



رقم الترتيب.....

رقم التسلسل.....

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

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: بن علي خديجة

بعنوان:

## دراسة خصائص ثنائي هيدريد الكادولينيوم باستعمال نظرية دالية الكثافة DFT

نوقشت يوم: 2021/06/16

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

رئيسا	جامعة ورقلة	أستاذ مساعد -أ-	بوراس ناصر
مناقشا	جامعة ورقلة	أستاذ مساعد-أ-	عربي إبراهيم
مشرفا	جامعة ورقلة	أستاذ محاضر-ب-	عياط زهية
مشرفا مساعدا	جامعة ورقلة	طالبة دكتورا	زيتوني إكرام

السنة الجامعية: 2021/2020

## إهداء

أهدي ثمرة هذا العمل:

إلى من جرع الكأس فارغا ليسقيني قطرة حب ... إلى من كَلَّت أنامله ليقدّم لنا لحظة سعادة .. إلى من حصد الأشواك عند ربي ليمهد لي طريق العلم ... إلى القلب الكبير يا من أجمل اسمك بكل فخر الله يحفظك ياغالي \*\*\* **\*والدي العزيز علي\*\*\***

إلى حكمتي وعلمي ... إلى أدبي وحلمي ... إلى طريقي المستقيم ... إلى طريق الهداية ... إلى من أَرْضَعْتَنِي  
الحب والحنان ... إلى القلب الناصع بالبياض ... إلى ينبوع الصبر والتفاؤل والأمل.  
إلى بسملة الحياة وسر الوجود ... إلى من كان دعائها سر نجاحي وحنانها بلسم جراحي إلى كل من في الوجود بعد لله ورسوله ... إلى أغلى الحبايب **\*\*\*\*أمي حبيبتي غنية\*\*\*\***

إلى رفيق دربي ورمز الإخلاص والوفاء والمحبة **\*\*\*\*زوجي الكريم السبتي\*\*\*\*** .

إلى سندي وقوتي وملاذي بعد لله ... إلى من آثروني على أنفسهم ... إلى من تذوقت معهم أجمل اللحظات إلى من علموني علم الحياة ... إلى من أظهروا لي ما هو أجمل من الحياة إلى اخوتي **\*\* عبد الجبار, عبد الحفيظ, عبد الوهاب, عبد القادر, عبد الكريم\*\***  
إلى اخواتي **\*\* حسبية, مريم, حليلة\*\***  
كما لا انسى زوجة اخي واختي الثانية **\*اسيا\***  
والى شموع البيت إلى الوجوه البريئة... والقلوب الصافية... ومن بضحكاتهم أحيا إلى ابناء اختي وابن اخي **\*حسام\* محمد\* صحراوي\* تياسين\* ياسمين\***  
وإلى كل عائلتي الصغيرة وخص بذكر امي الثانية **\*ماما مليكة\*** والى عمي اسماعيل والى اختي وحببتي **\*سليمة\***

إلى من سأفتقدهم وأتمنى أن لا يفقدوني ... إلى من أتمنى أن أذكرهم إذا ذكروني ... إلى من أعرفهم ويعرفوني... إلى من أتمنى أن تبقى صورهم في عيوني ... إلى من جعلهم لله أخوتي في لله ومن أحببتهم فيه.

**\*\*صديقاتي وزميلاتي\*\***

إلى الأستاذة الفاضلة **\*\*عياض زهية\*\*** التي أشرفت على هذا العمل، التي كانت مثل الأخت الكبرى بنصحها وتوجيهها وبمساعدها، التي لم تبخل عليا التي من دونها هذا العمل لم يكن ممكنا إلى من صنعوا بكل اقتدار خطوات تعليمي أساتذتي الأجلاء، إلى كل من قاسمني مشوار دراستي.

## شكر وتقدير

بادئ ببدء أشكر الله عزوجل خالق الإنسان وواهب العقل والبيان الذي منا علينا من فضله ويسر لنا سبل النجاح في إتمام هذا العمل المتواضع والصلاة والسلام على أشرف المرسلين محمد ﷺ أما بعد

لا بد لي وأنا أخطو خطواتي الأخيرة في الحياة الجامعية

من وقفة نعود إلى أعوام قضيناها في رحاب الجامعة مع أساتذتنا الكرام

الذين قدموا لنا الكثير باذلين...بذلك جهودا كبيرة في بناء جيل الغد

لتبعث الامة من جديد

و قبل أن نمضي أقدم اسمى آيات الشكر و الامتنان و التقدير و المحبة إلى الذين

...حملوا أقدس رسالة في الحياة

... إلى الذين مهدوا لي طريق العلم و المعرفة

...إلى جميع أساتذتي الأفاضل

نخص بالتقدير و الشكر و الامتنان والعرفان الى

الاستاذة المشرفة /**عياط زهية**

على كل ما بذلته من نصح وتوجيه وحرص على تقديم البحث في احسن حلة

زوجي الكريم / **السبتي**

الذي كان يدي اليمنى في إتمام هذا العمل من كل صغيرة وكبيرة

والشكر موصول الى اعضاء لجنة المناقشة: الأستاذ الدكتور "بوراس ناصر" رئيسا و الاستاذ غربي إبراهيم، مناقشا، على قبولهم تنقيح هذه المذكرة و إخراجها في ابهى حلة. ولا انسى بالذكر الأستاذة زيتوني إكرام مساعدتي في هذا العمل.

كما يتسنى لي في هذا المقام ان أتقدم بالشكر والتقدير للأستاذ الدكتور "بوكراع عمر" مدير مخبر الطاقات الجديدة و المتجدد في المناطق الجافة والصحراوية (LENREZA) على كل ما قدمه لنا من دعم وتسهيلات ولكل أعضاء المخبر.

و كذلك أشكر كل من ساعدني على إتمام هذا المذكرة و قدم لنا العون و مد لنا يد المساعدة و زودنا بالمعلومات اللازمة .

# خطة العمل

مقدمة عامة

الفصل الأول: عموميات حول تخزين الهيدروجين و  
هيدريد كادولينيوم

الفصل الثاني: نظرية دالية الكثافة DFT و برنامج  
الحساب

الفصل الثالث: نتائج المحاكاة ومناقشتها

خلاصة عامة

المحتوى		
		إهداء
		شكر وتقدير
i		المحتوى
iv		قائمة الأشكال
vi		قائمة الجداول
1		المقدمة العامة.
<b>الفصل الأول: عموميات حول تخزين الهيدروجين وهيدريد الكادولينيوم</b>		
5		1-I مقدمة.
5		2-I تخزين الهيدروجين.
6		1-2-I تخزين الهيدروجين على شكل غاز.
6		2-2-I تخزين الهيدروجين على شكل سائل.
7		3-2-I تخزين الهيدروجين على شكل صلب.
7		3-2-I عن طريق الإمتزاز.
7		2-3-2-I عن طريق الإمتصاص العكوس.
7		1-2-3-2-I الهيدريدات.
8		2-2-3-2-I خصائص هيدريدات المعادن.
9		3-I الكادولينيوم.
9		1-3-I تواجده في الطبيعة وتاريخ إكتشافه.
10		2-3-I موقع الكادولينيوم في الجدول الدوري.
11		3-3-I أهم الخصائص الفيزيائية.
12		4-3-I تطبيقات الكادولينيوم.

13	هيدريد الكادولينيوم.	4-I
14	الخلاصة.	
15	مراجع الفصل الأول.	
<b>الفصل الثاني: نظرية دالية الكثافة (DFT) وبرنامج الحساب</b>		
16	مقدمة.	1-II
16	معادلة شرودينغر للبلورة.	2-II
17	تقريب بورن-اوبن هايمر.	3-II
18	-تقريب هارتري-فوك.	4-II
19	- نظرية دالية الكثافة.	-5-II
19	نظريات هوهنبارغ- كوهن.	1-5-II
20	نظرية كوهن- شام.	2-5-II
20	مبدأ كوهن- شام.	1-2-5-II
20	معادلة كوهن- شام.	2-2-5-II
21	حلول معادلة كوهن- شام.	3-2-5-II
23	طاقة تبادل-إرتباط.	-3-5-II
23	تقريب الكثافة المحلية (LDA).	1-3-5-II
24	تقريب التدرج المعمم (GGA).	2-3-5-II
24	أقسام طرق الحساب.	6-II
25	طريقة الكمون الزائف.	1-6-II
25	طريقة الكمون الكامل.	2-6-II
25	البرامج المعتمدة على DFT.	7-II
26	برنامج WIEN2K.	1-7-II
26	وصف عام لبرنامج WIEN2K.	2-7-II

27	إستخدامات ومميزات برنامج WIEN2K.	3-7-II
28	خلاصة.	
29	مراجع.	
<b>الفصل الثالث: نتائج المحاكاة ومناقشتها</b>		
30	مقدمة.	1-III
30	طريقة الحساب.	2-III
30	إنشاء ملف.	1-2-III
32	تهيئة الحساب.	2-2-III
33	حلقة الحساب Scf.	3-2-III
34	تهيئة العامل $Rmt * K_{max}$ .	4-2-III
35	نتائج تهيئة حجم الخلية.	5-2-III
38	حساب الخصائص.	3-III
38	الخصائص الترموديناميكية.	1-3-III
40	الخصائص الإلكترونية.	2-3-III
40	بنية عصابات الطاقة.	1-2-3-III
43	كثافة الحالات الكلية DOS.	2-2-3-III
45	كثافة الحالات الجزئية.	3-2-3-III
48	الكثافة الإلكترونية.	4-2-3-III
49	خلاصة.	
50	مراجع.	
53	خلاصة عامة.	

## قائمة الأشكال

الصفحة	العنوان	الشكل
<b>الفصل الأول: عموميات حول تخزين الهيدروجين و هيدريد الكادولينيوم</b>		
8	آلية تخزين الهيدروجين في هيدريدات لمعادن.	(1-I)
9	معادن الكادولينيوم.	(2-I)
10	التوزيع الإلكتروني حسب المستويات الطاقوية الذرية.	(3-I)
11	الجدول الدوري للعناصر الكيميائية.	(4-I)
12	البنية البلورية للكادولينيوم.	(5-I)
13	المواقع البينية الرباعية والثمانية الوجوه للبنية المكعبة ممرضة الوجوه.	(6-I)
14	مخطط الأطوار في هيدريدات الترابيات النادرة.	(7-I)
<b>الفصل الثاني: نظرية دالية الكثافة (DFT) وبرنامج الحساب</b>		
20	كوهن يتسلم جائزة نوبل.	(1-II)
23	مخطط حلول معادلات كوهن-شام.	(2-II)
26	مخطط خوارزمية برنامج WIEN2K.	(3-II)
<b>الفصل الثالث: نتائج المحاكاة ومناقشتها</b>		
30	إنشاء ملف case-directory.	(1-III)
31	النافذة الرئيسية ل W2web .	(2-III)
31	البنية البلورية ل $GdH_2$ باستخدام XCrysDen .	(3-III)
32	برنامج الإعدادات الأولية.	(4-III)
33	نافذة Scf.	(5-III)
43	منحنى تغير الطاقة الكلية بدلالة عدد قيم $RMT * K_{max}$ .	(6-III)
35	نافذة OptimizV .	(7-III)



المقدمة العامة

36	تغير الطاقة الكلية لثنائي هيدريد الكادولينيوم $GdH_2$ بدلالة الحجم.	(8-III)
40	نافذة حساب الخصائص في برنامج WIEN2k.	(9-III)
41	عصابات الطاقة لكل من (أ)العوازل و(ب) أشباه النواقل و(ج)المعادن.	(10-III)
42	بنية عصابات الطاقة لثنائي هيدريد الكادولينيوم $GdH_2$ .	(11-III)
43	نافذة كثافة الحالات لثنائي هيدريد الكادولينيوم $GdH_2$ في برنامج WIEN2K.	(12-III)
44	كثافة الحالات الكلية (total DOS) لثنائي هيدريد الكادولينيوم $GdH_2$ .	(13-III)
45	رسم توضيحي لتقسيم المدار d لأيون حربي حقل بلوري ثماني السطوح.	(14-III)
46	كثافة الحالات الكلية والجزئية لثنائي هيدريد الكادولينيوم $GdH_2$ .	(15-III)
48	مقطع أفقي للكثافة الإلكترونية لثنائي هيدريد الكادولينيوم في المستوي (110).	(16-III)

## قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	الجدول
<b>الفصل الأول: عموميات حول تخزين الهيدروجين وهيدريد الكادولينيوم</b>		
6	الخصائص الفيزيائية للهيدروجين.	(1-I)
10	عناصر سلسلة اللانثانيدات المجاورة لعنصر الكادولينيوم.	(2-I)
11	الخصائص الفيزيائية للكادولينيوم.	(3-I)
<b>الفصل الثالث: نتائج المحاكاة ومناقشتها</b>		
34	تغير قيم الطاقة الكلية بدلالة تغير $R_{mt} * k_{max}$ .	(1-III)
37	ثابت الشبكة $a_0$ ، ومعامل الإنضغاطية $B_0$ ، والمشتقة الأولى لمعامل الإنضغاطية بالنسبة لضغط $B^*$ ، والطاقة الكلية $E_{totale}$ لثنائي هيدريد الكادولينيوم مع بعض النتائج النظرية والتجريبية المتاحة.	(2-III)
38	الطاقة الكلية ل $GdH_2$ ، $H_2$ ، $Gd_{(hcp)}$ .	(3-III)
39	طاقة التشكل ( $\Delta H_f$ ) وطاقة الربط لذرة الهيدروجين ( $E_b(H)$ ) وطاقة التماسك لثنائي هيدريد الكادولينيوم ( $E_{coh}$ ) ومقارنتها بالنتائج التجريبية المتوفرة.	(4-III)
44	طاقة فيرمي وكثافة الحالات الكلية عند مستوى فيرمي لثنائي هيدريد الكادولينيوم.	(5-III)
47	كثافة الحالات عند مستوى فيرمي للمحطات الذرية $s$ ، $d$ ، $p$ ، $deg$ و $dt2g$ لذرة الكادولينيوم والمحت $s$ لذرة الهيدروجين.	(6-III)

# المقدمة العامة

إزداد الوعي البيئي بشكل ملحوظ خلال السنوات الماضية وأصبحت قضايا المناخ والطاقة على حد سواء تكتسي أهمية كبيرة. الأسئلة التي تم مناقشتها تتعلق بكيفية تقليل انبعاث الغازات الدفيئة وغازات الاحتباس الحراري في الغلاف الجوي، وكيف يمكننا على المدى الطويل تقليل غازات الاحتباس الحراري، والإعتماد على الوقود الأحفوري الذي يعتبر مصدر الطاقة الأكثر استخداما اليوم، [1] في الحقيقة أن إمدادات الوقود الأحفوري تتطور بينما متطلبات الطاقة ثابتة في المستقبل، مما يجعل البحث والتطوير في أنظمة الطاقة النظيفة تركز على الطاقة المتجددة التي أصبحت ذات أهمية أكبر من وقت مضى، [2] حيث أن العديد من العلماء والمهندسين والشركات والوكالات وحتى المؤسسات المالية تنبؤ بأن المميزات الكيميائية والفيزيائية للهيدروجين ستجعله وقودا صناعيا ذو أهمية في المستقبل. الهيدروجين هو ناقل لطاقة النظيفة يمكن الحصول عليه بطريقة مستدامة بعدة وسائل و يمكن تخزين الهيدروجين ثم استخدامه في تطبيقات عديدة فمثلا يمكن استخدامه مع محرك احتراق داخلي أو كوقود.

إن عملية تخزين الهيدروجين في شكل هيدريد معدني هو بديل واعد مع العديد من المميزات الجذابة [3.4]، التحدي الذي لا يزال قائما هو تحديد المركبات المعدنية الأنسب لتخزينه. فمن بين المركبات المعدنية التي لها القدرة على تخزين الهيدروجين تحت ظروف مناسبة من درجة حرارة وضغط [5] نذكر التريبات النادرة. إذ أن عناصر الترابيات النادرة ليست "نادرة" كما يوحي اسمها إذ أن بعضها أكثر إنتشار في الطبيعة من الرصاص، وقد إحتفظت بتسميتها هذه مع أنها تصنف اليوم باسم العناصر اللانثانيدية نسبة إلى أول عناصرها وهو اللانثانيوم (La)، وهذه العناصر لها العديد من الخصائص المتشابهة ويرجع ذلك لوجود المحط الذري 4f بمدارته الفرعية السبعة التي تتسع لـ 14 إلكترونات وإمكانية إنتقال الإلكترونات بينها، بحيث أن إلكترونات هذا المحط الذري 4f لا تدخل في تكوين الروابط الكيميائية.

هيدريدات التريبات النادرة يتم تخزين الهيدروجين فيها بشكل ذرات بدلا من جزيئات داخل شبكتها البلورية في المواقع البينية عن طريق الإمتصاص . [6, 7] حيث تحتل ذرات الهيدروجين المواقع البينية سواء مواقع رباعية الوجوه (tetrahedral sites) أو مواقع ثمانية الوجوه (octahedral sites). في حالة ذرات الهيدروجين تشغل كل المواقع البينية رباعية السطوح فإن الهيدريد الناتج يسمى ثنائي هيدريد نقي.

شهدت المحاكاة العددية تقدما كبيرا في السنوات الأخيرة حيث اكتسبت مكانا بارزا في العلم خاصة الفيزياء لتعلقها بكل النهج التجريبية والنظرية، وأيضا لفهم واستكشاف المادة وسلوكها على المستوى الذري، ودراسة الانظمة التي تحتوي على عدة مئات من الذرات ودراسة خصائص المواد فهذه

النظريات والادوات وأساليب الكمبيوتر تجعل من نمذجة المركبات الحقيقية والهياكل المعقدة يصبح ممكنا ومن بينها نظرية دالية الكثافة **DFT** . تعود جذور دالية الكثافة للنموذج الذي وضعه لويلين توماس وانريكو فيرمي في أواخر 1920 ومع ذلك لم يتم إستعمالها حتى منتصف 1960.

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 يعتبر من بين أهم برامج المحاكاة المستخدمة في فيزياء الجسم الصلب والكمياء الكمية .

الهدف من عملنا هذا دراسة خصائص ثنائي هيدريد كادولينيوم  $GdH_2$  وهذا بلإعتماد على نظرية دالية الكثافة **DFT** و بإستعمال برنامج المحاكاة **WIEN2K** في قاعدة الأمواج المستوية مزادة وخطية مع كمون كامل (**FP-LAPW**) وتقريب التدرج المعمم **GGA**.

هذه المذكرة تتضمن مقدمة عامة لتقديم العمل والخطة الموضوعية لدراسة وما نسعى لتحقيقه، حيث تطرقنا في الفصل الأول إلى هيدريد الكادولينيوم والهيدروجين وطرق تخزينه وختمنا الفصل بأهم تطبيقات واستخدامات الكادولينيوم، أما في الفصل الثاني ففي الخطوة الأولى تم عرض السياق النظري لنظرية دالية الكثافة، والذي قدمنا من خلاله المبادئ الأساسية لهذه النظرية مع التقريبات المختلفة المدخلة عليها المستخدمة في عملية المحاكاة أما الخطوة الثانية فتمثلت في عرضنا لبرنامج **WIEN2K** . بينما الفصل الثالث يحتوي على نتائج دراسة الخصائص البنيوية، الترموديناميكية والالكترونية لثنائي هيدريد الكادولينيوم ( $GdH_2$ ) وعلى مناقشة هذه النتائج.

لنتتهي المذكرة بإستنتاج عام، بتذكر النتائج الرئيسية التي تم الحصول عليها لهذه الدراسة وتقديم آفاق مستقبلية حول هذا الموضوع.

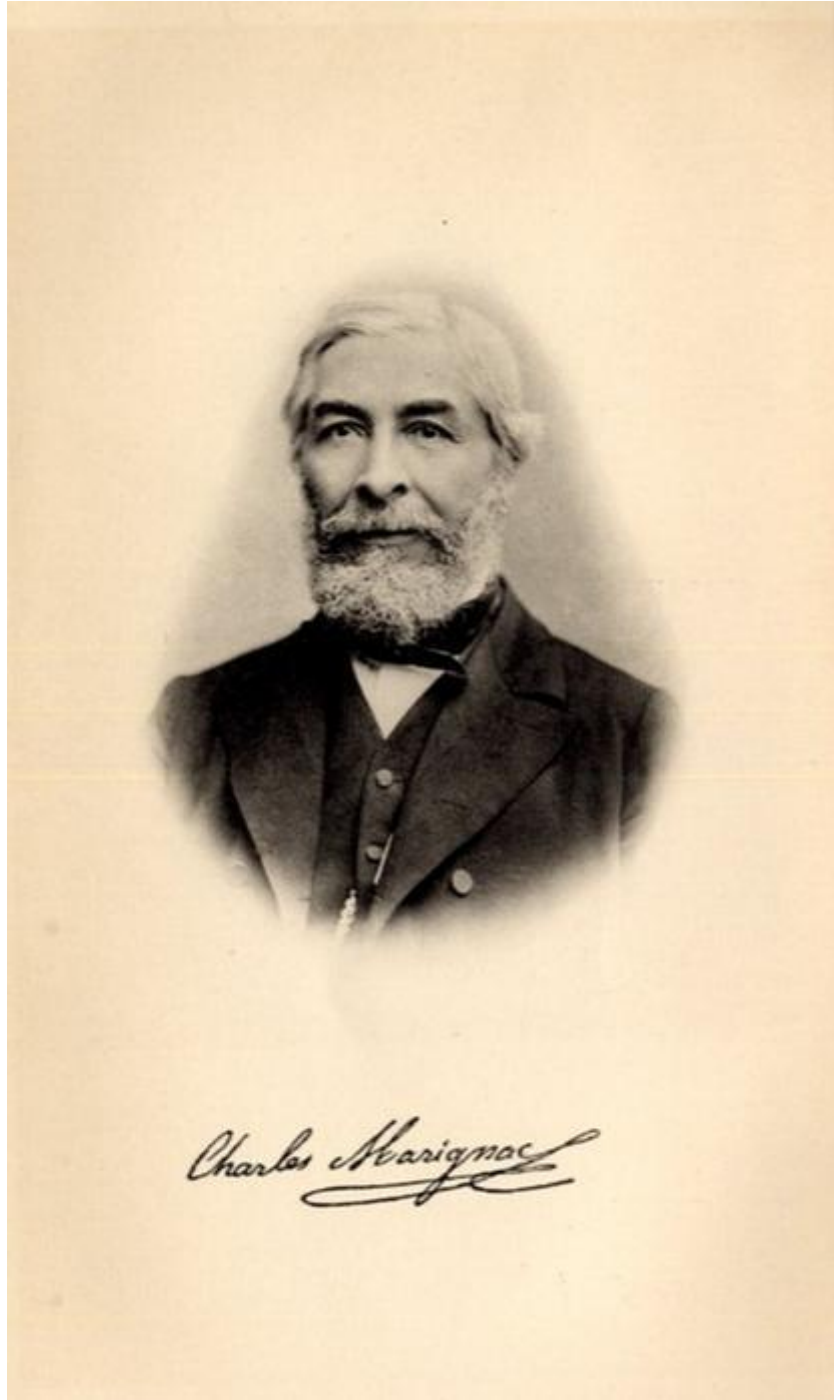
- [1] A. Izanlou and M. K. Aydinol. *Int. J. Hydrogen Energy* 35, 1681 (2010)
- [2] L. Schlapbach and A. Züttel. *Nature* 414, 353 (2001)
- [3] M. Bououdina, D. Grant, and G. Walker. *Int. J. Hydrogen Energy* 31, 177 (2006).
- [4] A. Züttel, A. Remhof, A. Borgschulte, and O. Friedrichs. *Phil. Trans. R. Soc. A* 368, 3329 (2010)..
- [5] P. Hoffmann. *Tomorrow's Energy: Hydrogen, Fuel Cells, and the Prospects for a Cleaner Planet*. 2012
- [6] J. N. Huiberts, R. Griessen, H. H. Rector, R. J. Wijngaarden, J. P. Dekker, D. G. de Groot, and N. J. Koeman. *Nature* 380, 231 (1996).
- [7] P. J. Kelly, J. P. Dekker, and R. Stumpf. *Phys. Rev. Lett.* 78, 1315 (1997)

# الفصل الأول:

عموميات حول تخزين

الهيدروجين وهيدريد

الكادولينيوم





**I-1- مقدمة :**

من المتوقع أن يلعب الهيدروجين دورا مهما في إقتصاد الطاقة المستقبلي القائم على المصادر والناقلات النظيفة بيئيا كوقود مفضل فهو خفيف الوزن ويحتوي على كثافة طاقة عالية ولا ينتج عن إحتراقها أي منتجات ثانوية ضارة وعلاوة على ذلك يعتبر الهيدروجين طاقة خضراء لأنه يمكن توليدها من مصادر متجددة و مصادر غير ملوثة [1].

تخزين الهيدروجين هو وصف للطرق التي يمكن من خلالها تخزين غاز الهيدروجين من أجل إستعمالات متعددة، هذه الطرق تعتمد على عدة أساليب، منها تطبيق ضغط مرتفع، أو بواسطة التبريد الشديد أو بواسطة مركبات كيميائية لها القدرة على تحرير  $H_2$ . كما يتم تخزين الهيدروجين في حالته الصلبة بعدة طرق أهمها الإمتزاز و الإمتصاص، حيث يتسم الهيدروجين بصغر قطره الذري وخفة وزنه مما يمكنه من التثبيت بسهولة على سطوح المادة الحاملة (طريقة الإمتزاز) أو التغلغل بين ذراتها (طريقة الامتصاص). فمن بين المركبات المعدنية التي لها القدرة على تخزين وامتصاص الهيدروجين تحت ظروف مناسبة من درجة حرارة وضغط [2] التريبات النادرة.

**I-2- تخزين الهيدروجين Hydrogen storage :**

الهيدروجين (hydrogen) غاز لا لون له ولا طعم ولا رائحة، رمزه الكيميائي H وهو أبسط عنصر معروف، إذ تتألف نواة ذرته من بروتون وحيد، وبنية الالكترونية  $1s^1$ ، ولقد لخصت الخصائص الفيزيائية للهيدروجين في الجدول (I-1)، كما أن للهيدروجين كهرو سالبية تقدر ب 1.2 أي أنه وسط بين العناصر الكهروسالبية التي تميل الى ضم الكترونات اضافية وبين العناصر الكهروايجابية التي تميل الى التخلي عن بعض الكتروناتها.

## الجدول (1-I): الخصائص الفيزيائية للهيدروجين [3].

الخاصية	القيمة
الكتلة الذرية	1 u.m.a
طاقة التاين	13.6 eV
اللفة الاكترونية	72 Kj/mol
الصيغة الجزيئية	H <sub>2</sub>
نقطة الانصهار	21.15K
نقطة الغليان	14.02K
الكتلة الحجمية في الشروط النظامية	0.09 Kg/m <sup>3</sup>
طاقة الربط H-H	436 Kj

وتوجد عدة طرق لتخزين الهيدروجين

## I-2-1- تخزين الهيدروجين على شكل غاز Gaseous storage

تعتبر طريقة تخزين الهيدروجين H<sub>2</sub> على شكل غاز من احد اكثر التكنولوجيا البسيطة واكثرها شيوعا وتتم هذه العملية داخل صهاريج او حاويات واسطونات غاز، فقد تم تطوير الصهاريج المركبة خفيفة الوزن لتحمل الضغوط التي تصل الى حوالي 850 bar وقد تم تحقيق أقصى ضغط لتعبئة الحاويات حوالي 1094bar، حيث أن هناك طرق اخرى لتخزين الهيدروجين كغاز [4].

## I-2-2- تخزين الهيدروجين على شكل سائل Liquid storage :

إن الطريقة الثانية الأكثر إستخداما للتخزين بعد الغاز المضغوط هو تخزين الهيدروجين كسائل، حيث يتم تخزين الهيدروجين في أوعية خاصة بالتبريد، والمعروف أيضا بإسم المبردات حيث هذه الاوعية مزدوجة الجدران مع وجود عازل بين الجدران، حيث يعتبر هذا العازل أمرا مهم وذلك من اجل تقليل تدفق الحرارة، ويستخدم النيتروجين السائل أيضا كحامل لزيادة تقليل إنتقال الحرارة، ويمتاز هذا الهيدروجين السائل بكثافة تخزين عالية في ضغوط منخفضة نسبيا، إضافة الى ذلك إن طاقته المخزنة أفضل بكثير من الهيدروجين المضغوط، ولكن هناك حاجة الى كمية كبيرة من الطاقة في عملية التميع

حيث تقدر هذه الطاقة اللازمة لتميع 10kwh/kg، بينما قيمة التسخين الأعلى (HHV) للهيدروجين تقدر بـ 39.4kwh/kg، ومنه يعني أن حوالي 25% إلى 45% من الطاقة المخزنة في الهيدروجين سوف تستهلك لتخزين [5]، وللحفاظ على ظروف التبريد يجب استخدام خزانات فائقة العزلة إضافة إلى خطورة متشكلة بسبب الضغط والتبريد.

### I-2-3-3-2-1: تخزين الهيدروجين على شكل صلب Storage Solide :

يقوم الباحثون حالياً بالتحري عن خيار بديل لتخزين الهيدروجين لمركبات تعمل بخلايا الوقود فكانت بحوثهم قائمة في الأساس عن تركيب مادة تحتوي على كمية كبيرة من الهيدروجين، وهي أحد أكثر أشكال التخزين الواعدة في المستقبل على الرغم من أنه لا يزال في مرحلة البحث والتطوير، فمن حيث المبدأ هناك طريقتان لتخزين الهيدروجين في مادة صلبة والتي تختلف في طريقة ارتباط الهيدروجين هما:

#### I-2-3-2-1-1: عن طريق الإمتزاز:

الإمتزاز هو ظاهرة فيزيائية –كيميائية نتيجة تراكم ذرات أو جزيئات المادة الممتصة مكونة طبقة جديدة على سطح المادة الماصة، حيث تترايط جميع الذرات مع بعضها البعض، وتكون الذرات في قلب المادة محاطة بذرات أخرى، عموماً يمكن للهيدروجين أن يثبت على معظم الأسطح الصلبة لكن الإمتزاز يكون خاصة على الأسطح الكربونية مستخدم في التطبيقات التكنولوجية حالياً [6].

#### I-2-3-2-1-2: عن طريق الإمتصاص العكوس:

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

#### I-2-3-2-1-3: الهيدريدات Hydrides:

هي المركبات الكيميائية التي تحتوي على الهيدروجين وتوجد على شكل سبائك قادرة على تخزين الهيدروجين بشكل ذرات بدلاً من جزيئات داخل شبكتها البلورية في المواقع البينية (الشكل I-1) [7]، حيث يحدث تفاعل بين العنصر والهيدروجين وفق المعادلة التالية:

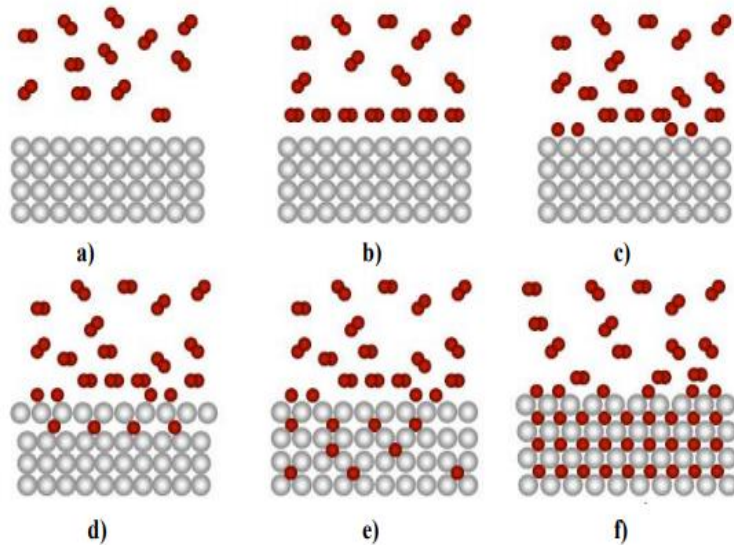


حيث:

معامل  $X$ ،

معادن  $M$ .

وتصنف الهيدريدات تبعاً لطبيعة الارتباط الرئيسي [8] بين الهيدروجين والعنصر الآخر إلى الهيدريدات الأيونية التي تغلب عليها الصفة الأيونية والهيدريدات المعدنية التي تغلب عليها الصفة المعدنية ومنها الهيدريدات التساهمية. الشكل (1-I) يشرح طريقة وآلية تخزين الهيدروجين داخل المعدن.



الشكل (1-I): آلية تخزين الهيدروجين في هيدريدات لمعادن.

### 2-2-3-2-I-Properties of metal hydrides خصائص هيدريدات المعادن

تمتلك العديد من الخصائص التي تمكنها من تلبية متطلبات الاستخدام منها:

- كثافة هيدروجينية عالية.
- مركبات ثابتة، حفظها وتخزينها لا يتطلب طاقة إضافية.
- توجد معادن يمكنها إمتصاص وإطلاق الهيدروجين في درجة حرارة الغرفة [9].

**3-I-الكادولينيوم Cadolinium :****1-3-I-تواجده في الطبيعة وتاريخ إكتشافه:**

تم اكتشاف عنصر الكادولينيوم سنة 1880 في سويسرا على يد الكيميائي جان تشارلز دي ماريجنك عندما سجل خطوط طيفية غير معروفة سابقا خلال تحضيره لأكسيد من السامركيت، وفي سنة 1886 قام الكيميائي الفرنسي بول إميل ليكوك بوسيو دران بالتاكيد على إكتشاف ماريجنك بعزل الكادولينيوم النقي [9].

الكادولينيوم هو أحد عناصر الأتربة النادرة الأكثر وفرة، حيث أنه ينتشر وبشكل رئيسي في سويسرا والتي تعتبر المدينة الأولى التي تقوم بانتاج الكادولينيوم وبكميات كبيرة إلى جانب انتشاره في كل من كندا وروسيا واليابان والصين .

الكادولينيوم هو عنصر كيميائي، له الرمز Gd عدده الذري  $Z=64$  و كتلته الذرية هي

$157.25 \text{ g.mol}^{-1}$ ، يتفاعل مع اكسجين الهواء الجوي او الرطوبة ببطيء ليكون غلاف أسود

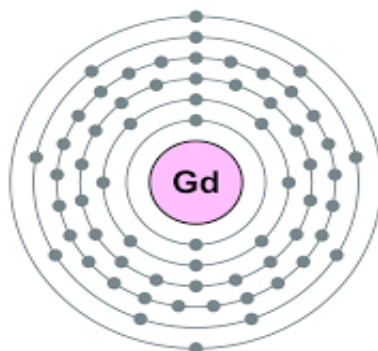
اللون الشكل (2-I) [10].



الشكل (2- I): معدن الكادولينيوم

التوزيع الإلكتروني ل Gd هو  $6s^2 5d^1 4f^7$  حيث الشكل (3-I) يمثل التوزيع الإلكتروني له حسب المستويات الطاقوية الذرية لتواجد الإلكترونات.

غادولينيوم 64: 2,8,18,25,9,2



الشكل (3-I): التوزيع الإلكتروني حسب المستويات الطاقوية

2-3-I- موقع الكادولينيوم في الجدول الدوري :

يتواجد الكادولينيوم ضمن عناصر المجموعة الثالثة والدورة السادسة من الجدول الدوري، الشكل (4-I)، وتضم هذه السلسلة خمسة عشرة عنصرا بداية من عنصر (La) وصولا الى (Lu) حيث يقع الكادولينيوم Gd قبل يوروبيوم (Eu) وبعد تربيوم (Tb) كما هو مبين في الجدول (2-I).

الجدول (2-I): عناصر سلسلة اللانثانيدات المجاورة لعنصر الكادولينيوم [11].

الرمز	العدد الذري	التوزيع الإلكتروني
Eu	63	$[xe]4f^7 5d^0 6s^2$
Gd	64	$[xe]4f^7 5d^1 6s^2$
Tb	65	$[xe]4f^9 5d^0 6s^2$

الشكل (4-I): الجدول الدوري للعناصر الكيميائية [13].

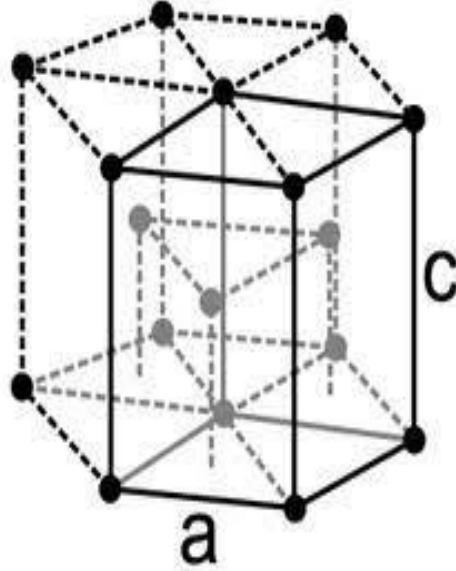
I-3-3-أهم الخصائص الفيزيائية :

للكادولينيوم خصائص فيزيائية و قد لخصت في الجدول (3-I).

الجدول (3-I): الخصائص الفيزيائية للكادولينيوم [12].

عنصر الكادولينيوم	الخاصية
64	العدد الذري
صلب	الطور
$7.90 \text{ g.cm}^{-3}$	الكثافة (عند درجة حرارة الغرفة)
$7.4 \text{ g.cm}^{-3}$	كثافة السائل عند نقطة الإنصهار
1585K	نقطة الإنصهار
3546K .	نقطة الغليان
$10.05 \text{ kJ.mol}^{-1}$	حرارة الإنصهار
$301.3 \text{ kJ.mol}^{-1}$	حرارة التبخر
$37.03 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$	السعة الحرارية عند (25°)

تتضمن ذرات الكادولينيوم في شبكة بلورية من نوع سداسي hcp كما يبينه الشكل (5-I):



الشكل (5-I): البنية البلورية للكادولينيوم

#### I-3-4- تطبيقات الكادولينيوم:

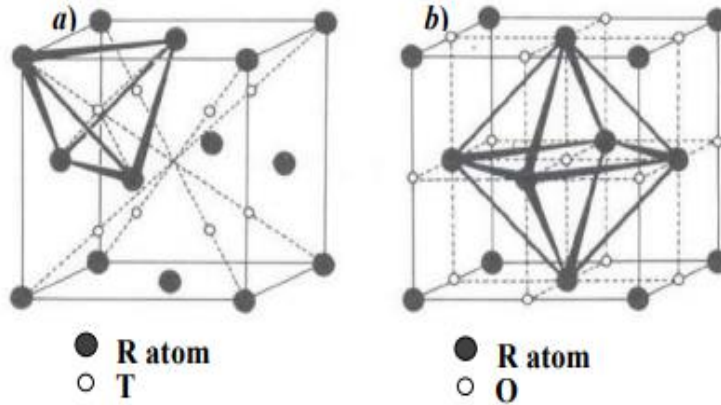
- الكادولينيوم يستخدم لتخزين الهيدروجين.
- تصنيع المكونات البصرية المختلفة وكمواد الركيزة للأفلام البصرية المغناطيسية .
- يستخدم لإنتاج الفسفور الأخضر للشاشات الانارة.
- يدخل في أغلب الاحيان في عمليات الليزر.
- يضاف الكادولينيوم احيانا الى قضبان وقود المفاعل النووي بسبب "الامتصاص النيوتروني" العالي لنظائر الفردية.
- فعال في استخدامه لعلاج الاورام في العلاج اليوتروني  $Gd_{157}$ .
- يتم استخدامه في عمليات التصوير بالرنين المغناطيسي.



**4-I- هيدريد الكادولينيوم Cadolinium hydride**

حضيت هيدريدات التريبات النادرة باهتمام كبير بسبب إمكانية تطبيقها في تخزين الهيدروجين [13,14] حيث لديهم القدرة على إمتصاص وتخزين الهيدروجين تحت ظروف معتدلة من درجة حرارة وضغط.

هذه الهيدريدات يتم تخزين الهيدروجين فيها بشكل ذرات بدلا من جزيئات داخل شبكتها البلورية في المواقع البينية عن طريق الإمتصاص حيث تحتل ذرات الهيدروجين المواقع البينية [16] سواء مواقع رباعية الوجوه (tetrahedral sites) أو مواقع ثمانية الوجوه (octahedral sites) كما تظهر في الشكل (6-I) [16].



الشكل (6-I): المواقع البينية الرباعية والثمانية الوجوه للبنية المكعبة ممرضة الوجوه [16]، حيث يـ بـ بين (a) مواقع بينية رباعية الوجوه و (b) مواقع بينية ثمانية الوجوه.

هيدريدات التريبات النادرة يمكن أن تشكل ثلاثة أطوار أساسية بنى مختلفة كما يوضحه (الشكل

(7-I) [17]:

✓ الطور  $\alpha$ :

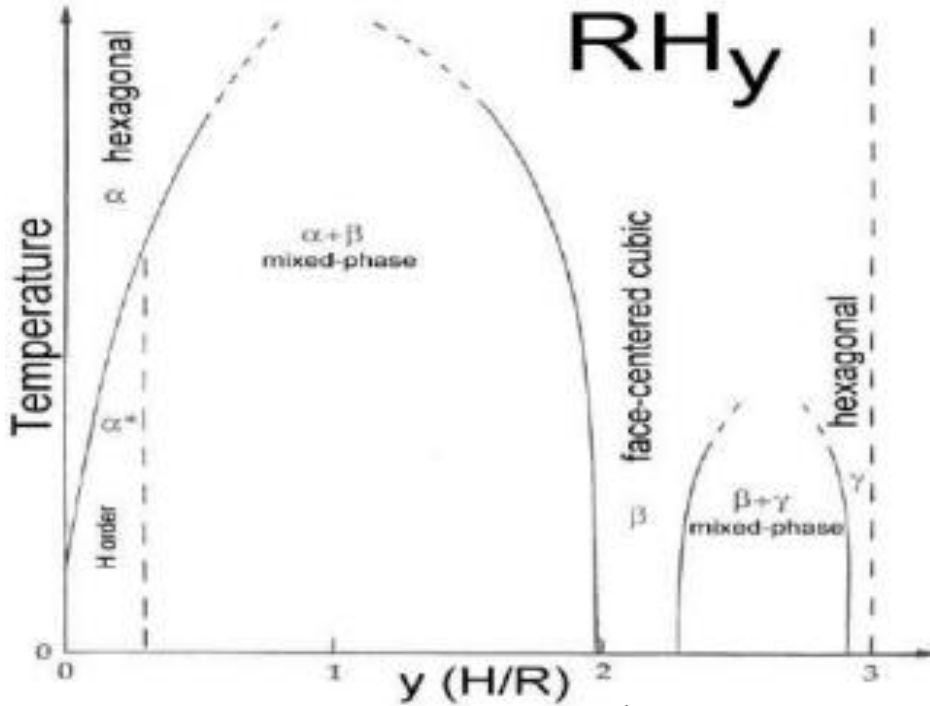
هذا الطور عبارة عن محلول صلب حيث تشكل ذرات التريبات النادرة (R) شبكة سداسية الشكل وتحتل ذرات الهيدروجين H المواقع البينية رباعية السطوح (T) لهذه الشبكة بتركيزات منخفضة ( $y < 0.1$ ).

✓ الطور  $\beta$ :

هذا الطور عبارة عن ثنائي هيدريد حيث يتبلور هذا الأخير عموماً في بنية الفوريت (CaF<sub>2</sub>) [18]، حيث تشكل ذرات التربيات النادرة الشبكة البلورية المكعبة الممركرة الأوجه (fcc) والهيدروجين يملأ كل المواقع البينية رباعية السطوح لهذه الشبكة ويسمى هذا الهيدريد بـ RH<sub>2</sub>.

✓ الطور  $\gamma$ :

هذا الطور عبارة عن ثلاثي الهيدريد و بنيته هي من النوع HoD<sub>3</sub> مع تكوين ذرات المعدن شبكة سداسية والهيدروجين يملأ كل المواقع البينية (الرباعية وثمانية الأوجه) (RH<sub>3</sub>).



الشكل (7-I): مخطط الأطوار في هيدريدات التربيات النادرة [18].

## خلاصة:

يمكن تخزين الهيدروجين بحالاته الفيزيائية الثلاثة (الغازية، السائلة، الصلبة)، إلا أن تخزينه في حالته الغازية والسائلة يتطلب طاقة كبيرة وهنا يكمن الخلل لما يتطلبه من حجم كبير للخران لتحرير طاقة كافية. لذلك فإن تخزين الهيدروجين في شكل هيدريد معدني هو بديل واعد مع العديد من الميزات الجذابة.

قدم هذا الفصل مقدمة عن التطبيقات المحتملة لتخزين الهيدروجين ونظرة عامة على التقنيات المختلفة المتاحة لتخزين الهيدروجين كما تبين لنا أن الكادولينيوم هو أحد معادن الأتربة النادرة الأكثر جاذبية.

## المراجع :

- [1] L. Schlapbach and A. Züttel. Nature 414, 353 (2001)
- [2] P. Hoffmann. Tomorrow's Energy: Hydrogen, Fuel Cells, and the Prospects for a Cleaner Planet. (2012).
- [3] علي السكري /"كيمياء العناصر والمركبات"/ دار الفكر العربي صفحة -15 (2005).
- [4]. Benjamin DESSUS (Global Chance) – Petit mémento des énergies renouvelables : Éléments pour un débat sur les énergies renouvelables en France – Septembre (2007).
- [5] S. Franzky, "High-pressure 825 bar hydrogen storage," Fuel Cells Bulletin, vol. 2002, no. 9, pp. 9-10, (2002).
- [6] <http://ar.wikipedia.org> (02/05/2021).
- [7] M. M. H. Bhuiya, A. Kumar, K. J. Kim. Int. J. Hydrogen Energy 40, 2231 (2015).
- [8] A. W. C. Van den Berg and C. O. Areán. Chem. Commu. 6, 668 (2008).
- [9] عبد المجيد البلخي كيمياء المعادن الانتقالية / جامعة دمشق (1993) .
- [10] معلومات عن الغادولينيوم على موقع [universalis.fr](http://universalis.fr)
- [11] حسن خضر/ الكيمياء اللاعضوية / سلسلة محاضرات / الجدول الدوري للعناصر
- [12] &oldid=52156110" <https://ar.wikipedia.org/w/index.php?title=غادولينيوم>
- [13] J. N. Huiberts, R. Griessen, H. H. Rector, R. J. Wijngaarden, J. P. Dekker, D. G. de Groot, and N. J. Koeman. Nature 380, 231 (1996).
- [14] P. J. Kelly, J. P. Dekker, and R. Stumpf. Phys. Rev. Lett. 78, 1315 (1997).
- [15] Y. Wang. et Chou M. Y., Phys. Rev. B 49, No 0, (1994).
- [16] B. Stalinski. Z. Phys. Chem. Neue Folge 145, 1 (1985).
- [17] A. Boukraa., Thèse de Doctorat, Université d'Orsay, France, (1994).
- [18] H. Shaked, Westlake D. G.n Faber J., Mueller M. H. et Jr., Phys. Rev. B, Vol. 30, No. 1, (1984).

# الفصل الثاني

نظرية دالية الكثافة (DFT)

وبرنامج الحساب

**II-1- مقدمة:**

تعرف المحاكاة على أنها نموذج لنظام أو مشكلة موجودة في الواقع، بحيث يبرمج هذا الواقع داخل الحاسب الآلي على شكل معادلات تمثل بدقة العلاقات المتبادلة بين مكوناتها المختلفة، وبالتالي يصبح الحاسب مختبرا له القدرة الفائقة على التنوع في مجال التعليم المبني على التجريب، وتقوم برامج المحاكاة على مجموع من نظريات وطرق الحساب بغرض تبسيط وتسهيل دراسة أي نظام ومن خلال هذا الفصل نستعرض في البداية وصف لنظرية دالية الكثافة **DFT** التي تعتبر واحدة من أهم نظريات الحساب المعتمدة ولمختلف التقريبات [1]، وكذلك أهم طرق الحساب المدمجة في برامج المحاكاة، كما سنتطرق أيضا في الاخير إلى وصف عام لبرامج المحاكاة **WIEN2K** [2] التي تستند عليه دراستنا والتعرف على كيفية استخدامه لحساب مختلف الخصائص الفيزيائية.

**II-2- معادلة شرودينغر للبلورة - Schrodinger equation**

تهتم فيزياء الكم بتطوير استخدام الطرق المعتمدة على حل معادلة شرودينغر [3]، التي تصف حركة الإلكترونات والأنوية المكونة لأي نظام بلوري، وتكتب هذه المعادلة بالشكل:

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

حيث :

$H$ : هاميلتون النظام.

$\psi$ : الدالة الموجية التي تصف حالة النظام.

$E$ : الطاقة الكلية للنظام.

لنظام (ذرات في بلورة) له نواة  $N$  و إلكترون  $e$ ، يمكن كتابة الهاميلتون الكلي له على النحو التالي:

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

حيث:

الطاقة الحركية للإلكترونات:

$$T_e = \sum_i \frac{P_i^2}{2m_i} = \sum -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla^2_i)$$

الطاقة الحركية للأنوية:

$$T_N = \sum_\alpha \frac{P_\alpha^2}{2M_\alpha} = \sum -\frac{\hbar^2}{2M} (\nabla^2_\alpha)$$

طاقة تفاعل إلكترون - إلكترون:

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

طاقة تفاعل إلكترون - نواة

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

طاقة تفاعل نواة - نواة

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

حيث:

$M$  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  $j$ .

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

هذا الوصف يتضمن عددا كبير من درجات الحرية، وبالتالي يستحيل الحصول على حل دقيق لهذه المعادلة [3] لأن المشكلة في عدد الجسيمات ولا يتم حلها إلا من خلال عدد معين من التقريبات.

### 3-II-تقريب بورن-اوبن هايمر Born –Oppenheimer approximation :

يعتبر هذا التقريب من أول التقريبات المستخدمة في حل معادلة شرودينغر للأنظمة المعقدة، وهو يستند على اعتبار أن حركة الإلكترونات تكون أسرع بكثير من حركة النواة، نظراً لكون كتلة الإلكترون صغيرة جداً مقارنة بكتلة النواة (كتلة النواة تعادل كتلة الإلكترون مضاعفة ب 1836 مرة)، وعلى هذا الأساس تهمل الطاقة الحركية للنواة [4].

وبناء على ذلك فإن الهاميلتون الكلي للجملة يكتب على الشكل التالي:

$$H = V_{NN} + H_e \quad (3-II)$$

حيث:

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

$$V_{NN}=cte$$

$$T_N=0$$

يعيدنا هذا التقريب إلى معادلات مستقلة، ويمكن كتابة معادلة شرودينغر للإلكترونات بالشكل :

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

هذا التقريب غير كافي لحل معادلة شرودينغر بسبب تعقيد التفاعلات بين الإلكترونات، ولهذا السبب يتم اللجوء إلى استخدام تقريب آخر وهو تقريب هارترى-فوك.

## 4-II-تقريب هارترى-فوك Hartree -Fook approximation

يعتمد هذا التقريب على نموذج الإلكترون المستقل، أي أن كل إلكترون يتحرك منفردا في الحقل المتوسط المتولد عن الأنوية وباقي الإلكترونات الأخرى، وبالتالي يكتب الهاميلتون للذرات المتعددة الإلكترونات على الشكل [5]:

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

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

$U_i(r_i)$ : تمثل الطاقة الكامنة للإلكترون  $i$ .

$V_i(r_i)$ : تمثل الكمون الفعلي لهارترى.

وتكتب الدالة الموجبة الكلية لنظام ذو  $N$  إلكترون كجداء لدوال الحالة على الشكل:

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

أما الطاقة الكلية للنظام فيعبر عنها بمجموع الطاقات الموافقة لكل حالة إلكترونية كالتالي:

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

إذن معادلة شرودينغر للإلكترونات تكتب على الشكل:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r) \quad (10-II)$$

**5-II-نظرية دالية الكثافة (DFT) : Density Functional Theory**

لقد صاغ كل من توماس وفارمي سنة (1927) الطاقة الكلية لغاز الإلكترونات اللامتجانس وافترضوا على أن الكثافة الإلكترونية لها عبارة عن غاز متجانس، وفقاً لمنظور أنه لا يمكن تحديد موقع الإلكترون كجسيم فردي لكن يمكن تقدير احتمال وجوده في عنصر الحجم ويتوافق هذا مع كثافة الإلكترون، توماس وفارمي أهملوا آثار التبادلات التي تنشأ بين الإلكترونات، ولكن تم تصحيح هذا الخلل من قبل ديراك في عام 1930، الذي قدم تقريب التبادل المحلي [6].

تعتمد نظرية دالية الكثافة على وصف النظام بالكثافة الإلكترونية  $\rho(r)$ ، التي تحل محل الدالة الموجية، فقد تم إقترح مفهوم النظرية من أجل التعبير عن طاقة النظام الإلكتروني كدالة لكثافة الإلكترون بالعلاقة التالية [7]:

$$E = E(\rho) \quad (11-II)$$

**1-5-II نظريات هوهنبارغ- كوهن (Hohenberg-Kohn theorems) :**

لقد توصل كل من هوهنبارغ وكوهن إلى البرهان أن الطاقة الكلية للنظام في الحالة الأساسية هي أيضاً دالية للكثافة الإلكترونية الموافقة لأدنى قيمة للطاقة [8]:

$$E(\rho_0) = \text{Min } E(\rho) \quad (12-II)$$

فيمكن التعبير عن دالية الطاقة بالشكل التالي:

$$E(\rho) = \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (13-II)$$

وتعطي دالية الكثافة لهوهنبارغ-كوهن كالتالي:

$$F_{H.K}(\rho) = \langle \psi | T + U | \psi \rangle \quad (14-II)$$

حيث:

$V$ : كمون تفاعل الإلكترونات.

$T$ : الطاقة الحركية للإلكترونات.

و باستخدام تقريب هار تري نجد أن:

$$F_{H.K}(\rho) = \frac{1}{2} \iint 2 \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' + G(\rho) \quad (15-II)$$

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

وطاقة تفاعل هار تري.

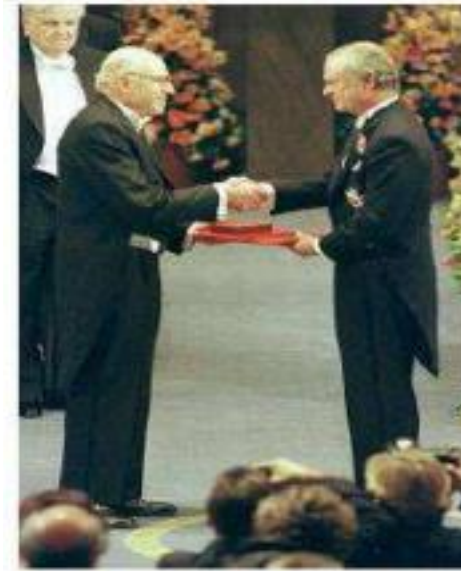


وبهذا أظهر هوهنبارغ وكوهن أن الكثافة الحقيقية للحالة الأساسية هي تلك التي تقلل من الطاقة  $E(\rho)$ ، حيث يتم تحديد طاقة الحالة الأساسية للنظام الإلكتروني بطريقة التباينية.

## II-5-2- نظرية كوهن- شام The Kohn-Sham equations

### II-5-2-1- مبدأ كوهن- شام The Kohn-Sham principle

تعتمد فكرة كوهن وشام على استخدام نظام وهمي للإلكترونات  $N$  الغير متفاعلة بنفس كثافة الإلكترونات في النظام التفاعلي [9]، حيث تكلفت هذه الجهود بحصول Walter kohn على جائزة نوبل في الكيمياء سنة 1998 كما يظهر في الشكل (II-1).



الشكل (II-1): كوهن يتسلم جائزة نوبل

### II-5-2-2- معادلة كوهن- شام The Kohn - Sham equation

قام كل من كوهن و شام بوضع طريقة للحصول على طاقة الحالة الأساسية، بحيث تطبق معادلة كوهن و شام مبدأ التباين لهارتري- فوك، وتعطى لذلك كثافة احتمال تواجد الشحنة بالشكل التالي [11،10]:

$$\rho(r) = \sum \psi_i^*(r)\psi_i(r) \quad (16-II)$$

الطاقة الكلية للإلكترونات هي:

$$E_e = T + V \quad (17-II)$$

أما طاقة هارثري- فوك فهي:

$$E_{HF} = T_0 + (V_H + V_x) \quad (18-II)$$

حيث أن:

$T$ : الطاقة الحركية للإلكترونات في حالة التفاعل.

$V$ : كُمون التفاعل (إلكترون- إلكترون).

$V_H$ : كُمون هارثري.

$T_0$ : الطاقة الحركية للإلكترونات الحرة.

$V_x$ : كُمون تبادل الإلكترونات و يعطى بـ:  $V_x = V - V_H$ .

$V_c$ : كُمون ارتباط الإلكترونات و يعطى بـ:  $V_c = T - T_0$ .

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

$$F_{H,K} = T + V + T_0 - T_0 \quad (19-II)$$

$$= T_0 + V_H + (V_x + V_c)$$

$V_{xc} = V_x + V_c$ : هو كُمون (تبادل- ارتباط).

أي أن الطاقة الكلية هي:

$$E(\rho) = T_0(\rho) + V_H + V_{xc} + V_{ext}(\rho) \quad (20-II)$$

فتكون معادلة كوهن و شام بالشكل التالي:

$$(T_0(\rho) + V_H(\rho) + V_{xc}(\rho) + V_{ext}(\rho))\phi_i = \epsilon_i\phi_i \quad (21-II)$$

### II-5-2-3-حلول معادلة كوهن- شام:

بواسطة معادلة كوهن و شام يمكن تقديم جميع شروط الطاقة والإمكانات المرتبطة بها، فهي تستخدم مدارات كوهن و شام من أجل تطبيق طريقة الموجة المستوية المتزايدة [12]، وبالتالي دالة الموجة الأساسية لها هي:

$$\Psi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (22-II)$$

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

لإيجاد قيم المعاملات  $C_{i\alpha}$  عمليا، يتوجب حل المعادلات الأساسية بطريقة الدورات التكرارية الممثلة في مخطط الشكل (1-II) [13]. بحيث تأخذ طاقة النظام القيمة الأصغر، ومنه تكون حلول معادلة كوهن و شام بالشكل:

$$(H - \epsilon_i o)C_i = 0 \quad (23-II)$$

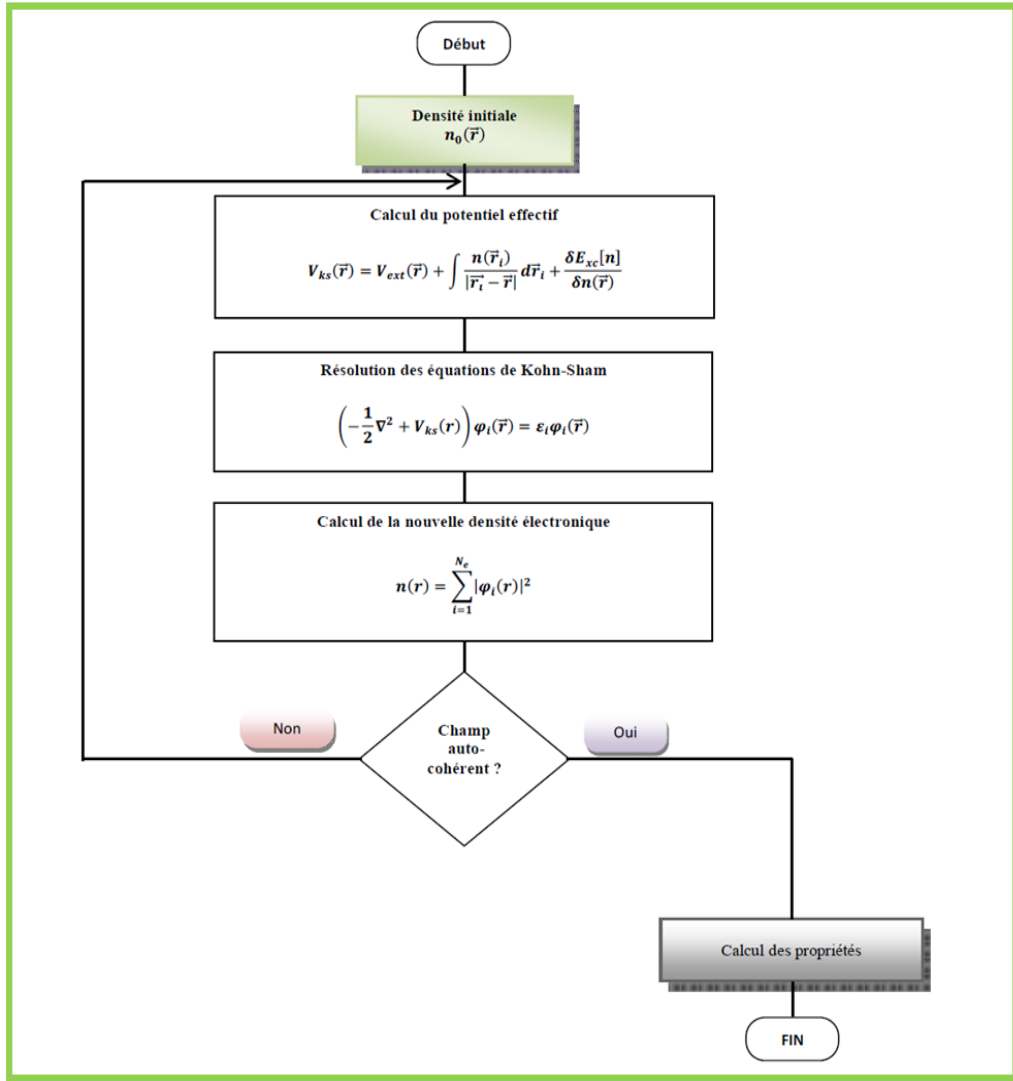
حيث:

$H$ : هاميلتون كوهن- شام.

$O$ : مصفوفة التغطية.

حل معادلات كوهن-شام يسمح لنا بإيجاد الكثافة الإلكترونية بدقة، شريطة أن تكون طاقة التبادل-

الارتباط  $E_{xc}[\rho(r)]$  محددة بدقة، حل هذه المعادلات هو تكراري وفقا لعملية SCF ويؤدي الى معرفة الطاقة الإلكترونية الإجمالية للنظام



الشكل (II-1): مخطط حلول معادلة كوهن-شام [13].

### II-5-3-- طاقة تبادل-إرتباط exchange-correlation energy :

توجد عدة تقريبات تسمح بحساب طاقة تبادل - إرتباط أهمها تقريب الكثافة المحلية LDA و تقريب التدرج المعمم GGA.

### II-5-3-1- تقريب الكثافة المحلية (LDA) Local Density Approximation :

يعد تقريب كثافة الموضع أحد أبسط التقريبات المستخدمة حالياً وأكثرها انتشاراً، وتتمثل فكرة هذا التقريب في استبدال كثافة الإلكترون لنظام حقيقي بكثافة غاز الإلكترون المتجانس. بمعنى آخر، من

المفترض أن يكون لتوزيع شحنة غاز غير متجانس كثافة مماثلة لتوزيع شحنة غاز متجانس عند كل موضع [14]، لذا يمكن تعريف طاقة تبادلية-ارتباط بالشكل:

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr^3 \quad (24-II)$$

والتي يمكن أن تقسم إلى:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (25-II)$$

حيث:

$\varepsilon_x$  : طاقة التبادل

$\varepsilon_c$  : طاقة الارتباط

و لحساب الكثافة الإلكترونية نقوم بعملية الجمع على كل المدارات كالتالي:

$$\rho(r) = \sum \psi_i^*(r) \psi_i(r) \quad (26-II)$$

## II-3-2-تقريب التدرج المعمم (GGA) Generalized Gradient Approximation

تتمثل هذه الطريقة في تقديم تدرج الكثافة لوصف تأثيرات التبادل والارتباط في حين أن أسلوب LDA موضعي بسبب النظر في كثافة مكافئة لكثافة الغاز المتجانس، في الواقع يجعل تدرج الكثافة من الممكن مراعاة اختلاف الكثافة الإلكترونية عند كل موضع، حيث تتم ترجمة النتائج المتحصل عليها في تقريب كثافة الموضع (LDA) على شكل سلسلة نشر تايلور في تقريب التدرج المعمم (GGA) [15،16]، فتكون صيغة طاقة تبادلية - ارتباط على النحو الآتي:

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int \varepsilon_{xc}(\rho(r) \nabla \rho(r)) d^3r \quad (27-II)$$

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

## II-6-أقسام طرق الحساب :

وفقا للتقريب المعتمد لدراسة الكترولونات البلور توجد عدة طرق يمكننا تصنيفها إلى فئتين إما بشكل كامل أو جزئي حيث يوجد أسلوب الكمون الكامل واسلوب الكمون الزائف [15].

**II-6-1-طريقة الكمون الزائف The pseudopotential method:**

إستخدام شبه الكمون أو ما يعرف بالكمون الزائف يتطلب إعادة صياغة للطاقة الكلية للنظام، حيث قام كل من فيليب (philips) وهيلمان (Hellman) بتطبيق هذه الطريقة في الحسابات، والهدف من هذه الطريقة هو تقليل عدد المتغيرات والمعادلات التي يجب مراعاتها [16]، فالصيغة الخاصة بهذه الطريقة عبارة عن إعادة صياغة لنهج الموجة المستوية المتعامدة (OPW) التي إقترحها هيرينغ (Herring)، وتكون دالة موجة التكافؤ في هذه الطريقة متعامدة (بالنسبة إلى جسيم) مع الحالات القلبية [17]، أما معادلة شرودينغر التي يتعين حلها وفقا لفيليب وهيلمان فهي

$$(H + V_R)\Phi_k^c = E_k \Phi_k^v \quad (28-II)$$

حيث:  $V_R$  كمون التنافر الموجب.

**II-6-2-طريقة الكمون الكامل Full-Potential :**

على خلاف طريقة الكمون الزائف فان طريقة الكمون الكامل تأخذ بعين الاعتبار كل الإلكترونات، ويبرر هذا بالحاجة إلى المعلومات المحتواة حول منطقة النواة كالمعلومات المتعلقة بالحقول فانقة الدقة hyperfins وإثارة مستويات القلب وهناك عدة أنواع من كمون كل الالكترونات نذكر منها :

\*الجمع الخطي لمدارات الذرية LCAO وتنفيذ هذه الطريقة في برنامج الحساب

(CRYSTAL).

\*الأمواج المستوية المتزايدة وتنفيذ هذه الطريقة في برنامج الحساب «WIEN2k»

**II-7-البرامج المعتمدة على DFT:**

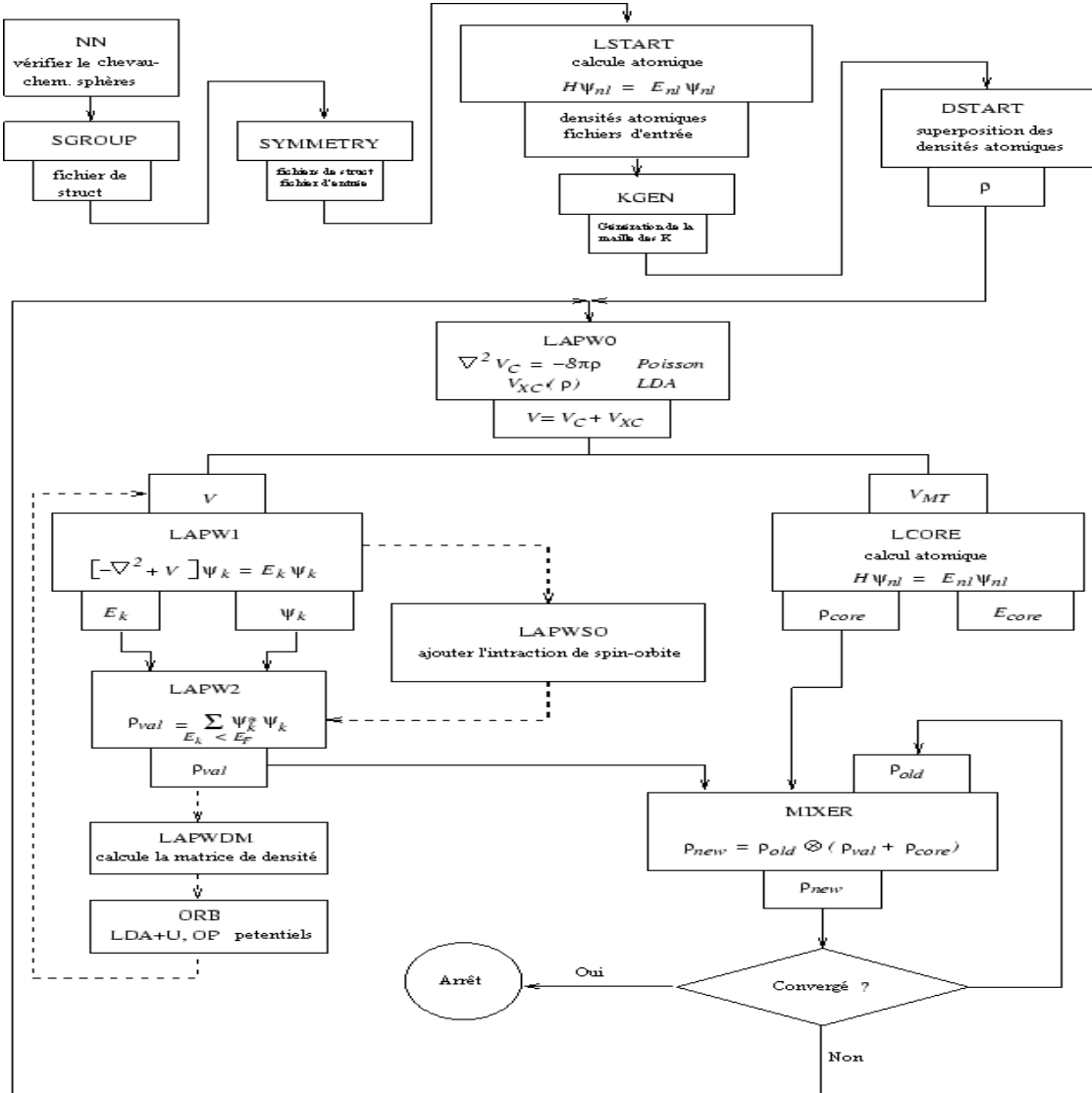
هناك عدة برامج تستخدم نظرية دالية الكثافة من بينها:

SIESTA، BINIT و PWSCF: برامج مجانية .

VASP، WIEN2k و CASTEP: برامج غير مجانية .

سنعتمد في عملنا هذا على الطريقة المنفذة في برنامج الحساب WIEN2k.

## :WIEN2K-1-7-II



الشكل (3-II): مخطط خوارزمية عمل برنامج WIEN2K [18].

## :WIEN2K-2-7-II وصف عام لبرنامج

تم تأسيس وتطوير برنامج WIEN2K بالجامعة التقنية "مواد الكيمياء" بفينا من طرف كل من P.Sorintin و S.Tricky، P.Balah، K.Schwarz نشر في الحواسيب في سنة 1990، وأجريت عليه عدة تحديثات في السنوات التي تلت، وسميت كل نسخة بسنة نشرها ومن بين الإصدارات الأولية لبرنامج WIEN2K تذكر WIEN97/WIEN95/WIEN93 في حين شهد إصدار WIEN2K لسنة 2000m

إستخداما على نطاق واسع لتحديثات والتحسينات الكبيرة من حيث السرعة وسهولة الإستعمال، ويعمل هذا البرنامج تحت نظام التشغيل UNIX أو LINUX [18].

برنامج WIEN2K يعتمد على أساليب الموجات المنتشرة المستوية و المزايدة خطيا ضمن نظرية دالية الكثافة DFT (الشكل (3-II)) وهو يتكون من قسمين:

✓ برامج مستقلة مكتوبة بـ FORTRAN 90.

✓ مخطوطات توفر الصلة بين برامج FORTRAN [22].

### II-7-3- إستخدامات ومميزات برنامج WIEN2K:

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

✓ الخصائص الإلكترونية: بنية عصابة الطاقة، كثافة الحالات والكثافة الإلكترونية.

✓ الخصائص المغناطيسية : العزم المغناطيسي، إستقطاب السبين وتزاوج السبين- مدار.... إلخ

✓ تدرج الحقل الكهربائي والحقول فائقة الدقة les champs hyperfins.

✓ طيف إنبعاث وإمتصاص الأشعة السينية RX.

✓ الخصائص الضوئية (قرينة الإنكسار، قرينة الإنعكاس....).

✓ الخصائص الترموديناميكية ( الأنتالبي... إلخ).

يمكن إضافة برامج مرفقة للـ WIEN2K كبرنامج XCrysDen [19] الذي يتيح لنا مشاهدة ثلاثية الأبعاد لبنية المادة والكثافة الإلكترونية وغيرها، كما يمكننا من رسم بعض المنحنيات تلقائيا مع وضع البيانات اللازمة لذلك وإستنتاج بعض المعاملات الفيزيائية تلقائيا بفضل قاعدة بياناته التي تحوي معلومات حول عناصر الجدول الدوري [20].

### خلاصة:

من خلال ما تطرقنا إليه في هذا الفصل نجد انه لفهم الخصائص الفيزيائية والكيميائية المختلفة للمواد يجب دراسة نظام الإلكترونات التي تتفاعل مع بعضها البعض ومع الأيونات، ويعد حساب هذه



الخصائص لنظام متعدد الأنوية والإلكترونات أمرًا صعبًا للغاية، لأن كل جسيم يتفاعل مع جميع الجسيمات الأخرى، مما يجعل من المستحيل حل معادلة شرودينغر مباشرة. فنظرية دالية الكثافة توضح لنا أنه من الممكن وصف التعقيد الكامل لمشكلة وجود عدد من الأجسام  $N$  من خلال وسيط نظام معطى بها هاميلتون كعامل وظيفي للكثافة الكلية مع فرضية كوهن وشام، كما أن هذه النظرية لا تعطينا شكل هذه الدالية وعمليا يجب أن نلجأ إلى التقريبات الأخرى، رغم التحسينات التي أجريت على دالية الكثافة DFT لا تزال هناك صعوبة في استخدام نظرية الكثافة الوظيفية، توجد عدة برامج للمحاكاة تستند لهذه النظريات ومن بينها نذكر **WIEN2k** وهو برامج محاكاة يستخدم في مجال فيزياء الجسم الصلب والكمياء الكمية .

### المراجع:

- [1] Y. Chaballah, Etude «ab initio» des propriétés optiques et magnétique des surfaces des nitrures XN des métaux de transition, X= (Fe, Co, Ni, Cu), Thèse de doctorat, Université mouloud mammeri de Tizi Ouzou (2014).
- [2] User's guide, wien2k 12.1 (release 30.08.2012) Peter BLAHA, Karlheinz
- [3] بري السعدي، مساهمة في دراسة الخصائص الفيزيائية ل (X= Au, Ag, Cu)  $X_2GdIn$  أطروحة دكتوراه، جامعة سطيف 1 (2013).
- [4] M. Born and J. R. Oppenheimer, Zur Quanttheorie der Moleculen, Ann. Phys, 87 (20) p: 457-484(1927).
- [5] D. R. Hartree, The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods, Proc. Combridge philos. Soc, 24 (1) p : 89-110. (1928).
- [6] E. Fermi, Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente, Z. Phys, 48 (1-2) p : 73-79. (1928).
- [7] N. M. Harrison, An Introduction to density functional theory, CLRC. Daresbury laboratory. Daresbury warrington. WA4 4AD.
- [8] P. Hohenberg and W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, Phys. Rev, B136 (3B), p : 864-871 (1964).
- [9] L. J. Sham and W. Kohn, One-Particle Properties of an Inhomogeneous Interacting Electron Gas, Phys. Rev, 145 (2) p: 561-567(1966).
- [10] W.TIDJEDIT, Propriétés structurales, électroniques, magnéto-optiques et stabilité. structurale des semi-métaux magnétiques, Université de Tlemcen, (2012).

- [11] L. J. Sham and W. Kohn, One-Particle Properties of an Inhomogeneous Interacting Electron Gas, *Phys. Rev*, 145 (2), p: 561-567. (1966).
- [12] S. Cottenier, Density Functional Theory and the Family of (L) APW-methods : a step-by-step introduction, August (2004).
- [13] F.GIMBERT, Structure électronique et propriétés magnétiques et nanostructures et superéseaux Co/Ni (111), Université de Toulouse, (2012).
- [14] J. P. Perdew and W. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, *Phys. Rev*, B45 (23), p:13244-13249. (1992)
- [15] . S.Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction, 6 August (2004)
- [16] H. Hellmann and W. Kassatotschkin, Die metallische Bindung nach dem kombinierten Näherungsverfahren, *Acta Physicochim*, 5 p: 23-44(1936).
- [17] C. Herring, A New Method for Calculating Wave Functions in Crystals, *Phys. Rev*. 57 (12), p: 1169. (1940).
- [18] Z.AYAT, Calcul des propriétés électroniques de quelques dihydrures de terres déterminées par le code de simulation WIEN2k, Université de Ouargla, (2006).
- [19] A. Kokalj. XCrysDen - a new program for displaying crystalline structures and electron densities. *Comp. Mater. Sci.* 28, 155 Code available from <http://www.xcrysden.org> (2003).
- [20] A. REGGAD , Etude calcul Abinito des propriétés structurales et optoélectroniques de Bismuthinite Bi<sub>2</sub> S<sub>3</sub>, Université Ibn Khaldoum Tiaret ,(2013).

# الفصل الثالث:

نتائج المحاكاة ومناقشتها

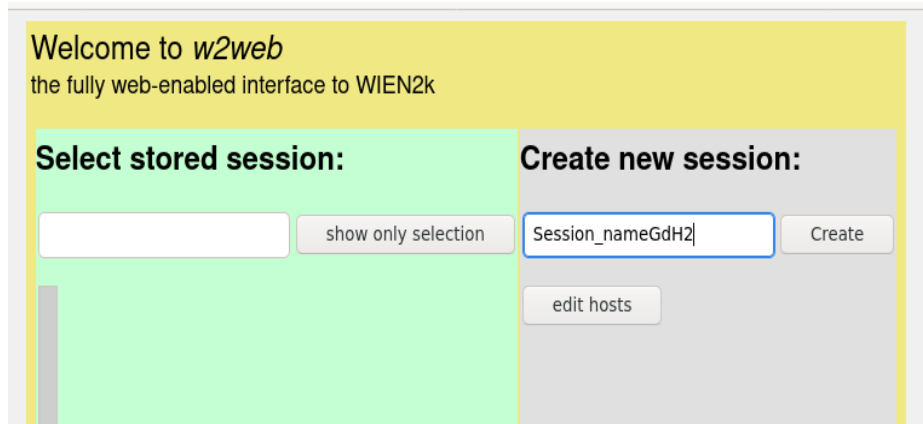
**III-1-1- مقدمة:**

في هذا الفصل سنتناول الجانب العملي من بحثنا حيث ستنم دراسة ثنائي هيدريد الكادولينيوم ( $GdH_2$ ) ذو البنية البلورية المكعبة ممرزة الوجوه بإستخدام برنامج WIEN2K [1] في قاعدة الأمواج المستوية مزادة وخطية مع كمون كامل (FP-LAPW) [3,2] وتقريب التدرج المعمم GGA بإعتماد على نظرية دالية الكثافة (DFT) [4]، حيث سنقوم بحساب الخصائص البنيوية، الترموديناميكية والإلكترونية لهذا ثنائي الهيدريد.

**III-2-1- طريقة الحساب:****III-2-1- إنشاء ملف Creating a session**

لإنشاء ملف البنية نقوم بما يلي :

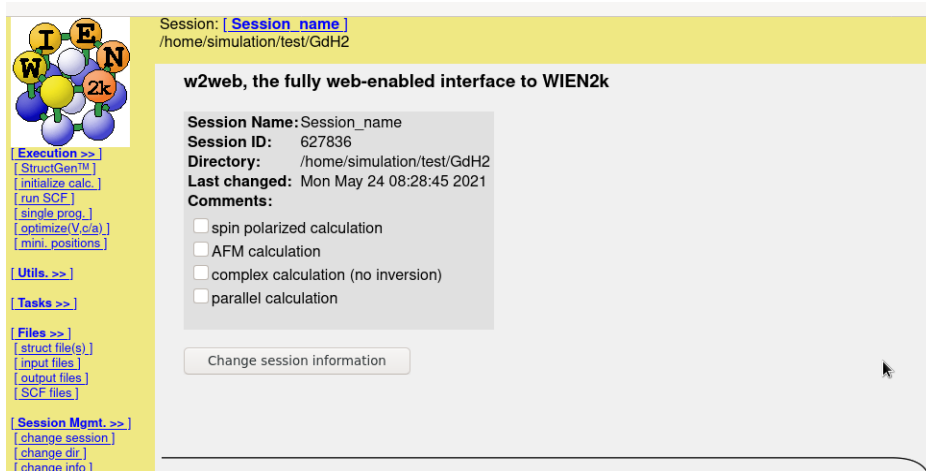
بإستخدام session Mgmt يمكن تغيير دليل سابق أو إنشاء دليل جديد حيث ننشئ دليل جديد نسميه sessionGdH<sub>2</sub> (كما في الشكل (III-1)) بإستخدام زر الإنشاء Create ثم نضغط على الدليل الحالي، بعدها نعيد تشغيل النافذة الزمنية W2web لنحصل على النافذة المبينة في الشكل (III-2) [5].



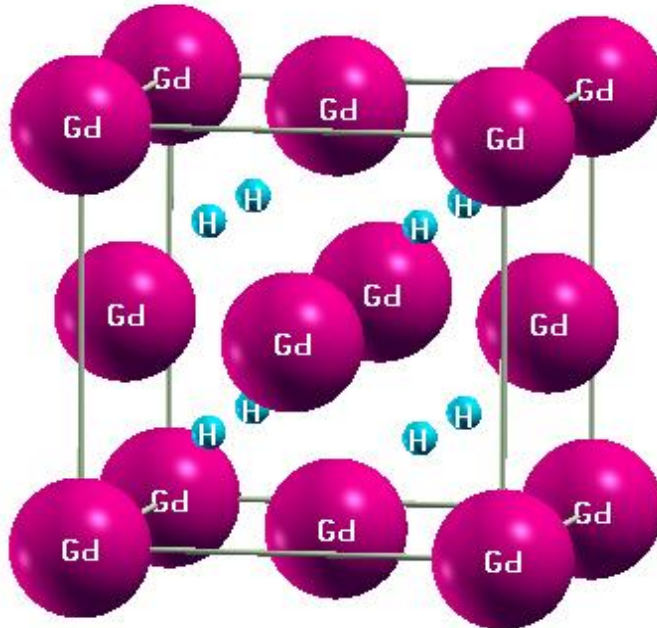
الشكل (III-1): إنشاء ملف case-directory.

بعد فتح برنامج WIEN2K وإنشاء ملف باسم  $GdH_2$  نقوم بفتح نافذة StructGen التي تعتبر أساس لكل العمليات الحسابية القادمة عن طريق الواجهة w2web، ثم نقوم بإدخال المعطيات المتمثلة في الخواص الفيزيائية للبنية البلورية. نقوم أولاً بذكر إسم المركب والذي هو  $GdH_2$  بعد ذلك نذكر نوع الخلية والتي هي مكعبة ممرزة الوجوه (FCC) ذات زمرة التناظر Fm-3m، حيث كل الزوايا متساوية

$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ . ثانياً وباستخدام البرنامج XCrysDen [6] نتحصل على الشكل (III-1) الممثل للبنية البلورية لـ  $GdH_2$ .



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

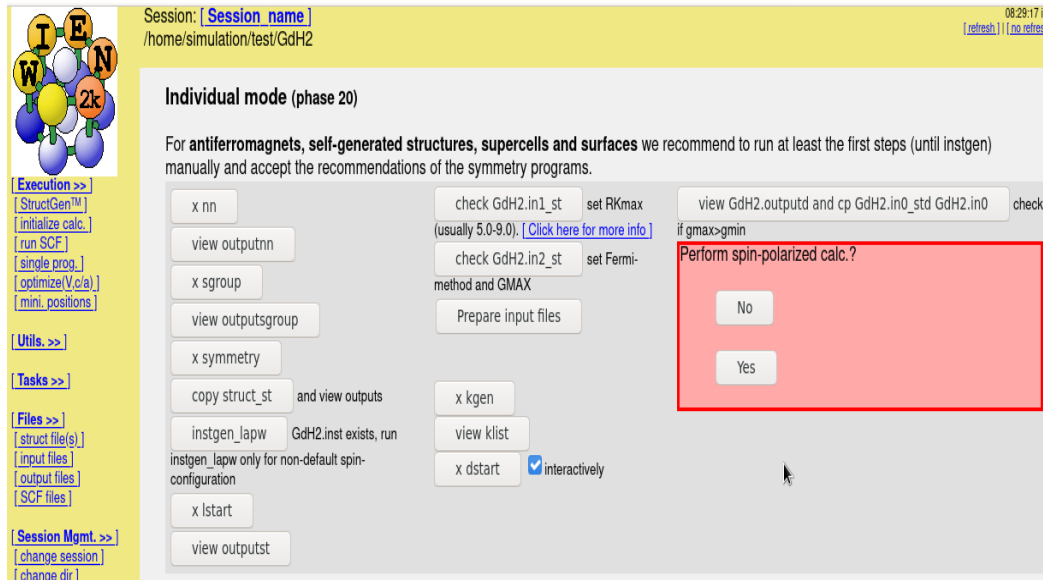


الشكل (III-3): البنية البلورية لـ  $GdH_2$  باستخدام XCrysDen [6].

### III-2-2-تهئية الحساب initialization of the caculation

من خلال التعليمية initialize calculation تظهر نافذة تهئية أنظمة الإستعداد الأولية تكون عن طريق تنفيذ مجموعة من البرامج الفرعية الموضحة في الشكل (III-4)، حيث تكون البداية من البرنامج xnn إلى غاية برنامج dstart لكل برنامج فرعي من هذه البرامج وظيفه معينة، عند تنفيذنا لهذه البرامج الفرعية نأخذ بعين الإعتبار الشروط التالية :

- ✓ عند الخطوة X SYMMETRY نختار NO.
- ✓ حالة عدم إستقطاب السبين no spin –polarization عند تنفيذ برنامج instgen-lapw.
- ✓ عند الخطوة X LSTART نختار طريقة GGA.
- ✓ عند الخطوة X KGEN نختار عدد النقاط K=1000.
- ✓ نتأكد أن Gmax أكبر من Gmin ثم على NO.
- ✓ وبعد الإنتهاء من جميع الخطوات نضغط على التعليمية Continue With SCF.



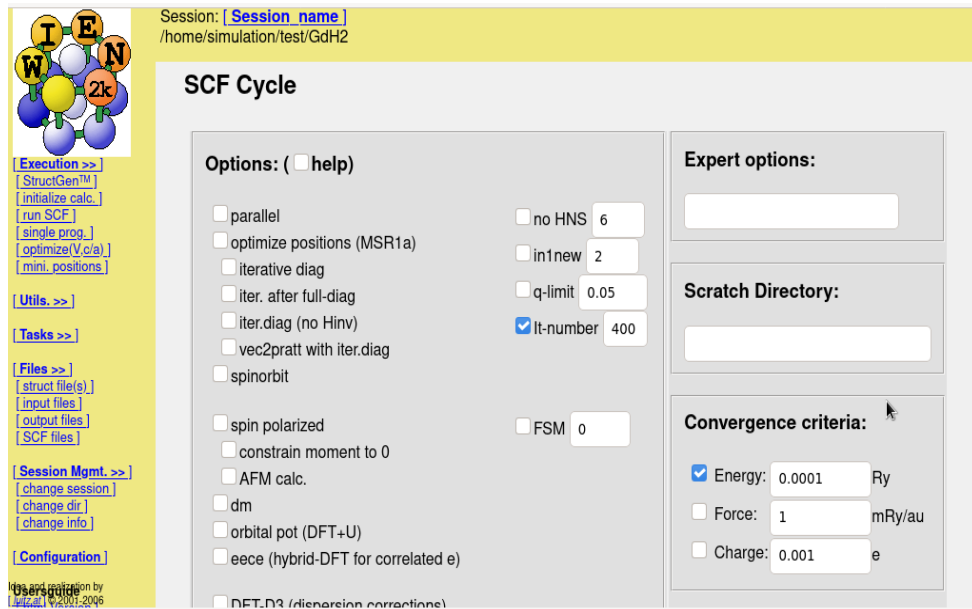
الشكل (III-4): برنامج الإعدادات الأولية.

ونختار التعليمية Start scf cycle وبالضغط عليها لمواصلة الحساب.

### III-2-3- حلقة الحساب SCF calculation (Scf):

بعد التهيئة يظهر برنامج إمكانية بدء حلقة Scf (الشكل (III-5)) عندها نتبع الخطوات من LAPW0 إلى الخطوة MIXER كما يلي :

- ✓ البرنامج الأول لحلقة Scf هو LAPW0 الذي يقوم بحساب الكمون الكلي إنطلاقاً من الكثافة.
- ✓ البرنامج الثاني LAPW1 الذي يسمح بحساب القيم الذاتية والمتجهات الذاتية لدالة الموجة في الأساس الجديد (الأساس التي تكون فيه المصفوفة قطرية) وهو البرنامج الذي يستغرق وقت طويل في هذه الحلقة.
- ✓ البرنامج الثالث LAPW2 يقوم بحساب الكثافة الإلكترونية الجديدة لا يستغرق هذا البرنامج وقتاً من الزمن .
- ✓ البرنامج الرابع LCORE يقوم هذا البرنامج بحساب الحالات الداخلية بالنسبة للجزء الكروي (الحالات القلبية).
- ✓ البرنامج الخامس MIXER هذا البرنامج يقوم بجمع جميع الكثافات الإلكترونية (الحالات المركزية، الحالات شبه المركزية، وحالات التكافؤ) في النهاية تتحصل على الكثافة الإلكترونية الجديدة للنظام.



الشكل (III-5): نافذة Scf.

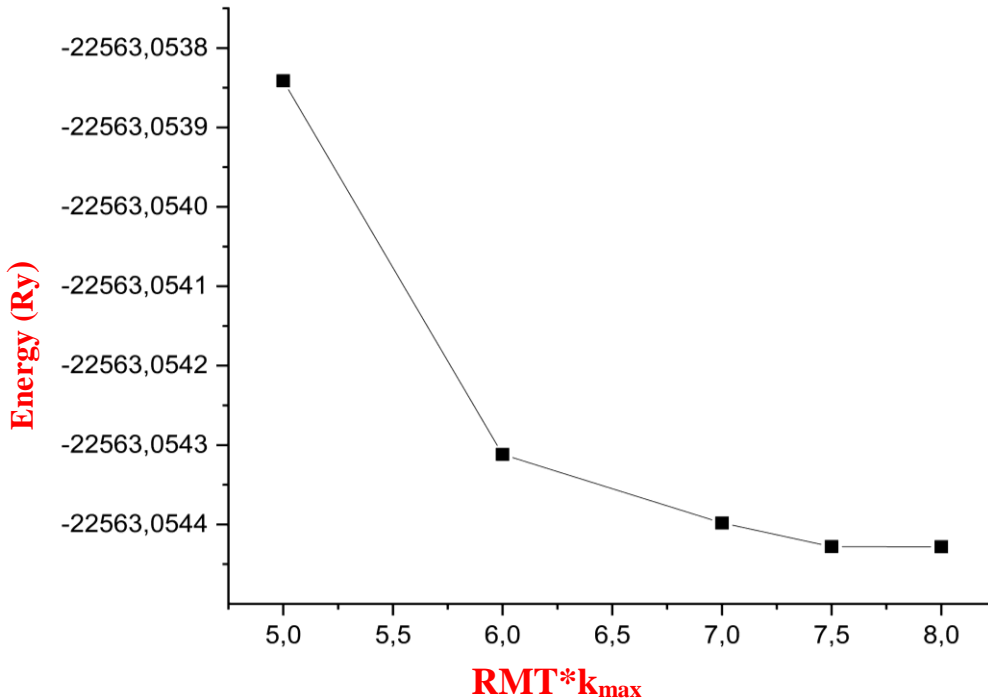
ونختار التعليلة start Scf cycle وبالضغط عليها لمواصلة الحساب.

### III-2-4-تهيلة المعامل $Rmt * K_{max}$ :

نقوم بتغيير قيم  $Rmt * K_{max}$  من 5 الى غاية 8 مع الإبقاء على قيمة كل من ثابت الشبكة و K points ثابتين، ومن أجل كل قيمة لـ  $Rmt * K_{max}$  نقوم بالمراحل المذكورة سابقا أي إنشاء ملف، القيام بالتهيلة وحساب الحلقة Scf بمعيار تقارب لطاقة يساوي  $0.0001 Ry$ . النتائج المتحصل عليها موضحة في كل من الجدول (1-III) والمنحنى (6-III).

الجدول (1-III): تغيير قيم الطاقة الكلية بدلالة تغيير  $Rmt * k_{max}$ .

الطاقة الكلية (Ry)	$Rmt * k_{max}$
-22563.05384133	5
-22563.05431180	6
-22563.05439815	7
-22563.05442777	7.5
-22563.05442797	8



الشكل (6-III): منحنى تغيير الطاقة الكلية بدلالة عدد قيم  $RMT * K_{max}$ .



من خلال المنحنى (6-III) نلاحظ ثبوت قيمة الطاقة عند القيمة  $RMT * K_{max} = 7.5$  وبناء على

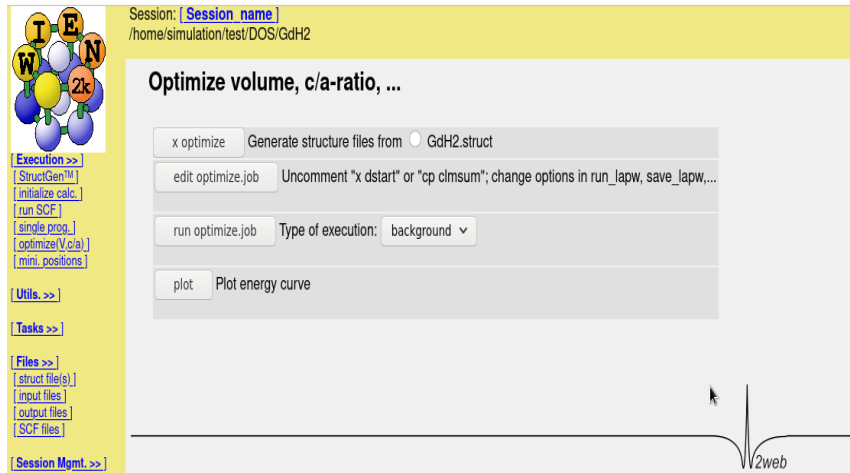
ذلك نختار أحسن قيمة لـ  $RMT * K_{max}$  هي 7.5.

### III-2-5- نتائج تهيئة حجم الخلية Volume Optimization :

في هذا الحساب قمنا بأخذ قيمة  $RMT * K_{max}$  تساوي إلى 7.5 و عدد نقاط في منطقة برليون

الأولى (K points) يساوي إلى 1000.

من خلال التعلية X OptimizV الموضحة في (الشكل (7-III)) تظهر لنا نافذة الشكل مكتوب عليها optimize volume, c/a-ratio، فننتبع الخطوات بالترتيب نختار التعلية xoptimize قصد مسح حالة الإتزان، هذه الكيفية تسمح بتحديد حجم الخلية عند التوازن الموافق للحد الأدنى من الطاقة حيث نقوم بتنفيذ جميع برامج هذه النافذة وذلك بتغيير حجم الخلية نحو الإنضغاط ونحو التمدد بهدف مسح مجال التوازن .



الشكل (7-III): نافذة OptimizV.

ثم نقوم بتنفيذ باقي التعليمات، وعند إختيار التعلية plote نتحصل على منحنى تغير الطاقة بدلالة الحجم الممثل في الشكل (8-III)، إنطلاقاً من هذا المنحنى يمكن إستخراج معلومات عن حجم الخلية عند الإستقرار، بواسطة إسقاط هذا المنحنى على معادلة مرنقا Murnaghan [7, 8] يمكن إيجاد قيمة الحجم الأمثل في حالة الإستقرار (التوازن) عند أقل طاقة من خلالها يمكننا تحديد قيم ثوابت الشبكة البلورية و معامل الإنضغاطية.

تعطى معادلة Murnaghan بالشكل الآتي :

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

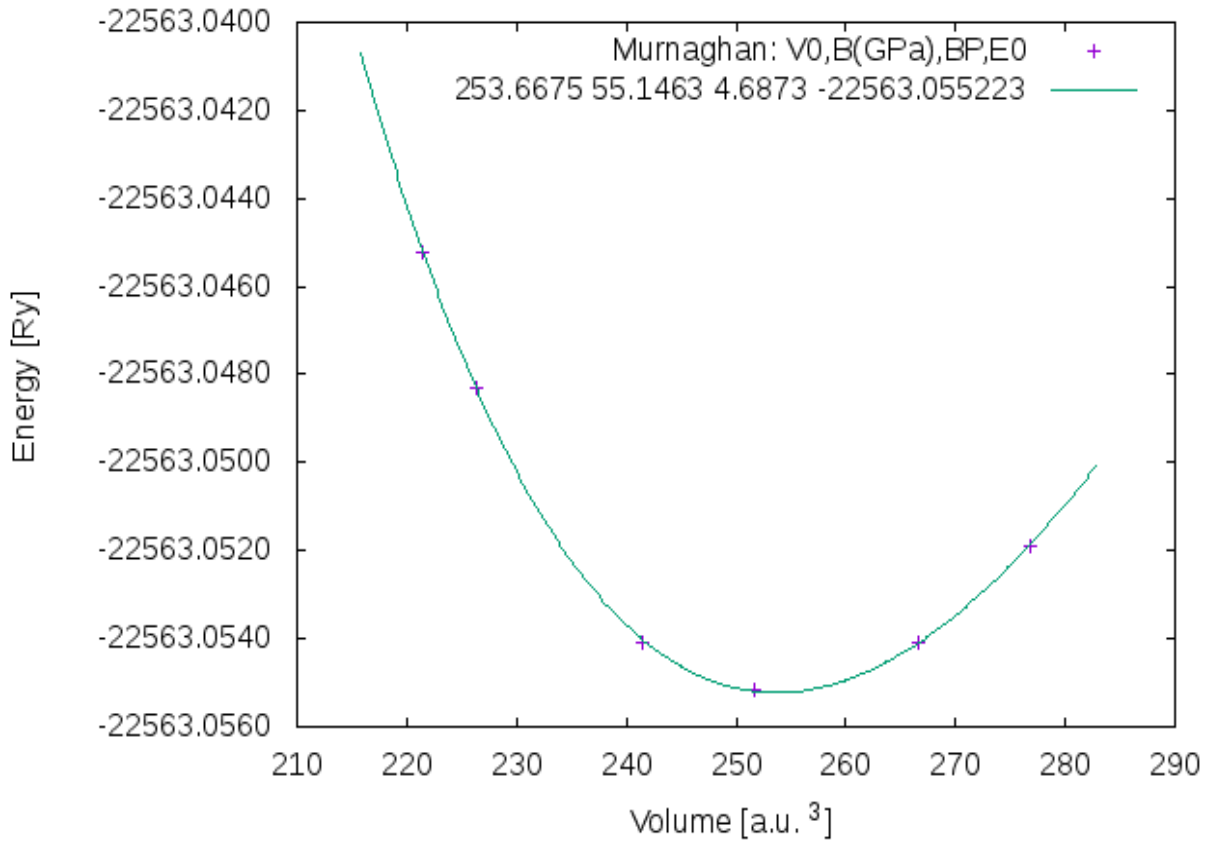
حيث:

$V_0$ : حجم الخلية عند الإستقرار.

$B_0$ : معامل الإنضغاطية.

$B'_0$ : المشتق الأول لمعامل الإنضغاطية بالنسبة للضغط.

GdH<sub>2</sub>



الشكل (8-III): تغير الطاقة الكلية لثنائي هيدريد الكادولينيوم GdH<sub>2</sub> بدلالة الحجم.

يتغير الحجم في المنحنى الممثل في الشكل (8-III) من 210(a.u.<sup>3</sup>) إلى 290(a.u.<sup>3</sup>) أي بخطوة 1 % نلاحظ أن أدنى قيمة للطاقة (أي في حالة توازن) تساوي إلى -22563.055223 Ry والحجم الموافق لهذه الطاقة يساوي إلى 253.667(a.u.<sup>3</sup>) والذي يطلق عليه  $V_0$  (حجم الخلية في حالة الإتزان).

إنطلاقاً من الجدول (2-III) نلاحظ أن هناك إتفاق جيد بين القيمة المتحصل عليها والقيم التجريبية، ويظهر أيضاً أن القيمة المحسوبة لثابت الخلية ل  $GdH_2$  متوافقة مع القيم المتحصل عليها في دراسات سابقة المتوفرة حول هذا ثنائي الهيدريد بالإضافة إلى ذلك فإن ثابت الشبكة ل  $GdH_2$  كان أكبر من قيمة ثابت الشبكة ل  $GdH_{2.25}$ ، ومنه نستنتج أنه كلما زاد تركيز الهيدروجين فإن ثابت الشبكة يتناقص وهذا يتوافق مع ما لوحظ في كل من  $[9] YH_x$ ،  $[10] CeH_x$ ،  $[11] PuH_x$  .

أما قيمة معامل الإنضغاطية المتحصل عليها ل  $GdH_2$  فقد كانت أكبر من تلك المتحصل عليها ل  $GdH_{2.25}$ ، ومنه نستنتج أنه كلما زاد تركيز الهيدروجين فإن معامل الإنضغاطية يزداد وهذا يتوافق مع ما لوحظ في هيدريد الأوربيوم  $[12] ErH_x$  كما يظهر في الجدول (2-III)، وفي كل من  $ScH_x$ ،  $YH_x$ ،  $LaH_x$ ، و  $[13] LuH_x$  .

**الجدول (2-III):** ثابت الشبكة  $a_0$ ، ومعامل الإنضغاطية  $B_0$ ، والمشتقة الأولى لمعامل الإنضغاطية بالنسبة لضغط  $B'$ ، والطاقة الكلية  $E_{totale}$  لثنائي هيدريد الكادولينيوم مع بعض النتائج النظرية والتجريبية المتاحة.

$E_{totale}(Ry)$	$B'$	$B_0(GPa)$	$a_0(\text{Å})$	طريقة الحساب	
-22563.055223	4.6873	55.1463	5.3175	GGA	$GdH_2$
			5.201	GGA [14]	
			5.279	GGA[15]	
			5.326	GGA[16]	
			5.296	Exp.[17]	
			5.303	Exp. [18]	
			5.303	Exp. [19]	
	3.0152	62.4385	5.299	GGA[20]	$GdH_{2.25}$
	9 fixed	$3 \pm 67$		Exp. [21]	$ErH_{1.95}$
	8 fixed	$4 \pm 73$		Exp. [21]	$ErH_{2.091}$

### III-3- حساب الخصائص :

سوف نقوم بتحليل ومناقشة الخصائص الترموديناميكية، عصابة الطاقة وكثافة الحالات الكلية وكثافة الحالات الجزئية، حيث استخدمنا لحساب هذه الخصائص النتائج المتحصل عليها سابقا عندما تكون المادة في حالة إستقرار عند  $Rmt * K_{max} = 7.5$  وثابت الخلية  $a = 5.3157 \text{ \AA}$  و  $K \text{ points} = 1000$ .

### III-3-1- الخصائص الترموديناميكية Thermodynamic properties :

نقوم بتحديد طاقة التشكل  $\Delta H_f$  (formation energ) لثنائي هيدريد الكادولينيوم على النحو التالي :

$$\Delta H_f = E_{GdH_2} - E_{Gd(hcp)} - E_{H_2} \quad (2-III)$$

حيث في المعادلة (2-III) :

$E_{GdH_2}$  : الطاقة لهيدريد الكادولينيوم.

$E_{Gd(hcp)}$  : طاقة الكادولينيوم ذو البنية السداسية المتراسة.

$E_{H_2}$  : طاقة جزيء الهيدروجين.

قمنا بحساب الطاقة الكلية لكل من:  $GdH_2$  ,  $H_2$ ,  $Gd_{(hcp)}$  ، والنتائج المتحصلة عليها سجلت في الجدول (3-III) وذلك بإستخدام ثوابت الشبكة المحسوبة في الجزء (5-1-III).

الجدول (3-III): الطاقة الكلية ل  $Gd_{(hcp)}$  ،  $H_2$  ،  $GdH_2$ .

العنصر	الطاقة الكلية Ry	مراجع
$Gd_{(hcp)}$	-45120.83974182	[22]
$H_2$	-2.32772272	[22]
$GdH_2$	-22563.055223	

للحصول على معلومات أكثر حول إستقرار  $GdH_2$  قمنا بحساب طاقة التماسك ( $E_{coh}$ ) (cohesive energy) ومتوسط طاقة ربط ذرة الهيدروجين ( $E_b$ ) (average binding energy) [23] الموضحتين في المعادلتين التاليتين على الترتيب:

$$E_{coh}(GdH_2) = E_{GdH_2} - E_{Gd}^{atom} - 2E_H^{atom} \quad (3-III)$$

$$E_b(H) = \frac{1}{2} [E_{GdH_2} - E_{Gd(hcp)}] - E_{H(atom)} \quad (4-III)$$

حيث تمثل  $Gd_{(atom)}$  طاقة ذرة الكادولينيوم، و  $H_{(atom)}$  تمثل طاقة ذرة الهيدروجين.

لقد وجدنا أن طاقة ذرة الهيدروجين  $E_{H(atom)}$  تساوي إلى  $12.48834 \text{ eV}$  - و هي نوعا ما أصغر من الطاقة المرجعية  $-13.6058 \text{ eV}$ ، وهذا ممكن راجع إلى أن الحسابات بـ **WIEN2K** تكون عند صفر مطلق.

**الجدول (4-III):** طاقة التشكل ( $\Delta H_f$ ) وطاقة الربط لذرة الهيدروجين ( $E_b(H)$ ) وطاقة التماسك لثنائي هيدريد الكادولينيوم ( $E_{coh}$ ) ومقارنتها بالنتائج التجريبية المتوفرة.

$\Delta H_f \text{ KJ/mol.H}_2$	$E_b(H) \text{ (eV)}$	$E_{coh} \text{ (eV)}$	
-201.63272	-4.39179	-9.49848	$GdH_2$
-196			$GdH_2$ [14]
		-9.450	$GdH_2$ [24]
-220.08304			$ErH_2$ [25]
-200.20706			$ErH_2$ [26]
-212.33520	-4.46977	-13.29038	$TbH_2$ [22]
-213			$TbH_2$ [24]
	-3.59		$CeH_2$ [27]

يبين الجدول (4-III) طاقة التشكل  $\Delta H_f$ ، طاقة ربط ذرة الهيدروجين  $E_b(H)$ ، و طاقة التماسك  $E_{coh}$  لثنائي هيدريد الكادولينيوم ومقارنتها بالنتائج التجريبية و النظرية المتوفرة.

إنطلاقاً من الجدول (4-III) نلاحظ أن:

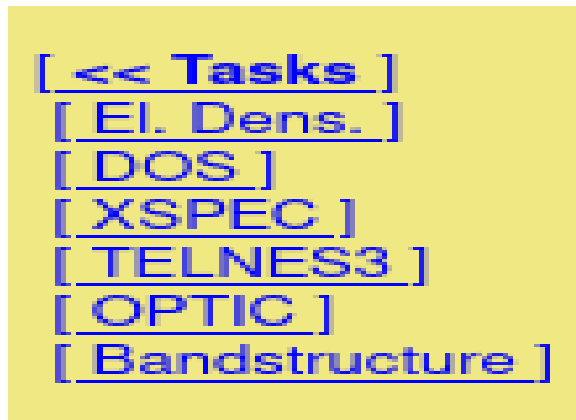
➤ القيمة المحسوبة لطاقة التشكل  $\Delta H_f$  لـ  $GdH_2$  تحمل الإشارة السالبة مما يدل على أن هذا ثنائي الهيدريد يمكن أن يتشكل، وهي أيضاً تقع في حدود مجال طاقات تشكل لكل من  $(TbH_2, ErH_2)$  وهذا يتوافق مع النتائج المتحصل عليها في المرجع [28].

➤ القيمة المحسوبة لطاقة ربط ذرة الهيدروجين  $E_b(H)$  لـ  $GdH_2$  هي أكبر من  $E_b(H)$  لـ  $TbH_2$  وأقل من  $E_b(H)$  لـ  $[28]CeH_2$ ، ومن هذا يمكن أن نستنتج أن طاقة ربط ذرة الهيدروجين تتناسب طردياً مع العدد الذري  $Z$  لذرات التربيئات النادرة  $(Ce, Gd, Tb)$ .

➤ القيمة المحسوبة لطاقة التماسك  $E_{coh}$  لـ  $GdH_2$  متقاربة مع القيمة المتحصل عليها في المرجع [14]، وهي أقل من تلك المحسوبة لـ  $TbH_2$ .

### III-3-2- الخصائص الإلكترونية Electronic properties:

نقوم بإعادة حساب Scf ومباشرة نضغط على Taks الشكل (9-III) والتي هي عبارة عن نافذة تسمح بحساب مجموعة من الخصائص للعينة المدروسة

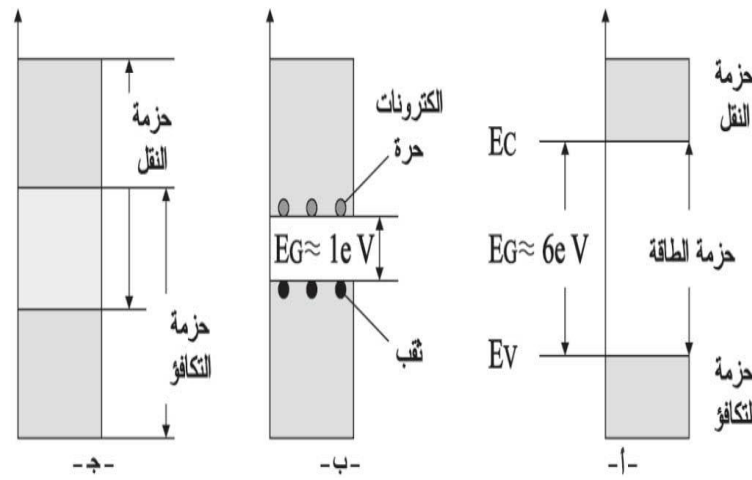


الشكل (9-III) : نافذة حساب الخصائص في برنامج WIEN2k.

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

تعتمد الخواص الفيزيائية للبلورات على مخططات عصابة الطاقة للإلكترونات، حسب نموذج بور لذرة معزولة فإن المستويات الطاقية تكون مفرغة، يفصلها فاصل طاقة يتغير بين مستوي واخر.

في المواد الصلبة تكون الذرات متقاربة كفاية مما يؤدي إلى تفاعلها مع بعضها في هذه الحالة فان كل مستوي طاقة في الغلاف الخارجي ينقسم على نفسه الى عدة مستويات طاقية مكونا حزما طاقية متميزة تسمى عصابات الطاقة، نسمي عصابة التكافؤ اخر عصابة ممتلئة كلياً بالإلكترونات ونسمي العصابة التي تعقبها مباشرة عصابة النقل (الشكل (III-10)) [29].



الشكل (III-10): عصابات الطاقة لكل من (أ) العوازل و(ب) أشباه النواقل و(ج) المعادن.

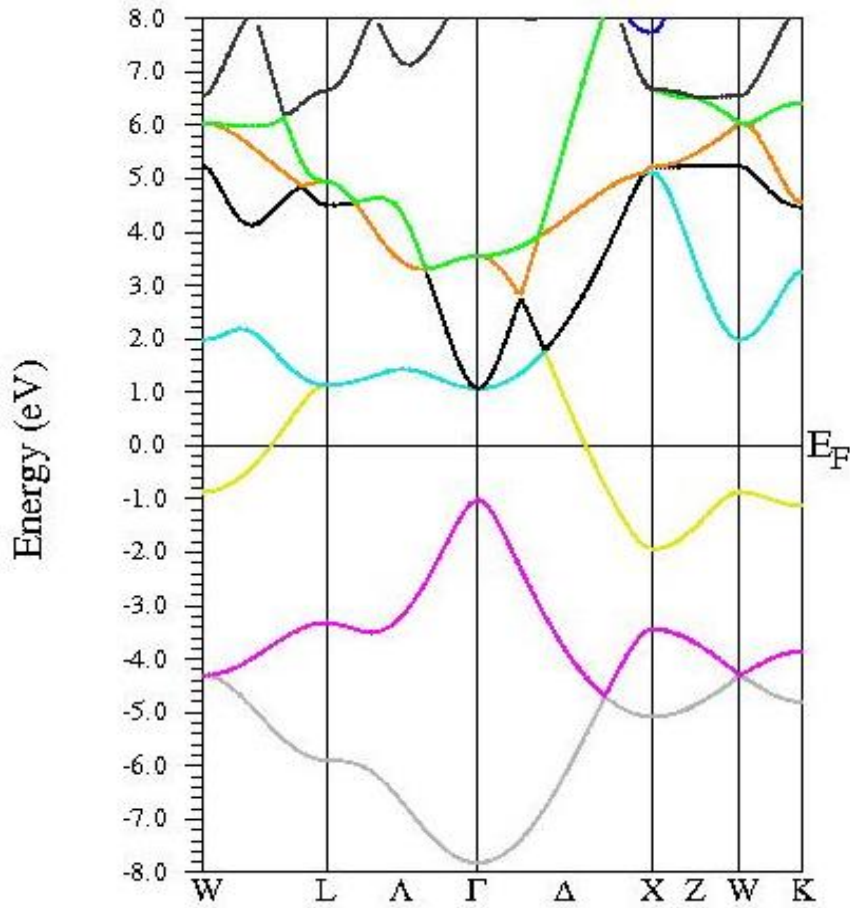
مستوى فيرمي عند الموصلات يمثل أعلى طاقة يشغلها الإلكترون عند درجة حرارة الصفر المطلق (OK)، فعند هذه الأخيرة الإلكترونات لا تكتسب أي طاقة حركية تساعدها على التحرك وتملأ مستويات الطاقة الأدنى أولى ثم الأعلى وعصابة التكافؤ وعصابة التوصيل تكونان متداخلتين كما هو موضح في الشكل (III-10-ج) (نسجل غياب عصابة الطاقة المانعة) عند إرتفاع درجة الحرارة فإن مستوى فيرمي لا تتغير قيمته لأنه أحد المعاملات المميزة للمادة، أما الإلكترونات فهي التي تكتسب طاقة تتخطى بها مستوى فيرمي وبذلك تصبح إلكترونات مثارة.

لحساب بنية عصابة الطاقة نقوم بما يلي :

➤ نأخذ الملف fcc.klist من المجلد SRC.template من WIEN2k ونضعه في ملف العمل

ونعيد تسميته GdH2.klist .

- نأخذ الملف case.insp من المجلد SRC.template من WIEN2k ونضعه في ملف العمل ونعيد تسميته GdH<sub>2</sub>.insp .
- نضغط على Tasks (الشكل (9-III) ) من الواجهة الرسومية "w2web" ونختار التعليمات « Bandstructure » ونضغط على الأزرار واحد تلو الآخر.
- نقوم بإدخال طاقة فرمي E<sub>F</sub> في خطوة «edit.insp» والتي تكون قد سجلت من ملف المخرجات 2.Si.scf.
- نحسب Bandstructure بواسطة « x spaghetti ».
- نمثل Bandstructure بواسطة « plot bandstructure ».



الشكل (11-III):بنية عصابات الطاقة لثنائي هيدريد الكادولينيوم GdH<sub>2</sub>

نحصل على شكل عصابة الطاقة من خلال إتباع المسارات حسب النقاط الخاصة في الفضاء العكسي أي منطقة برليون الأولى (Brillouin zone) وهي تمثل مستويات الطاقة إنطلاقاً من الطاقة الدنيا الى الطاقة العليا. الشكل (11-III) يبين بنية عصابات الطاقة لمركب GdH<sub>2</sub> والتي تعطي منحنيات طاقة للإلكترونات بدلالة شعاع الموجة هذه الأخيرة تكون ممثلة في الفضاء العكسي. نلاحظ من خلال



الشكل (III-11) وجود عصابات تقطع مستوى فيرمي وعدم وجود فجوة الطاقة وهذا يدل على أن ثنائي هيدريد الكادولينيوم له خاصية معدنية.

### III-2-2-3-2- كثافة الحالات الكلية (DOS) Total Density of States :

كثافة الحالات الكلية DOS هو مقدار فيزيائي مهم بواسطة نفهم الحالات الإلكترونية في المادة وتأثيرها على الخصائص الفيزيائية، تسمح لنا كثافة الحالات في التعرف على أغلب خصائص النقل الإلكتروني ويمكن من خلالها معرفة طبيعة الروابط الكيميائية في المادة وانتقال الشحنة عبر المدارات.

الشكل (III-12): نافذة كثافة الحالات لثنائي هيدريد الكادولينيوم GdH<sub>2</sub> في برنامج WIEN2K.

لحساب كثافة الحالات DOS نتبع الخطوات الموضحة في الشكل (III-12) كما يلي:

➤ نحسب ال SCF بالمعاملات المثلى أي بعد التحسين.

➤ نختار « DOS » من القائمة Tasks (الشكل (III-9)) من الواجهة الرسومية w2web ونضغط على الأزرار الواحد تلو الآخر.

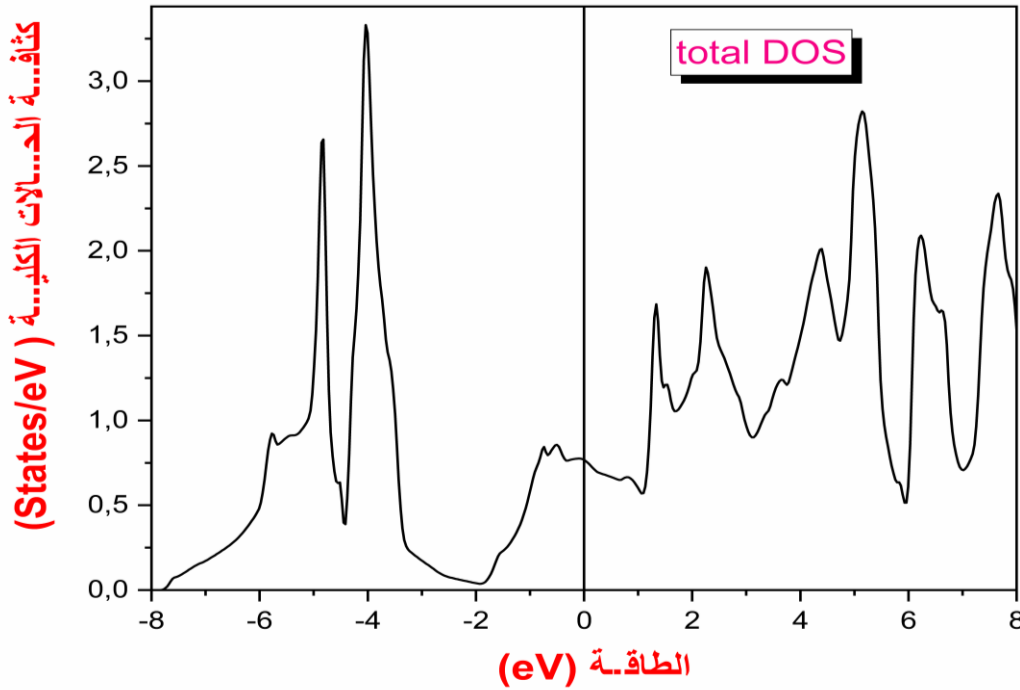
✓ حساب الشحنات الجزئية (x lapw2 -qt1).

✓ إنشاء الملف GdH<sub>2</sub>.int.

يمثل الشكل (13-III) كثافة الحالات الكلية لثنائي هيدريد الكادولينيوم GdH<sub>2</sub>، من خلال هذا الشكل يمكننا أن نقسم المجال الطاقي إلى: مجال الطاقة Ry (-7.88361 إلى -2.30523) الذي يوافق عصابة التكافؤ وتكون كثافة الحالات مملوءة عند درجة الصفر المطلق وهذا الجزء هو المسؤول على الروابط المشكلة لثنائي الهيدريد، ومجال الطاقة من Ry (-1.79501 إلى 8) والذي يعبر عن عصابة التوصيل، حيث نلاحظ أن مستوى فيرمي موجود داخل هذه العصابة حيث كانت قيمته مقدرة ب  $E_F = 0.489443 \text{ Ry}$ ، وهذا دلالة على وجود إلكترونات حرة تشارك في التوصيل، حيث كثافة الحالات غير معدومة كما هو مبين في الجدول (5-III) ومن هذا نستنتج أن هذا ثنائي الهيدريد المدروس له خاصية معدنية.

**الجدول (5-III):** طاقة فيرمي وكثافة الحالات الكلية عند مستوى فيرمي لثنائي هيدريد الكادولينيوم.

الطاقة عند فيرمي $E_F$ (Ry)	كثافة الحالات عند مستوى فيرمي $N(E_F)$ (States/eV)	
0.489443	10.45	GdH <sub>2</sub>

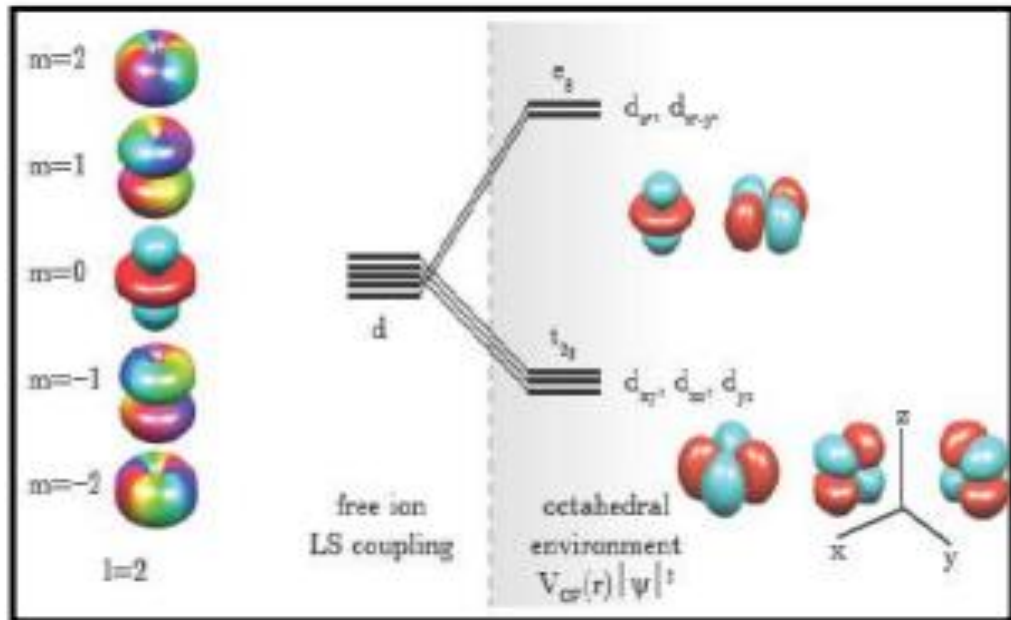


**الشكل (13-III):** كثافة الحالات الكلية (totalDOS) لثنائي هيدريد الكادولينيوم GdH<sub>2</sub>.

### III-3-2-3-3-Partial Density of States كثافة الحالات الجزئية

تمثل كثافة الحالات عدد الحالات الإلكترونية المتاحة في وحدة الطاقة 1eV. أظهرت كثافة الحالات الجزئية توزيع طاقة الإلكترونات لذرة معينة ومدارها (s.p.d).

من المعروف أن المحط الذري d تحت تأثير الحقل البلوري ينقسم إلى خمس مدارات:  $d_{x^2-y^2}$  و  $d_z^2, d_{yz}, d_{xz}, d_{xy}$ . في حالة إذا ما كان المركب متناظر فإن المحط الذري d ينقسم إلى مجموعتين eg و t2g، بحيث أن المجموعة t2g تحتوي على  $(d_{xy}, d_{xz}, d_{yz})$  أما المجموعة eg فإنها تحتوي على  $(d_{x^2-y^2}, d_z^2)$  كما هو مبين في الشكل (III-14) [30].



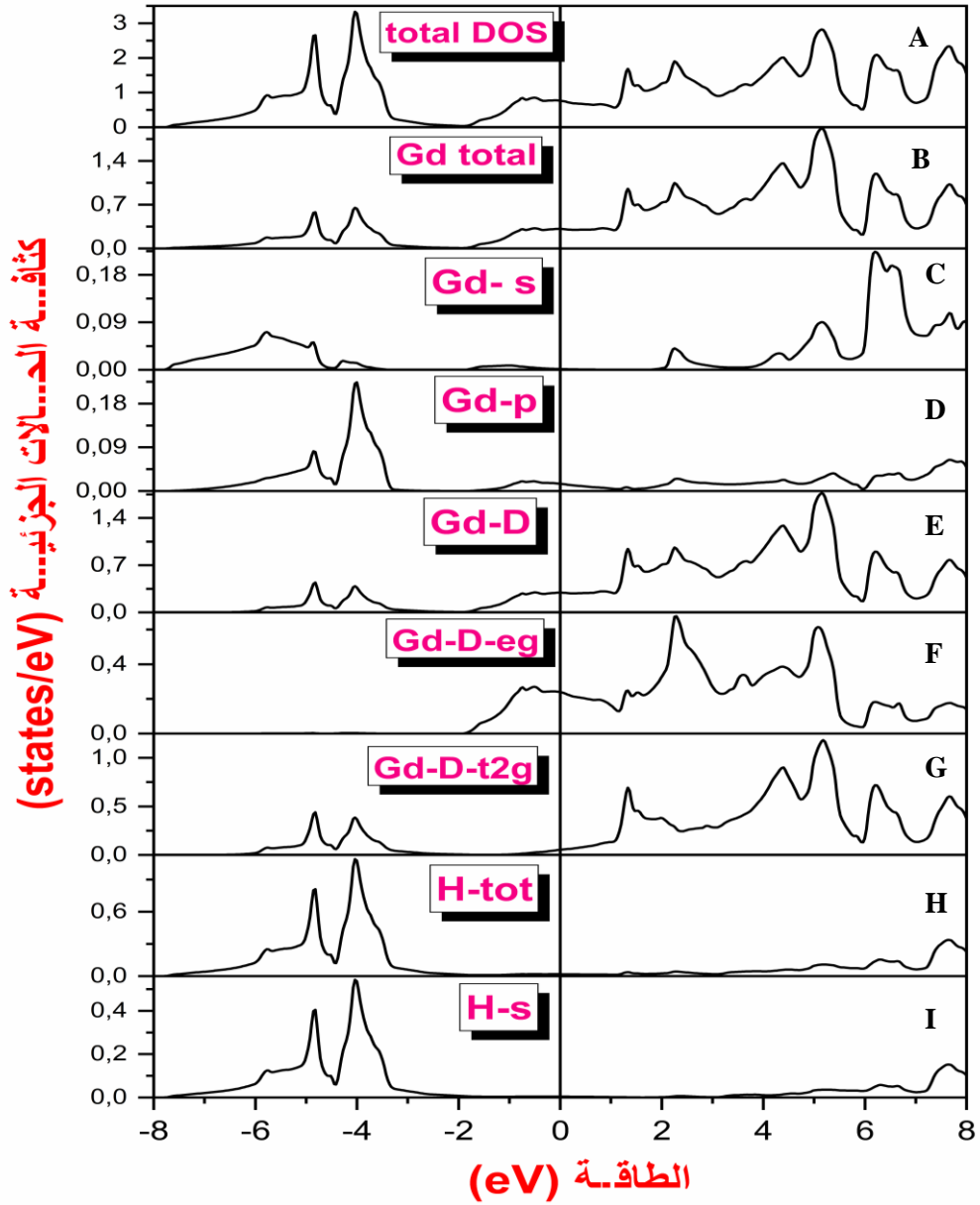
الشكل (III-14): رسم توضيحي لتقسيم المدار d لأيون حربي حقل بلوري ثماني السطوح.

بإتباع الخطوات المذكورة سابقا (DOS) تحصلنا على كثافة الحالات الجزئية لثنائي هيدريد الكادولينيوم  $GdH_2$  الممثلة في الشكل (III-15)، حيث نلاحظ أن الشكل (III-15) يحتوي على المنحنيات المبينة كالتالي:

✓ المنحنى A: يمثل كثافة الحالة الاجمالية لثنائي الهيدريد  $GdH_2$ .

✓ المنحنى B: يمثل كثافة الحالات الكلية لذرة الكادولينيوم.

✓ المنحنى C: يمثل كثافة الحالات الجزئية لذرة الكادولينيوم في المدارs.



الشكل (15-III): كثافة الحالات الكلية والجزئية لثنائي هيدريد الكادولينيوم  $GdH_2$ .

- ✓ المنحنى D: يمثل كثافة الحالات الجزئية لذرة الكادولينيوم في المدار P.
- ✓ المنحنى E: يمثل كثافة الحالات الجزئية لذرة الكادولينيوم في المدار D.
- ✓ المنحنى F: يمثل كثافة الحالات الجزئية لذرة الكادولينيوم في المدار D-eg.
- ✓ المنحنى G: يمثل كثافة الحالات الجزئية لذرة الكادولينيوم في المدار D-t2g.

✓ المنحنى H: يمثل كثافة الحالات الكلية لذرة الهيدروجين.

✓ المنحنى I: يمثل كثافة الحالات الجزئية لذرة الهيدروجين في المدار S.

الجدول (6-III): كثافة الحالات عند مستوى فيرمي للمحطات الذرية s، p، d، deg و dt2g لذرة الكادولينيوم والمحط s لذرة الهيدروجين.

	$N_F(s)$	$N_F(Gd-p)$	$N_F(Gd-d)$	$N_F(Gd-deg)$	$N_F(Gd-dt2g)$	$N_F(H-s)$
GdH <sub>2</sub>	0.02	0.21	3.99	3.26	0.73	0.05

من خلال منحنيات كثافة الحالات الجزئية لـ GdH<sub>2</sub> التي تظهر في الشكل (15-III) نستطيع تقسيم مجال الطاقة الى مجالين:

**المجال الطاقى من -7.88361eV إلى -7.74755 eV :**

الذي يوافق عصابة التكافؤ، ونلاحظ أن:

✓ كثافة حالات معتبرة في مجال طاقى عريض لذرة الهيدروجين في المدار S تتراوح قيمته من (-7.50945 eV إلى -2.16917 eV).

✓ كثافة عالية للمحط D-t2g لذرة الكادولينيوم في المجال الطاقى (-6.21690 eV إلى -2.30523 eV).

✓ محط الذري Gd-P ينتج عنه كثافة حالات ضعيفة في المجال الطاقى (-6.52303 eV إلى -3.35968 eV).

✓ وجود كثافة حالات ضعيفة جدا لذرة الكادولينيوم في المدار S مجالها الطاقى يبدأ من (-7.57748eV إلى -3.97194 eV).

وبناء على هذا نستطيع أن نقول أن هناك تهجين بين المدار S لذرة الهيدروجين والمدار D-t2g لذرة الكادولينيوم.

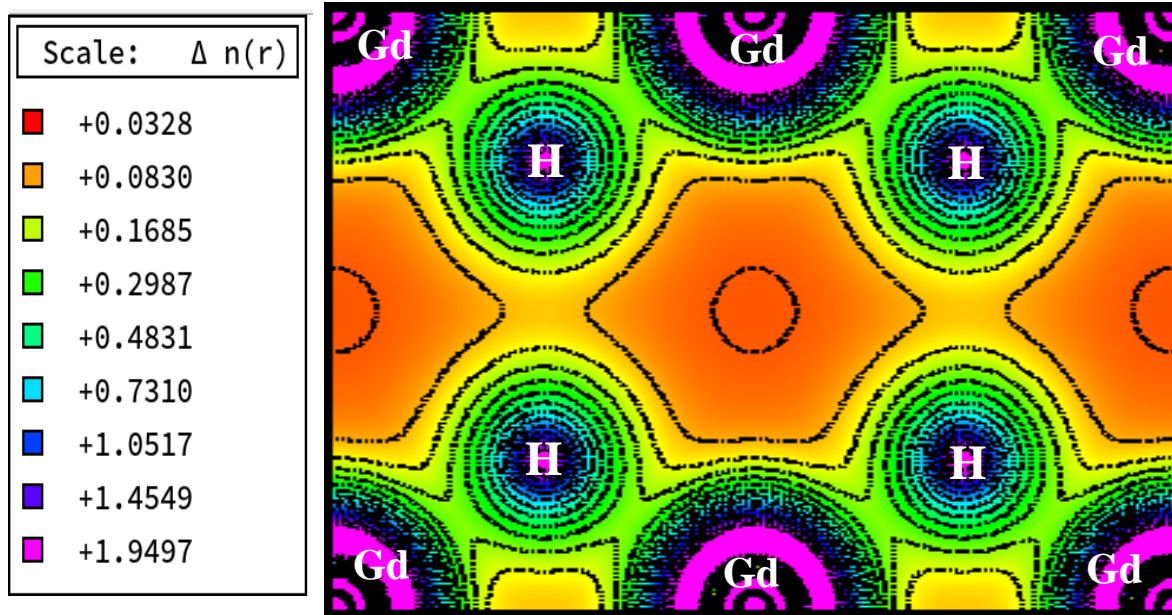
المجال الطاقى من  $-1.76100 \text{ eV}$  إلى  $8 \text{ eV}$ :

هذا المجال يوافق عصابة التوصيل

✓ كثافة حالات عالية في المجال الطاقى الضيق ( $-1.79501 \text{ eV}$  إلى  $0 \text{ eV}$ ) ناتجة عن المحط الذري  $\text{Gd- D-eg}$ ، حيث أن مساهمة هذا الأخير عند مستوى فيرمي عالية وتقدر ب  $3.26 \text{ (States/eV)}$  مقارنة ببقية المحطات الأخرى التي كانت مشاركتها ضعيفة كما هو مبين في الجدول (6-III) بينما كانت مساهمة المحط  $s$  لذرة الهيدروجين ضعيفة جدا.

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

لتحديد طبيعة الرابطة الكيميائية بين  $\text{Gd}$  و  $\text{H}$  قمنا بتحليل كثافة شحنة تكافؤ الإلكترون من خلال تحديد المستوي (110) (و ذلك لاحتوائه على الذرتين معا) لبنية مكعبة ممرزة الأوجه (Fcc) الموضحة في الشكل (16-III) وذلك بإستخدام برنامج XCrysDen [6].



الشكل (16-III): مقطع أفقي للكثافة الإلكترونية لثنائي هيدريد الكادولينيوم في المستوي (110).

حيث نلاحظ من خلال الشكل (16-III) وجود تقارب لكثافة الشحنة الموجودة في المدارات الخارجية لكل من الذرات  $\text{Gd}$  و  $\text{H}$  مع وجود تشوه طفيف على طول الرابطة بين  $\text{Gd}$  و  $\text{H}$  وفي الإتجاه

[111]، وهذا التراكم للشحنة في مناطق الترابط لذرات Gd و H دلالة على وجود رابطة تساهمية بين Gd و H، وهو ما يتفق مع وجود تهجين بين المدار s لذرة الهيدروجين والمحت الذري D-t2g لذرة الكادولينيوم (تحصلنا عليه انطلاقاً من تحليل كثافة الحالات الجزئية). بالإضافة إلى ذلك توجد شحنة قليلة نوعاً ما في المناطق البينية وهذا ما يؤكد وجود رابطة معدنية وهذا ما يتوافق مع النتيجة المتحصل عليها في دراسة بنية عصابة الطاقة وكثافة الحالات الكلية، وجدت نفس النتيجة في دراسة هدريدات أخرى [32،31،25]

### خلاصة:

في هذا الفصل قمنا بدراسة الخصائص البنيوية، الإلكترونية (بنية عصابات الطاقة وكثافة الحالة الكلية وكثافة الحالات الجزئية) و الخصائص الترموديناميكية (طاقة التشكل  $\Delta H_f$ ، وطاقة الربط لذرة الهيدروجين  $E_b(H)$ ، وطاقة التماسك  $E_{coh}$ ) بإستعمال برنامج المحاكاة WIEN2K في قاعدة الأمواج المستوية مزادة وخطية مع كمون كامل (FP-LAPW) وتقريب التدرج المعمم GGA.

والنتائج المتحصل عليها يمكن تلخيصها في:

✓ الخصائص البنيوية: قمنا بتحديد الخصائص البنيوية عند درجة صفر المطلق والمتمثلة في ثابت الشبكة البلورية ومعامل الإنضغاطية، والمشتقة الأولى لمعامل الإنضغاطية بالنسبة لطاقة وتحديد الحجم الأمثل عند حالة التوازن، حيث كانت النتائج المتحصل عليها لقيم ثابت الشبكة البلورية متوافقة مع القيم التجريبية والدراسات النظرية المتاحة.

✓ الخصائص الترموديناميكية: . طاقة التشكل  $\Delta H_f$  المحسوبة لثنائي هيدريد الكادولينيوم تحمل الإشارة سالبة مما يعني أن هذا ثنائي الهيدريد يمكن أن يتشكل.  $E_{coh}$  مستقر من حيث الطاقة

✓ الخصائص الإلكترونية: النتائج المتحصل عليها في دراستنا تؤكد بأن ثنائي هيدريد الكادولينيوم له طابع معدني من خلال ما أظهرته عصابة الطاقة لعدم وجود فاصل طاقي ووجود عصابة طاقة تقطع مستوى فيرمي. وإنطلاقاً من (DOS) فإنه يوجد تهجين بين المحت الذري s لذرة الهيدروجين والمحت الذري D-t2g لذرة الكادولينيوم، بالإضافة إلى ذلك فإنه عند مستوى فيرمي تكون مساهمة المحت الذري s لذرة الهيدروجين تقريبا معدومة بينما المحت الذري D-eg لذرة الكادولينيوم فهو المهيمن. من خلال الكثافة الإلكترونية فإن الرابطة بين Gd و H هي رابطة تساهمية.

## المراجع:

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, Wien2k, an Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. Techn. Universität, Vienna, Austria, 2001, ISBN 3-9501031-1-2. <http://www.wien2k.at>
- [2] D. R. Hamann. Phys. Rev. Lett., 212, 662 (1979).
- [3] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman. Phys. Rev. B, 24, 864 (1981).
- [4] P. Hohenberg and W. Kohn. Phys. Rev., 136, B864, (1964).
- [5] User's guide, wien2k 12.1 (release 30.08.2012) Peter BLAHA, Karlheinz SCHWARZ, Georg MADSEN, Dieter KVASNICKA, Joachim LUITZ.
- [6] A. Kokalj. XCrysDen - a new program for displaying crystalline structures and electron densities. Comp. Mater. Sci. 28, 155 (2003). Code available from <http://www.xcrysden.org>.
- [7] F. D. Murnaghan. Proc. Natl. Acad. Sci. 30, 244 (1944)
- [8] F. Birch. Phys. Rev. 71, 809 (1947).
- [9] Y. Wang and M. Y. Chou. Phys. Rev. B 49, 10731 (1994).
- [10] 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).
- [11] B. Y. Ao, P. Shi, Guo Yong, and T. Gao. Chin. Phys. B 3, 037103 (2013).
- [12] T. Palasyuk, M. Tkacz, and P. Vajda. Solid State Commun. 135, 226 (2005).



- [13] G. Schöllhammer, F. Karsai, and P. Herzig. Fluorite-type rare earth hydrides studied from first principles, in Properties of Fluorite Structure Materials. (2013).
- [14] G. Sudha Priyanga, R. Rajeswarapalanichamy, K. Iyakutti. Materials Science in Semiconductor Processing 31, 415 (2015).
- [15] P. A Schultz, C. S Snow. Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 24, 035005 (2016).
- [16] Z. Ayat, B. Daoudi, A. Ouahab, and A. Boukraa. Metallofiz. Noveishie Tekhnol. 37, 593 (2015).
- [17] M. Chiheb, J. N. Daou, and P. Vajda. Z. Phys. Chem. 179, 271 (1993).
- [18] G. E. Sturdy, R. N. R. Mulford. J. Am. Chem. Soc. 78, 1083 (1956).
- [19] Magee, C. B. ; Journal of the Less-Common Metals 273 - 29072 (1980)
- [20] Z. Ayat, A. Boukraa, and B. Daoudi. J. Rare Earths 34, 66 (2016).
- [21] T. Palasyuk, M. Tkacz, and P. Vajda. Solid State Commun. 135, 226 (2005).
- [22] Z. Ayat; SIMULATION DE PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES DANS DES HYDRURES METALLIQUES 04/07/2019
- [23] Y. Wang and M. Y. Chou. Phys. Rev. B 49, 10731 (1994).
- [24] G. G. Libowitz and A. J. Maeland. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. (1979).
- [25] L. C. Beavis. J. Less-Common Met. 19, 315 (1969).
- [26] P. A. Schultz, C. S. Snow. Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 24, 035005 (2016).
- [27] B. Yao, 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).
- [28] A. Andreasen. Predicting formation enthalpies of metal hydrides. (2004)

- [29] مقدمة في فيزياء الجسم الصلب ، الجزء الثاني ، الجزء الثالث .د.عقيل عزيز داخل  
قسنطينة.الجزائر.
- [30] S. Tóth. Magnetism of 3d Frustrated Magnetic Insulators:  $\alpha$ -  
CaCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,  $\beta$ -CaCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Sr<sub>2</sub>VO<sub>4</sub>. Thesis. Technischen Universität  
Berlin; Berlin.( 2012).
- [31] Z. Ayat, A. Boukraa, A. Ouahab, and B. Daoudi. Rare Met., 1 (2017).
- [32] Z. Ayat, A. Boukraa, B. Daoudi, and A. Ouahab. Chin. J. Phys. 55,  
2157 (2017).

خلاصة عامة

شهدت المحاكاة العددية تقدماً كبيراً في السنوات الأخيرة حيث اكتسبت مكاناً بارزاً في العلم خاصة الفيزياء لتعلقها بكل النهج التجريبية والنظرية، وأيضاً لفهم واستكشاف المادة وسلوكها على المستوى الذري ودراسة الأنظمة مع ما يصل إلى عدة مئات من الذرات ودراسة خصائص المواد، فهذه النظريات والأدوات وأساليب الكمبيوتر تجعل من نمذجة المركبات الحقيقية والهياكل المعقدة يصبح ممكناً تماماً ومن بينها نظرية دالية الكثافة **DFT**.

في هذا العمل قمنا بدراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية لثنائي هيدريد الكادولينيوم  $GdH_2$ ، باستخدام برنامج Wien2K الذي يعتمد على نظرية دالية الكثافة، في قاعدة أمواج مستوية مزادة وخطية مع كمون كامل (**FP-LAPW**) وتقريب التدرج المعمم **GGA**.

قمنا بتحديد الخواص البنيوية عند درجة الصفر المطلق، والمتمثلة في ثابت الشبكة البلورية، ومعامل الإنضغاطية بالنسبة لضغط، والمشتق الأول لمعامل الإنضغاطية، وتحديد الحجم الأمثل عند حالة التوازن الذي يوافق أقل طاقة، حيث كانت النتائج المتحصل عليها متوافقة مع النتائج التجريبية والنظرية المتوفرة.

ومن خلال دراستنا لكثافة الحالات وعصابة الطاقة تبين أن ثنائي هيدريد الكادولينيوم  $GdH_2$  له طابع معدني. و إنطلاقاً من كثافة الحالات الجزئية فإنه يوجد تهجين بين المحط الذري s لذرة الهيدروجين والمحط الذري  $D-t_2g$  لذرة الكادولينيوم والتي تعبر ميزة أساسية لتخزين الهيدروجين في المواد الصلبة، بالإضافة إلى ذلك ومن خلال الكثافة الإلكترونية فإن الرابطة بين Gd و H هي رابطة تساهمية، عند مستوى فيرمي تكون مساهمة الهيدروجين معدومة بينما المحط الذري  $D-eg$  لذرة الكادولينيوم فهو المهيمن.

ثنائي هيدريد الكادولينيوم هو مستقر طاقياً ويمكن أن يتشكل لأن طاقة تشكله وطاقة التماسك وطاقة ربط ذرة الهيدروجين تحمل إشارة سالبة.

وكأفاق مستقبلية سنقوم بدراسة الخصائص المغناطيسية والمرونية لثنائي هيدريد الكادولينيوم  $GdH_2$  بإستعمال التقريبات **GGA** و **GGA+U**.

## ملخص:

للبنية الإلكترونية لهيدريدات العناصر الترابية النادرة أهمية أساسية و تكنولوجية . باستعمال برنامج المحاكاة WIEN2k ، قمنا بحسابات معتمدة على المبادئ الأولية (initio ab) للخصائص الإلكترونية لثنائي هيدريد الكادولينيوم،  $GdH_2$  باستعمال نظرية دالية الكثافة DFT في قاعدة أمواج مستوية مزادة و خطية مع كمون كامل (FP-LAPW) في تقريب التدرج المعمم (GGA). بهذه الطريقة قمنا بتحديد الثوابت البلورية، معامل الإنضغاطية ، كثافات الحالات و بنى عصابات الطاقة في هذا ثنائي الهيدريد، النتائج المتحصل عليها كانت متوافقة مع النتائج التجريبية و النظرية المتوفرة حول ثنائي هيدريد الكادولينيوم  $GdH_2$ .

كلمات مفتاحية: ثنائي هيدريد الكادولينيوم  $GdH_2$  ، نظرية دالية الكثافة (DFT)، الحسابات بمبادئ أولية، initio ab , WIEN2k

## Résumé:

La structure électronique des hydrides de terres rares est fondamentalement intéressante et technologiquement importante. Avec le code de simulation WIEN2k, nous avons effectué des calculs ab initio de propriétés électroniques de dihydride de Gadolinium  $GdH_2$  en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans une base d'ondes plans augmentées et linéarisées, avec un potentiel complet (FP-LAPW) dans l'approximation de gradient généralisé (GGA). Les paramètres de maille, le module de compressibilité, les densités d'états et les structures des bandes d'énergie dans ce dihydride ont ainsi été déterminés. Les résultats obtenus sont en accord avec la littérature et les résultats expérimentaux disponibles.

**Mots-clés:** dihydrides de Gadolinium  $GdH_2$ , théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), calculs ab initio, WIEN2k.

## Abstract:

The electronic structure of rare-earth hydrides is fundamentally interesting and technologically important. With the WIEN2k simulation code, we have performed ab initio calculations of electronic properties for dihydride  $GdH_2$  using the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) approach within the density functional theory (DFT) in the generalized gradient approximation (GGA). Lattice parameters, bulk moduli, density of states and energy band structures in this dihydride have been determined. The results are found to agree with the literature and available experimental data.

**Keywords:** Gadolinium dihydride  $GdH_2$ , density functional theory (DFT), ab initio calculations, WIEN2k.