



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة قاصدي مرباح - ورقلة -
كلية الرياضيات وعلوم المادة
قسم الفيزياء
مذكرة تخرج لنيل شهادة ماستر أكاديمي
مجال: علوم المادة
فرع: فيزياء
تخصص: فيزياء المواد
من إعداد الطالبة: باباعربي نورالإيمان
بعنوان:



مساهمة في دراسة الخصائص الفيزيائية لثنائي هيدريد الثوليم
 TmH_2 باستعمال نظرية دالية الكثافة DFT

نوقشت يوم:

2024/06/05

أمام لجنة المناقشة المكونة من الاساتذة:

جامعة قاصدي مرباح ورقلة	رئيسا	أستاذ محاضر	غربي ابراهيم
جامعة قاصدي مرباح ورقلة	مناقشا	أستاذ تعليم عالي	بن طويلة عمر
جامعة قاصدي مرباح ورقلة	مشرفا	أستاذ محاضر	عياط زهية

السنة الجامعية: 2024/2023

الإهداء:

بداية أشكر الله عز وجل الذي هداني إلى سبيل العلم وأعانني على إتمام هذا العمل

صلى اللهم وسلم على النبي المصطفى

أهدي هذا العمل المتواضع:

إلى الوالدين العزيزين السعيد وسعاد على محبتهم وتشجيعهم الدائم لي حفظهم الله.

إلى إخوتي محمد الفاتح ومحمد رضا حفظهما الله.

إلى أخواتي منار وحليمة وساجدة حفظهم الله.

إلى الصغيرين أبناء أختي إبراهيم ومازن حفظهما الله.

إلى روعي جدي محمد وجدتي حليلة أسأل الله أن يتغمدهما برحمته الواسعة.

إلى جدي عبد القادر وجدتي سعيدة حفظهما الله.

إلى الدكتورة: عياض زهية التي أشرفت على هذا العمل، والتي كانت مثل الأخت الكبرى بنصحها وتوجيهها ومساعدتها.

إلى كل من قسم الفيزياء وكل طلبة العلم

باباعربي نور الإيمان

شكر وعرفان:

الشكر لله عز وجل الذي وفقني لإنجاز هذا العمل

صلى اللهم وسلم على نبينا محمد

إن قيد النعم شكرها ومن لا يشكر الناس لا يشكر الله

أتقدم بالشكر الجزيل إلى الدكتورة المشرفة عياط زهية على تقييمها لهذا العمل وعلى كل مجهوداتها المبدولة طيلة هذه الفترة وعلى

دعمها المستمر

وجزيل الشكر موصول إلى أعضاء لجنة المناقشة

الدكتور غربي ابراهيم رئيسا والبروفيسور بن طويلة عمر مناقشا وممتحنا

وإلى أستاذ التعليم العالي بوكراع عمر

مدير مخبر تطوير الطاقات الجديدة والمتجددة في المناطق الجافة والصحراوية

(Laboratoire L.E.N.R.E.Z.A)

وإلى كل القائمين على مركز الحسابات المعقدة بالقطب الجامعي 3 على كل ما قدموه

أشكر كل من ساعدني في إنجاز هذه المذكرة من قريب أو بعيد سواء بمعلومة أو تحفيز أو حتى ببسمة

قائمة المحتويات:

الرقم	المحتوى	الصفحة
	الإهداء	
	شكر و عرفان	
I	قائمة المحتويات	
Iv	قائمة الأشكال	
V	قائمة الجداول	
2	مقدمة عامة	
4	المراجع	
الفصل الأول: عموميات حول الهيدروجين وهيدريدات الترابيات النادرة		
1-1	المقدمة	6
2-1	الهيدروجين	6
3-1	طرق إنتاج الهيدروجين	6
1-3-1	التحليل الكهربائي للماء	6
2-3-1	إنتاج الهيدروجين من الطاقة الاحفورية	7
1-2-3-1	إعادة تشكل البخار	7
2-2-3-1	الأكسدة الجزئية	8
3-3-1	إنتاج الهيدروجين من الكتلة الحيوية	8
4-3-1	إنتاج الهيدروجين من الطاقات المتجددة	8
4-1	تخزين الهيدروجين	9
1-4-1	تخزين الهيدروجين على شكل غاز	9
2-4-1	تخزين الهيدروجين على شكل سائل	9
3-4-1	تخزين الهيدروجين على شكل صلب	9
1-3-4-1	عن طريق الإمتزاز	9
2-3-4-1	عن طريق الامتصاص العكوس	10
5-1	الهيدريدات	10
1-5-1	الهيدريدات الأيونية	10
2-5-1	الهيدريدات التساهمية	10
3-5-1	هيدريدات المعدنية	10
1-3-5-1	مركبات من نوع AB	11
2-3-5-1	مركبات من نوع AB ₂	11

11	مركبات من نوع AB_3	3-3-5-1
12	مركبات من نوع AB_5	4-3-5-1
12	الترايبات النادرة	6-1
13	هيدريدات الترايبات النادرة	7-1
14	الثوليوم	8-1
16	استخدامات الثوليوم	9-1
16	هيدريد الثوليوم	10-1
16		خلاصة
17		المراجع
الفصل الثاني: نظرية دالية الكثافة DFT وبرنامج الحساب WIEN2K		
23	المقدمة	1-2
23	معادلة شرودينغر للبلورة	2-2
25	تقريب بورن هايمر	3-2
25	تقريب هارترى فوك	4-2
27	نظرية دالية الكثافة DFT	5-2
27	نظريتي هوهنبارغ-كوهن	1-5-2
28	معادلة كوهن-شام	2-5-2
29	حلول معادلة كوهن-شام	3-5-2
30	طاقة تبادل-ارتباط	4-5-2
30	تقريب الكثافة المحلية LDA	1-4-5-2
31	تقريب التدرج المعمم GGA	2-4-5-2
31	البرامج المعتمدة على DFT	6-2
31	برنامج WIEN2K	1-6-2
31	استخدامات برنامج WIEN2K	2-6-2
32		خلاصة
33		المراجع
الفصل الثالث: نتائج المحاكاة و مناقشتها		
36	المقدمة	-1-3
36	طريقة الحساب	-2-3
36	تهيئة الحساب	-1-2-3
36	تهيئة المعاملين $R_{MTmin}^*K_{max}$ و K-Points	-2-2-3
39	نتائج تهيئة حجم الخلية	-3-2-3

42	حساب بعض الخصائص الفيزيائية لـ TmH_2	-3-3
42	الخصائص التيرموديناميكية	-1-3-3
44	الخصائص الالكترونية	-2-3-3
48	الخصائص المرونية	-3-3-3
54	الخصائص الضوئية	-4-3-3
55	دالة العزل الكهربائي	-1-4-3-3
57	الموصلية الضوئية $\sigma(\omega)$	-2-4-3-3
59	معامل الامتصاص $\alpha(\omega)$	-3-4-3-3
61	معامل الانكسار $n(\omega)$ ومعامل الخمود $K(\omega)$	-4-4-3-3
62	معامل الانعكاس $R(\omega)$	-5-4-3-3
63	الخلاصة	
64	المراجع	
70	الخلاصة العامة	
71	الملخص	

قائمة الأشكال:

الصفحة	العنوان	الشكل
الفصل الأول: عموميات حول الهيدروجين وهيدريدات الترابيات النادرة		
7	رسم توضيحي لعملية التحليل الكهربائي	1-1
13	جدول الدوري للعناصر	2-1
13	المواقع البنينية الرباعية والثمانية الأوجه للبنية المكعبة ممرزة الأوجه	3-1
14	مخطط الأطوار في هيدريدات الترابيات النادرة ثلاثية التكافؤ	4-1
15	معدن الثوليوم Tm	5-1
15	التوزيع الإلكتروني لمعدن الثوليوم Tm	6-1
الفصل الثالث: نتائج المحاكاة و مناقشتها		
36	البنية البلورية لـ TmH_2	1-3
37	منحنى تغيرات الطاقة بدلالة $R_{MTmin} * K_{max}$	2-3
39	منحنى تغيرات الطاقة بدلالة K-points	3-3
40	منحنى تغير الطاقة بدلالة الحجم لـ TmH_2	4-3
45	منحنى كثافة الحالات الكلية (Total DOS) وبنية عصابات الطاقة لثنائي هيدريد الثوليوم TmH_2	5-3
47	منحنى كثافة الحالات الكلية و الجزئية لثنائي هيدريد الثوليوم TmH_2	6-3
56	منحنى ثابت العزل الحقيقي لـ TmH_2	7-3
57	منحنى ثابت العزل التخيلي لـ TmH_2	8-3
58	منحنى قيمة الموصلية الضوئية الحقيقية لـ TmH_2	9-3
59	منحنى قيمة الموصلية الضوئية التخيلية لـ TmH_2	10-3
60	منحنى قيمة معامل الامتصاص لـ TmH_2	11-3
61	منحنى قيمة معامل الانكسار لـ TmH_2	12-3
62	منحنى معامل الانعكاس لـ TmH_2	13-3

قائمة الجداول:

الرقم	العنوان	الصفحة
الفصل الثالث: نتائج المحاكاة ومناقشتها		
1-3	تغير قيم الطاقة بدلالة $R_{MTmin} * K_{max}$	37
2-3	تغير قيم الطاقة بدلالة K-points	38
3-3	ثابت الشبكة a_0 ، معامل الإنضغاطية B_0 ، المشتقة الأولى لمعامل الإنضغاطية بالنسبة للضغط B'_0 والطاقة الكلية E_{tot} لثنائي هيدريد الثوليوم مع بعض النتائج النظرية والتجريبية المتاحة	41
4-3	المسافة بين $D(H-H)$ ، وبين $D(Tm-H)$ وبين $D(Tm-Tm)$.	42
5-3	طاقة التشكل ΔH_f ، طاقة الربط $E_b(H)$ ، طاقة التماسك E_{coh} لثنائي هيدريد الثوليوم ومقارنتها بالنتائج التجريبية المتوفرة	43
6-3	طاقة فيرمي وكثافة الحالات عند مستوى فيرمي، كثافة الحالات عند مستوى فيرمي للمحطات الذرية $s, p, d, eg, d-t_2g$ لذرة Tm و الخط الذري s لذرة H .	46
7-3	ثوابت المرونة C_{ij} ، معامل يونغ E ، معامل القص G ، معامل التباين A ، معامل الانضغاطية B ، معامل بواسون δ ، معاملات لامي λ و μ .	52
8-3	السرعة المتوسطة، السرعة العرضية، السرعة الطولية للأمواج الصوتية	54
9-3	قيم الطاقة لكل ذرة لمعامل الامتصاص والطول الموجي الموافق لها.	60

المقدمة العامة

المقدمة العامة

نظرا لانبعاث الكربون في الغلاف الجوي وتغير المناخ العالمي، فنحن مقبلون على عالم مقيد بالكربون، حيث أن مصادر الطاقة البديلة مطلوبة للتخفيف من الاعتماد على مصادر الطاقة التقليدية المعتمدة على الوقود الأحفوري، الحل الواعد لهذه المشكلة يكمن في الاستخدام المباشر للهيدروجين [1] حيث يوفر الهيدروجين أعظم الفوائد البيئية وإمدادات الطاقة المحتملة مثل الكهرباء، وهو طاقة متعددة الاستخدامات [2].

تكمن مخاوف التحكم الناجح في الهيدروجين كمصدر للطاقة بشكل عام بطرق تخزينه ونقله. كما ترتبط هذه المشكلات بشكل متزايد بالخفة والنشاط الكيميائي للهيدروجين الحر. هناك وسيلة بديلة واعدة لتخزين الهيدروجين في مركبات الهيدريد وبعض المعادن وسبائكها، مثل اللانثانم، الثوليوم، التيتانيوم وغيرهم، فهي قادرة على امتصاص غاز الهيدروجين لتكوين مركبات كيميائية يشار إليها بالهيدريدات [3].

هيدريدات الترابيات النادرة يتم تخزين الهيدروجين فيها بشكل ذرات بدلا من جزيئات داخل شبكتها البلورية في المواقع البينية عن طريق الامتصاص [4،5] حيث تحتل ذرات الهيدروجين المواقع البينية سواء مواقع رباعية الوجوه أو مواقع ثمانية الوجوه، في حالة ذرات الهيدروجين تشغل كل المواقع البينية رباعية السطوح فإن الهيدريد الناتج يسمى ثنائي هيدريد نقي، حيث يتم تشكيل الهيدريدات عندما يرتبط عنصر الهيدروجين بعنصر آخر اما معدني أو غير معدني من بينها عناصر الترابيات النادرة التي بدأ اكتشاف أول عنصر منها في نهاية القرن الثامن عشر و بحلول نهاية القرن التاسع عشر تم اكتشاف معظم عناصر الترابيات النادرة من بينها عنصر الثوليوم [6] باستثناء عنصرين تم التعرف عليهما فيما بعد.

هناك عدة برامج تعتمد على نظرية دالية الكثافة DFT منها ما هو مجاني وآخر غير مجاني، من بين هذه البرامج يوجد برنامج المحاكاة WIEN2K الذي يعتمد بشكل أساسي على نظرية دالية الكثافة DFT ضمن أساليب الموجات المستوية والمزادة خطيا مع كمون كامل. يسمح هذا البرنامج بدراسة خصائص الجسم الصلب.

تحتوي هذه المذكرة على مقدمة عامة وثلاثة فصول:

يتضمن الفصل الأول على عموميات حول الهيدروجين من إنتاجه وتخزينه أيضا ولحمة حول هيدريد الثوليوم.

الفصل الثاني تطرقنا إلى معادلة شرودينغر والتقريبات المتمثلة في تقريب أوبن هايمر وتقريب هارتري فوك وتطرقنا أيضا إلى نظرية دالية الكثافة معادلة، كهوهنبارغ وكوهن شام وحلول هاته المعادلات بالإضافة إلى تقريب كثافة المحلية LDA وتقريب التدرج المعمم GGA لحساب كمون تبادل - إرتباط.

الفصل الثالث و الذي يعتبر نواة الموضوع من خلال عرض نتائج الحساب النظري للخصائص البنيوية، الترموديناميكية، الإلكترونية، المرونية و الضوئية لثنائي هيدريد الثوليوم TmH_2 بإستعمال برنامج المحاكاة WIEN2K و نظرية دالية الكثافة DFT ومناقشة هذه النتائج.

وفي الأخير قمنا بالتذكير بالنتائج الرئيسية التي تم الحصول عليها لهذه الدراسة وتقديم أفاق مستقبلية حول الموضوع.

- [1] مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية _ سلسلة العلوم الهندسية المجلد (38) العدد (4) 2016 ص 587
- [2] Ogden, J. M. (2002). Hydrogen: The fuel of the future?. *Physics today*, 55(4), 69–75.
- [3] Izanlou, A., & Aydinol, M. K. (2010). An ab initio study of dissociative adsorption of H₂ on FeTi surfaces. *international journal of hydrogen energy*, 35(4), 1681–1692.
- [4] Huiberts, J. N., Griessen, R., Rector, J. H., Wijngaarden, R. J., Dekker, J. P., De Groot, D. G., & Koeman, N. J. (1996). Yttrium and lanthanum hydride films with switchable optical properties. *Nature*, 380(6571), 231–234.
- [5] Kelly, P. J., Dekker, J. P., & Stumpf, R. (1997). Theoretical prediction of the structure of insulating YH₃. *Physical review letters*, 78(7), 1315.
- [6] Voncken, J. H. L. (2016). *The rare earth elements: an introduction*. Cham, Switzerland: Springer International Publishing.

الفصل الأول:

عموميات حول الهيدروجين وهيدريدات الترابيات النادرة

1-1- مقدمة Introduction:

يشهد الوقود الأحفوري (النفط، الغاز الطبيعي والفحم) الذي يلبي معظم الطلب العالمي على الطاقة الأولية استنفاداً متزايداً، بالإضافة إلى ذلك يسبب احتراق منتجات هذا الوقود تغييراً عابثاً في المناخ عن طريق إحداث ظواهر ضارة مثل الاحتباس الحراري، التلوث وما إلى ذلك، إن الوضع الاقتصادي الراهن يأخذ بعين الاعتبار هذه الأزمة التي تتطلب حلولاً سريعة وفعالة [1]. في البحث عن أنواع الوقود البديلة، وجد أن الهيدروجين هو المرشح المثالي كحامل للطاقة النظيفة لكل من تطبيقات النقل وغيرها [2].

يعد الهيدروجين من أخف العناصر، كما أنه ليس مصدر أولي للطاقة مثل البترول والفحم، ولكن بدلا من ذلك فهو يعد ناقلا للطاقة مثل الكهرباء [3]، ووجد أن تخزين الهيدروجين على شكل هيدريدات معدنية الطريقة الأكثر أماناً [2] من بينها معادن عناصر الترابيات النادرة وسنخصص بالذكر معدن الثولوم الذي يعتبر أحد عناصر الترابيات النادرة الثقيلة وثلاثية التكافؤ [4] في هذا العمل سنركز على ثنائي هيدريد الثولوم TmH_2 .

1-2- الهيدروجين:

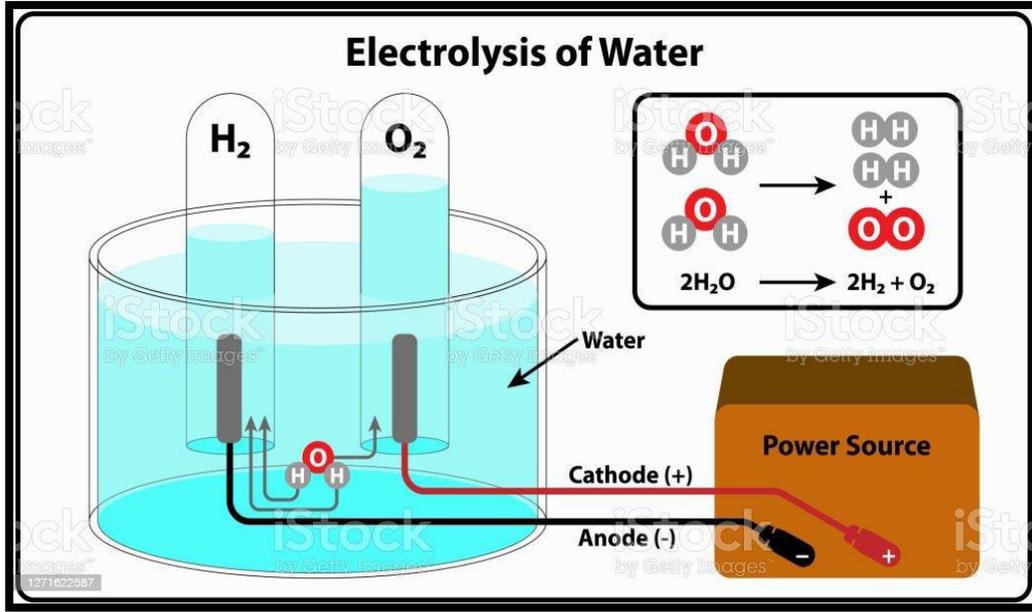
اكتشف الهيدروجين من طرف الكيميائي الإنجليزي هنري كافنديش سنة 1766، ويعود اسم الهيدروجين إلى الفرنسي أنطوان لافوازييه، وهو اسم مشتق من اللغة اليونانية ويتكون من كلمتين: هيدرو = ماء، وجين = مولد، فكلمة هيدروجين تعني "مولد الماء". في الواقع كان الإنجليزي كافنديش هو الكيميائي الأول الذي فعل ذلك أثبت أنه عندما يتحد الهيدروجين والأكسجين فإنهما يشكلان الماء. يعرف الهيدروجين أنه من أخف العناصر الكيميائية المعروفة وأكثر الغازات وفرة في الكون له الرمز (H) عدده الذري $Z=1$ [5]، الهيدروجين يتواجد في الطبيعة بحالة غازية في درجة حرارة الغرفة وتحت الضغط الجوي، لكنه يصبح صلباً إذا تعرض لضغط شديد أو درجات حرارة منخفضة [3].

1-3- طرق إنتاج الهيدروجين Hydrogene Production Methodes:

1-3-1- التحليل الكهربائي للماء Electrolysis Of Water:

يعتبر التحليل الكهربائي للماء أحد أبسط الطرق لإنتاج الهيدروجين وهو تفاعل كهروكيميائي يعمل على فصل الماء إلى الجزأين المكونين له (هيدروجين + أكسجين) (موضح في الشكل (1-1))، وعندما تتم إزالة بخار الماء من المنتج يتم إنتاج هيدروجين

فاتق النقاء. كما يعد إنتاج الهيدروجين بالتحليل الكهربائي باستخدام مصادر كهرباء خالية من الكربون الطريقة الوحيدة حاليًا لإنتاج كميات كبيرة من الهيدروجين دون انبعاث المنتجات الثانوية التقليدية المرتبطة بالوقود الأحفوري [6].



الشكل (1-1): رسم توضيحي لعملية التحليل الكهربائي.

1-3-2- إنتاج الهيدروجين من الطاقة الأحفورية Hydrogen Production From Fossil Energy:

يتم حاليًا توليد حوالي 96% من الهيدروجين من الوقود الأحفوري، أي 49% من الغاز الطبيعي، 29% من الهيدروكربونات السائلة، وحوالي 18% من الفحم [7]. ويمكن إنتاجه بعدة طرق منها:

- إعادة تشكيل البخار:

تعتمد هذه الطريقة على إنتاج الهيدروجين باستخدام الغاز الطبيعي، حيث تقوم بتفاعل غاز الميثان مع بخار الماء إضافة إلى محفز النيكل ويكون هذا التفاعل في درجة حرارة عالية، حيث أن هذه الطريقة تعد من أكثر الطرق استخدامًا لإنتاج الهيدروجين في الوقت الحالي [6] وتتم وفق المعادلة التالية:



وينتج من هذا التفاعل غاز الهيدروجين وأكسيد الكربون حيث أن هذا الغاز مضر للطبيعة ويمكن التخلص منه عن طريق تفاعل اخر يتم فيه تحويل أول أكسيد الكربون إلى ثاني أكسيد الكربون، من خلال تفاعل أول أكسيد الكربون المنتج مع الماء وفق المعادلة التالية:



حيث ينتج من هذا التفاعل أيضا هيدروجين، يسمى بالهيدروجين الرمادي.

• الأكسدة الجزئية:

تتم عملية الأكسدة الجزئية للهيدروكربونات بإدخال مزيج من الوقود والهواء في وحدة إصلاح مما ينتج لنا غاز اصطناعي غني بالهيدروجين، ويتم التفاعل في درجات حرارة عالية تتراوح ما بين 1200 و 1500 درجة مئوية تحت ضغط مرتفع من 20 إلى 90 بار [8].



3-3-1- إنتاج الهيدروجين من الكتلة الحيوية Hydrogen Production From Biomass:

يمكن إنتاج الهيدروجين من الكتلة الحيوية كالخشب، الأعشاب، المنتجات الزراعية، والنفايات الصلبة وغيرهم. وهناك طريقتين لإنتاج الطاقة من الكتلة الحيوية هما: العمليات الكيميائية الحرارية (الاحتراق، الانحلال الحراري، التسييل والتغويز)، والعمليات البيولوجية (التحلل الحيوي المباشر، التحلل الحيوي غير المباشر، تفاعل تحول الماء والغاز البيولوجي، التخمر الضوئي، والتخمير الداكن) [9]. ويعرف الهيدروجين الناتج من هذه العملية بالهيدروجين الفيروزي.

4-3-1- إنتاج الهيدروجين من الطاقات المتجددة Hydrogen Production From Renewable:

Energies:

تعتبر طاقة الرياح والطاقة الشمسية من بين الطاقات المتجددة الأكثر انتشارا في وقتنا الحاضر، حيث يتم استغلال هذه الطاقات في توليد الكهرباء والتي بدورها تستعمل في عملية التحليل الكهربائي للماء لإنتاج الهيدروجين، حيث ينتج هيدروجين نظيف للبيئة يعرف بالهيدروجين الأخضر [10].

4-1- تخزين الهيدروجين Hydrogen Storage:

1-4-1- تخزين الهيدروجين على شكل غاز Gaseous Storage:

تعتبر طريقة تخزين الهيدروجين على شكل غاز أحد أكثر التكنولوجيات البسيطة وأكثرها شيوعاً، كما يعد التخزين المضغوط من أكثر الوسائل استخداماً حالياً، يمكن تخزين الهيدروجين تحت ضغط يتراوح بين 200-700 بار [11]. يمكن تخزين الهيدروجين في خزانات سعتها تتراوح ما بين 10 و10000 لتر، حيث يوجد خزانات مستديرة أو أسطوانية، عموماً الخزان مصنوع من سبائك معدنية مقاومة للغاية للتآكل [12].

1-4-2- تخزين الهيدروجين على شكل سائل Liquid Storage:

يتم تخزين الهيدروجين على شكل سائل في خزانات مزدوجة الجدران، بين تلك الأخيرة مساحة تحتوي على عازل الهدف منه تقليل التبادلات الحرارية [13]. يتم تجميع الهيدروجين بتبريده إلى 253°C - حيث تتطلب هذه الطريقة من التخزين كمية كبيرة من طاقة التبريد [14].

1-4-3- تخزين الهيدروجين على شكل صلب Solide Storage:

يعتبر تخزين الهيدروجين على شكل صلب أحد أكثر طرق التخزين الواعدة في المستقبل والأكثر أماناً ويتم ذلك بطريقتين هما الامتزاز والامتصاص العكوس:

• عن طريق الامتزاز:

الامتزاز هو ظاهرة فيزيائية - كيميائية ناتجة عن تراكم ذرات أو جزيئات المادة الممتصة على سطح المادة الماصة حيث تترابط جميع الذرات مع بعضها البعض [15]، يمكن للهيدروجين الثبات على جل الأسطح الصلبة بينما الامتزاز يكون خاصة في الأسطح الكربونية.

• عن طريق الامتصاص العكوس:

الامتصاص العكوس هو امتصاص وتحرير الهيدروجين عند شروط محددة من ضغط ودرجة حرارة، حيث أن هناك ما لا يقل عن خمسين عنصرا معدنيا في الجدول الدوري يمكنها تخزين الهيدروجين بهذه الطريقة وتسمى المركبات الناتجة بالهيدريدات.

1-5-1- الهيدريدات Hydrides:

يستخدم مصطلح "هيدريد" لوصف المزيغ الثنائي من الهيدروجين ومعدن أو شبه معدن [16]، يتم عادة تصنيف الهيدريدات إلى ثلاث فئات رئيسية هي:

1-5-1-1 الهيدريدات الأيونية Ionic Hydrides:

تتكون الهيدريدات الأيونية نتيجة ارتباط الهيدروجين مع العناصر ذات الكهروسلبية الضعيفة عند درجات حرارة مرتفعة وتشمل العناصر القلوية و القلوية الترابي، و تتصف هذه الهيدريدات بوجود أيون H^- فيها [17].

1-5-1-2 الهيدريدات التساهمية Covalent Hydrides:

تتكون الهيدريدات التساهمية من ارتباط الهيدروجين مع العناصر الأكثر كهروسلبية وتكون غالبا في الحالة الصلبة أو السائلة أو الغازية، يؤدي غياب القوى الجزيئية القوية بينها إلى انخفاض نقاط انصهار الهيدريدات التساهمية وهي عموما غير مستقرة حراريا حيث يزداد عدم الاستقرار هذا مع زيادة الوزن الذري للعنصر الأصلي [18].

1-5-1-3 الهيدريدات المعدنية Metal Hydrides:

تتكون هيدريدات المعادن من ذرات معدنية تشكل شبكة مضيقة مع ذرات الهيدروجين التي تحتل الفراغات البينية سواء رباعية أو ثمانية الأوجه لهذه الشبكة، عادة ما يشكل المعدن والهيدروجين نوعين من الهيدريدات، الطور الأول الذي يتم فيه امتصاص بعض الهيدروجين فقط حيث يحتل الهيدروجين بعض الفراغات البينية رباعية الوجوه والطور الثالث الذي يتكون فيه الهيدريد بالكامل وفي هذه الحالة يحتل الهيدروجين كل الفراغات البينية (رباعية وثمانية الأوجه). يعتمد تخزين الهيدروجين في الهيدريدات المعدنية على معايير مختلفة من بينها بنية سطح المعدن وشكله ونقاؤه [19]. توجد عدة أنواع للهيدريدات المعدنية نذكر منها:

1-3-5-1- مركبات من نوع Type AB Compounds AB:

تشكل مركبات من نوع AB بشكل عام هيدريدات مستقرة في درجة حرارة الغرفة، تتكون هذه المركبات من ZrNi بالإضافة إلى TiFe، TiNi، و ZrCo التي تتبلور في هياكل مكعبة من النوع CsCl، أو بنية معينة (Orthorhombic) من نوع CrB أو FeB [20].

1-3-5-2- مركبات من نوع Type AB2 Compounds AB2:

يمكن للعديد من سبائك AB₂ امتصاص الهيدروجين لتكوين الهيدريدات، وقد تم تطوير سبائك من النوع AB₂ المستندة إلى Ti/Zr كسبائك من الجيل الثاني، تحتوي السبائك من النوع AB₂ متعددة العناصر المعتمدة على Ti/Zr عادةً على Ti و Zr كمكونات A، و Ni، V، Cr، Mn، Co، Al، Fe كمكونات B [21]. تتبلور هذه المعادن في ثلاث هياكل ممكنة:

- بنية سداسية (hexagonal) أو C14 من نوع MgZn₂.

- بنية بلورية مكعبة (Cubic) أو C15 من النوع MgCu₂.

- بنية سداسية (hexagonal) أو C36 من نوع Mg₂Ni.

1-3-5-3- مركبات من نوع Type AB3 Compounds AB3:

تم تحضير هيدريدات المركبات من نوع AB₃ بامتصاص الهيدروجين عند درجات حرارة تتراوح ما بين 10 إلى 40 درجة مئوية [22]، تتبلور المركبات من النوع AB₃ في شكل معين الوجوه (Orthorhombic) من نوع PuNi₃ [20]. تظهر سبائك AB₃ قدرات تخزين أقل مقارنة بسبائك AB₂.

1-3-5-4- مركبات من نوع Type AB5 Compounds AB5:

المركبات النوع AB_5 تتبلور في 34 بنية مختلفة، ولكن جزء من التركيبات متبلور بشكل أساسي في نوعين من البنية: هيكل سداسي من النوع $CaCu_5$ ، حيث تتميز السبائك ذات هذه البنية بخصائص كهروكيميائية متميزة وغنية جدا، مثل مركب $LaNi_5$ الذي يعرف على أنه نموذج أولي لامتصاص الهيدروجين و تكوين الهيدريد للمركبات المعدنية [23]، وهيكل مكعب (Cubic) من النوع $AuBe_5$.

1-6- الترابيات النادرة Rare earths:

بدأ اكتشاف عناصر الترابيات النادرة في نهاية القرن الثامن عشر، كان أول عنصر تم اكتشافه هو الإيتريوم (Y) على يد الكيميائي وعالم المعادن الفنلندي يوهان جادولين سنة 1794 أطلق عليها قديما "عناصر الترابيات النادرة" ولكن مع الوقت اكتشف أن هذه العناصر ليست نادرة للغاية ولكن سبب التسمية يعود لقلّة الأماكن التي كانت تستخرج منها سابقا، أما الآن فيتم العثور عليها بتركيز عالي في القشرة الأرضية وأكثر عناصر الترابيات النادرة وفرة في القشرة الأرضية هو عنصر السيريوم، وهي بشكل عام عناصر ثلاثية التكافؤ لكن البعض منها لها تكافؤات مختلفة [24].

تتكون مجموعة عناصر الترابيات النادرة من 15 عنصراً يتراوح عددها الذري من 57 إلى 71 في الجدول الدوري بالإضافة إلى السكندنيوم (Sc) والإيتريوم (Y) كما يبينه الشكل (1-2)، ويتم تسميتهم أيضا باسم اللانثانيدات، عادة ما يتم تقسيم هذه العناصر إلى مجموعتين على أساس الوزن الذري تحتوي المجموعة الأولى على العناصر الترابية النادرة الخفيفة من اللانثانوم (La) إلى الأوربيوم (Eu) والمجموعة الثانية على العناصر الترابية النادرة الثقيلة من الجادولينيوم (Gd) حتى اللوتيتيوم (Lu) [25].

Mendeleev's Periodic Table of Elements

Table of Common Polyatomic Ions

acetate	C ₂ H ₃ O ₂ ⁻	silicate	SiO ₄ ⁴⁻
chlorate	ClO ₃ ⁻	sulfate	SO ₄ ²⁻
hydroxide	OH ⁻	thiosulfate	S ₂ O ₃ ²⁻
nitrate	NO ₃ ⁻		
permanganate	MnO ₄ ⁻	arsenate	AsO ₄ ³⁻
		phosphate	PO ₄ ³⁻
carbonate	CO ₃ ²⁻		
dichromate	Cr ₂ O ₇ ²⁻	ammonium	NH ₄ ⁺
dichromate	Cr ₂ O ₇ ²⁻	hydronium	H ₃ O ⁺

Element categories

- Alkali metals
- Alkaline-earth metals
- Transition metals
- Other metals
- Hydrogen
- Semiconductors
- Halogens
- Noble gases
- Other nonmetals

State of matter at 25 °C

Gas	Liquid	Solid	Artificially prepared	Unknown
13	14	15	16	17
IIIA	IVA	VA	VIA	VIIA

Selected Oxidation States

Atomic Number

Symbol

Electron Configuration

Atomic Mass

الشكل (1-2): الجدول الدوري للعناصر.

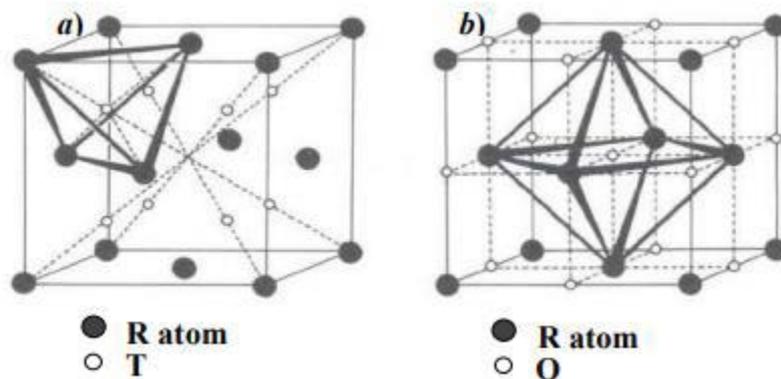
7-1- هيدريدات الترابيات النادرة Rare earth Hydrides:

جذبت عناصر الترابيات النادرة الكثير من الاهتمام نظرا لخصائصها الفريدة بالإضافة إلى إمكانية تطبيقها في تخزين

الهيدروجين [26، 27]، لقدرتها على إمتصاص وتخزين الهيدروجين تحت ظروف معتدلة من درجة حرارة وضغط [28].

يتم تخزين الهيدروجين في هيدريدات الترابيات النادرة بشكل ذرات داخل شبكتها البلورية في الفراغات البينية غير المشغولة

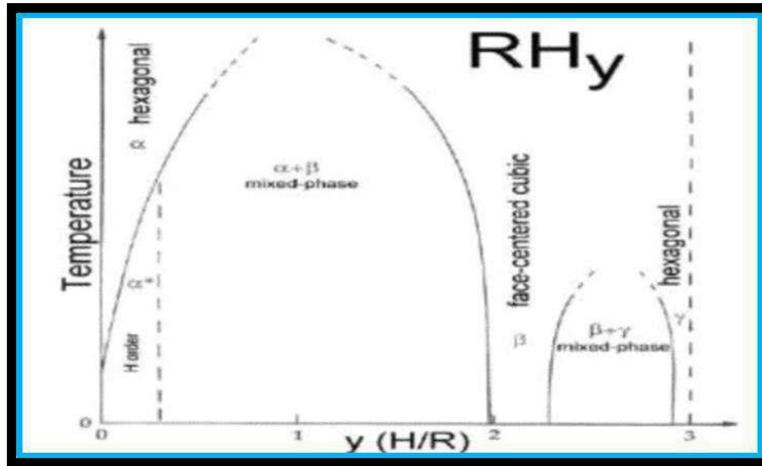
رباعية الوجوه (tetrahedral) أو ثمانية الأوجه (octahedral) [29] كما هو موضح في الشكل (1-3):



الشكل (1-3): المواقع البينية الرباعية والثمانية الأوجه للبنية المكعبة ممركرة الأوجه

تشكل هيدريدات الترابيات النادرة ثلاثة أطوار أساسية بنى مختلفة كما يوضح الشكل (4-1) [30]:

يسمى الطور الأول بالمحلول الصلب ويرمز له بالرمز $(\alpha - RH_x)$ ، ويسمى الطور الثاني بثنائي الهيدريد ويرمز له بالرمز $(\beta - RH_{2\pm x})$ حيث يكون ثنائي الهيدريد معدنا أفضل من عنصر الترابيات النادرة، وقد تم ملاحظة أن الحد الأدنى لوجود الطور الثالث يبدو قريبا من $x=1$ بالنسبة لمعظم عناصر الترابيات النادرة، وهي حقيقة أكدتها دراسات حيود النيوترونات على هذا الطور في العديد من حالات معدن R [32,31] ويسمى هذا الطور الثالث بثلاثي الهيدريد ويرمز له بالرمز $(\gamma - RH_{3\pm x})$ [33].



الشكل (4-1): مخطط الأطوار في هيدريدات الترابيات النادرة ثلاثية التكافؤ.

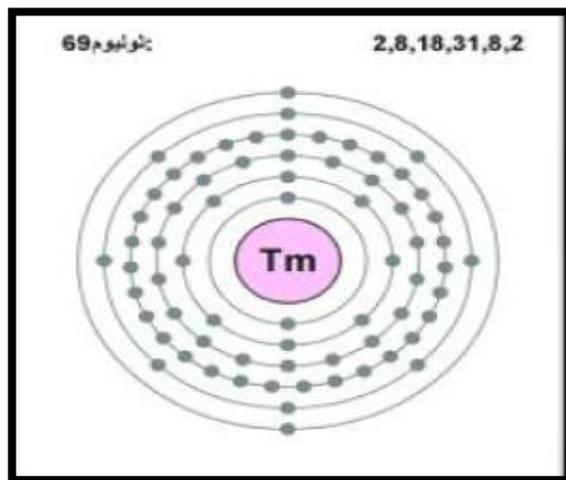
8-1- الثولوم Thulium:

هو أحد عناصر الترابيات النادرة ووجد أنه أقلها وفرة [34]، يمتاز بليونية عالية، معدنه النقي يتميز ببريق فضي (موضح في الشكل (5-1)) مستقر بشكل معقول في الهواء ولكن يجب حمايته من الرطوبة، يرمز له بالرمز Tm، عدده الذري يساوي 69 في الجدول الذري [35] (موضح في الشكل (6-1))، وهو عنصر معدني ثلاثي التكافؤ ينتمي بالتحديد إلى مجموعة العناصر الترابية النادرة الثقيلة [25,24].



الشكل (1-5): معدن الثوليوم Tm.

تم اكتشافه من طرف الكيميائي السويدي بيرثودوكليف في عام 1879م وذلك عند ملاحظته لأكاسيد بعض عناصر الترابيات النادرة الأخرى، وقد بدأ كليف بإزالة كل تركيزات الأكسجين وبعد عدة عمليات إضافية حصل على مادتين: واحدة بنية اللون، والأخرى خضراء، المادة البنية كانت هي أكسيد الهوليوم أطلق عليها كليف اسم " هولميا " والمادة الخضراء كانت أكسيد لمادة غير معروفة و قد أسماها كليف باسم " ثوليا " وهي مادة الثوليوم فيما بعد، ولا يوجد عنصر الثوليوم إطلاقاً بصفة نقية في الطبيعة ولكن يوجد بكميات صغيرة في معادن الترابيات النادرة، ويوجد بصفة أساسية في المونازيت بنسبة 0.007%، كما يوجد في أتربة الأنهار [35].



الشكل (1-6): التوزيع الالكتروني لمعدن الثوليوم Tm.

1-9- استخدامات الثوليوم [35]:

- يستخدم كمصدر إشعاع في أجهزة الأشعة السينية.
- يستخدم في صناعة السبائك.
- يستخدم في الطبقات الحديدية (المواد المغناطيسية، السيراميك) المستخدمة في معدات الميكرويف.

1-10- هيدريد الثوليوم Thulium Hydrid:

قام كل من DAOU و BONNET [36] بتحضير هيدريد الثوليوم عن طريق التفاعل المباشر لغاز الهيدروجين مع عنصر الثوليوم يحتوي على 0.01% من الشوائب المعدنية تم إطلاق الغاز على المعدن حتى 1000 درجة مئوية ثم قطعه، تم صلب العينات المعدنية عند 600 درجة مئوية و لكن بسبب التفتير الذي يبدأ بالقرب من 550 درجة مئوية ثم يتم تلدين عينات الهيدريد بدرجة حرارة أعلى من 520 درجة مئوية، لوحظ من خلال مخطط الاطوار ظهور طور α يسمى بالمحلول الصلب عند تبريد العينة من درجات حرارة عالية، كما أظهر حيود الأشعة السينية ثنائي هيدريد الثوليوم عند 25 درجة مئوية له شبكة مكعبة ممركة الأوجه (fcc) حيث يتم ترتيب الهيدروجين في الفجوات رباعية السطوح (tetrahedral) [36].

حسب دراسة (MOSSBAUER) تم اعداد عينة TmH_3 عن طريق تعريض حوالي 100 ملغ من معدن Tm عند 870 كلفن إلى ضغط H_2 يبلغ 1400 تور لمدة ساعة واحدة. أثناء تبريد العينة، تم رفع ضغط H_2 إلى حوالي 3000 تور أظهر تحليل الاشعة السينية أن مرحلة ثلاثي هيدريد الثوليوم لها بنية بلورية سداسية (hexagonal) فقط [37].

الخلاصة:

قدمنا في هذا الفصل طرق إنتاج الهيدروجين وتخزينه (غاز، سائل، صلب) كما تناولنا أيضا عناصر الترابيات النادرة التي لها قدرة عالية على تخزين الهيدروجين تحت ظروف معتدلة من درجة حرارة وضغط والمركب الناتج يسمى بهيدريدات الترابيات النادرة وهي تعتبر مادة حاملة للطاقة، وخصصنا بالذكر هيدريد الثوليوم وثنائي هيدريد الثوليوم الذي هو موضوع دراستنا.

المراجع:

- [1] Höök, M., & Tang, X. (2013). Depletion of fossil fuels and anthropogenic climate change—A review. *Energy policy*, 52, 797–809.
- [2] Bououdina, M., Grant, D., & Walker, G. (2006). Review on hydrogen absorbing materials—structure, microstructure, and thermodynamic properties. *International Journal of Hydrogen Energy*, 31(2), 177–182.
- [3] مجلة جامعة تشرين للبحوث والدراسات العلمية سلسلة العلوم الهندسية المجلد (38) - (4) 2016 ص 587
- [4] Natali, F., Ruck, B. J., Plank, N. O., Trodahl, H. J., Granville, S., Meyer, C., & Lambrecht, W. R. (2013). Rare-earth mononitrides. *Progress in Materials Science*, 58(8), 1316–1360.
- [5] Stan, C. I. P. (2008). Phases et nouveaux composés à base de magnésium pour le stockage de l'hydrogène (Doctoral dissertation, Université Sciences et Technologies–Bordeaux I).
- [6] Abdin, Z., Zafaranloo, A., Rafiee, A., Mérida, W., Lipiński, W., & Khalilpour, K. R. (2020). Hydrogen as an energy vector. *Renewable and sustainable energy reviews*, 120, 109620.
- [7] Turner, J., Sverdrup, G., Mann, M. K., Maness, P. C., Kroposki, B., Ghirardi, M., ... & Blake, D. (2008). Renewable hydrogen production. *International journal of energy research*, 32(5), 379–407.
- [8] Mueller, W. M., Blackledge, J. P., & Libowitz, G. G. (Eds.). (2013). *Metal hydrides*. Elsevier.
- [9] JONCHERE, J. P. (2003). Memento de l'hydrogène, Association français de l'Hydrogène.

- [10] Ni, M., Leung, D. Y., Leung, M. K., & Sumathy, K. J. F. P. T. (2006). An overview of hydrogen production from biomass. *Fuel processing technology*, 87(5), 461-472.
- [11] Acar, C., & Dincer, I. (2014). Comparative assessment of hydrogen production methods from renewable and non-renewable sources. *International journal of hydrogen energy*, 39(1), 1-12.
- [12] Sandrock, G. (1999). A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view. *Journal of alloys and compounds*, 293, 877-888.
- [13] Labbé, J. (2006). L'Hydrogène électrolytique comme moyen de stockage d'électricité pour systèmes photovoltaïques isolés (Doctoral dissertation, École Nationale Supérieure des Mines de Paris).
- [14] Franzky, S. (2002). High-pressure 825 bar hydrogen storage. *Fuel Cells Bulletin*, 2002(9), 9-10.
- [15] Tzimas, E., Filiou, C., Peteves, S. D., & Veyret, J. B. (2003). Hydrogen storage: state-of-the-art and future perspective. *EU Commission, JRC Petten, EUR 20995EN*, 1511-1519.
- [16] Züttel, A. (2003). Materials for hydrogen storage. *Materials today*, 6(9), 24-33.
- [17] Sahli, M. (2009-2010). <<Etude de la production d'hydrogène et pile à combustible>>, Magister en physique option: Energies Renouvelables, Année Académique.

- [18] Verbraeken, M. C., Cheung, C., Suard, E., & Irvine, J. T. (2015). High H-ionic conductivity in barium hydride. *Nature materials*, *14*(1), 95–100.
- [19] Sakintuna, B., Lamari-Darkrim, F., & Hirscher, M. (2007). Metal hydride materials for solid hydrogen storage: a review. *International journal of hydrogen energy*, *32*(9), 1121–1140.
- [20] Libowitz, G. G., Hayes, H. F., & Gibb Jr, T. R. (1958). The system zirconium–nickel and hydrogen. *The Journal of Physical Chemistry*, *62*(1), 76–79.
- [21] Wan, C., Denys, R. V., Lelis, M., Milčius, D., & Yartys, V. A. (2019). Electrochemical studies and phase–structural characterization of a high–capacity La-doped AB₂ Laves type alloy and its hydride. *Journal of Power Sources*, *418*, 193–201
- [22] Chen, J., Takeshita, H. T., Tanaka, H., Kuriyama, N., Sakai, T., Uehara, I., & Haruta, M. (2000). Hydriding properties of LaNi₃ and CaNi₃ and their substitutes with PuNi₃–type structure. *Journal of Alloys and Compounds*, *302*(1–2), 304–313.
- [23] Joubert, J. M., Paul-Boncour, V., Cuevas, F., Zhang, J., & Latroche, M. (2021). LaNi₅ related AB₅ compounds: Structure, properties and applications. *Journal of Alloys and Compounds*, *862*, 158163.
- [24] Voncken, J. H. L. (2016). *The rare earth elements: an introduction*. Cham, Switzerland: Springer International Publishing.
- [25] Ganguli, R., & Cook, D. R. (2018). Rare earths: A review of the landscape. *MRS Energy & Sustainability*, *5*, E9.

- [26] Huiberts, J. N., Griessen, R., Rector, J. H., Wijngaarden, R. J., Dekker, J. P., De Groot, D. G., & Koeman, N. J. (1996). Yttrium and lanthanum hydride films with switchable optical properties. *Nature*, 380(6571), 231-234.
- [27] Kelly, P. J., Dekker, J. P., & Stumpf, R. (1997). Theoretical prediction of the structure of insulating YH₃. *Physical review letters*, 78(7), 1315.
- [28] Gupta, M., & Burger, J. P. (1980). Electronic structure of rare-earth hydrides: LaH₂ and LaH₃. *Physical Review B*, 22(12), 6074.
- [29] Staliński, B. (1985). Structural Features of Rare Earth Hydrides. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 145(1-2), 1-10.
- [30] Boukraa, A. (1994). Thèse de Doctorat, Université d'Orsay, France.
- [31] Udovic, T. J., Huang, Q., & Rush, J. J. (1998). Hydrogen in Semiconductors and Metals. In *Materials Research Symposium Proceedings* (Vol. 513, p. 197). MRS Pittsburgh.
- [32] Udovic, T. J., Huang, Q., Erwin, R. W., Hjörvarsson, B., & Ward, R. C. C. (2000). Structural symmetry of YD₃ epitaxial thin films. *Physical Review B*, 61(19), 12701.
- [33] AYAT, Z. (2019). SIMULATION DE PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES DANS DES HYDRURES METALLIQUES (Doctoral dissertation, UNIVERSITÉ KASDI MERBAH-OUARGLA).
- [34] James, C. (1911). THULIUM I. *Journal of the American Chemical Society*, 33(8), 1332-1344.
- [35] بوزيان, ح. (2019). (كتاب) دراسة كيميائية تحليلية مفصلة العناصر الجدول الدوري (الجزء الثاني). ديوان المطبوعات

الجامعية . رقم ي ر . د.م.ك.: 93,3412;9661,0;187.

[36] Bonnet, J. E., & Daou, J. N. (1979). Study of the hydrogen solid solution in thulium. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 40(6), 421-425.

[37] Wortmann, G., Kalkowski, G., Heidemann, A., & Wagner, F. E. (1980). Tm-169 MÖSSBAUER STUDY OF THULIUM HYDRIDES (II): TmH₃. *Le Journal de Physique Colloques*, 41(C1), C1-233.

الفصل الثاني:

نظرية دالية الكثافة (DFT) وبرنامج الحساب

Wien2K

1-2- المقدمة Introduction:

توفر نظرية دالية الكثافة (DFT) أداة قوية لحساب الحالة الكمية للذرات والجزيئات والمواد الصلبة، تعود جذور دالية الكثافة للنموذج الذي وضعه توماس وفيرمي مباشرة بعد تأسيس ميكانيكا الكم، في عام 1927 [1]، حيث تركز على النظرية التي وضعها هوهنبارغ-كوهن (Hohenberg-Kohn) عام 1964 [2].

في هذا الفصل سنتطرق باختصار إلى معادلة شرودينغر مستعصية الحل حسابيا لإيجاد حل لها باستخدام عدة تقريبات منها نظرية دالية الكثافة (DFT).

2-2- معادلة شرودينغر للبلورة Schrodinger Equation:

تعد معادلة شرودينغر ركن من الأركان الأساسية للدراسات الكمية لأي نظام كمي للبلورات [3] تكتب في شكلها العام كما يلي:

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

حيث:

Ψ : الدالة الموجية للنظام.

E : الطاقة الكلية للنظام.

H : هاملتون النظام المكون من الكثرونات N_c ونوى N_n ، وتكتب بالصيغة التالية:

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

T_e : الطاقة الحركية للكثيرونات.

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

m : كتلة الكثرونات.

(∇_i^2) : مؤثر لابلاسيان.

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

T_N : الطاقة الحركية للأنوية.

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

M : كتلة الأنوية.

V_{ee} : طاقة تفاعل إلكترون-إلكترون.

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

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

V_{eN} : طاقة إلكترون-نواة.

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

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

V_{NN} : طاقة نواة-نواة.

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

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

وفي حالة السكون معادلة شرودينغر تكون مستقلة عن الزمن وتكتب على النحو التالي:

$$H\psi(r, R) = E\psi(r, R) \quad (9 - 2)$$

Ψ : دالية موجية تتعلق بكل إحداثيات الجسيمات (الكترونات+أنوية).

E : القيمة الذاتية الموافقة للدالة الموجية.

لا يمكن حل معادلة شرودينغر لهذا وضعت تقريبات لتبسيطها وحلها.

3-2-تقريب بورن هايمر Born–Oppenheimer Approximation:

تتحرك الإلكترونات عادة بسرعة كبيرة مقارنة بالنوى نظرا لكثافتها الأصغر بكثير من كتلة النوى، حيث تبلغ كتلة البروتونات والنيوترونات التي تشكل النواة 1836 ضعف كتلة الإلكترون، مما يؤدي إلى إهمال الطاقة الحركية للنواة التي تعتبر وكأنها غير متحركة [4] في هذه الحالة يتم كتابة هاملتون على الشكل التالي:

$$H_e = T_e + V_{ee} + T_{eN} \quad (10 - 2)$$

$V_{NN} = Cet$ حيث طاقة التفاعل بين الأنوية ثابتة

ومنه تصبح معادلة شرودينغر للإلكترونات كالتالي:

$$H_e\psi_e = E_e\psi_e \quad (11 - 2)$$

لا يزال حل معادلة شرودينغر صعب رياضيا، لهذا السبب تم الاستعانة بتقريب اخر.

4-2-تقريب هارترى فوك Hartree–Foc Approximation:

تقريب هارترى فوك هو نموذج الالكترتون المستقل، أي أن الإلكترون يتحرك منفردا في الحقل المتوسط المتولد عن الأنوية وبقية الالكترونات الأخرى [5]، أي يتغير المشكل لدينا من عدد كبير من الالكترونات إلى إلكترون وحيد، ومنه يكتب الهاملتون بالعلاقة التالية:

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

حيث:

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (13 - 2)$$

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

$$U_i(r_i) = - \sum_K \frac{z_k e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{R}_k - \vec{r}_i|} \quad (14 - 2)$$

R_k : يمثل موضع الأنوية K

$V_i(r_i)$: الكمون الفعال لهارتري.

$$V_i(r_i) = - \frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (15 - 2)$$

وتكتب الدالة الموجية الكلية للجملة كجداء دوال لكل الإلكترونات:

$$\psi_{(r_1, r_2, \dots)} = \prod_{i=1}^N \psi_i(r_i) \quad (16 - 2)$$

ويعبر عن الطاقة الكلية للنظام:

$$E = \sum E_i \quad (17 - 2)$$

ومنه أصبح لدينا معادلة شرودينغر كالتالي:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (18 - 2)$$

هذا التقريب كذلك لم يستطع حل معادلة شرودينغر.

2-5- نظرية دالية الكثافة DFT Density Functional Theory:

نظرية دالية الكثافة هي عبارة عن نظرية من نظريات ميكانيك الكم، ظهرت هذه النظرية لأول مرة في عمل توماس فيرمي عام 1927 حيث اعتبر أن النظام هو عبارة عن غاز متجانس [1]، كما حصل والتر كوهن. على جائزة نوبل سنة 1998 لتطويره لنظرية دالية الكثافة.

تعتمد نظرية دالية الكثافة على وصف النظام بالكثافة الإلكترونية وذلك للتقليل من عدد المتغيرات التي تدخل في الحساب

[6].

2-5-1- نظريتي هوهنبارغ-كوهن Hohenberg-Kohn theories:

النظرية الأولى: من أجل كمون خارجي معطى فإن الطاقة E الكلية للحالة الأساسية هي دالية وحيدة للكثافة الإلكترونية $\rho(r)$ للجسيم.

النظرية الثانية: من أجل كمون خارجي V_{ext} وعدد الكثرونات N معطى ، الحد الأدنى للطاقة الكلية للنظام توافق الحالة الأساسية

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (19 - 2)$$

إذا يعبر عن دالية الكثافة بالشكل التالي:

$$E(\rho) = \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (20 - 2)$$

ودالية الكثافة لهوهنبارغ-كوهن كمايلي:

$$E_{H.K}(\rho) = \langle \psi | T + U | \psi \rangle \quad (21 - 2)$$

T و U : كمون التفاعل والطاقة الحركية للإلكترونات على التوالي.

باستخدام تقريب هارترى نجد:

$$F_{H.K}(\rho) = \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} drdr' + G(\rho) \quad (22 - 2)$$

$G(\rho)$: يمثل الطاقة الحركية للإلكترونات مضافا إليها الفرق بين طاقة التفاعل الحقيقية وطاقة تفاعل هرتري [7].

2-5-2- معادلة كوهن-شام The Kohn-Sham equations:

لقد بين كوهن-شام أنه يمكن حساب كثافة الحالة الأساسية لجملة متكونة من N إلكترون بوجود كمون خارجي [8].

باستعمال العلاقة التالية:

$$\rho(r) = \sum \psi_i^*(r)\psi_i(r) \quad (23 - 2)$$

الطاقة الكلية للإلكترونات هي:

$$E_e = T + V \quad (24 - 2)$$

T : الطاقة الحركية للإلكترونات في حالة تفاعل.

V : كمون التفاعل إلكترون-إلكترون.

طاقة هارتريفوك تعطي بالعلاقة التالية:

$$E_{H.F} = T_0 + (V_H + V_X) \quad (25 - 2)$$

حيث:

V_H : كمون هارترتي.

T_0 : الطاقة الحركية للإلكترونات الحرة.

V_X : كمون تبادل الإلكترونات ويعطى بـ:

$$V_X = V - V_H \quad (26 - 2)$$

V_C : كمون ارتباط الالكترونات ويعطى بـ:

$$V_C = T - T_0 \quad (27 - 2)$$

اذا يمكن كتابة الدالية $F_{H,K}$ على الشكل التالي:

$$\begin{aligned} F_{H,K} &= T + V + T_0 - T_0 \\ &= T_0 + V_H + (V_X + V_C) \end{aligned} \quad (28 - 2)$$

كمون تبادل - ارتباط V_{XC} :

$$V_{XC} = V_X + V_C \quad (29 - 2)$$

ومنه الطاقة الكلية هي:

$$E(\rho) = T_0(\rho) + V_H + V_{XC} + V_{ext}(\rho) \quad (30 - 2)$$

ونكتب معادلة كوهن-شام:

$$(T_0(\rho) + V_H(\rho) + V_{XC}(\rho) + V_{ext}(\rho))\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \quad (31 - 2)$$

2-5-3- حلول معادلة كوهن-شام kohn-sham equation solutions:

يتطلب منا حل معادلات كوهن-شام اختيار الأساس ϕ_α نعبر عن الدالة الموجية بالشكل التالي:

$$\psi_i = \sum C_{i\alpha}\phi_\alpha(r) \quad (32 - 2)$$

حيث:

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

عمليا من أجل حساب المعاملات $C_{i\alpha}$ يجب حل المعادلات الأساسية وذلك بطريقة الدورات التكرارية بحيث تؤخذ طاقة

النظام بقيمة أصغر.

ومنه حلول معادلة كوهن-شام هي:

$$(H - \varepsilon_i O)C_i = 0 \quad (33 - 2)$$

H: هاملتون كوهن-شام.

O: مصفوفة التغطية.

2-5-4-Exchange-Correlation Energy:ارتباط

نأخذ أهم التقريبات التي يمكننا بها حساب طاقة تبادل - ارتباط وهي تقريب الكثافة المحلية LDA وتقريب التدرج المعمم

.GGA

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

تقريب الكثافة المحلية هو تقريب لنظام الإلكترونات اللامتجانس باعتباره موضعيا متجانس [9]، تم اقتراحه مرة من طرف

كوهن شام سنة 1965 [10]. يعبر عن طاقة التبادل-الارتباط بالشكل التالي:

$$E_{XC}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho(r)) dr^3 \quad (34 - 2)$$

حيث طاقة تبادل-ارتباط تنقسم إلى طاقتين:

$$E_{XC}(\rho) = \varepsilon_X(\rho) + \varepsilon_C(\rho) \quad (35 - 2)$$

$\varepsilon_X(\rho)$: طاقة تبادل.

$\varepsilon_C(\rho)$: طاقة ارتباط.

ولحساب الكثافة الإلكترونية نقوم بالجمع على كل المدارات كالتالي:

$$\rho(r) = \sum \psi_i^*(r) \psi_i(r) \quad (36 - 2)$$

2-4-5-2-تقريب التدرج المعمم GGA: Generalized Gradient Approximation

جاء تقريب التدرج المعمم GGA لتصحيح تقريب الكثافة المحلية LDA وذلك بإدخال تحسين من خلال الأخذ بعين الاعتبار أن طاقة تبادل-ارتباط في هذا التقريب لا تتعلق بالكثافة الالكترونية $\rho(r)$ فقط بل تتعلق أيضا بتدرج الكثافة الالكترونية $\nabla\rho(r)$ [11]، وتعطى بالشكل التالي:

$$E_{XC}^{GGA}(\rho)=\int \varepsilon_{XC}(\rho(r)\nabla\rho(r))d^3r \quad (37 - 2)$$

حيث:

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

2-6-البرامج المعتمدة على DFT:

توجد العديد من البرامج التي تستخدم نظرية دالية الكثافة نذكر منها:

-برامج مجانية: SIESTA, PWSCF, BINIT.

-برامج غير مجانية: WIEN2K, VASP, CASTEP.

وسنعمد في دراستنا هذه على برنامج WIEN2K.

برنامج WIEN2K:

تم تأسيس وتطوير برنامج WIEN2K بالجامعة التقنية " كيمياء المواد " في فيينا من طرف (P. Blaha) ومساعدوه سنة 1990 [12]، يعتمد هذا البرنامج بشكل أساسي على نظرية دالية الكثافة ويستخدم في الحساب طريقة الموجات المنتشرة المستوية والمزادة خطيا مع كمون كامل FP-LAPW، وهو من البرامج غير المجانية تمت كتابته بلغة الفورترون (Fortron) وهو عبارة عن مجموعة من البرامج الفرعية. يعمل برنامج WIEN2K تحت نظام التشغيل UNIX و LINUX [13].

استخدامات برنامج Wien2k:

يستخدم برنامج WIEN2K بشكل واسع في فيزياء المواد الصلبة والكيمياء الكمية، يتم من خلاله تحديد وحساب خصائص المواد اعتمادا على نظرية دالية الكثافة DFT وأهم هذه الخصائص:

- إيجاد الكثافة الالكترونية وعوامل البنية للأشعة السينية RX.

- تدرج الحقل الكهربائي والحقول فائقة الدقة.

- تحديد الخصائص المغناطيسية، البصرية والمرئية.

- تحديد طاقة انبعاث وامتصاص الاشعة السينية RX

خلاصة:

إن فهم الخصائص الفيزيائية والكيميائية المختلفة للمواد يتطلب دراسة نظام الإلكترونات التي تتفاعل مع بعضها البعض ومع الأيونات، ولصعوبة حساب هذه الخصائص لنظام متعدد الأنوية والإلكترونات أي من المستحيل حل معادلة شرودينغر مباشرة تم الاعتماد في حلها على نظرية دالية الكثافة DFT التي هي وسيلة رياضية لحل مشاكل ميكانيك الكم ووصف المسائل المعقدة فنقوم بتبسيطها إلى نظام معادلات أحادية الإلكترونات، بهدف إيجاد المعلوم الوحيد وهو الكثافة الإلكترونية.

المراجع:

- [1] Eschrig, H. (1996). The fundamentals of density functional theory (Vol. 32). Stuttgart: Teubner.
- [2] Orio, M., Pantazis, D. A., & Neese, F. (2009). Density functional theory. *Photosynthesis research*, 102, 443–453.
- [3] بري السعدي مساهمة في دراسة الخصائص الفيزيائية للجامعة سطيف.
- [4] Hagedorn, G. A., & Joye, A. (2007). Born–oppenheimer approximations. *Spectral Theory and Mathematical Physics: Quantum field theory, statistical mechanics, and nonrelativistic quantum systems*, 76, 203.
- [5] Hasan, M. A., Vary, J. P., & Navrátil, P. (2004). Hartree–Fock approximation for the ab initio no–core shell model. *Physical Review C*, 69(3), 034332.
- [6] Harrison, N. M. (2003). An introduction to density functional theory. *Nato Science Series Sub Series III Computer and Systems Sciences*, 187, 45–70.
- [7] Hohenberg, P., & Kohn, W. (1964). Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B), B864.
- [8] Baerends, E. J. (2001). Perspective on “Self-consistent equations including exchange and correlation effects” Kohn W, Sham LJ (1965) *Phys Rev A* 140: 133–1138. *Theoretical Chemistry Accounts: New Century Issue*, 265–269.
- [9] Perdew, J. P., & Wang, Y. (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron–gas correlation energy. *Physical review B*, 45(23), 13244.
- [10] Sham, L. J., & Kohn, W. (1966). One–particle properties of an inhomogeneous interacting electron gas. *Physical Review*, 145(2), 561.

- [11] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865.
- [12] Blaha, P., Schwarz, K., Madsen, G. K., Kvasnicka, D., & Luitz, J. (2001). wien2k. An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties, 60(1).
- [13] Ayat, Z. (2006). Calcul des propriétés électroniques de quelques dihydrures de terres rares déterminées par le code de simulation WIEN2k (Doctoral dissertation, UNIVERSITE KASDI MERBAH OUARGLA).

الفصل الثالث:

نتائج المحاكاة ومناقشتها

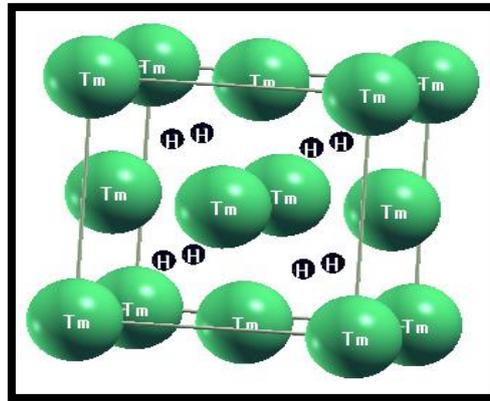
3-1- مقدمة introduction:

سنتطرق في هذا الفصل من مذكرتنا إلى الجانب العملي حيث سنقوم بدراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية، الترموديناميكية، المرنة والضوئية لثنائي هيدريد الثولوم TmH_2 باستخدام برنامج المحاكاة WIEN2K المعتمد على نظرية دالية الكثافة (DFT) وباستخدام تقريب التدرج المعمم (GGA).

3-2- طريقة الحساب calculation method:

3-2-1-تهيئة الحساب Account configuration:

نقوم في هذه الدراسة أولاً بفتح برنامج WIEN2K ثم ننشئ ملف باسم TmH_2 ، ثم نقوم بإدخال جميع المعطيات والمتمثلة في الخواص الفيزيائية لبنيته البلورية ككتابة اسم المركب المراد دراسته وهو TmH_2 ، وتحديد نوع الخلية والتي هي مكعبة ممرزة الأوجه (FCC) حيث تكون كل الزوايا متساوية $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ وزمرة تناظرها $225Fm-3m$. وباستخدام XCreysDen [1]، تحصلنا على شكل البنية البلورية لـ TmH_2 والمتمثلة في الشكل (3-1).



الشكل (3-1): البنية البلورية لـ TmH_2 باستخدام XCreysDen [1].

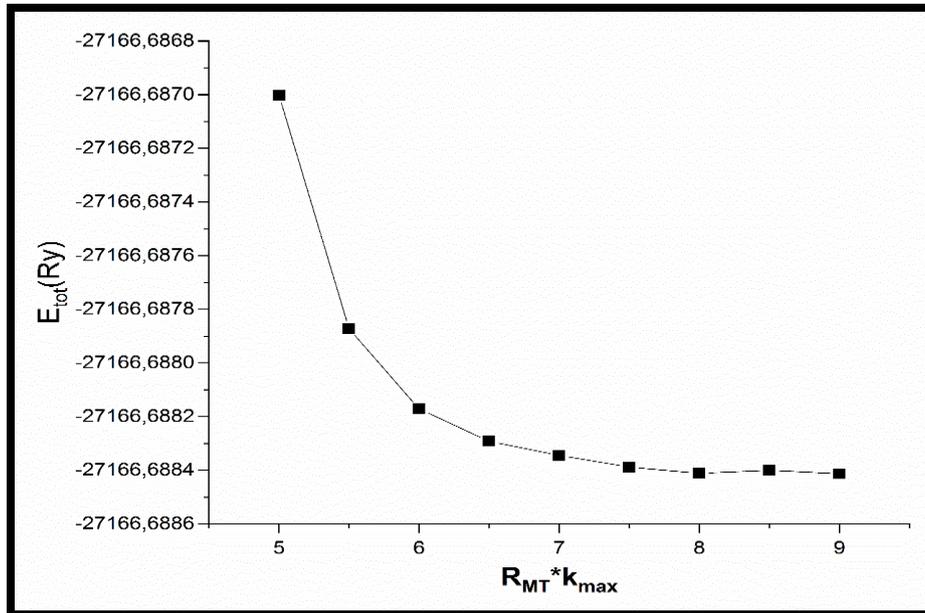
3-2-2- تهيئة المعاملين $R_{MTmin} * K_{max}$ وعدد النقاط K-points:

أولاً: $R_{MTmin} * K_{max}$:

نغير في كل مرة قيم $R_{MTmin} * K_{max}$ من 5 إلى 9 مع الإبقاء على قيمة ثابت الشبكة a وعدد النقاط K في منطقة بريليون الأولى ثابتين، حيث نغير عن أصغر نصف قطر ذري للخلية المدروسة بـ R_{MTmin} والمعيار الأكبر لشعاع الموجة في أساس الأمواج المستوية الموافقة لأقل قيمة للطاقة بـ K_{max} ، الجدول (3-1) والشكل (3-2) يوضحان النتائج المتحصل عليها بالأخذ بعين الاعتبار أن قيمة معيار التقارب في الطاقة يكون مساوياً لـ 10^{-4} Ry.

الجدول (1-3): تغير قيم الطاقة بدلالة $R_{MTmin} * K_{max}$.

$R_{MTmin} * K_{max}$	Energy(Ry)
5	-27166,687
5,5	-27166,68787
6	-27166,68817
6,5	-27166,68829
7	-27166,68834
7,5	-27166,68839
8	-27166,68841
8,5	-27166,6884
9	-27166,68841



الشكل (2-3): منحنى تغيرات الطاقة بدلالة $R_{MTmin} * K_{max}$.

من خلال الشكل (2-3) والجدول (1-3) نختار قيمة $R_{MTmin} * K_{max}$ هي 8 والتي تعتبر القيمة المحسنة على

أساس ثبوت الطاقة.

ثانيا: **K-points**:

نثبت $R_{MTmin} * K_{max}$ عند القيمة 8 ونغير في عدد K-points في منطقة بريليون الأولى. الشكل (3-3)

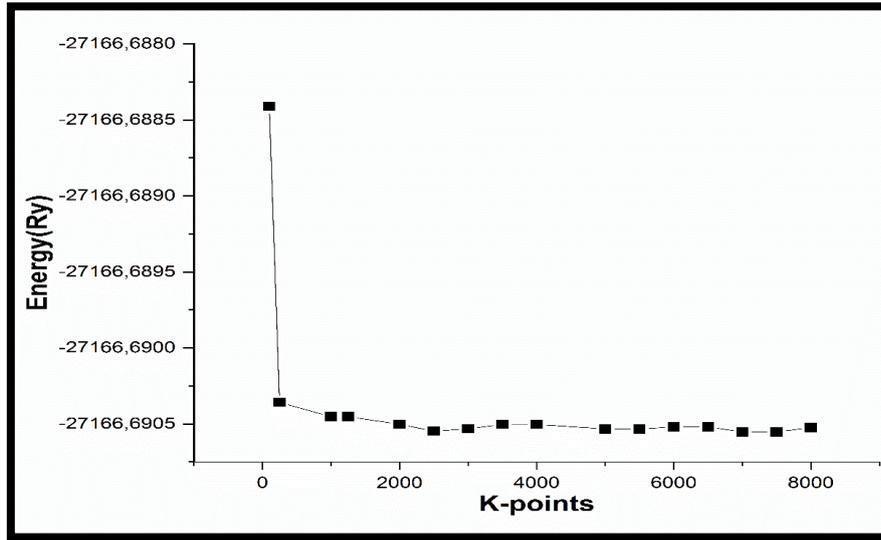
والجدول (2-3) يوضحان النتائج المتحصل عليها.

الجدول (2-3): تغير قيم الطاقة بدلالة K-points

K-points	Energy(Ry)
100	-27166,68841
250	-27166,69036
1000	-27166,69045
1500	-27166,69045
2000	-27166,6905
2500	-27166,69055
3000	-27166,69053
3500	-27166,6905
4000	-27166,6905
5000	-27166,69053
5500	-27166,69053
6000	-27166,69052
6500	-27166,69052
7000	-27166,69055
7500	-27166,69055
8000	-27166,69052

ومن خلال الشكل (3-3) والجدول (2-3) وبنفس طريقة إيجاد $R_{MTmin} * K_{max}$ نجد القيمة المحسنة لعدد .

K-points هي 5000.



الشكل (3-3): منحنى تغيرات الطاقة بدلالة K-points

3-2-3- نتائج تهيئة حجم الخلية Cell size initialization results :

نقوم في هذه المرحلة من الحساب بتغيير قيمة ثابت الشبكة a (أي تغيير حجم الخلية) وأخذ القيم المحسنة لكل من

$R_{MTmin} * K_{max}$ وعدد K-points والتي تساوي 8 و 5000 على الترتيب، حيث الحجم يتغير من $(a.u^3)$

إلى 205.8901 $(a.u^3)$ و 246.1729 وبالخطوة 2% وتتحصل على منحنى تغير الطاقة بدلالة الحجم لثنائي هيدريد الثوليوم

الموضح في الشكل (3-4). وهذا المنحنى يمكننا من إيجاد معلومات حول حجم الخلية عند الاستقرار عن طريق إسقاط المنحنى على

معادلة Murnaghan [2] والتي تعطى بالشكل التالي:

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

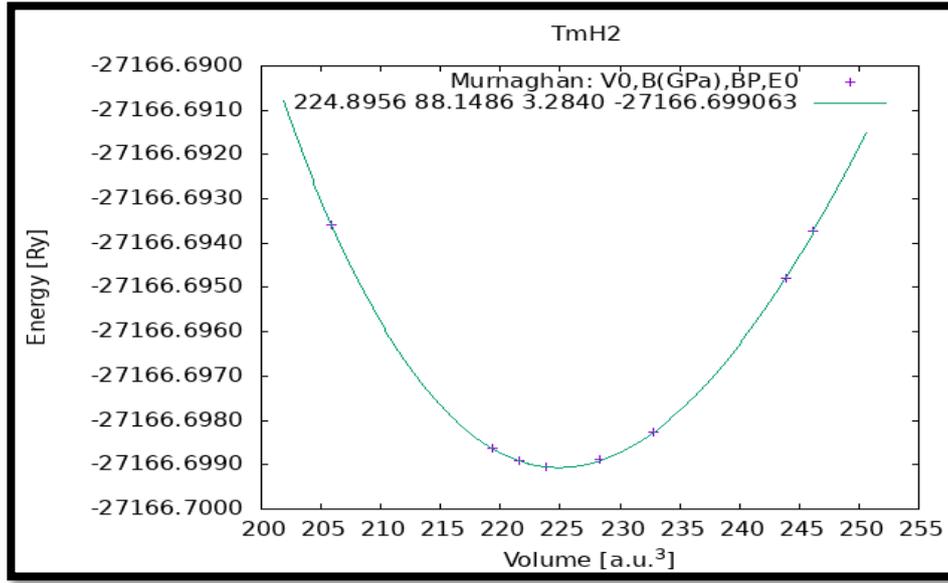
حيث:

E_0 : الطاقة الكلية للخلية عند التوازن.

V_0 : حجم الخلية الأساسية عند التوازن (الإستقرار).

B_0 : معامل الإنضغاطية.

B'_0 : المشتق الأول للإنضغاطية بالنسبة للضغط.



الشكل (3-4): منحنى تغير الطاقة بدلالة الحجم لـ TmH_2 .

نلاحظ من المنحنى المبين في الشكل (3-4) أن أقل قيمة للطاقة تساوي -27166.6999 eV والحجم الموافق لها

هو $224.8956 (a.u.^3)$ والذي يطلق عليه V_0 (حجم الخلية في حالة التوازن)، والنتائج المتحصل عليها دونت في الجدول

(3-3) بالإضافة إلى بعض النتائج النظرية والتجريبية المتاحة.

الجدول (3-3): ثابت الشبكة a_0 ، معامل الإنضغاطية B_0 ، المشتقة الأولى لمعامل الإنضغاطية بالنسبة للضغط B' والطاقة الكلية E_{tot} لثنائي هيدريد الثولوم TmH_2 مع بعض النتائج المتوفرة.

E_{tot} (Ry)	B'	B_0 (GPa)	a_0 (\AA)	طريقة الحساب	المركب
-27166.699063	3.2840	88.1486	5.1084	الدراسة الحالية GGA	TmH_2
/	3.852	89.60	5.088	VASP [3]	
/	/	88.90	/	[4]	
/	/	/	5.09	Exp [5]	
/	/	/	5.09	[6]	
/	/	119	5.05	Th [6]	TmH_3
-26201.753720	4.6349	78.5587	5.1419	[7]GGA	ErH_2
/	9fixed	67 ± 3	/	Exp [8]	$ErH_{1.95}$
/	8fixed	73 ± 4	/	[9] Exp	$ErH_{2.09}$
/	4.13	93.53	5.078	بنية مكعبة [10]	ErH_3
-25259.231116	4.9183	86.4336	5.1688	[11]GGA	HoH_2
/	3.918	84.112	5.160	[3]Exp	
/	/	84.86	/	[4] Exp	
/	/	/	5.17	[12] Exp	
/	/	/	5.18	[6]	
/	/	94	5.12	[6]	HoH_3
/	3.89	99.62	5.112	بنية مكعبة [10]	

نجد من خلال الجدول (3-3):

- توافق الى حد كبير بين القيمة المتحصل عليها والقيم التجريبية والنظرية المتوفرة، بالإضافة إلى ذلك وجدنا أن قيمة ثابت الشبكة ل TmH_2 أكبر من قيمة ثابت الشبكة ل TmH_3 ، ومنه نلاحظ أنه كلما زاد تركيز الهيدروجين فإن ثابت الشبكة يتناقص وهذا

يتوافق مع ما لوحظ في هيدريدات ترابييات نادرة أخرى ك $[13] GdH_x$ ، $[14] CeH_x$ ، $[15] PuH_x$.

- أما فيما يخص قيمة معامل الانضغاطية المتحصل عليها لـ TmH_2 فقد كانت أصغر من تلك المتحصل عليها لـ TmH_3 ، ومنه نجد أنه كلما زاد تركيز الهيدروجين فإن معامل الانضغاطية يزداد وهذا يتوافق مع ما لوحظ في هيدريد الهولميوم $[11] HoH_x$ كما يظهر في الجدول (3-3)، وفي كل من TbH_x ، ScH_x ، LuH_x ، ErH_x .

الجدول (4-3): المسافة بين $D(H-H)$ ، وبين $D(Tm-H)$ وبين $D(Tm-Tm)$.

$D(H-H)$	$D(Tm-H)$	$D(Tm-Tm)$		
2.5542	2.2120	5.6535	GGA الدراسة الحالية	TmH_2
2.18	/	/	[6]	
1.75	/	/	[6]	TmH_3

حيث نلاحظ أن المسافة بين ذرتي الهيدروجين لـ TmH_2 أكبر من المسافة لـ TmH_3 ، وهذا ما يتوافق مع ملاحظتنا

بالنسبة لقيمة ثابت الشبكة a_0 .

3-3- حساب بعض الخصائص الفيزيائية لـ TmH_2 : Calculate some physical properties of TmH_2

في هذه المرحلة نقوم باستعمال القيم المحسنة المتحصل عليها سابقا أي عندما يكون المركب المدروس في حالة استقرار،

حيث $K_{max} * R_{MTmin} = 8$ ، $K\text{-points}=5000$ و ثابت الشبكة $a_0 = 5.1084A^0$.

3-3-1- الخصائص الترموديناميكية Thermodynamic properties :

نقوم بتحديد طاقة التشكل ΔH_f لثنائي هيدريد الثوليوم والتي تعطى بالشكل التالي:

$$\Delta H_f = E_{TmH_2} - E_{Tm(hcp)} - E_{H_2} \quad (2 - 3)$$

حيث:

E_{TmH_2} : طاقة ثنائي هيدريد الثوليوم

E_{hcpTm} : طاقة الثوليوم ذو البنية السداسية.

E_{H_2} : طاقة جزيء الهيدروجين.

وللحصول على المزيد من المعلومات حول استقرار TmH_2 ، قمنا بحساب طاقة التماسك E_{coh} ، وطاقة الربط

$E_b(H)$ باستعمال المعادلتين التاليتين:

$$E_{coh}(TmH_2) = E_{TmH_2} - E_{Tm}^{atom} - 2E_H^{atom} \quad (3 - 3)$$

$$E_b(H) = \frac{1}{2} [E_{TmH_2} - E_{Tm(hcp)}] - E_H^{atom} \quad (4 - 3)$$

E_{Tm}^{atom} : طاقة ذرة التوليموم.

E_H^{atom} : طاقة ذرة الهيدروجين H.

الجدول (3-5): طاقة التشكل ΔH_f ، طاقة الربط $E_b(H)$ ، طاقة التماسك E_{coh} لثنائي هيدريد التوليموم و مقارنتها

بالنتائج المتوفرة.

ΔH_f kJ/mol. H2	$E_b(H)$ (eV)	E_{coh} (eV)		المركب
-205.3297929	-4.410910527	-10.89368283	الدراسة الحالية	TmH₂
-216.56597	-4.46917	-10.08945	[7]	ErH₂
-220.08304			[16]	ErH₂
-200.2070			[17]	ErH₂
-209.71252	-3.23457	-9.07357	[11]	HoH₂
-184.937238			[18]	

من خلال الجدول (3-5) نجد:

- قيمة طاقة التشكل ΔH_f لـ TmH_2 تكون بالإشارة السالبة مما يعني أن ثنائي هيدريد الثوليوم يمكن أن يتشكل. والتي تقع في حدود مجال طاقات تشكل بعض هيدريدات الترابيات النادرة كما هو موضح في الجدول (3-5) وهذا يتوافق مع النتائج المتحصل عليها في المرجع [19].

- قيمة طاقة الربط $E_b(H)$ لذرة الهيدروجين لـ TmH_2 تنتمي الى نفس مجال قيم طاقات الربط لـ ErH_2 .
- قيمة طاقة التماسك E_{coh} تحمل الإشارة السالبة مما يعني أن ثنائي هيدريد الثوليوم مستقر من حيث الطاقة.

3-3-2- الخصائص الالكترونية Electronic properties:

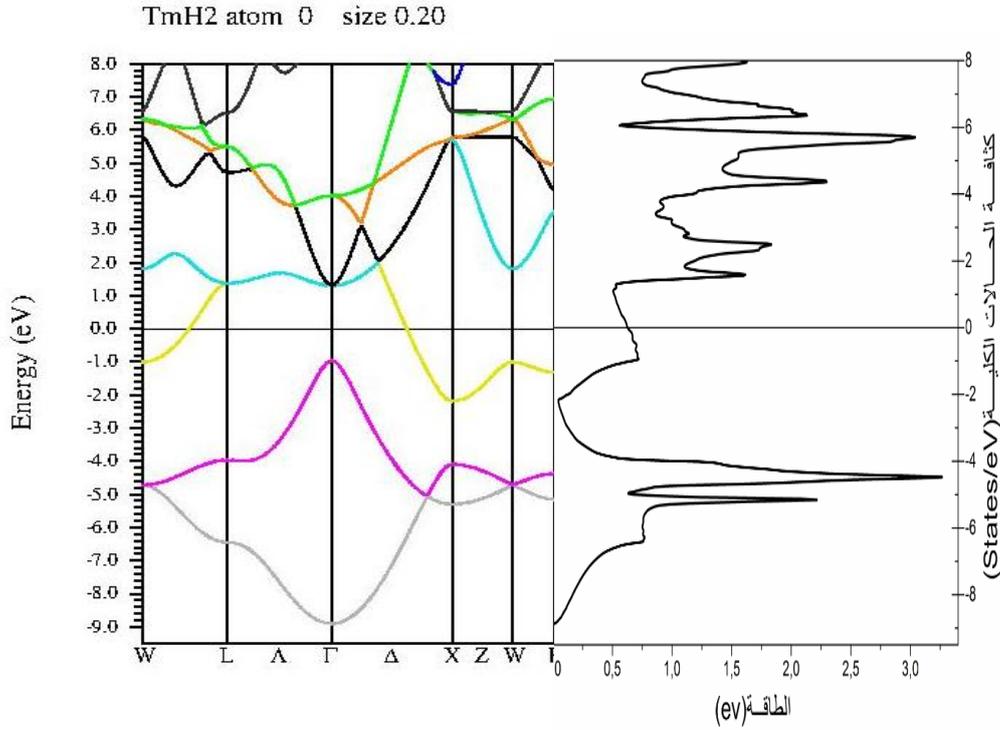
تتجلى أهمية الخصائص الإلكترونية للمواد الصلبة في تحديد نوعية المادة المدروسة ومعرفة طبيعة الروابط المختلفة بين ذراتها، هذه الخصائص توضح عن طريق بنية عصابات الطاقة وكثافة الحالات.

بنية عصابات الطاقة هي نمذجة لقيم الطاقة التي يمكن أن يتخذها الإلكترون داخل المواد الصلبة، تشكل هذه القيم عصابات الطاقة وتنقسم إلى نوعين: عصابات مسموحة "عصابة التكافؤ، عصابة التوصيل" وأخرى ممنوعة، وبواسطة عرض العصابة الممنوعة نقوم بتصنيف المواد إلى ناقل، شبه ناقل أو عازل [20]، وهي ترسم عادة في منطقة برليون الأولى. في حين أن كثافة الحالات الكلية DOS هو مقدار فيزيائي مهم يمكن بواسطته فهم الحالات الإلكترونية في المادة وتأثيرها على الخصائص الفيزيائية، تسمح لنا كثافة الحالات في التعرف على طبيعة الروابط الكيميائية في المادة ويمكن أيضا معرفة أغلب خصائص النقل الإلكتروني وانتقال الشحنة عبر المدارات .

نلاحظ من منحنى كثافة الحالات الكلية (Total DOS) وبنية عصابات الطاقة لثنائي هيدريد الثوليوم TmH_2 الذي يظهر في الشكل (3-5) وجود عصابات طاقة تقطع مستوى فيرمي وكثافة الحالات الالكترونية عنده غير معدومة وبالتالي نستنتج أن ثنائي هيدريد الثوليوم TmH_2 له خاصية معدنية. يمكننا تقسيم مجال الطاقة إلى:

- مجال الطاقة المحصور بين -8.88493 eV و -2.19093 eV الذي يوافق عصابة التكافؤ حيث عند درجة صفر المطلق تكون كثافة الحالات مملوءة وهو الجزء المسؤول على الروابط التي تشكل ثنائي الهيدريد.

- مجال الطاقة المحصور بين -2.19093 eV و 8 eV الذي يعبر عن عصابة النقل، ونلاحظ أن مستوى فيرمي موجود داخل هذه العصابة حيث قدرت قيمته بـ $EF=0.53903 \text{ Ry}$ وهذا يعني وجود الكثرونات حرة مشاركة في التوصيل.



الشكل (3-5): منحنى كثافة الحالات الكلية (Total DOS) وبنية عصابات الطاقة لثنائي هيدريد الثوليوم

TmH₂

تمثل كثافة الحالات الجزئية توزيع طاقة الإلكترونات لذرة معينة ومداراتها (s,p,d) كما تعبر عن الحالات الإلكترونية

المتاحة في وحدة الطاقة eV [21].

يمثل الشكل (3-6) منحنى كثافة الحالات الكلية والجزئية لثنائي هيدريد الثوليوم TmH₂ حيث:

Total-DOS: يمثل كثافة الحالات الإجمالية لثنائي هيدريد الثوليوم.

Tm -tot: يمثل كثافة الحالة الكلية لذرة الثوليوم.

Tm-s: يمثل كثافة الحالة الجزئية لذرة الثوليوم في مدار s.

Tm -p: يمثل كثافة الحالة الجزئية لذرة الثوليوم في مدار p.

Tm -d: يمثل كثافة الحالة الجزئية لذرة الثوليوم في مدار d

Tm -d-eg: يمثل كثافة الحالة الجزئية لذرة الثوليوم في مدار d-eg.

Tm -d-t2g: يمثل كثافة الحالة الجزئية لذرة الثوليوم في مدار d-t2g.

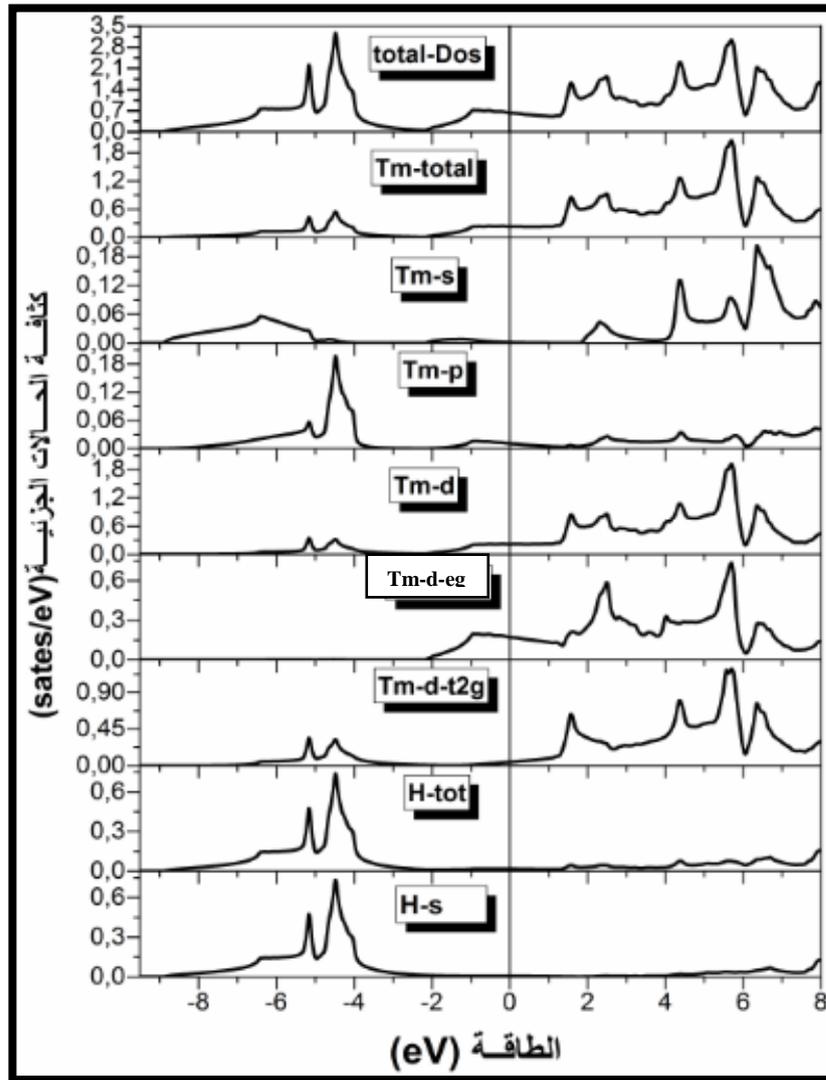
H-tot: يمثل كثافة الحالات الكلية لذرة الهيدروجين.

H-s: يمثل كثافة الحالات الجزئية لذرة الهيدروجين في مدار s.

الجدول (3-6): طاقة فيرمي و كثافة الحالات عند مستوى فيرمي، كثافة الحالات عند مستوى فيرمي للمحطات

الذرية s، p، d، d-eg، d-t2g لذرة Tm والخط الذري s لذرة H.

TmH₂	
0.53903	$E_F(\text{Ry})$
8.54	$N(E_F)$
3.11	$N_F(\text{Tm-tot})$
0.02	$N_F(\text{Tm-s})$
0.015	$N_F(\text{Tm-p})$
2.91	$N_F(\text{Tm-d})$
2.34	$N_F(\text{Tm-d-eg})$
0.57	$N_F(\text{Tm-d-t2g})$
0.22	$N_F(\text{H-tot})$
0.08	$N_F(\text{H-s})$



الشكل (3-6): منحى كثافة الحالات الكلية والجزئية لثنائي هيدريد الثولوم TmH_2 .

من خلال منحنيات الشكل (3-6) يمكن تقسيم مجال الطاقة إلى مجالين:

من $-8.9666eV$ إلى $-2.2181eV$: يوافق هذا المجال عصابة التكافؤ حيث لاحظنا أن: المحطين المهيمنين في هذا المجال هما

$d-t2g$ لذرة الثولوم و s لذرة الهيدروجين ومنه نستنتج وجود تهجين بين المحطين، لكن مساهمة كل من $Tm-s$ و $Tm-p$ تكون ضعيفة.

من $-2.21814eV$ إلى $8eV$: يوافق هذا المجال عصابة النقل ويمكن تقسيم هذا المجال إلى:

من $-2.21814eV$ إلى 0 : يمكن أن نلاحظ أن المحط الذري المهيمن هو $d-eg$ لذرة الثولوم بينما المحطين s و p لذرة

الثولوم تكون مساهمتها ضعيفة، أما مساهمة كلا من المدارات s لذرة الهيدروجين و $d-t2g$ للثولوم تكون تقريبا شبه معدومة.

من 0 إلى 8eV: المحط الذري المهيمن في هذا المجال هو d لذرة التولوم بينما بقية المحطات لذرة Tm والمحط s لذرة الهيدروجين تكون مساهمتها ضعيفة.

كما نلاحظ أيضا أن الهيمنة للمحط الذري d-eg لذرة التولوم عند مستوى فيرمي والمحط الذري s لذرة الهيدروجين تكون مساهمته ضعيفة وهذا ما يوضحه الجدول (3-6).

3-3-3 الخصائص المرنةElastic properties:

المقصود بمرونة الوسط هي خاصيته على مقاومة أي تشوه فيه وقابليته على إعادة شكله أو حجمه أو وضعه بعد زوال القوة المؤثرة عليه، والقانون الذي يتحكم في سلوك المواد المرنة هو قانون هوك [22]، تزودنا خواص المرونة للمواد الصلبة بمعلومات عن قساوة وليونة هذه المواد، السعة الحرارية، درجة حرارة ديباي، طبيعة الروابط بين المستويات المتجاورة الذرية... الخ [23].

ممتد الإجهادExtended stress:

هو القوى المسلطة على الجسم الصلب تنتقل إليه عن طريق السطح الخارجي وتكون هذه القوى على علاقة مع المساحة من سطح الجسم الصلب الذي تؤثر عليه، وتقاس بالنسبة إلى وحدة المساحات وتسمى عندئذ بالإجهاد [24].

ممتد التشوهExtended deformity:

يحدث التشوه في الجسم عند حصول انحراف نسبي لذراته بالنسبة لبعضها البعض. عندما يكون التأثير الخارجي قليل فإن التشوه سيكون قليلا وعكوسا يسمى بالتشوه المرن، أما عندما يكون التأثير الخارجي كبير فان التشوه يكون كبيرا وغير عكوس يسمى بالتشوه اللدن [24].

كان هوك أول من درس تجريبيا القوانين الرئيسية لسلوك المواد، ويعطى بالعلاقة التالية:

$$\delta_{ij} = \sum_{k,l} C_{ijkl} \varepsilon_{kl} \quad (5 - 3)$$

بحيث توصف مصفوفتي الإجهاد والتشوه بالشكل التالي:

$$[\delta] = \begin{bmatrix} \delta_1 & \delta_6 & \delta_5 \\ \delta_6 & \delta_2 & \delta_4 \\ \delta_5 & \delta_4 & \delta_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \delta_1 \\ \delta_2 \\ \delta_3 \\ \delta_4 \\ \delta_5 \\ \delta_6 \end{bmatrix} \quad (6-3)$$

$$[\varepsilon] = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 & \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \frac{1}{2}\varepsilon_5 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_6 & \varepsilon_2 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 \\ \frac{1}{2}\varepsilon_5 & \frac{1}{2}\varepsilon_4 & \varepsilon_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{bmatrix} \quad (7-3)$$

لوصف معاملات المرونة C_{ij} نستخدم خصائص جداء المصفوفة:

$$\begin{pmatrix} \delta_1 \\ \delta_2 \\ \delta_3 \\ \delta_4 \\ \delta_5 \\ \delta_6 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{13} & C_{14} & C_{15} & C_{16} \\ C_{12} & C_{22} & C_{23} & C_{24} & C_{25} & C_{26} \\ C_{13} & C_{23} & C_{33} & C_{34} & C_{35} & C_{36} \\ C_{14} & C_{24} & C_{34} & C_{44} & C_{45} & C_{46} \\ C_{15} & C_{25} & C_{35} & C_{45} & C_{55} & C_{56} \\ C_{16} & C_{26} & C_{36} & C_{46} & C_{56} & C_{66} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \varepsilon_1 \\ \varepsilon_2 \\ \varepsilon_3 \\ \varepsilon_4 \\ \varepsilon_5 \\ \varepsilon_6 \end{pmatrix} \quad (8-3)$$

نظرا لتناظر البلورة في الفئة المكعبة يكفي إيجاد الثلاث المعاملات المستقلة C_{11} ، C_{12} ، و C_{44} فقط من اجل تحديد

معاملات المرونة في البنية المكعبة [26،25].

تعطى معاملات المرونة C_{ij} للبنية المكعبة بالمصفوفة التالية:

$$(C_{ij}) = \begin{pmatrix} C_{11} & C_{12} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{12} & C_{11} & C_{12} & 0 & 0 & 0 \\ C_{13} & C_{12} & C_{11} & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & C_{44} \end{pmatrix} \quad (9-3)$$

حيث:

$$C_{11} = \frac{s_{11} + s_{12}}{(s_{11} - s_{12})(s_{11} + 2s_{12})} \quad (10 - 3)$$

$$C_{12} = \frac{-s_{12}}{(s_{11} - s_{12})(s_{11} + 2s_{12})} \quad (11 - 3)$$

$$C_{44} = \frac{1}{s_{44}} \quad (12 - 3)$$

توجد عدة ثوابت مرونية للبلورة المكعبة منها:

- معامل تباين المرونة **A** يرتبط باحتمالية حدوث تشققات ميكروسكوبية في المواد [27]، يعرف بالعلاقة التالية:

$$A = \left(\frac{2C_{44}}{C_{11} - C_{12}} \right) \quad (13 - 3)$$

- معامل الانضغاط **B** الذي يقيس مقاومة المادة الصلبة لتغيير الحجم [28] ويعرف بالعلاقة التالية:

$$B = \frac{1}{3}(C_{11} + 2C_{12}) \quad (14 - 3)$$

- معامل القص **G** الذي يقيس مقاومة المادة الصلبة للحركة على الوجه الداخلي، والذي يصاحبه تشوه في الشكل دون تغير في

الحجم، تعطى علاقته باستعمال تقريبات فويت-روس-هيل (hill-reuss-Voigt) [29-31]:

تقريب فويت:

$$G_V = (C_{11} - C_{12} + 3C_{44}) \frac{1}{5} \quad (15 - 3)$$

تقريب روس:

$$G_R = \frac{5(C_{11} - C_{12})C_{44}}{4C_{44} + 3(C_{11} - C_{12})} \quad (16 - 3)$$

ومنه نجد:

تقريب هيل:

$$G_H = (G_R + G_V) \frac{1}{2} \quad (17 - 3)$$

- معامل يونغ E الذي يصف خواص مرونة الوسط في اتجاه معين، ويحدد نسبة الإجهاد بذلك الاتجاه على قيمة التشوه في نفس الاتجاه ويعرف بالعلاقة التالية:

$$E = \frac{9GB}{3B + G} \quad (18 - 3)$$

- معامل بواسون δ الذي يحدد نسبة التشوه الانكماشى العرضي على التشوه الطولي، الناتجان من إجهاد خارجي ويعرف بالعلاقة التالي:

$$\delta = \frac{1}{2} \left[\frac{3B - 2G}{3B + G} \right] \quad (19 - 3)$$

انطلاقاً من معامل يونغ ومعامل بواسون يمكن حساب معاملات لامى التي تحدد قساوة المادة:

$$\mu = \frac{E}{2(1 + \delta)} \quad (20 - 3)$$

$$\lambda = \frac{\delta E}{(1 + \delta)(1 - 2\delta)} \quad (21 - 3)$$

قمنا باستعمال برنامج IRelast [32] المدمج مع برنامج Wien2k من أجل حساب قيم ثوابت المرونة C_{ij} و قيم كلا من معامل يونغ E ، معامل القص G ، معامل تباين المرونة A ، معامل الانضغاطية B ، معامل بواسون δ ، ومعاملات لامى λ و μ ل TmH_2 . دونت النتائج المتحصل عليها في الجدول (3-7).

الجدول (7-3): ثوابت المرونة C_{ij} ، معامل يونغ E ، معامل القص G ، معامل تباين المرونة A ، معامل الانضغاطية B ، معامل بواسون δ ومعاملات لامى λ و μ .

TmH_3	TmH_2	
[6]	GGA	
	107.2659	C11
	41.7958	C12
	51.6027	C44
	105.268	E_H
	42.994	G_H
	0.224	δ_H
119	63.619	B
	1.4797181002	B/G
	1.57637455877	A
	34.89987685896	λ
	43.00163398693	μ

تحقق ثوابت المرونة C_{11} ، C_{12} ، و C_{44} شروط الاستقرار الميكانيكي في البلورة المكعبة لبورن هونغ [33،34].

$$C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} > 0, C_{44} > 0, (C_{11} + 2C_{12}) > 0 \quad (22 - 3)$$

وهذا يدل على الاستقرار الميكانيكي لثنائي هيدريد الثوليوم.

انطلاقاً من النتائج المدونة في الجدول (7-3) نلاحظ أن:

- قيمة C_{44} ادنى بكثير من قيمة C_{11} مما يعني سهولة التشوه لـ TmH_2 .
- قيمة معامل التباين (A) المتحصل عليها (1.58) أكبر من الواحد مما يدل على أن هذا المركب له تباين مروني عميق.
- قيمة معامل الانضغاطية (B) محصور بين C_{11} و C_{12} ومنه فإن ثنائي الهيدريد هذا مستقر مرونياً.

نعود لنذكر بالنموذج التجريبي المقترح من طرف (Pugh) [35] الذي يسمح بالتمييز بين المواد سريعة الانكسار (هشة) والمواد اللدنة، من خلال معرفة النسبة بين معامل الانضغاطية ومعامل القص B/G إذا كانت النسبة أعلى من القيمة 1.75 يمكن تصنيف المادة المدروسة ضمن المواد اللدنة (Elastic materials) أما إذا كانت القيمة أقل من 1.75 فتصنف ضمن المواد سريعة الانكسار (هشة) (Fragile materials). تبين النتائج المحصل عليها في الجدول (3-7) أن TmH_2 يصنف ضمن المواد سريعة الانكسار لأن القيمة المتحصلة عليها للنسبة B/G (1.48) أقل من 1.75. قيمة معامل الانضغاطية المتحصلة عليها لـ TmH_3 أكبر من تلك لـ TmH_2 وهذا ما لاحظنا سابقا في الخصائص البنيوية.

انطلاقاً من قيم معامل بواسون فإنه يمكن تحديد نوع الرابطة بين الذرات، إذا كانت تساوي 0.10 [36] تتشكل روابط تساهمية بين الذرات، أما إذا كانت تساوي 0.25 فتتشكل روابط أيونية [27] من خلال نتائجنا للمركب المدروس وجدنا قيمة معامل بواسون تساوي 0.22 دلالة على وجود رابطة أيونية.

نقوم بحساب درجة حرارة ديباي θ_D انطلاقاً من السرعة المتوسطة للأمواج الصوتية V_m باستعمال العلاقة التالية [37]:

$$\theta_D = \frac{h}{K_B} \left[\frac{3n}{4\pi V_a} \right]^{\frac{1}{3}} V_m \quad (23 - 3)$$

حيث:

h : ثابت بلانك.

K_B : ثابت بولتزمان.

V_a : الحجم الذري.

n : عدد الذرات في وحدة الحجم.

V_m : السرعة المتوسطة للأمواج الصوتية تعطى بالعلاقة التالية [38]:

$$V_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{V_t^3} + \frac{1}{V_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (24 - 3)$$

V_l : سرعة الموجة العرضية [28].

$$V_l = \left(\frac{3B + 4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad (25 - 3)$$

V_t : سرعة الموجة الطولية [28].

$$V_t = \left(\frac{G}{\rho} \right)^{1/2} \quad (26 - 3)$$

ρ : الكثافة الحجمية.

الجدول (8-3): السرعة المتوسطة، السرعة العرضية، السرعة الطولية للأمواج الصوتية، درجة حرارة ديباي.

$\theta_D(K)$	درجة حرارة الانصهار (melting temperature) (K)	$V_m(m/s)$	$V_t(m/s)$	$V_l(m/s)$	$\rho(g/cm^3)$		
331.824	1186.9491±300	2486.88	2246.67	3768.14	8.5179	الدراسة الحالية	TmH₂
296.87	/	/	/	/	/	[39]	ErH₂
361.12	/	/	/	/	/	[11]	HoH₂

بالاعتماد على نتائج الجدول (8-3) فإنه يمكننا القول بأن الأمواج الطولية (V_l) أكثر انتشاراً من الأمواج العرضية (V_t).

ويمكن استعماله في درجات حرارة عالية نظراً لامتلاكه درجة حرارة انصهار كبيرة.

4-3-3 الخصائص الضوئية Optical properties

عند سقوط حزمة من الأشعة الكهرومغناطيسية على جسم مادي يمكن حدوث الظواهر الضوئية التالية المتمثلة في

الامتصاص، الانعكاس، الانكسار والنفاد، ويمكننا أن نستمد العديد من المعلومات عن خواص المادة المدروسة بتحليل هذه الظواهر.

عند مستويات الطاقة العليا تمتص الفوتونات نتيجة انتقال الإلكترونات من شريط التكافؤ إلى شريط النقل [20]

3-3-4-1- دالة العزل الكهربائي Electrical insulation function:

تعطى دالة العزل الكهربائي (السماحية) $\epsilon(\omega)$ بالعلاقة التالية:

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (27 - 3)$$

ϵ_1 : الجزء الحقيقي وهو الذي يترجم امتصاص المادة.

ϵ_2 : الجزء التخيلي وهو الذي يرتبط باستقطاب المادة.

الجزء التخيلي من المعادلة ϵ_2 يعطى بالشكل:

$$\epsilon_2(\omega) = \frac{e^2 \hbar}{\pi m^2 \omega^2} K \sum_{VC} \int |M_{CV}(K)|^2 [M_{CV}(K) - \omega] d^3 \quad (28 - 3)$$

يعطى التكامل على جميع منطقة بريليون الأولى بالصيغة الآتية:

$$M_{CV}(K) = \langle U_{ck} | e \nabla | U_{ck} \rangle \quad (29 - 3)$$

وهو يمثل عناصر عزوم ثنائيات الأقطاب للإلكترونات، يعرف بأنه شعاع كمون الحقل الكهربائي.

U_{ck} : عناصر مصفوفة العبور من عصابة النقل إلى عصابة التكافؤ.

وتعطى عبارة الطاقة في هذه الحالة:

$$\hbar \omega_{CV} = E_{CK} - E_{VK} \quad (30 - 3)$$

هذه المعادلة تكافؤ طاقة العبور بين العصابتين.

العلاقة بين الجزء التخيلي والجزء الحقيقي لثابت العزل معطى في قاعدة kramers-Kronig [40,41].

$$\epsilon_1(\omega) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{\omega' \epsilon_2(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega' \quad (31 - 3)$$

حيث:

P: القيمة الأساسية للتكامل.

ϵ_1, ϵ_2 يستعملان في حساب قرينة الانكسار n وتعطى بالعلاقة التالية:

$$n(\omega) = \left[\frac{\epsilon_1(\omega)}{2} + \frac{\sqrt{\epsilon_1^2(\omega) + \epsilon_2^2(\omega)}}{2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (32 - 3)$$

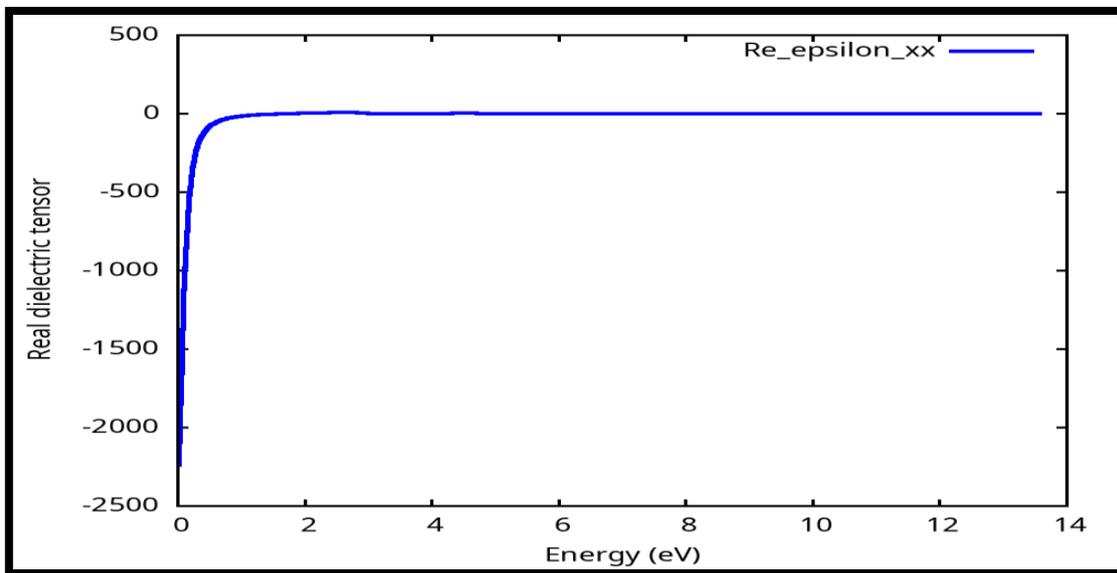
ومعرفة الجزء الحقيقي والتخيلي يمكننا حساب عدة خصائص بصرية أخرى مثل الانعكاسية، الموصلية الضوئية، معامل الانكسار، معامل الامتصاص ومعامل الانتشار.

استعملنا تقريب التدرج المعمم لحساب الخصائص الضوئية، نقوم بفتح برنامج WIEN2K نختار Optique من

القائمة Tasks نتحصل على النافذة الخاصة بالخصائص الضوئية Optique properit.

بعد الضغط على جميع الأزرار بالتالي وللحصول على دالة العزل الكهربائي $\epsilon(\omega)$ نختار TmH₂.Joint نتحصل على المنحنيين

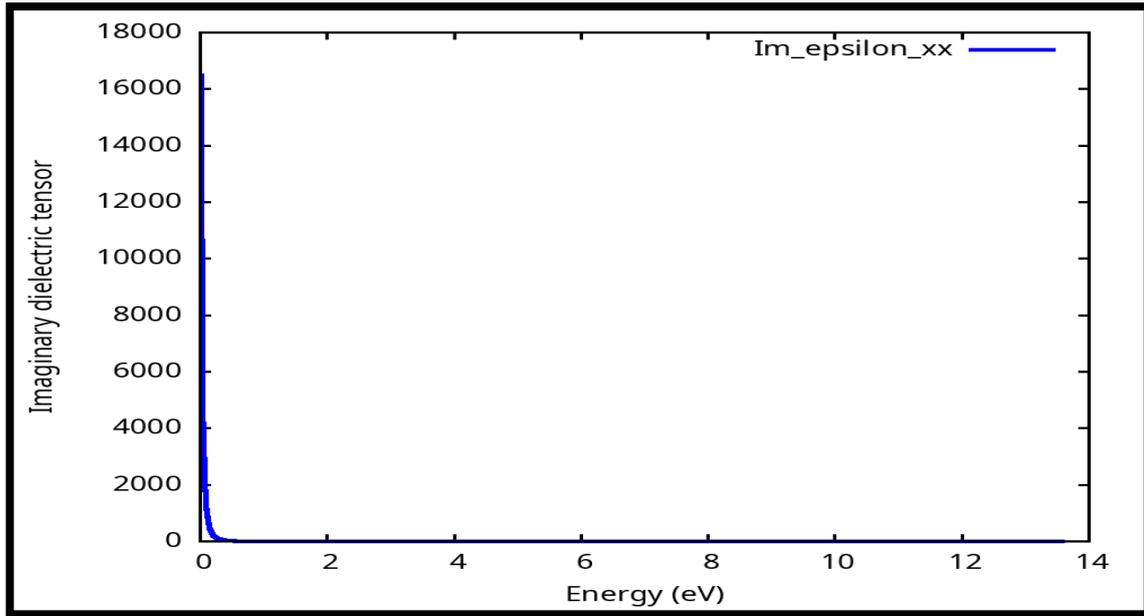
المبينين في الشكلين (7-3) و(8-3).



الشكل (7-3): منحنى ثابت العزل الحقيقي لـ TmH₂

نلاحظ من منحنى الشكل (7-3) أن قيمة الجزء الحقيقي من وظيفة ثابت العزل لها إشارة سالبة في مجال الطاقة من

0eV إلى 1.70eV في هذه النطاقات يتم امتصاص شعاع الفوتون بالكامل في الوسط البصري وتظهر المادة ذات طبيعة معدنية.



الشكل (8-3): منحنى ثابت العزل التخيلي لـ TmH_2

من منحنى الشكل (8-3) نلاحظ أن ثابت العزل التخيلي يأخذ قيمة قصوى له عند 16500 ثم يتناقص بشكل حاد

إلى أن ينعدم. وبالتالي فإن ثنائي الهيدريد هذا يتصرف كمادة شفافة في منطقة الطاقات العالية.

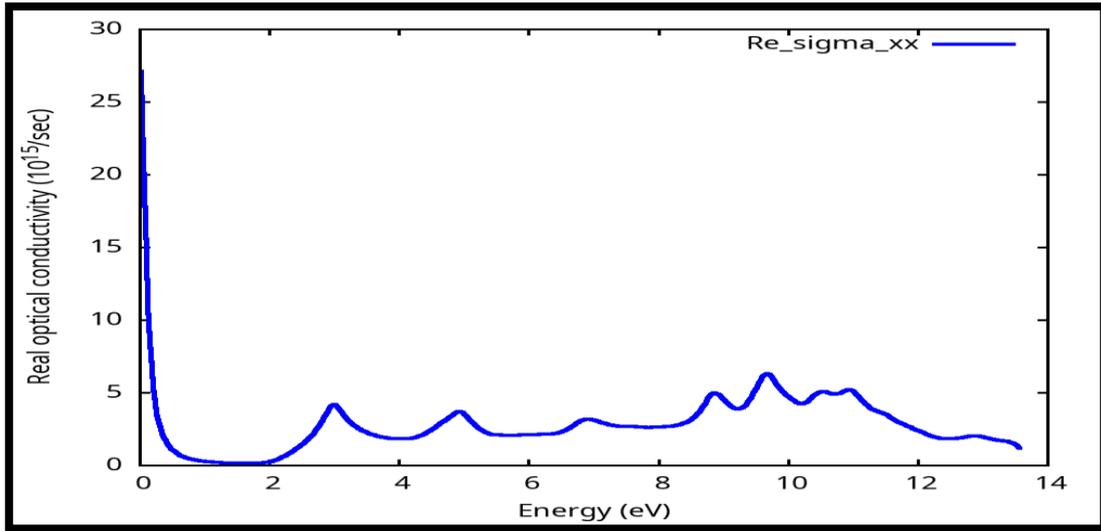
3-4-2-3-2-3 : Optical conductivity $\sigma(\omega)$ الموصلية الضوئية

الموصلية الضوئية هي عبارة عن امتصاص الفوتونات، نتيجة انتقال الإلكترونات من عصابة التكافؤ إلى عصابة النقل، في

وجود مجال كهربائي. وتعطى علاقة الموصلية الضوئية بالشكل التالي:

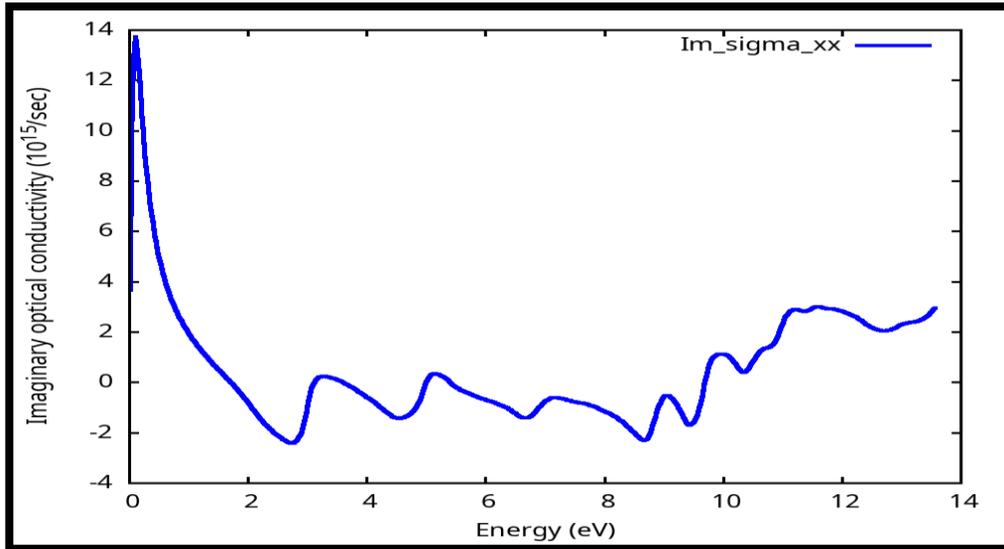
$$\text{Re}\sigma(\omega) = \frac{\omega}{4\pi} \text{Im}\epsilon(\omega) \quad (33 - 3)$$

الموصلية الضوئية ممثلة في الشكلين (9-3) و(10-3).



الشكل (3-9): منحنى قيمة الموصلية الضوئية الحقيقية لـ TmH_2

من منحنى الشكل (3-9) نلاحظ أن الموصلية الحقيقية تأخذ قيمة قصوى لها في المجال بين $0eV-1eV$ ثم نلاحظ انعدام قيمة الموصلية الحقيقية في المجال بين $1eV-2eV$ ثم تبدأ في الزيادة.



الشكل (10-3): منحنى قيمة الموصلية الضوئية التخيلية لـ TmH_2

من منحنى الشكل (10-3) نلاحظ أن الموصلية التخيلية تأخذ قيمة قصوى لها عند الطاقة 0.15eV ثم تبدأ في الانخفاض مع رصد ذبذبات صغيرة.

3-3-4-3- معامل الامتصاص $\alpha(\omega)$ Absorption coefficient :

معامل الامتصاص بين العصابات يميز الطاقة الممتصة من طرف العينة، ويحدد مدى طول الموجي للضوء الممتص، والذي يمكن أن يخترق المادة ويمتص من طرفها، يكون معامل الامتصاص ضعيف في حالتين إما الطول الموجي قصير أو أن العينة ذات سمك رقيق جدا. تعطى عبارة معامل الامتصاص بالشكل التالي:

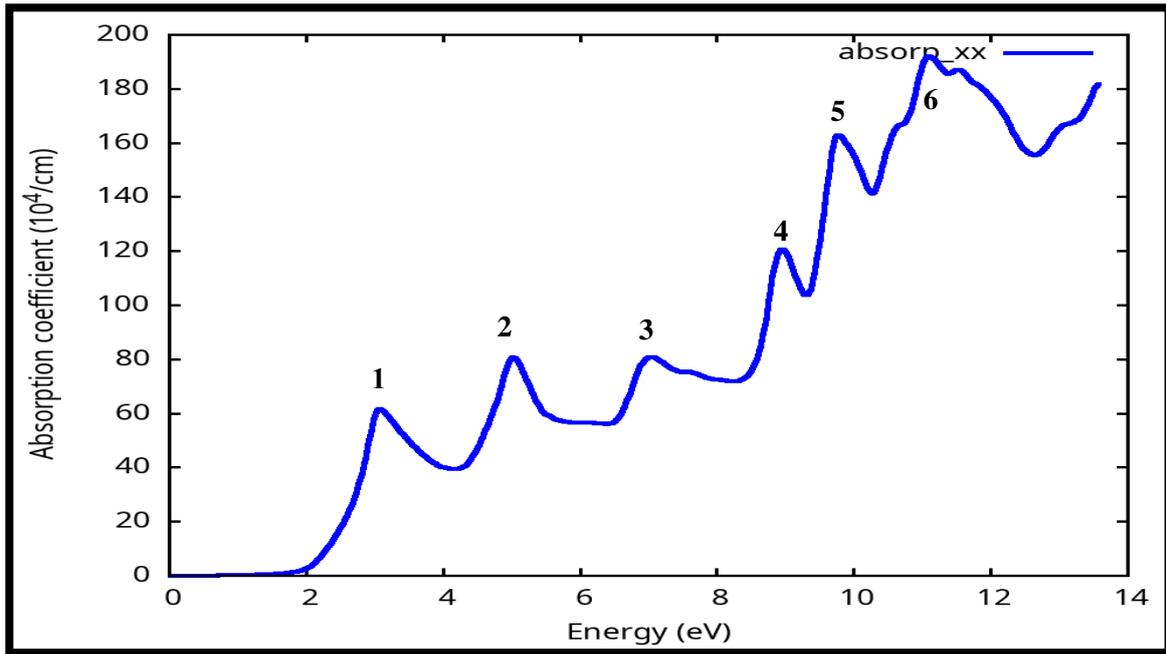
$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi}{\lambda} K(\omega) \quad (34 - 3)$$

λ : الطول الموجي للضوء في الفراغ.

يمكن حساب معامل الامتصاص بدلالة ثابت العزم كما يلي:

$$\alpha(\omega) = \frac{2\pi\omega}{c} \sqrt{\frac{-\text{Re}\epsilon(\omega)|\epsilon(\omega)|}{2}} \quad (35 - 3)$$

معامل الامتصاص α ممثل في منحنى الشكل (11-3):



الشكل (3-11): منحنى قيمة معامل الامتصاص لـ TmH_2

الجدول (3-9): قيم الطاقة لكل ذروة لمعامل الامتصاص والطول الموجي الموافق لها.

الذروة	الطاقة (eV)	الطول الموجي (nm)
1	3.06	405.1771
2	5.02	246.9804
3	7.03	176.3644
4	8.72	142.1837
5	9.70	127.8187
6	11.08	111.8990

انطلاقاً من الشكل (3-11) والجدول (3-9) نجد ان الذروة الأولى لمنحنى معامل الامتصاص تقع في مجال الضوء المرئي

واللون الموافق لطولها الموجي هو اللون البنفسجي أما باقي الذروات (2,3,4,5 و6) فهي تقع في طيف الأشعة فوق البنفسجية.

يمكن استنتاج ان طبيعة الامتصاص قوية في أجزاء الأطياف التي يتراوح طولها الموجي بين 1.11-4.05 وبالتالي يمكن استخدام

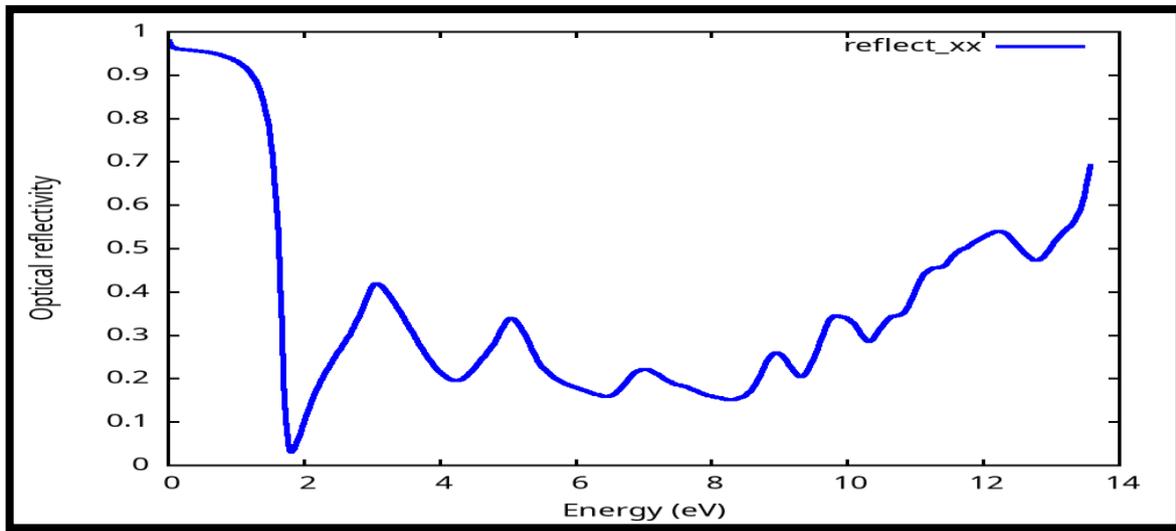
هذا الثنائي الهيدريد أيضاً كمرشح للطاقات المختلفة في طيف الأشعة فوق البنفسجية.

3-3-4-5- معامل الانعكاس $R(\omega)$ Reflection coefficient :

يمكن وصف ظاهرة الانعكاس التي تحدث على سطوح المواد عند سقوط أشعة ضوئية عليها من خلال معامل الانعكاس الذي يتمثل في الفرق بين طاقة الشعاع الضوئي الوارد والشعاع الضوئي المنعكس على سطح المادة، وتعطى علاقة معامل الانعكاس كمايلي:

$$R(\omega) = \frac{(n - 1)^2 + K}{(n + 1)^2 + K} \quad (38 - 3)$$

معامل الانعكاس R ممثل في منحنى الشكل (3-13).



الشكل (3-13): منحنى معامل الانعكاس لـ TmH_2

من الشكل (3-13) نلاحظ أن قيمة معامل الانعكاس لـ TmH_2 تأخذ أكبر قيمة لها 0.98 في مجال الطاقة 0eV إلى 1.21eV ثم تتناقص حتى تصل قيمة الانعكاس إلى 0.11 عند الطاقة 1.73eV ثم تبدأ في الزيادة مجدداً.

خلاصة:

درسنا في هذا الفصل بعض الخصائص البنيوية، التيرموديناميكية، الإلكترونية، المرونية والضوئية لثنائي هيدريد الثوليوم

باستعمال برنامج المحاكاة Wien2k.

قمنا بتحديد الخصائص البنيوية عند الصفر المطلق والتي تتمثل في ثابت الشبكة، معامل الانضغاطية، المشتق الأول لمعامل

الانضغاطية وتحديد الحجم الأمثل عند حالة التوازن الذي يوافق اقل طاقة .

تبين الخصائص التيرموديناميكية أن ثنائي هيدريد الثوليوم مستقر طاقيا، ويمكن أن يتشكل لأن قيمة كلا من طاقة التماسك

وطاقة التشكل سالبة .

اما الخصائص الالكترونية فتبين أن ثنائي هيدريد الثوليوم ذو طابع معدني، ومن خلال كثافة الحالات الجزئية لاحظنا

وجود تمجج بين المحط الذري s لذرة الهيدروجين والمحط الذري d-t2g لذرة الثوليوم. وعند مستوى فيرمي تكون الهيمنة للمحط

الذري d-eg لذرة الثوليوم أما مساهمة المحط الذري s لذرة الهيدروجين فتكون مهملة .

عند دراسة الخصائص المرونية وجدنا أن قيم معاملات المرونة C_{12} و C_{44} أدنى بكثير من C_{11} مما يدل على سهولة

تشويه ثنائي هيدريد الثوليوم بالقص مقارنة بتشويهها بضغط أحادي الاتجاه. حسب اقتراح بوغ يصنف مركب ثنائي هيدريد

الثوليوم ضمن المواد سريعة الانكسار.

اما فيما يخص الخصائص الضوئية فتم حساب الجزء الحقيقي $\epsilon_1(\omega)$ والجزء التخيلي $\epsilon_2(\omega)$ لدالة العزل الكهربائي

$\epsilon(\omega)$ ، معامل الانعكاس $R(\omega)$ ، قرينة الانكسار $n(\omega)$ ، الموصلية الضوئية $\sigma(\omega)$ ، معامل الخمود $K(\omega)$ ، معامل

الامتصاص $\alpha(\omega)$ في مجال طاقي من 0 الى 14eV. وبناء على هذه النتائج وجدنا ثنائي هيدريد الثوليوم له خاصية معدنية

ويمكن استعماله أيضا كمرشح للأشعة فوق البنفسجية.

المراجع:

- [1] Kokalj, A. (1999). XCrySDen—a new program for displaying crystalline structures and electron densities. *Journal of Molecular Graphics and Modelling*, 17(3-4), 176-179.
- [2] Murnaghan, F.D. (1994). *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 30, 244.
- [3]. Zeng, T. X., Kong, B., & Diao, X. F. (2019). First principles studies of the structural stability and lattice dynamics for rare earth hydrides REH_x (RE= Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, x= 2, 3) under pressure. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 126, 196-208.
- [4] Schultz, P. A., & Snow, C. S. (2016). Mechanical properties of metal dihydrides. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 24(3), 035005.
- [5] Pebler, A., & Wallace, W. E. (1962). Crystal structures of some lanthanide hydrides¹. *The Journal of Physical Chemistry*, 66(1), 148-151.
- [6] Zeng, T. X., Kong, B., & Diao, X. F. (2019). First principles studies of the structural stability and lattice dynamics for rare earth hydrides REH_x (RE= Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, x= 2, 3) under pressure. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 126, 196-208.
- [7] عليات، ح. بن عون، ض. (2022). دراسة خصائص ثنائي هيدريد الاريوم باستعمال نظرية دالية الكثافة جامعة قاصدي مرباح ورقلة.

- [8] Palasyuk, T., Tkacz, M., & Vajda, P. (2005). High pressure studies of the erbium–hydrogen system. *Solid state communications*, 135(4), 226–231.
- [9] AYAT, Z. (2019). SIMULATION DE PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES DANS DES HYDRURES METALLIQUES (Doctoral dissertation, UNIVERSITÉ KASDI MERBAH–OUARGLA)
- [10] Kong, B., Zhang, L., Chen, X. R., Zeng, T. X., & Cai, L. C. (2012). Structural relative stabilities and pressure–induced phase transitions for lanthanide trihydrides REH₃ (RE= Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, and Lu). *Physica B: Condensed Matter*, 407(12), 2050–2057.
- [11] راشدي، وقاد دراسة خصائص ثنائي هيدريد الهولميوم باستعمال نظرية دالية الكثافة جامعة قاصدي مرباح ورقة (2023)
- [12] Pebler, A., & Wallace, W. E. (1962). Crystal structures of some lanthanide hydrides¹. *The Journal of Physical Chemistry*, 66(1), 148–151.
- [13] بن علي، خ. دراسة خصائص ثنائي هيدريد الكادولينيوم باستعمال نظرية دالية الكثافة جامعة قاصدي مرباح ورقة (2021).
- [14] Ao, B. Y., Wang, X. L., Shi, P., Chen, P. H., Ye, X. Q., Lai, X. C., ... & Gao, T. (2012). Lattice contraction of cerium hydrides from first–principles LDA+U calculations. *International journal of hydrogen energy*, 37(6), 5108–5113.
- [15] Ao, B. Y., Shi, P., Guo, Y., & Gao, T. (2013). The abnormal lattice contraction of plutonium hydrides studied by first–principles calculations. *Chinese Physics B*, 22(3), 037103.
- [16] Bravais, L. C. (1969). *Journal of the Less Common Metals*, 19, 315.

- [17] Schultz, P. A., & Snow, C. S. (2016). Mechanical properties of metal dihydrides. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 24(3), 035005.
- [18] Magee, C. B. (1980). Structures and stabilities of the group IIIa dihydrides. *Journal of the Less Common Metals*, 72(2), 273–290.
- [19] Andreasen, A. (2004). Predicting formation enthalpies of metal hydrides.
- [20] د. عقيل عزيز مقدمة في فيزياء الجسم الصلب الجزء الثاني، الجزء الثالث داخل قسنطينة الجزائر.
- [21] Tóth, S. (2012). Magnetism of 3d frustrated magnetic insulators: α -CaCr₂O₄, β -CaCr₂O₄ and Sr₂VO₄.
- [22] Labгаа, N. (2011). Thèse de Doctorat en physique du solide, Université Ferhat Abbas-Sétif.
- [23] علالي، ج. أطروحة دكتوراه بعنوان مساهمة في دراسة الخواص البنيوية، الإلكترونية، الضوئية، المرنة والترموديناميكية للمواد السبينية SnX₂O₄ (X = Mg, Zn, Cd)
- [24] د. عقيل عزيز مقدمة في فيزياء الجسم الصلب، الجزء الأول، القسم الثاني داخل.
- [25] Mehl, M. (1933). *Journal of Physics*. Rev.B 47,2493.
- [26] Nye, J. F. (1957). *Physical Properties of Crystals*, 322 pp., Clarendon.
- [27] Mattesini, M., Magnuson, M., Tasnadi, F., Höglund, C., Abrikosov, I. A., & Hultman, L. (2009). Elastic properties and electro structural correlations in ternary scandium-based cubic inverse perovskites: A first-principles study. *Physical Review B*, 79(12), 125122.

- [28] Schreiber, E., Anderson, O. L., Soga, N., & Bell, J. F. (1975). Elastic constants and their measurement.
- [29] Voigt, W. (1928). Lehrbuch der kristallphysik: Teubner–Leipzig [M].
- [30] Reuss, A. (1929). A. reuss, z. angew. math. mech. 9, 49 (1929). Z. Angew. Math. Mech, 9, 49.
- [31] Hill, R. (1952). Proceedings of Physical Society. A 65,349.
- [32] Jamal, M. (2014). IRelast and 2DR–optimize packages are provided by M. Jamal as part of the commercial code WIEN2K.
- [33] Born, M. (1940, April). On the stability of crystal lattices. I. In Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society (Vol. 36, No. 2, pp. 160–172). Cambridge University Press.
- [34] Born, M., & Huang, K. (1956). Dynamical theory of crystal lattices, édité par Clarendon Oxford.
- [35] Pugh, S. F. (1954). XCII. Relations between the elastic moduli and the plastic properties of polycrystalline pure metals. The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 45(367), 823–843.
- [36] Haines, J., Leger, J. M., & Bocquillon, G. (2001). Synthesis and design of superhard materials. Annual Review of Materials Research, 31(1), 1–23.

- [37] Wachter, P., Filzmoser, M., & Rebizant, J. (2001). Electronic and elastic properties of the light actinide tellurides. *Physica B: Condensed Matter*, 293(3-4), 199-223.
- [38] Anderson, O. L. (1963). A simplified method for calculating the Debye temperature from elastic constants. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 24(7), 909-917.
- [39] Schultz, P. A., & Snow, C. S. (2016). Mechanical properties of metal dihydrides. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 24(3), 035005.
- [40] Kramers, H. A. (1956). *Collected scientific papers. (No Title)*.
- [41] Kronig, R. D. L. (1926). On the theory of dispersion of x-rays. *Josa*, 12(6), 547-557.

الخلاصة العامة

الخلاصة العامة

قمنا في هذا العمل بدراسة الخصائص البنيوية، التيرموديناميكية، الالكترونية، المرنة والضوئية لثنائي هيدريد الثوليوم TmH_2 ، باستعمال برنامج WIEN2K المعتمد على نظرية دالية الكثافة DFT وطريقة الأمواج المستوية المزادة خطيا مع كمون كامل FP-LAPW وذلك في تقريب التدرج المعمم GGA.

تمكنا من خلاله تحديد البنية البلورية للمركب TmH_2 وتحديد الخواص البنيوية عند درجة الصفر المطلق والتي تتمثل في ثابت الشبكة البلورية، معامل الانضغاطية، المشتق الأول لمعامل الانضغاطية وتحديد الحجم الأمثل عند حالة التوازن الذي يوافق اقل طاقة، وقد تحصلنا على النتائج التجريبية متوافقة مع النتائج النظرية.

انطلاقا من دراسة الخصائص التيرموديناميكية يعتبر مركب ثنائي هيدريد الثوليوم مستقر طاقيا ويمكن أن يتشكل لأن طاقة تشكيله، تماسكه، وطاقة ربط ذرة الهيدروجين ذو إشارة سالبة.

ومن خلال دراستنا لكثافة الحالات (الكلية والجزئية) وعصابة الطاقة تبين أن TmH_2 له طابع معدني، وانطلاقا من كثافة الحالات الجزئية نجد تهجين بين المحط الذري S لذرة الهيدروجين و d-t_{2g} لذرة الثوليوم والتي تعتبر ميزة أساسية لتخزين للهيدروجين في المواد الصلبة، أما عند مستوى فيرمي فتكون مساهمة الهيدروجين معدومة بينما المحط الذري d-eg لذرة الثوليوم هو المهيمن.

قمنا باستعمال برنامج IRelast المدمج مع Wien2k لدراسة الخصائص المرنة ل TmH_2 وجدنا أن ثوابت المرنة C_{11} ، C_{12} و C_{44} تحقق شروط الاستقرار الميكانيكي في البلورة المكعبة لبورن هونج، أما من خلال قيمة معامل التباين فوجدنا أن لهذا المركب تباين مروني عميق، وبالاعتماد على القيمة المتحصل عليها ل B/G فان ثنائي هيدريد الثوليوم يترتب ضمن المواد سريعة الانكسار.

اما فيما يخص الخصائص الضوئية فتم حساب الجزء الحقيقي $\epsilon_1(\omega)$ والجزء التخيلي $\epsilon_2(\omega)$ لدالة العزل الكهربائي $\epsilon(\omega)$ ، معامل الانعكاس $R(\omega)$ ، قرينة الانكسار $n(\omega)$ ، الموصلية الضوئية $\sigma(\omega)$ ، معامل الخمود $K(\omega)$ ، معامل الامتصاص $\alpha(\omega)$ في مجال طاقي من 0 الى 14eV. وبناء على هذه النتائج وجدنا ثنائي هيدريد الثوليوم له خاصية معدنية ويمكن استعماله أيضا كمرشح للأشعة فوق البنفسجية.

الملخص:

الهيدروجين هو البديل الأول لاقتصاد الطاقة المستقبلية، يعد تخزين الهيدروجين من أهم الأهداف الراهنة لاقتصاده. يمكن للترايبات النادرة أن تخزن الهيدروجين، حيث يحتل الهيدروجين المواقع البينية رباعية أو ثمانية الوجوه. في هذا العمل قمنا بدراسة بعض الخصائص البنيوية، الالكترونية، المرنة والضوئية لثنائي هيدريد الثولوم TmH_2 باستعمال برنامج المحاكاة wien2k بالاعتماد على نظرية دالية الكثافة DFT و تقريب التدرج المعمم GGA

كلمات مفتاحية: ثنائي هيدريد الثولوم، wien2k، نظرية دالية الكثافة DFT، تقريب التدرج المعمم GGA

Résumé:

L'hydrogène est la première alternative pour la future économie énergétique. Le stockage de l'hydrogène est l'un des objectifs actuels les plus importants de son économie. Les terres rares peuvent stocker de l'hydrogène, l'hydrogène occupant des sites interstitiels tétraédriques ou octaédriques. Dans ce travail, nous avons étudié certaines des propriétés structurales, électroniques, élastiques et optiques du dihydride de thulium TmH_2 en utilisant le programme de simulation wien2k basé sur la théorie de la fonction de densité (DFT) et l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Mots clés: dihydride de thulium, wien2k, théorie de la fonction de densité (DFT), approximation du gradient généralisé (GGA)

Abstract :

Hydrogen is the first alternative for the future energy economy. Hydrogen storage is one of the most important current goals for its economy. Rare earths can store hydrogen, with hydrogen occupying tetrahedral or octahedral interstitial sites. In this work, we studied some of the structural, electronic, elastic and optical properties of thulium dihydride TmH_2 using the wien2k simulation program based on density function theory (DFT) and the generalized gradient approximation (GGA).

Keywords: thulium dihydride, wien2k, density function theory (DFT), generalized gradient approximation (GGA)