



وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

قسم الفيزياء

مذكرة تخرج لنيل شهادة ماستر أكاديمي

تخصص: فيزياء طاقوية والطاقات المتجددة

من إعداد الطالبتين: الأكل صبرين - دحدي يمينة

بعنوان:

مساهمة في دراسة بعض الخصائص الفيزيائية ل البراسيوديميوم و  
النيوديميوم بعد تخزين الهيدروجين في طور  $\beta$

نوقشت يوم: 2023/06/15

أمام لجنة المناقشة المكونة من :

رئيسا	جامعة ورقلة	أستاذ محاضر - ب -	بوعنان رابح
مناقشا	جامعة ورقلة	أستاذ محاضر - أ -	محسن حسين
مشرفة	جامعة ورقلة	أستاذ محاضر - أ -	عياط زهية

السنة الجامعية: 2023/2022

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

## الإهداء

بفضل الله و توفيقه أهدي هذا العمل إلى روعي أمي طاهرة و إلى  
أحن و أجمل زوجة أب أمي ثانية ناجية التي منحني حنان أم و  
شجعتني لإكمال مشواري العلمي حفظها الله و حماها و حقق  
جميع أمنيتها إلى صاحب الوجه الطيب أبي أطال الله في عمره و  
أمدته بالصحة و العافية.

إلى شقيقتي الغاليتين سمية و فردوس و إلى الدكتورة "عياض زهية  
"التي رافقتنا خلال هذا البحث بتوجيهاتها و انتقاداتها البناءة و إلى  
أساتذتي في جميع الأطوار التعليمية و إلى صدقتي سمية و دنيا و إلى  
كل من يعرفني

صبرين

## الإهداء

الحمد لله وكفى والصلاة على الحبيب المصطفى سيدنا مُحَمَّد وأهله ومن وفى عليه أفضل الصلاة و السلام. الحمد لله الذي وفقنا  
لثمين هذه الخطوة في مسيرتنا الدراسية بمذكرتنا هذه ثمرة الجهد والنجاح بفضلته تعالى مهداة إلى:

\*الذي باع الراحة شبابه ليشق لي الطريق ، إلى كل من كان في حياتي شمعة ساطعة البريق ، إلى من غرس في مكارم الأخلاق  
، وتحمل لأجلي المشاق ، إلى الحنون الغالي إليك أبي ، أطال الله عمرك وجعلك دائما تاجا على رأسي .

\*رونق حياتي وفرحة أيامي، إلى من سهرت لأجلي الليالي لكي أسمو واصل للمعالي ، إلى منبع الحب والحنان إليك روح أمي  
الطاهرة تغمذك الله وأسكنك فسيح جناته .

\* من ساندني وخطى معي خطواتي ، و يسرى لي الصعاب زوجي العزيز الذي تحمل الكثير وعان، و وقوفي في هذا المكان ما كان  
ليحدث لولا تشجعه المستمر لي .

\*براعم بيتي ومهجتها وفلذات كبدي أولادي سر سعادي مُحَمَّد خديجة ، مريم ، عبد الرحمان الذين حرموا مني طيلة الفترة التي  
قضيتها في إعداد هذا العمل حفظهم الله ورعاهم .

\*اللواتي امسكن بيدي حين توقفت الحياة عن مدّ يدها لي ...أخواتي الغاليات ، وكما لا أنسى أولادهم جميعا كل باسمه .

\*إخوتي " مُحَمَّد و بوبكر" من كان لهم بالغ الأثر في كثير من العقبات والصعاب . أنار الله درهما وسدد خطاهما .

\*من تطيب الأوقات بصحبتها ، ويصبح لكل شيء معنى أعمق بضحكاتها أختي التي لم تلدها أمي زهية الغالية الحنونة .

\*من علمني حرفا وأزاح عثرة عن طريقي، إلى الأستاذة الفاضلة "عياض زهية" حفظها الله وأطال في عمرها لتفضلها الكريم  
بالإشراف على هذه الدراسة، و تكرمها بنصحنا و توجيهينا حتى إتمام هذه الدراسة .

\* كل من ساعدني ومد لي يد العون و لو بكلمة لإتمام هذا العمل المتواضع، إلى كل من افتكرته ولم يلفظه قلبي .

## الأستاذة يمينة

## شكر و عرفان

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

"قُلْ أَعْمَلُوا فَسَيَرَى اللَّهُ عَمَلَكُمْ وَرَسُولَهُ وَالْمُؤْمِنُونَ"

صَدَقَ اللَّهُ الْعَظِيمِ

الحمد لله رب العالمين الذي جعل لكل شيء قدرا، وجعل لكل قدر أجلا، وجعل لكل أجل كتابا. اللهم لك الحمد والشكر في الأولى والآخرة ولك الحمد والشكر من قبل ومن بعد. نشكره سبحانه وتعالى بما منَّ علينا من فضله ونعمه لإتمام هذا العمل. فالشكر لله خالصا جزيلا

بعد شكر الله وحمده نتقدم بجزيل الشكر والامتنان إلى كل:

\* من خصتنا بقبول إشرافها على هذه المذكرة الأستاذة الدكتورة "زهية عياط" فنشكرها جزيل الشكر على تفانيها وصبرها علينا، وجهدها العظيم الذي بذلته وكذا توجيهاتها الثمينة واهتمامها الكبير بهذا البحث لإتمامه على أحسن صورة. راجين من الله أن يسدد خطاها ويحقق مناهها فجزاها الله عنا كل خير.

\* أعضاء لجنة المناقشة والتصحيح التي قبلت تصحيح ومناقشة هذا العمل المتواضع.  
\* أستاذ التعليم العالي " بوكراع عمر" مدير تطوير الطاقات الجديدة والمتجددة في المناطق الجافة و الصحراوية (Laboratoire.L.E.N.R.E.Z.A)

\* كل القائمين على مركز الحسابات المعقدة بالقطب الجامعي 3 على كل ما قدموه لنا .

\* كل من مدَّ لنا يد العون من قريب أو من بعيد في إنجاز هذا العمل المتواضع .

"ربنا أوزعنا أن نشكر نعمتك التي أنعمت علينا وعلى والدينا وان نعمل

صالحا ترضاه وأدخلنا برحمتك في عبادك الصالحين "

المحتويات		
		الإهداء
		التشكرات
i		المحتوى
iv		قائمة الأشكال
vi		قائمة الجداول
1		مقدمة العامة
4		مراجع مقدمة عامة
الفصل الأول: عموميات حول الهيدروجين و ثنائي هيدريد البراسيوديميوم و النيوديميوم		
6	مقدمة	1-1
6	تعريف الهيدروجين	2-1
9	إنتاج الهيدروجين	3-1
9	إنتاج الهيدروجين من عملية التمثيل الضوئي	1-3-1
10	إنتاج الهيدروجين من التحليل الكهربائي للماء	2-3-1
10	إنتاج الهيدروجين باستعمال الطاقة النووية	3-3-1
11	إنتاج الهيدروجين من الانحلال الحراري للكتلة الحيوي	4-3-1
11	إنتاج الهيدروجين من الغاز الطبيعي	5-3-1
11	إصلاح الميثان بالبخار	1-5-3-1
12	الأكسدة الجزئية	2-5-3-1
12	إنتاج الهيدروجين عن طريق الفحم	6-3-1
12	الهيدروجين الطبيعي	7-3-1
12	نقل الهيدروجين	4-1
12	نقل الهيدروجين الغازي	1-4-1
14	نقل الهيدروجين السائل	2-4-1
14	نقل الهيدروجين على هيئة أمونيا	3-4-1
15	تخزين الهيدروجين	5-1
15	تخزين الهيدروجين على شكل غاز	1-5-1

15	تحت الأرض	1-1-5-1
15	داخل صحاريج	2-1-5-1
15	تخزين الهيدروجين على شكل سائل	2-5-1
16	تخزين الهيدروجين على شكل صلب	3-5-1
16	الامتصاص الفيزيائي	أ-3-5-1
16	استخدام جسيمات النانو في تخزين الهيدروجين	1-أ-3-5-1
16	المواد الكربونية و الأنابيب النانوية	1-أ-3-5-1
17	الكربون النشط	2-1-أ-3-5-1
17	ألياف الكربون النانوية و الفوليرين	3-1-أ-3-5-1
17	أنابيب الكربون النانوية	4-1-أ-3-5-1
18	الامتصاص الكيميائي	ب-3-5-1
19	الهيدريدات	1-ب-3-5-1
19	الهيدريدات التساهمية	1-1-ب-3-5-1
19	الهيدريدات أيونية أو المالحة	2-1-ب-3-5-1
19	هيدريدات المعادن	3-1-ب-3-5-1
20	عوائق استعمال الهيدروجين كوقود	6-1
21	عناصر الترابيات النادرة	7-1
23	هيدريدات الترابيات النادرة	8-1
25	لمحة تاريخية عن البراسيوديميوم والنيوديميوم	9-1
27	الملخص	
33-28	قائمة المراجع	
<b>الفصل الثاني : نظرية دالية الكثافة (DFT) و برنامج الحساب Wien2k</b>		
35	مقدمة	1-2
35	معادلة شرود نغر للبلورة	2-2
37	تقريب بورن اوبنهايمر	3-2
38	تقريب هارترى-فوك	4-2
38	تقريب هارترى	1-4-2

39	تقريب فوك	2-4-2
39	نظرية دالية الكثافة (DFT)	5-2
40	نظرية هوهنبارغ-كوهن	1-5-2
41	معادلة كوهن-شام	2-5-2
42	حلول معادلة كوهن-شام	3-5-2
44	دالية تبادل - ارتباط	4-5-2
44	تقريب كثافة المحلية (LDA)	1-4-5-2
44	تقريب التدرج المعمم (GGA)	2-4-5-2
45	البرامج المعتمدة على DFT	6-2
45	برنامج WIEN2K	1-6-2
46	خوارزمية WIEN2K	2-6-2
49	مميزات برنامج WIEN2K	3-6-2
49	ملخص	
53-50	قائمة المراجع	
<b>الفصل الثالث نتائج المحاكاة و مناقشتها</b>		
54	مقدمة:	1-3
54	تهيئة الحساب	2-3
55	إعدادات الإدخال	3-3
55	تعديل حجم الأساس $RMT * K_{max}$ و عدد النقاط في منطقة بريليون الأولى K:	1-3-3
57	تهيئة حجم الخلية	2-3-3
59	الخصائص التيرموديناميكية:	4-3
70	الخصائص الإلكترونية	5-3
74	الملخص	
77-75	قائمة المراجع	
79	الخلاصة العامة	



## قائمة الأشكال

الصفحة	العنوان	الشكل
<b>الفصل الأول: عموميات حول الهيدروجين و ثنائي هيدريد البراسيوديميوم و النيوديميوم</b>		
7	يوضح نظائر الهيدروجين	(1-1)
10	يمثل عملية التحليل الكهربائي للماء	(2-1)
13	أطوال شبكات النقل الهيدروجين عالميا	(3-1)
13	يوضح أنبوب نقل الهيدروجين	(4-1)
14	يمثل ذرة الأمونيا	(5-1)
17	يوضح فوليرين الكربون	(6-1)
18	(أ) الأنبوب النانوي أحادي الجدار (SWCNT) (ب) الأنبوب النانوي متعدد الجدار (MWCNT)	(7-1)
20	آلية تخزين الهيدروجين في المعادن.	(8-1)
21	عناصر الأتربة النادرة	(9-1)
22	الجدول الدوري لعناصر الترتيبات النادرة الخفيفة والثقيلة	(10-1)
22	التركيب البلوري سداسي ممرکز الوسط.	(11-1)
23	المواقع البينية رباعية وثمانية الأوجه للبنية المكعبة ممرکز الأوجه	(12-1)
24	مخطط الأطوار في هيدريدات الترتيبات النادرة	(13-1)
25	معدن البراسيوديميوم و النيوديميوم	(14-1)
25	التوزيع الإلكتروني حسب المستويات الطاقوية	(15-1)
<b>الفصل الثاني : نظرية دالية الكثافة (DFT) و برنامج الحساب Wien2k</b>		
43	مخطط حلول معادلة كوهن-شام	(1-2)
48	بنية برنامج Wien2K	(2-2)
<b>الفصل الثالث نتائج المحاكاة و مناقشتها</b>		
54	البنية البلورية لـ $PrH_2$ و $NdH_2$ باستخدام XCrystal.	(1-3)
56	منحنى تغير الطاقة بدلالة $RMT * K_{max}$	(2-3):
57	منحنى تغير الطاقة بدلالة $k$ .	(3-3)

58	تغيير الطاقة الكلية لثنائي هيدريد البراسيوديميوم و ثنائي هيدريد النيوديميوم.	(4-3)
66	تغيرات السعة الحرارية $C_v(J/mol K)$ بدلالة درجة الحرارة $T(K)$ عند حجم ثابت لكل من ثنائي هيدريد	(5-3)
66	تغيرات درجة حرارة ديبياي $\theta_D(K)$ بدلالة درجة الحرارة $T(K)$ لكل من ثنائي هيدريد البراسيوديميوم ثنائي هيدريد النيوديميوم.	(6-3)
68	تغيرات السعة الحرارية $C_p(J/mol K)$ بدلالة درجة الحرارة $T(K)$ عند حجم ثابت لكل من ثنائي هيدريد البراسيوديميوم ثنائي هيدريد النيوديميوم.	(7-3)
68	تغيرات معامل التمدد الحراري الحجمي $\alpha(A^\circ)$ بدلالة درجة الحرارة $T(K)$ . لكل من ثنائي هيدريد البراسيوديميوم ثنائي هيدريد النيوديميوم.	(8-3)
69	تغيرات الحجم $V(Bohr^3)$ بدلالة درجة الحرارة $T(K)$ لكل من ثنائي هيدريد البراسيوديميوم ثنائي هيدريد النيوديميوم.	(9-3)
70	تغيرات معامل الانضغاطية $B(Gpa)$ بدلالة درجة الحرارة $T(K)$ . لكل من ثنائي هيدريد البراسيوديميوم ثنائي هيدريد النيوديميوم.	(10-3)
71	منطقة بريليون الأولى مرفقة بنقاط عالية التناظر	(11-3)
72	يمثل بنية عصابة الطاقة لبلورة ثنائي هيدريد البراسيوديميوم و ثنائي هيدريد النيوديميوم ذو البنية المكعبة ممرزة الأوجه.	(12-3)
73	كثافة الحالات الكلية (total Dos) لثنائي هيدريد البراسيوديميوم و ثنائي هيدريد النيوديميوم	(13-3)

## قائمة الجداول

الفصل الأول: عموميات حول الهيدروجين و ثنائي هيدريد البراسيوديميوم و النيوديميوم		
الصفحة	العنوان	الجدول
7	يمثل نظائر الهيدروجين.	(1-1)
8	يمثل الخصائص الفيزيائية للهيدروجين	(2-1)
26	يوضح خصائص كل من البراسيوديميوم والنيوديميوم	(3-1)
الفصل الثاني : نظرية دالية الكثافة (DFT) و برنامج الحساب Wien2k		
45	يمثل البرامج المعتمدة على DFT	(1-2)
الفصل الثالث نتائج المحاكاة و مناقشتها		
55	تغير قيمة الطاقة الكلية بدلالة تغير $RMT_{min} * K_{max}$ لكل من $NdH_2$ و $PrH_2$ .	(1-3)
56	تغير قيمة الطاقة الكلية بدلالة تغير K لكل من $NdH_2$ و $PrH_2$ .	(2-3)
59	ثابت الشبكة $a_0$ ، و معامل الانضغاطية $B_0$ ، و المشتقة الأولى ل معامل الانضغاطية بالنسبة لضغط $B'$ ، و الطاقة الكلية $E_{totale}$ لثنائي هيدريد الارنيوم مع بعض النتائج النظرية و التجريبية المتاحة. و كذلك عناصر أخرى.	(3-3)
61	طاقة التشكل $\Delta H_f$ و طاقة الربط لذرة الهيدروجين $E_{B(H)}$ و طاقة التماسك $E_{coh}(eV)$ لثنائي هيدريد البراسيوديوم $PrH_2$ و طاقة التماسك لثنائي هيدريد النيوديميوم $NdH_2$ و مقارنتها بالنتائج التجريبية و النظرية المتوفرة	(4-3)
67	درجة حرارة ديبياي $\theta_d(K)$ ، و معامل الانضغاطية $B(Gpa)$ ، و الحجم $V(bour^3)$ عند $0K$ و $0Gpa$	(5-3):
73	طاقة فيرمي $E_F$ و كثافة الحالات عند مستوى فيرمي $N(E_F)$ فيرمي لكل من $PrH_2$ و $NdH_2$ .	(6-3)

## مقدمة عامة

تحتل الطاقة مكانا محوريا في صميم عملية التنمية إذ تتيح إمكانية القيام بالاستثمارات و إطلاق الابتكارات و الصناعات الجديدة التي تعد محركا لخلق الوظائف و النمو الشامل للجميع و الرخاء المشترك للجميع و الإقتصادات بأكملها.

يمكن أن تساعد الطاقة المتجددة البلدان على تخفيف من آثار تغير المناخ و بناء القدرة على صمود في وجه تقلب الأسعار و خفض تكاليف الطاقة، يساهم استهلاك الطاقة بأكثر من ثلاثة أرباع انبعاثات الغازات الدفيئة و من الضروري معالجة آثار تغير المناخ و ذلك بتعميم استخدام الطاقة المتجددة [1] و من بينها طاقة الهيدروجين.

يعد الهيدروجين مصدرا مهما و متعدد الاستخدامات في مجال الطاقة حيث يلعب دورا فعالا في جهود الانتقال إلى الطاقة النظيفة منخفضة الكربون نظرا لأهميته كعنصر لا يصدر أي انبعاثات ضارة على الإطلاق ، من المتوقع أن يلعب الهيدروجين دورا حاسما في التحول العالمي نحو مصادر الطاقة المنخفضة الكربون و تحقيق التنمية المستدامة حيث من المتوقع أن يمثل ما يصل إلى 18% من الطلب العالمي على الطاقة بحلول العام 2050 [2].

يمكن إنتاج الهيدروجين من جميع موارد الطاقة تقريبا [3] و تتمثل عملية إنتاج الهيدروجين التقليدية في تعريض الوقود الأحفوري للبخار و يطلق عليه الهيدروجين الرمادي و في حال عزل ثاني أكسيد الكربون عنه يعرف بالهيدروجين الأزرق، أما الهيدروجين الأخضر فيتم إنتاجه عن طريق التحليل الكهربائي باستخدام آلات تعمل على تحليل الماء إلى عنصري الهيدروجين و الأكسجين دون أية انبعاثات و هي آلات يمكن أن تشتغل بالطاقة الشمسية و طاقة الرياح و يمكن استخدام الهيدروجين الأخضر لتشغيل المركبات أو إنتاج الكهرباء أو توليد الحرارة [3]. توجد طرق محددة لنقل الهيدروجين تتمثل في نقله في شكل أمونيا عبر السفن و التي تظل أقل تكلفة أو إيصاله كهيدروجين سائل أو عبر ناقلات الهيدروجين العضوية السائلة أو عبر خطوط الأنابيب [4].

الهيدروجين مثله مثل الكهرباء هو حامل للطاقة قادر على تخزين الطاقة المحولة من المصادر الأولية مثل الغاز الطبيعي و النفط والفحم و التفاعل النووي و مصادر الطاقة المتجددة الأخرى [5]. تلعب تقنيات تخزين الهيدروجين دورا مهما و حاسما في ما يسمى بـ "اقتصاد الهيدروجين" [6] حيث أن عملية تخزين الهيدروجين على شكل هيدريد ستكون محل دراستنا، لأن الهيدريدات المعدنية تعد تقنية آمنة و يمكن التحكم فيها لتخزين الهيدروجين عند ضغوط منخفضة في المساحات الصغيرة [7].

أنظمة تخزين الهيدروجين تعمل عادة عند 10-40 بار و هو أقل بعشرين مرة من أنظمة الضغط العالي النموذجية [8]. وهذه الهيدريدات تتشكل حين يرتبط عنصر الهيدروجين مع عنصر آخر إما معدني أو غير معدني (سبائك أو معادن نقية) وذلك عن طريق امتصاص المعدن لذرات الهيدروجين بدلا من جزيئات تحت ظروف مناسبة من ضغط ودرجة حرارة، فيرتبط بالشبكة البلورية من خلال احتلاله المواقع البينية رباعية الأوجه (tetrahedral sites) وثمانية الأوجه (octahedral sites) [9].

ومن بين هذه المعادن نخص بالذكر عناصر التريبات النادرة و هي ليست كما يوحي اسمها بل كانت منتشرة بوفرة في الأرض إلا أنها غير متاحة في القشرة الأرضية ماعدا في مواقع قليلة بكميات تستحق استخراجها، و كما كان فصل هذه العناصر عن بعضها البعض أمرا صعبا نظرا لتشابه سلوكها بسبب تشابه تكوينها الذري [10]، ويعتبر عنصر الديديميوم Didymium أحد الأتربة النادرة التي تم فصله سنة 1885م من قبل العالم الكيميائي الاسترالي البارون كارل ويلسباخ Baron Karl Welsbach

للحصول على عنصرين البراسيديميوم (Pr) والنيوديميوم (Nd) اللذان يقعان ضمن عناصر المجموعة الثالثة في الجدول الدوري، و عند اتحاد كل منهما مع الهيدروجين يتشكل ثنائي هيدريد البراسيوديميوم ( $PrH_2$ ) و ثنائي هيدريد النيوديميوم ( $NdH_2$ ).

تطورت نظرية ميكانيك الكم مباشرة بعد الفشل الذريع للميكانيك الكلاسيكي في تفسير الظواهر الفيزيائية على المستوى المجهرى، و لا تزال تقدم فهما عميقا للعالم اللامتناهي في الصغر المكون للمادة (ذرات، جزيئات،....) و كذا استقرارها وبنيتها الالكترونية [11]. اهتم ميكانيك الكم بدراسة خصائص بعض المواد باستخدام معادلة شرودينغر وحلها لعدد معين من الذرات والجزيئات، أما في الأنظمة المعقدة فتستخدم العديد من النظريات و التقريبات للحصول على معلومات جد دقيقة و من بينها نظرية دالية الكثافة DFT والتي تهدف لإيجاد الخصائص الفيزيائية والكيميائية للأنظمة من خلال معرفة بنيتها الالكترونية [12]. و هي نظرية من انجح النظريات المستعملة حديثا طورها العلماء كوهن، هوهنبرغ وشام وغيرهم، حيث في سنة 1998 تحصل العالم Walter Kohn على جائزة نوبل في الكيمياء . ولقد اعتمدنا في عملنا هذه النظرية لإيجاد الخصائص الفيزيائية (البنوية، الالكترونية والتيرموديناميكية) لكل من ثنائي هيدريد البراسيوديميوم ( $PrH_2$ ) و ثنائي هيدريد النيوديميوم ( $NdH_2$ ). و ذلك باستعمال برنامج محاكاة WIEN2K في قاعد الأمواج المستوية مزادة وخطية مع كمون كامل (FP-LAPW) و تقريب التدرج المعمم GGA [13].

هذه المذكرة تضمنت مقدمة عامة و ثلاث فصول حيث :

في الفصل الأول تناولنا فيه عموميات حول الهيدروجين ( اكتشافه، تعريفه، إنتاجه، نقله، تخزينه) وعناصر التريبات النادرة وهيدريداتها بالإضافة إلى العنصرين البراسيوديميوم ( $PrH_2$ ) و النيوديميوم ( $NdH_2$ ).

أما في الفصل الثاني فتطرقنا إلى معادلة شرودينغر و التقريبات المختلفة و التي من بينها تقريب هاتري فوك، وكما تناولنا أيضا نظرية دالية الكثافة وتقريب كثافة الموضع LDA و تقريب التدرج المعمم GGA لحساب كمون تبادل -ارتباط .

و بالنسبة للفصل الثالث والأخير والذي يعتبر لب الدراسة فقد قمنا فيه بعرض بعض الخصائص البنوية، الالكترونية و التيرموديناميكية لثنائي هيدريد البراسيوديميوم ( $PrH_2$ ) و ثنائي هيدريد النيوديميوم ( $NdH_2$ ). باستعمال برنامج المحاكاة WIEN2K و نظرية دالية الكثافة DFT.

و في آخر هذه المذكرة قمنا بملخص عامة والتذكير بالنتائج المتحصل عليها لهذه الدراسة، و تقديم افاق مستقبلية حول هذا الموضوع.

## قائمة المراجع :

## المراجع باللغة العربية

- [2] خيشة صبرين و بن عرابي بسمة دراسة خصائص ثنائي هيدريد التريوم باستعمال نظرية دالية الكثافة DFT جامعة ورقلة (2022).
- [3] ياسمين بوالجدري .ثورة الهيدروجين الأخضر-مجلة النصر الإلكترونية 2023/02/07.
- [4] عبد الحفيظ سحال .إنتاج الهيدروجين ما هي فرص الجزائر الالتحاق بمصدر طاقة المستقبل؟- مجلة الترا جزائر الإلكترونية 2023/05/23.
- [5] يسرى مصطفى و حسيني الطاهر . الهيدروجين وقود مستقبل ص13.
- [9] بن علي خديجة . دراسة خصائص ثنائي هيدريد الكادولينيوم باستعمال نظرية دالية الكثافة DFT جامعة ورقلة (2021).
- [10] ميخائيل هنريك فون ناوك هوف . المعادن الإستراتيجية و المعادن الأرضية النادرة ص343
- [11] بوساحة رميسة . دراسة ذرة الهيدروجين باستعمال نظرية تابعي الكثافة DFT جامعة الوادي(2019).
- [12] بوغراة الصافية . دراسة الخصائص البنوية والالكترونية لهيدريد TiFe مذكرة جامعة ورقلة (2015).
- [13] عهد غرير إبراهيم . دراسة بنوية وضوئية لمركب الكينوكسالين باستخدام نظرية الدالة الوظيفية للكثافة جامعة الوادي (2019)

## المراجع باللغة الأجنبية

- [1] Germain Gondor. Pour le stockage de l'hydrogène: Analyse thermodynamique de la formation d'hydrures métalliques et optimisation du remplissage d'un réservoir Mécanique des matériaux [physics.class -ph]. Université de Franche -Comté, 2008. Français.
- [6] P. Millet, Advances in Hydrogen, Elsevier, P368-409 (2023).
- [7] G Sandroch ,J. Alloys Comp,293- 295: 877-888 1999.
- [8] A Geueke, Howpowder Metal Hydrides,16/01/2020.

الفصل الأول: عموميات حول

الهيدروجين و ثنائي هيدريد

البراسيوديميوم و النيوديميوم



**1-1 مقدمة Introduction:**

تعتبر الطاقة عنصراً أساسياً في حياة الإنسان وعندما أدرك بأن الطاقة الأحفورية (الغاز و البترول) طاقة قابلة للنفاذ بدأ يبحث عن مصادر طاقة جديدة فاكتشف الطاقة الشمسية، وطاقة الرياح، والطاقة المائية، وطاقة الكتلة الحيوية، وطاقة الحرارة الجوفية، وطاقة الهيدروجين وهي الطاقة التي سنتطرق إليها في موضوعنا هذا. يتميز غاز الهيدروجين بعدد من الخصائص الجذابة التي تؤهله ليكون وقود مستقبل فهو مصدر طاقة آمنة و نظيفة و مستدامة و يمتلك طاقة عالية كما أن التطور التكنولوجي المتزايد في مجالات إنتاج الهيدروجين و أساليب تخزينه و طرق نقله و ميادين استعماله سيفرضه حتماً على نطاق واسع.

تعددت طرق تخزين الهيدروجين من بينها تخزين الهيدروجين في صورة صلبة حيث يتشكل الهيدريد عن طريق اتحاد الهيدروجين مع بعض عناصر الجدول الدوري. تعتبر الترابيات النادرة مواداً ممتازة لتخزين الهيدروجين بسبب عدة خصائص لها، حيث يمكن للترابيات النادرة امتصاص كميات كبيرة من الهيدروجين وتخزينه في هياكلها البلورية، وتتمتع هذه المواد أيضاً بخواص كيميائية وفيزيائية مثل الاستقرار الحراري والميكانيكي والكيميائي، مما يعزز قابليتها للتخزين. و لهذا يعتبر تخزين الهيدروجين في الترابيات النادرة مجال بحث نشط في مجال تطوير تكنولوجيا الهيدروجين كوسيلة لتخزين ونقل الطاقة.

**2-1 تعريف الهيدروجين Definition of hydrogen :**

الهيدروجين هو العنصر الأول في الجدول الدوري، يعتبر أحد العناصر الأكثر شيوعاً التي وجدت على الأرض و هو أخف من العناصر الموجودة المعروفة و إن ما يقدر بتسعين من المئة من الكون مركب من الهيدروجين [1]، و يمكن أن يوجد تقريباً في كل شيء عضوي مما يعني وجوده في أي مادة تحتوي على عنصر الكربون ما عدا الألماس و الكرافيت [2]. بالإضافة إلى ذلك فهو لا يوجد حراً في الطبيعة إلا في حالات نادرة إذ يكون في الغالب عبارة عن جزيء أو مرتبطاً بجزيئات أخرى سواء مع الغاز الطبيعي في حالته الغازية أو مع النفط و الماء في حالته السائلة لهذا فإن الحصول عليه يتطلب فصله عن العناصر الأخرى [3].

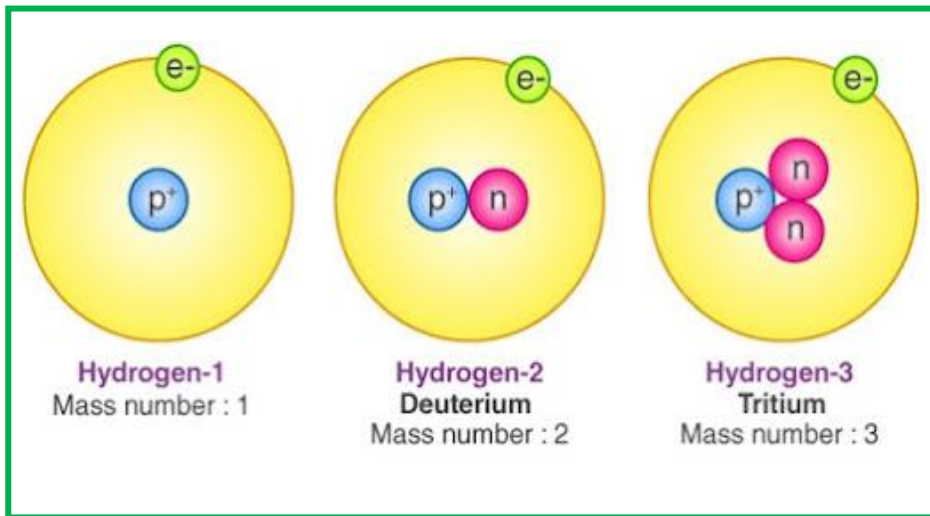
اكتشفه الكيميائي البريطاني هنري كافندش عام 1766م، وذلك عندما شاهد غازاً قابلاً للاشتعال ينتشر عندما يصب حمض الكبريت على مسحوق الحديد الناعم، وتشتق تسميته اللاتينية Hydrogenium من الكلمتين اليونانيتين Hydro وتعني الماء، و Genes وتعني مولد [4].

للهدروجين نظائر و هي ذرات لعنصر واحد تختلف في عدد النيوترونات وبالتالي تختلف في العدد الكتلي ولكن تشترك في

نفس العدد الذري [5]. كما هو موضح في جدول (1-1).

الجدول (1-1): يمثل نظائر الهيدروجين.

نظائر الهيدروجين	البروتيوم	الديوتيريوم	الترتيوم
الرمز	${}^1_1H$	${}^2_1H$	${}^3_1H$
عدد البروتونات	1	1	1
عدد النيوترونات	-	1	2
العدد الكتلي	1	2	3
العدد الذري	1	1	1



الشكل (1-1): يوضح نظائر الهيدروجين.

كأي عنصرٍ كيميائي يمتلك غاز الهيدروجين العديد من الخصائص الفيزيائية [6] حيث يوضح الجدول (2-1) بعض هذه الخصائص.

جدول(1-2): يمثل الخصائص الفيزيائية للهيدروجين [7].

الخاصية	القيمة العددية
الوزن الذري	1.00794
نقطة انصهار	-259°C
نقطة الغليان	-253°C
الكثافة	0.090 g/l
إمكانية التأين	13.598eV

و يمكن استخدام الهيدروجين في عدة مجالات منها:

- تعتبر صناعة الأمونيا  $NH_3$  هي الاستخدام الأكثر أهمية للهيدروجين، الأمونيا هي مركب من الهيدروجين والنتروجين عند ضغط ودرجة حرارة مرتفعين وفي وجود عامل حفاز. العامل الحفاز عبارة عن مادة تُستخدم لتسريع أو تبطيء التفاعل الكيميائي. و لا يُحدث العامل الحفاز أي تغير في التفاعل الكيميائي[1].
- يستخدم في وقود الصواريخ. فقد جاء في نشرات أبحاث الفضاء الحديثة أن الهيدروجين السائل يعطي عندما يمزج مع الفلور السائل دفعا هائلا للصاروخ لم يحققه أي وقود آخر [8-9].
- نظرا لأنه أخف من الهواء بأربعة عشر مرة [9-10] فقد تم استخدامه بتوسع كعامل رفع في البالونات والمنطاد.
- يمكن للهيدروجين أن يحترق في محركات الاحتراق الداخلية، و قد تم تطوير سيارة تعمل باحتراق الهيدروجين تحت إشراف BMW-Chrysler [10].

### 3-1 إنتاج الهيدروجين : Hydrogen production

باعتبار الهيدروجين مصدر لنقل الطاقة ومتوفر بشكل طبيعي وغير ملوث للبيئة، جعل العلماء يبحثون عن طريقة لإنتاجه من

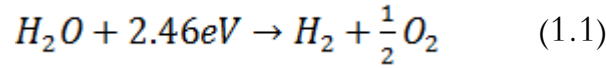
المركبات الموجودة فيها مثل؛ الميثان وجزء الماء، فيما يلي بعض طرق إنتاج غاز الهيدروجين [11]:

#### 1-3-1 إنتاج الهيدروجين من عملية التمثيل الضوئي hydrogen Production from photosynthesis

لعدة عقود أخذ العلماء يحاولون محاكاة عملية التمثيل الضوئي المبهرة لتحويل ضوء الشمس إلى وقود يمكن تخزينه و

استخدامه على سبيل المثال في النقل، و الطريقة الأكثر دراسة هي استخدام ضوء الشمس في تقسيم الماء إلى هيدروجين و أكسجين

[13-12]



يمكن استخدام الهيدروجين مباشرة باعتباره وقودا نظيفا، وبمجرد إنتاج الهيدروجين يمكن ربطه مع ثاني أكسيد الكربون لإنتاج وقود

سائل [12].

أهم نتيجتين توصل إليهما الباحثون هما القدرة على تركيز ضوء الشمس دون تدمير أشباه الموصلات التي تستقبل الضوء. و

استخدام جزء الطاقة الأعلى من الطيف الشمسي لتقسيم الماء و الجزء السفلي من الطيف لتوفير الحرارة التي تحفز على التفاعل، طور

الباحثون في جامعة ميشيغان University of Michigan الأمريكية طريقة لتحسين كفاءة تقسيم المياه بالطاقة الشمسية و

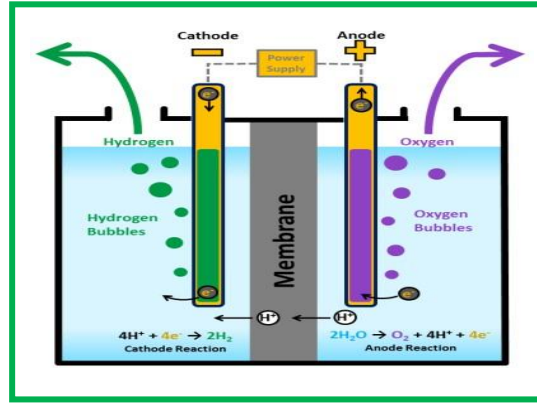
هي عملية تقوم على محاكاة التمثيل الضوئي باستخدام أشعة الشمس لفصل الهيدروجين عن الماء، تمكن الباحثون من تسريع عملية

تقسيم المياه بالطاقة الشمسية و زيادة كمية الهيدروجين [14].

## 2-3-1 إنتاج الهيدروجين من التحليل الكهربائي للماء Hydrogen production from hydrolysis of water

يتم إجراء التحليل الكهربائي للماء بشكل أساسي لإنتاج غاز الهيدروجين و الأكسجين النقي. يتضمن تمرير تيار كهربائي عبر الماء مما يؤدي إلى تحلل الماء إلى هيدروجين و أكسجين. ويعتمد مبدأ التحليل الكهربائي للماء على وضع قطبين أو لوحين مصنوعين من معدن خامل مثل البلاتين أو الإيريديوم في الماء، سيظهر الهيدروجين في القطب السالب (المهبط) الذي يدعى بالكاثود حيث تدخل الإلكترونات في الماء و سيظهر الأكسجين في القطب الموجب (المصعد) الذي يدعى بالأنود [15].

يطلق على الهيدروجين المنتج بالتحليل الكهربائي للماء باستخدام الكهرباء المتولد من الطاقات المتجددة بالهيدروجين الأخضر [3].



الشكل (2-1): يمثل عملية التحليل الكهربائي للماء

## 3-3-1 إنتاج الهيدروجين باستعمال الطاقة النووية hydrogen production using nuclear energy

توصلت الدراسة المستقلة التي أجراها معهد أورور ا (Aurora) لبحوث الطاقة البريطاني إلى ضرورة الاستفادة من الطاقة النووية بجانب مصادر الطاقة المتجددة الأخرى لتوليد الكهرباء و إنتاج الهيدروجين؛ لتسهيل إزالة الكربون و تقليل الاعتماد على الوقود الأحفوري [16]. و يطلق على الهيدروجين المنتج بالتحليل الكهربائي للماء باستخدام الكهرباء المنتج من محطات الطاقة النووية بالهيدروجين الأصفر [3].

### 4-3-1 إنتاج الهيدروجين من الانحلال الحراري للكتلة الحيوية Hydrogen production from pyrolysis of biomass

الانحلال الحراري للكتلة الحيوية هو التحلل الحراري للكتلة الحيوية الذي يحدث في غياب الأكسجين، تشمل منتجات التحلل الحراري للكتلة الحيوية الفحم الحيوي و الزيت الحيوي و الغازات بما في ذلك الميثان و الهيدروجين و أول أكسيد الكربون و ثاني أكسيد الكربون ، تتحلل السلاسل الطويلة لمركبات الكربون و الهيدروجين و الأكسجين في الكتلة الحيوية إلى جزيئات أصغر في شكل غازات و أبخرة قابلة للتكثيف (قطران و زيوت) و فحم صلب تحت ظروف الانحلال الحراري، يعتمد مدى تحلل كل من هذه المكونات على معدل تسخين الكتلة الحيوية، و الضغط، و تكوين المفاعل، و المواد الخام [17].

و يسمى الهيدروجين المستخرج من عملية التحلل الحراري للكتلة الحيوية بالهيدروجين التركواز أو الفيروزي [3].

### 5-3-1 إنتاج الهيدروجين من الغاز الطبيعي Production of hydrogen from natural gas

الغاز الطبيعي هو مادة هيدروكربونية غازية تحتوي على عدة أنواع من الغازات، أهمها وأكثرها الميثان [18].

#### 1-5-3-1 إصلاح الميثان بالبخر Steam methane reforming :

في إعادة التشكيل بالبخر و الميثان، يتفاعل الميثان مع البخار تحت ضغط 3-25 بار في وجود محفز لإنتاج الهيدروجين و أول أكسيد الكربون و كمية صغيرة نسبيا من ثاني أكسيد الكربون وفق المعادلة التالية [19]:



كما يتفاعل أول أكسيد الكربون المنتج في التفاعل الأول مع الماء وفقا للمعادلة التالي:



إصلاح الميثان بالبخار هي طريقة أكثر شيوعاً و الأقل تكلفة، إلا أنها تسبب انبعاث غاز ثاني أكسيد الكربون إذ إن كمية الكربون الناتجة عن عملية الاستخراج تساوي تسعة أمثال كمية الهيدروجين المنتج، و يسمى الهيدروجين الناتج بالهيدروجين الرمادي [3].

### 1-3-5-2 الأكسدة الجزئية Partial oxidation:

في الأكسدة الجزئية يتفاعل الميثان و الهيدروكربونات الأخرى الموجودة في الغاز الطبيعي مع كمية محدودة من الأكسجين التي لا تكفي لأكسدة الهيدروكربونات تماماً إلى ثاني أكسيد الكربون و الماء [19] وفق المعادلة التالية:



### 1-3-6 إنتاج الهيدروجين عن طريق الفحم Production of hydrogen by coal:

يستخرج الهيدروجين من الفحم عبر تحويله إلى غاز - العملية المعروفة باسم تغويز الفحم - عن طريق تسخين الفحم في درجات حرارة مرتفعة [20-21] و هي أقدم طريقة لاستخراج الهيدروجين و أكثر تلويثاً للبيئة و يسمى الهيدروجين الناتج بالهيدروجين الأسود أو البني و في حال استخدام الفحم القاري أو الفحم الإسفلتي فيتم تسمية الهيدروجين بالهيدروجين الأسود، أما في حال استخدام الفحم البني فيتم تسمية الهيدروجين بالهيدروجين البني [22-3].

### 1-3-7 الهيدروجين الطبيعي Natural hydrogen:

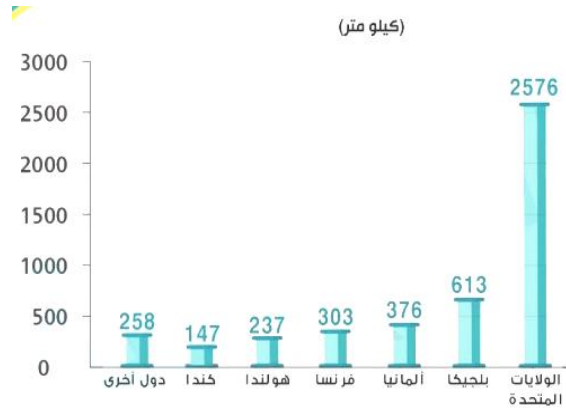
الهيدروجين الطبيعي أو بما يعرف بهيدروجين الأبيض هو مصدر جيولوجي تم اكتشافه حديثاً للطاقة المستدامة وغير الأحفورية. يتم إنشاؤه من خلال عملية جيوكيميائية طبيعية في أعماق الأرض، مما يجعلها مصدراً مستداماً و لا ينضب. لا يزال الهيدروجين الطبيعي مصدراً غير معروف للطاقة و لكن بعض المشاريع قد تم إنشائها بالفعل [23].

## 4-1 نقل الهيدروجين :Hydrogen transport

## 1-4-1 نقل الهيدروجين الغازي :Gaseous Hydrogen transport

يتم نقل الهيدروجين بشكله الغازي خلال شبكة من خطوط الأنابيب، و خطوط الأنابيب هذه تستعمل عموما اليوم لتوزيع الهيدروجين على مسافة قصيرة للاستعمال الصناعي، و لكن يجب أن يعمل نظام أوسع إذ أصبح الهيدروجين مصدر الوقود المختار للبيوت و الأعمال التجارية. و نظام خطوط الأنابيب هذا يمكن أن يكون مشابه للطريقة التي يوزع بها الغاز الطبيعي [24].

تعد خطوط الأنابيب الطريقة الأفضل لنقل كميات كبيرة من الهيدروجين، خاصة أنها قد تستخدم نفسها كطريقة تخزين له، لكن في مقابل تتطلب ضخ استثمارات أولية ضخمة لبناء شبكات لربط مواقع الإنتاج بمراكز الاستهلاك في السوق المحلية لبلد ما، و يقع القسم الأكبر من شبكات نقل الهيدروجين و توزيعه في الولايات المتحدة الأمريكية و يصل مجموع أطوالها إلى 2600 كلم، بينما تتوزع الشبكات المتبقية في عدد محدود من الدول الأوروبية و يصل الطول الإجمالي لشبكات نقل و توزيع الهيدروجين عالميا إلى نحو 4510 كلم [25].



الشكل (1-4): يوضح أنبوب نقل الهيدروجين [26]

الشكل (1-3): أطوال شبكات النقل الهيدروجين عالميا [25].

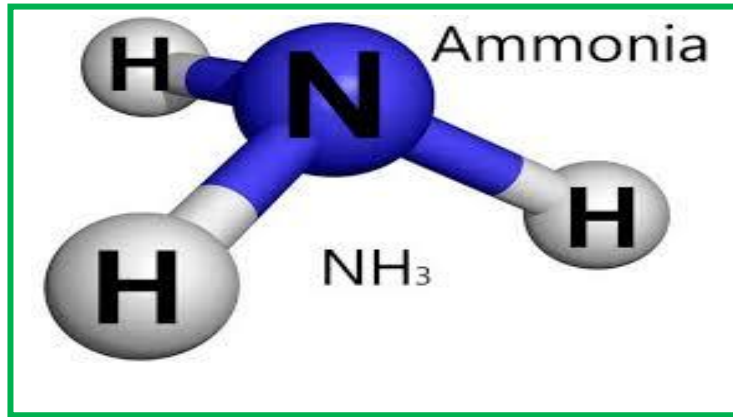


### 1-4-2 نقل الهيدروجين السائل Liquid hydrogen transport:

حاليًا، يجري تسهيل الهيدروجين تجاريًا، و لكن على نطاق محدود للغاية، و كانت قدرة تسهيل الهيدروجين تبلغ 600 طن يوميًا بنهاية عام 2019، و يُقارَن هذا بسعة 1.24 مليون طن يوميًا للغاز الطبيعي المسال الذي يعدّ النقطة المرجعية حاليًا لتقييم قدرة الهيدروجين السائل [27].

### 1-4-3 نقل الهيدروجين على هيئة أمونيا: Hydrogen transport in the form of ammonia

تعد الأمونيا أفضل عنصر حافظ للهيدروجين لأن كل ذرة من الأمونيا تحتوي على ذرة من النيتروجين و ثلاث ذرات هيدروجين، بمعنى أن كتلة الهيدروجين في لتر من الأمونيا السائلة أكبر بثلاث مرات من لتر الهيدروجين السائل [28].



الشكل: (1-5): يمثل ذرة الأمونيا [29].

**5-1 تخزين الهيدروجين Hydrogen storage:****1-5-1 تخزين الهيدروجين على شكل غاز Storage of hydrogen in the form of gas:****1-1-5-1 تحت الأرض underground:**

مكامن النفط و الغاز المستنفذ تعتبر الخيار الأقل تكلفة، و هذا بعد التحليلات الفنية و الاقتصادية التي أخذت في الاعتبار تخزين الهيدروجين تحت الأرض في مجموعة متنوعة من الطبقات، بما في ذلك طبقات المياه الجوفية و خزانات النفط و الغاز و الصخور و الكهوف الملحية.

التكوينات الجيولوجية تتمتع بخصائص أمان جذابة مثل نفاذية الغاز و كذلك طبقات عازلة أكثر سمكا من صهاريج التخزين التقليدي و عمقها الهائل تحت سطح الأرض، و بحسب الدراسة فإن تكلفة تخزين الهيدروجين تحت الأرض تتأثر بمواقع و خصائص مواقع التخزين الجيولوجي. فضلا عن تكاليف المراقبة و التخزين و الحقن.

اكتشف الباحثون أن الكهوف الصخرية كانت أعلى خيار حيث تكلف 2.77 دولارا/كيلوغرام في حين كانت خزانات النفط و الغاز المستنفذة أقل تكلفة عند 1.29 دولارا /كيلوغرام [30].

**2-1-5-1 داخل صهاريج Inside the tanks:**

تعتبر طريقة تخزين الهيدروجين على شكل غاز طريقة أكثر شيوعا و تتم هذه العملية داخل صهاريج أو حاويات و اسطوانات غاز فقد تم تطوير الصهاريج لتحمل ضغوط تصل حوالي 850 بار و قد تم تحقيق أقصى ضغط لتعبئة الحاويات حوالي 1094 بار [31].

**2-5-1 تخزين الهيدروجين على شكل سائل Storage of hydrogen in liquid form:**

تعتبر عملية تخزين الهيدروجين على شكل سائل العملية الأقل تكلفة والأكثر نجاحًا لتخزين كميات كبيرة من ثنائي الهيدروجين [32] مبرد في درجة حرارة -253 درجة مئوية مما يمنحه كثافة أعلى ، يتطلب وضع التخزين هذا قدرًا كبيرًا من طاقة

التبريد و تقدر بـ 25٪ من طاقة احتراق الهيدروجين [33] أو تخزينه كمكون في السوائل الأخرى مثل المحاليل  $\text{NaBH}$  أو السوائل العضوية القابلة للشحن أو الأمونيا اللامائية [34].

### 3-5-1 تخزين الهيدروجين على شكل صلب **Storage of hydrogen in solid form**:

هناك طريقتان لتخزين الهيدروجين في المادة الصلبة و التي تختلف في طريقة ارتباط الهيدروجين بالصلب فكان التخزين وفق آليتين هما الامتصاص الكيميائي و الامتصاص الفيزيائي.

#### 3-5-1-أ الامتصاص الفيزيائي **Physical absorption**:

تعتمد المواد التي يتم امتصاص الهيدروجين عليها على مساحة سطحها لتخزين الهيدروجين وتميل إلى امتلاك قدرات حجمية منخفضة [35].

### 1-3-5-1 استخدام جسيمات النانو في تخزين الهيدروجين **The use of nanoparticles in hydrogen storage**:

و توصل الخبراء بقيادة Deutsches Elektronen synchrotron (DESY) لحل أفضل و هو الحل الذي يرى الغاز محاصرا على سطح جزيئات البلاديوم الصغيرة و يبلغ قطر كل ما يسمى "بالعنقود النانوي" 1.2 نانومتر فقط، ويمكنه تخزين الهيدروجين في الظروف المحيطة. يمكن جعل هذه الجسيمات تطلق الهيدروجين عن طريق التسخين، و عند هذه النقطة يمكن تبريدها و إعادة استخدامها و إلى جانب توفير وقود أكثر اخضرارا [36].

## 1-1-3-5-1 المواد الكربونية و الأنابيب النانوية Carbona Materials and

### :Nanotubes

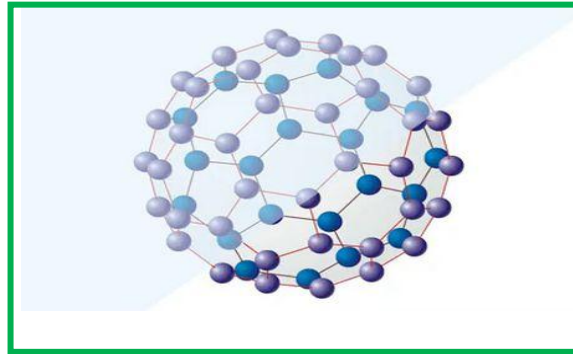
قد لفت الانتباه لتخزين الهيدروجين في الكربونات الصغيرة، بما في ذلك الكربون النشط والأنابيب النانوية الكربونية و الألياف النانوية و مؤخرا الكربونات المسامية المجهرية و تعتبر التقنية المركز عليها و ذلك بسبب انخفاض الكتلة المولية و استقرارها الكيميائي [37].

## 2-1-3-5-1 الكربون النشط Active carbon

الكربون المنشط المعروف أيضا باسم الفحم المنشط، و هو شكل خام من الجرافيت، يتميز الكربون النشط بدرجة عالية من المسامية على نطاق واسع من أحجام المسام من الشقوق و الشقوق المرئية إلى الأبعاد الجزيئية [38].

## 3-1-3-5-1 ألياف الكربون النانوية و الفوليرين Carbon Nanofiber and Fullerene

هناك بديل آخر في بنية النانو الكربونية هو تكنولوجيا الكربون النانوية، و هي زرع ألياف الكربون النانوية بواسطة تحليل الهيدروكربونات أو أول أكسيد كربون على محفز معدني و تتكون هذه الألياف من صفائح غرافيت محاذية في اتجاه معين [39].

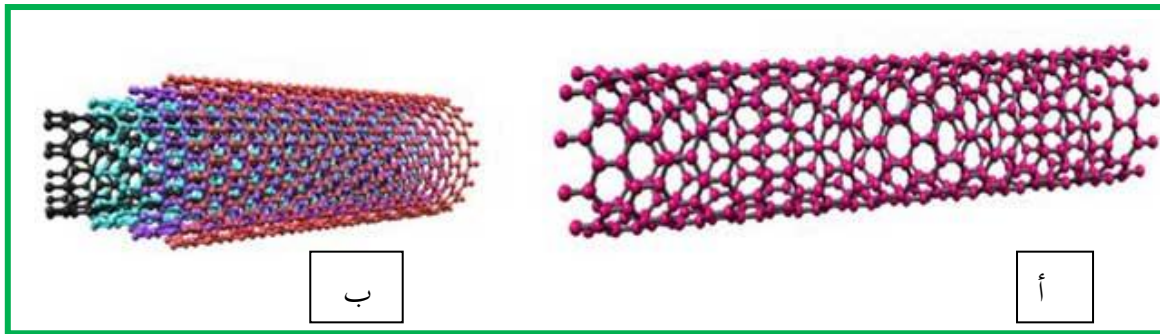


الشكل (1-6): يوضح فوليرين الكربون [40].

## 1-5-3-أ-1-4 أنابيب الكربون النانوية Carbon Nanotubes:

الأنابيب النانوية الكربونية "carbon nanotubes" هي تركيبات نانوية اسطوانية الشكل متناهية الصغر. و يلاحظ أن قطر الأنبوبة يتراوح بين 1 و 100 نانومتر، بينما يتراوح طولها بين مئات النانومترات و بعض السنتيمترات. أنابيب النانو الكربونية التي يرمز لها باختصار ب CNTs هي ببساطة جزيئات كربون، كيميائيا من عائلة الجرافيت و الماس، لكنها أقوى من الماس حيث إن قوة الرابطة تزداد كلما قصرت.

تنقسم الأنابيب النانوية إلى أنابيب نانوية أحادية الجدار و أنابيب نانوية متعددة الجدار، يتراوح قطر أنبوب النانو الكربوني وحيد الجدار بين 0.7 نانومتر و 10 نانومتر وفي أغلب الحالات يكون معدل قطره في حدود 2 نانومتر، له نهاية واحدة مغلقة على الأقل و سماكة جدار هي ذرة كربون واحدة، بينما الأنبوب النانو الكربوني متعدد الجدار هو عبارة عن أنابيب النانو وحيدة الجدار المتداخلة و المركز المتحد، و يتراوح قطر هذا الأنبوب بين 10 نانومتر و 30 نانومتر، و يبلغ عدد الأنابيب وحيدة الجدار المكونة له غالبا ما بين 7 و 20 أنبوبا و له وحدة بناء مكونة من ست ذرات كربون تتخذ شكل سداسي [41].



الشكل(1-7): (أ) الأنبوب النانوي أحادي الجدار (SWCNT)

(ب) الأنبوب النانوي متعدد الجدار (MWCNT). [42].

## 1-5-3-ب الامتصاص الكيميائي Chemical absorption:

ونعتمد في هذه الطريقة على تكوين رابطة كيميائية بين صلب و ذرة  $H_2$  و يتضمن في هذه التقنية كسر رابطة  $H-H$  و ينتج عنه  $H$  جديد بحيث يشكل رابطة قوية مع المادة الصلبة و ذاك بإجراء التفاعلات الكيميائية التي تؤدي إلى امتصاص الهيدروجين كما هو الحال في الهيدريدات المعدنية .

**1-5-3-ب-1 الهيدريدات Hydrides:**

يملك الهيدروجين القدرة على تكوين مركبات مع عناصر أخرى عند تفاعله مع المعادن و اللامعادن. و يمكن تقسيم

الهيدريدات على أساس الرابطة المتواجدة بين الهيدروجين و العنصر الآخر إلى:

**1-5-3-ب-1 الهيدريدات التساهمية Covalent hydrides:**

الهيدريدات التساهمية هي في الأساس مركبات من الهيدروجين و اللامعادن حيث من الواضح أن الروابط عبارة عن أزواج إلكترونية تتقاسمها ذرات ذات كهسليبية متشابهة، [43]، وهي مركبات لينة لها درجات منخفضة من حيث الإنصهار و الغليان والتطاير و عدم القدرة على التوصيل الكهربائي، وتركيبها  $XH_{(n)}$  حيث (n) رقم المجموعة في الجدول الدوري للعناصر [44].

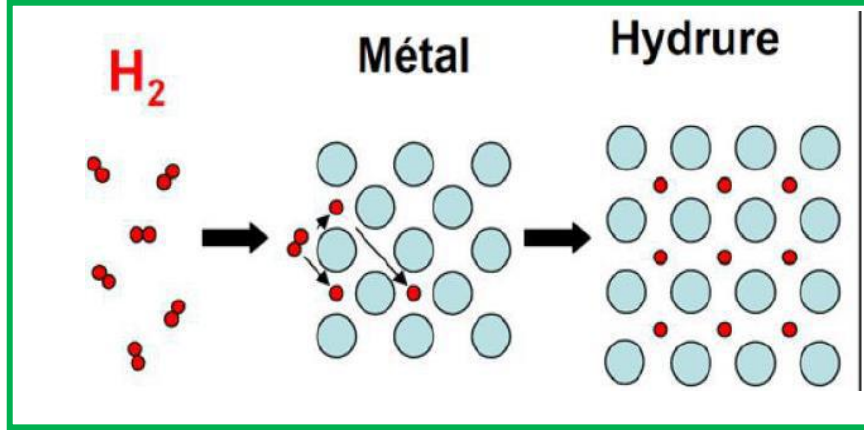
**1-5-3-ب-2 الهيدريدات أيونية أو المالحة Ionic or saline hydrides:**

تعرف الهيدريدات الأيونية أو الهيدريدات المالحة بوجود الهيدروجين على أنه أيون سالب الشحنة [45] تتشكل الهيدريدات الأيونية عندما يشكل الهيدروجين رابطة مع أكثر المعادن نشاطا وهي المعادن القلوية (الزمرة الأولى 1a) و المعادن القلوية الترابية (الزمرة الثانية 2a) من الجدول الدوري ما عدا البريليوم (Be) و المغنيزيوم (Mg) في درجات الحرارة العالية و هي مواد صلبة متبلورة عديمة اللون تنصهر و تتفكك فوق درجة 600 مئوية [46]، يرتبط أيون الهيدريد بأكثر العناصر حساسية للكهرباء في المجموعة [47]، مثل هيدريد الصوديوم NaH و هيدريد الكالسيوم  $CaH_2$ .

**1-5-3-ب-3 الهيدريدات المعادن Metal hydrides:**

يتم امتصاص  $H_2$  بواسطة مجموعة متنوعة من المعادن (و كذلك السبائك)، و ذلك يؤدي إلى تكوين معادن الهيدريدات التي تتواجد فيها ذرات الهيدروجين في التجاويف و هذا سبب تسمية الهيدريدات بالمعدنية أو (الخلالية) حيث يجب أن تعوض الرابطة المعدنية الهيدروجينية بسبب التفكك من الرابطة H-H في  $H_2$  [48].

هنالك خاصية مثيرة للاهتمام لهذه الهيدريدات المعدنية، ألا و هي قدرتها على إطلاق الهيدروجين عند التسخين، و هذا يؤدي إلى استخدامها كـ "أوعية تخزين الهيدروجين" كما تمتلك بعض خصائص المعادن مثل اللمعان والتوصيل الكهربائي القوي [49].



(8-1) آلية تخزين الهيدروجين في المعادن.

الشكل

و من بين هيدريدات المعادن هيدريد المغنيسيوم حيث هو مركب أيوني ذو قدرة عالية على تخزين الهيدروجين بسبب كثافته العالية. يتم استخدامه بأشكال مختلفة، بما في ذلك السبائك و التوليفات مع مواد مثل الأنابيب النانوية الكربونية أو الإضافات الحفازة لتخزين الهيدروجين، الصيغة الكيميائية لهيدريد المغنيسيوم هي  $MgH_2$  تصنف كيميائياً على أنها مركب أيوني و هيدريد معدن قلوي، إن لون  $MgH_2$  هو الأبيض [50].

هيدريدات المعادن المعقدة هي عبارة عن أملاح يحتوي فيها الأنيون على هيدريد (ذرات هيدروجين سالبة الشحنة). يرتبط الهيدروجين كيميائياً بجزيئات معقدة مثل  $LiBH_4$  و  $LiAlH_4$ ، مما يسمح للهيدريد المعقد بالعمل كألية تخزين للهيدروجين، و توفر الهيدريدات المعقدة تخزيناً عند ضغط معتدل، واسترجاعها في درجات حرارة آمنة، وكثافة تخزين هيدروجين أعلى من الهيدروجين المضغوط أو المسال [51].

## 6-1 عوائق استعمال الهيدروجين كوقود Disadvantages of using hydrogen as a

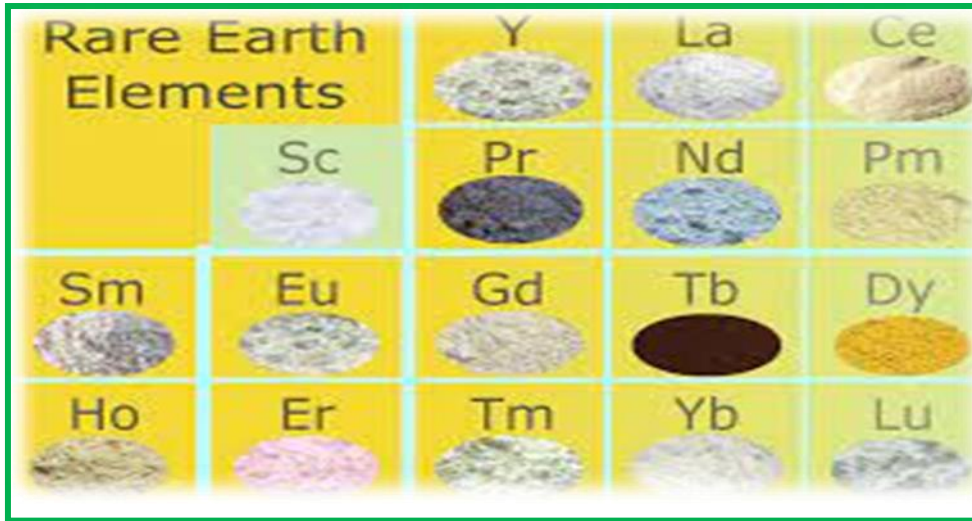
:fuel

- الهيدروجين على كوكب الأرض غير نقي و يحتاج لعمليات تفصله عن المركبات الكيميائية المختلفة.
- إنشاء عدة محطات لتزويد وقود الهيدروجين السائل أو الغازي.
- يعد فصل الهيدروجين عن المركبات المختلفة حالياً مكلفاً للغاية [52].

## 7-1 عناصر الترابيات النادرة Rare earth elements:

كانت معرفة البشر بعناصر الترابيات النادرة في اواخر القرن الثامن عشر وبالتحديد عام 1787 م، حيث اكتشف أول عنصر نادر و هو الإيتريوم (Y) في منجم بمنطقة إيتيري السويدية، و أعقبها اكتشاف عدد آخر من تلك المعادن المؤكسدة التي يطلق عليها اسم الترابيات النادرة [53]، غير أنها ليست نادرة كما يوحي اسمها بل سبب تسميتها تعود إلى قلة الأماكن التي كانت تستخرج منها سابقا، إلا أنه مؤخرا وباستثناء البروميثيوم (Pm) غير المستقر فإنه يعثر على تركيز عالٍ نسبيا من هذه العناصر في القشرة الأرضية، مع كون السيريوم (Ce) هو العنصر ذو الترتيب 25 من العناصر الأكثر وفرة في القشرة الأرضية بتركيز 68 جزء من المليون [54].

الترابيات النادرة بحسب تعريف الاتحاد الدولي للكيمياء البحتة والتطبيقية (IUPAC) هي مجموعة من سبعة عشر عنصر كيميائي في الجدول الدوري (كما هو مبين في الشكل 1-9)، و تحديدا السكندريوم (Sc) و الإيتريوم (Y) و اللانثانيدات حيث تقع سلسلة الترابيات النادرة (اللانثانيدات) في المجموعة السادسة في الجدول الدوري. يعتبر السكندريوم و الإيتريوم على أنها عناصر ترابية نادرة بسبب ظهورها في المعادن مع اللانثانيدات و بسبب خواصها الكيميائية المشابهة لها، و قد استمد عدد من العناصر النادرة اسمه من المناطق التي اكتشف فيها [55].



الشكل (1-9): عناصر الأتربة النادرة

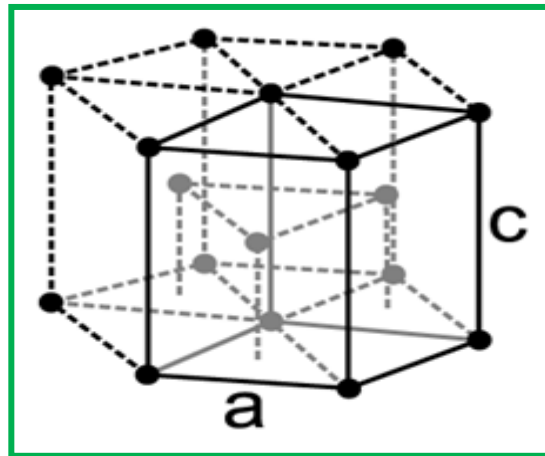


يتم تصنيف التريبات النادرة و ذلك حسب العدد الذري إلى ثقيلة من الكادلينيوم (Gd) إلى اليتيتيوم (Lu) أي ذات الأعداد الذرية من 64 إلى 71 و كذا تريبات خفيفة من اللانثانيوم (La) إلى الأربيوم (Eu) و التي تمتلك الأعداد الذرية من 57 إلى 63، كما هو مبين في الشكل (10-1).

HEAVY Rare Earth Elements										LIGHT Rare Earth Elements													
H																	He						
Li	Be																	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg																	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr						
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe						
Cs	Ba	La-Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn						
Fr	Ra	Ac-Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt															
		Lanthanides																					
		La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu							
		Actinides																					
		Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr							

الشكل (10-1): الجدول الدوري لعناصر التريبات النادرة الخفيفة والثقيلة.

عناصر التريبات النادرة هي بشكل عام عناصر ثلاثية التكافؤ، لكن البعض منها لها تكافؤات أخرى، و هي أيضا عناصر تتبلور في نظام بلوري سداسي ممرکز الوسط (ما عدا السيريوم و السماريوم و الأورويوم و الايتريوم)، و كما أن التركيب الإلكتروني لذرات عناصر التريبات النادرة يلعب دوراً مهماً في إبراز بعض الصفات الكيميائية والفيزيائية لها، إذ أن التوزيع الإلكتروني لمعظمها مختلف ضمن مدار  $4f$  والذي يلعب دوراً مهماً في إكسابها لعدد من الخصائص الفريدة [56].

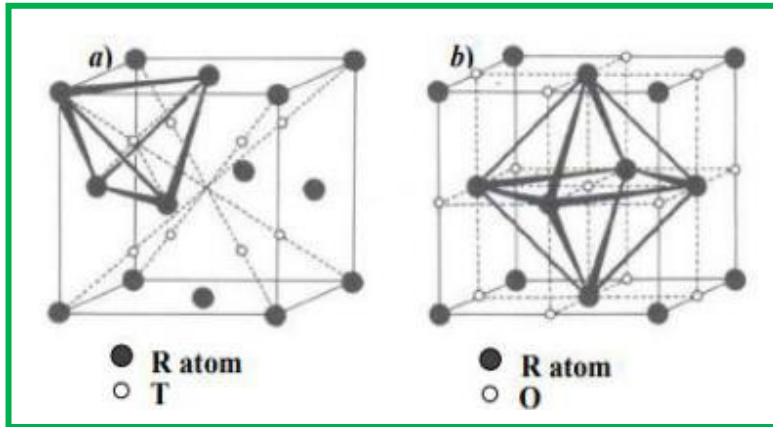


الشكل (11-1): التركيب البلوري سداسي ممرکز الوسط.

و كما لهذه العناصر دورا مهما في التقنيات الحديثة على مدار السنوات الماضية، حيث أنها تستخدم في تصنيع النواقل الفائقة كما أنها تعتبر معادن لا يمكن التفريط فيها في تصنيع البطاريات للسيارات الكهربائية الهجينة و رقائق الهواتف الذكية، و الكمبيوتر المحمول و توربينات الرياح و تستخدم أيضا في صناعة أجهزة الدفاع (أجهزة الاستشعار بالرادار و الأسلحة و الغوصات)، و في الإلكترونيات الضوئية و أشهرها اليزر.

## 8-1 هيدريدات الترابيات النادرة Rare Earth hydrides:

يتم تخزين الهيدروجين في عناصر الترابيات النادرة في ظروف معتدلة من درجة حرارة قياسية و ضغط (P, T) [57] عن طريق الامتصاص بشكل ذرات لا جزيئات داخل الشبكة البلورية في الفراغات البينية رباعية (tetrahedral sites) أو ثمانية الأوجه (octahedral sites) كما يظهر في الشكل (1-12) [58].



الشكل (1-12): المواقع البينية رباعية وثمانية الأوجه للبنية المكعبة ممرزة الأوجه [59].

حيث يبين (a) مواقع بينية رباعية الأوجه و (b) مواقع بينية ثمانية الأوجه

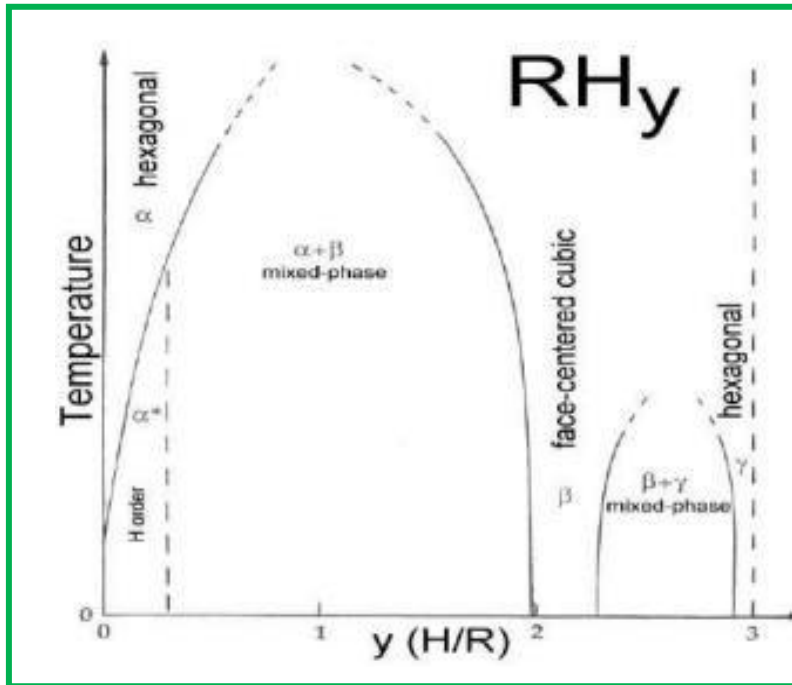
تحتل ذرات الهيدروجين المواقع البينية رباعية الأوجه (tetrahedral sites) أولا و عند إمتلاء كل هذه المواقع فإن الهيدريد الذي ينتج يسمى ثنائي هيدريد و بعد ذلك فإن الهيدروجين يحتل المواقع البينية ثمانية الأوجه (octahedral sites) و عندما تشغل ذرات الهيدروجين كل المواقع البينية رباعية الأوجه و ثمانية الأوجه فإن الهيدريد الذي ينتج يسمى ثلاثي هيدريد، و هي تشكل ثلاثة أطوار أساسية من مختلف البنى [60] كما هو موضح في الشكل (1-13). من

الطور  $\alpha$ : تشكل ذرات التريبات النادرة شبكة سداسية الشكل و تأخذ ذرات الهيدروجين المواقع البينية رباعية السطوح (tetrahedral) بتركيزات منخفضة ( $y < 0.1$ ) حيث يمثل هذا الطور محلول صلب.

الطور  $\beta$ : تشكل ذرات التريبات النادرة الشبكة البلورية المكعبة الشكل الممركزة الأوجه (fcc) في حين أن الهيدروجين يملأ كل المواقع البينية رباعية السطوح (tetrahedral)، و يسمى هذا بثنائي الهيدريد  $RH_2$ .

الطور  $\gamma$ : تكون ذرات المعدن عبارة عن شبكة سداسية الشكل و الهيدروجين يملأ كل المواقع البينية الرباعية (tetrahedral) و الثمانية السطوح (octahedral) لهذه الشبكة، و يسمى بثلاثي الهيدريد  $RH_3$  و تكون بنية هذا الطور من نوع  $HoD_3$ .

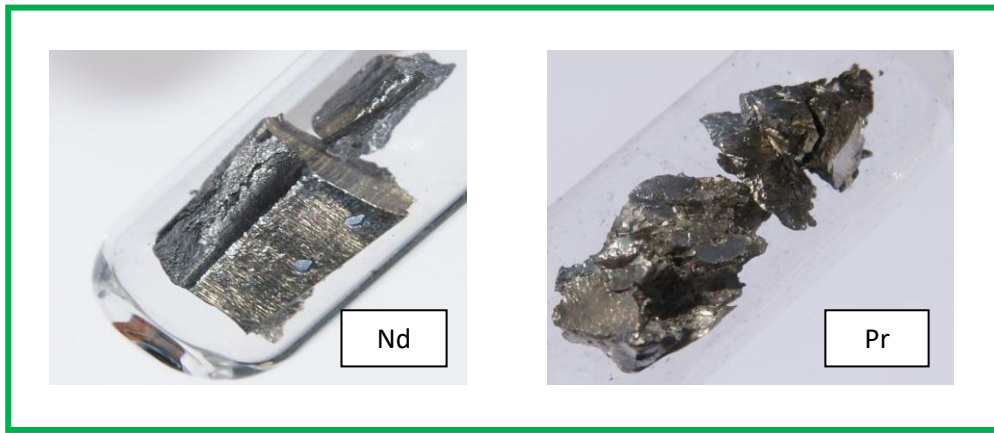
[61].



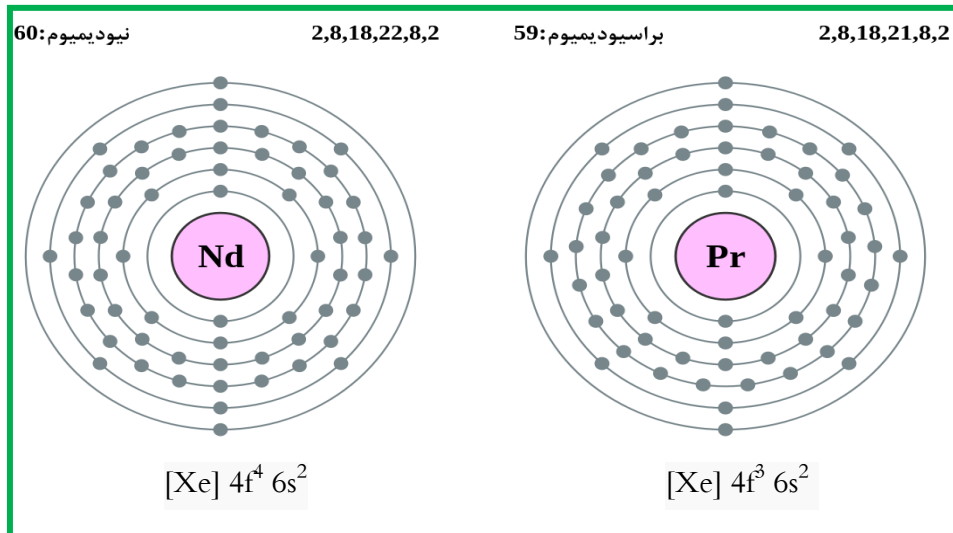
الشكل (1-13): مخطط الأطوار في هيدريدات التريبات النادرة [62].

## 9-1 ملحة تاريخية عن البراسيوديميوم والنيوديميوم Discovery of praseodymium and neodymium:

استخلص العالم الكيميائي السويدي كارل جوستاف موساندر في عام 1841 م أحد الأتربة النادرة و يسمى ديديميوم من مادة اللانثيوم (La)، و بالاضافة إلى ذلك تمكن العالم بيير تيودور كليف من استنتاج أن الديديميوم يتكون حقيقة من عنصرين. حيث في عام 1885 م تمكن الكيميائي الأسترالي البارون كارل ويلسباخ من فصل مادة الديديميوم إلى عنصرين هما برا سيوديميوم (Pr) ونيومديوم (Nd).



الشكل (14-1): معدن البراسيوديميوم والنيوديميوم



الشكل (15-1): التوزيع الإلكتروني حسب المستويات الطاقوية.

يعتبر كلا العنصرين البراسيوديميوم والنيوديميوم من عناصر التريبات النادرة يرمز لهما بـ Pr و Nd ، وعددهما الذري 59 و 60 حيث تعود تسميتهما إلى الكلمات اللاتينية و التي تعني (التؤام الأخضر) و (التؤام الجديد) على التوالي، و ينتميان إلى المعادن ذات اللون الفضي اللامع كما هو مبين في الشكل (1-14). الشكل (1-15) يمثل التوزيع الالكتروني حسب المستويات الطاقوية الذرية لتواجد الالكترونات لـ Pr و Nd ، اما الجدول (1-3) فيوضح الخصائص الفيزيائية لهما [63] ، [64].

الجدول (1-3): يوضح خصائص كل من البراسيوديميوم و النيوديميوم [65].

القيمة العددية		الخاصية
النيوديميوم Nd	البراسيوديميوم Pr	
60	59	العدد الذري (Z)
144	140	العدد الكتلي (A)
2.64	1,82	نصف القطر الذري (A°)
7.01	6.77	الكتلة الحجمية (g/cm)
1024	28.7	درجة الانصهار (C°)
3074	690	درجة الغليان (C°)
533.1	527	طاقة التأين الأولى (kj/mol)
1.14	1.13	الكهروسلبية

البراسيوديميوم والنيوديميوم من عناصر التريبات النادرة التي تمتص الهيدروجين بتركيز معين بسهولة، حيث تحتل ذراته المواقع البينية رباعية الوجوه (tetrahedral sites) أولاً و عند امتلاء كل المواقع يتشكل ثنائي هيدريد البراسيوديميوم (PrH<sub>2</sub>) و ثنائي هيدريد النيوديميوم (NdH<sub>2</sub>) ذو البنية المشابهة لـ CaF<sub>2</sub>، بزيادة تركيز الهيدروجين يزداد احتلال ذرات الهيدروجين كل المواقع البينية ثمانية الوجوه (octahedral sites) إلى أن تمتلئ كل المواقع البينية الرباعية و الثمانية الوجوه متشكل ثلاثي هيدريد ذو البنية المشابهة لـ HoH<sub>3</sub>. و عند حدوث هذه الأخيرة تتغير الخصائص الالكترونية للهيدريدات تدريجياً من خصائص السلوك المعدني للثنائيات إلى شبه معدن بتغير أعلى لتركيز الهيدروجين عند ثلاثي هيدريدها [66]، حيث تمتلك بعض الهيدريدات (LaH<sub>2</sub>, CeH<sub>2</sub>, PrH<sub>2</sub>, NdH<sub>2</sub>) المتبلورة في الطور المكعب خصائص جيدة يمكن أن تكون مفيدة للتطبيقات المستقبلية في تخزين الهيدروجين [67].

لا يقتصر الذكر عن تركيز الهيدروجين لتشكيل الهيدريد بل لدرجة الحرارة و الضغط نصيب في تشكيله حيث تتشكل

ثلاث هيدريدات جديدة في نظام ND-H ( $NdH_9, NdH_7, NdH_4$ ) في نطاق الضغط من 0Gpa الى 140Gpa

، أما بالنسبة لنظام Pr-H فتتشكل هيدريداته ( $PrH_9$ ) في ضغط يزيد عن 100 Gpa و  $PrH_3$  في ضغط اقل من 52

(Gpa) وهي عبارة عن مزيج رائع من المغناطيسية و الموصلية الفائقة ، حيث تنخفض الموصلية على طول سلسلة La,Ce,Pr بينما

تصبح المغناطيسية أكثر وضوحا وهذا يعود الى ذرات معدن الترابي النادر الذي تلعب دورا مهما في تحديد هذه الخصائص [68].

## الملخص Summary:

تعرفنا في هذا الفصل على عنصر الهيدروجين و طرق إنتاجه و نقله و كذلك إلى طرق تخزينه المختلفة "الغازية و السائلة و

الصلبة" ، إضافة إلى ذلك تطرقنا الى عنصرين من عناصر التريبات النادرة و هما البراسيوديميوم Pr و النيوديميوم Nd. يعد تخزين

الهيدروجين في شكل هيدريد معدني هو بديل واعد مع العديد من المميزات الجذابة . كما تحدثنا عن هيدريدات الترابيات النادرة التي

تهدف لتخزين الهيدروجين على شكل مادة حاملة للطاقة، وسلطنا الضوء على ثنائي هيدريد البراسيوديميوم وثنائي هيدريد النيوديميوم

الذان هما موضوع هذه الدراسة.

## قائمة المراجع:

## المراجع باللغة العربية

- [1] تقى الشناوي و فرح طيارة الهيدروجين - شبكة الكيمياء العربي — 2019/02/21.
- [2] سمير سعدون مصطفى،. بلال عبد الله ناصر، محمود خضر سلمان .الطاقة البديلة مصادرها و استخداماته ص 59.
- [3] سالي إسماعيل الهيدروجين في مزيج الطاقة 10 تساؤلات عن أنواعه واستخداماته وأهميته -مجلة الطاقة الإلكترونية 25 2022/07/
- [4] سائر بصمة تاريخ العلوم المصور (الجزء الثاني) ص36.
- [5] يوسف العوضي نظائر الهيدروجين - موقع أبحاث - 2023/06/09.
- [6] صهيب خزاعلة خصائص غاز الهيدروجين - موضوع-2018/09/06.
- [8] إبراهيم .وقود الصواريخ-قراءات-2015/09/09.
- [9] ليلي جبريل رمز الهيدروجين في الجدول الدوري- مقال - 2021/11/04.
- [10] ماجد تيم العنصر الكيميائي - مملكة العلوم - 2013/02/25.
- [12] سي جوليان تشن. فيزياء الطاقة الشمسية، هنداوي ص337.
- [13] أحمد عمار الشمري. علم النانو وتقنية النانو تحضيره وتطبيقاته ص226.
- [14] مُجّد حداد استخدام الطاقة الشمسية.. إنتاج هيدروجين رخيص ومستدام و أكثر كفاءة-الجزيرة - 2023/1/5.
- [15] أمل الدقاسمه تحليل الماء كهربائيا - موضوع - 2021/07/27.
- [16] داليا الهمشري دراسة: إنتاج الهيدروجين من الطاقة النووية مُجدِّاقتحمةالطاقة الإلكترونية-03-10-2021
- [18] أنس الحججي ما هو الغاز الطبيعي؟ وأكبر الدول المنتجة للغاز-مجلةالطاقة الإلكترونية- 01/01/2021 .

- [21] أحمد بدر كيفية إنتاج الهيدروجين و تاريخ اكتشافه – مجلة الطاقة الإلكترونية- 2022/06/20.
- [22] نضال نصار ألوان الهيدروجين، الأسود، البني، الرمادي، الأزرق، الأخضر، والوردي- ذا سولاريس 2022/09/04.
- [24] سمير سعدون مصطفى+. بلال عبد الله ناصر+. محمود خضر سلمان الطاقة البديلة واستخداماتها ص 71.
- [25] خبير الغاز في أوابك عبد المعطي استخدام خطوط الغاز في نقل الهيدروجين وتصديره. هل تنجح تجربة؟- مجلة الطاقة الإلكترونية-2021/10/14.
- [26] مشروع عرض نقل الهيدروجين لخط الأنابيب هو اختبار صغير لتعزيز التنمية المستدامة لسلسلة الصناعة بأكملها-seetao - 21/07/2022
- [27] أحمد شوقي 4 طرق لنقل الهيدروجين بعد إعلان المغرب والجزائر خطوة مجملية للطاقة الإلكترونية -21/05/2022
- [28] عبد الرحمن بابريك ما علاقة الهيدروجين الأخضر بالأمونيا!- الأكاديمية العربية للطاقة المتجددة-2021/05/20.
- [29] مُجد ما هو الأمونيا وما هي أضراره و فوائده؟- مجلة نقطة العلمية - 2022/06/28.
- [30] د. عبد الرحمن بابريك هل من الممكن استخدام مكامن النفط والغاز في تخزين الهيدروجين الأخضر تحت الأرض و تقليل التكاليف ؟ - الأكاديمية العربية للطاقة المتجددة -2022 /07/26.
- [36] أميرة شحاتة يعني إيه استخدام جسيمات النانو في تخزين هيدروجين وكيف يؤثر في مناخ؟-اليوم السابع -2021/12/30.
- [38] نزار مصطفى الملاح، معجم الملاح في مصطلحات علم الحشرات جامعة الموصل ص 15
- [40] هدير عزت الفوليرين: تعريفه واستخداماته- المزيد -2021/09/18.
- [41] يوسف العوضي أنابيب الكربون النانوية، الخصائص و التركيب-موقع أبحاث- 2022/07/11
- [42] واصف السخاينة الأنابيب النانوية الكربونية (carbon Nanotubes): صفاتها إنتاجها و تطبيقاتها-2009/08/08.
- [44] سجي سعدون كلية التربية للعلوم الصرفة قسم الكيمياء.
- [45] سامي الهيدريدات في الكيمياء - الموسوعة التقنية -2021/10/12.



[46] آسيا البواعة الهيدريدات في الكيمياء – أي عربي – 2021/07/05.

[48]. عبد المجيد البلخي كيمياء المعادن الانتقالية الكيمياء اللاعضوية – 3 جامعة دمشق (1993).

[49] عبد العزيز إبراهيم الواصل، معتصم إبراهيم خليل كتاب كيمياء اللانثانيدات الأكتينيدات (2006)

[50] راهول شارما. خصائص هيدريد المغنيسيوم ( $MgH_2$ ) حقيقة يجب أن تعرفها)–Lambada Geeks .

[52] محمد السواح فوائد و عوائق استعمال الهيدروجين كوقود بديل في محركات الاحتراق الداخلي - سواح هوست-

2020/11/30.

[54] طارق قابيل العناصر الأرضية النادرة التي يتقاتلون عليها كيف تكونت - الجزيرة - 2020/10/14.

[55] ابتسام مهران العناصر الأرضية النادرة - الرسائل - 2020/02/09.

[63] آسيا البواعة اكتشاف عنصر البراسيوديميوم - أي عربي - 2021/10/10.

[64] ميخائيل هنريك فون ناوك هوف المعادن الإستراتيجية و المعادن الأرضية النادرة ص343.

[65] ح بوزيان دراسة كيميائية تحليلية مفصلة العناصر الجدول الدوري الجزء الثاني .ديوان المطبوعات الجامعية. (019). رقم ي ر

د.م.ك. 93,3412;9661,0;187.:

المراجع باللغة الاجنبية

[7] Andrew R. Barron, The Physical properties of Hydrogen .

[11] Hydrogen Production and Delivery, the National Renewable Energy.

Retrieved Edited 28/2/2022.

[17] S. Zafar. Overview of Biomass Pyrolysis process-BIOENERGY CONSULT-

18/11/2021.

- [19] I.Chorkendorff and, J.W.Niemantsverdriet. Concepts of Modern Catalysis and Kinetics. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, FRG, oct 2003.
- [20] J. Allen. Explainer: how do we make hydrogen from coal, and is it really a clean fuel?-, University of Newcastle-13 /04/ 2018.
- [23] J.BANKS, Unveiling the Mysteries of White Hydrogen: The Ultimate Guide- Envo Magazine-20/08/2022.
- [31] B DESSUS (Global Chance)-Petit memento des énergies renouvelables : Éléments pour un débat sur les énergies renouvelables en France-Septembre( 2007 ).
- [32] F. Lamari, P. Malbrunot, C. Lamy, Stockage de l'hydrogène dans les solides, AFHYPAC 11 (2014) 1
- [33] K. Shannon.. Engineered casting solution,(2006)24-28.
- [34] T. Riis, E. F. Hagen, P. J. Vie and Ø. Ulleberg, "Hydrogen Production & Storage R&D Priorities and Gaps," International Energy Agency,( 2006).
- [35] B .Bogdanovic', M. Schwickardi ,Ti-doped alkali metal aluminium hydrides. J Alloy. Compd. vol 253-254:1-P9. (1997)
- [37] B, Bogdanovic, A, Reiser, K, Schlichte, B, Spliethoff, & B, Tesche, (2002) Thermodynamics and dynamics of the Mg-Fe-H system and its potential for thermochemical thermal Energy storage, J Alloys Compds 345, pp. 77-89
- [39] Orimo S, Nakamori Y, Eliseo JR, Züttel A, Jensen CM (2007) Complex hydrides for hydrogen storage. Chem Rev 107:4111-4132

- [43] Steven S. Zumdahl Covalent hydrides–Britannica
- [47] J.D. Lee , *Concise Inorganic Chemistry*
- [51] H. Smithson, C.A. Marianetti, D. Morgan, A. Van der Ven, A. Predith, and G. Ceder, Phys. Rev. B, 66(14):144107(2002).
- [53] A. Sella, Professor of Chemistry, University College London (2016).
- [56] S.D. BARRITT and S.S. Dhesi. The structure of Rare-earth Metal Surfaces (2001).
- [57] G. de Groot, and N. J. Koeman. Nature 380, 231 (1996).
- [58] B. Stalinski. Z. Phys. Chem. Neue Folge 145, 1 (1985).
- [59] A. Zahia, These de Doctorat, Université Kasdi Merbah, Ouargla, (2019).
- [60] A. Boukraa. These de Doctorat, Université d'Orsay, France (1994).
- [61] H. Shaked, Westlake D. G. n Faber J. Mueller M. H. et Jr., Phys. Rev. B, Vol. 30, No. 1, (1984)
- [62] A. K. Cheetham, B. E. F. Fender. J. Phys. C 5, 35 (2001).
- [65] Impact of hydrogen on the environment–International Journal of hydrogen Energy–volume 36, Issue 20/10/2011, Pages 13218–13224.
- [66] G. Sudha Priyanga, R. Rajeswarapalanichamy, K. Iyakutti. JOURNAL OF RARE EARTHS, Vol. 33, No. 3, Mar. 2015, P. 289.
- [67] O. Ouadah\*, F. Saidi, M.E.A. Miloudi, O. Ziani, A. Mahmoudi, S. Nasr, international journal of hydrogen energy 46 (2021) 32962e32973

---

[68] Di Zhou,<sup>1</sup> Dmitrii V. Semenov,<sup>2</sup> Hui Xie,<sup>1</sup> Xiaoli Huang,<sup>\*</sup> Defang Duan, Alex Aperis, Peter M. Oppeneer, Michele Galasso, Alexey I. Kartsev, Alexander G. Kvashnin,<sup>\*</sup> Artem R. Oganov,<sup>\*</sup> and Tian Cui,<sup>\*</sup> *J. Am. Chem. Soc.* 2020, 142, 6, 2803–2811

الفصل الثاني: نظرية دالية الكثافة

(DFT) و برنامج

الحساب Wien2k

**1-2 مقدمة Introduction:**

تعتمد الطرق التقليدية في حلها لمعادلة شرودنغر لنظام مكون من عدة ذرات ولا سيما نظرية هارترى-فوك والطرق المستنبطة منها على الدالة الموجية ذات  $3N$  متغير (حيث  $N$  هو العدد الإجمالي للجزيئات النظام)، لذلك تكون المعادلات المراد حلها جد معقدة وتتطلب جهدا كبيرا. و من هنا ظهرت فكرة نظرية دالية كثافة (DFT) حيث أن الهدف الرئيسي لهذه النظرية هو استبدال الدالة الموجية بالدالة الكثافة ذات ثلاثة متغيرات فقط وجعلها كقاعدة للحساب، لذلك فالتعامل معها كمفهوم رياضي أو فيزيائي هو أسهل بكثير، فمبدأ DFT هو إعادة صياغة لمسألة كمومية وتحويلها من مسألة لنظام متعدد الجسيمات إلى مسألة أحادية الجسيمة ، ولقد استعملت هذه النظرية بكثرة في فيزياء الحالة الصلبة الحسابية [1].

**2-2 معادلة شرودنغر للبلورة schrodinger's equation of crystallization:**

معادلة شرودنغر التي تسمى أحيانا معادلة شرودنغر للدالة الموجية، هي معادلة تفاضلية جزئية للحصول على معلومات حول سلوك الإلكترون المرتبط بالنواة [2] تكتب بشكلها العام كمايلي.

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

حيث:

$H$  يمثل الهاملتونيان.

$\psi$  هي دالة الموجة للبلورة.

$E$  طاقة النظام.

الهاملتونيان الكلي للجملة يكون مؤلف من الطاقة الحركية لكل الجسيمات و طاقة التفاعل فيما بينها وعند الضرورة طاقة التفاعل مع الوسط الخارجي، ليكتب بذلك الهاملتونيان عند غياب الحقل الخارجي [3] بالشكل التالي.

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

حيث:

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

طاقة الحركة للإلكترونات.

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

طاقة الحركة للأنوية.

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

طاقة تفاعل إلكترون - إلكترون.

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

طاقة تفاعل إلكترون - نواة.

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

طاقة تفاعل نواة - نواة.

المعاملات  $i$  و  $j$  خاصة بالإلكترونات.

المعاملات  $\alpha$  و  $\beta$  خاصة بالأنوية.

$M$  و  $m$  كتل الإلكترونات و الأنوية على الترتيب.

$Z_\alpha e$  شحنة الأنوية.

$$|\vec{R}_\alpha - \vec{R}_\beta|$$

المسافة بين النواتين  $\alpha$  و  $\beta$ .

$$|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|$$

المسافة بين النواة  $\alpha$  والإلكترون  $i$ .

$$|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$$

المسافة بين الإلكترونين  $i$  و  $j$ .

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$$

مؤثر لابلاس.

في حالة معادلة شرودنغر مستقلة عن زمن [4] حينئذ تكتب بشكل التالي:

$$H\psi(r, R) = E\psi(r, R) \quad (3-2)$$

بمجرد تمثيل دالة الموجة  $\psi$  وتعلق بكل إحداثيات الجسيمات (إلكترونات + أنوية) كما أن  $E$  تعبر عن القيمة الذاتية الموافقة.

حل معادلة شرودنغر غير واضح و مستحيل لأنه يحتوي على  $3(Z+1)N$  متغيرا حيث  $N$  يمثل عدد الذرات مثال: بأخذ  $1 \text{ سم}^3$  يصبح لدينا  $10^{24}$  2. مجهول تقريبا لذلك وضعت عدة تقريبات لتبسيط هذه المعادلة.

### 3-2 تقريب بورن اوبنهايمر Approximation Bourne Oppenheimer:

تقريب بورن اوبنهايمر هو أول تقريب من عدة تقديرات تقريبية مستخدمة لتبسيط حل معادلة شرودنغر ر هذا التقريب يبسط المشكلة الجزئية العامة عن طريق فصل حركة الأنوية و الإلكترونات، هذا التقريب معقول لأن كتلة النواة أكبر بكثير من كتلة الإلكترون في حين أن سرعة الإلكترون أكبر بكثير من سرعة النواة [5].

في معادلة شرودنغر يتم إهمال الطاقة الحركية للنواة بحيث تعتبر ساكنة أمام إلكترونات  $T_N = 0$  وحد تفاعل الأنوية فيما بينها ثابت  $V_{NN} = \text{cte}$  يصبح لدينا هاملتون إلكتروني  $H_e$  جديد يعرف بـ:

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{eN} \quad (4-2)$$

إذن تصبح معادلة شرودنغر للإلكترونات معرفة كتالي:

$$H_e \Psi_e (\vec{r}, \vec{R}) = [T_e + V_{ee} + V_{eN}] \Psi_e (\vec{r}, \vec{R}) \quad (5-2)$$

غالبا لا يمكن حل هذه المعادلة تحليليا أو رقميا بسبب تعقيد التفاعلات بين الإلكترونات لهذا أوجدت و طورت طرق أخرى لحل معادلة شرودنغر كالتى تعتمد على دالة الموجة المسماة طريقة هارترى-فوك و نظرية دالية الكثافة.



## 4-2 تقريب هارترى-فوك Hartry-Fock approximation :

### 1-4-2 تقريب هارترى Hartry approximation :

يعتمد تقريب هارترى [6] على نموذج الإلكترون المستقل ، ذلك يعني أن كل إلكترون يتحرك بإفراد في الحقل المتولد عن الجسيمات الأخرى و يعطى هاملتونيان النظام بـ:

$$H = \sum_i H_i \quad (6-2)$$

حيث:

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(\vec{r}_i) + V_i(\vec{r}_i) \quad (7-2)$$

$U_i(\vec{r}_i)$  تمثل الطاقة الكامنة للإلكترون  $i$  في حقل الأنوية  $k$ :

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

$\vec{R}_k$  يمثل موضع الأنوية.

$V_i(\vec{r}_i)$  تمثل الكمون الفعال لهارترى:

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

تكتب دالة الموجة الكلية للجمل كجاء دوال الحالة لكل الإلكترونات على شكل:

$$\psi(r_1, r_2, \dots) = \prod_{i=1}^N \psi_i(r_i) \quad (8-2)$$

تعتبر الطاقة الكلية للنظام كمجموع الطاقات الموافقة لكل حالة إلكترونية و تكتب بشكل:

$$E = \sum E_i \quad (9-2)$$

إذن تكتب معادلة شرودنغر للإلكترونات على شكل التالي:

$$\left[ -\frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{m} \Delta_i + U_i(\vec{r}_i) + V_i(\vec{r}_i) \right] \psi_i(\vec{r}) = \varepsilon_i \psi_i(\vec{r}) \quad (10-2)$$

## 2-4-2 تقريب فوك Fook approximation:

في عام 1930 لاحظ فوك [7] أن دالة هارترى الموجية تنتهك مبدأ الاستبعاد لباولي، حيث ينص مبدأ باولي أنه لا يمكن لإلكترونين أن يكونا معا في نفس حالة الكوانتية، وهذا ما أهمله هارترى فقام فوك بتصحيح هذا عيب عن طريق محدد سلوتر [8].

$$\psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(\vec{r}_1) & \dots & \psi_N(\vec{r}_1) \\ \psi_1(\vec{r}_2) & \dots & \psi_N(\vec{r}_2) \\ \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(\vec{r}_N) & \dots & \psi_N(\vec{r}_N) \end{vmatrix} \quad (11-2)$$

حيث معامل  $\frac{1}{\sqrt{N!}}$  هو ثابت التعامد.

نشير أن أهم مشاكل في حساب بنية عصابات الطاقة هي تحديد الكمون الداخلي للبلورة.

## 5-2 نظرية دالية الكثافة (DFT) Density functional theory:

نظرية دالية الكثافة هي طريقة تستخدم في الكيمياء و الفيزياء النظريتين لحساب التركيب الإلكتروني للذرات و الجزيئات و

المواد الصلبة. و التي بواسطتها نستطيع أن نحدد خصائص نظام متعدد الجسيمات (الطاقة الكلية للنظام، الكثافة الإلكترونية

للمدارات، المعاملات الفيزيائية و الضوئية للمادة) [9]، حيث يعتمد مبدأ النظرية على أنه يمكن التعبير عن طاقة متعدد الإلكترونات

بواسطة الكثافة الإلكترونية  $E = E(\rho)$  [13].

ظهرت الفكرة الأساسية لـ DFT في عام 1927 على يد العالمان ليوبيلين توماس و إنريكو فيرمي [10-11]، حيث

اعتمدت طريقة توماس فيرمي على نموذج إحصائي لتقريب التوزيع الإلكتروني حول الذرات، إن هذا النموذج أعطى صورة عن إمكانية

الاعتماد على الكثافة الإلكترونية لحساب الطاقة الحركية لكن هذا النموذج أعطى نتائج ضعيفة لأنهما أهملتا الارتباط بين الإلكترونات

[12].

في عام 1964 قام كل من العالمان هوهنبارغ و كوهن بوضع القاعدة الأساسية للنظرية حيث قاما بإثبات إمكانية استغلال الكثافة في حساب خصائص النظام، لكنها بقيت غير مجسدة إلى أن أكمل كوهن عمله و وجد تطبيقا لها [13]، و نتيجة لهذه الأعمال البحثية تحصل والتر كوهن على جائزة نوبل للكيمياء سنة 1998 [14].

## 1-5-2 نظرية هوهنبارغ-كوهن Hohenberg-Kuhn theorems :

أخذ هوهنبارغ -كوهن [15] الطاقة الكلية لنظام الإلكترونات المتفاعلة في كمون خارجي (كمون الأنوية) هو دالية وحيدة لكثافة الإلكترونات  $\rho(\mathbf{r})$  أي:

$$E = E(\rho) \quad (12-2)$$

حيث قاما ببرهان أن الكثافة التي تعطى الحد الأدنى هي كثافة الحالة الأساسية للجسيمات بالضبط، و كل خصائص الحالة الأساسية هي دالية لكثافة الإلكترونات كالتالي:

$$E(\rho_0) = \text{Min } E(\rho) \quad (13-2)$$

بحيث يعبر عن دالية الطاقة بـ:

$$E(\rho) = \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (14-2)$$

و دالية كثافة الحد الأدنى بـ:

$$F_{H.K}(\rho) = \langle \psi | T + U | \psi \rangle \quad (15-2)$$

حيث T, U يمثلان كمون التفاعل و الطاقة الحركية للإلكترونات على الترتيب.

باستخدام تقريب هارترى نجد:

$$F_{H.K}(\rho) = \frac{1}{2} \iint 2 \frac{\rho(\vec{r})\rho(\vec{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + G(\rho) \quad (16-2)$$

حيث  $G(\rho)$  تمثل الطاقة الحركية للإلكترونات مضافا إليها الفرق بين طاقة التفاعل الحقيقية و طاقة تفاعل هارترى، كما أثبت

هوهنبارغ – كوهن أن كثافة الحالة الأساسية هي كثافة الحد الأدنى  $F_{H,K}$ .

## 2-5-2 معادلة كوهن – شام The Kohn–Sham equation:

قام كل من العالمان كوهن وشام سنة 1965 [16] ببرهان أن كثافة الإلكترونات هي مجموع كثافة الجسيمات استنادا على

مبدأ التغيرات للحصول على طاقة الحالة الأساسية، بحيث تعطى كثافة احتمال تواجد الإلكترون ب:

$$\rho(r) = \sum \psi_i^*(r)\psi_i(r) \quad (17-2)$$

الطاقة الكلية للإلكترونات هي:

$$E_g = T + V \quad (18-2)$$

طاقة هارترى-فوك:

$$E_{HF} = T_0 + (V_H + V_x) \quad (19-2)$$

علما أن:

$T$ : الطاقة الحركية للجسيمات في حالة التفاعل.

$V$ : كمون التفاعل إلكترون-إلكترون.

$V_H$ : كمون هارترى.

$T_0$ : الطاقة الحركية للإلكترونات الحرة.

$V_x$ : كمون تبادل الإلكترونات و المعروف بـ  $V_x = V - V_H$ .

$V_c$ : كمون ارتباط الإلكترونات و المعروف بـ  $V_c = T - T_0$ .

إذن دالية  $F_{H,K}$  هي:

$$F_{H,K} = T + V + T_0 - T_0 = T_0 + V_H + (V_x + V_c) \quad (20-2)$$

$V_{xc} = V_x + V_c$  : هو كمون تبادل-ارتباط.

أي أن دالية الطاقة الكلية هي:

$$E(\rho) = T_0(\rho) + V_H + V_{xc} + V_{ext}(\rho) \quad (21-2)$$

و منه تكون معادلة كوهن-شام بالشكل التالي:

$$(T_0(\rho) + V_H(\rho) + V_{xc}(\rho) + V_{ext}(\rho))\phi_i = \epsilon_i\phi_i \quad (22-2)$$

### 3-5-2 حلول معادلة كوهن - شام Solutions of the Kuhn-Sham equation

ترتكز أغلب طرق حساب بنية عصابات الطاقة مبدئيا على نظرية دالية الكثافة (DFT)، وذلك بأخذ بعين الإعتبار

استخدامها للكثافة بالإضافة إلى كمون ومدارات كوهن شام [17]، ومن بين هذه الطرق طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا تعتمد

على مدارات كوهن - شام و بالتالي دالة الموجة الأساسية هي:

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(\mathbf{r}) \quad (23-2)$$

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

عمليا لحساب المعاملات  $C_{i\alpha}$  يجب حل المعادلات الأساسية بطريقة الدورات التكرارية الممثلة في الشكل (1-2)، بحيث تأخذ طاقة

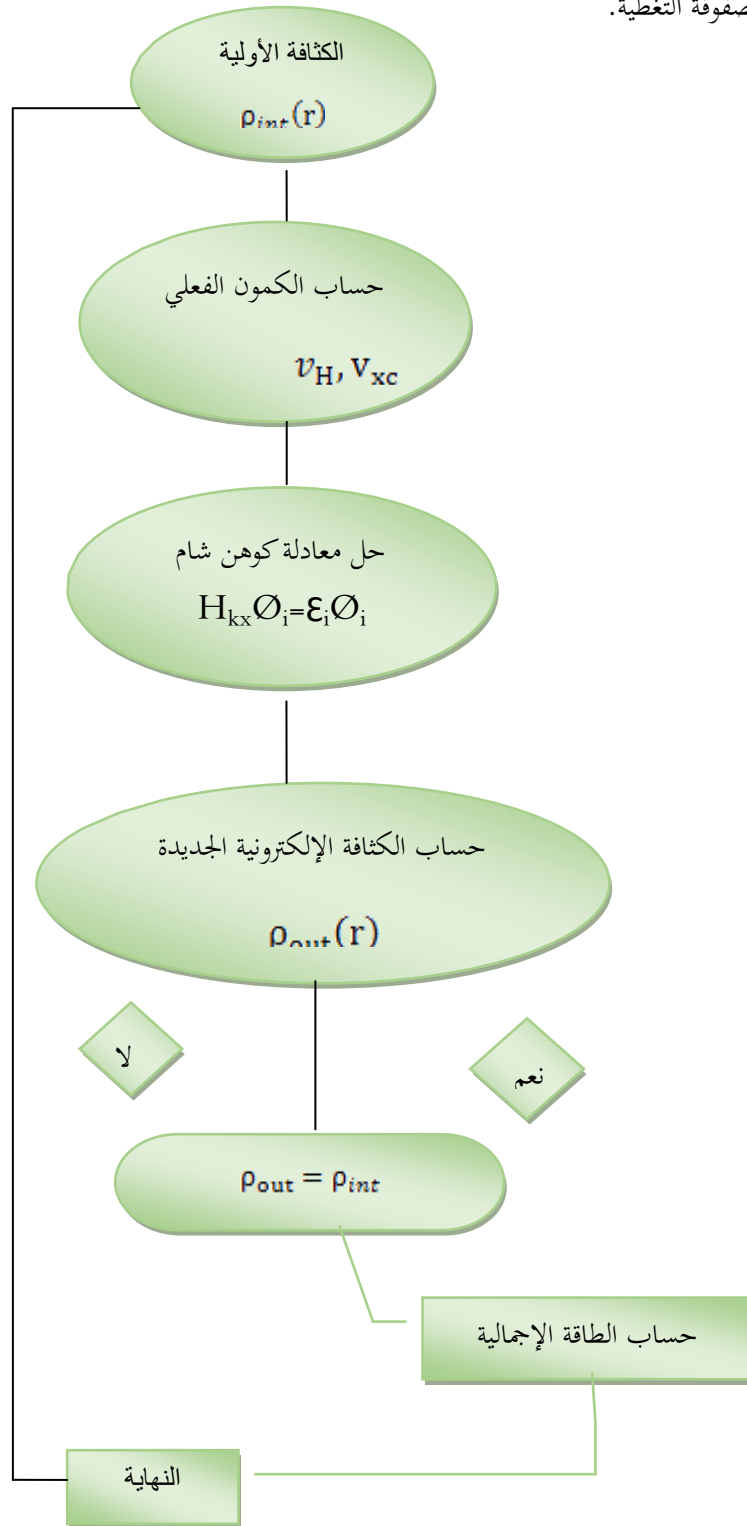
النظام القيمة الأصغر، و عليه تكون حلول معادلة كوهن شام بالشكل:

$$(H - \epsilon_i O)C_i = 0 \quad (24-2)$$

بحيث:

$H$ : هاميلتونيان كوهن-شام.

0 : مصفوفة التغطية.



الشكل (1-2): مخطط حلول معادلة كوهن-شام [18].

## 2-5-4 دالية تبادل - ارتباط Exchange - correlation energy:

تطبق الدالية في المجال القريب من تقريب كوهن وشام ولكن تبقى غير قابلة للتطبيق لأن دالية تبادل  $E_{xc}[\rho]$  - ارتباط غير معلومة القيمة أو العبارة حيث إذا كانت قيمة الطاقة تبادل - ارتباط محددة فان الكثافة  $E_{xc}$  تصبح بقيمة دقيقة، و هذا يعني أن قيمة طاقة تبادل - ارتباط في الحالة العامة غير محددة مما يجبرنا على الانتقال إلى تقريب آخر [19].

## 2-5-4-1 تقريب كثافة المحلية (LDA) Local density approximation:

باعتباره موضعيا متجانسا، يعد تقريبا لنظام الإلكترونات اللامتجانس [20]، فتعطي طاقة (تبادل - ارتباط) بالشكل:

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr^3 \quad (25-2)$$

حيث طاقة تبادل - ارتباط تقسم إلى قسمين:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (26-2)$$

$$\varepsilon_x = -\frac{0,4582}{r_s} \text{ : طاقة التبادل}$$

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

ولحساب الكثافة الإلكترونية نقوم بعملية الجمع على كل المدارات كالتالي:

$$\rho(r) = \sum \psi_i^*(r) \psi_i(r) \quad (27-2)$$

## 2-5-4-2 تقريب التدرج المعمم (GGA) Generalized gradient Approximation:

وضع تقريب GGA لتصحيح التقريب LDA، لأن التقريب GGA يأخذ بعين الاعتبار عدم التجانس في كثافة

الإلكترونات  $\rho(r)$  عبر التدرج  $\nabla\rho(r)$  أي أن طاقة تبادل - ارتباط لا تتعلق فقط بالكثافة الإلكترونية الموضعية بل تتعلق كذلك

بتدرج الكثافة الإلكترونية، و الذي يمكن إيجاده من سلسلة منشور تايلور، وبالتالي يمكن كتابة طاقة تبادل – ارتباط [21-22] بالشكل التالي:

$$E_{XC}^{GGA}[\rho(r)] = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}[\rho(r) \nabla \rho(r)] d^3r \quad (28-2)$$

حيث:  $\nabla \rho(r)$  يعبر عن تدرج الكثافة الإلكترونية.

## 6-2 البرامج المعتمدة على DFT Programs based on DFT:

توجد العديد من البرامج التي تستخدم نظرية دالية الكثافة من بينها:

اسم البرنامج	المصدر	نوع الرخصة
VASP	<a href="https://www.vasp.at/info/about/">https://www.vasp.at/info/about/</a>	غير مجاني
PWSCF	<a href="http://www.quantum-espresso.org/">http://www.quantum-espresso.org/</a>	مجاني
CASTEP	<a href="http://www.castep.org">www.castep.org</a>	غير مجاني
ABINIT	<a href="http://www.abinit.org/">http://www.abinit.org/</a>	مجاني
SIESTA	<a href="https://departments.icmab.es/leem/siesta/">https://departments.icmab.es/leem/siesta/</a>	مجاني
WIEN2K	<a href="http://www.wien2k.at/">http://www.wien2k.at/</a>	غير مجاني

الجدول (1-2): يمثل البرامج المعتمدة على DFT.

## 1-6-2 برنامج WIEN2K program:

هو برنامج غير مجاني مؤسس من قبل بيتر بلاها وكارلهاينز شفارتز من معهد كيمياء المواد في جامعة فينا للتكنولوجيا

بالنمسا، أول إصدار للبرنامج كان سنة 1990م، و من ذلك الوقت تطور تطورا سريع و أضيفت له تحسينات عديدة. يسمح هذا

البرنامج بالقيام بالعمليات الحسابية التي تخص البنية الإلكترونية للمادة باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية DFT [23].



يعتمد هذا البرنامج على طريقة أمواج مستوية مزادة وخطية مع كموون كامل (FP-LAPW) و المدرات المحلية و هي من أحسن الطرق الحسابية [24].

## 2-6-2 خوارزمية algorithm WIEN2K:

يحتوي برنامج WIEN2K على مجموعة من البرامج الفرعية المنفصلة التي تساهم في إجراء العمليات الحسابية للخواص الفيزيائية [25] تتبع الخطوات التالية:

### أ) تحضير ملف البنية Prepare the build file:

نقوم في هذه المرحلة بإنشاء بيانات البدء في الملف الرئيسي المسمى " case.struct" الذي يحوي على جميع المعلومات المتعلقة بالبنية البلورية للمادة المراد دراستها مثل الزمرة الفضائية ( space group ) معاملات البنية البلورية، مواقع الذرات ونصف قطر كرة  $R_{MT}$  لكل ذرة.

### ب) برنامج الإعداد Setup program:

يقوم البرنامج بتحضير كل المقادير و المعطيات اللازمة لحل معادلة كوهن وشام بطريقة التماسك الذاتي SCF و يتم ذلك بفضل استخدام سلسلة من البرامج الفرعية المساعدة:

#### ❖ برنامج حساب البعد NN

يحدد المسافات بين الذرات و ذلك انطلاقا من مسافة الجوار الأقرب بحيث يجب أن تكون مسافة الجوار الأقرب بين ذرتين أكبر من مجموع أنصاف قطريهما.

#### ❖ برنامج LSTART

يولد هذا البرنامج الكثافة الذرية ويحصى الفرق في طاقة المدرات و بالتالي يحسب بنية عصابات الطاقة.

## ❖ برنامج SYMMETRY

يسمح البرنامج بحساب عمليات التناظر لفضاء المجموعة (الدوران الانعكاس... الخ)، و ذلك باستعمال معلومات ملف البنية من أجل تقليص مدة الحساب اعتمادا على عمليات التناظر.

## ❖ برنامج .KGEN

❖ يقوم هذا البرنامج بتوليد الشبكة k في منطقة بريليون الأولى.

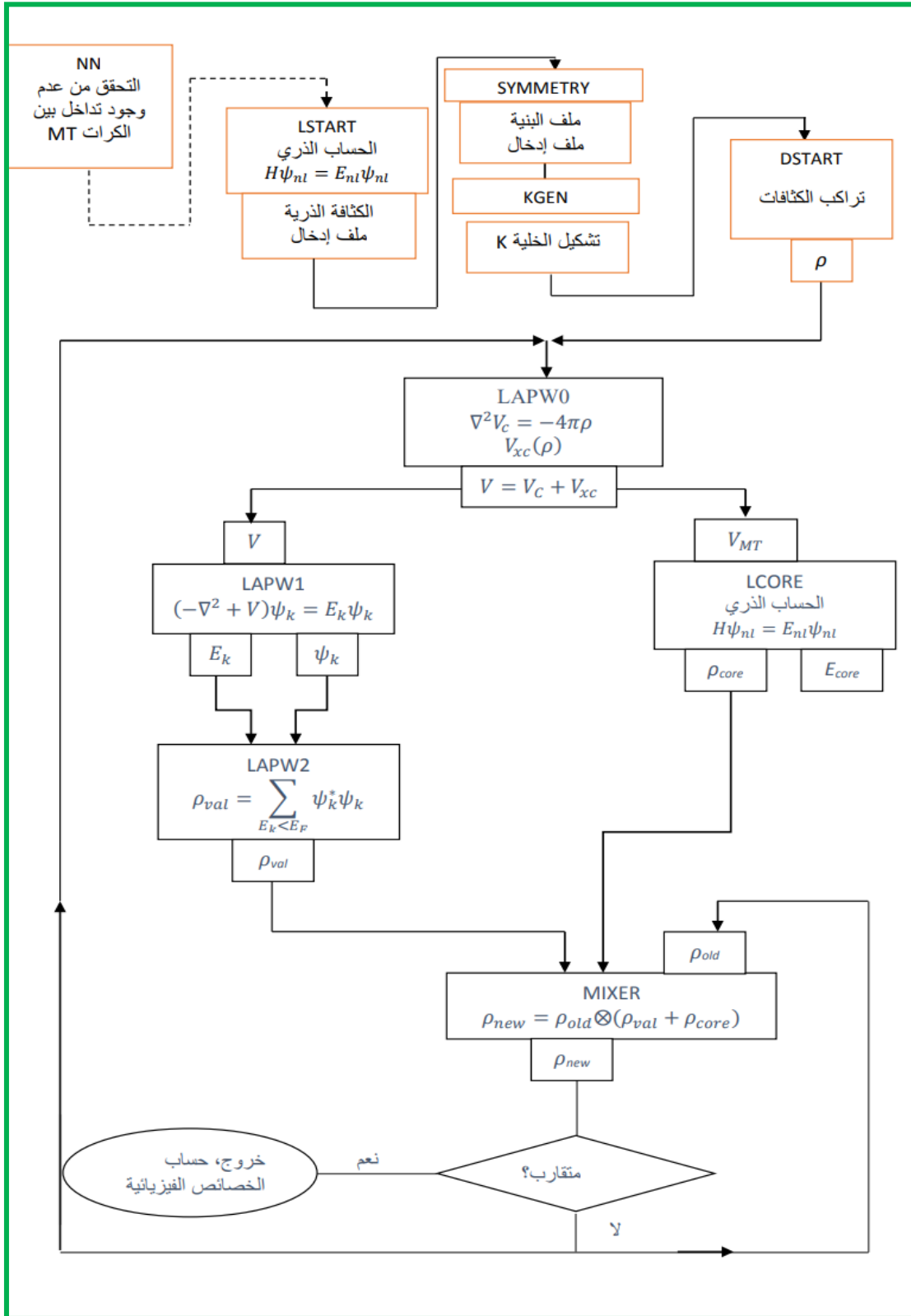
## ❖ برنامج DSTART

يولد الكثافة الأولية لبداية دورات الحساب الذاتي SCF المنتجة من الكثافة الذرية و المولدة من LSTART.

## (ج) إعداد دورة SCF:

إن دورات الحساب الذاتي SCF محددة في النقاط التالية:

- **LAPW0**: يولد الكمون انطلاقا من الكثافة.
- **LAPW1**: حساب عصابات التكافؤ القيم الذاتية و الأشعة الذاتية.
- **LAPW2**: حساب كثافة التكافؤ من الأشعة الذاتية.
- **LCORE**: حساب الحالات القلبية و الكثافة.
- **MIXER**: يخلط الكثافة الداخلة و الخارجة (الكترونات التكافؤ و الالكترونات القلبية).



الشكل (2-2): بنية برنامج Wien2K [26].

**2-6-3 مميزات برنامج WIEN2K Program Features:**

- يحتوي البرنامج على واجهة تطبيقية و على صيغة أخرى حديثة مثلة في العمل مباشرة على الإنترنت أي أنه 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 و من ثم يتم إرسال النتائج إلى بريدك الإلكتروني.
- يمكن إضافة برامج مرفقة له كبرنامج XcysDen الذي يسمح بمشاهدة ثلاثية الأبعاد لبنية المادة و الكثافة الإلكترونية و غيرها.
- يقوم البرنامج برسم بعض المنحنيات تلقائياً مع وضع البيانات اللازمة لذلك و استنتاج بعض المعاملات الفيزيائية تلقائياً بفضل قاعدة بياناته التي تحتوي معلومات حول عناصر الجدول الدوري.
- البرنامج غير مجاني إلا أنه غير باهظ الثمن نسبياً كالبرامج الأخرى.
- يتم العمل على WIEN2K بإدخال معاملات بنية بلورية و مواقع الذرات في البلورة و نوعها، ثم القيام بتحديد بعض الاختيارات، و بعد ذلك يتم تشغيل دورة SCF و في الأخير القيام بحساب الخصائص المراد إيجادها [27].

**ملخص summary:**

يعتبر حل معادلة شرودنغر لنظام الإلكترونات التي تتفاعل مع بعضها البعض و مع الأيونات غير واضح ومستحيل، و قد تم الاعتماد على نظرية دالية الكثافة و التي بواسطتها يمكن تحيى خصائص نظام متعدد الجسيمات (الطاقة الكلية للنظام، الكثافة الإلكترونية للمدارات، المعاملات الفيزيائية و الضوئية للمادة). تعتمد دالية الكثافة على نظريتين أساسيتين وجدتا من طرف هونبارغ. توجد عدة برامج للمحاكاة تستند على هذه النظرية و من بينها برنامج WIEN2K الذي يستخدم في الكيمياء الكمية و فيزياء الجسم الصلب.

## قائمة المراجع:

## المراجع باللغة العربية

- [1] تسنيم أيوب . ما هي الكثافة الوظيفية الكمية- إي عربي --2022/11/28.
- [2] هاجر عتوم معادلة شرودنغر - إي عربي - 2020/12/28.
- [3] مولود أم الرتم . الدراسة النظرية للخواص البنيوية، الإلكترونية و الترموديناميكية للطورين المكعب و المعيني القائم لمركبات  $ZrS_3$  (Ca, Sr, Ba) جامعة فرحات عباس سطيف (2020).
- [4] بري السعدي . مساهمة في دراسة الخصائص الفيزيائية لـ  $X_2 GdIn$  (X=Au, Ag, Cu) جامعة سطيف (2013).
- [13] والي زينب أشواق . دراسة نظرية لخصائص الفيزيائية لسبائك ذات أهمية تكنولوجية جامعة مسيلة (2020).
- [23] العمري وردة. دراسة الخصائص المرنة لسيراميك مركب نتريد البورون بنظرية دالية الكثافة جامعة ورقلة (2015).
- [24] سنسبيلة بوشارب. تطبيق نظرية دالية الكثافة وتقريباتها في دراسة الخواص البنيوية و الالكترونية لأنواع مختلفة من السبائك  $(Ti_2NiAl, Al_2SC, AlAs, ZrN)$  جامعة مسيلة (2019).
- [25] محمد معلمي . دراسة نظرية للخصائص البنيوية و الالكترونية و المرونية والمغناطيسي لـ  $BaXO_3$  (X=Fe, Mn) جامعة المسيلة (2022).
- [26] عطية عبد الحكيم و حنيني أميرة. دراسة الخصائص البنيوية، المرونية، الإلكترونية و الضوئية للمركب الثلاثي Na Mg As بطريقة ab-initio جامعة تبسة (2019).
- [27] زعيعط مسعوده دراسة الخصائص المرنة للمركب هيدريد الليثيوم LiH جامعة ورقلة (2015).

المراجع باللغة الاجنبية:

- [5] M. Born ,J.R. Oppenheimer ،Ann. Phys. 87 ،457 ،(1927).
- [6] D. R. Hartree, Proc. Cambridge Philo. Soc. 24, 89 (1928).
- [7] V. Fock, Z. 51hysic, 61, 126 (1930).
- [8] J. C. Slater Phys, Rev. 81, 385–390 (1951).
- [9] P. A. M. Dirac. Proc. Royal Soc.123, 714–735 (1929).
- [10] M. H. Conhen, D. Frydel, K. BrukeandE. Engel, J. Chem. Phys. Vol.113, ،2990 ،(2000).
- [11] L. H. Thomas, Proc. Cambridge Phil. Roy. Soc. 23, 542 (1927).
- [12] E. Fermi, Rend. Accad. Naz. Lincei 6, 602 (1927)
- [14] P. Hohenberg, W. Kohn, Phy Rev.B 136, 864 (1964).
- [15] W. . Kohn,Nobel lecture.71,1253–1266(1999).
- [16] L. J. Shan and W. Kohn, one–Particle Properties of an Inhomogeneous .Rev.145,561(1966).
- [17] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L) Apw–methods: a Step by step introduction Belgium August 6, (2004).
- [18] J. P. Perdew and W. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron–gas correlation energy. Phys. Rev. B45 (23),13244 ،(1992).

- 
- 
- [19] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple. Phys. Rev. Lett. 77, 3865–3868 (1996).
- [20] Z. Wu and R. E. Cohen, More accurate generalized gradient approximation for solids. Phys. Rev. 73, 235116, (2006).
- [21] Trickey, P. Sorantin, K. Schwarz, P. Blaha, Full. Computer Phys. Commun. 59, 399–415 (1990).
- [22] P. Blaha, , K. Schwarz, G. K. H. Madsen and L. D. Marks, J. Chem. Phys. 152 (2020).

## الفصل الثالث: نتائج المحاكاة و

مناقشتها

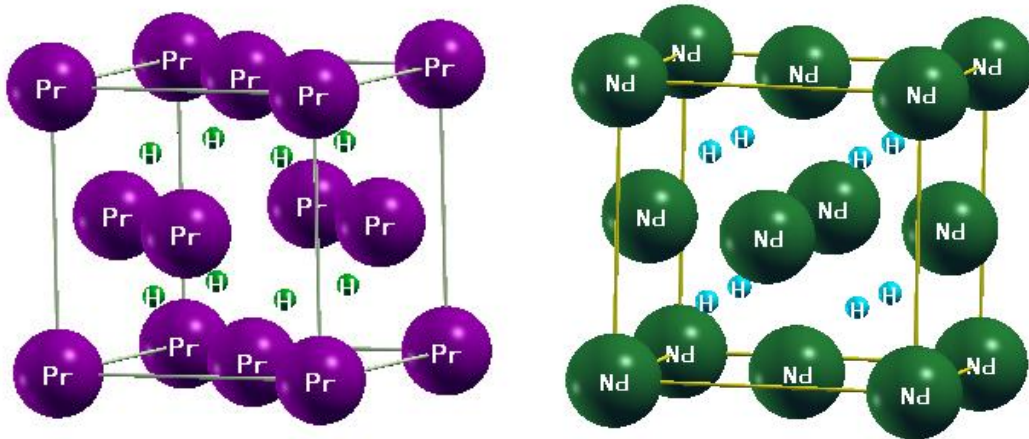


## 1-3 مقدمة Introduction:

في هذا الفصل من مذكرتنا سنتطرق الى الجانب العملي و الذي سنقوم فيه بدراسة الخصائص البنيوية، الترموديناميكية و الإلكترونية لثنائي هيدريد البراسيوديوم  $PrH_2$  و ثنائي هيدريد النيوديميوم  $NdH_2$ ، و ذلك باستعمال برنامج المحاكاة Wien2k في قاعدة الأمواج المستوية المزادة و الخطية (FP-LAPW) و تقريب التدرج المعمم GGA اعتمادا على دالية الكثافة DFT نظرا لأن هذه النظرية تعد من بين أفضل الطرق المناسبة و المخصصة لدراسة البنى الإلكترونية للمواد، و من أجل حساب الخواص الترموديناميكية استخدمنا النموذج الشبه الهرموني لديباي المدمج في برنامج جيبس [1-2].

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

تقوم بإدخال المعطيات المتمثلة في الخواص الفيزيائية للبنية البلورية، بحيث نبدأ أولاً بذكر اسم المركبين و هو  $PrH_2$  و  $NdH_2$  بعد ذلك نذكر نوع الخلية في هذه الحالة تكون مكعبة ممركة الوجوه (FCC) ذات زمرة التناظر (Fm-3m) 225، حيث أن كل الزوايا متساوية  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  و باستخدام البرنامج XCrySDen [3] نتحصل على بنية البلورية ل  $NdH_2$  و  $PrH_2$  و المبينة في الشكل. نختار معيار تقارب لطاقة يساوي 0.0001 Ry.



الشكل (1-3): البنية البلورية ل  $PrH_2$  و  $NdH_2$  باستخدام XCrySDen.

### 3-3 إعدادات الإدخال:

قبل أن نبدأ سلسلة الحسابات الطويلة يجب تحسين معلومات الإدخال الضرورية و ذلك لتحسين دقة حسابات أنظمة الاستعدادات، لدينا تعديلات فعالة و هي:

#### 1-3-3 تعديل حجم الأساس $RMT * K_{max}$ و عدد النقاط في منطقة بريليون الأولى K:

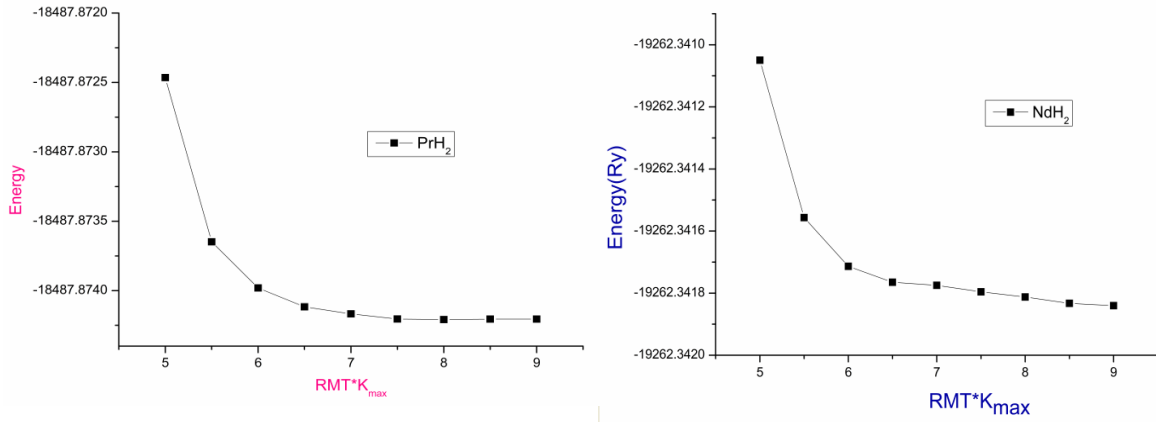
نثبت قيمة K في منطقة بريليون الأولى و نقوم بتغيير قيم  $RMT * K_{max}$  من 5 إلى 9، و من أجل كل قيمة ل  $RMT * K_{max}$  الجدول التالي (1-3) و المنحنى (3-3) يوضحان النتائج المتحصل عليها.

الجدول (1-3): تغيير قيمة الطاقة الكلية بدلالة تغيير  $RMT_{min} * K_{max}$  لكل من  $NdH_2$  و  $PrH_2$ .

الطاقة الكلية (Ry) $PrH_2$	الطاقة الكلية (Ry) $NdH_2$	$RMT_{min} * K_{max}$
-18487.87365	-19262.34105	5
-18487.87398	-19262.34156	5.5
-18487.87412	-19262.34171	6
-18487.87417	-19262.34177	6.5
-18487.87417	-19262.34177	7
-18487.8742	-19262.3418	7.5
-18487.87421	-19262.34181	8
-18487.8742	-19262.34183	8.5
-18487.8742	-19262.34184	9

انطلاقاً من المنحنى الموضح في الشكل (2-3) و الجدول (1-3) نلاحظ أن الطاقة الكلية ل  $PrH_2$  و ل  $NdH_2$

ستكون تقريبا ثابتة من القيمة 7.5 و 8.5 ل  $RMT * K_{max}$  على التوالي.



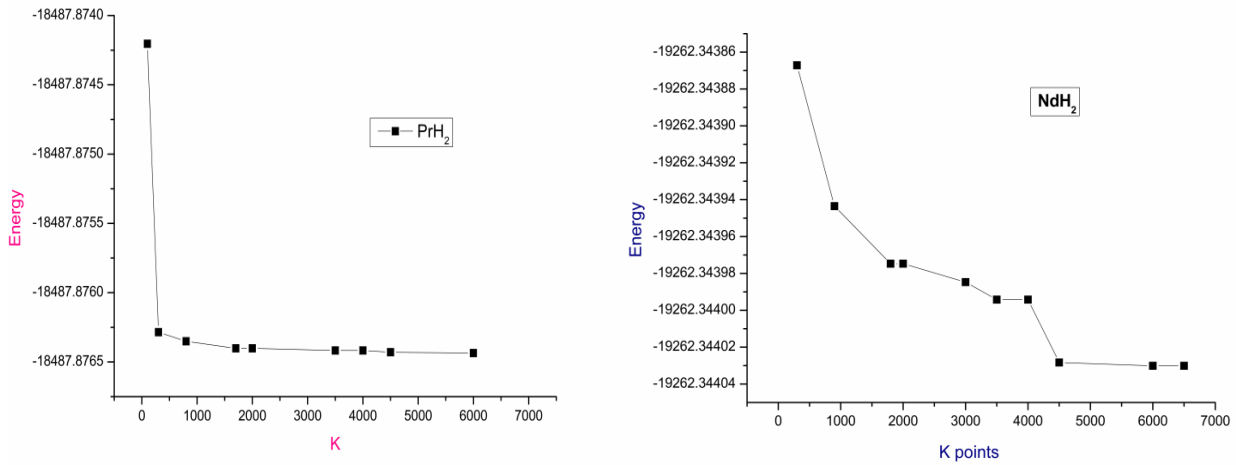
الشكل (2-3): منحني تغير الطاقة بدلالة  $RMT * K_{max}$  لكل من  $PrH_2$  و  $NdH_2$ .

أما في هذه المرحلة فنقوم بتثبيت قيمة  $RMT * K_{max}$  عند قيمة المحسنة و التي تساوي 7.5 ل  $Pr_2$  و 8.5 ل

$NdH_2$  نغير عدد نقاط K. ونتائج المتحصل عليها دونت في الجدول (1-3) و الشكل (3-3).

الجدول (2-3): تغير قيمة الطاقة الكلية بدلالة تغير K لكل من  $NdH_2$  و  $PrH_2$ .

الطاقة الكلية $PrH_2$ (Ry)	الطاقة الكلية $NdH_2$ (Ry)	K
-18487.8742	-19262.34386711	300
-18487.87629	-19262.34386712	900
-18487.87635	-19262.34386713	1800
-18487.8764	-19262.34386714	2000
-18487.8764	-19262.34386715	3000
-18487.87642	-19262.34386716	3500
-18487.87642	-19262.34386717	4000
-18487.87643	-19262.34386718	4500
-18487.87644	-19262.34386719	6000
-18487.87644	-19262.34386720	6500



الشكل (3-3): منحنى تغير الطاقة بدلالة k لكل من  $PrH_2$  و  $NdH_2$ .

و انطلاقا من المنحنى الموضح في الشكل (3-3) و الجدول (2-3) نلاحظ أن أحسن قيمة لعدد النقاط K في منطقة

بريليون الأولى ل  $PrH_2$  هو 6000 أما ل  $NdH_2$  فهو 4500.

### 3-3-2 تهيئة حجم الخلية Volume Optimization:

في هذا الحساب نأخذ القيمة المحسنة ل  $RMT * K_{max}$  تساوي 7.5 و 8.5 ل  $PrH_2$  و ل  $NdH_2$  على

التوالي، أما عدد النقاط في منطقة برليون الأول "Kpoints" تساوي إلى 6000 ل  $PrH_2$  و تساوي إلى 4500 ل  $NdH_2$ .

نتحصل على منحنى تغير الطاقة بدلالة الحجم الممثل في الشكل (3-4) حيث  $V_0$  يمثل حجم الخلية عند الاستقرار، أما  $B_0$  فهو

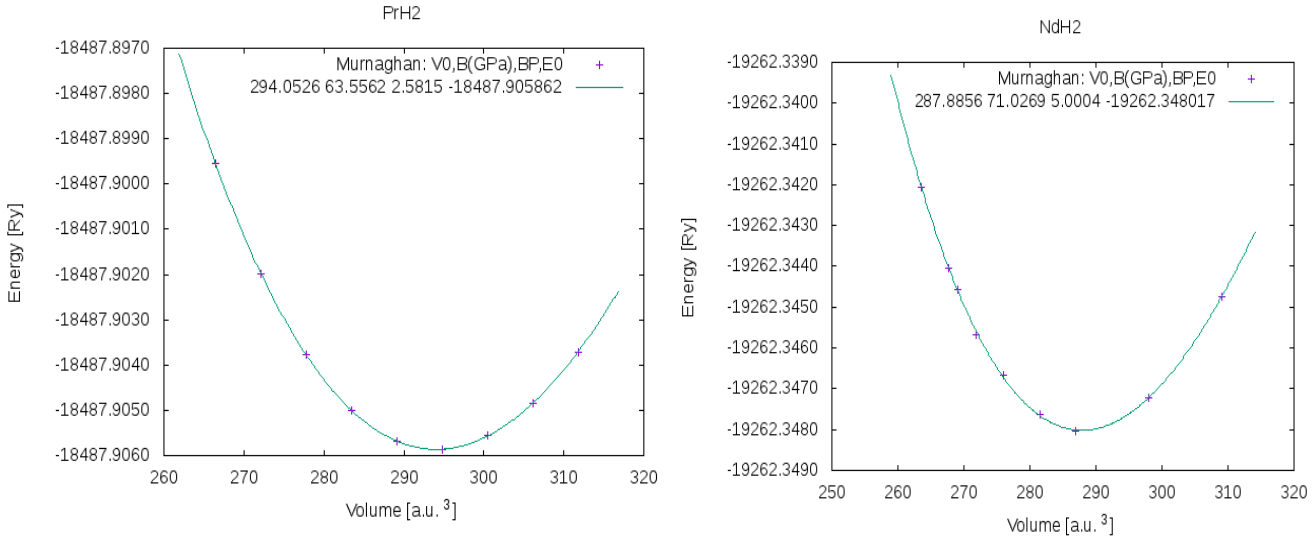
معامل الانضغاطية،  $E_0$  يمثل الطاقة الكلية للخلية الأساسية عند التوازن، و  $B'_0$  يمثل المشتق الأول لمعامل الانضغاطية بالنسبة

للضغط. انطلاقا من هذا المنحنى يمكن استخراج معلومات عن الخلية عند الاستقرار، بواسطة إسقاط هذا المنحنى على معادلة مرنقا

Murnaghan [4-5]. يمكن إيجاد قيمة الحجم الأمثل في حالة الاستقرار (التوازن) عند اقل طاقة من خلالها يمكننا تحديد ثوابت

الشبكة البلورية و معامل الانضغاطية.

يتغير المنحنى  $PH_2$  من  $266.4466$  (a.u<sup>3</sup>) إلى  $311.7991$  (a.u<sup>3</sup>) بحيث نلاحظ أن أدنى قيمة للطاقة (أي في حالة توازن) تساوي إلى  $-18487.905862$  Ry " و الحجم الموافق لهذه الطاقة يساوي إلى  $294.0536$  (a.u<sup>3</sup>) " و الذي يطلق عليه  $V_0$  (حجم الخلية في حالة الاستقرار).



الشكل (3-4): تغيير الطاقة الكلية لثنائي هيدريد البراسيوديميوم و ثنائي هيدريد النيوديميوم.

أما بالنسبة لمنحنى  $NdH_2$  يتغير من  $263.5363$  (a.u<sup>3</sup>) إلى  $309.0687$  (a.u<sup>3</sup>) بحيث نلاحظ أن أدنى قيمة للطاقة (أي في حالة توازن) تساوي إلى  $-19262.348017$  Ry " و الحجم الموافق لهذه الطاقة يساوي إلى  $287.8856$  (a.u<sup>3</sup>) " و الذي يطلق عليه  $V_0$  (حجم الخلية في حالة الاستقرار).

انطلاقاً من الجدول (3-3) نلاحظ أن هناك توافق جيد بين القيمة المحسوبة لثابت الخلية لـ  $PrH_2$  مع القيم التجريبية و النظرية المتوفرة أما بالنسبة لـ  $NdH_2$  فهناك توافق مقبول إلى حد ما مع النتائج المتوفرة. و يظهر أيضاً أن القيمة المحسوبة لثابت الخلية لـ  $PrH_2$  كان أكبر من قيمة ثابت الشبكة لـ  $PrH_3$ ، و منه نستنتج أنه كلما زاد تركيز الهيدروجين فإن ثابت الشبكة يتناقص و هذا يتوافق مع ما لوحظ في كل من أنظمة الهيدريدات،  $[7]ErH_x$ ،  $[8]GdH_x$ ،  $[9]CeH_x$ ،  $[10]PuH_x$ .

أما في ما يخص قيمة معامل الانضغاطية المتحصل عليها ل  $PrH_2$  فقد كانت أصغر من تلك المتحصل عليها ل  $PrH_3$ ، و منه نجد أنه كلما زاد تركيز الهيدروجين فإن معامل الانضغاطية يزداد و هذا يتوافق مع ما لوحظ في هيدريد  $TbH_x$ [12],  $SrH_x$ ,  $LuH_x$ [11].

**الجدول (3-3):** ثابت الشبكة  $a_0$ ، و معامل الانضغاطية  $B_0$ ، و المشتقة الأولى ل معامل الانضغاطية بالنسبة لضغط  $B'$ ، و الطاقة الكلية  $E_{totale}$  لثنائي هيدريد البراسيوديميوم و ثنائي هيدريد النيوديميوم مع بعض النتائج النظرية و التجريبية المتاحة. و كذلك عناصر أخرى.

$E_{totale}(Ry)$	$B'$	$B_0(Gpa)$	$a_0(A^{\circ})$	طريقة الحساب		
-18487.905862	2.5815	63.5562	5.5859	الدراسة الحالية	GGA	$PrH_2$
			5.5268	Exp [13]		
			5.518	Exp[14]		
	3.772	68.160	5.559	VASP(PAW[15])		
	4.11	51	5.518	[16]		
	4.12	55.82	5.463	[17]		
	4.16	42	5.479	بنية مكعبة [18]		$PrH_3$
-19262.348017	5.0004	71.0269	5.5466	الدراسة الحالية	GGA	$NdH_2$
			5.4678	Exp[19]		
			5.4689	Exp[20]		
	3.791	71.376	5.494	[17]		
	-	-	5.469	[21]		

### 4-3 الخصائص التيرموديناميكية $\Delta H_f$ :thermodynamic properties

طاقة تشكل  $\Delta H_f$  هي الطاقة اللازمة لتشكيل الهيدريد و تسمح هذه الكمية بالتنبؤي باستقرار النظام المدروس و يمكن

يمكن تحديد طاقة تشكل  $\Delta H_f$  لثنائي هيدريد البراسيوديوم  $PrH_2$  و ثنائي هيدريد النيوديميوم  $NdH_2$  من خلال

العلاقة التالية :

$$\Delta H_f = E_{PrH_2} - E_{Pr(hcp)} - E_{H_2} \quad (1-3)$$

$$\Delta H_f = E_{NdH_2} - E_{Nd(hcp)} - E_{H_2} \quad (2-3)$$

حيث:

$E_{PrH_2}$ : الطاقة الكلية لثنائي هيدريد البراسيوديوم.

$E_{Pr(hcp)}$ : طاقة البراسيوديوم ذو البنية السداسية المتراسة.

$E_{NdH_2}$ : الطاقة الكلية لثنائي هيدريد النيوديميوم.

$E_{Nd(hcp)}$ : طاقة النيوديميوم ذو البنية السداسية المتراسة.

$E_{H_2}$ : طاقة جزيء الهيدروجين.

للحصول على مزيد من المعلومات حول استقرار  $PrH_2$  و  $NdH_2$  قمنا بحساب طاقة التماسك  $E_{coh}$  و طاقة ربط

ذرة الهيدروجين  $E_{b(H)}$  كما هو موضح في المعادلات التالية [22]:

$$E_{coh}(PrH_2) = E_{PrH_2} - E_{Pr}^{atom} - 2E_H^{atom} \quad (3-3)$$

$$E_{b(H)} = \frac{1}{2} [E_{PrH_2} - E_{Pr(hcp)}] - E_H^{atom} \quad (4-3)$$

$$E_{coh}(NdH_2) = E_{NdH_2} - E_{Nd}^{atom} - 2E_H^{atom} \quad (5-3)$$

$$E_{b(H)} = \frac{1}{2} [E_{NdH_2} - E_{Nd(hcp)}] - E_H^{atom} \quad (6-3)$$

حيث تمثل:

$E_{Pr}^{atom}$ : طاقة ذرة البراسيوديوم.

$E_H^{atom}$ : طاقة ذرة الهيدروجين.

$E_{Nd}^{atom}$ : طاقة ذرة النيوديميوم.

$E_H^{atom}$ : طاقة ذرة الهيدروجين.

عند الحساب وجدنا أن طاقة ذرة الهيدروجين تساوي  $-12.48824 \text{ eV}$  و هي نوعا ما أقل من الطاقة المرجعية

المقدرة بـ  $-13.6058 \text{ eV}$  و يرجع هذا الاختلاف إلى أن الحساب بـ Wine2k يكون عند الصفر المطلق.

القيم المتحصل عليها لكل من طاقة التشكل  $\Delta H_f$ ، طاقة الربط لذرة الهيدروجين  $E_{b(H)}$ ، وطاقة التماسك  $E_{coh}(eV)$  لثنائي

هيدريد البراسيوديوم  $PrH_2$  و طاقة التماسك لثنائي هيدريد النيوديميوم  $NdH_2$  المدونتين في الجدول (3-4) بالإضافة إلى

النتائج التجريبية و النظرية المتوفرة.

الجدول (3-4): طاقة التشكل  $\Delta H_f$  و طاقة الربط لذرة الهيدروجين  $E_{b(H)}$  و طاقة التماسك  $E_{coh}(eV)$  لثنائي هيدريد

البراسيوديوم  $PrH_2$  و طاقة التماسك لثنائي هيدريد النيوديميوم  $NdH_2$  و مقارنتها بالنتائج التجريبية و النظرية المتوفرة .

$\Delta H_f \text{ KJ/mol.H}_2$	$E_{b(H)}(eV)$	$E_{coh}(eV)$	
-170.934	-4.232693	-12.054514	الدراسة الحالية $PrH_2$
-209	-	-	$PrH_2$ [23]
-	-3.953	-	$PrH_2$ [24]
-164.435	-	-	$PrH_2$ [25]
-	-1.962	-	$PrH_3$ [24]
-154.382	-4.146918	-11.285721	الدراسة الحالية $NdH_2$
-209	-	-	$NdH_2$ [23]



-150.827			$NdH_2$
-184.77215	-4.30441	-11.40290	$TbH_2$ [12]
-190.9505823	-4.33634	-12.39635	$CeH_2$ [26]
-209	-	-	$LaH_2$ [23]

قيمة طاقة التشكل  $\Delta H_f$  لكل من  $NdH_2$  و  $PrH_2$  تحمل إشارة سالبة مما يدل على أن كل من ثنائي هيدريد البراسيوديوم و ثنائي هيدريد النيوديميوم يمكن أن يتشكل و هي أيضا تقع في حدود مجال طاقات تشكل لكل من  $TbH_2$ ،  $LaH_2$  (كما هو موضح في الجدول) و هذا يتوافق مع النتائج المتحصل عليها في مرجع [27].

✓ قيمة طاقة الربط لذرة الهيدروجين  $E_{b(H)}$  لكل من  $NdH_2$  و  $PrH_2$  هي أكبر من  $E_{b(H)}$  لـ  $CeH_2$  و أقل من  $E_{b(H)}$  لـ  $PrH_3$ .

✓ القيمة المحسوبة لطاقة التماسك  $E_{coh}$  لكل من  $NdH_2$  و  $PrH_2$  تحمل إشارة سالبة مما يدل على أن هذا ثنائي الهيدريد مستقر من حيث الطاقة و بالإضافة لذلك فان قيمة طاقة التماسك  $E_{coh}$  لـ  $NdH_2$  و  $PrH_2$  تقع في نفس مجال قيمة طاقة تماسك كل من  $TbH_2$  و  $CeH_2$ .

✓ لمعرفة درجة حرارة طرح الهيدروجين في أنظمة تخزين الهيدروجين نستعمل طاقة جيبس القياسية [28] و التي تصف الخصائص الديناميكية الحرارية للهيدريدات و يرمز لها بالرمز G و تسمى أيضا بالانتالبية الحرة و تقاس بوحدة الطاقة (Joul) و تعطى بمعادلة التالية:

$$\Delta G = \Delta H_f - T\Delta S \quad (7-3)$$

حيث تمثل:

$\Delta G$ : طاقة جيبس.

$\Delta H_f$ : طاقة التشكل.

$\Delta S$ : الأنتروبي.

تكون قيمة أنتروبي المواد الصلبة منخفضة جدا مقارنة بالغاز أثناء التفاعل و هذا يفسر أن تباين الأنتروبي أثناء التفاعل راجع للتحلل بشكل أساسي إلى طور غاز الهيدروجين.

تقدر قيمة  $\Delta S$  لمعظم تفاعلات طرح الهيدروجين في النطاق  $140 \text{ J/mol.k} < \Delta S < 95 \text{ J/mol.k}$ ، وكذلك قيمة الأنتروبي لهيدريدات معدنية بسيطة في ظل الظروف القياسية (الضغط ودرجة الحرارة) تساوي تقريبا إلى  $130 \text{ J/mol.k}$ ، عندما تكون قيمة طاقة جيبس القياسية  $\Delta G = 0$  في حالة ثبوت الضغط، و لهذا يمكن كتابة درجة حرارة نزع الهيدروجين بعد حساب طاقة التشكل باستعمال العبارة التالية [29]

$$T(K) = \frac{\Delta H_f}{\Delta S} \quad (8-3)$$

$$T(K) = \frac{\Delta H_f}{130.7} \quad (9-3)$$

$$T_{PrH_2}(K) = 1307.834736K$$

$$T_{NdH_2}(K) = 1181.193573K$$

وجدنا أنها تقدر بـ  $1307.834736K$  لـ  $PrH_2$  و  $1181.193573K$  لـ  $NdH_2$  و هي أكبر من

القيمة المحسوبة لـ  $MgH_2$  في المرجع [28] و هذا يعود إلى الاختلاف الكبير في طاقة تشكل.

و يمكن أيضا تحديد الخصائص الترموديناميكية لثنائي هيدريد البراسيوديم  $PrH_2$  و ثنائي هيدريد النيوديميوم

$NdH_2$  باستخدام النموذج الشبه الهرموني لديباي [30] و التي تعطى بالعلاقة التالية:

$$G^*(V; P, T) = E(V) + PV + A_{vib} [\theta(V); T] \quad (10-3)$$

حيث  $E(V)$  تمثل الطاقة الكلية لكل خلية أولية، أما  $PV$  هي حالة الضغط الهيدروستاتيكي الثابت، و  $\theta(V)$  درجة حرارة ديباي،

تعطى طاقة الاهتزازات  $A_{vib}(V; T)$  في تقريب شبه هرموني بدلالة كثافة حالات الفونونات [31-32] (كثافة الحالات

الاهتزازية)  $g(\omega)$

$$A_{vib}(V; T) = \int_0^\infty \left[ \frac{1}{2} \hbar + K_B T \ln(1 - e^{-\hbar\omega/K_B T}) \right] g(\omega) d\omega \quad (11-3)$$

تتطلب المرحلة الموالية استعمال نموذج ديبي من اجل كثافة حالات الفونونات للمساهمة في الاهتزازات  $A_{vib}$

$$A_{vib}(\theta; T) = nK_B T \left[ \frac{9}{8} \frac{\theta}{T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) - D(\theta/T) \right] \quad (12-3)$$

حيث  $D(\theta/T)$  هو تكامل ديبي معرف بـ

$$D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (13-3)$$

حيث  $n$  هو عدد ذرات الخلية الأولية، و  $\theta$  درجة حرارة ديبي.

$$\theta = \frac{\hbar}{k_B} [6\pi^2 V^{1/2}(n)] f(\eta) \sqrt{\frac{B_s}{M}} \quad (14-3)$$

تمثل  $M$  الكتلة المولية لكل خلية أولية، أما  $B_s$  هو معامل الانضغاطية الأديباتيكي (كاظم الحرارة)، و  $f(\eta)$  معرف كما يلي:

$$f(\eta) = \left\{ 3 \left[ 2 \left( \frac{2}{3} \frac{1+\eta}{1-2\eta} \right)^{2/3} + \left( \frac{1}{3} \frac{1+\eta}{1-\eta} \right)^{2/3} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (15-3)$$

معامل الانضغاط الكظومي  $B_s$  معرف كما يلي :

$$B_s = V \left( \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \right) \quad (16-3)$$

الان نبحث عن حالة التوازن من اجل إيجاد الحد الأدنى لطاقة جيبس  $G^*(V; P, T)$  بالنسبة لـ  $V$  :

$$\left( \frac{\partial G^*(V; P, T)}{\partial V} \right)_{P, T} = 0 \quad (17-3)$$

يعطى بهذه الطريقة الحجم  $V_{opt}(P, T)$  الحد الأدنى لـ  $G^*$  في معادلة الحالة التيرموديناميكية  $V(P, T) = V_{opt}(P, T)$

و الكمون الكيميائي  $\mu(P, T) = G^*(V_{opt}(P, T); P, T)$  و في الأخير معامل الانضغاط بثبوت درجة الحرارة

(isotherme) معرف كما يلي:

$$B_T(P, T) = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (18-3)$$

عند حل المعادلة (17-3) يمكن الحصول على معادلة الحالة الحرارية للدوال  $V(P, T)$  (EOS), تعطى السعة

الحرارية  $C_{V,vib}$ ، و معامل التمدد الحراري  $\alpha$  و المعطى بالعلاقة التالية [33]:

$$C_{V,vib} = 3nk_B \left[ 4D(\theta/T) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T}-1} \right] \quad (19-3)$$

و معامل كرنسين (Grüneisen) معرف كما يلي :

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V} \quad (20-3)$$

و في الأخير، نتحصل على معادلات معامل التمدد الحراري ( $\alpha$ )، السعة الحرارية بثبوت الضغط ( $C_{P,vib}$ ).

$$\alpha = \frac{\gamma C_{V,vib}}{B_T V} \quad (21-3)$$

$$C_{P,vib} = C_{V,vib} (1 + \alpha \gamma T) \quad (22-3)$$

تبين الأشكال (5-3)، (6-3)، (7-3)، (8-3)، (9-3)، (10-3) تغيرات كل من السعة الحرارية K)

$C_V$  (J/mol K) و  $C_P$  (J/mol K) و تغيرات درجة حرارة ديبي  $\theta_D$  (K)، تغيرات معامل التمدد الحراري الحجمي  $\alpha(A^\circ)$

تغيرات الحجم  $V(\text{Bohr}^3)$ ، تغيرات معامل الانضغاطية B(Gpa) مع تغيرات درجة الحرارة.

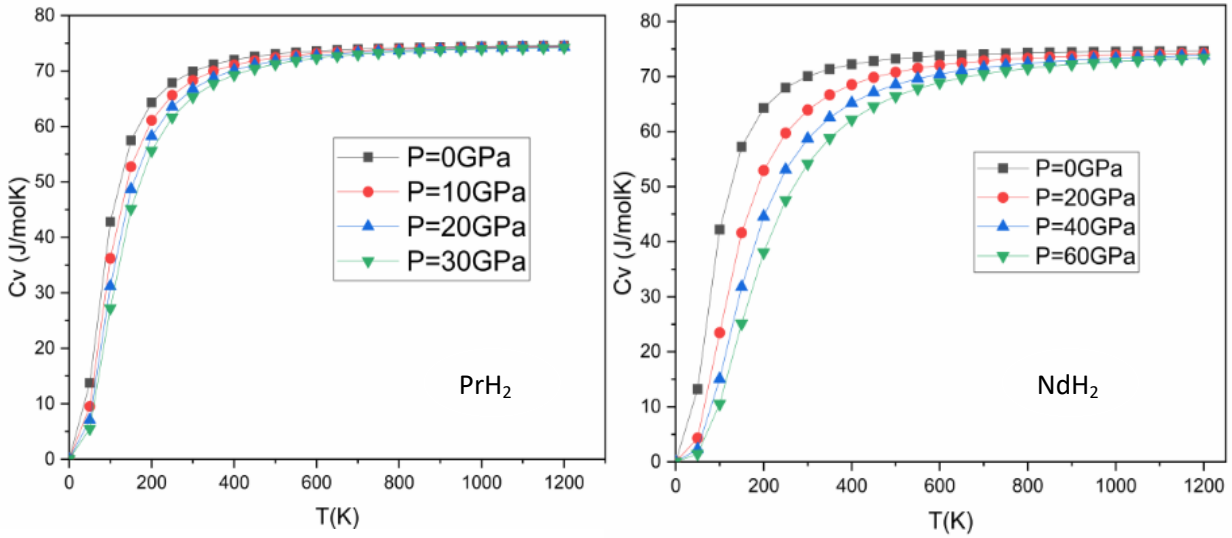
يوضح الشكل (5-3) تطور السعة الحرارية  $C_V$  عند حجم ثابت كدالة لدرجة الحرارة عند ضغوط مختلفة محصورة بين

0 Gpa و 60 Gpa (بخطوة 20 Gpa) لـ  $PrH_2$  أما  $NdH_2$  فهو محصور بين 0 Gpa و 30Gpa (بخطوة 30Gpa

10)، حيث نلاحظ تزايد السعة الحرارية  $C_V$  بثبوت الحجم بسرعة كبيرة مع تزايد درجة الحرارة إلى غاية 400 K بالنسبة لـ  $PrH_2$

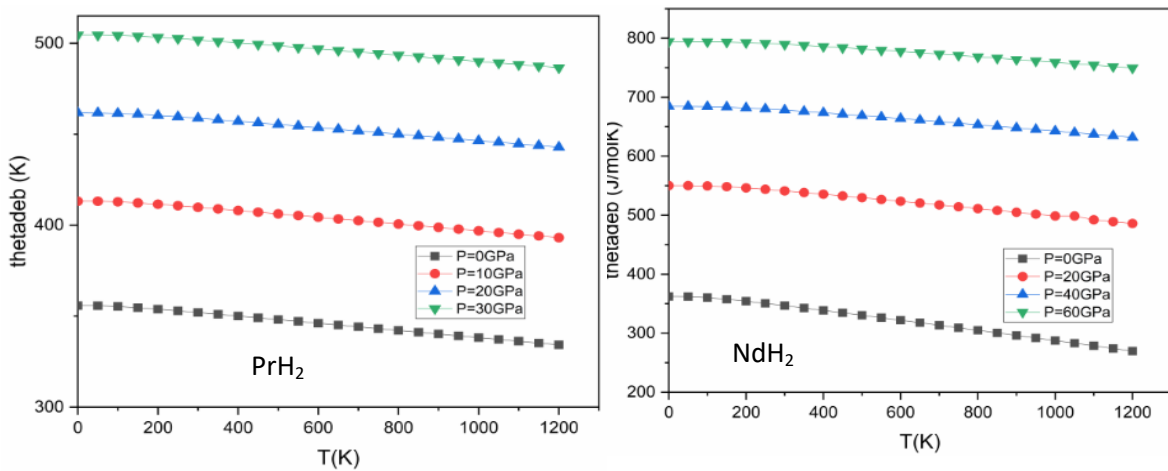
أما  $NdH_2$  فهي إلى غاية 300 K ثم تقل سرعتها إلى أن تقترب من القيمة الحدية  $C_V = 3nR = 75 \frac{J}{mol K}$  لديليغ و

يبقي عند درجات الحرارة المرتفعة



الشكل (3-5): تغيرات السعة الحرارية  $C_v$  (J/mol K) بدلالة درجة الحرارة  $T$  (K) عند حجم ثابت لكل من ثنائي هيدريد البراسيوديم ثنائي هيدريد النيوديميوم.

نلاحظ من خلال الشكل (3-6) أن درجة حرارة ديباي للمركبين تعلقها ضعيف بتغير درجات الحرارة الأقل من 100K ثم تتناقص تدريجيا و يبطء عند حوالي درجة 200K، و نلاحظ أيضا أن درجة حرارة ديباي عند ضغط 20Gpa لـ  $NdH_2$  أكبر من درجة حرارة ديباي لـ  $PrH_2$ .



الشكل (3-6): تغيرات درجة حرارة ديبياي  $\theta_D(K)$  بدلالة درجة الحرارة  $T(K)$  لكل من ثنائي هيدريد البراسيوديوم ثنائي

هيدريد النيوديميوم.

الجدول (3-5): درجة حرارة ديبياي  $\theta_D(K)$  ، و معامل الانضغاطية  $B(Gpa)$  ، و الحجم  $V(bour^3)$  عند  $0K$  و  $0Gpa$

$V(bour^3)$	$B(Gpa)$	$\theta_D(K)$	
296.04	63.38	355.80	الدراسة الحالية PrH <sub>2</sub>
		347.6	PrH <sub>2</sub> [1]
	68.5	374	PrH <sub>2</sub> [2]
	68.7	363	PrH <sub>2</sub> [3]
		296.09	PrH <sub>3</sub> [4]
291.70	69.66	362.25	الدراسة الحالية NdH <sub>2</sub>
	71.95	315.73	NdH <sub>2</sub> [5]
	73.6	366	NdH <sub>2</sub> [6]
	70.7	376	NdH <sub>2</sub> [2]
	65.61	349.21	SmH <sub>2</sub> [5]
	85.2	377	DyH <sub>2</sub> [6]

➤ انطلاقا من الجدول (3-5) نلاحظ أن القيمة المحسوبة لدرجة حرارة ديبياي لكل من ثنائي هيدريد البراسيوديوم و ثنائي هيدريد

النيوديميوم تقع في حدود مجال درجة حرارة ديبياي المحسوبة من معاملات ثابت مرونة لكل من SmH<sub>2</sub> و DyH<sub>2</sub>، و نلاحظ أيضا

أن درجة حرارة ديبياي ل **NdH<sub>2</sub>** أكبر من درجة حرارة ديبياي ل **PrH<sub>2</sub>**

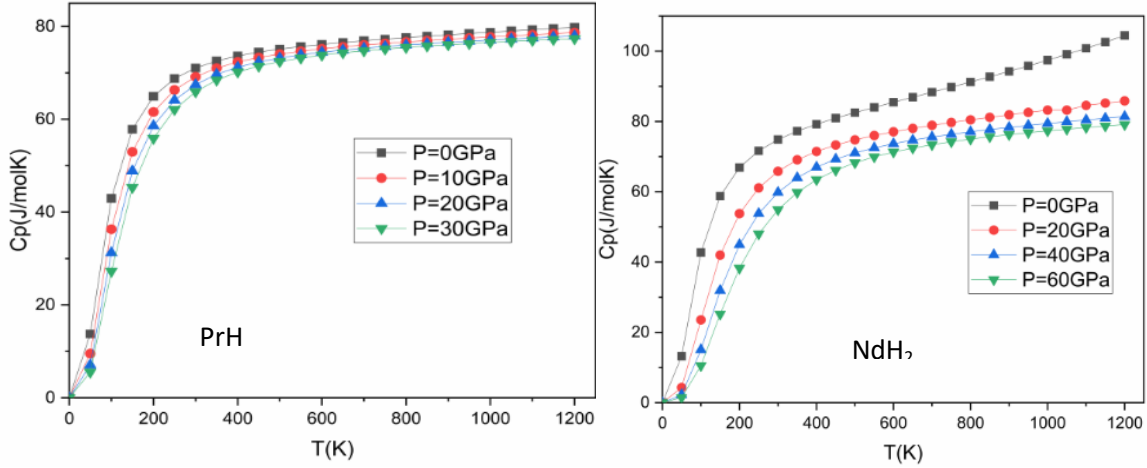
➤ القيمة المحسوبة لمعامل الانضغاطية لكل من ثنائي هيدريد البراسيوديوم و ثنائي هيدريد النيوديميوم متقاربة مع القيم التجريبية و النظرية

المحسوبة انطلاقا من معاملات ثابت المرونة.

➤ نلاحظ بأن قيمة الحجم المحسوبة لثنائي هيدريد البراسيوديوم أكبر من قيمة الحجم المحسوبة لثنائي هيدريد النيوديميوم.

نلاحظ من خلال الشكل (3-7) تزايد السعة الحرارية بثبوت الضغط  $C_p$  بسرعة كبيرة مع تزايد درجة الحرارة الى غاية

300K ثم تتزايد بسرعة أقل مع تزايد درجة الحرارة لكلا المركبين المدروسين



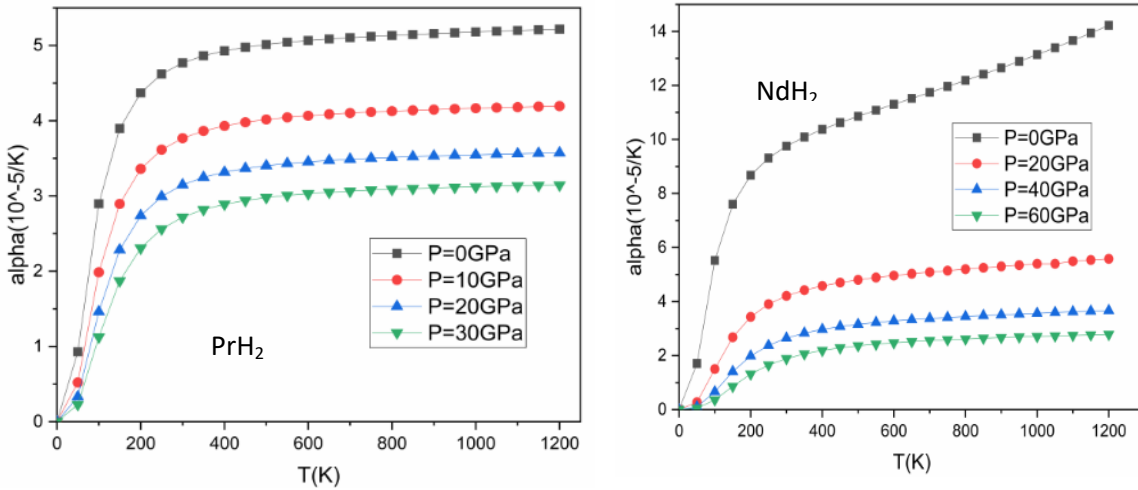
الشكل (3-7): تغيرات السعة الحرارية  $C_p$  (J/mol K) بدلالة درجة الحرارة  $T$  (K) عند حجم ثابت لكل من ثنائي هيدريد

البراسيوديوم ثنائي هيدريد النيوديميوم.

نلاحظ من الشكل (3-8) أن معامل التمدد الحراري الحجمي  $\alpha$  يزداد بسرعة كبيرة إلى غاية درجة حرارة حوالي 300K

ثم تتباطأ سرعته عند درجات الحرارة العالية مما يدل على أن تعلق  $\alpha$  بدرجة الحرارة يكون ضعيفا عند درجات الحرارة المرتفعة، أما

بانعدام الضغط فالزيادة في معامل التمدد الحراري  $\alpha$  تكون كبيرة

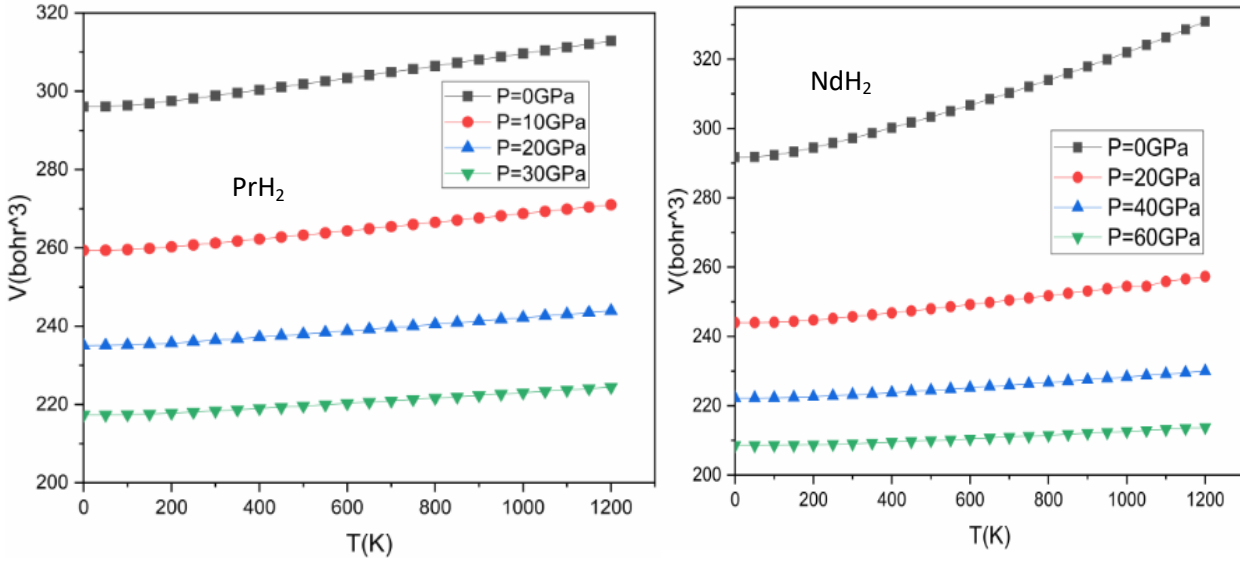


الشكل (3-8): تغيرات معامل التمدد الحراري الحجمي  $\alpha$  ( $A^\circ$ ) بدلالة درجة الحرارة  $T$  (K). لكل من ثنائي هيدريد البراسيوديوم

ثنائي هيدريد النيوديميوم.

نلاحظ من الشكل (3-9): أن التغير في الضغط له تأثير على حجم أكبر من تأثير تغير الحرارة، كما لاحظنا أن زيادة في الحجم عند

ضغط  $P = 0\text{GPa}$  تكون كبيرة



الشكل (3-9): تغيرات الحجم  $V(\text{Bohr}^3)$  بدلالة درجة الحرارة  $T(\text{K})$  لكل من ثنائي هيدريد البراسيوديوم ثنائي هيدريد

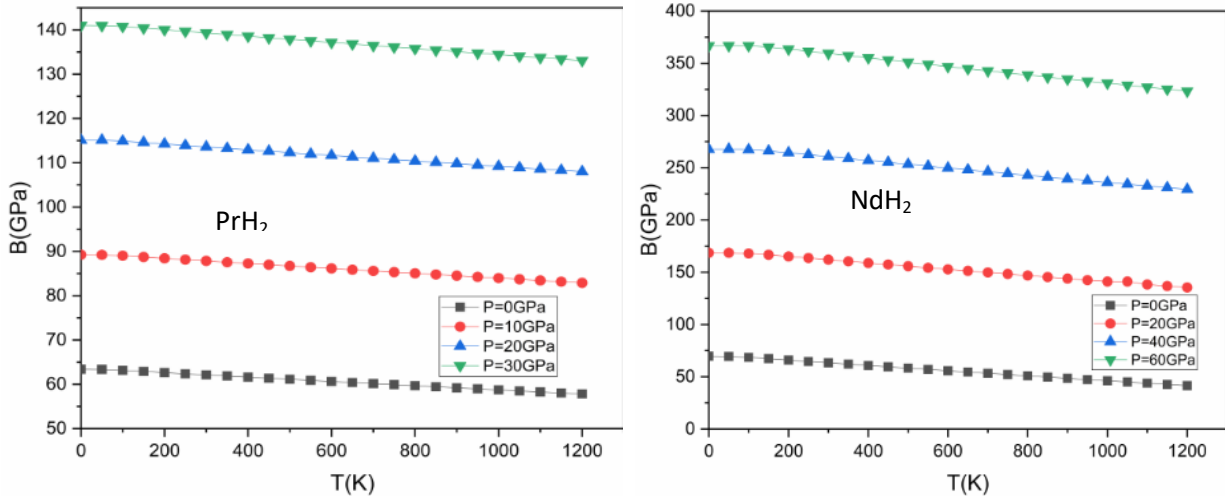
النيوديميوم.

نلاحظ من الشكل (3-10): أن معامل الانضغاط  $B(\text{Gpa})$  يكون ثابت تقريبا من درجة حرارة 0 K إلى 200K و

في درجة الحرارة الأكبر من 200K يتناقص خطيا، و نلاحظ أيضا أن تأثير ضغط كان أكبر من تأثير درجة الحرارة على معامل

الانضغاط





الشكل (3-10): تغيرات معامل الانضغاطية  $B(\text{GPa})$  بدلالة درجة الحرارة  $T(\text{K})$ . لكل من ثنائي هيدريد البراسيوديوم ثنائي

هيدريد النيوديميوم.

### 5-3 الخصائص الإلكترونية:

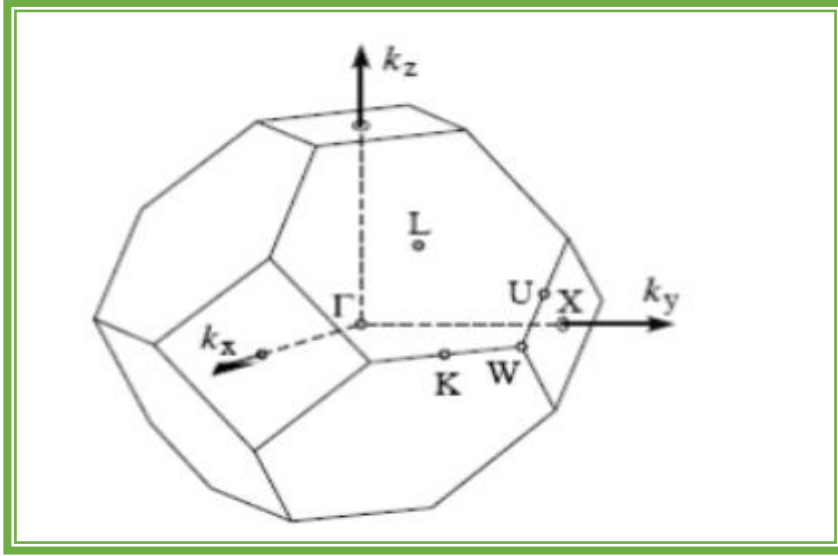
في هذا الجزء نقوم بعرض و مناقشة عصابة الطاقة و كثافة الحالات الكلية والجزئية و الكثافة الإلكترونية للمركبين ثنائي

هيدريد البراسيوديوم  $PrH_2$  و ثنائي هيدريد النيوديميوم  $NdH_2$ ، بالإضافة إلى تحديد الطبيعة الإلكترونية لهما.

الشكل (3-11) يظهر منطقة بريليون الأولى للبنية المكعبة ممرزة الوجوه (FCC) المعرفة في فضاء الشبكة المعكوسة و المميزة

بنقاط عالية التناظر، كما تجدر الإشارة إلى أن دراسة الخصائص على هذه المنطقة يمكن تعميمها على سائر ثنائي هيدريد البراسيوديوم

و ثنائي هيدريد النيوديميوم.



الشكل (3-11): منطقة بريليون الأولى مرفقة بنقاط عالية التناظر [34].

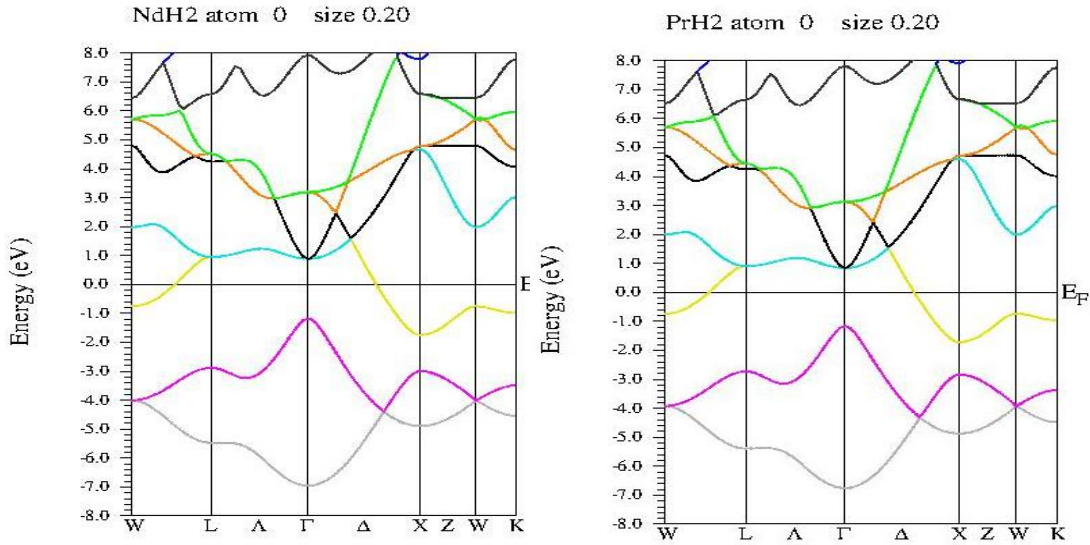
M: نقطة الزاوية.

X: مركز الوجه المربع.

U: وسط الحافة بين وجه سداسي ووجه مربع.

L: مركز الوجه السداسي.

$\Gamma$ : مركز منطقة بريليون.



الشكل (3-12) يمثل بنية عصابة الطاقة لبلورة ثنائي هيدريد البراسيوديوم و ثنائي هيدريد النيوديميوم ذو البنية المكعبة ممركة الأوجه.

نلاحظ من خلال الشكل وجود عصابات تقطع مستوى فيرمي و عدم وجود فجوة الطاقة و هذا ما يؤكد أن كل من ثنائي

هيدريد البراسيوديوم و ثنائي هيدريد النيوديميوم له خاصية معدنية.

. يبين الشكل (3-13) كثافة الحالات الكلية بدلالة الطاقة لثنائي هيدريد البراسيوديوم و ثنائي هيدريد النيوديميوم حيث

يمكننا تقسيم المجال الطاقى إلى :

المجال الأول يكون محصور بين  $-6.82217\text{eV}$  و  $-1.73364\text{eV}$  ل  $PrH_2$  أما بالنسبة ل  $NdH_2$  فيكون محصور بين -

$7.02544\text{eV}$  و  $-1.77364$  و الذي يوافق عصابة التكافؤ، و كثافة الحالات به تظهر مملوءة عند درجة الصفر المطلق، و هذا

الجزء هو المسؤول على الروابط المشكلة لثنائي الهيدريد

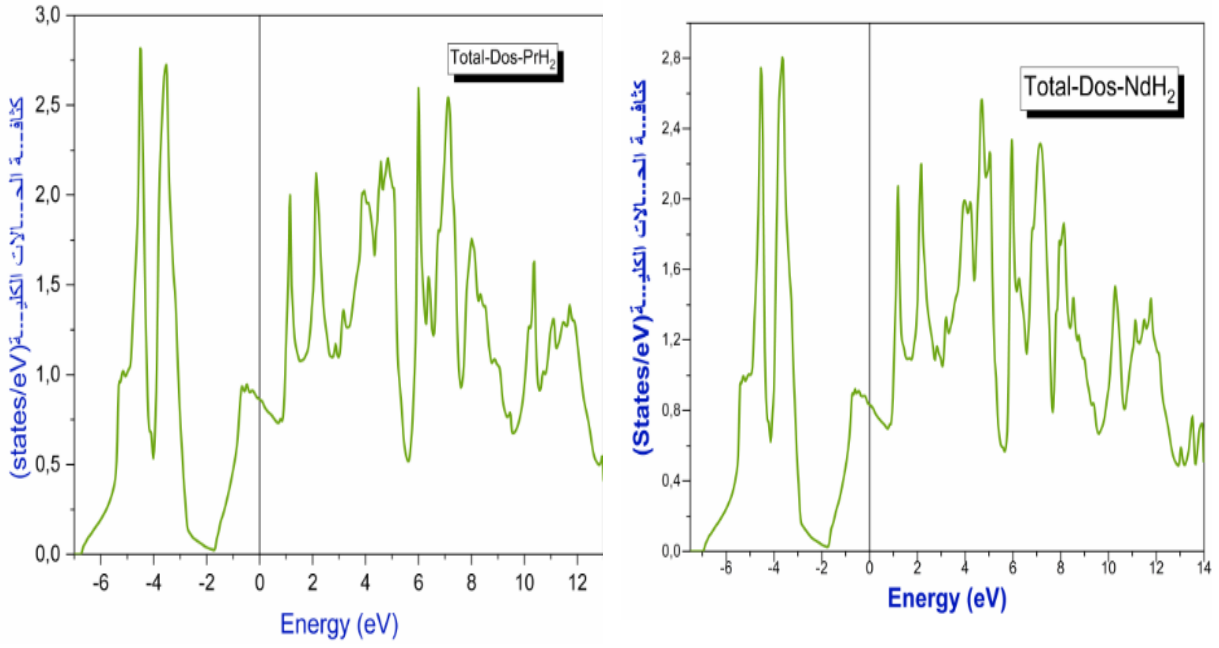
المجال الثاني  $[-1.73364\text{eV}$  إلى  $12\text{eV}$  ل  $PrH_2$  أما بالنسبة ل  $NdH_2$   $[-1.77364\text{eV}$  إلى  $14\text{eV}$  و

الذي يمثل عصابة التوصيل و نلاحظ أن مستوى فيرمي موجود داخل عصابة التوصيل و قيمته مقدرة بـ  $E_F = 0.54342\text{ Ry}$

ل  $PrH_2$  و  $E_F = 0.47036\text{ Ry}$  ل  $NdH_2$ ، و هذا يؤكد على وجود إلكترونات حرة تشارك في التوصيل حيث كثافة

الحالات غير معدومة كما هو مبين في الجدول (3-6) و من هذا نستنتج أن ثنائي الهيدريد  $PrH_2$  و  $NdH_2$  المدروس له

خاصية معدنية كم هو متحصل عليه انطلاقاً من عصابة الطاقة .



الشكل (3-13): كثافة الحالات الكلية (total Dos) لثنائي هيدريد البراسيوديوم و ثنائي هيدريد النيوديميوم

الجدول (3-6): طاقة فيرمي  $E_F$  و كثافة الحالات عند مستوى فيرمي  $N(E_F)$  فيرمي لكل من  $PrH_2$  و  $NdH_2$ .

	$E_F (eV)$	$N(E_F)$
$PrH_2$	0.54342	11.74
$NdH_2$	0.47036	11.35

## الملخص:

قمنا في هذا الفصل باستعمال برنامج المحاكاة Wien2K بالاعتماد على DFT في قاعدة الأمواج المستوية و الخطية مع كمون كامل (FP-LAPW) و تقريب التدرج المعمم GGA.

حيث قمنا بتحديد الخصائص البنيوية عند درجة الصفر المطلق و المتمثلة في كل من ثابت الشبكة  $a_0$ ، معامل الانضغاطية  $B_0$  و المشتق الأول لمعامل الانضغاطية بالنسبة للضغط  $B'$  و تحديد الحجم الأمثل عند حالة توازن، حيث كانت النتائج توضح توافق جيد بين القيمة المحسوبة لثابت الخلية لـ  $PrH_2$  مع القيم التجريبية و النظرية المتوفرة أما بالنسبة لـ  $NdH$  فهناك توافق مقبول إلى حد ما، أما بالنسبة للخصائص التيرموديناميكية فإن طاقة التشكل المحسوبة لكل من ثنائي هيدريد البراسيوديوم و ثنائي هيدريد النيوديميوم تحمل الإشارة السالبة مما يعني أن ثنائي الهيدريد يمكن أن يتشكل بالاعتماد على نموذج ديبياي شبه هرموني و وجدنا أيضا أن درجة حرارة ديبياي لـ  $NdH_2$  أكبر من درجة حرارة ديبياي لـ  $PrH_2$ . نلاحظ أن الضغط يؤثر بدرجة أكبر على درجة حرارة ديبياي  $\theta_D$ (K)، حجم  $V$ (Bohr<sup>3</sup>)، معامل الانضغاطية  $B$ (Gpa) أما معاملات التالية السعة الحرارية  $C_p$ (J/mol K) و  $C_v$ (J/mol K)، معامل التمدد الحراري الحجمي  $\alpha$ (A°) فتأثير درجة حرارة يكون أكبر. من خلال دراستنا للخصائص الالكترونية لكل من ثنائي هيدريد البراسيوديوم و ثنائي هيدريد النيوديميوم تبين أنهما ذو طابع معدني و ذلك حسب ما أظهرته عصابة الطاقة لعدم وجود فجوة طاقة و وجود عصابة تقاطع مستوى فيرمي.

## قائمة المراجع:

## المراجع باللغة العربية:

[7] عليات حسناء و بن عون الضاوية دراسة خصائص ثنائي هيدريد الاربيوم  $ErH_2$  باستعمال نظرية دالية كثافة (DFT) جامعة ورقلة (2022).

[8] بن علي خديجة. دراسة خصائص ثنائي هيدريد الكادولينيوم باستعمال نظرية دالية الكثافة جامعة مرياح ورقلة (2021).

[12] خيشة صابرين و بن عرابي بسمة خصائص هيدريد السيريوم باستعمال نظرية دالية كثافة DFT جامعة ورقلة (2022).

[26] معطاء الله نادية و تدر هالة دراسة خصائص هيدريد التريوم باستعمال نظرية دالية كثافة DFT جامعة ورقلة 2022.

[34] د عقيل عزيز مقدمة في فيزياء الجسم الصلب الجزء، الثاني الجزء الثالث داخل قسنطينة الجزائر.

## المراجع باللغة الأجنبية:

[1] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, Comput. Phys. Commun. 158, 57 (2004).

[2] E. Francisco, M.A. Blanco, G. Sanjurjo, Phys. Rev. B. 63, 94107,(2001).

[3] A.Kokalj. XcrysDen – a new program for displaying crystalline structures and electron densities. Comp.Mater. Sci. 28,155 (2003).

[4] F. D. Murnaghan. Proc. Natl. Acad. Sci. 30, 244 (1944).

[5] F. Birch. Phys. Rev. 71, 809 (1947).

[9] B. Y. Ao ،X. L. Wang, P. Shi, P. H. Chen, X. Q. Ye, X. C. Lai, J. J. Ai, and T. Gao. Int. J. Hydrogen Energy 33, 5108 (2012).

[10] B. Y. Ao, P. Shi, Guo Yong, and T. Gao. Chin. Phys. B 3, 037103 (2013).

- 
- [11] G. Schöllhammer, F. Karsai, and P. Herzig. Fluorite-type rare earth hydrides studied from first principles, in Properties of Fluorite Structure Materials (2013).
- [13] Q Fan , J Yang , S Zhang , H Hou, journal homepage Vacuum 202 111183 (2022).
- [14] Muller,H.,P Knappe and O.Greis.1979.Z. Phys Chem.NF114.4
- [15] O. Ouadah, F. Saidi, M.E.A. Miloudi, O. Ziani, A. Mahmoudi,S. Nasr , international journal of hydrogen energy 46 ,32962 –3297 (2021).
- [16] Pebler A. Nature;148:66.( 1961).
- [17] Zeng T-X, Kong B, Diao X-F. J Phys Chem Solid,;126,196–208 (2019)
- [18] G. Sudha Priyanga, R. RajeswarapalanichamyK. Iyakutti, JOURNAL OF RARE EARTHS, Vol. 33, No. 3, P. 289,(2015).
- [19] J.E. Bonnet and J .N.Daou, Journal of Applied Physics ,Vol.48,No .3, (1977)
- [20] Bonnet.J.E.and J.N.Daou,.J.appl.Phys.48.964 (1977).
- [21] Haschke JM, Clark MR. High Temp Sci 7,152 (1975).
- [22] Y. Wang, M. Y. Chou. Phys. Rev 49, 10731 (1994).
- [23]. H.H. van Mal. Stability of ternary hydrides and some application // Philips Research Reports Supplements., №1, p. 1–87 (1976).
- [24] G. Sudha Priyanga, R. Rajeswarapalanichamy, K. Iyakutti JOURNAL OF RARE EARTHS, Vol. 33, No. 3, P. 289 (2015)

- 
- [25] B. Charles , Magee, structures and stabilities, Journal of the less P 273–290 (1980).
- [27] A. Andreasen. Predicting formation enthalpies of metal hydrides. (2004)
- [28] M. Bhihi, M. Lakhal, S. Naji, H. Labrim, A. Belhaj, A. Benyoussef, A. EL. Kenez, M. Loulidi, B. Khalil, O. Mounkachi, M. Abdellaoui and E. K. Hill. Bull. Mater. Sci. 37, 1731 (2014).
- [29] M. Bhihi, M. Lakhal, H. Labrim, A. Benyoussef, A. EL. Kenz, O. Mounkachi, and E. K. Hlil. Chin. Phys. B 21, 097501(2012).
- [30] M.A. Blanco, E. Francisco, V. Luaña, Comput. Phys. Commun. 158 , 7(2004).
- [31] M.A. Blanco, A. Martìn Pendàs, E. Francisco, J.M. Recio, R. Franco, J. Mol. Struct. Theochem. 368 , 45 (1996).
- [32] M. Flãrez, J.M. Recio, E. Francisco, M.A. Blanco, A. Martìn Pendàs, Phys. Rev. B 66 , 44112 (2002).
- [33] R. Hill, Proc. Phys. Soc. Lond. A 65 ,49 (1952).



خلاصة عامة

يعد تخزين الهيدروجين احد الحلول المتوقعة لحل مشكلة تخزين الطاقة ، حيث أن تخزينه بشكل امن في محطات التزويد أمر صعب ، و من الطرق الأفضل لتخزينه حمل الهيدروجين بشكل هيدريدات و هي طريقة آمنة و توفر اكبر كمية من الهيدروجين. و من اجل التعرف على طريقة تخزين الهيدروجين بشكل هيدريدات، قمنا بدراسة نظرية باستخدام نظرية دالية الكثافة DFT و التي تعتبر أداة رياضية لحساب و حل مشاكل الأنظمة متعددة الجسيمات التي عجز عن حلها الميكانيك الكلاسيكي، الهدف من هذا البحث هو إجراء دراسة الخصائص البنيوية، التيرموديناميكية و الالكترونية لثنائي هيدريد البراسيوديميوم ( $\text{PrH}_2$ ) و ثنائي هيدريد النيوديميوم ( $\text{NdH}_2$ )، باستخدام برنامج Wien2K الذي يعتمد على دالية الكثافة في قاعدة الأمواج مستوية مزادة و خطية مع كمون كامل (FP-LAPW) و تقريب التدرج المعمم (GGA). قيمة ثابت الشبكة  $a_0$  لثنائي هيدريد البراسيوديميوم متوافقة مع القيم التجريبية و النظرية المتوفرة أما بالنسبة لثنائي هيدريد النيوديميوم فهناك توافق مقبول.

قيمة معامل الانضغاطية  $B_0$  ل  $\text{PrH}_2$  كانت أصغر من تلك المتحصل عليها ل  $\text{PrH}_3$  و هذا يعني أن ثنائي هيدريد البراسيوديميوم أقل صلابة من  $\text{PrH}_3$ .

طاقة التشكل و طاقة التماسك و طاقة ربط هيدروجين تحمل إشارة سالبة لكل من ثنائي هيدريد البراسيوديميوم ( $\text{PrH}_2$ ) و ثنائي هيدريد النيوديميوم ( $\text{NdH}_2$ ) مما يدل على أن ثنائي هيدريد مستقر طاقيًا.

هيدريد البراسيوديميوم يخزن الهيدروجين عند درجة حرارة امتصاص تقدر بـ  $1307.834736\text{K}$  أما بالنسبة له يدريد النيوديميوم فهي تقدر بـ  $1181.193573\text{K}$ .

قيمة درجة حرارة ديباي ل  $\text{NdH}_2$  أكبر من درجة حرارة ديباي ل  $\text{PrH}_2$ .

نلاحظ أن التغير في الضغط له تأثير على حجم و معامل الانضغاط أكبر من تأثير تغير الحرارة لكل من ثنائي هيدريد البراسيوديميوم ( $\text{PrH}_2$ ) و ثنائي هيدريد النيوديميوم ( $\text{NdH}_2$ ).

نأمل مستقبلا بدراسة الخصائص المغناطيسية و المرئية لكل من ثنائي هيدريد البراسيوديميوم و ثنائي هيدريد النيوديميوم باستعمال التقريبات LDA+U و GGA+U.

## ملخص:

في هذا العمل تمت دراسة كل من ثنائي هيدريد البراسيوديميوم ( $\text{PrH}_2$ ) وثنائي هيدريد النيوديميوم ( $\text{NdH}_2$ ) باستعمال طريقة الأمواج المستوية المزدادة خططي مع الكمون الكامل (FP-LAPW) في إطار نظرية دالية الكثافة (DFT) المدججة في برنامج Wien2K، لقد استعملنا تقريب التدرج المعمم (GGA). من اجل حساب الخواص البنيوية والالكترونية وكما تم حساب الخواص التيرموديناميكية (معامل التمدد الحراري، السعة الحرارية، تغير درجة حرارة ديباي، الحجم) لهذين المركبين باستخدام النموذج الشبه هرموني لديباي (Quasi-harmonic Debye model) المدمج في برنامج جيبس (Gibbs).  
تتوافق قيم معاملات الثوابث البلورية، معامل الانضغاطية، المحسوبة للحالة الاساسية مع النتائج التجريبية والنظرية المتوفرة حول ثنائي هيدريد البراسيوديميوم ( $\text{PrH}_2$ )، وثنائي هيدريد النيوديميوم ( $\text{NdH}_2$ ).

كلمات مفتاحية: ثنائي هيدريد البراسيوديميوم ( $\text{PrH}_2$ ) و ثنائي هيدريد النيوديميوم ( $\text{NdH}_2$ )، نظرية دالية الكثافة (DFT)، حسابات المبادئ الأولية wien2k.

## Résumé:

Dans ce travail, le dihydru de prasédyme ( $\text{PrH}_2$ ) et le dihydru de néodyme ( $\text{NdH}_2$ ) ont été étudiés en utilisant la méthode des ondes planes linéairement augmentées à plein potentiel (FP-LAPW) dans le cadre de la théorie de la fonction de densité (DFT) intégrée dans le programme Wien2k. Nous avons utilisé l'approximation généralisée du gradient (GGA) afin de calculer les propriétés thermodynamiques (coefficient de dilatation thermique, changement de température de Debye, volume) ont également été calculées pour ces deux composés pour ces deux composés en utilisant le quasi-harmonal Modèle Debye intégré au programme (Gibbs).

Les valeurs des coefficients des constantes cristallines, module de compressibilité, calculées pour le cas de base concordent avec les résultats expérimentaux et théoriques disponibles pour praseodymium dihydru de ( $\text{PrH}_2$ ), dihydru de néodyme ( $\text{NdH}_2$ )

Mots-clés: praseodymium dihydru ( $\text{PrH}_2$ ), dihydru de néodyme ( $\text{NdH}_2$ ), la théorie de la fonction de densité (DFT), calculations des principes de base de Wien2k.

## Abstract:

In the present work, both praseodymium dihydride ( $\text{PrH}_2$ ) and neodymium dihydride ( $\text{NdH}_2$ ) were studied by using the full potential linearized augmented-plane-wave (FP-LAPW) in the framework of density function theory (DFT) integrated in Wien2K program. We have used the generalized gradient approximation (GGA) to calculate the structural and electronic properties. The thermodynamic properties (coefficient of thermal expansion, heat capacity, Debye temperature change, volume) were also calculated for these two compounds using (Quasi-harmonic Debye model) integrated in (Gibbs) program. The values of the crystal constants coefficients, compressibility modulus, calculated for the base case are consistent with the available experimental and theoretical results about praseodymium dihydride ( $\text{PrH}_2$ ) and neodymium dihydride ( $\text{NdH}_2$ ).

Keywords: praseodymium dihydride ( $\text{PrH}_2$ ), neodymium dihydride ( $\text{NdH}_2$ ), density function theory (DFT), calculations of primary principles Wien2K.