة شرودينغر للبلورة	2-2
34	تقريب أويرهايمر	3-2
34	تقريب هارترى فوك.	4-2
35	نظرية دالية الكثافة	5-2
36	نظرية هوهنبارغ كوهن	1-5-2
37	معادلة كوهن شام	2-5-2
38	طاقة تبادل - إرتباط	3-5-2
39	تقريب الكثافة المحلية	1-3-5-2
39	تقريب التدرج المعمم	1-3-5-2
40	حلول معادلة كوهن شام	4-5-2
42	البرامج المعتمدة	6-2
42	برنامج Wien2K	1-6-2
42	التعريف ببرنامج Wien2K	2-6-2
44	مميزات برنامج Wien2K	3-6-2
44	خلاصة	
45	قائمة المراجع	
الفصل الثالث نتائج المحاكاة ومناقشتها		
48	المقدمة	1-3
48	طريقة الحساب	2-3
48	إنشاء ملف	1-2-3
50	تهيئة الحساب	2-2-3
51	حلقة الحساب	3-2-3

قائمة المحتويات

52	تهيئة المعامل	4-2-3
53	نتائج تهيئة حجم الخلية	5-2-3
56	حساب الخصائص	3-3
56	الخصائص التيرمو ديناميكية	1-3-3
59	الخصائص الإلكترونية	2-3-3
59	بنية عصابات الطاقة	1-2-3-3
61	كثافة حالات الطاقة الكلية	2-2-3-3
64	كثافة حالات الطاقة الجزئية	3-2-3-3
66	الكثافة الإلكترونية	4-2-3-3
67	خلاصة	
69	قائمة المراجع	
73	الخاتمة العامة	

قائمة الجداول

الصفحة	عنوان الجدول	الرقم
الفصل الأول: عموميات حول الهيدروجين وهيدريدات الترابيات النادرة		
25	أهم الخصائص الفيزيائية لترييوم	1-1
الفصل الثاني: نظرية دالية الكثافة DFT		
51	تغير قيم الطاقة الكلية بدلالة $R_{MT} * K_{max}$	1-3
54	ثابت الخلية a_0 ، ومعامل الإنضغاطية B_0 ، والمشتقة الأولى لمعامل الإنضغاطية بالنسبة للضغط B' ، والطاقة الكلية لثنائي هيدريد الترييوم TbH_2 مع بعض النتائج التجريبية المتوفرة	2-3
57	الطاقة الكلية لـ TbH_2 ، H_2 ، Tb (hcp).	3-3
58	طاقة التشكل ΔH_f وطاقة التماسك E_{coh} لثنائي هيدريد الترييوم وطاقة الربط لذرة الهيدروجين $E_b(H)$ ومقارنتها بالنتائج التجريبية المتاحة.	4-3
الفصل الثالث: نتائج المحاكاة ومناقشتها		
62	طاقة فيرمي وكثافة الحالات عند مستوى فيرمي	5-3
65	كثافة الحالات عند مستوى فيرمي للمحطات الذرية d-eg، d-t2g، s، p، d لذرة الترييوم والمخط s لذرة الهيدروجين.	6-3

قائمة الأشكال والمحتويات

الرقم	عنوان الشكل	الصفحة
الفصل الأول: عموميات حول الهيدروجين وهيدريدات الترابيات النادرة		
1-1	ذرة الهيدروجين.	8
2-1	نظائر الهيدروجين.	8
3-1	أهم مصادر إنتاج الهيدروجين.	9
4-1	شكل توضيحي لعملية التحليل الكهربائي.	10
5-1	أطوال شبكات نقل الهيدروجين عالميا.	14
6-1	أعمدة بيانية توضح الحدود القصوى للهيدروجين في شبكات نقل الغاز الطبيعي	14
7-1	تخزين الهيدروجين.	15
8-1	نموذج بروناور للإمتزاز متعدد الطبقات هو التوزيع العشوائي للجزيئات على سطح المادة	17
9-1	آلية تخزين الهيدروجين في هيدريدات المعادن	18
10-1	نموذج للهيدريد	20
11-1	الجدول الدوري للعناصر الكيميائية	21
12-1	يوضح نسب إنتاج العناصر النادرة في العالم	21
13-1	المواقع البنينة الرباعية والثمانية الوجوه للبنية الممركزة الوجوه (a). مواقع بينية رباعية الوجوه و b مواقع بينية ثمانية الوجوه	22
14-1	صورة توضح صندوق القفزات	23
15-1	مخطط الأطوار في هيدريدات الترابيات النادرة	24
16-1	يوضح معدن التريوم	24
17-1	التوزيع الإلكتروني حسب المستويات الطاقوية	25
الفصل الثاني: نظرية دالية الكثافة DFT		
1-2	كوهن يستلم جائزة نوبل	36
2-2	مخطط حلول معادلة كوهن شام	41
3-2	مخطط خوارزمية برنامج WIEN2K	43
الفصل الثالث: نتائج المحاكاة و مناقشتها		
1-3	إنشاء ملف case-directory	48

قائمة الأشكال والمحتويات

49	النافذة الرئيسية لـ W2web	2-3
49	البنية البلورية لهيدريد الترييوم TbH_2 باستخدام XcryDen	3-3
50	برنامج الإعدادات الأولية.	4-3
51	نافذة SCF	5-3
52	نافذة OptimizV	6-3
56	نافذة حساب الخصائص في برنامج Wien2k	7-3
60	منطقة بريليون الأولى مرفقة بنقاط عالية التناظر	8-3
61	بنية عصابات الطاقة لثنائي هيدريد الترييوم TbH_2 .	9-3
62	نافذة كثافات الحالة لثنائي هيدريد الترييوم TbH_2 في برنامج Wie2k	10-3
63	كثافة الحالات الكلية total DOS لثنائي هيدريد الترييوم TbH_2	11-3
67	مقطع أفقي للكثافة الإلكترونية لثنائي هيدريد الترييوم في المستوى (1 1 0)	12-3

الصفحة	عنوان المنحنى	الرقم
الفصل الثالث: نتائج المحاكاة ومناقشتها		
52	منحنى تغير الطاقة الكلية بدلالة $R_{MT} * K_{max}$	1-3
54	تغير الطاقة الكلية لثنائي هيدريد الترييوم TbH_2 بدلالة الحجم	2-3
64	كثافة الحالات الكلية والجزئية لثنائي هيدريد الترييوم TbH_2	3-3

مقدمة عامة

ربما تمثل اليقظة الحالية لدول العالم بشأن المناخ نقطة فارقة في مستقبل النفط عالميا، خاصة مع تصاعد التوجه لبناء مستقبل نظيف. بالإضافة إلى الوعد الذي قطعه قادة و زعماء العالم على أنفسهم خلال مؤتمر المناخ العالمي بضرورة التخلص تدريجيا من الفحم وتقليص أنشطة الوقود الأحفوري بسبب إنبعاثات الغازات الدفيئة وغازات الاحتباس الحراري، أصبح أمر تحول مصادر الطاقة حتميا ولا بد من الانحياز إلى وقود الهيدروجين [1].

يعد الهيدروجين مصدرا مهما ومتعدد الاستخدامات في مجالات الطاقة نظرا لأهميته كعنصر لا يصدر أي إنبعاثات ضارة على الإطلاق، إنه من المتوقع أن يلعب دورا حاسما في التحول العالمي نحو مصادر الطاقة المنخفضة الكربون وتحقيق التنمية المستدامة، حيث من المتوقع أن يمثل ما يصل إلى 18% من الطلب العالمي بحلول العام 2050 [2].

يمكن إنتاج الهيدروجين بعدة مصادر وطرق مختلفة عن طريق التحليل الكهربائي للماء، باستخدام مصادر الطاقة المتجددة أو الوقود الأحفوري مع إزالة جزء أو جل الكربون [3] بالطاقة النووية أو الأحفورية، أو عن طريق الكتلة الحيوية [4]. يكمن التحدي الرئيسي التقني لوقود الهيدروجين في نقله وتخزينه، يتبع نقل الهيدروجين المبادئ ذاتها المستخدمة لنقل الغاز الطبيعي ويتم بواسطة مركبات على شكل غاز أو سائل داخل حاويات خاصة، أو يتم نقله عبر خطوط أنابيب والتي تشبه إلى حد بعيد الخطوط المستخدمة لنقل الغاز الطبيعي [5]. ويتم تخزين الهيدروجين بالشكل المضغوط، السائل وفي حالته الصلبة و هذه الأخيرة تكون بعدة طرق أهمها الإمتزاز (طريقة فيزيوكيميائية وتكون خاصة على الأسطح الكربونية [6])، وتوجد طريقة أخرى وهي الإمتصاص العكوس عند شروط محددة فيما يخص الضغط ودرجة الحرارة [7] ثم استخدامه في الكثير من التطبيقات الصناعية.

تعتبر عملية تخزين في شكل هيدريد معدني الأرقى والأحسن لإمتلاكها عدة ميزات جذابة، ومن بين هذه المركبات نخص بالذكر الترابيات النادرة وهي ليست نادرة كما سميت وتقع في المجموعة السادسة في الجدول الدوري.. و عناصر الترابيات النادرة تصنف إلى ثقيلة وخفيفة وهذه الأخيرة أكثر وفرة عن غيرها، وتتميز هذه العناصر بالعديد من الخصائص المتشابهة وهذا راجع لوجود المحط الذري $4f$ بمداراته الفرعية السبعة التي تتسع

المقدمة العامة

ل14 إلكترون مع إمكانية إنتقال الإلكترونات فيما بينها، ويتميز هذا الأخير بعدم دخوله في تكوين الروابط الإلكترونية.

هيدريدات الترابية النادرة يتم تخزين الهيدروجين فيها بشكل ذرات بدلا من جزيئات داخل شبكتها البلورية في المواقع البينية الغير مشغولة رباعية السطوح أو ثمانية السطوح في الشبكة.

تطورت نظرية ميكانيك الكم إنطلاقا من الميكانيك الكلاسيكي، ويعد ميكانيك الكم أفضل تصور متوفر في العالم الفيزيائي خاصة. و ميكانيك الكم إهتم بدراسة خصائص بعض المواد بإستخدام نظرية شرودينجر وحلها لعدد محدد من الذرات والجزيئات، و تستعمل نظرية دالية الكثافة DFT لحل معادلة شرودينجر، والتي تعود جذورها للنموذج الذي وضعه توماس لويلين وانريكو فيرمي في أواخر 1920.

يعتمد برنامج المحاكاة WIEN2K على نظرية دالية الكثافة DFT، وهو يعتبر من أهم البرامج المحاكاة المستخدمة في فيزياء الجسم الصلب والكيمياء الكمية.

الهدف من هذه الدراسة إيجاد الخصائص الفيزيائية (البنوية، الإلكترونية والتيرموديناميكية) لثنائي هيدريد الترييوم TbH_2 بإستعمال نظرية دالية الكثافة DFT.

تحتوي هذه المذكرة على مقدمة عامة و ثلاثة فصول حيث يتضمن الفصل الأول عموميات حول الهيدروجين (تعريفه، إنتاجه، نقله وطرق تخزينه) وهيدريد الترييوم، أما الفصل الثاني فتطرقنا إلى معادلة شرودينجر ولنظرية دالية الكثافة DFT بتقديم المبادئ الأساسية لها وعرض برنامج المحاكاة WIEN2K، ويحتوي الفصل الثالث على نتائج دراسة خصائص ثنائي هيدريد الترييوم TbH_2 بإستخدام برنامج WIEN2K ومناقشة هذه النتائج.

وفي الأخير قمنا بإستنتاج عام و التذكير بالنتائج الرئيسية المتحصل عليها في هذه الدراسة وتقديم افاق مستقبلية حول هذا الموضوع.

المراجع:

- [1] <https://al-ain.com> ; 2022-01-18.
- [2] <https://www.adnoc.ae/ar/our-business/hydrogen>.
- [3] WWW.adanoc.ae.
- [4] <https://attaqa.net/2022/02/02>.
- [6] <http://Library.fes.de>.
- [7] P. Hoffmann. Tomorrow's Energy. Hydrogen, Fuel Cells, and The Prospects for a cleaner Planet. 2012.

الفصل الأول:

عموميات حول الهيدروجين

وهيدريدات الترابيات النادرة



1-1- المقدمة Introduction:

يتميز غاز الهيدروجين بعدد من الخصائص الهامة التي تؤهله لأن يكون "وقود المستقبل" [1]، حيث يهتم الباحثون حاليا بدراسة مجالات إنتاج الهيدروجين وأساليب تخزينه وطرق نقله وميادين استعماله وذلك بسبب كونه وقود خال من التلوث [2].

يعد تخزين الهيدروجين أحد الأهداف الحالية لإقتصاد الهيدروجين، حيث تهدف أغلب الأبحاث إلى تخزين الهيدروجين على شكل مادة حاملة للطاقة، وتعتبر المعادن وبالأخص الترابيات النادرة من أحسن ما يمكن أن يخزن فيه الهيدروجين عن طريق الإمتصاص وتسمى المركبات الناتجة بالهيدريدات.

1-2- تعريف الهيدروجين Definition of hydrogen:

أكتشف الهيدروجين من طرف العالم الإنجليزي هينريكافندش وذلك عام 1766، حيث انه رسم مخططا تفصيليا بعد اكتشافه له [3]، لكن لم يطلق عليه اسم آنذاك وبقي الأمر كذلك حتى قام الكيميائي انطوان لافوازيه ذي الأصول الفرنسية بإعطائه اسم الهيدروجين [4].

الهيدروجين عنصر كيميائي له الرمز (H) وله العدد الذري 1 يقع في الجدول الدوري للعناصر ضمن مجموعة الدورة الأولى، ويعتبر الهيدروجين مادة غازية لا طعم ولا لون ولا رائحة لها كما أنها مادة غير قابلة للاشتعال، ويتكون الهيدروجين كما هو موضح في الشكل (1-1) من إلكترون سالب واحد مرتبط بنواة الذرة التي تحتوي على بروتون واحد موجب [5].



الشكل (1-1): ذرة الهيدروجين.

الفصل الأول عموميات حول الهيدروجين وهيدريدات الترابيات النادرة

يعد الهيدروجين أحد أكثر الغازات وفرة في الطبيعة إذ يشكل حوالي 75 من المائة من كتلة الكون [5]، حيث أنه من أخف العناصر الكيميائية على الإطلاق يتميز عن باقي الغازات أن له أكبر قدرة على الانشطار [5].

للهدروجين ثلاث نظائر رئيسية الموضحة في الشكل (1-2)، وهي البروتيوم و الديوتيريوموتريتيوم. [6].



الشكل (1-2): نظائر الهيدروجين.

1-3- إنتاج الهيدروجين Hydrogen Production:

يمكن إنتاج الهيدروجين من عدد كبير من المصادر وبطرق مختلفة، ومن أهم المصادر موضحة في الشكل (1-3)، حيث أن العلماء في بحث مستمر لإيجاد الطرق المثلى لإنتاجه من حيث المواد الداخلة في التفاعل والتكلفة الملائمة والمعقولة كونه يأتي من مصادر متعددة تختلف من حيث الكفاءة و الاستدامة، و لأنه من المستحيلات وجوده حرا في الطبيعة بل يتم استخرجه من مواد أخرى كالماء والمركبات الكربونية [7].

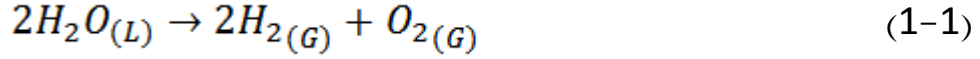


الشكل (1-3): أهم مصادر إنتاج الهيدروجين.

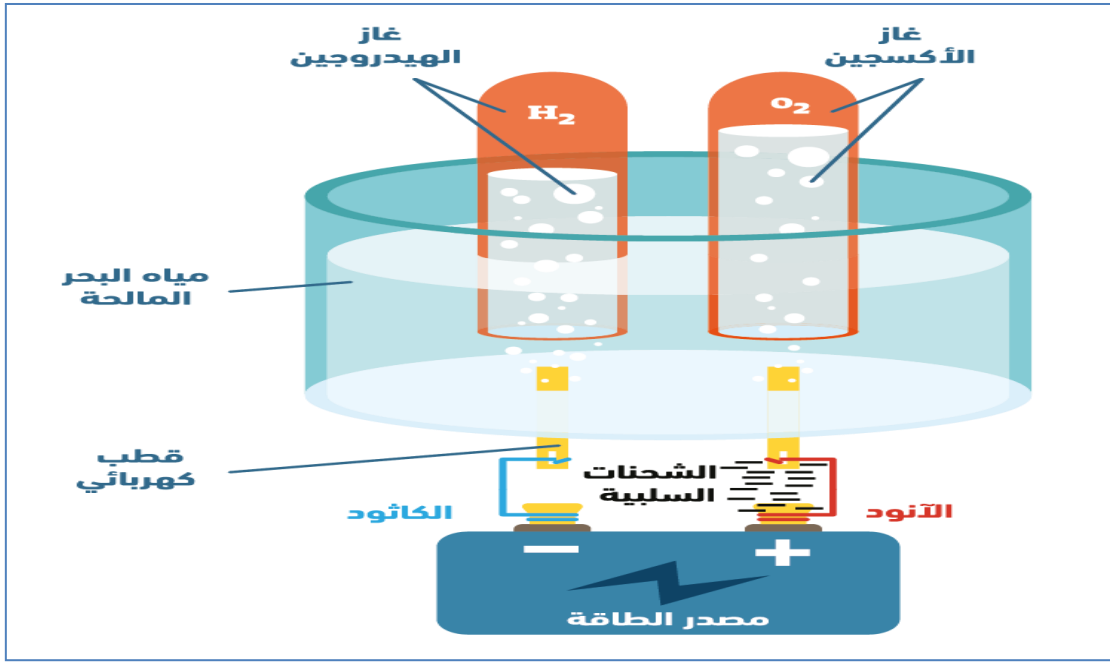
الفصل الأول عموميات حول الهيدروجين وهيدريدات الترابيات النادرة

1-3-1- التحليل الكهربائي للماء:

عملية التحليل الكهربائي للماء هي طريقة قديمة بسيطة يمكن تطبيقها بتمرير تيار كهربائي بين قطبين مغمورين في الماء كما هو موضح في الشكل (1-4) بحيث يلاحظ تجمع غاز الهيدروجين على المصعد إذ يعتبر من نواتج التفاعل كما يظهر في المعادلة التالية:



هذه العملية لا يمكن الاعتماد عليها لإنتاج الهيدروجين صناعيا لأنها غير مجدية اقتصاديا وذلك للطاقة الكبيرة المستهلكة لإجرائها [6].



شكل (1-4): شكل توضيحي لعملية التحليل الكهربائي.

1-3-2- الطاقة النووية:

توصلت الدراسات المستقلة التي أجراها معهد أورورا (Aurora) لبحوث الطاقة البريطاني إلى ضرورة الاستفادة من الطاقة النووية لتوليد الكهرباء وإنتاج الهيدروجين لتسهيل إزالة الكربون وتقليل الاعتماد على الوقود الأحفوري [8]. يتم إنتاج الهيدروجين عن طريق التحليل الكهربائي للماء باستخدام الكهرباء المولدة بواسطة محطات الطاقة النووية لفصل مكونات إلى هيدروجين وأوكسجين في أجهزة التحليل الكهربائي.

الفصل الأول عموميات حول الهيدروجين وهيدريدات الترابيات النادرة

تعتبر دولة الإمارات أول دولة عربية وثانية عالميا التي أعلنت عن إنتاج الهيدروجين من الطاقة النووية [9] والذي يعرف بالهيدروجين الأصفر.

1-3-3-الطاقات المتجددة:

تعتبر طاقة الرياح والطاقة الشمسية من بين الطاقات المتجددة الأكثر إنتشارا في وقتنا الحاضر، يتم استغلال هذه الطاقات في توليد الكهرباء والتي بدورها تستعمل في عملية التحليل الكهربائي للماء لإنتاج الهيدروجين، حيث ينتج هيدروجين نظيف للبيئة يعرف بالهيدروجين الأخضر.

من بين الدول التي تهدف إلى إنتاج هذا النوع من الهيدروجين دولتنا الجزائر بالشراكة مع " ابني" الايطالية، حيث سيكون للجزائر دور مهما في تصدير الهيدروجين إلى أوروبا بتكلفة جد تنافسية حسب ما صرح به وزير الانتقال الطاقوي والطاقات المتجددة [10].

1-3-4-الطاقة الاحفورية:

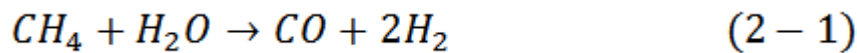
يتم إنتاج الهيدروجين حاليا بنسبة 95 بالمئة من الوقود الأحفوري [11] حيث يعد المصدر الرئيسي لإنتاجه وذلك بتطبيق عدة طرق على المركبات الهيدروكربونية المختلفة.

1-3-4-1-من الغاز الطبيعي:

يمكن إنتاج الهيدروجين من الغاز الطبيعي بعدة طرق منها:

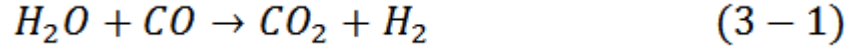
1-1.4.3.1:إعادة تشكيل البخار:

وهي تعد أرخص مصدر للهيدروجين الصناعي حاليا، تتم العملية عن طريق تسخين الغاز ما بين 700-1100 درجة مئوية [9] في وجود بخار الماء ومحفز النيكل كما تظهر معادلة التفاعل التالية:



يؤدي هذا التفاعل إلى تفكيك جزيئات الميثان [12]، كما يتم توليد هيدروجين إضافي عن طريق تفاعل أكسيد الكربون المنتج مع الماء.

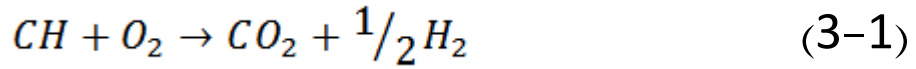
الفصل الأول عموميات حول الهيدروجين وهيدريدات الترابيات النادرة



وتنتج هذه الطريقة ما يتراوح بين 9 أطنان إلى 12 طنا من ثنائي اوكسيد الكربون مقابل كل طن من إنتاج الهيدروجين [9]، وهو ما يعرف بالهيدروجين الرمادي.

2-1-4-3-1 الأوكسدة الجزئية:

يتم إنتاج الهيدروجين من الغاز الطبيعي أو الهيدركربونات الأخرى عن طريق الأوكسدة الجزئية، يتم من خلالها حرق خليط من الوقود والأوكسجين في درجة حرارة عالية حوالي من 1200 إلى 1500 درجة المئوية [9] وكذلك ضغط عالي مما ينتج عنه غاز الهيدروجين وثنائي اوكسيد الكربون.



3-1-4-3-1 عن طريق الفحم:

يعد الفحم مورد متوفر وغير مكلف، تعتبر طريقة تغويز الفحم من أقدم الطرق لاستخراج الهيدروجين، حيث تتم هذه الطريقة عن طريق تسخين الفحم إلى درجة حرارة تتراوح من 800 إلى 1300 درجة من خلال التحكم في كمية الحرارة أو البخار الموجود في التفاعل [13]، يتم تحويل الكربون إلى غاز الهيدروجين وغاز اوكسيد الكربون.



يسمى الهيدروجين الناتج من الفحم بالهيدروجين الأسود.

5-3-1- الكتلة الحيوية:

تتمثل الكتلة الحيوية في الخشب، العشب، النفايات الزراعية وما إلى ذلك، تعتبر الكتلة الحيوية من والأكثر وفرة وأقل تكلفة.

يتم إنتاج الهيدروجين من الكتلة الحيوية بعدة طرق منها طريقة التغويز، التي تعتمد على تسخين الكتلة الحيوية في جو ملائم ثم تتحول هذه الكتلة إلى غاز مركب، الذي يتكون من غاز اوكسيد الكربون غاز ثنائي الكربون وغاز الهيدروجين. يسمى هذا النوع من الهيدروجين بالهيدروجين الفيروزي [14].

4-1 نقل الهيدروجين transport Hydrogen:

تتم عملية نقل الهيدروجين باستخدام خطوط الأنابيب من مواقع الإنتاج إلى مناطق الاستهلاك، أو باستخدام المقطورات، وفي هذه الحالة يمكن النقل في الحالة السائلة أو في الحالة الغازية تحت ضغط مرتفع، وإما النقل باستخدام الناقلات بعد تحويل الهيدروجين إلى أمونيا لنقله إلى الأسواق البعيدة عن مناطق الإنتاج [15]، بعد إعلان الجزائر مؤخرا أنها تدرس استخدام خطوط الغاز في نقل الهيدروجين يمكننا القول إن عمليات نقل الهيدروجين وتوزيعه تمثل تحديا كبيرا من الناحية الاقتصادية لإرتفاع تكلفة نقله إلى مسافات طويلة بسبب القيمة المتدنية للطاقة.

وتعد خطوط الأنابيب الطريقة الأفضل لنقل كميات كبيرة من الهيدروجين، خاصة وأنها قد تستخدم نفسها طريقة تخزين له، لكن في المقابل تتطلب ضخ إستثمارات أولية ضخمة لبناء شبكات تربط مواقع الإنتاج بمراكز الاستهلاك في السوق المحلية لبلد ما. وكذلك لربط عدة أسواق ببعضها لإنشاء سوق تجارية للهيدروجين في المستقبل عابرة للحدود على غرار أسواق الغاز الطبيعي الإقليمية مثل السوق الأوروبية أو السوق الأمريكية .

عالميا؛ توجد شبكات لنقل الهيدروجين وتوزيعه تعمل بالفعل لكنها تقتصر على ربط مواقع الإنتاج بالقطاعات المستهلكة له في مناطق صناعية محددة، وتعود ملكيتها إلى الشركات المنتجة للهيدروجين التي تستخدمها لنقله إلى المنشآت الصناعية مثل: مصافي التكرير ومصانع الببتروكيماويات، ويقع القسم الأكبر من شبكات النقل والتوزيع في الولايات المتحدة الأمريكية ويصل مجموع أطوالها إلى 2600 كلم، بينما تتوزع الشبكات المتبقية في عدد محدود من الدول الأوروبية ويصل الطول الإجمالي لشبكات النقل والتوزيع عالميا إلى نحو 4510 كلم [16]، حيث الشكل (1-5) يوضح أطوال الشبكات لنقل الهيدروجين عالميا.

الفصل الأول عموميات حول الهيدروجين وهيدريدات الترابيات النادرة



الشكل (1-5): أطوال شبكات نقل الهيدروجين عالمياً [16].

عالمياً، تختص الشركات المشغلة لشبكات نقل الغاز الطبيعي وتوزيعه بوضع الحدود المسموح بها لنسبة الهيدروجين فيه تلبية للمواصفات المطلوبة لبعض القطاعات، وتختلف الدول فيما بينها حسب نسبة الهيدروجين المسموح بها محلياً في خليط الغاز، حيث تتراوح النسبة بين 2% و6%، وتصل إلى 10% في ألمانيا، ولاكن في حالات محددة، منها المناطق التي لا توجد فيها محطات للغاز الطبيعي المضغوط متصلة بالشبكة [16]، الشكل (1-6) يوضح الحد الأقصى للهيدروجين في شبكات نقل الغاز الطبيعي:



الشكل (1-6): أعمدة بيانية توضح الحدود القصوى للهيدروجين في شبكات نقل الغاز الطبيعي

[16].

الفصل الأول عموميات حول الهيدروجين وهيدريدات الترابيات النادرة

5-1- تخزين الهيدروجين : Hydrogen storage

توجد عدة طرق تمكننا من تخزين غاز الهيدروجين لاستعماله لاحقاً في عدة مجالات، تعتمد هذه الطرق على عدة أساليب ميكانيكية منها: تطبيق ضغط مرتفع أو الحرارة المنخفضة أو بواسطة مركبات كيميائية لها القدرة بشكل عكوس على تحرير الهيدروجين بالتسخين، وهو أحد الأهداف الحالية لاقتصاد الهيدروجين، وأغلب الأبحاث حول تخزين الهيدروجين تهدف إلى تخزينه على شكل مادة حاملة للطاقة خفيفة الوزن من أجل التطبيقات المختلفة مثل السيارة الهيدروجينية [17].

يمكن استخدام الهيدروجين السائل أو الطين الهيدروجيني كما في مكوك الفضاء، على الرغم من ذلك فإن الهيدروجين السائل يتطلب تبريداً شديداً، حيث يغلي عند 20.268 كلفن أي 252.882- درجة مئوية بالتالي فإن إسالته تتطلب صرف طاقة كبيرة، كما أن الخزانات الحاوية له ينبغي عزلها بشكل جيد وهذا يعني مصاريف إضافية بالنسبة للحجم فإن للهيدروجين السائل كثافة طاقة أقل بأربع مرات من الوقود الهيدروكربوني مثل البنزين، بالتالي فإن المشكلة هي بالحجم الواجب توفيره لتخزين الهيدروجين الكافي من الطاقة.



الشكل (1-7): تخزين الهيدروجين.

الفصل الأول عموميات حول الهيدروجين وهيدريدات الترابيات النادرة

1-5-1- تخزين الهيدروجين على شكل غاز (الهيدروجين المضغوط) **Gaseous storage**:

وهو أحد أشكال التخزين الأكثر شيوعاً وأحد أكثر التكنولوجيات البسيطة، حيث يتم تخزين الهيدروجين تحت ضغوط مرتفعة تتراوح ما بين 350 بار إلى حدود تصل إلى 700 بار ليتم زيادة كثافة التخزين، ويكون ذلك داخل صهاريج أو حاويات غاز، يتضمن هذا الأمر أيضاً استخدام خزانات خفيفة الوزن ولاحتوائه سوف يستهلك 2.1% من المحتوى الطاقي من أجل تزويد الضاغط بالطاقة، بالإضافة إلى الخطورة المترافقة مع استخدام الهيدروجين المضغوط حيث أن القليل من الهبئات التي تسمح باستخدامه [18].

1-5-2- تخزين الهيدروجين على شكل سائل (الهيدروجين المسال) **Liquide storagr**:

وتعد الطريقة الأكثر استخداماً للتخزين بعد الغاز المضغوط، وتكون داخل أوعية خاصة بالتبريد (المبردات)، وهي مزدوجة الجدران وتوجد عوازل بينها من أجل التقليل من تدفق الحرارة، هذا يعني مدى أهمية هذه العوازل، يسال الهيدروجين عن طريق خفض درجة حرارته إلى -253 درجة مئوية، على غرار الغاز الطبيعي المسال الذي يتم تخزينه عند -162 درجة مئوية [19].

يمتاز الهيدروجين السائل بكثافة تخزين عالية في ضغوط منخفضة، وكما أن طاقته المخزنة أفضل بكثير من الهيدروجين المضغوط [20]، ولكن يتطلب كمية كبيرة من الطاقة في عملية التميع وتقدر الطاقة اللازمة لذلك 10KWh/kg، بينما قيمة التسخين الأعلى للهيدروجين تقدر بـ 39.4 kwh/kh ومنه حوالي 25% إلى 45% من الطاقة المخزنة في الهيدروجين سوف تستهلك للتخزين [21].

1-5-3- تخزين الهيدروجين على شكل صلب **storage solide**:

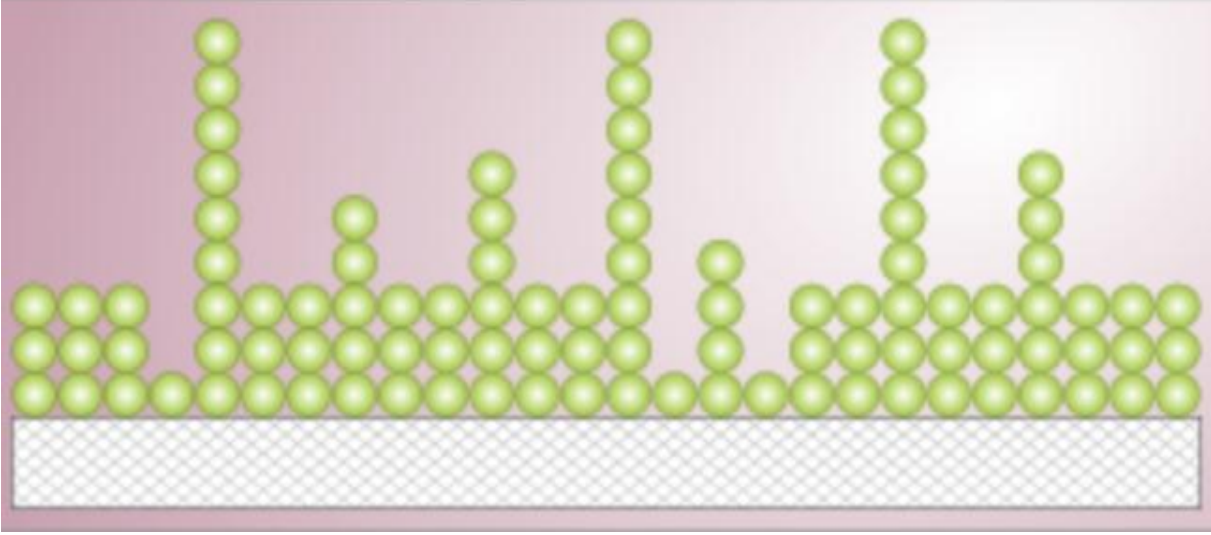
تخزين الهيدروجين على شكل صلب هو أحد أكثر الأشكال الواعدة في المستقبل بالرغم من أنه لازال في مرحلة التطوير، وهناك طريقتين لتخزين الهيدروجين في مادة صلبة، تختلف في طريقة إرتباط الهيدروجين هما:

1-3-5-1- عن طريق الإمتزاز:

تخزين الهيدروجين عن طريق الإمتزاز هي ظاهرة كيميائية-فيزيائية يحدث فيها تراكم ذرات أوجزيئات مائع (يسمى الممتز) على سطح مادة صلبة (تسمى الماز)، وتخلق طبقة جديدة متراكمة بكثافة على سطح المازات، حيث

الفصل الأول عموميات حول الهيدروجين وهيدريدات الترابيات النادرة

تترابط جميع الذرات مع بعضها البعض، يمكن للهيدروجين الثبات على جل الأسطح الصلبة بينما الإمتزاز يكون خاصة في الأسطح الكربونية [22].



الشكل (1-8): نموذج بروناور للإمتزاز المتعدد الطبقات هو التوزيع العشوائي للجزيئات على سطح المادة [17].

1-5-3-2- عن طريق الإمتصاص العكوس:

الإمتصاص العكوس هو إمتصاص وتحرير الهيدروجين عند شروط محددة فيما يخص الضغط ودرجة الحرارة، حيث أن المركبات الناتجة والمسماة بالهيدريدات هي التي يمكنها تخزين الهيدروجين بهذه الطريقة، ويوجد منها ما لا يقل عن 50 عنصرا معدنيا [23].

1-5-3-1: الهيدريدات Hydrides:

الهيدريدات هي مركبات متكونة من الهيدروجين وأي عنصر آخر من عناصر الجدول الدوري، عندما يتكون المركب الكيميائي من الهيدروجين والمعدن فهو "هيدريد معدني"، من ناحية أخرى إذا تم دمج الهيدروجين مع عنصر ليس معدنا فإنه يطلق عليه "غير معدني"، تكون الهيدريدات على شكل سبائك لها القدرة على تخزين الهيدروجين بشكل ذرات داخل شبكتها البلورية بدلا من جزيئات [24] كما يوضحه الشكل (1-9) ويحدث تفاعل بين العنصر والهيدروجين وفق المعادلة التالية:



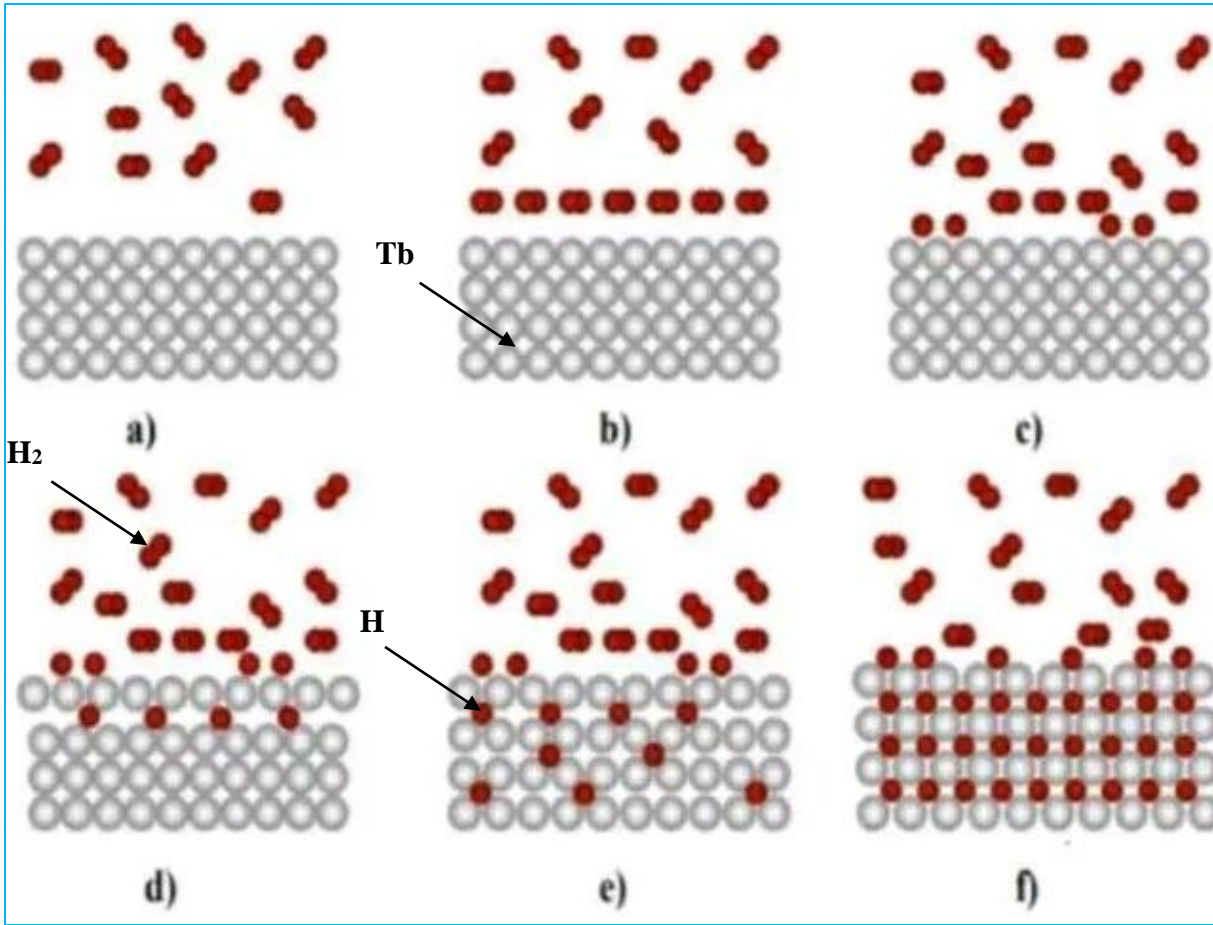
الفصل الأول عموميات حول الهيدروجين وهيدريدات الترابيات النادرة

حيث:

X = معامل

M = معدن

وتصنف الهيدريدات حسب طبيعة الإرتباط الرئيسي [25] بين الهيدروجين والعنصر الآخر إلى الهيدريدات الأيونية التي تغلب عليها الصفة الأيونية، المعدنية التي تغلب عليها الصفة المعدنية ومنها الهيدريدات التساهمية الشكل (1-9) يشرح آلية تخزين الهيدروجين داخل المعدن.



الشكل (1-9): آلية تخزين الهيدروجين في هيدريدات المعادن.

1-1-2-3-5-1 الهيدريدات الأيونية:

تتكون الهيدريدات الأيونية نتيجة ارتباط الهيدروجين مع العناصر ذات الكهروسلبية الضعيفة وتشمل العناصر القلوية و القلوية الترابية، حيث تدخل هذه المعادن في تفاعل مباشر مع الهيدروجين عند درجات حرارة مرتفعة (300-700 درجة مئوية) لإنتاج هيدريدات هذه المعادن [26].

الفصل الأول عموميات حول الهيدروجين وهيدريدات الترابيات النادرة

1-5-3-2-1-2-الهيدريدات التساهمية:

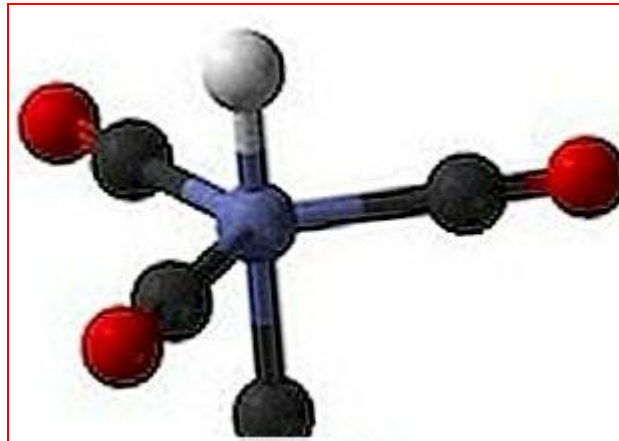
تتكون الهيدريدات التساهمية نتيجة ارتباط الهيدروجين مع العناصر ذات العناصر الكهروسلبية العالية، لها درجات منخفضة من حيث الانصهار والغليان والتطاير وعدم القدرة على التوصيل وتركيبها $XH(n)$ حيث (n) رقم المجموعة في الجدول الدوري للعناصر [26].

1-5-3-2-3-هيدريدات المعدنية hydrides Metal:

إن ذرات الهيدروجين صغيرة بما فيه الكفاية لشغل التداخل في الثقوب في البناء الشبكي الخاص بالمعدن (metallattice)، يتم إمتصاص الهيدروجين بواسطة مجموعة من المعادن (وكذلك السبائك) بعد تسخينه بها، وذلك يؤدي إلى تكوين معادن الهيدريدات التي تتواجد فيها ذرات الهيدروجين في التجاويف، وهذا هو سبب تسمية الهيدريدات بالمعدنية (أو الخالائية) [27].

خصائصها:

تمتلك الهيدريدات المعدنية بعض خصائص المعادن: اللمعان، التوصيل الكهربائي القوي وصلابتها، ومع ذلك فإنها تميل إلى أن تكون لها خصائص فيزيائية متغيرة، حيث يكون بعضها أكثر هشاشة والبعض الآخر أكثر قسوة من المعادن التي صنعت منها. كما أنه هناك خاصية مثيرة للإهتمام لهذه الهيدريدات ألا وهي قدرتها على إطلاق الهيدروجين عند التسخين، وهذا ما يؤدي إلى إستخدامها "كأوعية تخزين" للهيدروجين [27].



الشكل (10-1): نموذج للهيدريد.

الفصل الأول عموميات حول الهيدروجين وهيدريدات الترابيات النادرة

يتم تسميتها بالبدأ بكلمة هيدريد (hydride) متبوعة بإسم المعدن، مثلا هيدريد الليثيوم، هيدريد الترييوم... إلخ. وفيما يتعلق بصيغته الكيميائية يتم كتابة رمز العنصر المعدني أولا متبوعا برمز الهيدروجين (هيدريد الليثيوم له الصيغة: "LiH") [28].

1-6- التريبات النادرة (اللانثينيدات) Rare Earths:

التريبات النادرة هي عبارة عن معادن قلووية براقية تشبه في رونقها الفضة، مرنة وتتفاعل كيميائيا تتضمن 17 عنصرا، أطلق عليها قديما "عناصر التريبات النادرة" ولكن مع الوقت اكتشف إن هذه العناصر ليست نادرة للغاية ولكن لا يتم العثور عليها كمركزات معدن في رواسب خام، فمنها السيريوم (Ce) وهو أكثر انتشارا من النحاس [29].

يتم تصنيف التريبات النادرة وذلك حسب العدد الذري إلى ثقيلة من الكادلينيوم (Gd) إلى اليتيتيوم (Lu) وكذا تريبات خفيفة من اللانثانيوم (La) إلى الأربيوم (Eu) تقع سلسلة التريبات النادرة (اللانثينيدات) في المجموعة السادسة في الجدول الدوري المبين في الشكل (1-11)، تمتلك التريبات النادرة العديد من الخصائص الكيميائية المتشابهة ويرجع ذلك لوجود المحط الذري 4f بمدراته الفرعية السبعة التي تتسع ل 14 إلكترونات وإمكانية انتقال الإلكترونات بينهما، بحيث أن إلكترونات هذا المحط الذري 4f لا تدخل في تكوين الروابط، إحدى خصائص التريبات النادرة التي تؤثر على كيفية تفاعلها مع العناصر الأخرى هي الخاصية القلووية أي مدى قدرة الذرة على فقد الإلكترونات وبمعنى آخر قلة جاذبية الذرة للإلكترونات.

الفصل الأول عموميات حول الهيدروجين وهيدريدات الترابيات النادرة

Group→	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
↓Period																			
1	1 H																		2 He
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne	
3	11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar	
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr	
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe	
6	55 Cs	56 Ba		72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn	
7	87 Fr	88 Ra		104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Cn	113 Uut	114 Fl	115 Uup	116 Lv	117 Uus	118 Uuo	
Lanthanides	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu				
Actinides	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr				

الشكل (11-1): الجدول الدوري للعناصر الكيميائية.

تعتبر الصين أكبر منتج للعناصر النادرة بنسبة 70 بالمائة من الإنتاج العالمي سنة 2018، ولديها ما يقارب 44 مليون طن من احتياطي العناصر النادرة [30]، كما توجد هذه المعادن في دول أخرى مثل ميانمار وأستراليا وآسيا، الشكل التالي (12-1) يوضح نسب إنتاج العناصر النادرة حول العالم.

الفصل الأول عموميات حول الهيدروجين وهيدريدات الترابيات النادرة



الشكل

(12-1): يوضح نسب إنتاج العناصر النادرة في العالم [31].

1-6-1- خصائص التريبات النادرة [32]:

- معادن فضية بيضاء يتغير لونها عندما تتعرض للهواء.
- نقاط انصهار عالية ودرجات غليان عالية.
- ذات قوة مغناطيسية.
- تزداد صلابة مع زيادة العدد الذري.
- تقع في مجموعة السادسة في الجدول الدوري للعناصر.

1-7- هيدريدات الترابيات النادرة RareEarth hydrides :

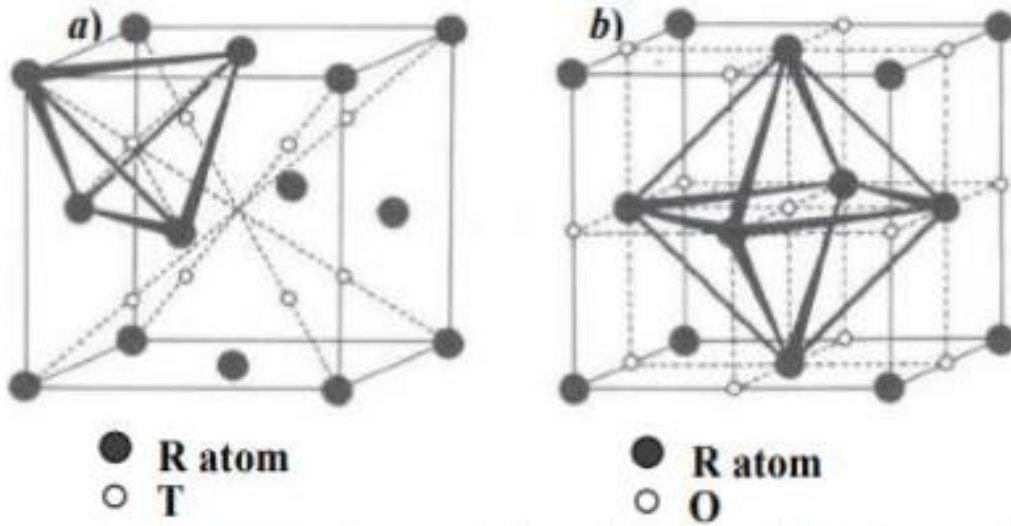
يتم تخزين الهيدروجين في التريبات النادرة بشكل ذرات داخل شبكتها البلورية في الفراغات الرباعية

أو ثمانية الأوجه كما هو موضح في الشكل (1-13)، تتشكل هيدريدات التريبات النادرة تحت درجة حرارة

وضغط معين بحيث يمكن أن تشكل هيدريدات قياسية (RH_y) أو هيدريدات غير قياسية

($0 < y \leq 3$) [33].

الفصل الأول عموميات حول الهيدروجين وهيدريدات الترابيات النادرة



الشكل (1-13): المواقع البينية الرباعية والثمانية الوجوه للبنية الممركزة الوجوه [34]. a) مواقع بينية رباعية الوجوه و b) مواقع بينية ثمانية الوجوه).

تعتبر هيدريدات الترابيات النادرة حساسة جدا وتحتاج في التعامل معها إلى صندوق القفازات الموضح في الشكل (1-14) (هو صندوق مخبري مغلق مصمم خصيصا من أجل التعامل مع المواد الكيميائية في جو معقم)، وتتميز هيدريدات الترابيات النادرة بمقاومة كهربائية أقل من المعادن بحوالي 75% ولكن تزداد المقاومة الكهربائية بإضافة المزيد من الهيدروجين للهيدريد [35].



الشكل (1-14): صورة توضح صندوق القفازات [36].

الفصل الأول عموميات حول الهيدروجين وهيدريدات الترابيات النادرة

تشكل هيدريدات الترابيات النادرة ثلاثة أطوار أساسية بنى مختلفة كما يوضح الشكل (1-15) [37]:

الطور α :

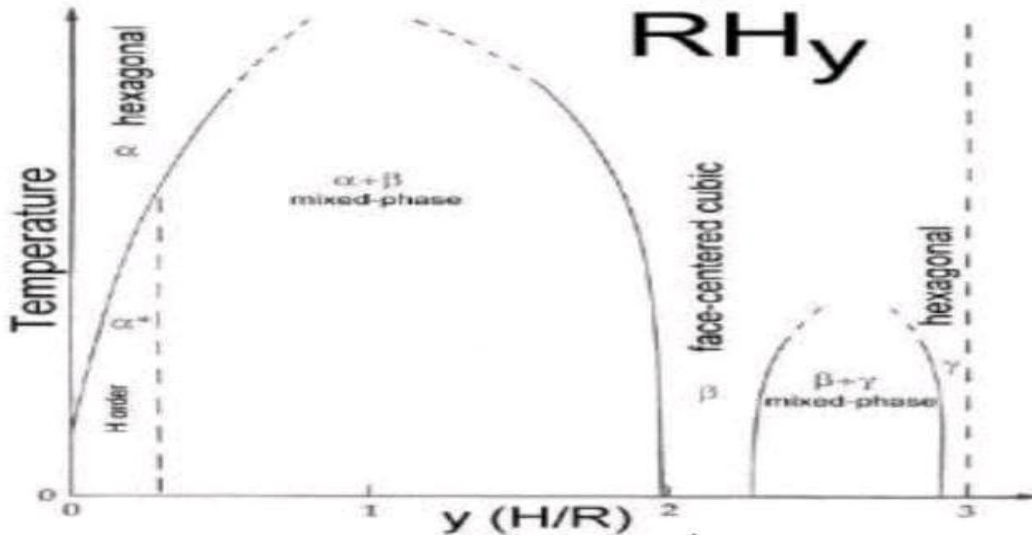
تشكل ذرات الترابيات النادرة شبكة سداسية الشكل وتأخذ ذرات الهيدروجين المواقع البينية رباعية السطوح بتركيزات منخفضة ($\gamma < 0.1$)، حيث يمثل هذا الطور محلول صلب.

الطور β :

تشكل ذرات الترابيات النادرة الشبكة البلورية المكعبة الشكل الممركزة الأوجه (fcc) في حين أن الهيدروجين يملأ كل المواقع البينية رباعية السطوح، ويسمى هذا بنشائي الهيدريد RH_2 .

الطور γ :

الهيدروجين يملأ كل المواقع البينية وتكون ذرات المعدن شبكة سداسية يمثل هذا الطور ثلاثي الهيدريد RH_3 . [34].



الشكل (1-15): مخطط الأطوار في هيدريدات الترابيات النادرة [37].

1-8- الترييوم Turbiem:

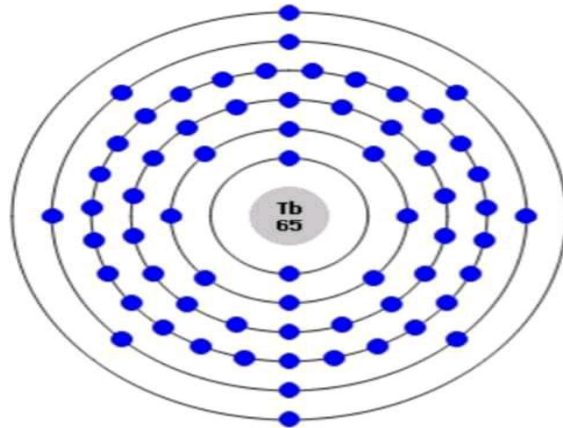
يعود الفضل في اكتشاف عنصر الترييوم الموضح في الشكل (1-16) إلى الكيميائي السويدي كارل جوستاف موساندلر سنة 1843 ميلادي في قرية في السويد [38].

الفصل الأول عموميات حول الهيدروجين وهيدريدات الترابيات النادرة



الشكل (16-1): يوضح معدن التيربيوم.

يعتبر التيربيوم عنصر معدنيا ينتمي إلى مجموعة الترابيات النادرة و يرمز له بالرمز (Tb) و عدده الذري 65، وكتلته المولية $M=158,925 \text{ mol/g}$ والتوزيع الإلكتروني له $[X]:4f^9 6s^2$ و الموضح في الشكل (17-1).



الشكل (17-1): التوزيع الإلكتروني حسب المستويات الطاقوية [39].

يتم الحصول على التيربيوم مرتبطا بمجموعة من المعادن مما يعني أنه لا يتواجد بشكل حر في الطبيعة، وهو يحتوي أيضا على مجموعة من المركبات كغيره من العناصر لكل مركب من هذه المركبات دورا واستخدام كبير منها الفلوريدات (F) والكبريتيدات (S) والكلوريدات (Cl) بالإضافة إلى مركبات أخرى، و يتواجد هذا العنصر

الفصل الأول عموميات حول الهيدروجين وهيدريدات الترابيات النادرة

بشكل كبير في العديد من المناطق في العالم حيث أنه ينتشر بشكل كبير في روسيا والهند والبرازيل وتعتبر دولة السويد من أهم الدول التي قامت باستخراجه [39].

1-8-1- أهم الخصائص الفيزيائية لعنصر التريوم:

لخصت أهم الخصائص الفيزيائية لتريوم [39] في الجدول (1-1) التالي:

الجدول (1-1): أهم الخصائص الفيزيائية لتريوم.

الخاصية	عنصر التريوم
الحالة	صلب
سلاسل كيميائية	لانثانيدات
نقطة الغليان	3503 k
نقطة الانصهار	1629 k
حرارة الانصهار	10.15 kJ/mol
حرارة التبخر	293 kJ/mol
كتلة الذرية	158.92535 g/mol
السعة الحرارية	28.9125 j/mol.k
الكثافة عند حرارة الغرفة	8.23 g/cm ³
كثافة السائل عند نقطة الانصهار	7.65 g/cm ³

1-8-2 إستعمالات التريوم [38]:

- يستخدم في تخزين الهيدروجين.
- يتم استخدامه بشكل رئيسي في عمليات التخدير.
- يدخل وبكميات ضئيلة في عمليات الليزر.
- يدخل في عملية التصوير بالرنين المغناطيسي.
- يتم استخدامه في صناعة السبائك إلى جانب استخدامه في صناعة العديد من الساعات والبطاريات.

الفصل الأول عموميات حول الهيدروجين وهيدريدات الترابيات النادرة

1-9- هيدريد الترييوم:

أثبتت الدراسات أن هيدريدات الترابيات النادرة لها قدرة على تخزين الهيدروجين و تستخدم هذه الهيدريدات غالبا كمصادر حاملة لغاز الهيدروجين و ذلك نتيجة لقدرة على إمتصاصه و تحريره، يعد الترييوم (**terbium**) من بين عناصر الترابيات النادرة الثقيلة، عند تفاعل الهيدروجين مع هذا الأخير تحت ظروف مناسبة من درجة حرارة وضغط يتشكل هيدريد الترييوم [40]، الذي هو عبارة عن مادة صلبة بشكل سبائك لها القدرة على تخزين ذرات الهيدروجين بدلا من جزيئاته داخل الشبكة البلورية للترييوم عن طريق الامتصاص، حيث تحتل ذرات الهيدروجين المواقع البينية (الرباعية أو الثمانية الوجوه) في الترييوم.

يتم تحضير ثنائي هيدريد الترييوم عن طريق التفاعل المباشر للهيدروجين الغازي مع عنصر الترييوم بنقاوة 99.9% باستخدام جهاز زجاجي من نوع sieverts تحت ضغوط تصل إلى 0.1 ميغاباسكال، وتقاس كمية الهيدروجين الممتص من خلال قياسات تغير ضغط هذا الأخير في غرفة المفاعل ثم تجانس عينات هيدريد الترييوم لمدة 72 ساعة عند 350 درجة مئوية [41].

خلاصة:

تعرفنا في هذا الفصل عن الهيدروجين وطرق إنتاجه بالإضافة إلى نقله وطرق تخزينه المختلفة في حالاته الصلبة السائلة والغازية، كما أسرى بنا الحديث إلى هيدريدات المعادن والتي يخزن الهيدروجين فيها، كما تعرفنا أيضا على الترابيات النادرة وخصصنا بالذكر عنصر الترييوم وثنائي هيدريد الترييوم.

- [1] www.aljazeera.net.2014/11/24، "وقود المستقبل"، المهندس أمجد قاسم
- [2] اسيا البواعنة "اكتشاف عنصر الهيدروجين" مجلة العربي الإلكترونية، 2022.
- [3] <https://m.youm7.com/amp/2021/4/15>
- [4] <https://arabian-chemistry.com/Hydrogenamp2022> فيفري
- [5]. <https://www.hindawi.org/books//79240462/9>
- [6] www.arabsciencepedia.org الموسوعة العربية (تمت معاينته يوم 2022/03/28)
- [7] شبكة الجزيرة الإعلامية 2022.
- [8] داليا الممشري، "دراسة إنتاج الهيدروجين من الطاقة النووية". مجلة الطاقة الإلكترونية 2021/10/3.
- [9] عبد الرحمن صلاح، "أوبك: إنتاج الهيدروجين من الطاقة النووية في الإمارات أول إعلان عربي والثاني عالميا". مجلة الطاقة الإلكترونية 2022/1/16.
- [10] وكالة الأنباء الجزائرية 2022/01/18 www.aps.dz
- [11] <https://www.vox.com/energy-and-environment/2018/2/16/16926950/hydrogen-fuel-technology-economy-hytech-storage>.
- [12] Evergechina.com officielsite, Leading Glopal B2B Platform(16/03/2022).
- [13] copy right 2018 arumasea Theme powered by word Presse.
- [14] <https://attaqa.net/2022/02/02>.
- [15] <https://www.jova.com>.2022 /03/16 تمت معاينته يوم
- [16] <http://attaqa.net>، (14/10/2021)، خبير الغاز في أوبك، وائل عبد المعطي

- [17] [http:// Stringfixer.com/ar/Hydrogen storage.2022/02/15](http://Stringfixer.com/ar/Hydrogen%20storage.2022/02/15)
- [18] <https://www.wikiwand.com/ar/> 24/02/2022
- [19] T.Riis, E. F. Hagen, P. J. S. Vie, Ø. Ulleberg. Hydrogen Production and Storage - R&D Priorities and Gaps. 2006
- [20] جراد تاج الدين، دراسة إستخدام طاقة الهيدروجين كطاقة بديلة، مذكرة ماستر (04/06/2018)
- [21] S.Franzky, “High-pressure 825 bar hydrogen storage,” Full Cells Bulletin 9, 9 (2002).
- [22] [http://ar wikipedia.org](http://ar.wikipedia.org) (02 /05/2021)
- [23] خديجة بن علي، دراسة خصائص ثنائي هيدريد الكادولينيوم بإستعمال نظرية دالية الكثافة DFT، مذكرة تخرج ماستر أكاديمي 2021.
- [24] M .M. H. Bhuiya, A. Kumar, K. J. Kim. Int. J. Hydrogen Energy 40, 2231(2015).
- [25] A. W. C. Van den Berg and C. O. Areal. Chem. Commu. 6 , 668 (2008).
- [26] [http:// ar.warbletoncouncil.org](http://ar.warbletoncouncil.org) 2022/03/29
- [27] <https://Ar.tax-definition.org>.2022/03/29
- [28] م.م. شيماء عادل محمد، الكيمياء اللاعضوية 05-07-2017.
- [29] www.sciencophelai.com 2020/07/03 فاطمة عبد الرحيم.
- [30] arabica euranews.com, Adel Dalla 3/06/2019.
- [31] U. S. Geological Survey. GRAPHIC NEWS 2022/03/14
- [32].www.britannica.com 2022/03/14.

- [33] A. Thayer, FOUNDATION OF INORGANIC CHEMISTRY. Riserved by chemistry 1science (2018).
- [34] B. Stalinski. Z. Phys. Chem. Neue Folge 145,1(1985).
- [35] <https://areq.net/m/AA.html> 03/24/2022
- [36] [http:// m.marefa.org](http://m.marefa.org)"صندوق القفازات-المعرفة".02/03/2022
- [37] A. Boukraa, Thèse de Doctorat, Univesité d'Orsay, France, (1994).
- [38] D. M. Gruen,W. C. Koehler,and J. J. Katz. J. Am. Chem. Soc.73, 1475 (1951).
- [39] www.chemicalaid.com.23/03/2022
- [40] Y. L. Hai, L. Li , H. L. Tian ,M. J. Jiang ,& al.. J. Phys. Chem.C 125, 3640 (2021).
- [41] H. Drulis, A. Hackemer,L. Folcik.Solid state commun. 149(2009).

الفصل الثاني:

نظرية دالية الكثافة **DFT** وبرنامج

الحساب

ترتبط الخواص الفيزيائية والكيميائية للمواد الصلبة ارتباطا وثيقا ببنيته الإلكترونية، لذلك وجب علينا دراسة نظام المتعلق بسلوك الإلكترونات والأنوية المتفاعلة فيما بينها وهذا ما يتطلب استخدام ميكانيكا الكم والتي تعتمد على حل معادلة شرودينغر المصتعبية. طور العلماء العديد من الطرق والنظريات لحل معادلة شرودينغر للذرات والجزيئات حيث قامو بوضع العديد من التقريبات والنظريات أهمها نظرية دالية الكثافة DFT التي تركز على نظرية هونبارغ كوهن [1].

2-2- معادلة شرودينغر للبلورة equation-Chrodinger:

معادلة شرودينغر تسمى أيضا معادلة شرودينغر للدالة الموجية، هي معادلة تفاضلية من الدرجة الثانية تصف نظام الجسيمات [2] تكتب في شكلها العام كما يلي:

$$H\psi = E\psi \quad (1-2)$$

و يمثل كل من E و ψ الطاقة الكلية ودالة الموجة للنظام على التوالي أما H يمثل هاملتون النظام ويكتب:

$$H = T_e + T_N + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN} \quad (2-2)$$

حيث:

T_e : الطاقة الحركية للإلكترونات

T_N : الطاقة الحركية للأنوية

V_{ee} : طاقة تفاعل إلكترون-إلكترون

V_{eN} : طاقة تفاعل إلكترون-نواة

V_{NN} : طاقة تفاعل نواة-نواة

وكل هذه المقادير يمكن أن تعرف بالترتيب كما يلي :

الفصل الثاني نظرية دالية الكثافة DFT وبرنامج الحساب

$$T_e = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} = \sum -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_i^2) \quad (3-2)$$

m: كتلة الإلكترونات

(∇_i²): مؤثر لابلاسيان

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \quad (4-2)$$

$$T_N = \sum_{\alpha} \frac{P_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} = \sum -\frac{\hbar^2}{2M} (\nabla_{\alpha}^2) \quad (5-2)$$

M: كتلة الانوية

$$V_{ee} = \sum_{i,j \neq i} \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \left[\frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \right] \quad (6-2)$$

| $\vec{r}_i - \vec{r}_j$ |: المسافة بين الإلكترونين i و j.

$$V_{eN} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} -\frac{e^2 Z_{\alpha}}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} \quad (7-2)$$

| $\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}$ |: المسافة بين النواة α والإلكترون i.

$$V_{NN} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{e^2 Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} \quad (8-2)$$

| $\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}$ |: المسافة بين النواتين α و β.

لا يمكن حل معادلة شرودينغر لهذا وضعت تقريبات لتبسيطها وحلها.

2-3- تقريب بورن اوين هايمر Born – oppenheiner approximation :

اقترح هذا التقريب من قبل بورن اوبرهايمر عام 1927، في الأيام الأولى لميكانيك الكم ولا يزال إلى يومنا هذا لا يمكن الاستغناء عنه في حسابات الدوال الموجية [3]، يعتمد هذا التقريب على فصل حركة الإلكترونات عن الانوية نظرا لكون كتلة الإلكترون اقل بكثير من كتلة النواة، حيث يتم إهمال الطاقة الحركية للانوية وتعتبر ساكنة أمام حركة الإلكترونات $T_N = 0$ [4].

يصبح لدينا هاملتون جديد "اللكتروني" يكتب على الشكل التالي :

$$H_e = T_e + V_{ee} + T_{eN} \quad (9 - 2)$$

حيث طاقة التفاعل بين الانوية ثابتة $V_{NN} = cte$.

ومنه تصبح معادلة شرودينغر للإلكترونات كالتالي:

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (10 - 2)$$

بسبب تعقيد التفاعلات بين الإلكترونات لا يمكن حل المعادلة بالطرق الرياضية ولهذا أوجدت طرق أخرى لحل معادلة شرودينغر كالتالي تعتمد على دالة الموجة المسماة طريقة هارترلي فوك.

2-4- تقريب هارترلي فوك Hartree- Fook approximation :

يرتكز تقريب هارترلي فوك على نموذج الإلكترون المستقل، ما يعني أن الإلكترون يتحرك منفردا في الحقل المتوسط المتولد عن الانوية وباقي الإلكترونات [5]، ومنه يكتب الهاملتون ب:

$$H = \sum_{i=1}^N H_i \quad (12 - 2)$$

حيث:

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (12 - 2)$$

$U_i(r_i)$: الطاقة الكامنة للإلكترون i في حقل الأنوية k

$$U_i(r_i) = - \sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} \quad (13 - 2)$$

\vec{R}_k : تمثل موضع الانوية k .

$V_i(r_i)$: الكمون الفعال لهلثري.

$$V_i(r_i) = - \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (14 - 2)$$

وتكتب الدالة الموجية الكلية للحملة كجاء دوال الحالة لكل الالكترونات:

$$\Psi(r_1, r_2 \dots) = \prod_{i=1}^N \psi_i(r_i) \quad (15 - 2)$$

ويعبر عن الطاقة الكلية للنظام بمجموع الطاقات الموافقة لكل حالة الكترونية:

$$E = \sum E_i \quad (16 - 2)$$

تصبح معادلة شرودينغر للالكترونات كالتالي :

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (17 - 2)$$

هذا التقريب كذلك لم يستطع حل معادلة شرودينغر.

2-5- نظرية دالية الكثافة Density functional theory:

تعد نظرية دالية الكثافة احد أهم الطرق المستعملة في الفيزياء والكيمياء النظريتين، والتي بواسطتها يمكن أن تحدد خصائص النظام المتعدد الجسيمات (الطاقة الكلية للنظام، الكثافة الالكترونية للمدرات، المعاملات الفيزيائية و الضوئية للمادة ..) تعتمد دالية الكثافة على وصف النظام بالكثافة الالكترونية التي تحل محل الدالة الموجية، وهذا لتقليل عدد المتغيرات التي تدخل في الحساب ومع أن هذه النظرية تعود إلى أوائل

الفصل الثاني نظرية دالية الكثافة DFT وبرنامج الحساب

الثلاثينيات من القرن العشرين، قام هوهنبارغ وكوهون بإعطاء فكرة مميزة عام 1964 [6] حيث تنص على انه إذا كان لديك حالة للجسيمات في الفضاء والتفاعل فيما بينها فلديك من حيث المبدأ إمكانية الوصول إلى أي خاصية للنظام، ومن خلال هذا الانجاز وبناء على أعمال بحثية أخرى حصل والتر كوهن (Walter Kohn) على جائزة نوبل للكيمياء سنة 1998 لتطويره لنظرية دالية الكثافة [7].



الشكل (2-1): كوهن يستلم جائزة نوبل.

ينص مبدأ نظرية دالية الكثافة على استبدال الدالة الموجية بدالية الكثافة الالكترونية ذات ثلاث متغيرات فقط وجعلها كقاعدة للحساب.

2-5-1- نظرية هوهنبارغ - كوهن Hohenberg-Kohntheorems:

قام هوهنبارغ-كوهن بوضع تقريب من اجل إعادة صياغة نظرية دالية الكثافة حيث أن هذا التقريب ينطبق على أي نظام من الجسيمات تتحرك في جهد خارجي [8]، حيث الكثافة الحقيقية للحالة الأساسية هي التي تعطي الحد الأدنى للطاقة الكلية للجمله والمعرفة ب:

$$E(\rho_0) = \text{Min } E(\rho) \quad (18 - 2)$$

إذ يعبر عن دالية الكثافة كما يلي:

$$E(\rho) = \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (19 - 2)$$

ودالية الكثافة لهوهنبارغ-كوهن كالتالي:

$$E_{H.K}(\rho) = \langle \psi | T + U | \psi \rangle \quad (20 - 2)$$

T و U كمون التفاعل والطاقة الحركية للإلكترونات على التوالي.

وباستخدام تقرب هارترى نجد:

$$F_{H.K}(\rho) = \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} drdr' + G(\rho) \quad (21 - 2)$$

$G(\rho)$ يمثل الطاقة الحركية للإلكترونات مضاف إليها الفرق بين طاقة التفاعل الحقيقية وطاقة هارترى حيث

أثبت هوهنبارغ-كوهان أن كثافة الحالة الأساسية هي كثافة الحد الأدنى $F_{H.K}$.

2-5-3- معادلة كوهن - شام The Kohn-Shamequations:

اشتهر شام وكوهن بعملهما على نظرية دالية الكثافة، والذي نتج عنه معادلات كوهن - شام وذلك من خلال تطوير نظرية (DFT) لتلخص فكرة كوهن - شام بتحويل جملة الإلكترونات المتفاعلة فيما بينها بوجود كمون خارجي ثابت إلى مسألة جملة إلكترونات غير متفاعلة فيما بينها والتي تتحرك في كمون فعال، حيث تتحرك فيه الإلكترونات ضمن كمون كوهن - شام الناشئ عن جسم وحيد [9].

لقد بين كوهن وشام أنه يمكن حساب كثافة الحالة الأساسية لجملة مكونة من N إلكترون بوجود كمون خارجي $V_{ext}(\rho)$ باستعمال العلاقة:

$$\rho(r) = \sum \psi_i^*(r)\psi_i(r) \quad (22 - 2)$$

الطاقة الكلية للإلكترونات هي:

$$E_e = T + V \quad (23 - 2)$$

T : الطاقة الحركية للإلكترونات في حالة تفاعل.

V : كمون التفاعل الكرتون - إلكترون.

طاقة هارترى فوك تعطى ب:

$$E_{H.F} = T_0 + (V_H + V_X) \quad (24 - 2)$$

مع العلم أن:

V_H : كمون هارترى.

T_0 : الطاقة الحركية للإلكترونات الحرة

V_X : كمون تبادل الإلكترونات ويعطى ب [10]:

$$V_X = V - V_H \quad (25 - 2)$$

V_C : كمون ارتباط الإلكترونات ويعرف ب [10]:

$$V_C = T - T_0 \quad (26 - 2)$$

إذا يمكن كتابة الدالية $F_{H.K}$ على الشكل التالي:

$$\begin{aligned} F_{H.K} &= T + V + T_0 - T_0 \\ &= T_0 + V_H + (V_X + V_C) \end{aligned} \quad (27 - 2)$$

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

ومنه الطاقة الكلية تكتب [10]:

$$E(\rho) = T_0(\rho) + V_H + V_{XC} + V_{ext}(\rho) \quad (28 - 2)$$

بالتالي معادلة كوهن شام تكتب:

$$(T_0(p) + V_H(p) + V_{xc}(p) + V_{ext}(p))\phi_i = \phi_i \quad (29 - 2)$$

2-5-4- طاقة تبادل - ارتباط Exchange-correction energy:

يعد تقريب الكثافة المحلية (LDA) وتقريب التدرج المعمم (GGA) من أهم التقريبات التي تسمح بحساب

طاقة تبادل-ارتباط.

2-4-5-1-Local Density Approximation (LDA) تقريب الكثافة المحلية

اقترح كوهن شام (Kohn and Sham) تقريب الكثافة المحلية سنة 1965 [11]، حيث تعالج نظام الإلكترونات باعتباره موضعيا غير متجانسا [12]، وتعطى طاقة تبادل ارتباط بـ:

$$E_{XC}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr^3 \quad (30-2)$$

حيث طاقة التبادل - ارتباط:

$$\varepsilon_{XC}(r) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(r) \quad (31 - 2)$$

طاقة التبادل ε_x [13]:

$$\varepsilon_x = -\frac{0.4582}{r_s} \quad (32 - 2)$$

طاقة الارتباط ε_c [13]:

$$\varepsilon_c = \frac{-0.44}{r_s + 7.8} \quad (33 - 2)$$

نقوم بالجمع على كل المدارات لحساب الكثافة الالكترونية:

$$\rho(r) = \sum \psi_i^*(r) \psi_i(r) \quad (34 - 2)$$

2-4-5-2-Generalized Gradient Approximation (GGA) تقريب التدرج المعمم

جاء تقريب التدرج المعمم (GGA) لتصحيح تقريب الكثافة المحلية (LDA) الذي افترض كثافة الكترونية موحدة وذلك بالاعتماد على غاز الإلكترون المتجانس، حيث يعتمد GGA على ترجمة النتائج المتحصل عليها في تقريب كثافة الموضوع LDA على شكل سلسلة نشر تايلور [14، 15]، فتصبح طاقة تبادل - ارتباط تعطى بالشكل التالي:

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int \varepsilon_{xc}(\rho(r)\nabla\rho(r))d^3r \rho(r) \quad (35 - 2)$$

$\nabla p(r)$: تدرج الكثافة الالكترونية.

2-5-4- حلول معادلة كوهن شام kohen- sham equation solutions:

بواسطة معادلة كوهن وشام يمكن تقديم جميع شروط الطاقة والإمكانات المرتبطة بها، فهي تستخدم مدرات كوهن وشام من أجل تطبيق طريقة الموجة المستوية المتزايدة [14]، وبالتالي دالة الموجة الأساسية لها تعطى:

$$\psi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \Phi_\alpha(r) \quad (36 - 2)$$

حيث $C_{i\alpha}$ هي معاملات النشر لدالة موجة.

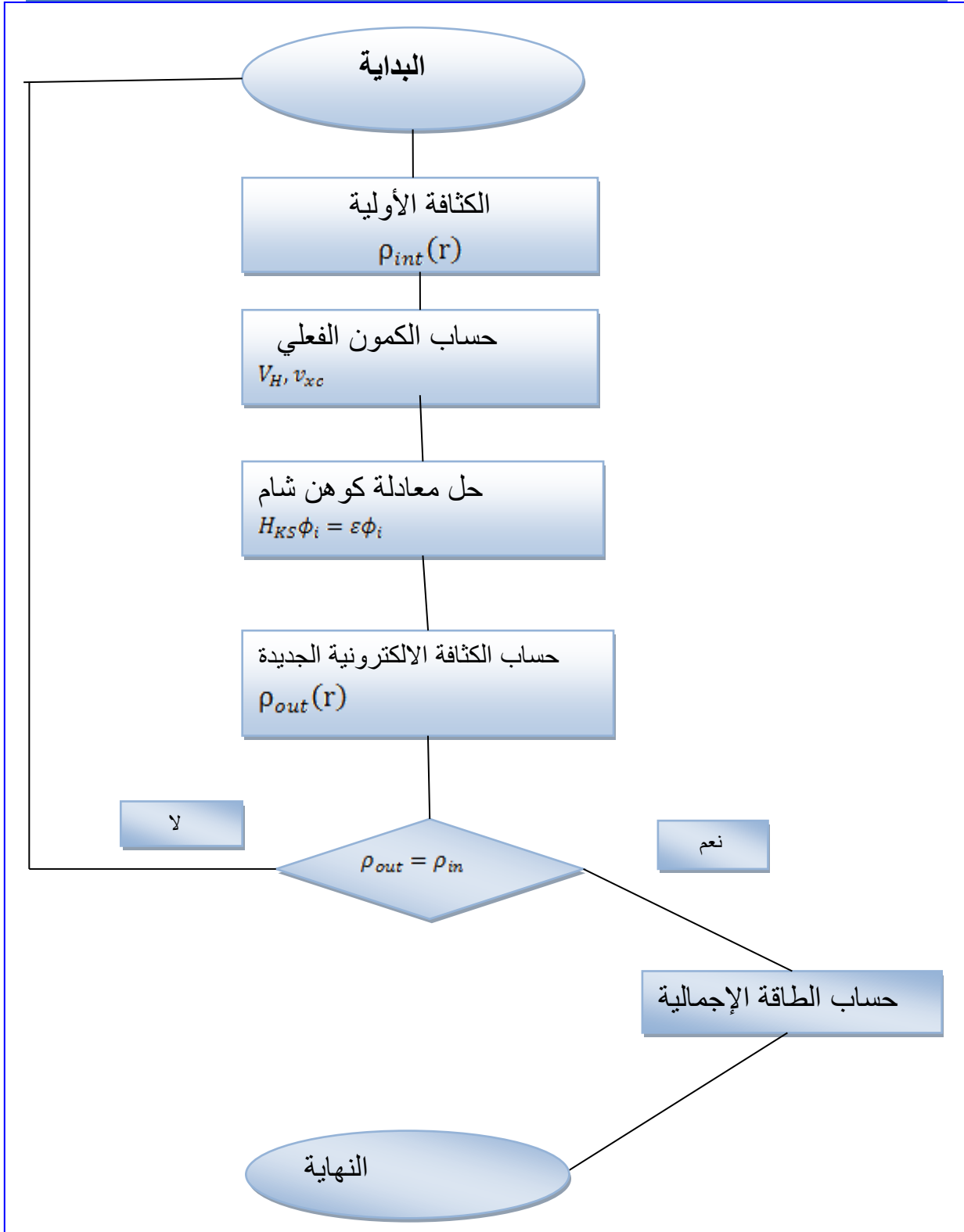
لحل معادلة كوهن شام يجب إيجاد قيم $C_{i\alpha}$ لكل مدار وذلك عن طريق حل المعادلات الأساسية بطريقة الدورات التكرارية [16] كما هو موضح في الشكل (2-1) حيث تكون الطاقة الكلية في القيمة الدنيا.

ومنه حلول معادلة كوهن شام هي:

$$(H - \varepsilon_i 0)C_i = 0 \quad (37 - 2)$$

H: هاميلتون كوهن شام.

0: مصفوفة التغطية



الشكل (2-2): مخطط حلول معادلة كوهن شام [17].

2-6 البرامج المعتمدة على DFT:

يوجد العديد من البرامج التي تستخدم نظرية دالية الكثافة منها:

- برامج مجانية: ABINIT، PWSCF،CASTEP .
- برامج غير مجانية: VASP، Wien2k.
- سنعتمد خلال دراستنا على برنامج Wien2k [18].

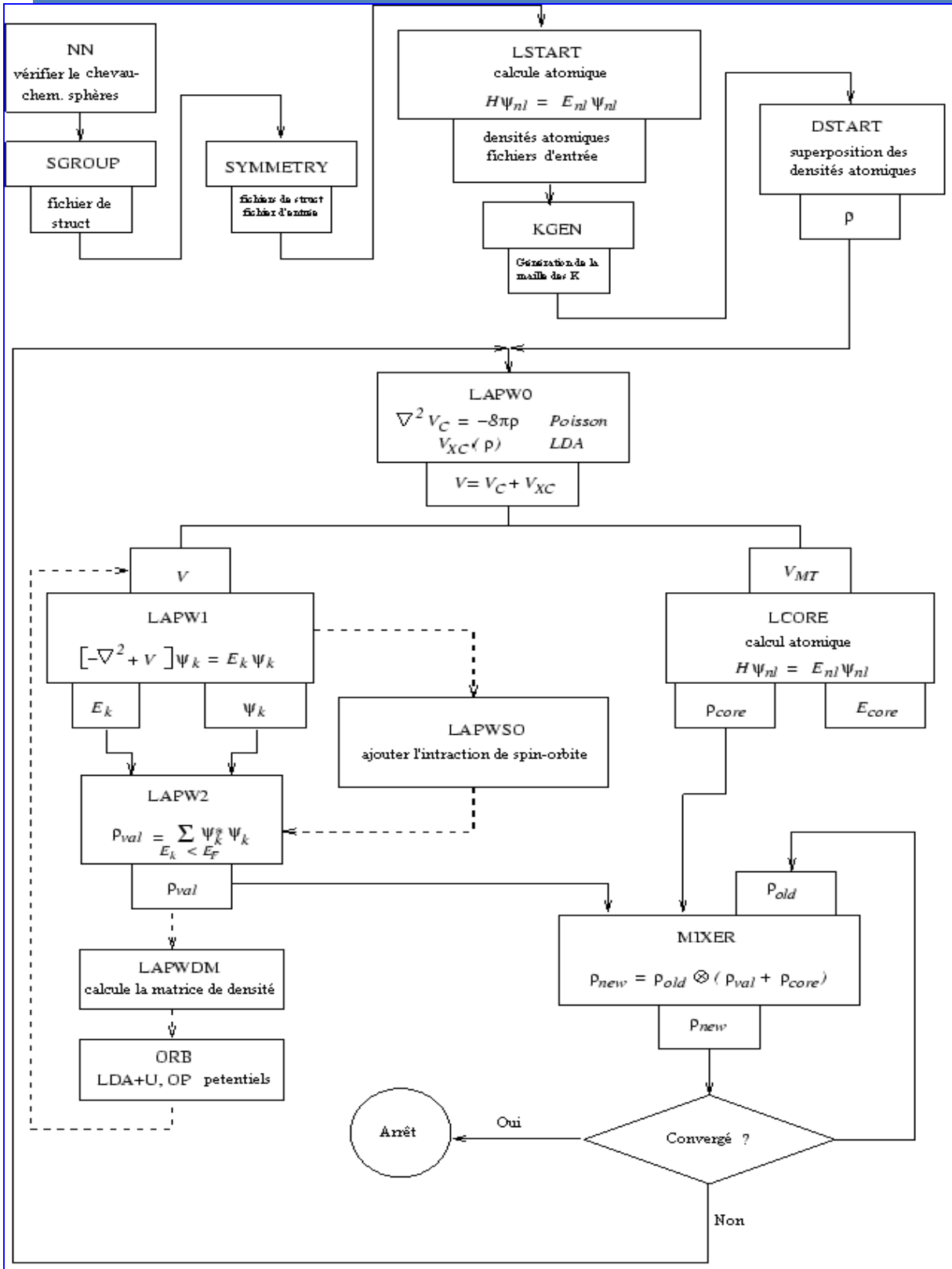
2-7-2-برنامج WIEN2K:

2-7-2-1-التعريف ببرنامج WIEN2K:

يعد برنامج WIEN2K من البرامج الغير مجانية حيث تم تأسيسه بالجامعة التقنية "مواد الكيمياء" بفينا من طرف بلاها و مساعدوه (Balaha) [19]، يعتمد هذا البرنامج بشكل أساسي على نظرية دالية الكثافة ضمن أساليب الموجات المنتشرة المستوية والمزادة خطيا مع كمون كامل، حيث يسمح بدراسة خواص البلورات وتم اعتماده في حواسيب سنة 1999 [20].

كتب البرنامج الحسابي (wien2k) بلغة الفورترون (Fortron) وهو عبارة عن مجموعة من البرامج الفرعية. كما يوضحه الشكل (2-3) يعمل هذا البرنامج تحت نظام التشغيل UNIX أو LINUX [20].

الفصل الثاني نظرية دالية الكثافة DFT وبرنامج الحساب



الشكل (2-3): مخطط خوارزمية برنامج WIEN2 [20].

2-7-2- مميزات برنامج WIN2K:

- 1) يتم استخدام برنامج wien2k في الفيزياء الكمية وفيزياء المواد الصلبة وبعتماد على نظرية دالية الكثافة من خلال تحديد وحساب خصائص المواد من مميزات هذا البرنامج:
- 2) يحتوي على واجهة تطبيقية على الانترنت أي انه يمكنك العمل في أي مكان توجد فيه، وإذا كان هناك حسابات معقدة وتحتاج إلى عدد هائل من العمليات، يتم إرسال عملك بكل سهولة عبر البرنامج إلى مركز الحسابات المركزي، ومن ثم يتم إرسال النتائج إلى بريدك الإلكتروني.
- 3) يمكن إضافة برامج مرافقة له كبرنامج XCrysDen والذي يسمح بمشاهدة ثلاثية الأبعاد لبنية المادة والكثافة الإلكترونية وغيرها.
- 4) يقوم البرنامج برسم بعض المنحنيات تلقائياً مع وضع البيانات اللازمة لذلك واستنتاج بعض المعاملات الفيزيائية تلقائياً بفضل قاعدة بياناته التي تحوي معلومات حول عناصر الجدول الدوري
- 5) تم العمل على Wien2k بإدخال معاملات بنية بلورية ومواقع الذرات في البلورة ونوعها، ومن ثم نقوم بتحديد بعض الاختيارات على طريقة الحساب الكمون المستعمل ودقة الحساب، نشغل دورة SCF ونباشر في حساب الخصائص البنيوية والإلكترونية للمادة [21].

خلاصة:

إن فهم الخصائص الفيزيائية والكيميائية المختلفة للمواد يتطلب دراسة نظام الإلكترونات التي تتفاعل مع بعضها البعض ومع الأيونات، يعد حساب هذه الخصائص لنظام متعدد الأنوية والإلكترونات أمراً صعباً للغاية، أي من المستحيل حل معادلة شرودينجر مباشرة يجب الاعتماد على نظرية دالية الكثافة DFT التي هي وسيلة رياضية لحل مشاكل ميكانيك الكم ووصف المسائل المعقدة فنقوم بتبسيطها إلى نظام معادلات أحادي الإلكترونات، ليسهل حلها عددياً تعطى بهدف إيجاد المعلوم الوحيد وهو الكثافة الإلكترونية، تعتمد هذه النظرية على نظريتين أساسيتين وجدتا عام 1964 من طرف هوهنبارغ الهدف من DFT هو معرفة الخصائص الحالة الأساسية لنظام يتألف من عدد ثابت من الإلكترونات في تفاعل مع نوى، توجد عدة برامج للمحاكاة تستند لهذه النظريات ومن بينها نذكر برنامج Wien2k وهو برامج محاكاة يستخدم في مجال فيزياء الجسم الصلب والكيمياء الكمية.

- [1] P. Hohenberg, W.kohn, Phys. Rev. 136, B864 (1964).
- [2] الأستاذ بن علي عامر المدرسة العليا للأساتذة بوسعادة، دروس فيزياء الكم 2019/2020 .
- [3] الدكتور صلاح محمود يونس، الفيزياء الجزئية P36، 2020.
- [4] M. Bornand, R. Oppenheimer, Ann. Phys. 389, 457 (1927).
- [5] D. R. Hartree, Proc.Cam.Phil.Soc. 24, 89 (1928).
- [6] P. Hohenberg and W. Kohn, Phys.Rev.136, B864 (1964).
- [7] The Nobel Fondation, "The Nobel Prize of Chemistry 1998".
- [8] WWW.awlappes.net2/04/2022
- [9] W. Kohn, L. J. Sham, Phys. Rev 140, 1133 (1965).
- [10] S. Cottenier, Density Functional Theory and The family of (L) A P W methods a step by step introduction, 18 September, 2002.
- [11] L. J. Sham, W. Kohn, Phys. Rev 145, 561.(1966).
- [12] J. P. Perdew, W. Wang, Phys. Rev. B45, (1992) 244;
- [13] بري السعيد، مساهمة في دراسة الخصائص الفيزيائية ل(أطروحة دكتوراه جامعة سطيف 2013).
- [14] S. Cottenier; Density Functional Theory and The family of (L) A P W methods astep by step introduction, 6 August 2004.
- [15] H. Hellmann and W. Kassatotschkin. Acta. Physicochim. 5, 23 (1936).
- [16] F. GIMBERT. Structure elctronique et proprietes magnetiques et nanostructures et supereseaux CO/Ni 111. Universite de Toulouse, 2012.

الفصل الثاني نظرية دالية الكثافة DFT وبرنامج الحساب

[17] العمري وردة، دراسة الخصائص المرنة لسيراميك مركب نتريد البورون بنظرية دالية الكثافة. مذكرة ماستر جامعة ورقلة 2015.

[18] محمد صبري أحمد عبد المطلب . كتاب روعة حسابات كيمياء الكم و تطبيقاتها 2020

[19]P. Balaha, K. Schwarz, and J.Luitz, WIEN97. Technical University, Vienna 415 (1997).

[20]Z. AYAT, Calcul des proprietes de quelques dihydrures de terres par le code de simulation WIEN2K, University de Ourgla, 2006.

[21] <http://WWW.Wien2k.at/Lapw.23/04/2022>.

الفصل الثالث:

نتائج المحاكاة ومناقشتها

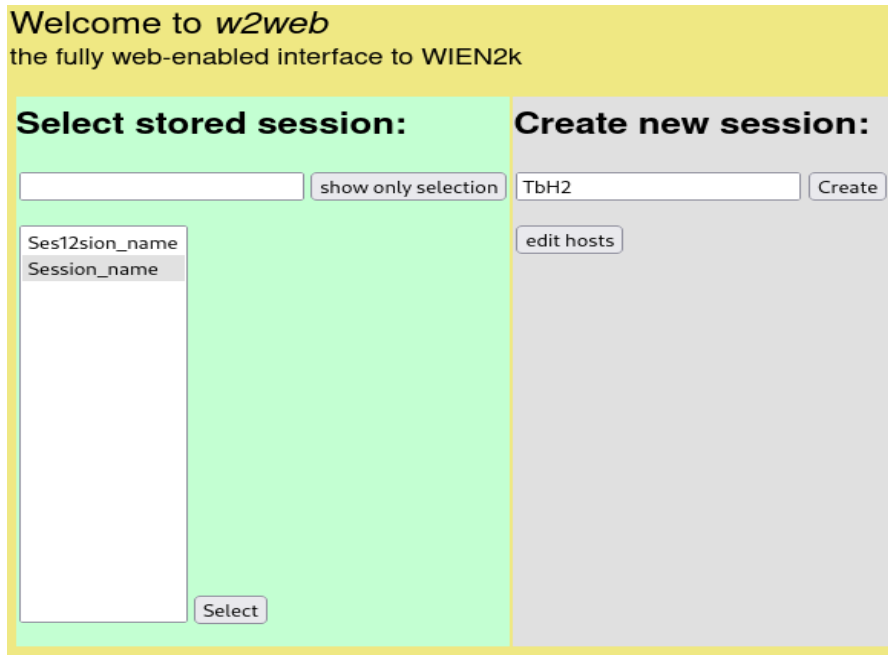
3-1-المقدمة:

سنتطرق في هذا الفصل من مذكرتنا إلى الجانب العملي والذي سيتم فيه دراسة خصائص ثنائي هيدريد التريوم والمتمثلة في الخصائص البنيوية، الترموديناميكية والإلكترونية وذلك باستخدام برنامج المحاكاة **Wien2k** في قاعدة الأمواج المستوية المزادة والخطية مع كمون كامل (**FP-LAPW**) [1,2] وتقريب التدرج المعمم **GGA** و ذلك بالاعتماد على نظرية دالية الكثافة **DFT** [3].

3-2-طريقة الحساب:

3-2-3-إنشاء ملف **Creating a session**:

باستخدام "Session Mgent" نقوم بإنشاء ملف البنية حيث يمكن تغير دليل سابق أو إنشاء دليل جديد نسميه **TbH₂** كما في الشكل (3-1) باستعمال زر الإنشاء **create** ثم نضغط على الدليل الحالي، نعيد تشغيل النافذة الزمنية **W2web** لنحصل على النافذة كما يظهر في الشكل (3-2).



الشكل (3-1):إنشاء ملف **case-directory**.

بعد فتح برنامج **WIEN2K** وإنشاء ملف باسم **TbH₂** نقوم بفتح نافذة **StructGen** التي تعتبر أساس لكل العمليات الحسابية القادمة عن طريق الواجهة **W2web** ثم نقوم بإدخال المعطيات المتمثلة في الخواص

الفيزيائية للبنية البلورية، نقوم أولاً بذكر إسم المركب والمتمثل في TbH_2 ، وثانياً بذكر نوع الخلية والتي هي مكعبة ممركة الوجوه (Fcc) ذات زمرة التناظر $225Fm-3m$ ، حيث كل الزوايا متساوية

$$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$$

w2web, the fully web-enabled interface to WIEN2k

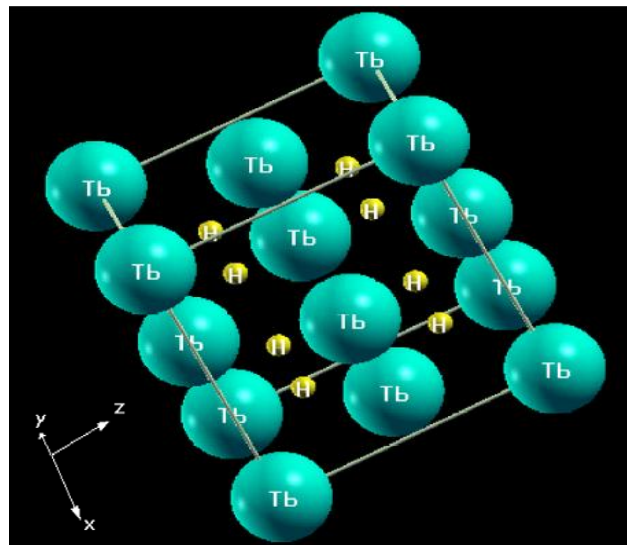
Session Name: TbH2
Session ID: 863086
Directory: /home/ptci/2022/TbH2
Last changed: Mon May 30 09:47:27 2022
Comments:
 spin polarized calculation
 AFM calculation
 complex calculation (no inversion)
 parallel calculation

Change session information

الشكل (2-3): النافذة الرئيسية لـ W2web.

باستخدام برنامج XcrysDen [4] نتحصل على شكل البنية البلورية لـ TbH_2 الممثلة في الشكل

(3-3).



الشكل (3-3): البنية البلورية لثنائي هيدريد الترييوم TbH_2 باستخدام XcrysDen.

3-2-1تهيئة الحساب initialization of the caculation:

بالضغط على التعليمية "initializecalc." تظهر نافذة تهيئة أنظمة الإستعداد الأولية الموضحة في الشكل (3-4)، نقوم بتنفيذ كل البرامج الفرعية حيث تكون البداية من البرنامج X_{nn} إلى غاية برنامج destart لكل برنامج فرعي وضييفة معينة و نأخذ بعين الإعتبار الشروط التالية:

- عند الخطوة "X-SYMMETRY" نختار NO؛
- حالة عدم الإستقطاب "no spin-polarization" عند تنفيذ البرنامج "instgen-lawp"؛
- عند الخطوة "XLSTART" نختار طريقة GG؛
- عند الخطوة "X KGEN" نختار عدد النقاط K؛
- نتأكد أن G_{max} أكبر من G_{min} ثم نضغط على NO.

Initialize calculation

Fast mode:

This is in general the recommended way of initialization (except for antiferromagnets, supercells and slabs).

Specify RKMAX and K-mesh, adapted to your problem.

Check STDOUT for errors. When errors occur, run in individual mode (at least the symmetry programs)

- select spin-polarized calculation
 - RMT reduction by X % (default: RMT not changed)
 - VXC option (13=PBE, 5=LDA, 11=WC, 19=PBESol) [default=13]
 - energy separation between core/valence (default: -6.0 Ry)
 - RKMAX (default: 7.0) [[Click here for more info](#)]
 - use TEMP with smearing by X Ry (default: TETRA)
 - use X K-points in full BZ (default: 1000; [[Click here for more info](#)])
-

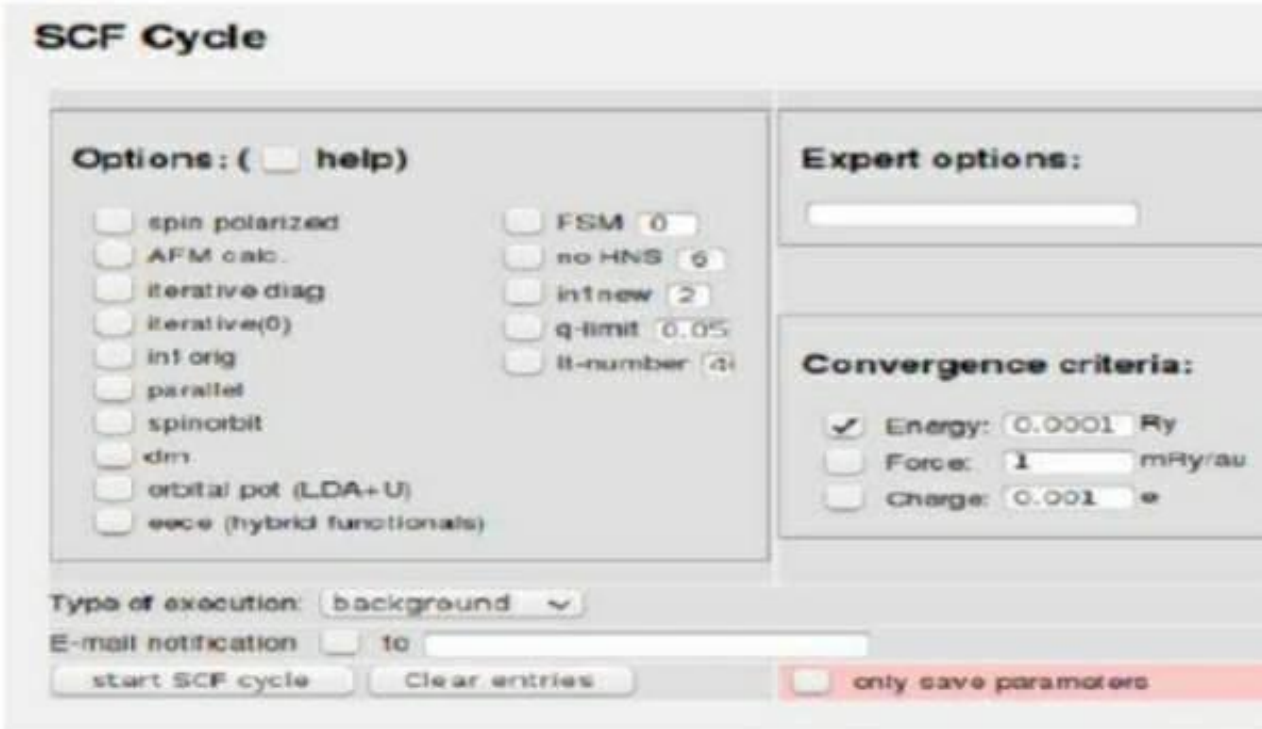
Individual mode (phase 1)

For antiferromagnets, self-generated structures, supercells and surfaces we recommend to run at least the first steps (until instgen) manually and accept the recommendations of the symmetry programs.

Restart with phase 21
?

<input type="text" value="x nn"/>	<input type="button" value="check TbH2.in1_st"/>	<input type="button" value="set RKmax (usually 5.0-9.0)"/>	<input type="button" value="view TbH2.outputd and cp TbH2.in0_std TbH2.in0"/>	<input type="button" value="check if gmax>gmin"/>
<input type="button" value="view outputnn"/>	<input type="button" value="check TbH2.in2_st"/>	<input type="button" value="set Fermi-method and GMAX"/>	<input type="button" value="Perform spin-polarized calc. ?"/>	
<input type="text" value="x sgroup"/>	<input type="button" value="Prepare input files"/>		<input type="button" value="No"/>	<input type="button" value="Yes"/>
<input type="button" value="view outputsgroup"/>	<input type="text" value="x kgen"/>	<input type="button" value="view klist"/>		
<input type="text" value="x symmetry"/>	<input type="button" value="copy struct_st"/>	<input type="button" value="and view outputs"/>	<input type="text" value="x dstart"/>	<input checked="" type="checkbox"/> interactively
<input type="text" value="instgen_lapw"/>	<input type="button" value="TbH2.inst exists, run instgen_lapw only for non-default spin-configuration"/>			
<input type="text" value="x lstart"/>				
<input type="button" value="view outputst"/>				

الشكل (3-4):برنامج الإعدادات الأولية.



الشكل (3-5): نافذة SCF.

3-2-3 حلقة الحساب SCF calculation (scf):

نضغط على التعليمات "Start scf cycle" الموضحة في الشكل (3-5) لمواصلة الحساب بعد

الانتهاء من تهيئة الحساب وذلك باستعمال البرامج الفرعية للحلقة SCF بالترتيب [5]

(كما في الشكل 3-2):

البرنامج الأول لحلقة SCF هو LAPW0 الذي يقوم بحساب الكمون الكلي انطلاقاً من الكثافة.

البرنامج الثاني: LAPW1 الذي يسمح بحساب القيم الذاتية والمتجهات الذاتية لدالة الموجة في الأساس الجديد وهو البرنامج الذي يستغرق وقت طويل في هذه الحلقة

البرنامج الثالث: LAPW2 يقوم بحساب الكثافة الإلكترونية الجديدة لا يستغرق وقتاً من الزمن.

البرنامج الرابع: LACORE يقوم بحساب الحالات الداخلية بالنسبة للجزء الكروي (الحالات القلبية).

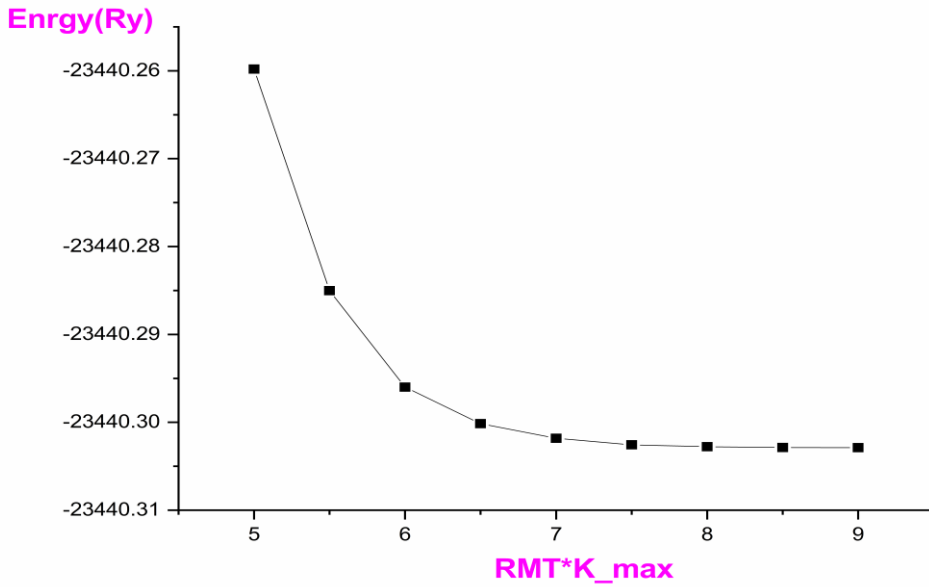
البرنامج الخامس: MEXER يقوم بجمع جميع الكثافات الإلكترونية حيث في الأخير نُحصل على الكثافة الإلكترونية الجديدة للنظام.

4-2-3 تهيئة المعاملين $RMT * K_{max}$ وعدد النقاط K:

نثبت كل من قيمة ثابت الشبكة و " K points " ونقوم بتغيير قيم " $RMT * K_{max}$ " من 5 إلى 9، حيث من أجل كل قيمة ل " $RMT * K_{max}$ " نقوم بالمراحل المذكورة سابقا أي إنشاء ملف، القيام بالتهيئة وحساب حلقة Scf بمعيار تقارب يساوي 0.0001 Ry. الجدول التالي (3-1) و المنحنى (3-1) يوضحان النتائج المتحصل عليها.

الجدول (3-1): تغيير قيم الطاقة الكلية بدلالة $RMT * K_{max}$.

$RMT * K_{max}$	الطاقة الكلية (Ry)
5	-23440.25980537
5.5	-23440.28501547
6	-23440.29599903
6.5	-23440.30015587
7	-23440.30182025
7.5	-23440.30255844
8	-23440.30277090
8.5	-23440.30285933
9	-23440.30288950



المنحنى (1-3): منحنى تغير الطاقة الكلية بدلالة $RMT * K_{max}$.

نختار أحسن قيمة لـ " $RMT * K_{max}$ " هي 8 وذلك من خلال المنحنى (1-3) و الجدول (1-3) حيث نلاحظ ثبوت الطاقة عند القيمة $RMT * K_{max} = 8$ ، وبنفس الطريقة نجد أن أحسن قيمة لعدد النقاط في منطقة بريليون الأولى هي 3000.

Optimize volume, c/a-ratio, ...

x optimize Generate structure files from TbH2.struct

edit optimize.job Uncomment "x dstart" or "cp clmsum"; change options in run_lapw, save_lapw,...

run optimize.job Type of execution:

plot Plot energy curve

الشكل (3-6): نافذة OptimizV

5_2_3 نتائج تهيئة حجم الخلية Optimization Volume:

نأخذ قيمة " $RMT * K_{max}$ " تساوي 8 وعدد النقاط في منطقة بريليون الأولى "kpoint" يساوي إلى 3000 وبعد إتمام كل برنامج الإعدادات الأولية نضغط على التعليمة " $optimize(v,c/a)$ " فتظهر

لنا النافذة الموضحة في الشكل (3-6)، و نقوم بتنفيذ البرنامج "X optimiz" وذلك بتغيير حجم الخلية نحو الانضغاط ونحو التمدد بهدف مسح مجال التوازن، وبعدها ننفذ باقي التعليمات، وأخيرا بالضغط على التعليمة "plot" نتحصل على منحنى تغير الطاقة بدلالة الحجم الممثل في المنحنى (3-2)، إنطلاقا من هذا المنحنى يمكن استخراج معلومات عن حجم الخلية عند الاستقرار، بواسطة إسقاط هذا المنحنى على معادلة مرتقا "Murnaghan" [7,6] يمكن إيجاد قيمة الحجم الأمثل في حالة التوازن عند أقل طاقة من خلالها يمكننا تحديد قيمة ثوابت الشبكة البلورية ومعامل الإنضغاطية.

تعرف معادلة "Murnaghan" كما يلي:

$$E(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left(\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right) - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad (1 - 3)$$

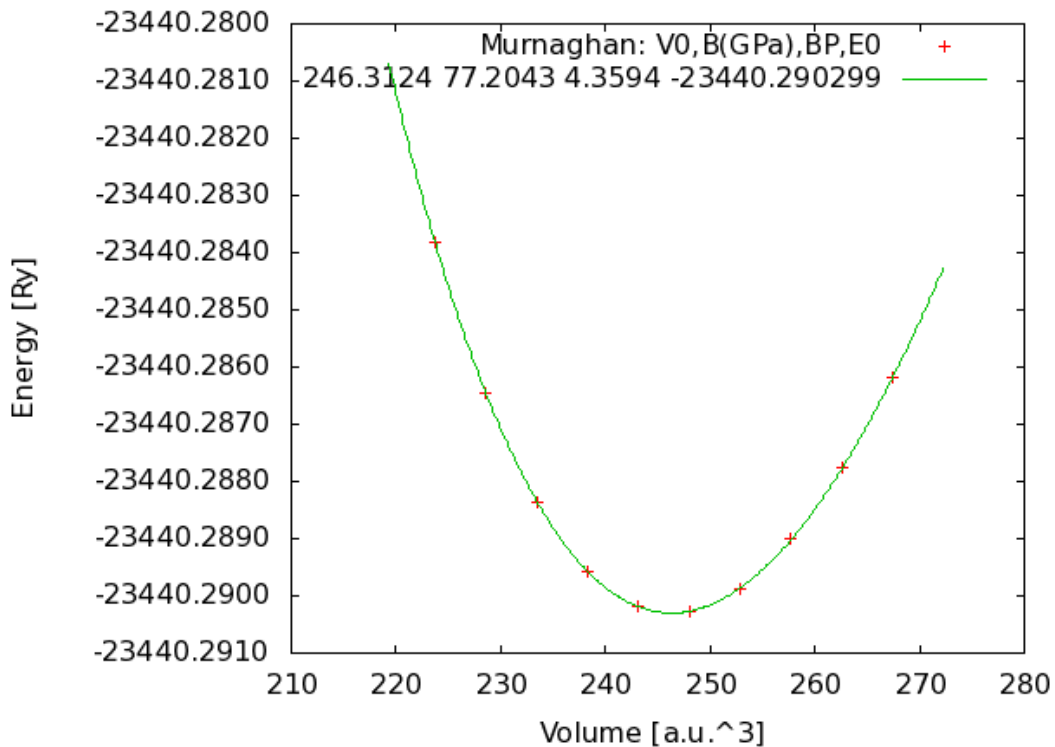
حيث:

V_0 : حجم الخلية عند الإستقرار.

B_0 : معامل الإنضغاطية.

B'_0 : المشتق الأول لمعامل الإنضغاطية بالنسبة للضغط.

TbH2



المنحنى (2-3): تغير الطاقة الكلية لثنائي هيدريد الترييوم TbH_2 بدلالة الحجم.

نلاحظ في المنحنى (2-3) تغير الحجم من $223.6993 \text{ (a.u}^3\text{)}$ إلى $226.6035 \text{ (a.u}^3\text{)}$ بخطوة 2%، حيث وجدنا أن أدنى قيمة للطاقة وهذا في حالة التوازن تساوي إلى $-23440.290299 \text{ (Ry)}$ في المقابل الحجم الموافق لهذه الطاقة يساوي إلى $-246.3124 \text{ (a.u}^3\text{)}$ - حيث يمثل حجم الخلية في حالة الاتزان ويطلق عليه V_0 .

الجدول (2-3): ثابت الخلية a_0 ، ومعامل الإنضغاطية B_0 ، والمشتقة الأولى لمعامل الإنضغاطية بالنسبة للضغط B' ، والطاقة الكلية E_{total} لثنائي هيدريد الترييوم TbH_2 مع بعض النتائج التجريبية المترفرة.

$E_{total} \text{ (Ry)}$	B'	$B_0 \text{ (GPa)}$	$a_0 \text{ (Å)}$	طريقة الحساب		
-23440.290299	4.3594	77.2043	5.2656	GGA	الدراسة الحالية	TbH_2
			5.246	Exp[8]		
			5.237	PW[9]		
			5.2308	Exp[10]		$TbH_{2.24}$
	3.86	97.08	5.179	Th[11]		TbH_3
-22563.05522	4.6873	55.1463	5.3175	GGA[12]		GdH_2
-22563.057167	4.0861	53.1873	5.326	GGA[13]		
	3.0152	62.4385	5.299	GGA[14]		$GdH_{2.25}$
	9 Fixed	67 ± 3		Exp[15]		$ErH_{1.95}$
	8fixed	73 ± 4		Exp[16]		$ErH_{2.091}$

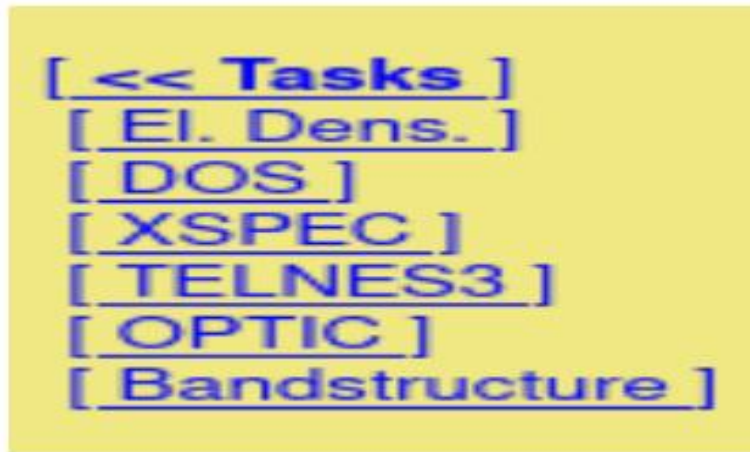
نلاحظ من خلال الجدول (2-3) أن:

- ✓ هناك توافق بين القيمة المتحصل عليها لثابت الخلية ل TbH_2 والقيم التجريبية والنظرية المتوفرة.
- ✓ قيمة ثابت الخلية ل TbH_2 أكبر من تلك ل $TbH_{2.24}$ و TbH_3 ، أي أنه كلما زاد تركيز الهيدروجين فإن قيمة ثابت الشبكة تتناقص وهذا ما لوحظ أيضا بالنسبة لثنائي هيدريد الكادلينيوم ($GdH_{2.25}$) و GdH_2 ، بالإضافة إلى ذلك فإن قيمة ثابت الخلية ل TbH_2 أقل من ثابت الخلية ل GdH_2 وهذا ما يتوافق مع ما دون في المرجع [17].

لاحظنا أيضا أن قيمة معامل الإنضغاطية المتحصل عليها لـ TbH_2 أقل من المتحصل عليها في TbH_3 ، أي أن معامل الإنضغاطية يزداد بازدياد تركيز الهيدروجين وهذا يتوافق مع ما لوحظ هيدريدات التربة أخرى كـ GdH_x و ErH_x (الموضحة في الجدول (2-3)).

3-3 حساب الخصائص:

سوف نقوم بحساب، تحليل ومناقشة الخصائص الترموديناميكية، عصابات الطاقة وكثافة الحالات الكلية والجزئية لثنائي الهيدريد المدروس (TbH_2)، باستعمال طريقة الأمواج المستوية والمزادة خطيا مع الكمون الكامل بالإستعانة بطريقة القلب المفتوح (Open Core) و بإعادة حساب الحلقة scf باستخدام قيم المعاملات المحسنة المتحصل عليها وهي 8 لـ " $RMT*K_{max}$ "، 3000 لـ "Kpoints" و قيمة ثابت الخلية تساوي إلى $5.2656A^{\circ}$ ، وبعد ذلك نضغط على "Taks" فتظهر لنا النافذة المبينة في الشكل (3-7) ونختار الخاصية المراد حسابها.



الشكل (3-7): نافذة حساب الخصائص في برنامج Wien2k.

3-3-1 الخصائص الترموديناميكية Thermodynamic properties:

تعتبر طاقة التشكل من أهم الكميات الترموديناميكية لدراسة أنظمة تخزين الهيدروجين ولضمان الإستقرار الحراري وهي الطاقة اللازمة لتشكيل المركبات وتسمح هذه الكمية بالتنبؤ باستقرار النظام المدروس.

نقوم بتحديد طاقة التشكل لثنائي هيدريد التريوم كما يلي:

$$\Delta H_f = E_{TbH_2} - E_{Tb(hcp)} - E_{H_2} \quad (1 - 3)$$

حيث:

E_{TbH_2} : الطاقة الكلية لثنائي هيدريد التريوم.

$E_{Tb(hcp)}$: طاقة التريوم ذو البيئة السداسية المتراسة.

E_{H_2} : طاقة جزيء الهيدروجين.

قمنا بحساب الطاقة الكلية ل TbH_2 والنتائج المتحصل عليها سجلت في الجدول (3-3) بالإضافة إلى قيم الطاقة الكلية لكل من H_2 ، $Tb(hcp)$.

الجدول (3-3): الطاقة الكلية ل $Tb(hcp)$ ، H_2 ، TbH_2 .

العنصر	الطاقة الكلية Ry	المراجع
$Tb(hcp)$	-46875.64362456	[16]
H_2	-2.32772272	[16]
TbH_2	-23440.29028774	

قمنا بحساب طاقة التماسك E_{coh} ل TbH_2 والتي تعرف على أنها الطاقة اللازمة لتلاشي أو تكوين الروابط التي تتماسك بها الجزيئات، وكذا حساب طاقة ربط الهيدروجين $E_b(H)$ وذلك باستعمال المعادلتين التاليتين:

$$E_{coh}(TbH_2) = E_{TbH_2} - E_{Tb}^{atom} - 2E_H^{atom} \quad (2 - 3)$$

$$E_b(H) = \frac{1}{2} [E_{TbH_2} - E_{Tb(hcp)}] - E_H^{atom} \quad (3 - 3)$$

E_{Tb}^{atom} : طاقة ذرة التريوم.

E_H^{atom} : طاقة ذرة الهيدروجين.

عند حساب طاقة ذرة الهيدروجين E_H^{atom} وجدنا أنها تساوي -12.48824 eV وهي أصغر بقليل من القيمة المرجعية المقدرة بـ -13.6058 eV ويرجع هذا الاختلاف إلى أن الحساب بـ WIEN2K يكون عند الصفر مطلق.

النتائج المتحصل عليها لكل من طاقة التشكل ΔH_f ، طاقة الربط لذرة الهيدروجين $E_b(H)$ ، وطاقة التماسك E_{coh} لثنائي هيدريد التريوم دونت في الجدول (3-4) بالإضافة إلى النتائج التجريبية والنظرية المتوفرة لهذا ثنائي الهيدريد ولهيدريدات أخرى .

الجدول (3-4): طاقة التشكل ΔH_f وطاقة التماسك E_{coh} لثنائي هيدريد التريوم وطاقة الربط لذرة الهيدروجين $E_b(H)$ ومقارنتها بالنتائج التجريبية المتاحة.

ΔH_f (Kj)/(mol.H ₂)	$E_b(H)$ (eV)	E_{coh} (eV)		
-184.77215	-4.30441	-11.40290	الدراسة الحالية	TbH₂
-213			[18]	
-201.63272	-4.39179	-9.49848	[12]	GdH₂
-196			[19]	
		-9.450	[20]	
-220.08304			[21]	ErH₂
-200.20706			[22]	
	-4.97419		[23]	LaH₂

من الجدول (3-4) نلاحظ أن:

قيمة طاقة التشكل ΔH_f لـ TbH₂ تحمل إشارة سالبة وهذا دليل على أن هذا ثنائي الهيدريد يمكن أن يتشكل، وهي تقع في نفس مجال طاقات تشكل كل من **GdH₂**، **ErH₂** وهي تتوافق مع النتائج المتحصل عليها في المرجع [24].

قيمة طاقة الربط لذرة الهيدروجين $E_b(H)$ لـ TbH₂ تنتمي لنفس المجال الذي تنتمي له $E_b(H)$ لـ

GdH₂ و $E_b(H)$ لـ **LaH₂**

قيمة طاقة التماسك E_{coh} لـ TbH₂ سالبة مما يعني أن ثنائي الهيدريد هذا مستقر من حيث الطاقة.

تلعب معرفة درجة حرارة الإمتصاص دورا رئيسيا في إختيار أي نظام [25]، لذلك وجب علينا حساب درجة حرارة الإمتصاص في مجال تخزين الهيدروجين، وذلك بواسطة طاقة جيبس القياسية والتي هي عبارة عن كمون ديناميكي حراري يعتمد على متغيرات طبيعية مستقلة (درجة حرارة -الضغط -كمية المادة) ويرمز له بالرمز G وتسمى أيضا هذه الطاقة بالانتالبية الحرة وتقاس بوحدة الطاقة (Joul) وتعطى بالمعادلة التالية:

$$\Delta G = \Delta H_F - T\Delta S \quad (4 - 3)$$

حيث:

ΔG : طاقة جيبس.

ΔH_F : طاقة التشكل.

ΔS : الأنتروبي.

تكون قيمة أنتروبيا المواد الصلبة منخفضة جدا مقارنة بقيمتها للغازات في التفاعل، مما يدل على أن تباين الأنتروبي أثناء التفاعل يرجع بشكل أساسي إلى تغير طور غاز الهيدروجين.

تقدر قيمة ΔS لمعظم تفاعلات نزع الهيدروجين في المجال $95 < \Delta S < 140$ ، وقيمة الأنتروبي لهيدريدات بسيطة في ظل الظروف القياسية (درجة حرارة وضغط) تساوي تقريبا إلى:

$$\Delta S = \Delta S(H_2) = 130.7 \text{ J/mol.k}$$

يمكن تقدير درجة حرارة نزع الهيدروجين عندما ينعدم التغير في طاقة جيبس القياسية ($\Delta G = 0$)، حيث تحسب درجة حرارة نزع الهيدروجين (الإمتصاص) بعد حساب طاقة التشكل باستعمال العبارة التالية [26]:

$$T_d(K) = \frac{\Delta H_F}{\Delta S} \quad (5 - 3)$$

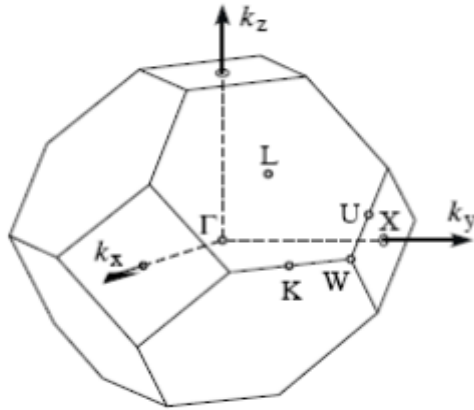
وجدنا أنها تقدر ب 1413.7119 K وهي أقل بكثير من درجة حرارة نزع الهيدروجين في المركب $[26]MgH_2$ وهذا يعود للإختلاف الكبير في طاقة التشكل.

2-3-3 الخصائص الإلكترونية Electronic properties:

نقوم في هذا الجزء بعرض ومناقشة عصابات الطاقة وكثافة الحالات الكلية والجزئية والكثافة الإلكترونية لثنائي هيدريد التريبيوم TbH_2 لتحديد الطبيعة الإلكترونية لهذا ثنائي الهيدريد و تحديد مساهمة كل من المدارات الإلكترونية للذرات المشكلة لهذا المركب.

1-2-3-3 بنية عصابات الطاقة Band structure:

هي نمذجة لقيم الطاقة التي يمكن أن يتخذها الإلكترون داخل المواد الصلبة تعتمد بنية عصابات الطاقة على السلوك الكمومي للإلكترونات، وهي ترسم عادة في منطقة برليون الأولى، حيث يظهر الشكل (3-8) منطقة برليون الأولى للبنية المكعبة ممرزة الوجوه (FCC) المعرفة في فضاء الشبكة والمعكوسة والمميزة بنقاط عالية التناظر.



الشكل (3-8): منطقة برليون الأولى مرفقة بنقاط عالية التناظر [27].

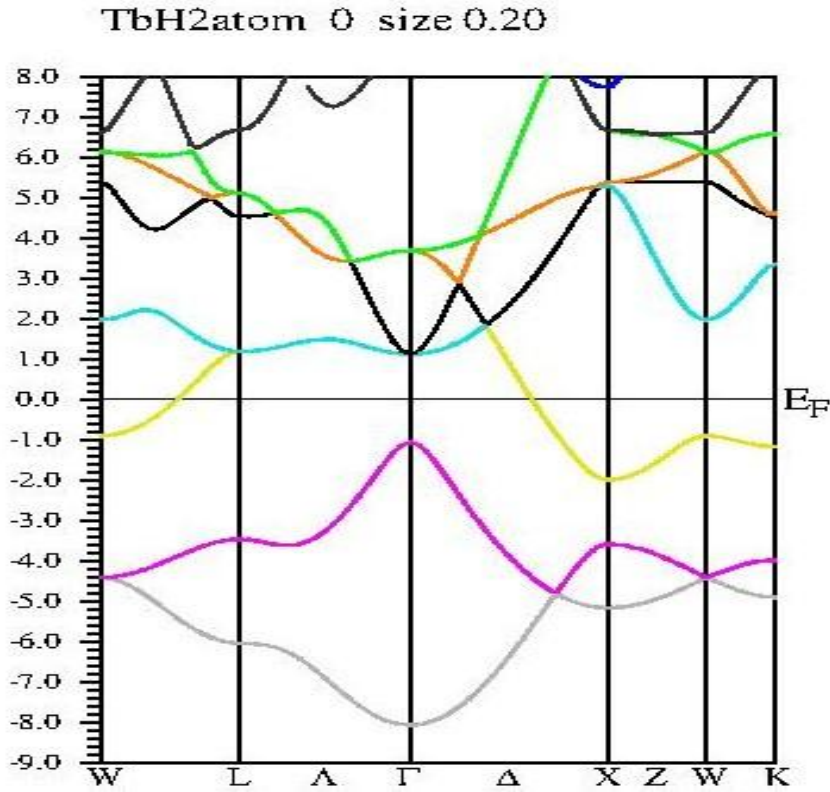
ولحساب بنية عصابة الطاقة ل TbH_2 نقوم بما يلي:

نضغط على "Taks" من الواجهة الرسومية "W2web" الموضحة في الشكل (3-7) ونختار التعليم "Bandstructure" ونضغط على الأزرار واحد تلو الآخر:

- نقوم بإدخال طاقة فيرمي E_F في الخطوة "edit.insp" والتي قد تكون سجلت من ملف المخرجات "TbH₂.scf2".

- نحسب "Bandstructure" بواسطة "X spaghetti".

- نرسم "Bandstructure" بضغط على التعليمة "plot bandstructur." ونتحصل على الشكل (3-8) الذي يمثل بنية عصابات الطاقة لثنائي هيدريد الترييوم إنطلاقاً من الطاقة الدنيا إلى العليا.



الشكل (3-9): بنية عصابات الطاقة لثنائي هيدريد الترييوم TbH_2 .

لاحظنا من خلال الشكل (3-9) وجود عصابات تقطع مستوى فيرمي وعدم وجود فجوة الطاقة وهذا ما يؤكد أن ثنائي هيدريد الترييوم له خاصية معدنية.

3-2-3-3 كثافة الحالة الكلية Total Density of States

كثافات الحالات هو مقدار فيزيائي مهم نفهم من خلاله الحالات الإلكترونية في المادة وتأثيرها على الخصائص الفيزيائية، تسمح لنا كثافة الحالات في التعرف على نوعية الروابط الكيميائية في المادة وانتقال الشحنة عبر المدارات.

Density of states

Optional steps:

Edit TbH2.in1 and specify a larger E-max (bottom of file)

Prepare a denser k-mesh

Create eigenvalues at denser k-mesh or higher E-max interactively

Optional alternative to "x lapw2 -qtl" (f-states, SO-DOS, rotations) !

Edit input-file for QTL

Calculate partial charges with QTL program so interactively

Necessary steps:

Calculate partial charges so interactively

The required input file TbH2.int can be generated by:

configure input-file for TETRA Edit input-file for TETRA

Calculate partial DOS interactively

Check output of TETRA

Plot DOS or download DOS ASCII-data files for plotting with your own plotting program

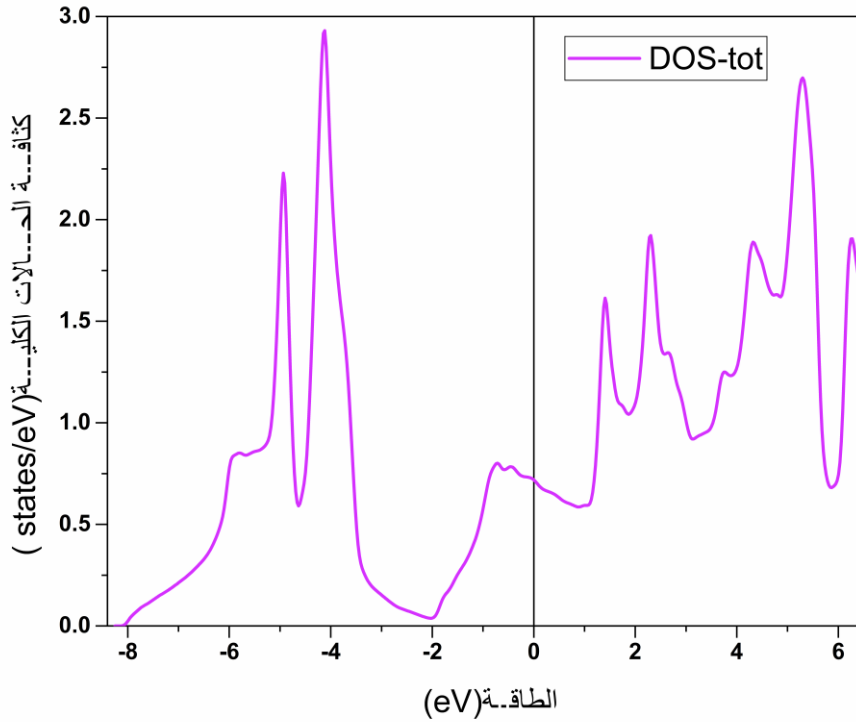
with name:

الشكل (10-3): نافذة كثافات الحالة لثنائي هيدريد التريوم TbH_2 في برنامج **Wie2k**.

نختار DOS من قائمة "Tasks" من الواجهة الرسومية "Weweb" فتظهر لنا النافذة الموضحة في الشكل (10-3) ونضغط على الأزرار الواحد تلو الآخر كحساب الشحنات الجزئية "X lapw2-qt1" و إنشاء ملف " $TbH_2.int$ ".

الجدول (5-3): طاقة فيرمي و كثافة الحالات عند مستوى فيرمي.

كثافة الحالات عند مستوى فيرمي $N(E_F)$	الطاقة عند مستوى فيرمي $E_F(eV)$	
9.86	0.54874	TbH₂



الشكل (3-11): كثافة الحالات الكلية total DOS لثنائي هيدريد التريبيوم TbH₂.

يمثل الشكل (3-11) كثافة الحالات الكلية total DOS بدلالة الطاقة لثنائي هيدريد التريبيوم TbH₂، يمكننا تقسيم مجال الطاقة إلى مجالين :

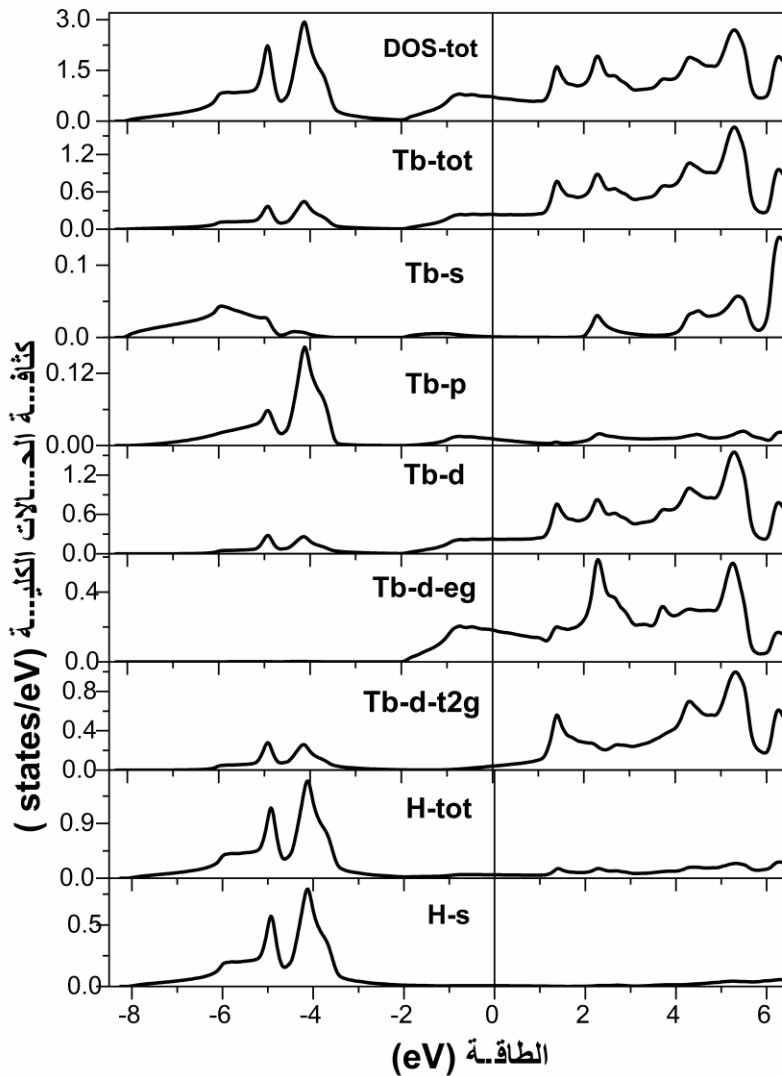
المجال الأول يكون محصور بين Ry (-8.19988 و -2.0290): يوافق هذا المجال عصابة التكافؤ حيث أن عند الدرجة الصفر المطلق تكون كثافة الحالات مملوءة.

المجال الثاني Ry [-2.0290، 6.7]: والذي يعبر عن عصابة التوصيل و نلاحظ أن مستوى فيرمي موجود داخل هذه العصابة حيث كانت قيمته مقدرة ب $E_F=0.54874$ Ry مما يدل على وجود إلكترونات حرة تشارك في التوصيل، وحسب ما بينه الجدول (3-6) فإن كثافة الحالات غير معدومة عند مستوى فيرمي أي أن ثنائي هيدريد التريبيوم له خاصية المعدنية.

3-2-3-3- كثافة الحالة الجزئية Partial Density of States :

تمثل كثافة الحالات الجزئية توزيع طاقة الإلكترونات لذرة معينة ومدارها (s,p,d) وهي تعبر عن الحالات الإلكترونية المتاحة في وحدة الطاقة 1eV.

نتبع نفس الخطوات المذكورة "DOS"، تحصلنا على كثافة الحالات الجزئية لثنائي هيدريد التريوم TbH_2 الممثلة في المنحنى (3-3):



المنحنى (3-3): كثافة الحالات الكلية والجزئية لثنائي هيدريد التريوم TbH_2 .

حيث :

Total DOS: يمثل كثافة الحالة الإجمالية لثنائي هيدريد التريبيوم

Tb total: يمثل كثافة الحالة الكلية لذرة التريبيوم.

Tb-s: يمثل كثافة الحالات الجزئية لذرة التريبيوم في المدارs.

Tb-p: يمثل كثافة الحالات الجزئية لذرة التريبيوم في المدار p.

Tb-d: يمثل كثافة الحالات الجزئية لذرة التريبيوم في المدار d.

Tb-d-eg: يمثل كثافة الحالات الجزئية لذرة التريبيوم في المدار d-eg.

Tb-d-t2g: يمثل كثافة الحالات الجزئية لذرة التريبيوم في المدار d-t2g.

H-tot: يمثل كثافة الحالات الكلية لذرة الهيدروجين.

H-s: يمثل كثافة الحالات الجزئية لذرة الهيدروجين.

الجدول (3-6): كثافة الحالات عند مستوى فيرمي للمحطات الذرية s، p، d، d-eg، d-t2g

لذرة التريبيوم والمحط s لذرة الهيدروجين.

	E_F	$N(E_F)$	$N_{Tb-s}(E_F)$	$N_{Tb-p}(E_F)$	$N_{Tb-d}(E_F)$	$N_{Tb-d-eg}(E_F)$	$N_{Tb-d-t2g}(E_F)$	$N_{H-s}(E_F)$
TbH₂	0.54874	9.86	0.1	0.15	3.08	2.51	0.56	0.08

من خلال منحنيات كثافة الحالات الجزئية ل TbH₂ التي تظهر في المنحنى (3-3) قسمنا مجال الطاقة إلى

مجالين :

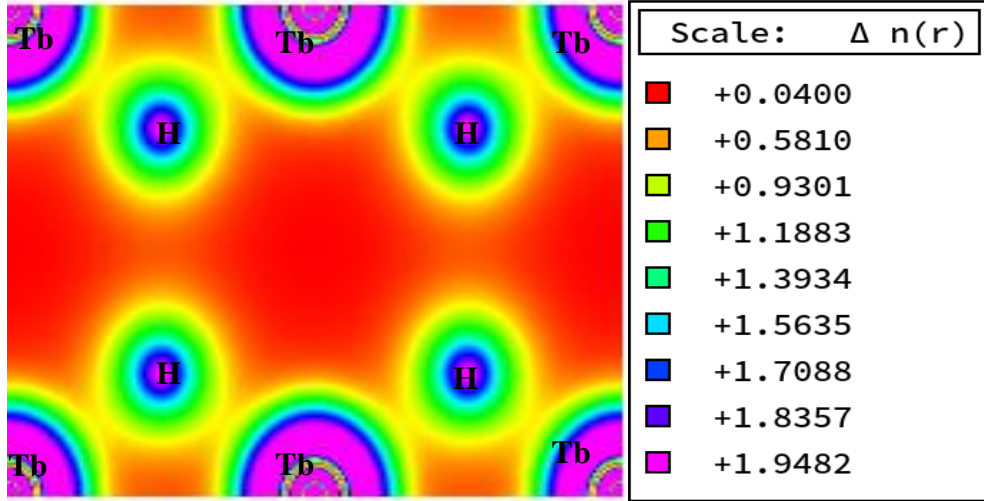
المجال الطاقى الأول (eV-8.19988 إلى -1.99568 eV): يوافق هذا المجال عصابة التكافؤ حيث

لاحظنا أن:

- كثافة حالة معتبرة لذرة الهيدروجين في المدار S في المجال الطاقيين (8.14546 eV إلى -1.91409 eV).
 - كثافة حالات ضعيفة جدا لذرة التريوم في المدار S مجالها الطاقي يتراوح بين (8.1456 eV إلى -3.65558 eV).
 - كثافة حالات ضعيفة في المحط الذري Tb-p في المجال (8.063383 eV إلى -3.05693 eV).
 - كثافة حالة عالية لذرة التريوم Tb-d-teg في مجال طاقي (7.84613 eV إلى -2.51270 eV).
 - من خلال ما لاحظناه من وجود كثافات عالية في المدار S لذرة الهيدروجين والمدار d-t2g لذرة التريوم نستنتج أنه هناك تهجين بين المدارين.
- المجال الطاقي الثاني (1.99568 eV إلى 6.5 eV): يوافق هذا المجال عصابة التوصيل ولاحظنا من خلاله أن:
- كثافة حالة عالية في المدار Tb-d-eg في المجال الطاقي (2.05011 eV إلى 0 eV)
 - يبين لنا الجدول (3-6) مشاركة عالية للمحط الذري Tb-d-eg عند مستوى فيرمي وتقدر ب (2.51 states/eV).
 - مقارنة ببقية المحطات الذرية الأخرى التي كانت مشاركتها ضعيفة خاصة المحط الذري S حيث قدرت كثافته عند مستوى فيرمي ب (0.1 states/eV).

3-3-2-4 الكثافة الإلكترونية Electronic density:

تعد نوعية الرابطة بين ذرة الهيدروجين و ذرة التريوم من بين المميزات الأساسية المستعملة في تخزين الهيدروجين في المركبات الصلبة، ولتحديد طبيعة الرابطة الكيميائية بين Tb و H قمنا بحساب كثافة شحنة التكافؤ للإلكترون من خلال تحديد المستوى (110) لبنية مكعبة ممرزة الوجوه (Fcc) وذلك باستخدام برنامج "XcrysDen" و تحصلنا على الشكل رقم (3-12).



الشكل (3-12): مقطع أفقي للكثافة الإلكترونية لثنائي هيدريد التريوم في المستوى (110).

لاحظنا من خلال الشكل (3-12) وجود تقارب لكثافة الشحنة الموجودة في المدارات الخارجية لكل من الذرات Tb و H في الاتجاه [111] وهذا ما يدل على وجود رابطة تساهمية بين التريوم Tb والهيدروجين H، وهو ما يتفق مع وجود تمجين بين المدار S لذرة الهيدروجين والمحط الذري D- t_{2g} لذرة التريوم و هذا من خلال تحليل كثافة الحالات الجزئية، كما لاحظنا تواجد شحنة ضعيفة في المناطق البينية مما يؤكد أن نوعية الرابطة هي رابطة معدنية وهو ما يتناسب مع النتيجة المتحصل عليها أيضا في دراسة بنية عصابات الطاقة وكثافة الحالات الكلية، في المقابل وجدت نفس الملاحظة بالنسبة لهيدريدات تريبات نادرة أخرى [21، 1028].

خلاصة:

تطرقنا في هذا الفصل إلى دراسة الخصائص البنيوية حيث قمنا بتحديدنا عند درجة حرارة الصفر مطلق، والمتمثلة في ثابت الشبكة البلورية، معامل الإنضغاطية، المشتقة الأولى لمعامل الإنضغاطية بالنسبة للضغط وتحديد الحجم الأمثل عند حالة التوازن، حيث كانت النتائج متوافقة مع القيم التجريبية والنظرية المتوفرة.

كما قمنا بحساب الخصائص التيرموديناميكية فوجدنا أن طاقة التشكل (ΔH_F) المحسوبة لثنائي هيدريد التريوم تحمل إشارة سالبة مما يعني أن هذا الهيدريد يمكن أن يتشكل وهو مستقر من حيث الطاقة، ومن خلال النتائج المتحصل عليها في دراستنا للخصائص الإلكترونية لثنائي هيدريد التريوم تبين أنه

ذو طابع معدني وذلك حسب ما أظهرته عصابة الطاقة لعدم وجود فجوة طاقة ووجود عصابات طاقة تقطع مستوى فيرمي، وإنطلاقاً من (DOS) فإنه يوجد تمجج بين المحط الذري S لذرة الهيدروجين و المحط الذري d-t2g لذرة التريوم، كما وجدنا أن مساهمة المحط الذري S لذرة الهيدروجين تكون شبه معدومة بينما المحط d-eg هو المسيطر، و من خلال الكثافة الإلكترونية فإن الرابطة بين H و Tb هي رابطة تساهمية.

- [1] D. R. Hamann. Phys. Rev. Lett, 212, 662(1997).
- [2] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman. Phys. Rev. B 24, 864 (1981).
- [3] P. Hohenberg and W. Kohn. Phys. 136, B864 (1964).
- [4] A. Kokalj. XCrySDen – a new program for displaying crystalline structures and electron densities. Comp. Mater. Sci. 28, 155 (2003).
- [5] User's guide, wien2k 12.1 (release 30.08.2012), P. BLAHA, K. SCHWARZ, G. MADSEN, D. KVASNIKA, J. LUITZ.
- [6] F. D. Mumaghan. Proc. Natl. Acad. Sci. 30, 244(1944).
- [7] F. Birch. Phys. Rev. 71, 809 (1947).
- [8] A. Pebler and W. W. Wallace, hydrides J. Phys. Chem. 66, 148 (1962).
- [9] C. E. Jr. Holley, R. N. R. Mulford, F. H. Elinger, W. C. Koehler and W. H. Zahariasen, J. Phys. Chem. 59, 1226 (1995).
- [10] Z. Ayat, A. Boukraa, B. Daoudi, and A. Ouahab. Chin. J. Phys. 55, 2157 (2017).
- [11] P. A. Schultz and C. S. Snow, Modelling, Simul. Mater. Sci. Eng. 24, 035005 (2016).
- [12] خديجة بن علي، دراسة خصائص ثنائي هيدريد الكاديوم باستعمال نظرية دالية الكثافة DFT، مذكرة تخرج ماستر أكاديمي. جامعة ورقلة 2021.
- [13] Z. Ayat, B. Daoudi, A. Ouahab, and A. Boukraa. Metallofiz. Noveishie Tekhnol. 37, 593 (2015).
- [14] Z. Ayat, A. Boukraa, and B. Daoudi. J. Rare Earths 34, 66 (2016).

- [15] T. Palasyuk, M. Tkacz, and P. Vajda. Solid State Commun. 135, 226 (2005).
- [16] Z. Ayat ; SIMULATION DE PROPRIETES ELECTRONIQUES DANS DES HYDRURES METALLIQUES 04/07/2019.
- [17] P. Vajda. Hydrogen in rare earth metals. 1995.
- [18] B. Amadon, F. Jollet, and M. Torrent. Phys. Rev. B 77, 155104 (2008).
- [19] G. P. Sudha, R. Rajeswarapalanichamy, K. Iyakutti. Materials Science in Semiconductur Processing 31, 415 (2015).
- [20] G. G. Libowitz and A. J. Maeland. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, (1979).
- [21] L. C. Beavis. J. Less – Common Met. 19, 315 (1969).
- [22] P. A. Schultz, C. S. Snow. Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 24, 035005 (2016).
- [23] بوشليق هاجر - مكاوي نسرين، دراسة خصائص ثنائي هيدريد اللانثانيوم بواسطة نظرية دالية الكثافة DFT، مذكرة تخرج ماستر أكاديمي. جامعة ورقلة 2021.
- [24] A. Andreasen . Predicting formation enthalpies of metal hydrides (2004).
- [25] [https:// m.marefa.org.1/06/2022](https://m.marefa.org.1/06/2022).
- [26] B. Mohamed, Simulation numerique des proprietes de stockage de hydrogene dans les hydrures a base de magnesium (MgH_2) , these de doctorat, Universite Mohammed V Rabat (2014).
- [27] د. عقيل عزيز داخل، مقدمة في فيزياء الجسم الصلب الجزء الثاني، قسنطينة الجزائر ديوان المطبوعات الجامعية (1988).
- [28] Z. Ayat, A. Boukraa, A. Ouahab, and B. Daoudi. Rare Met. ,1(2017).

خاتمة عامة

في هذا العمل قمنا بدراسة للخصائص البنيوية، الإلكترونية والتيرموديناميكية لمركب ثنائي هيدريد الترييوم TbH_2 ، باستعمال برنامج Wien2K الذي يعتمد على نظرية دالية الكثافة DFT وطريقة الأمواج المستوية المزادة خطيا مع كمون كامل FP-LAPW وذلك في التقريب .GGA.

كانت النتائج المحصل عليها من خلال تحديد الحجم الأمثل عند حالة التوازن والذي يوافق أقل ضغط متوافقة مع النتائج التجريبية والنظرية المتوفرة، وكانت كذلك أيضا عند تحديد الخواص البنيوية عند درجة الصفر المطلق والمتمثلة في ثابت الشبكة البلورية، معامل الانضغاطية بالنسبة لضغط، والمشتق الأول لمعامل الانضغاطية.

تبين من خلال دراستنا لكثافة الحالات وبنية عصابات الطاقة أن ثنائي هيدريد الترييوم TbH_2 عبارة عن معدن، كما تبين وجود تهجين بين المحط الذري s لذرة الهيدروجين و d-T2g لذرة الترييوم Tb وهذا إنطلاقا من دراسة كثافة الحالات الجزئية و التي تعتبر ميزة أساسية لتخزين الهيدروجين في المواد الصلبة، عند مستوى فيرمي تكون مساهمة الهيدروجين معدومة بينما المحط الذري d-eg لذرة الترييوم هو المهيمن.

يمكن لمركب ثنائي هيدريد الترييوم التشكل وهو مستقر طاقيا وهذا راجع للإشارة السالبة التي تحملها جميع طاقته (طاقة التشكل، طاقة ربط ذرة الهيدروجين، طاقة التماسك).

نأمل مستقبلا أن تتم دراسة الخصائص المغناطيسية والمرونية لثنائي هيدريد الترييوم وذلك بإستعمال التقريبات GGA و GGA+U .

الملخص:

تملك البنية الإلكترونية الخاصة بهيدريدات الترابيات النادرة أهمية أساسية وتكنولوجية تمت بإستعمال برنامج المحاكاة **WIEN2K** حسابات معتمدة على المبادئ الأولية (**ab initio**) للخصائص البنوية، الإلكترونية التيرموديناميكية لثنائي هيدريد التريوم **TbH₂**، إعتمادا على نظرية دالية الكثافة (**DFT**) في قاعدة الأمواج المستوية مزادة وخطية مع كمون كامل (**FP-LAPW**) في تقريب التدرج المعمم (**GGA**).

تمت بهذه الطريقة تحديد الثوابت البلورية، معامل الإنضغاطية، كثافات الحالة وبنية عصابات الطاقة في هذا المركب، حيث تحصلنا على نتائج متوافقة مع النتائج التجريبية والنظرية المتوفرة حول ثنائي هيدريد التريوم **TbH₂**.
كلمات مفتاحية: ثنائي هيدريد التريوم **TbH₂**، نظرية دالية الكثافة (**DFT**)، حسابات المبادئ الأولية، **wien2k**, **ab initio**.

Abstract:

The electronic structure of rare-earth hydrides is fundamentally interesting and technologically important. With the **WIEN2K** simulation code, we have performed **ab initio** calculations of the structural, thermodynamic and electronic properties for dihydride **TbH₂** using the full-potential linearized augmented plane wave (**FP-LAPW**) approach within the density functional theory (**DFT**) in the generalized gradient approximation (**GGA**). Lattice parameters, bulk moduli, density of states and energy band structures in this dihydride have been determined. The results are found agree with the literature and available experimental data.

Key words: Terbium dihydride **TbH₂**, density functional theory (**DFT**), **ab initio** calculations, **Wien2k**.

Résumé:

La structure électronique des hydrures de terres est fondamentalement intéressante et technologiquement importante. Avec le code de simulation **WIEN2K**, nous avons effectué des calculs **ab initio** pour étudier les propriétés structurales, les propriétés thermodynamiques et les propriétés électroniques de dihydride de Terbuime **TbH₂** en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (**DFT**) dans une base de ondes plans augmentées et linéarisées avec un potentiel complet (**FP-LAPW**) dans le approximation de gradient généralisé (**GGA**).

Mots- clé: dihydrure de turbium, thèrie de la fonctionnell de density (**DFT**), calculs **ab initio**, **WIEN2K**.