

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الفيزياء



مذكرة تخرج لنيل شهادة ماستر أكاديمي

التخصص: فيزياء المواد

إعداد الطالبتين: بوشليق هاجر- مكايي نسرين

بمعنوان

**دراسة خصائص ثنائي هيدريد اللانثانيوم LaH_2
بإستعمال نظرية دالية الكثافة DFT**

نوقشت يوم : 2021/06/16

رئيسا	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	أستاذ مساعد أ-	بوراس ناصر
مناقشا	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	أستاذ محاضر أ-	بن طويلة عمر
مشرف	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	أستاذ محاضر ب-	عياط زهية
مساعد	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	أستاذة	بن عيدة مريم

السنة الجامعية: 2020/2021

إهداء

الحمد لله حمدا كثيرا طيبا مباركا فيه سبحانه لا نحصى ثناء عليك انت كما اثنيت على نفسك خلقت فأبدعت، وأعطيت فافضت، فلا حصر لنعمك ولا حدود لفضلك وصلى الله وسلم على أشرف المرسلين ومعلم المعلمين نبينا ورسولنا محمد بن عبد الله الأمين خير من علم وأفضل من نصح.

ألى ينبوع الذي لا يمل العطاء إلى من حاكت سعادتي بخيوط منسوجة من قلبها إلى والدتي الحبيبة.

ألى من سعى وشقى لأنعم بالراحة والهناء الذي لم يبخل بشئ من أجل دفعي في طريق النجاح الذي علمني أن أرتقي سلم الحياة بحكمة وصبر الى والدي الحبيب.

الى كل من حبهم يجري في عروقي ويلهج بذكر أهم فؤدي أخوتي (نور الإسلام، عبد السمیع، مصعب بشير).

الى كل خالاتي واخوالي وعماتي واعمامي وأجدادي كل بإسمه (خيرة، بشير، نفيسة، محمد الصغير).

الى بنات خالاتي (شيماء، فاطمة الزهراء، هبة الرحمان، فرح، ملاك، ألاء، مريم، جنان، سعيدة، اميمة).

إلى أبناء خالاتي (أمجد، عبد الفتاح، عبد القدر، محمد الشريف، صلاح، عبد الكريم، أمير، عبد الرحمان، محمد راتب).

وبأخص إلى حبيب قلبي أشرف عبدالنور رحمه الله.

الى كل من سرنا سويا ونحن نشق الطريق معا نحو النجاح والإبداع الى من تكاتفنا يدا بيد ونحن نقطف زهرة وتعلمنا (بوشليق هاجر، مخلوفي صفية، طرايفية رابعة، قريدة صباح، بن الضب ليلي، حمدات فردوس، أسماء سعيدي، خديجة بن علي، طواهر وفاء).

الى كل من علمونا حروفا من ذهب وكلمات من درر وعبارات من أسمى وأجلى عبارات في العلم إلى من صاغوا لنا علمهم حروفا ومن فكرهم منارة تنير لنا سيرة العلم والنجاح إلى اساتذتنا الكرام من الإبتدائي إلى هذا اليوم.

الأهداء

بسم الله الرحمن الرحيم

(وقل إعملوا فسيرى الله عملكم ورسوله)

صدق الله العظيم

إلهي لا يطيب الليل إلا بشكرك ولا يطيب النهار إلا بذكرك.. ولا تطيب اللحظات إلا بذكرك... ولا تطيب الآخرة إلا بعفوك... ولا تطيب الجنة إلا برؤيتك الله جل جلاله إلى من بلغ الرسالة وأدى الأمانة... ونصح الأمة... إلى نبي الرحمة ونور العالمين

سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم

إلى من ربياني صغيرا

إلى من كلله الله بالهيبة والوقار... إلى من علمني العطاء بدون إنتظار.... إلى من أحمل إسمه بكل إفتخار

إلى من افتقده في مواجهة الصعاب..... ولم تمهله الدنيا لأرتوي من حنانه

والدي -محمد- رحمه الله

إلى ملاكي في الحياة.... إلى معنى الحب والحنان و التفاني.... إلى بسمه الحياة وسر الوجود

على من دعائها سر نجاحي وحنانها بسلم جراحي إلى أغلى الحاييب

أمي الحبيبة-خديجة-

إلى أخي* بلقاسم، نور الدين، الأمين* ورفيق دربي هذه الحياة في نهاية مشواري
الدراسي أريد أن أشكرك على مواقفك النبيلة إلى من تطلعت لنجاحي بنظرات الأمل

إلى من بها أكبر وعليه أعتمد....إلى شمعة مقتدة تنير ظلمة حياتي

إلى من بوجودها أكتسب قوة ومحبة لا حدود لها إلى من عرفت معها معنى الحياة

أختي*كل واحدة بإسمها*

إلى أبنائي أخي*دعاء-بشرى -غفران-محمد طه* وإلى أمهم الغالية -رحمها الله-

إلى الأخوات التي لم تلدهن أُمي...إلى من تحلو بالإخاء وتميزوا بالوفاء والعطاء إلى
ينابيع الصدق الصافي إلى من معهم سعدت، وبرفقتهم في دروب الحياة الحلوة
والحزينة سرت..... إلى من كانوا معي على طريق الحياة والخير.....إلى من عرفت
كيف أجدهم وعلموني أن لا أضيع

صديقاتي نسرين، مخلوفي صفية، قروط نور الهدى، أحلام، أسماء، وفاء، إيمان،
خديجة، مريم، منى، رميساء، إلهام.

إلى كل من علمني وأخذ بيدي، وأنار لي طريق العلم والمعرفة

إلى كل من علمني حرفاً أصبح سنا برقه يضيء الطريق أمامي

إلى من علمني..... إلى إمامي وشيخي ومعلمي لكتاب الله

الإمام -زوزو بلقاسم-

إلى كل من شجعني في رحلتي إلى التميز والنجاح

إلى كل من ساندني، ووقف بجانبني

إلى كل من قال لي لا، فكان سببا في تحفيزي

إلى كل من كان النجاح طريقه والتميز سبيله

إليكم جميعا الشكر والتقدير والإحترام

تشكرات

لابد ونحن نخطو خطواتنا الأخيرة في الحياة الجامعية من وقفة نعود إلى أعواننا
قضيناها في رحاب

الجامعة مع أستاذتنا الكرام الذين قدموا لنا الكثير باذلين بذلك جهودا كبيرة في
بناء جيل الغد لتبعث الأمة من جديد

وقبل أن نمضي تقدم أسمى آيات الشكر والإمتنان والتقدير والمحبة إلى الذين
مهدوا لنا طريق العلم والمعرفة إلى جميع أستاذتنا الأفاضل

"كن علما فإن لم تستطع فكن متعلما، فإن لم تستطع فأحب العلماء، فإن لم تستطع
فلا تبغضهم

وأخص بالتقدير والشكر:

الأستاذة: عياط زهية

التي نقول لها بشراك قول رسول الله صلى الله عليه وسلم:

"إن الحوت في البحر، والطير في السماء، ليصلون على معلم الناس الخير"

والشكر موصول إلى أعضاء لجنة المناقشة: الاستاذ "بوراس ناصر" رئيسا
والدكتور "عمر بن الطويلة" مناقشا على قبولهم وإخراجها في أبهى حلة، ولا
ننسى بالذكر الأستاذة مريم بن عيدة مساعدتي في هذا العمل.

كما يتسنى لنا في هذا المقام أن نتقدم بالشكر والتقدير للأستاذ الدكتور "بوكرام
عمر" مدير مخبر الطاقات الجديدة و المتجددة في المناطق الجافة والصحراوية
(LENEREZA) لكل ما قدمه لنا من دعم وتسهيلات ولكل أعضاء المخبر.

وكذلك أشكر كل من ساعدني على إتمام هذه المذكرة وقدم لنا يد العون
والمساعدة وزودنا بالمعلومات اللازمة

المحتويات	
	الاهداء
	التشكرات
i	المحتوى
iii	قائمة الأشكال
iv	قائمة الجداول
1	المقدمة العامة
2	المراجع
	الفصل الأول عموميات حول تخزين الهيدروجين و هيدريد اللانثانيوم
3	1-1 المقدمة
3	2-1 طرق إنتاج الهيدروجين
4	1-2-1 التحليل الكهربائي للماء
4	2-2-1 طريقة التفكك الحراري
4	3-1 نقل الهيدروجين
4	4-1 تخزين الهيدروجين
5	1-4-1 الهيدروجين السائل
5	2-4-1 الهيدروجين بشكل غاز
5	3-4-1 تخزين الهيدروجين في المواد الصلبة
5	1-3-4-1 الإمتزاز
5	2-3-4-1 الإمتصاص
6	5-1 الهيدريدات
6	1-5-1 الهيدريدات الأيونية
6	2-5-1 الهيدريدات التساهمية
6	3-5-1 هيدريدات المعادن
8	6-1 الأتربة النادرة
9	7-1 اللانثانيوم
9	1-7-1 خصائص اللانثانيوم
9	2-7-1 إستخدامات اللانثانيوم
10	8-1 هيدريد اللانثانيوم
11	ملخص
12	المراجع
	الفصل الثاني نظرية دالية الكثافة DFT وبرنامج الحساب Wien2k.
13	1-2 مقدمة
13	2-2 معادلة شرودينجر
15	3-2 التقريب الأدياباتيكي
15	4-2 تقريب هارترى-فوك
17	5-2 نظرية دالية الكثافة
17	1-5-2 نظرية هوهنبارغ-كوهن
18	2-5-2 معادلة كوهن-شام

19	3-5-2 حلول معادلة كوهن-شام
20	4-5-2 طاقة تبادل- إرتباط
20	1-4-5-2 تقريب كثافة الموضع
20	2-5-5-2 تقريب التدرج المعمم
21	6-2 البرامج المستخدمة لـ DFT.
21	1-6-2 برنامج Wien2k.
21	2-6-2 إستخدامات Wien2k.
22	الملخص.
22	المراجع.
	الفصل الثالث النتائج و المناقشات
24	1-3 مقدمة
24	2-3 طريقة الحساب.
24	1-2-3 إنشاء ملف البنية.
25	2-2-3 اختبارات التقارب.
26	3-2-3 تهيئة الحساب.
28	3-3 حساب الخصائص.
28	1-3-3 الخصائص البنيوية.
32	2-3-3 الخصائص التيرموديناميكية.
34	3-3-3 الخصائص الإلكترونية.
34	1-3-3-3 بنية عصابات الطاقة.
36	2-3-3-3 كثافة الحالات الكلية والجزئية.
40	3-3-3-3 الكثافة الإلكترونية.
41	الملخص.
41	المراجع.
44	خاتمة

قائمة الأشكال

الرقم	العنوان	الصفحة
1-1	رسم توضيحي للهيدروجين	3
2-1	آلية تخزين الهيدروجين في هيدريدات المعادن	7
3-1	عناصر الأتربة النادرة	7
4-1	التركيب البلوري سداسي مركزي الوسط	8
5-1	مخطط الأطوار لهيدريدات الترابيات النادرة.	10
1-3	البنية البلورية لثنائي هيدريد اللانثانيوم LaH_2 .	24
2-3	منحنى تغير الطاقة بدلالة تغير قيم $R_{\text{MT}} * K_{\text{max}}$.	26
3-3	نافذة تهيئة الحساب في برنامج Wien2k .	27
4-3	حلقة SCF.	28
5-3	نافذة Optimize Volume.	29
6-3	الطاقة الكلية لثنائي هيدريد اللانثانيوم LaH_2 بدلالة الحجم.	30
7-3	مخطط حزم الطاقة للمواد الناقلة وأنصاف النواقل والعوازل.	34
8-3	بنية عصابات الطاقة لثنائي هيدريد اللانثانيوم LaH_2	35
9-3	منطقة بريليون الأولى للشبكة البلورية FCC مرفقة بنقاط عالية التناظر.	35
10-3	كثافات الحالات الكلية لثنائي هيدريد اللانثانيوم LaH_2 .	37
11-3	رسم توضيحي لتقسيم المدار d لأيون حر في حقل بلوري ثماني السطوح.	38
12-3	كثافات الحالة لثنائي هيدريد اللانثانيوم LaH_2	39
13-3	الكثافة الإلكترونية لثنائي هيدريد اللانثانيوم LaH_2 في المستوي (110) وذلك باستخدام برنامج XCrysDen.	40

قائمة الجداول

الرقم	العنوان	الصفحة
1-3	تغير قيم الطاقة الكلية بدلالة تغير LaH_2 .	25
2-3	ثابت الشبكة a_0 ، ومعامل الإنضغاطية B_0 ، والمشتقة الأولى لمعامل الإنضغاطية بالنسبة للضغط B' ، والطاقة الكلية E_0 لثنائي هيدريد اللانثانيوم مع بعض النتائج النظرية والتجريبية المتاحة.	31
3-3	طاقة التماسك طاقة الربط وطاقة التماسك لثنائي هيدريد اللانثانيوم LaH_2 ومقارنتها بالنتائج التجريبية.	33
4-3	طاقة فيرمي (Ry) وكثافة الحالات الكلية والجزئية للمحطات الذرية s, p, d, d^2g, dt^2g لذرة اللانثانيوم والمحت الذري s والهيدروجين عند مستوى فيرمي.	37

المقدمة العامة

في الوقت نفسه الذي تنحسر معه شمس الوقود الحفري ويقل استخدام البترول كوقود أساسي، يشهد العالم ولادة مصدر آخر للطاقة سيكون له القدرة على إعادة صياغة شكل الحضارة الإنسانية على وجه الأرض، إنها حضارة الهيدروجين، وهو العنصر الأكثر وفرة على سطح الأرض حيث يشكل 75% من حجم الكون [1] الهيدروجين بحد ذاته ليس مصدرا للطاقة إنما هو حامل للطاقة مثله مثل الكهرباء، كما أنه العنصر الوحيد الذي لا ينتج عند احتراقه أي انبعاثات ضارة للبيئة، بل إن الانبعاثات الصادرة عنه هي كل ما نسعى إليه مثل الكهرباء أو الحرارة أو الماء النقي!

يعد تخزين الهيدروجين أحد الأهداف الحالية لاقتصاد الهيدروجين أغلب الأبحاث حول تخزين الهيدروجين تهدف إلى تخزين الهيدروجين على شكل مادة حاملة للطاقة من أجل التطبيقات المختلفة.

وتعتبر هيدريدات المعادن التي تتشكل بفعل المعادن النقية أو السبائك القادرة على إمتصاص الهيدروجين حيث يتصرف المعدن مثل الإسفنجة ويمتص ذرات الهيدروجين بدلا من جزيئاته في درجة حرارة وضغط معينين، ويتم ذلك من خلال تعبئة غاز الهيدروجين في خزانات تحت الضغط مع المعدن فيرتبط بالشبكة البلورية محتلا المواقع البينية الرباعية أو الثمانية الأوجه لهذه الأخيرة. ومن بين هذه المعادن هي الترابيات النادرة، وقد سميت قبل بداية القرن التاسع عشر بالنادرة وارتفاع الثمن نظرا لصعوبة استخراجها وتحضيرها. و يعتبر عنصر اللانثانيوم (La) من أحد العناصر الترابية النادرة ذات الأهمية التكنولوجية والتقنية الذي تم اكتشافه على يد الكيميائي السويدي كارل كوستاف موساندر في عام 1938 م [2] وعدده في الجدول الدوري 57. في حالة إحتلال الهيدروجين كل المواقع البينية رباعية الوجوه للشبكة البلورية FCC لللانثانيوم فإن الهيدريد المتحصل عليه سيكون ثنائي هيدريد اللانثانيوم LaH_2 والذي سنتناوله في دراستنا هذه.

تطورت نظرية ميكانيك الكم إنطلاقا من الميكانيك الكلاسيكي ويعد ميكانيك الكم أفضل تصور متوفر في العالم الفيزيائي خاصة إهتم بدراسة خصائص بعض المواد باستخدام معادلة شرودينجر وحلولها لعدد محدد من الذرات والجزيئات، أما في الأنظمة المعقدة فتستعمل نظرية دالية الكثافة DFT وتقريباتها. وهي نظرية ازدهرت منذ عدة عقود، ومنح صاحبها Waltre Kohn جائزة نوبل عام 1998 [3].

الهدف من هذه الدراسة إيجاد الخصائص الفيزيائية (البنيوية، الإلكترونية، التيرموديناميكية).

لثنائي هيدريد اللانثانيوم LaH_2 ، بإستعمال برنامج المحاكاة **Wien2k**.
وتم تقسيم هذه المذكرة إلى ثلاثة فصول: في الفصل الأول تناولنا عموميات حول تخزين الهيدروجين في المواد الصلبة حيث تم تعريف الهيدروجين وعنصر اللانثانيوم والعناصر الترابية النادرة.

وفي الفصل الثاني تطرقنا إلى معادلة شرودنجر والتقريبات المختلفة من بينها تقريب الأدياباتيكي وتقريب هاتري-فوك وتطرقنا أيضا لنظرية دالية الكثافة (DFT)، وتقريب كثافة الموضع LDA وتقريب التدرج المعمم GGA لحساب كمون تبادل-ارتباط.
أما في الفصل الثالث والذي يمثل لب هذه الدراسة قمنا بعرض نتائج الحساب النظري للخصائص البنيوية، التيرموديناميكية، والإلكترونية لثنائي هيدريد اللانثانيوم LaH_2 ، بإستخدام برنامج المحاكاة **Wien2k**، وبالاغتماد على نظرية دالية الكثافة (DFT) في قاعدة أمواج مستوية مزادة وخطية مع كمون كامل (FP-LAPW) وتقريب التدرج المعمم (GGA).
وفي الأخير قمنا بملخصة عامة بالتذكير بالنتائج الرئيسية التي تم الحصول عليها لهذه الدراسة وطرح آفاق مستقبلية حول هذا الموضوع.

المراجع:

- [1] موسوعة العلوم العربية (2009).
- [2] ar.m.Wikipedia.org 13.06.(2021)
- [3] مروة رزاق زوازي دراسة بنيوية ومطيافية لمركب ثنائي كلورو ميثيل أنلين بإستخدام نظرية الدالية الوظيفية للكثافة، مذكرة ماستر، جامعة الشهيد حمه لخضر بالوادي ص 1 (2019).

الفصل الأول

عموميات حول تخزين الهدروجين وهيدريد اللانثانيوم

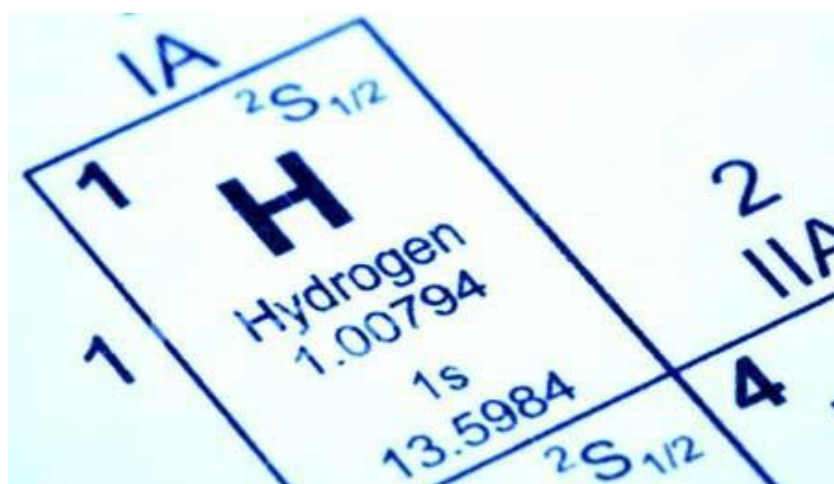
1-1 مقدمة:

من المنتظر أن يلعب الهيدروجين دوراً ريادياً في مجال الطاقة في المستقبل، ولا سيما وأن المواد الأولية لإنتاجه غزيرة، ودائرة إنتاجه واستعماله تمتاز بتوافق عالي مع شروط التنمية المستدامة وبإمكان نظام طاقي يعتمد على الهيدروجين كحامل طاقي أن يجعل المصادر الطاقوية المتجددة في متناول المستهلك. التطور التكنولوجي المتزايد الذي نتابعه في مجالات إنتاج الهيدروجين وأساليب تخزينه وطرق نقله وميادين استعماله سيفرضه حتماً على نطاق واسع.

إن الهيدروجين كطاقة نظيفة سوف يسمح بالتأكيد بتخفيض كبير للمشاكل المرتبطة بالتلوث ومن ثم حماية البيئة. وبذلك فإن اقتصاد يعتمد على الهيدروجين و يستند إلى هيدروجين قابل للتجديد و غير ملوث هو هدف بيئي ذو جاذبية هائلة [1].

2-1 طرق إنتاج الهيدروجين: (Hydrogen production methods)

الهيدروجين هو عنصر كيميائي له الرمز H وله العدد الذري 1. يقع الهيدروجين في الجدول الدوري ضمن عناصر الدورة الأولى وفق عناصر المجموعة الأولى الشكل (1-1). في الظروف القياسية من الضغط والحرارة، سريع الاشتعال، غير سام. أكثر نظائر الهيدروجين وفرة هو البروتيوم H_1 ويتألف من بروتون واحد فقط دون وجود نيوترونات في النواة. يعدّ الهيدروجين أخفّ العناصر الكيميائية وأكثرها وفرة في الكون، حيث يشكّل 75% [2] من حجم الكون. الهيدروجين يوجد في الماء وأغلب المركبات العضوية، أما غاز الهيدروجين فهو ثنائي الذرة أحادي التكافؤ له الصيغة الجزيئية H_2 .



الشكل (1-1): رسم توضيحي للهيدروجين.

لا يمكن استخدام الهيدروجين في حالته الطبيعية مباشرة لأنه يكون مرتبط مع جزيئات أخرى، ومن أهم الطرق المستعملة هي:

1-2-1 التحليل الكهربائي للماء: (electrolysis of water)

التحليل الكهربائي للماء يؤدي إلى كسر الروابط الكيميائية بين الأوكسجين والهيدروجين في الماء، إلى أن هذه الطريقة مكلفة ماديا بسبب استهلاكها كميات كبيرة من الطاقة الكهربائية، لذلك يتم إجراء عملية التحليل الكهربائي للماء على درجات حرارة عالية من أجل تقليل كمية الطاقة الكهربائية اللازمة لعملية التحليل.

2-2-1 طريقة التفكك الحراري: (thermal decomposition)

وهذه الطريقة تعتمد على تفكيك الروابط بين الذرات من خلال توجيهها إلى منبع حراري. ولكن من عيوب هذه الطريقة هو زيادة ارتفاع درجة حرارة الأرض، إذ ما يقارب 50% [3] من الهيدروجين المنتج بالعالم يستخرج من الغاز الطبيعي وذلك خلال إجراء تفاعلات كيميائية من بين الغاز الطبيعي وبخار الماء بالإضافة إلى عوامل أخرى محفزة ليتم في النهاية فصل ذرات الهيدروجين عن أكسيد الكربون الذي يلعب دورا أساسيا في ارتفاع درجة حرارة الأرض وهو ما يعرف بـ الاحتباس الحراري. وهذه الطريقة تحتاج إلى درجات حرارة عالية وبالتالي هي غير مجدية.

3-1 نقل الهيدروجين: (hydrogen transport)

أما عن نقل الهيدروجين فإن شبكة الغاز الطبيعي ستسهل نقله و بالتالي ستزيد من إمكانية استخدامه. ففي أوروبا يوجد مشروع Natural H و الذي يهدف إلى إدخال نسبة 50% من الهيدروجين في شبكة الغاز و الذي من شأنه أن يحسن الخصائص الطاقوية للغاز الطبيعي و هذا دون التسبب بالتلوث كما يسمح بإنتاج الطاقة بصفة لامركزية إذ يمكن إنتاجها بالمنازل و تخزينها في بطارية صغيرة للوقود وهذا بدون تحقيق أي خسارة، كما تسمح الحرارة الناتجة عن هذه البطاريات بتسخين المنزل و في الوقت الراهن لا تزال هذه البطاريات محل التطوير بهدف اختراع أحسن بطارية وبأقل تكلفة ممكنة و التي يجب أن تكون منافسة للطاقة المستعملة حاليا حتى يتسنى للجميع استعمالها [3].

4-1 تخزين الهيدروجين: (Hydrogen storage)

تخزين الهيدروجين هو وصف للطرق التي يمكن من خلالها تخزين غاز الهيدروجين من أجل استعمالات متعددة. هذه الطرق تعتمد على عدة أساليب، منها تطبيق ضغط مرتفع، أو بواسطة التبريد الشديد أو بواسطة مركبات كيميائية. ويمكن أن نقسم طرق تخزين الهيدروجين إلى:

1-4-1 الهيدروجين السائل: (liquid hydrogen)

يمكن تخزين الهيدروجين بشكل سائل ضمن مستوعبات وخزانات بحيث تتحمل ضغط عالي ولكن لتحويل الهيدروجين من غاز إلى سائل فإن ذلك يتطلب ضياع كبيرة في الطاقة وذلك بسبب درجة غليانه المرتفعة 20.271 K (-252.879 c) [4].

2-4-1 الهيدروجين بشكل غاز: (Hydrogen in gas form)

من مساوئ الهيدروجين أن نسبة الطاقة إلى الحجم منخفضة بالمقارنة مع الغازات الهيدروكربونية أي أنه للحصول على طاقة من الهيدروجين مماثلة لطاقة من غاز هيدروكربوني، فإن ذلك يتطلب خزانا أكبر بكثير لتخزين الهيدروجين بشكل غاز يجب ضغطه على قيم ضغط (550 Pa – 700 Pa) وهذه الخزانات مستخدمة في السيارات [4].

3-4-1 تخزين الهيدروجين في المواد الصلبة (Hydrogen storag in solids)

لأن تخزين الهيدروجين في الحالة السائلة أو الغازية يتم بواسطة خزانات كبيرة وتخزن كمية قليلة وتطرح مشكل خطر، ومنه إلتجأ العلماء بإبتكار طريقة جديدة لتخزينه في المواد الصلبة، ويتم ذلك بطرق مختلفة منها: الإمتزاز والإمتصاص.

1-3-4-1 الإمتزاز: (adsorption)

الإمتزاز هو تراكم ذرات أو جزيئات الممتص على سطح المادة الماصة (إمتزاز مادة على سطح مادة ممتزة) فيتم الربط على السطح بسبب تجاذب كيميائي أو فيزيائي للسطح الذي تكون ذراته في حالة عدم إستقرار (توتر السطح) لعدم إرتباطها كلياً ولتشبيح الروابط تجذب المواد الممتزة بسبب قوى فاندرفالس أو بشكل روابط تساهمية ويتواجد في عدة نظم فيزيائية، بيولوجية وكيميائية ويستخدم إستخداماً واسعاً في التطبيقات الصناعية [5].

2-3-4-1 الإمتصاص: (absorption)

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

5-1 الهيدريدات: (hydrides)

يطلق هذا الاسم بصورة عامة على المكونات المتكونة من اتحاد الهيدروجين مع أي عنصر من عناصر الجدول الدوري إلا أننا لو أردنا أن نكون دقيقين لوجب أن نطلق هذا الاسم على المركبات المتكونة من اتحاد الهيدروجين مع العناصر الأقل كهروسالبية من الهيدروجين فقط. تقسم الهيدريدات إلى ثلاث أصناف اعتماداً على نوع الروابط في كل منها [6].

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

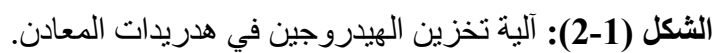
تشمل الهيدريدات المتكونة من اتحاد الهيدروجين في درجات الحرارة العالية مع معادن الزمرتين (aI, aII) فيما بينها ما عدا (Be) و (Mg) تتصف هذه الهيدريدات بوجود أيون (H^{-}) فيها ونستطيع إثبات وجوده بإجراء التحليل الكهربائي لمنصهر الهيدريد حيث يتولد غاز الهيدروجين عند الأنود (القطب الموجب).

2-5-1 الهيدريدات التساهمية : (covalent Hydrides)

وتتكون نتيجة إرتباط الهيدروجين مع العناصر الكهروسالبية مثل عناصر المدار p وهي مركبات لينية- لها درجات منخفضة من حيث الإنصهار والغليان والتطاير وعدم القدرة على التوصيل [7].

3-5-1 هيدريدات المعادن: (metal hydrides)

تتشكل بفعل المعادن النقية أو السبائك القادرة على إمتصاص الهيدروجين داخلها، حيث يتصرف المعدن مثل الإسفنجة ويمتص ذرات الهيدروجين بدلاً من جزيئاته في درجة حرارة وضغط معين، ويتم ذلك من خلال تعبئة الهيدروجين في خزانات تحت ضغط مع المعدن، فيرتبط بالشبكة البلورية محتلاً المواقع البينية الرباعية أو الثمانية الأوجه لهذه الأخيرة بحدوث تفاعل ماص للحرارة، ويطلق عليه بالتفاعل العكوس بامتصاص الحرارة، والمادة الماصة الفعالة التي يمكنها إمتصاص الهيدروجين في درجة حرارة عالية وضغط الغرفة وتحريره بشروط سهلة التوفير [8]. الشكل (1-2) يبين طريقة و آلية تخزين الهيدروجين بالمعادن.

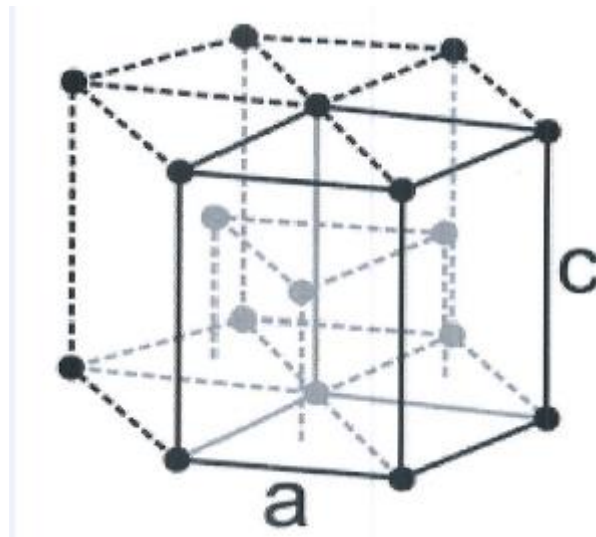


الشكل (1-3): عناصر الترابيات النادرة بالجدول الدوري.

5-1 الأتربة النادرة: (Rare earths)

هي عناصر عرفت قديما بمعادن الترابيات النادرة مع أنه ليست نادرة إذ أن بعضها أكثر انتشارا في الطبيعة من الرصاص وقد احتفظت بتسميتها هذه مع أنها تصنف اليوم بإسم العناصر اللانثانية وهذه التسمية مشتقة من اسم العنصر الأول (اللانثانيوم)، وتميزت قبل بداية القرن التاسع عشر بالندرة وارتفاع الثمن إذ لم تكن تجد اهتمام إلا قلة بعض العلماء ثم تضافرت الجهود تدريجيا وازداد توجه الأنظار إلى هذه الأتربة لغرض فصل بعضها عن البعض من جهة وتبين خواصها الفيزيائية والكيميائية من جهة أخرى [8]. تتضمن السلسلة اللانثانية أربعة عشر عنصرا ويرمز لها عموما ب (Ln) (كما يظهر في الشكل (3-1)) ولم تعرف بنيتها الإلكترونية معرفة جيدة وقد اعتمدت بنية اللانثانيوم الإلكترونية $5d 6s$ أساسا لها. وهناك بعض أوجه شبه في الخواص الكيميائية والفيزيائية بين عناصر الترابيات النادرة ويرجع ذلك لوجود المحط الذري $4f$ بمداراته الفرعية السبعة التي تتسع لـ 14 إلكترون.

التركيب البلوري لللانثانيدات نظام بلوري سداسي مركزي الوسط (الشكل (4-1)) ما عدا السيريوم (Ce) والسماريوم (Sm) والأوروبيوم (Eu) والإيتربيوم (Yb) فهي تتبلور في النظام البلوري السداسي، وهي معادن براقّة تشبه الفضة، مرنة، وتنتمي اللانثانيدات مثلما تنتمي الأكتينيدات إلى مجموعة العناصر الإنتقالية الداخلية أو بمعنى آخر إلى عناصر المجموعة f ، حيث تكون المدارات f في تلك السلسلة غير ممتلئة بالإلكترونات.



الشكل (4-1): التركيب البلوري سداسي مركزي الوسط .

7-1 اللانثانيوم: (Lanthanum)

هو عنصر من العناصر الكيميائية، يرمز له بالرمز الكيميائي الخاص به La عدده الذري يساوي 57، يقع ضمن عناصر الجدول الدوري في المجموعة الثالثة والدورة السادسة، يتبع في تصنيفه إلى اللانثانيدات، يعود في تسميته إلى إحدى الكلمات اللاتينية والتي تعني "الأكذوبة المخفية".

يعتبر هذا العنصر من العناصر الترابية التي تنتشر في العديد من الأماكن (ولكن بكميات ونسب منخفضة نوعاً ما) هذا وقد يتم العثور على اللانثانيوم في العديد من دول و مناطق العالم كروسيا وكندا والأرجنتين إلى جانب وجوده في كل من الهند والنمسا وأوروبا. هذا ومن الممكن أن يتواجد اللانثانيوم في مجموعة من المعادن التي يرتبط بها بشكل كبير.

يمتاز اللانثانيوم بسرعة احتراقه في الهواء، خاصة عند تعرضه إلى درجات حرارة عالية، ونتيجة لعملية الإحتراق هذه سيتم تكوين عددا من الأكاسيد نذكر منها أكسيد اللانثانيوم، كما أن هذا العنصر قادر على تكوين مجموعة من الأملاح الخاصة، وكان الكيميائي "السويدي" كارل كوستاف موساندر [9] أول من تعرف على اللانثانيوم في عام 1839م.

1-7-1 خصائص اللانثانيوم: (Lanthanum properties)

- 1- يعتبر اللانثانيوم من المعادن الطرية الناعمة.
- 2- يمتاز بلونه الأبيض المائل في أغلب الأحيان إلى فضي
- 3- سريع الذوبان والتأثر عند تعرضه إلى الهواء ولفترات طويلة.
- 4- يمتاز بقدرته العالية على تكوين مجموعة من المركبات خاصة عند ارتباطه مع مجموعة من العناصر المختلفة كالنيتروجين والفلور والكربون والفسفور.
- 5- يوجد اللانثانيوم في الحالة الصلبة.
- 6- له نظام بلوري سداسي الشكل.

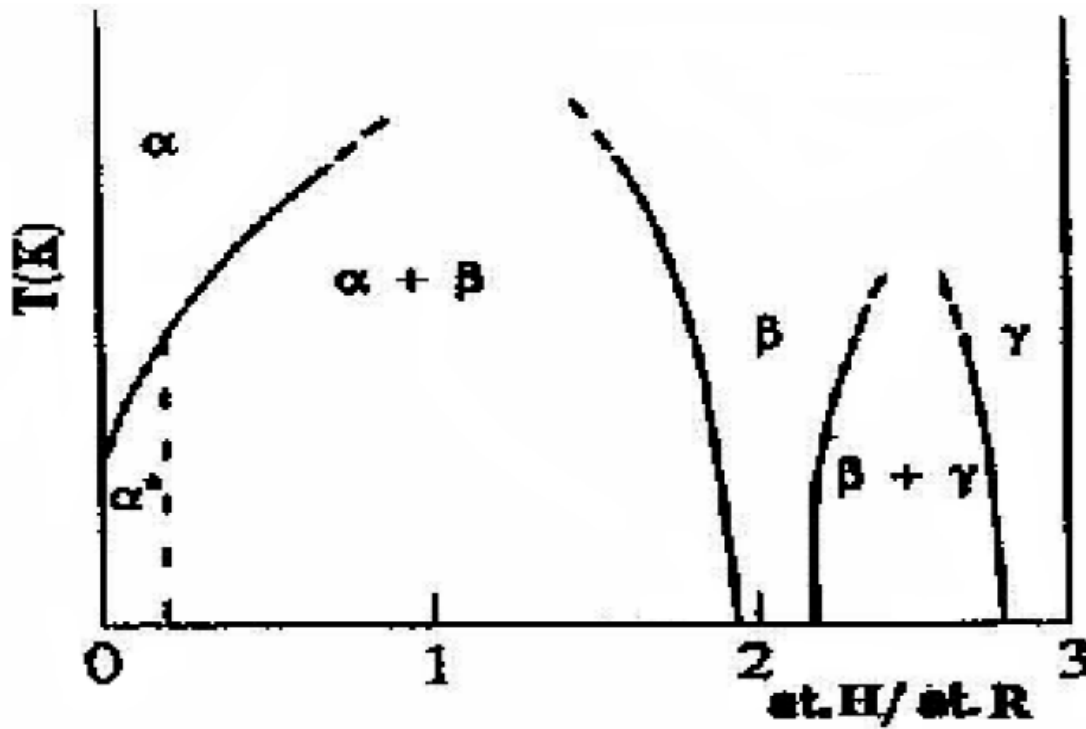
2-7-1 استخدامات اللانثانيوم: (Lanthanum uses)

- يتم استخدامه بشكل رئيسي في صناعة العديد من سبائك الهيدروجين الإسفنجية.
- يتم استخدامه بشكل نادر وخاص في صناعة بعض أنواع الزجاج الضوئي كالزجاج القادر على امتصاص كمية كبيرة من الأشعة تحت الحمراء.

- يعتبر اللانثانيوم واحد من أهم المصادر التي تدخل في صناعة العديد من البطاريات خاصة بطاريات السيارات.
- يدخل اللانثانيوم في عملية التأريخ الإشعاعي، وذلك من خلال تحديد عمر الصخور والمعادن.
- يتم استخدام العديد من مركبات اللانثانيوم في صناعة الأنابيب.

8-1 هيدريد اللانثانيوم: (Lanthanum hydride)

هيدريد اللانثانيوم مثله مثل بقية هيدريدات الترابيات النادرة يتم تخزين الهيدروجين فيه بشكل ذرات بدلا من جزيئات داخل شبكتها البلورية في المواقع البينية غير المشغولة رباعية السطوح او ثمانية السطوح الموجودة في الشبكة، ويمكن أن يشكل هيدريدات قياسية ($\text{LaH}_2, \text{LaH}_3$) أو هيدريدات غير قياسية LaH_y ($0 < y \leq 3$). [10].



الشكل (5-1): مخطط الأطوار لهيدريدات الترابيات النادرة.

حيث أن هيدريدات اللانثانيوم يمكن أن تشكل ثلاثة أطوار أساسية بنى مختلفة كما يوضحه الشكل (1-6):

✓ الطور α

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

✓ الطور β

هذا الطور عبارة عن ثنائي هيدريد حيث يتبلور هذا الأخير عموماً في بنية الفوريت (CaF_2) [11]، حيث تشكل ذرات الترابيات النادرة الشبكة البلورية المكعبة الممركزة الأوجه (fcc) والهيدروجين يملأ كل المواقع البينية رباعية السطوح لهذه الشبكة ويسمى هذا الهيدريد بـ LaH_2 .

✓ الطور γ

هذا الطور عبارة عن ثلاثي الهيدريد وبنيته هي من النوع HoD_3 مع تكوين ذرات المعدن شبكة سداسية والهيدروجين يملأ كل المواقع البينية (الرباعية والثمانية الأوجه) (LaH_3).

ملخص:

في هذا الفصل تحدثنا عن الهيدروجين، وطرق إنتاجه، إضافة إلى ذلك نقل الهيدروجين، وطرق التخزين المختلفة المستعملة في تخزين الهيدروجين في الحالة الصلبة والغازية والسائلة. و تطرقنا أيضاً إلى هيدريدات المعادن التي تهدف إلى تخزين الهيدروجين على شكل مادة حاملة للطاقة، كما تم التعرف على العناصر الترابية النادرة وبالأخص عنصر اللانثانيوم وثنائي هيدريد اللانثانيوم.

المراجع :

- [1] د.لعمى، أحمد أ.رحمان آمال. مستقبل الهيدروجين الشمسي في الجزائر (المشروع المغربي- الأوروبي).جامعة قاصدي مرباح-ورقلة
- [2] وسام نزيه عبد القادر. جامعة دمشق المعهد العالي لبحوث الليزر وتطبيقاته (2014).
- [3] د.يايسي إلياس جامعة لونييسي علي-البليدة23.02-24 أفريل
<https://energie.wallonie.be/servlet/Repository/spw-energie42018>
- [4] خلايا الوقود الهيدروجينية وتخزين الطاقة بالهيدروجين. وكالة IRENA. موقع MDPI
- [5] <http://ar.wikipedia.org> 2.06.(2021).
- [6] محمد حامد سعيد الدهيمي كيميائ اللاعضوية جامعة بابل (2020).
- [7] د.حيسن عبد الحي محمد الكميائ الغير عضوية (2006).
- [8] د.عبد المجيد البلخي كيميائ المعادن الانتقالية الكيميائ اللاعضوية3 - جامعة دمشق(1993).
- [9] <http://ar.wikipedia.org> 2.05.(2021).
- [10] Y. Wang et M. Y. Chou. Phys. Rev. B **49**, No **0**, (1994).
- [11] H. Shaked, D. G.n Westlake, J. Faber, M. H. Mueller et Jr.. Phys. Rev. B, Vol. **30**, No.**1**,(1984).
- [12] A. Boukraa, Thèse de Doctorat, Université d'Orsay, France. (1994).

الفصل الثاني

نظرية دالية الكثافة DFT وبرنامج
الحساب Wien2k

1-2 مقدمة:

نظرية دالية الكثافة (Density Functional Theory) DFT هي إحدى الطرق الكمية الأكثر استعمالاً في ميدان فيزياء المواد من أجل إيجاد القيم الفيزيائية الكمية لنظام معين (نظام يحتوي على عدد كبير من الإلكترونات)، ولقد ازدهرت منذ عدة عقود ومنح صاحبها walter kohn جائزة نوبل عام 1998.

في هذا الفصل سنتطرق بإيجاز إلى نظرية دالية الكثافة DFT التي تعتمد على نظرية هوهنبارغ وكوهن التي قمنا بالتعقيب عليها كجانب نظري، ثم قمنا بتقديم معادلات كوهن-شام مع طرح مختلف التقريبات المستعملة من أجل إيجاد حل لمعادلة شرودينجر وإيجاد قيمة الطاقة للتبادل-ارتباط. الهدف الأساسي من نظرية دالية الكثافة هي تعويض الدالة الموجية المتعددة الإلكترونات بدالة موجية معرفة بكثافة إلكترونية على أساس مكتم من أجل الحساب ومحاولة إيجاد حل لمعادلة شرودينجر.

2-2 معادلة شرودينجر للبلورة: (Schrodinger equations)

تعتبر معادلة شرودينجر هي منطلق كل الدراسات الكمية للنظام الكوانتي للبلورات [1]، يوصف نظام الجسيمات (أيونات + إلكترونات) المتفاعلة بالمعادلة شرودينجر التالية:

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

حيث:

H : يمثل الهاملتونيان

ψ : دالة الموجة

E : طاقة النظام.

الهاملتونيان الكلي للجملة يكون مؤلف من الطاقة الحركية لكل الجسيمات وطاقة التفاعل فيما بينها وفي بعض الحالات طاقة التفاعل مع الوسط الخارجي، عند غياب الحقل الخارجي يكتب الهاملتون على الشكل التالي:

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

حيث:

$$T_e = \sum_i \frac{P_i^2}{2m_i} = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla^2_i) \quad \diamond \text{ الطاقة الحركية للإلكترونات:}$$

$$T_N = \sum_{\alpha} \frac{P_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} = \sum -\frac{\hbar^2}{2M} (\nabla^2_{\alpha}) \quad \diamond \text{ الطاقة الحركية للنوية:}$$

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

$$V_{eN} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} -\frac{e^2 ze}{|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|} \quad \diamond \text{ طاقة تفاعل إلكترون - نواة:}$$

$$V_{NN} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{2} \sum_{\alpha,\beta} \frac{e^2 Z_{\alpha} - Z_{\beta}}{|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|} \quad \diamond \text{ طاقة تفاعل نواة - نواة:}$$

المعاملات:

➤ i و j خاصة بالإلكترونات.

➤ α و β خاصة بالنوية.

➤ M و m كتل الأنوية و الإلكترونات على الترتيب.

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

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

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

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

في حالة السكون تكون معادلة شرودينجر مستقلة عن الزمن.

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

بحيث تمثل ψ دالة الموجة وتتعلق بكل إحداثيات الجسيمات (إلكترونات + أنوية)، E تمثل القيم

الذاتية الموافقة.

معادلة شرودينجر لـ N ذرة تحوي $3(Z+1)N$ متغير، مثلاً عندما $Z=14$ في 1سم^3 يصبح لدينا

2.10^{24} مجهول تقريبا، أي أن معادلة شرودينجر بهذه الكيفية مستحيلة الحل، لذلك وضعت عدة تقريبات

لتبسيط هذه المعادلة [2].

3-2 التقريب الأديابتيكي: (Born - Oppenheimer approximation)

يَعتمد هذا التقريب على فصل حركة الإلكترونات عن الأنوية، والذي يأخذ بعين الاعتبار الاختلاف الكبير بين كتلة الإلكترونات وكتل الأنوية حيث أن كتلة الإلكترون أقل بكثير من كتلة النواة في حين أن سرعة الإلكترونات أكبر بكثير من سرعة النواة [3]. وهذا يؤدي إلى إهمال الطاقة الحركية للنواة بحيث تعتبر ساكنة أمام الإلكترونات ويأخذ تفاعل الأنوية فيما بينها ثابت أي $T_{NN}=0$ ، $V_{NN}=cte$. وبالتالي يصبح الهاميلتونيان الكلي للجملة على الشكل:

$$H = V_{NN} + H_e \quad (4-2)$$

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{eN} \quad (5-2)$$

حيث:

H_e يمثل هاميلتونيان الإلكترونات.

إذن مُعادلة شرودينجر للإلكترونات هي:

$$H_e \psi_e(r, R) = [T_e + V_{ee} + V_{eN}] \psi_e(r, R) \quad (6-2)$$

هذه المسألة الأخيرة لا يمكن حلها بالطرق الرياضية المعروفة لذلك نستخدم تقريب آخر يسمى تقريب هارترى-فوك.

4-2 تقريب هارترى-فوك: (Hartree – Fock approximation)

يعتمد تقريب هارترى-فوك [4] على نموذج الإلكترون المستقل أي كل إلكترون يتحرك منفرد في الحقل المتوسط المتولد عن الأنوية وباقي الإلكترونات الأخرى، أي يتغير المشكل لدينا من عدد كبير من الإلكترونات إلى إلكترون وحيد، وبالتالي يكتب الهاميلتونيان للجملة بـ:

$$H = \sum_i H_i \quad (7-2)$$

مع أن

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (8-2)$$

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

$V_i(r_i)$: تمثل الكمون الفعلي لهار تري.

و منه يكتب:

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r) \quad (9-2)$$

وتكتب دالة الموجة الكلية للنظام كجداء دوال الحالة لجميع الإلكترونات على الشكل:

$$\psi(r_1, r_2, \dots) = \prod_{i=1}^N \psi_i(r_i) \quad (10-2)$$

وبنفس الشكل فإن الطاقة الكلية للنظام تُعتبر كمجموع الطاقات الموافقة لكل حالة إلكترونية و هي

كالتالي:

$$E = \sum E_i \quad (11-2)$$

إذن مُعادلة شرودينجر للإلكترونات تُكتب على الشكل:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \right] \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (12-2)$$

فالحلول الناتجة تمثل القيم المتوسطة للطاقة لاختيار كيفي لـ ψ_i و ذلك حسب مبدأ التغيرات الذي

ينص على أن ψ_i المفضلة هي الموافقة لقيمة E الأصغرية.

معنى هذا ان الإلكترون j يأخذ الموضع r_j و يخضع لكمون الشبكة U_j ، زائد الكمون الكولومبي،

و دالة الموجة تكون ضد تناظرية بالنسبة لتبادل العنصرين أي:

$$\psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_j, r_k, \dots) = -\psi(r_1, r_2, \dots, r_k, r_j, \dots) \quad (13-2)$$

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

ومن الممكن إعادة صياغة المشكلة الخاصة بمعادلة شرودينجر باستخدام النظريات المناسبة والتقريبات الضرورية، لذلك من أجل وصف أنظمة حقيقية لنظام مكون من إلكترونات ظهرت نظرية في عمل توماس وفيرمي في عام 1927 [5،6] تستخدم لحساب الكثافة الإلكترونية وتعرف هذه النظرية بإسم نظرية دالية الكثافة. في أعمالهم الأولى توماس وفيرمي تجاهلا التفاعلات بين الإلكترونات باعتبار النظام أنه عبارة عن غاز متجانس وظهور الطاقة الحركية كدالة وظيفية لدالية الكثافة وذلك بإجراء عدة تقسيمات عنصرية على منطقة بريلوين، حيث أنه عند آخر تقسيم تعتبر الكثافة الإلكترونية ثابتة في كل منطقة من المناطق بريلون المقسمة.

دالية الكثافة هي طريقة تشبه طرق *ab initio* والطرق الشبه تجريبية من حيث اعتمادها على معادلة شرودينجر ولكن الاختلاف يكمن في الدالة الموجية، أي بدلا من استخدام الدالة الموجية يتم الإستعاضة عنها بالتوزيع الإلكتروني مباشرة (دالية الكثافة الإلكترونية) والدالية هي عبارة عن دالة ينتج عن حلها دالة أخرى أي دالة الدالة، وبالتالي يتم اعتبار الطاقة تابع لدالة الكثافة [7].

1-5-2 نظريات هوهنبارغ-كوهن: (Hohenberg – Kohn theorems)

أخذ هوهنبارغ-كوهن [8] الطاقة الكلية لنظام الإلكترونات المتفاعلة في كمون خارجي (كمون الأنوية) هو دالة وحيدة لكثافة الإلكترونات $\rho(\mathbf{r})$ أي:

$$E=E(\rho) \quad (14-2)$$

حيث قام ببرهان أن الكثافة التي تعطي الحد الأدنى هي كثافة الحالة الأساسية للجسيمات بالضبط، وكل خصائص الحالة الأساسية هي دالية كثافة الإلكترونات كالتالي:

$$E(\rho_0) = \text{Min } E(\rho) \quad (15-2)$$

بحيث يعبر عن دالية الطاقة بـ:

$$E(\rho) = \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (16-2)$$

$$F_{H.k}(\rho) = \langle \psi | T + U | \psi \rangle \quad (17-2)$$

TU كمون تفاعل والطاقة الحركية للإلكترونات على الترتيب.

باستخدام تقريب هرتري نجد:

$$F_{H,K}(\rho) = \frac{1}{2} \iint 2 \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + G(\rho) \quad (18-2)$$

حيث $G(\rho)$ تمثل الطاقة الحركية للإلكترونات زائد الفرق بين طاقة التفاعل الحقيقية و طاقة تفاعل هرتري، كما أثبت هوهنبارغ-كوهن أن كثافة الحالة الأساسية هي كثافة الحد الأدنى F_{HK} .

2-5-2 معادلة كوهن-شام: (Kohn- Sham)

في 1965 كتب كوهن-شام [9] كثافة الإلكترونات كمجموع كثافة الجسيمات مع استخدام مبدأ التغيرات للحصول على طاقة الحالة الأساسية، بحيث تعطى كثافة احتمال تواجد الشحنة بـ:

$$\rho(r) = \sum \psi_i^*(r)\psi_i(r) \quad (19-2)$$

دالية الطاقة الكلية للإلكترونات E_e و طاقة هرتري-فوك E_{HF} تعطى بـ:

$$E_e = T + V \quad (20-2)$$

$$E_{HF} = T_0 + (V_H + V_x) \quad (21-2)$$

حيث:

T : الطاقة الحركية للجسيمات في حالة التفاعل.

V : كمون التفاعل (إلكترون-إلكترون).

V_H : كمون هرتري.

T_0 : الطاقة الحركية للإلكترونات الحرة.

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

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

وبالتالي يمكن إعادة كتابة الدالية F_{HK} كالتالي:

$$F_{H,K} = T + V + T_0 - T_0 \quad (22-2)$$

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

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

أي أن دالية الطاقة الكلية هي:

$$E(\rho) = T_0(\rho) + V_H + V_{xc} + V_{ext}(\rho) \quad (23-2)$$

معادلة كوهن-شام تكتب بالشكل:

$$(T_0(\rho) + V_H(\rho) + V_{xc}(\rho) + V_{ex}(\rho))\phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (24-2)$$

3-5-2 حلول معادلة كوهن-شام: (Kohn-sham equation solutions)

تركز مختلف طرق حساب بُنية عُصابات الطاقة مبدئياً على نظرية دالية الكثافة (DFT)، وُترتب حسب استخدامها للكثافة، للكُمون و لمدارات كُوهن-شام [10]، طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطياً FP-LAPW تعتمد على مدارات كوهن-شام، و بالتالي دالة الموجة الأساسية هي:

$$\Psi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (25-2)$$

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

لحل معادلة كوهن شام يتطلب تعريف المعامل $C_{i\alpha}$ لكل مدار مشغول، بحيث تكون الطاقة الكلية عند القيمة الدنيا، وتطبق على النقاط عالية التناظر في منطقة بريليون الأولى لتسهيل الحساب، وبحكم التناظر بين الإلكترونات تستخدم حلقة تكرارية ولأجل تحقيق التقريب المطلوب أدخلت الكثافة الأولية لشحنة الإلكترون ρ_{in} في الحساب.

ρ_{in} : الكثافة الأولية لشحنة الإلكترون أي الكثافة الشحنية

حلول معادلة كوهن-شام تعطى:

$$(H - \varepsilon_i O)C_i = 0 \quad (26-2)$$

حيث:

H : هاميلتونيان كوهن-شام.

O : مصفوفة التغطية.

4-5-2 طاقة تبادل- إرتباط: (exchange Correlation energy)

توجد عدة تقريبات لحساب طاقة تبادل إرتباط من بينها تقريب كثافة الموضع LDA وتقريب التدرج المعمم GGA.

1-4-5-2 تقريب كثافة الموضع: (LDA Local Density Approximation)

تقريب كثافة الموضع هو تقريب لنظام الإلكترونات اللامتجانس بإعتباره موضعيا متجانس [11]، بحيث تعطي طاقة تبادل-إرتباط في هذا التقريب:

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr^3 \quad (27-2)$$

مع العلم أن طاقة تبادل-إرتباط تقسم إلى قسمين:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (28-2)$$

حيث:

$\varepsilon_x(\rho)$: طاقة التبادل.

$\varepsilon_c(\rho)$: طاقة الإرتباط.

و لحساب الكثافة الإلكترونية يتم الجمع على كل المدارات المشغولة أي:

$$\rho(r) = \sum \psi_i^*(r) \psi_i(r) \quad (29-2)$$

2-4-5-2 تقريب التدرج المُعمَّم: (GGA Generalized Gradient

(Approximation)

ادخل لتحسين دقة النتيجة المتحصل عليها بـ LDA، حيث يتم كتابة طاقة التبادل والارتباط كدالة للكثافة الإلكترونية $\rho(r)$ والتدرج $|\nabla\rho(r)|$ [12،13].

إذن طاقة تبادل-إرتباط في التقريب المعمم تأخذ الشكل التالي:

$$E_{xc}^{GGA}(\rho) = \int \varepsilon_{xc}(\rho(r), \nabla\rho(r)) d^3r \quad (30-2)$$

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

6-1 البرامج المستخدمة لـ DFT:

يوجد عدة برامج تستخدم DFT نذكر منها:

✓ البرامج المجانية: BINIT، SIESTA، PWSCF.

✓ البرامج الغير مجانية: VASP، WIEN2k، CASTEP.

وإعتمدنا في عملنا هذا على برنامج WIEN2k.

1-6-1 برنامج Wien2k:

استخدمنا في حساباتنا البرنامج Wien2k و هو برنامج غير مجاني تم تطويره في معهد كيمياء المواد بالجامعة التقنية في فينا من طرف (Blaha P و S Trickey و B , K Schwarz) [14] ويعتمد على نظرية دالية الكثافة بدمج طريقة الأمواج المستوية المزادة خطيا و الكمون الكامل FP - LAPW، وهو واحد من أحسن البرامج لمعرفة خصائص البلورات، أول إصدار كان سنة 1990 وهو يشهد تطورا سريعا في السنوات الأخيرة حيث أجريت عدة تحديثات على برنامج Wien الأصلي نذكر منها (WIEN95، WIEN93، WIEN97، WIEN2000) لقد شهد Wien2k استخداما كبيرا وهذا راجع للتحسين الكبير الذي عرفته نسخته ولاسيما من حيث السرعة وسهولة الاستخدام، حيث أضيفت له تحسينات متنوعة، فهو يحتوي على مجموعة من البرامج الفرعية المنفصلة التي تساهم في إجراء العمليات الحسابية للخواص الفيزيائية.

2-6-1 استخدامات برنامج Wine2k:

هناك عدة إستخدامات لبرنامج Wien2k نذكر منها:

✓ حساب عصابات الطاقة وكثافة الدوال لسطح فيرمي.

✓ إيجاد الكثافة الإلكترونية وكثافة سبين وعوامل البنية للأشعة السينية.

✓ معرفة معلومات حول الطاقة الإجمالية (التحسينات البنيوية).

✓ إستقطاب سبين.

✓ تحديد الخصائص المغناطيسية، البصرية، المرونية.....

الملخص:

نظرية دالية الكثافة DFT هي أحد أهم الطرق المستعملة في الفيزياء والكيمياء الكمية وبواسطتهما نستطيع ان نحدد خصائص نظام متعدد الجسيمات (الطاقة الكلية للنظام، الكثافة الإلكترونية للمدارات، المعاملات الفيزيائية والضوئية للمادة)، وهي وسيلة رياضية لحل مشاكل ميكانيك الكم، وذلك باستعمال معادلة شرودينجر، إلا ان حل هذه المسائل معقدة جدا لذا نقوم بتبسيطها إلى نظام معادلات أحادي الإلكترونات، ليسهل حلها عدديا تعطى بهدف إيجاد المعلوم الوحيد وهو الكثافة الإلكترونية. هذه النظرية تعتمد على نظريتين أساسيتين وجدتا عام 1964 من طرف هوهنبارغ [15]. الهدف من DFT هو معرفة خصائص الحالة الأساسية لنظام يتألف من عدد ثابت من الإلكترونات في تفاعل مع نوى.

المراجع:

- [1] TP://FR. WiKipedia.org/wiKi/Stockage d27hydrogC3A8ne 27avril2(interant).
- [2] بري السعدي، أطروحة شهادة الدكتوراه في العلوم، جامعة سطيف (2003).
- [3] M. Born, J. R. Oppenheimer, Ann Phys. 87,457 (1927).
- [4] D. R. Hartree, Proc. Combridge Philos. Soc. 24,89 (1928).
- [5] L. H. Thomas. Proc. Cambridge Philos. Soc 23,542 (1928).
- [6] E. Fermi.Z. Phys 48, 73(1928).
- [7] مسعودة زقعيظ، دراسة الخصائص المرنة للمركب هيدريد الليثيوم LiH، مذكرة ماستر، جامعة قاصدي مرباح، ص14، (2013).
- [8] P. Kohenberg and W. Kohn, Phys. Rev.136 (1964) B864P.Kohenberg and W. Kohn, Phys. Rev.136,B864 (1964).
- [9] L. J. Sham, W. Kohn, Phys. rev 145, 561 (1966).
- [10] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L) APW-

methods: a step-bystep introduction Belgium August 6 (2004).

- [11] J. P. Perdew, W. Wang, Phys. Rev. B, 45, 13, 244; P. Blaha (1992), K. Schwarz, P. Sorantin, S.B. Tricky, Chem. Phys. Lett. 399 (1990).
- [12] Z. H. Liu, M. Zhang, Y. T. Cui, Y. Q. Zhou, W. H. Wang, G. H. Wu, X. X. Zhang, Gang Xiao. Appl. Phys. Lett. 82, 425 (2003).
- [13] Mitsutaka Sato, Teiko Okazaki, Yasubumi Furuya, Yoichi Kishi, Manfred Wuttig. Materials Transactions, Vol. 45, 204-207 (2004).
- [14] P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, WIEN2K, an Augmented plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties, Karlheinz Schwarz, Techn. University at Wien, Austria, ISBN 3 9501031.1.2. (2001).

الفصل الثالث

النتائج والمناقشات

1-3 مقدمة:

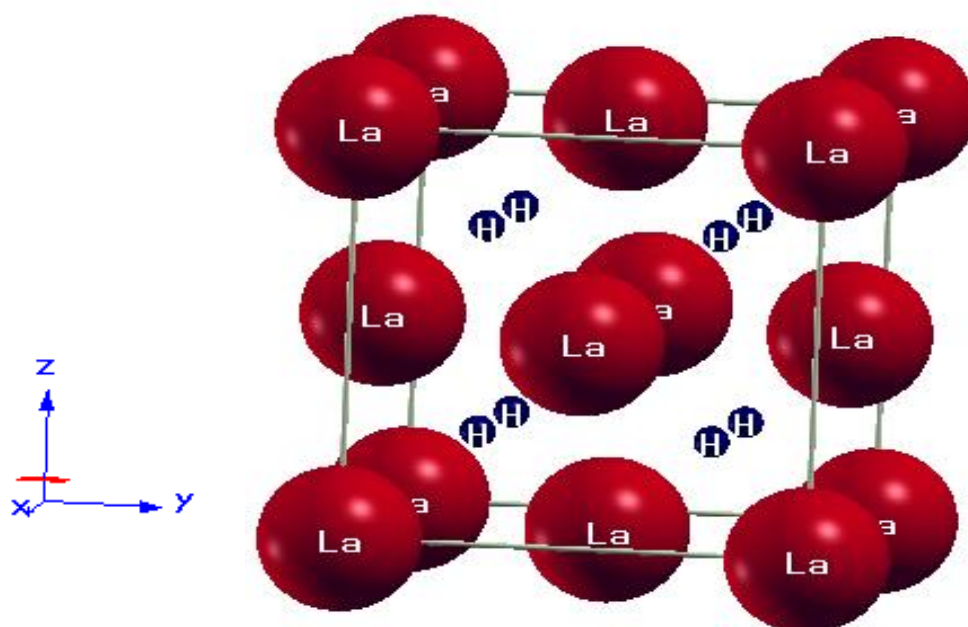
في هذا الفصل سنتناول الجانب العملي من بحثنا، حيث قمنا بدراسة الخصائص البنيوية والالكترونية (بنية عصابات الطاقة وكثافة الحالات) و الترموديناميكية لثنائي هيدريد اللانثانيوم LaH_2 ذو البنية المكعبة الممركرة الأوجه، وذلك باستعمال برنامج **Wien2k** والتقريب التدرج المعمم **GGA**.

2-3 طريقة الحساب: (calculation method)

1-2-3 إنشاء ملف البنية: (create the structure file)

❖ بعد فتح برنامج **Wien2k**، وإنشاء ملف بإسم LaH_2 نقوم بفتح نافذة **STRUCTGEN**، التي تعتبر أساس لكل العمليات الحسابية القادمة عن طريق الواجهة **w2web**، ثم نقوم بإدخال المعطيات والمتمثلة في: الخواص الفيزيائية للبنية البلورية. نقوم أولاً بذكر إسم المركب والذي هو LaH_2 بعد ذلك نذكر نوع الخلية والتي هي مكعبة ممركرة الأوجه (**FCC**) ذات زمرة التناظر **Fm-3m**، حيث كل الزوايا متساوية $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ثانياً وباستخدام **XcreysDen** [1] تحصلنا على الشكل (1-3) الممثل في البنية البلورية LaH_2 .

بعد ذلك نختار التعليمة **Save Structure** وبهذا نكون قد أنشأنا ملف البنية.



الشكل (1-3): البنية البلورية لثنائي هيدريد اللانثانيوم LaH_2 .

2-2-3 اختبارات التقارب:

قبل بدأ عمليات حسابية طويلة ومكلفة من الضروري تحسين معلومات الإدخال التي تحسن دقة حسابات أنظمة الاستعدادات الأولية. بشكل عام هناك نوعان من التعديلات الفعالة:

1. تعديل حجم الأساس (عدد الموجات المستوية $R_{mt} * K_{max}$)

R_{mt} : أصغر نصف قطر ذري للخلية المدروسة.

K_{max} : المعيار الأكبر لشعاع الموجة في أساس الأمواج المستوية الموافقة لأقل قيمة للطاقة.

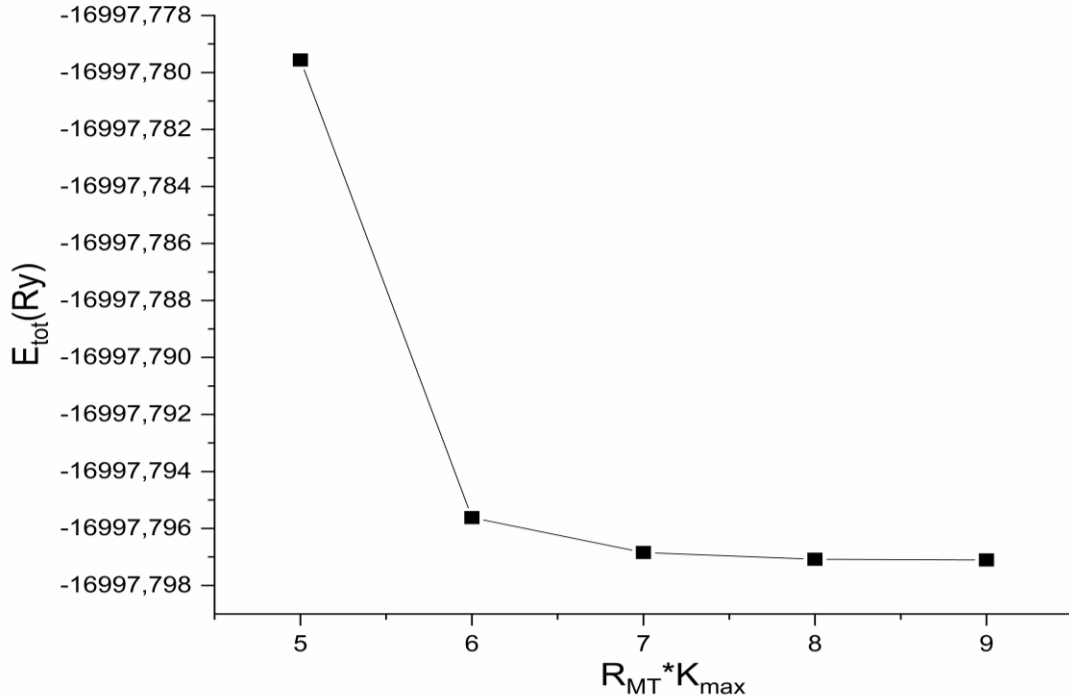
2. نوعية أخذ العينة من منطقة بريلون والممثلة بعدد النقاط K :

النتائج المتحصل عليها دونت في الجدول (1-3) والموضحة في الشكل (2-3)

الجدول (1-3): تغير قيم الطاقة الكلية بدلالة تغير LaH_2 .

$R_{mt} * K_{max}$	الطاقة الكلية (Ry)
5	-16997.77956362
6	-16997.77956362
7	-16977.79684050
8	-16997.79708192
9	-16997.79710732

إنطلاقاً من المنحنى الممثل في الشكل (2-3) والجدول (1-3) نلاحظ أن الطاقة الكلية ستكون تقريباً ثابتة إنطلاقاً من القيمة 8 لـ $R_{mt} * K_{max}$ وبناءً على ذلك فإن القيمة المحسنة لـ $R_{mt} * K_{max}$ هي 8.

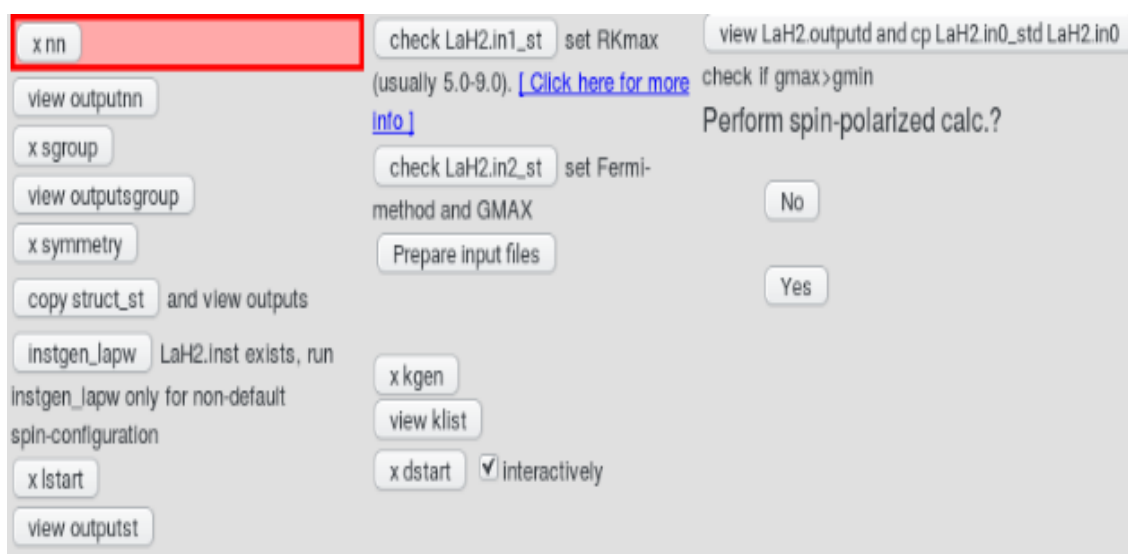


الشكل (2-3): منحنى تغير الطاقة بدلالة تغير قيم $R_{MT} * K_{max}$.

3-2-3 تهيئة الحساب: (initialization):

تهيئة الحساب تكون عن طريق تنفيذ مجموعة من البرامج الفرعية الموضحة في الشكل (3-3) ابتداء من X_{nn} إلى X_{dstart} بالترتيب وهذا من خلال التعليمة **initialize calculation**، بحيث لكل برنامج فرعي من هذه البرامج وظيفة معينة، عند تنفيذنا لهذه البرامج نأخذ بعين الاعتبار الشروط التالية:

- ✓ عند الخطوة **X SYMMETRY** نختار **NO**.
- ✓ حالة عدم استقطاب السبين **no spin-polarization** عند تنفيذ برنامج **instgen-lawp**.
- ✓ عند الخطوة **X LSTART** نختار طريقة **GGA**.
- ✓ عند الخطوة **X KGEN** نختار عدد النقاط **K=3000**.
- ✓ وبعد الانتهاء من جميع الخطوات نضغط على التعليمة **Conteneue With SCF**.



الشكل (3-3): نافذة تهيئة الحساب في البرنامج WIEN2K.

خطوات الحساب داخل حلقة SCF (الشكل (4-3)) تبدأ من LAPW0 إلى MIXER كما يلي:

- البرنامج الأول لحلقة SCF هو LAPW0 الذي يقوم بحساب الكمون الكلي انطلاقاً من الكثافة.
- البرنامج الثاني LAPW1 الذي يسمح بحساب القيم الذاتية والمتجهات الذاتية لدالة الموجة في الأساس الجديد وهو البرنامج الذي يأخذ وقت طويلاً في 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.
- البرنامج الخامس MIXER هذا البرنامج يقوم بجمع جميع كثافات الإلكترونات (الحالات المركزية، الحالات شبه مركزية وحالات التكافؤ) في النهاية نتحصل على الكثافة الإلكترونية الجديدة للنظام.

The image shows the VASP 5.4.4 GUI with the following settings:

- Options:**
 - ☐ parallel
 - ☐ optimize positions (MOR 1a)
 - ☐ iterative diag
 - ☐ iter. after full diag
 - ☐ iterdiag (no Hinv)
 - ☐ vecSpratt with iterdiag
 - ☐ spinorbit
 - ☐ spin polarized
 - ☐ constrain moment to 0
 - ☐ AFM calc.
 - ☐ dm
 - ☐ orbital pot (DFT+U)
 - ☐ eecore (hybrid-DFT for correlated e)
 - ☐ DFT-D3 (dispersion corrections)
 - ☐ hf (full hybrid-DFT, expensive)
 - ☐ diaghf (diagonal-only full hybrid-DFT)
 - ☐ non-scf full hybrid-DFT
 - ☐ newklist (full hybrid-DFT with new k-list)
 - ☐ newklist (full hybrid-DFT with red. k-list)
- Expert options:**
 - ☐ no HNSG 6
 - ☐ linnew 2
 - ☐ q-tilt 0.05
 - ☒ k-number 400
 - ☐ FOM 0
- Scratch Directory:**
- Convergence criteria:**
 - ☒ Energy: 0.0001 Ry
 - ☐ Force: 1 mRy/au
 - ☐ Charge: 0.001 e
- type of execution:** background
- mail notification:** ☐ to:
- start SCF cycle** **Clear entries** ☐ only save parameters

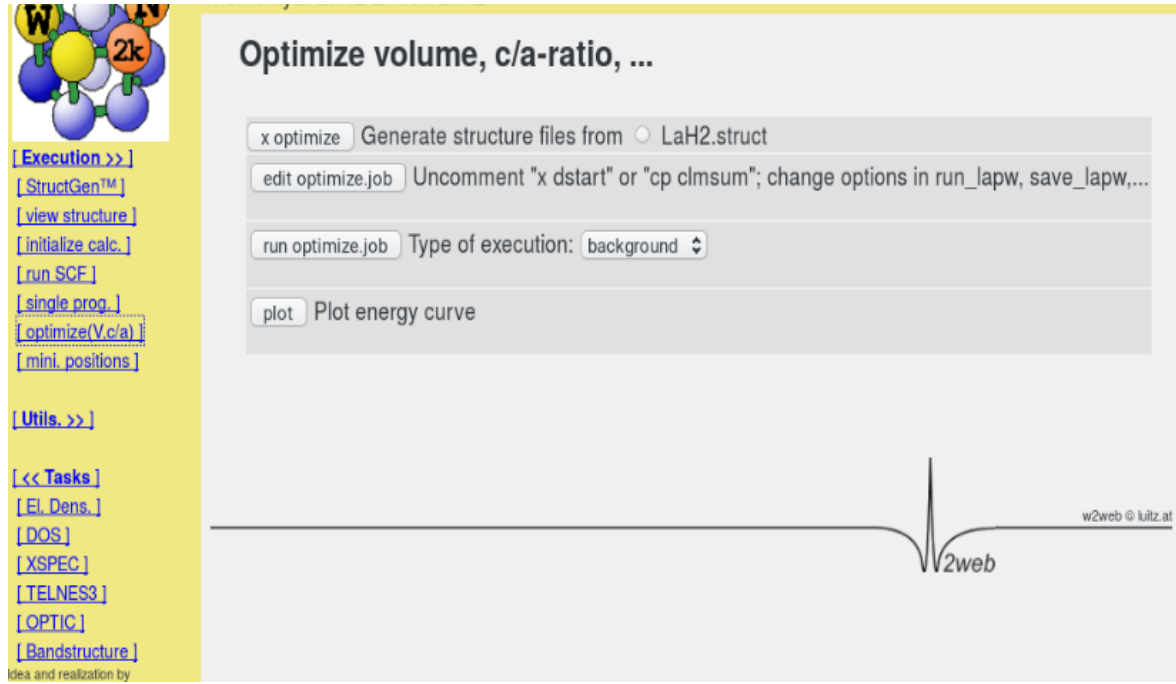
الشكل (4-3): حلقة SCF.

3-3 حساب الخصائص:

1-3-3 الخصائص البنيوية: (structural properties)

حساب الخصائص البنيوية مهم جدا لدراسة أي مادة لأنها تتيح لنا استخدام النتائج المتحصل عليها في تحديد بقية الخصائص الفيزيائية. هذا الحساب يهدف إلى تحديد حجم الخلية عند التوازن (إيجاد حالة التوازن) الموافق للحد الأدنى من الطاقة E التي يمكننا من خلالها بالنسبة للضغط تحديد قيمة ثابت الشبكة البلورية a ، معامل الإنضغاطية B ، المشتق الأول لمعامل الإنضغاطية بالنسبة للضغط B' .

في هذا الحساب أخذنا القيم المحسنة لكل من $R_{mt} * K_{max}$ مساوية لـ 8 و عدد نقاط في منطقة بريلون (K.points) يساوي إلى 3000 لدراسة LaH_2 .



الشكل (5-3): نافذة Optimize Volume .

من خلال التعليلة **X Optizime** الموضحة في الشكل (5-3) و بعد إتمام الحلقة **SCF** نتحصل على منحنى تغير الطاقة الكلية بدلالة الحجم لثنائي هيدريد اللانثانيوم الموضح في الشكل (6-3) وفق إسقاطه على معادلة **Murnaghan** [2]:

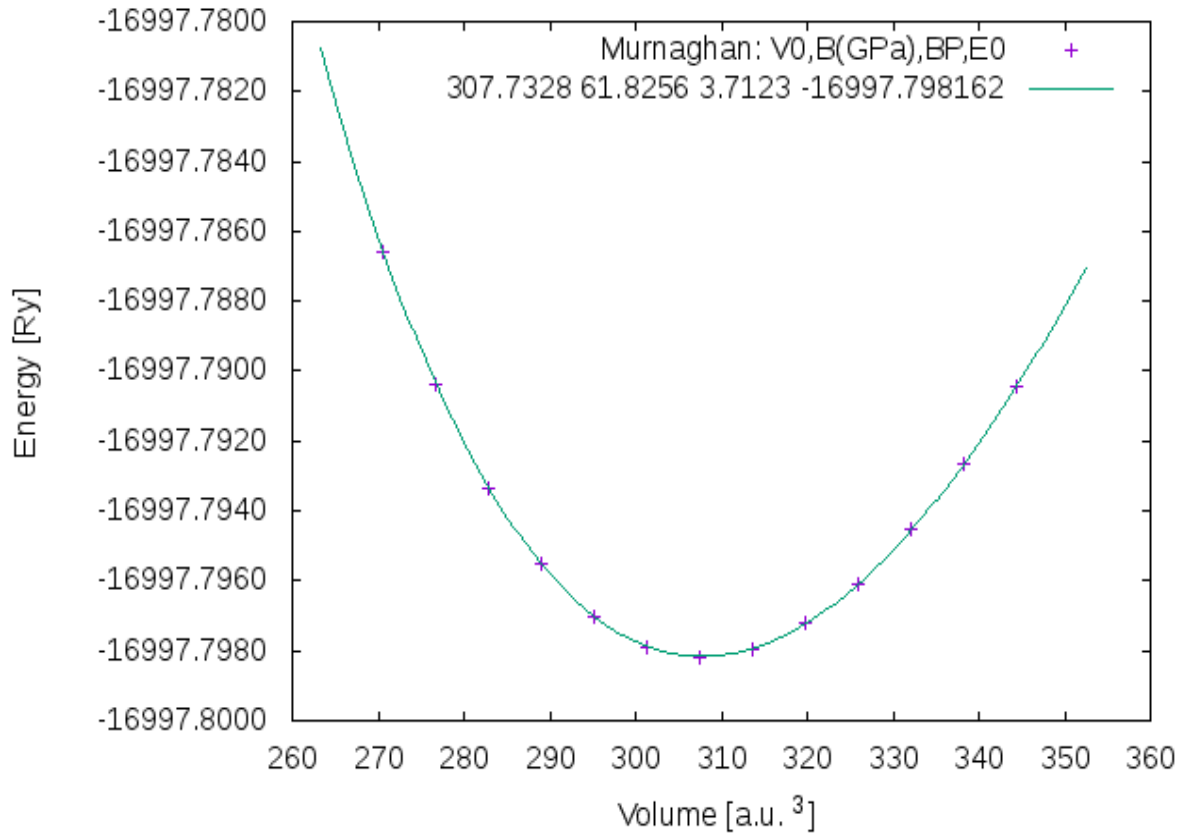
$$(1-III) \quad E_{tot}(V) = E_0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left(\frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right) - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1}$$

E₀: الطاقة الكلية للخلية الأساسية عند التوازن.

V₀: حجم الخلية الأساسية عند التوازن (الاستقرار).

B₀: معامل الإنضغاطية.

B': المشتق الأول للإنضغاطية بالنسبة للضغط.



الشكل (6-3): تغير الطاقة الكلية لثنائي هيدريد اللانثانيوم LaH_2 بدلالة الحجم.

حيث لاحظنا من خلال منحنى تغيرات الطاقة الكلية بدلالة الحجم لـ LaH_2 الشكل (6-3) أن حالة التوازن توافق:

➤ الحجم V_0 يأخذ القيمة $307.7328 \text{ (Bohr)}^3$.

➤ معامل الإنضغاطية B يأخذ القيمة 61.8256 GPa (والذي يرمز له في المعادلة (1-III) بـ B_0).

➤ الطاقة الكلية E_0 تأخذ القيمة -16997.798162 Ry .

كما يمكننا أيضا أن نلاحظ من خلال المنحنى الموضح في الشكل (6-3) أن:

1. في المجال من $270.5970 \text{ (Bohr)}^3$ إلى V_0 الحجم يتزايد مع تناقص في الطاقة، أي حدوث حالة إنضغاطية .

2. في المجال من V_0 إلى $344.3962 \text{ (Bohr)}^3$ الحجم يتزايد مع تزايد في الطاقة، أي حدوث حالة تمدد.

الجدول (2-3): ثابت الشبكة a_0 ، ومعامل الإنضغاطية B_0 ، والمشتقة الأولى لمعامل الإنضغاطية بالنسبة للضغط B' ، والطاقة الكلية E_0 لثنائي هيدريد اللانثانيوم مع بعض النتائج النظرية والتجريبية المتاحة.

$E_{tot}(Ry)$	$B'(Gpa)$	$B_0(Gpa)$	$a_0(\text{\AA})$	طريقة الحساب GGA	
-16997.798162	3.7123	61.8256	5.6713	حساباتنا	LaH ₂
/		62	5.648 ^[3]	الأعمال السابقة	
/	/	/	5.6698 ^[4]		
/	/	/	5.6675 ^[5]		
	3.725	61.97	5.6683 ^[6]		
/	/	/	5.666 ^{Exp [7]}		
/	/	/	5.663 ^{Exp [8]}		
/	/	/	^[9] 5.645		
/	4.4141 ^[9]	63.4083 ^[9]	5.6202 ^[9]		LaH _{2.25}
/	9fixed ^{Exp [10]}	3±67 ^{Exp[10]}			1.95ErHx
/	8fixed ^{Exp [10]}	4±73 ^{Exp[10]}			2.091ErHx

من خلال الجدول (2-3) نلاحظ أن النتائج المتحصل عليها لكل من ثابت الشبكة البلورية a و معامل الإنضغاطية B_0 كانت متوافقة إلى حد ما مع القيمة التجريبية والقيم النظرية المتوفرة.

انطلاقاً من الجدول (2-3) نلاحظ أن ثابت الشبكة لخلية البلورية لـ **LaH₂** أكبر من قيمة ثابت الشبكة لـ **LaH_{2.25}**، ومنه نستنتج أنه كلما زاد تركيز الهيدروجين فإن ثابت الشبكة يتناقص، وهذا يتوافق مع ما لوحظ في كل من **CeH₂** [12] **YH_x** [11] **PuH_x** [13].

أما قيمة معامل الإنضغاطية المتحصل عليها لـ **LaH₂** فقد كانت أكبر من تلك المتحصل عليها لـ **LaH_{2.25}**، ومنه نستنتج أنه كلما زاد تركيز الهيدروجين فإن معامل الإنضغاطية يزداد وهذا يتوافق مع ما لوحظ في هيدريد الأوروبيوم **ErH_x** [11] (كما يظهر في الجدول (3-3)) و مع **ScH_x**، **YH_x**، **LuH_x** [14].

لحساب بقية الخصائص نأخذ القيم المحسنة لكل من $R_{mt} * K_{max}$ مساوية 8، عدد نقاط في منطقة بريلون (K.points) يساوي إلى 3000، وقيمة ثابت الشبكة البلورية (a_0) يساوي إلى 5.6713Å.

2-3-3 الخصائص التيرموديناميكية: (thermodynamic properties)

تعتبر طاقة التشكل (formation energy) من أهم الكميات التيرموديناميكية لدراسة أنظمة تخزين الهيدروجين ولضمان الإستقرار الحراري.

الترايبات النادرة تتفاعل مع الهيدروجين وفق المعادلة التالية :



حيث:

R: تمثل أحد عناصر الترايبات النادرة.

H₂: تمثل غاز الهيدروجين.

RH₂: تمثل ثنائي هيدريد لأحد عناصر الترايبات النادرة.

طاقة التشكل ΔH_f وهي الطاقة اللازمة لتشكيل **LaH₂**، وتسمح هذه الكمية بالتنبؤ بإستقرار النظام المدروس.

يمكن تحديد طاقة التشكل ΔH_f لـ **LaH₂** انطلاقاً من المعادلة الكيميائية [1-III] على النحو التالي:

$$\Delta H_f(\text{LaH}_2) = E(\text{LaH}_2) - E(\text{La}) - E(\text{H}_2) \quad (2-III)$$

حيث:

E(LaH₂): الطاقة الكلية لثنائي هيدريد اللانثانيوم.

E(La): طاقة اللانثانيوم ذو البنية المكعبة ممرزة الوجوه.

E(H₂): طاقة جزئ الهيدروجين.

القيمة المتحصل عليها لـ ΔH_f دونت في الجدول (3-4)، نلاحظ أنها متوافقة مع القيم التجريبية والنظرية المتوفرة، وكذلك هي تقع في حدود مجال القيم ΔH_f لكل من **YH₂** و **ScH₂**، وهذه يتوافق مع النتيجة المتحصل عليها في المرجع [15].

وللحصول على المزيد من المعلومات حول استقرار LaH_2 ، قمنا بحساب طاقة التماسك E_{coh} ، وطاقة ربط ذرة الهيدروجين $E_b(\text{H})$.

الجدول (3-3): طاقة التشكل وطاقة الربط وطاقة التماسك لثنائي هيدريد اللانثانيوم LaH_2 ومقارنتها بالنتائج التجريبية

$E_b(\text{eV})$	$E_{\text{coh}}(\text{eV})$	$\Delta H_F(\text{eV})$		
9-4.9741	7-12.7802	2.19419-	حساباتنا	LaH_2
/	/	-1.999 ^[3]	الأعمال السابقة	
/	/	-2.002 ^[3]		
/	/	¹⁶ -1.697 ^l		
/	/	¹⁶ -2.151 ^l		
/	/	¹⁶ -2.073 ^l	الأعمال السابقة	ScH_2
/	/	¹⁶ -2.346 ^l		YH_2
^[9] -3.595	/	/		CeH_2

طاقة التماسك E_{coh} (Cohesive energy) لـ LaH_2 هي الطاقة المطلوبة لتحلل البلورة وتحسب وفق الصيغة الرياضية التالية:

$$E_{\text{coh}}(\text{LaH}_2) = E_{\text{LaH}_2} - E_{\text{La}}^{\text{atom}} - 2E_{\text{H}}^{\text{atom}} \quad (3\text{-III})$$

حيث:

E_{LaH_2} : الطاقة الكلية لثنائي هيدريد اللانثانيوم LaH_2 .

$E_{\text{La}}^{\text{atom}}$: طاقة ذرة اللانثانيوم La .

$E_{\text{H}}^{\text{atom}}$: طاقة ذرة الهيدروجين H ، والتي وجدنا أنها تساوي إلى 12.48834 eV - وهي نوعاً ما أقل من الطاقة المرجعية 13.6058 eV -، وهذا ممكن راجع إلى أن الحسابات بـ **Wien2k** تكون عند درجة حرارة 0 K.

ونرد في الجدول (7-3) قيمة طاقة التماسك -12.780267576 eV لـ LaH_2 التي تم الحصول عليها بعد الحساب، يمكننا أن نرى أن طاقة التماسك E_{coh} تحمل إشارة سالبة مما يعني أن هذا ثنائي الهيدريد مستقر من حيث الطاقة.

طاقة ربط ذرة الهيدروجين $E_b(\text{H})$ (binding energy) يمكن أن تحسب من خلال العلاقة التالية:

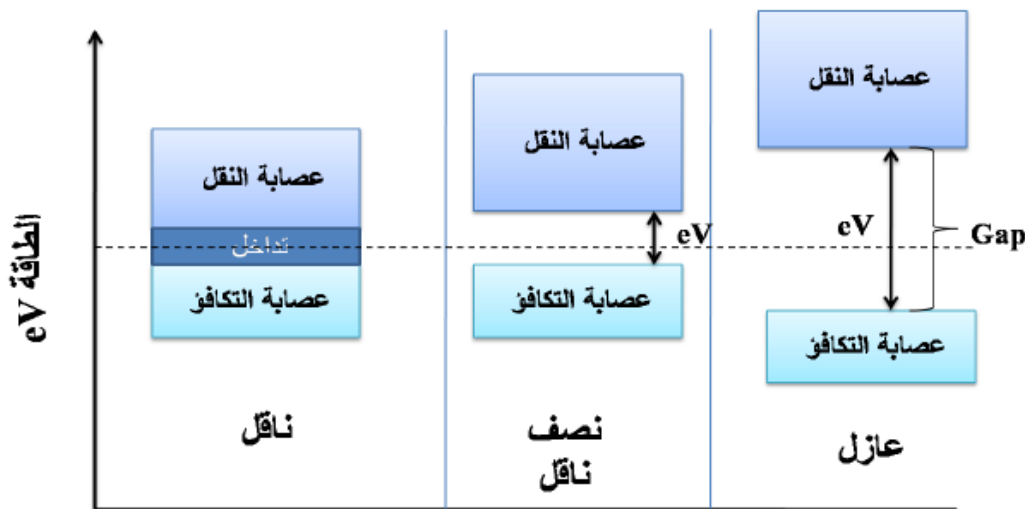
$$E_{b(\text{H})} = \frac{1}{2} [E_{\text{LaH}_2} - E_{\text{La}}] - E_{\text{H}}^{\text{atom}} \quad (4\text{-III})$$

3-3-3 الخصائص الإلكترونية: (Electronic propeties)

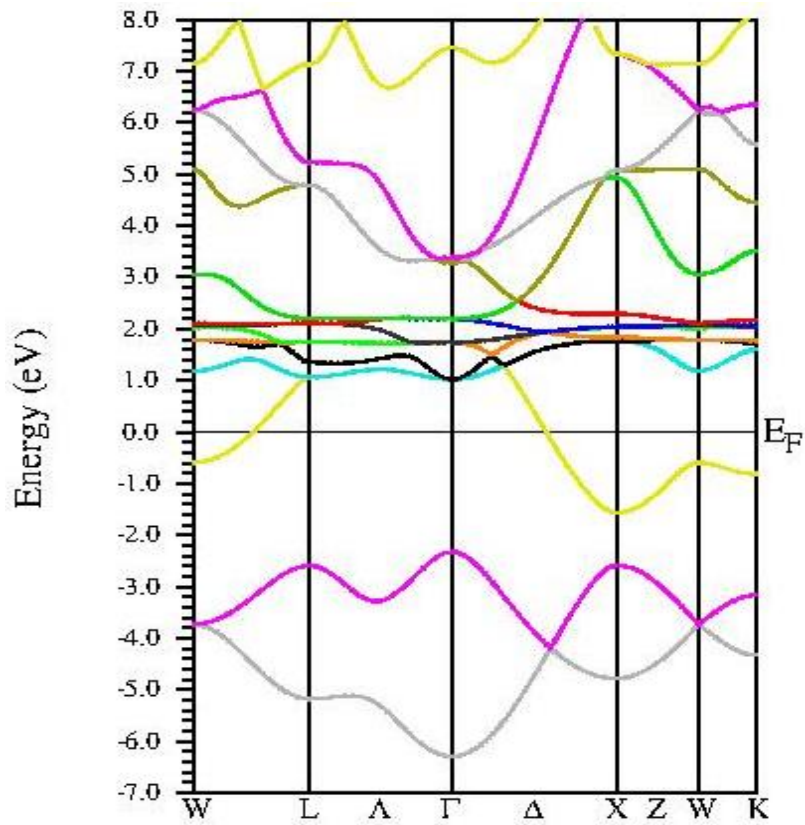
تتجلى أهمية الخصائص الإلكترونية للمواد الصلبة في تحديد نوعية المادة المدروسة، معرفة طبيعة الروابط المختلفة بين ذراتها، هذه الخصائص توضح عن طريق بنية عصابات الطاقة وكثافة الحالات.

1-3-3-3 بنية عصابات الطاقة: (The structure of energy bands)

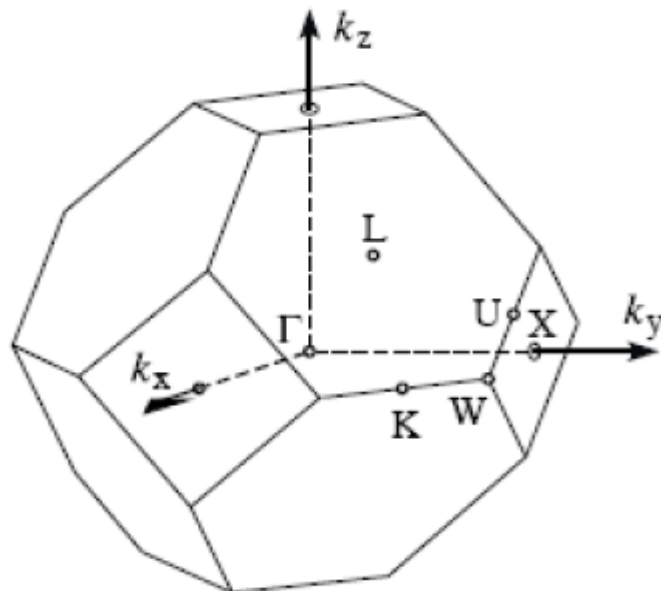
بنية عصابات الطاقة هي نمذجة لقيم الطاقة التي يمكن أن يتخذها الإلكترون داخل المواد الصلبة، تشكل هذه القيم عصابات الطاقة وتنقسم إلى نوعين: عصابات مسموحة "عصابة التكافؤ، عصابة التوصيل" وأخرى ممنوعة، وبواسطة عرض العصابة الممنوعة نقوم بتصنيف مواد إلى ناقل أو شبه ناقل أو عازل الشكل (7-3) [17].



الشكل (7-3): مخطط حزم الطاقة للمواد الناقلة وأنصاف النواقل والعوازل [17].



الشكل (8-3): بنية عصابات الطاقة لثنائي هيدريد اللانثانيوم LaH_2 .



الشكل (9-3): منطقة بريليون الأولى للشبكة البلورية (FCC) مرفقة بنقاط عالية التناظر [17].

في هذا الجزء سنقوم بعرض و مناقشة عصابات الطاقة للمركب LaH_2 ، مع تحديد الطبيعة الإلكترونية لهذا ثنائي الهيدريد، أين حصلنا على عصابات الطاقة الموضحة في الشكل (3-8) وفق خطوط واصله بين النقاط عالية التناظر في منطقة بريلون الأولى (3-9) للبنية المكعبة مركزية الوجوه المعرفة في فضاء الشبكة المعكوسة، تتميز بنقاط عالية التناظر التالية (الممثلة في الشكل (3-9)):

$$\Gamma (0.0.0) , X(1/2.0.1/2) , W(1/2.1/4.3/4) , K(3/8.3/8.3/4) , L (1/2.1/2.1/2)$$

قمنا برسم بنية عصابات الطاقة المتحصل عليها ل LaH_2 في حدود المجال الطاقوي من 7eV- إلى 8eV كما هو مبين في الشكل (3-8)، حيث درست بالاتجاهات الأساسية في منطقة بريلون، وفقا للنقاط عالية التناظر Γ, K, L, X, W والمحاور Δ, Z, Λ والتي تمثل محاور الشبكة العكسية .

ما نلاحظه وجود عصابات تقطع مستوي فيرمي أي انعدام وجود العصابة الممنوعة $E_g=0$ (eV) و هذا ما يؤكد الخاصية المعدنية لثنائي هيدريد اللانثانيوم.

2-3-3-3 كثافة الحالات الكلية والجزئية: (Density of total and partial cases)

كثافة الحالات هي مقدار فيزيائي مهم من أجل فهم الحالات الإلكترونية للمادة وتأثيرها على الخصائص الفيزيائية وتسمح لنا أيضا بمعرفة طبيعة الروابط الكيميائية في المادة. ولتحديد أصل الحالات التي شكلت عصابات التكافؤ والنقل للمركب المدروس نقوم بتحليل كثافات الحالات الكلية والجزئية (PDOS و TDOS).

ولحساب كثافة الحالات DOS نحسب أولا SCF، وبعد ذلك نختار DOS من القائمة Tasks من واجهة W2web ونضغط على:

✓ حساب الشحنات الجزئية (X lapw2-qt).

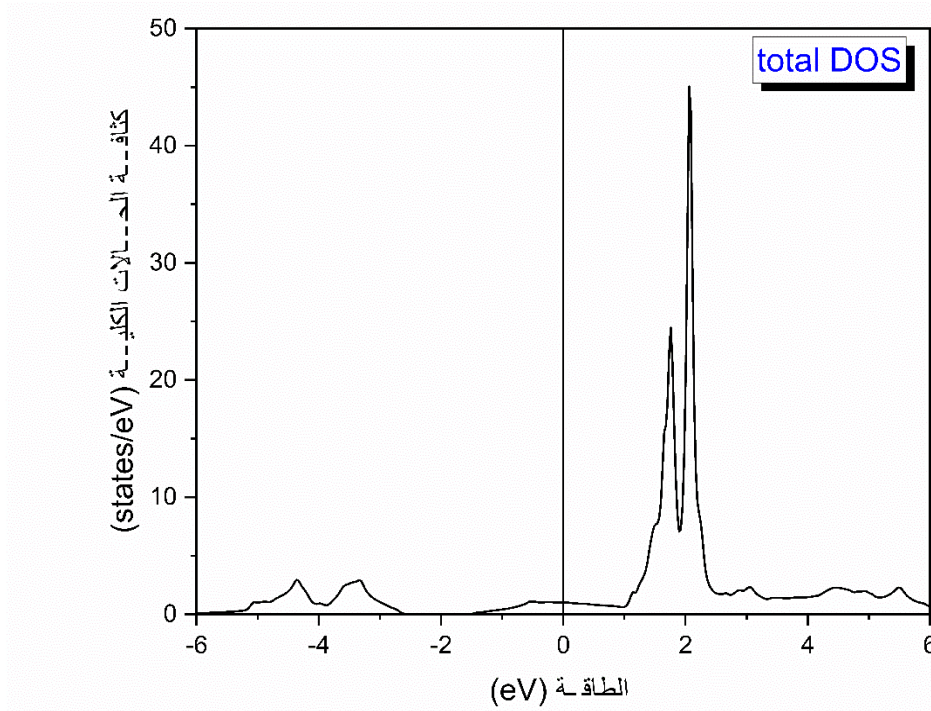
✓ إنشاء الملف $\text{LaH}_2.\text{int}$.

✓ حسابات كثافة الحالات الكلية و كثافات الحالات الجزئية بواسطة tetra.

✓ تمثيل كثافات الحالات بيانيا بواسطة dos plot.

كثافة الحالات الكلية المتحصل عليها لثنائي هيدريد اللانثانيوم موضحة في الشكل (3-10)، و انطلاقا من هذا الشكل و النتائج المدونة في الجدول (3-4) نجد أن كثافة الحالات عند مستوي فيرمي غير

معدومة، وبالتالي نقول أن هذا ثنائي الهيدريد له الخاصية معدنية وهذا ما تحصلنا عليه سابقا من خلال دراسة بنية عصابات الطاقة.



الشكل (10-3): كثافات الحالات الكلية لثنائي هيدريد اللانثانيوم LaH_2 .

الجدول (4-3): طاقة فيرمي (R_y) وكثافة الحالات الكلية والجزئية للمحطات الذرية s, p, d, d_{2g}, dt_{2g} لذرة اللانثانيوم والمحت الذري s لذرة الهيدروجين عند مستوي فيرمي.

	E_F	$N_F(E_F)$	$N_F(\text{La-s})$	$N_F(\text{La-d})$	$N_F(\text{La-d})$	$N_F(\text{La-d-eg})$	$N_F(\text{La-d-t2g})$	$N_F(\text{H-s})$
LaH_2	0.54304	13.8	0.02	0.31	3.05	2.73	0.33	0.06

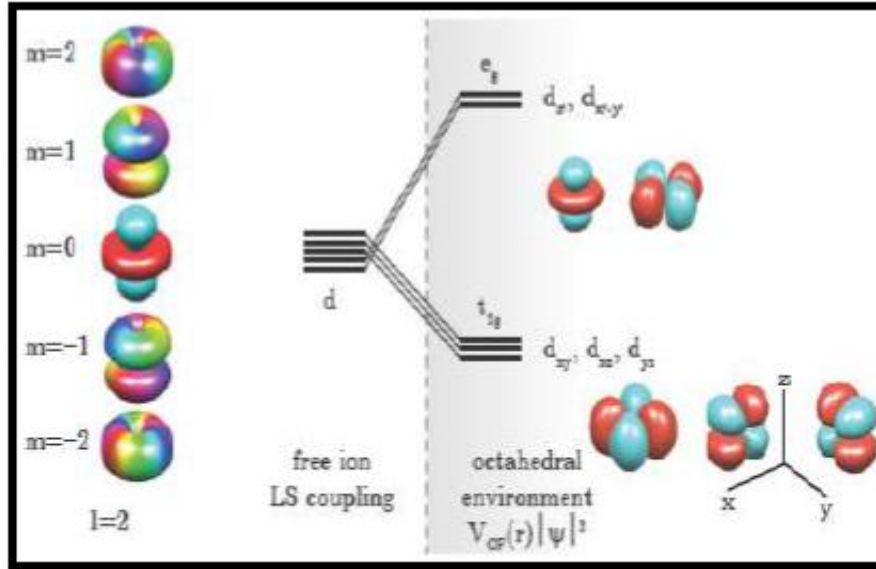
تظهر كثافة الحالات الجزئية والكلية توزيع طاقة الإلكترونات لذرة معينة (s, p, d).

من المعروف أن المحت الذري d تحت تأثير الحقل البلوري ينقسم إلى خمس مدارات :

$d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}, d_{x^2-y^2}$ و d_{z^2} . في حالة إذا ما كان المركب متناظر فإن المحت الذري d

ينقسم إلى مجموعتين eg و t_{2g} ، بحيث أن المجموعة t_{2g} تحتوي على (d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}) أما

المجموعة eg فإنها تحتوي على $(d_{x^2-y^2} و $d_{z^2})$ كما هو مبين في الشكل (11-3) [19].$



الشكل (11-3): رسم توضيحي لتقسيم المدار d لأيون حر في حقل بلوري ثماني السطوح [18].

الشكل (12-3) يبين كثافات الحالات الجزئية لثنائي هيدريد اللانثانيوم ومن خلال هذا الشكل يمكن ملاحظة أن:

- عصابة التكافؤ (VB) محصورة في المجال الطاقوي $[-2.59365\text{eV}, -6.34883\text{eV}]$:

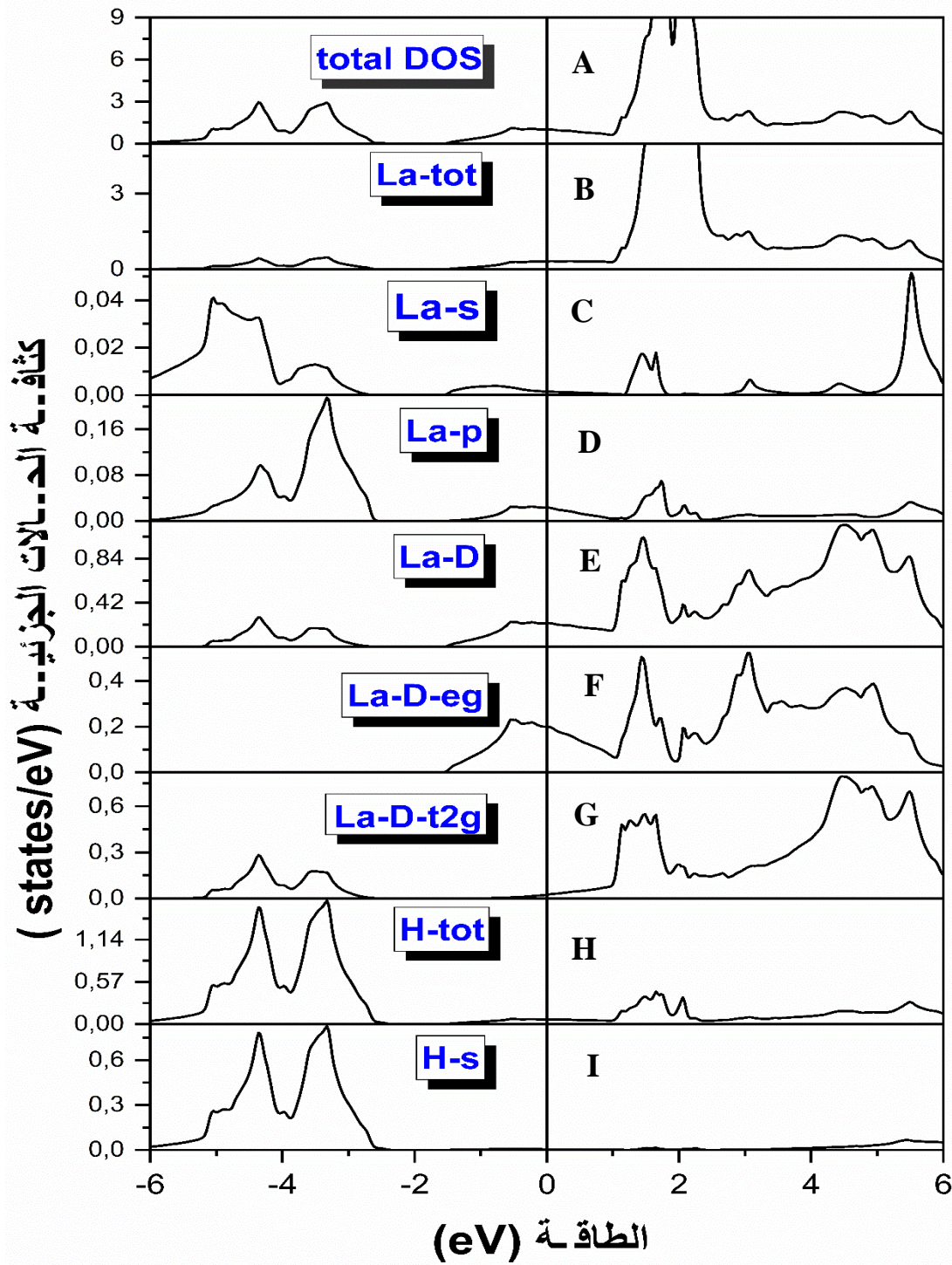
حيث نلاحظ أن المحط الذري المهيمن في هذا المجال الطاقوي هو **H-s** و **La-D-t2g** و بالتالي يمكن أن نقول أن هناك تهجين بين **H-s** و **La-D-t2g**، بينما مساهمة المحطين الذريين **La-s** و **La-p** تكون ضعيفة.

- عصابة النقل (CB) تكون محصورة في المجال الطاقوي $[6\text{eV}, -1.64125\text{eV}]$ ويمكن تقسيم هذا المجال إلى:

$[0\text{eV}, -1.64125\text{eV}]$: في هذا المجال الطاقوي نلاحظ أن المحط الذري المهيمن هو **La-D-eg** بينما المحطات الذرية **La-s** و **La-p** تكون مساهمتها ضئيلة في حين أن مساهمة المدارات **H-s** و **La-D-t2g** تقريبا معدومة.

$[6\text{eV}, 0\text{eV}]$: نلاحظ أن المحط الذري المهيمن في هذا المجال هو المحط الذري **La-D**، بينما بقية المحطات لذرة **La** و المحط **s** لذرة الهيدروجين تكون مساهمتها ضعيفة.

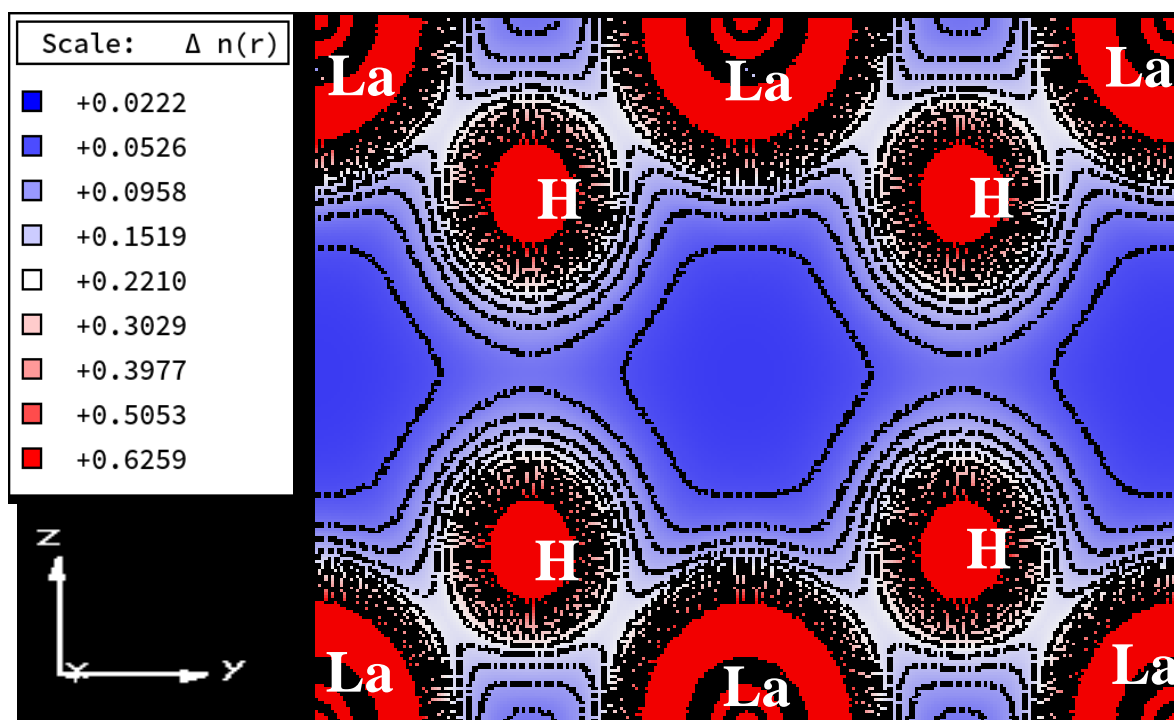
كما نلاحظ أنه عند مستوى فيرمي تكون الهيمنة للمحط الذري **La-D-eg** بينما المحط الذري **H-s** تكون مساهمته ضعيفة جدا كما هو مبين في الجدول (5-3).



الشكل (12-3): كثافة الحالات لثنائي هيدريد اللانثانيوم LaH_2

3-3-3-3 الكثافة الإلكترونية: (Electronic Denstiy)

نوعية الرابطة بين اللانثانيوم والهيدروجين تعتبر ميزة من المميزات الأساسية المستعملة في تخزين الهيدروجين في المركبات الصلبة، ولهذا قمنا بتحليل الكثافة الإلكترونية لثنائي هيدريد اللانثانيوم في المستوي (110) لبنية مكعبة ممرزة الأوجه كما هو مبين في الشكل (3-13)، حيث نلاحظ من خلال الشكل وجود تقارب لكثافة الشحنة في المدارات الخارجية لكل من الذرات **La** و **H** وفي الاتجاه [111]، وهذا التراكم للشحنة في مناطق الترابط لذرات **La** و **H** دلالة على وجود رابطة تساهمية بين اللانثانيوم (**La**) والهيدروجين (**H**)، وهو ما يتفق مع وجود تهجين بين المدار **s** لذرة الهيدروجين والمحت الذري **d-t2g** لذرة اللانثانيوم **La** (تحصلنا عليه انطلاقاً من تحليل كثافة الحالات الجزئية). بالإضافة إلى ذلك توجد شحنة ضئيلة نوعاً ما في المناطق البينية مما يؤكد وجود رابطة معدنية وهذا ما يتوافق مع النتيجة المتحصل عليها في دراسة بنية عصابة الطاقة وكثافة الحالات الكلية، وقد لوحظت نفس الملاحظة بالنسبة لهيدريدات ترابيئات نادرة أخرى [9، 19، 20].



الشكل (3-13): الكثافة الإلكترونية لثنائي هيدريد اللانثانيوم **LaH2** في المستوي (110)

وذلك باستخدام برنامج **XCrysDen**.

الملخص:

للبنية الالكترونية لهيدريدات العناصر الترابية النادرة أهمية أساسية وتكنولوجية. باستعمال برنامج المحاكاة **Wine2k**. قمنا بحسابات معتمدة على المبادئ الأولية (**ab initio**) للخصائص البنيوية الالكترونية و التيرموديناميكية لثنائي هيدريد اللانثانيوم **LaH₂** باستعمال نظرية دالية الكثافة (**DFT**) في قاعدة أمواج مستوية مزادة وخطية مع كمون كامل (**FP-LAPW**) وتقريب التدرج المعمم (**GGA**).

بالنسبة للخصائص البنيوية تم تحديدها عند درجة الصفر المطلق والمتمثلة في كل من ثابت الشبكة **a**، معامل الإنضغاطية **B₀**، ومشتق الأول للإنضغاطية بالنسبة للضغط **B'**، وتحديد حجم الخلية عند التوازن الموافق للحد الأدنى من الطاقة حيث كانت النتائج المتحصل عليها لكل من ثابت الشبكة البلوري ومعامل الإنضغاطية متوافقة مع القيم التجريبية والقيم النظرية المتوفرة. أما بالنسبة للخصائص التيرموديناميكية فإن طاقة التشكل ΔH_f المحسوبة لثنائي هيدريد اللانثانيوم تحمل الإشارة السالبة مما يعني أن هذا ثنائي الهيدريد يمكن أن يتشكل. وتؤكد النتائج المتحصل عليها في دراستنا للخصائص الإلكترونية لثنائي هيدريد اللانثانيوم **LaH₂** أنه لديه طابع معدني وذلك من خلال ما أظهرته عصابة الطاقة لعدم وجود فجوة طاقة ووجود عصابة تقطع مستوى فيرمي، وإنطلاقاً من (**DOS**) فهناك تهجين بين المحط الذري **s** لذرة الهيدروجين **H** والمحط الذري **D-t2g** لذرة اللانثانيوم **La** وبالإضافة لذلك فإنه عند مستوى فيرمي تكون مساهمة المحط الذري **s** لذرة الهيدروجين تقريبا معدومة، بينما المحط الذري **D-eg** لذرة اللانثانيوم فهو المهيمن، ومن خلال الكثافة الإلكترونية تبين لنا أن الرابطة بين **La** و **H** هي رابطة تساهمية.

المراجع :

- [1] 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>.
- [2] F. D. Murnaghan. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **30**, 244 (1944).
- [3] G. Schöllhammer, F. Karsai, and P. Herzig. *Fluorite-type rare earth hydrides studied from first principles, in Properties of Fluorite*

- Structure Materials* (2013)
- [4] P. Vajda, 'Hydrogen in rare earth metals including RH_{2+x} phases', in Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, edited by Gschneidner K A, Jr. And L. Eyring, Vol. **20**, Chapter 137, pp 207-291(1995).
 - [5] Z. Ayat. Calcul des propriétés électroniques de quelques dihydrures de terres rares déterminées par le code de simulation WIEN2k. (2006).
 - [6] M. Gupta, J. P. Burger. Phys. Rev. B. Vol. **22**, Number **12**, pp. 6074-6084,(1980)
 - [7] P. Klavins, R. N. Shelton, R. G. Barnes, and B.J.Beaudry, Phys. Rev.B 29, 5349 (1984).
 - [8] E J Goon J Phys.Chem 63 2018 (1959).
 - [9] B. Y. Ao, X. L. Wang, P. Shi, P. H. Chen, X. Q. Ye, X. C. Lai, J. J. Ai, and T. Gao. *Int. J.Hydrogen Energy* **33**, 5108 (2012).
 - [10] T. Palasyuk, M. Tkacz, and P. Vajda. *Solid State Commun.* **135**, 226 (2005).
 - [11] Y. Wang and M. Y. Chou. *Phys. Rev. B* **49**, 10731 (1994).
 - [12] 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).
 - [13] B. Y. Ao, P. Shi, Guo Yong, and T. Gao. *Chin. Phys. B* **3**, 037103 (2013).
 - [14] G. Schöllhammer, F. Karsai, and P. Herzig. *Fluorite-type rare earth hydrides studied from first principles, in Properties of Fluorite Structure Materials*.(2013)
 - [15] A. Andreasen. *Predicting formation enthalpies of metal hydrides*. (2004).

- [16] P. A. Scheltz, C. S. Snow. Modelling simul. Mater.Eng.24, 035005 (2016).
- [17] مقدمة في فيزياء الجسم الصلب الجزء، الثاني الجزء الثالث د.عقيل عزيز داخل قسنطينة الجزائر
- [18] S. Tóth. *Magnetism of 3d Frustrated Magnetic Insulators: α -CaCr₂O₄, β -CaCr₂O₄ and Sr₂VO₄*. Thesis. Technischen Universität Berlin; Berlin. (2012).
- [19] Z. Ayat, A. Boukraa, A. Ouahab, and B. Daoudi. *Rare Met.*, 1 (2017).
- [20] Z. Ayat, A. Boukraa, B. Daoudi, and A. Ouahab. *Chin. J. Phys.* **55**, 2157 (2017).

الختمة

في هذا العمل، قمنا بدراسة كاملة بالمبادئ الأولية ab-initio للخصائص البنيوية والالكترونية والتيرموديناميكية لمركب ثنائي هيدريد اللانثانيوم LaH_2 المعتمدة على طريقة الموجة المستوية المزايدة خطيا مع كمون كامل FP-LAPW المدمجة في برنامج المحاكاة Wien2k في الإطار العام لدالية الكثافة DFT وذلك في التقريب GGA.

تحديد خواص البنيوية عند الصفر المطلق، والمتمثلة في ثابت الشبكة a ، ومعامل الإنضغاطية B_0 والمشتق الأول لمعامل الإنضغاطية بالنسبة للضغط B' ، وتحديد الحجم الأمثل عند حالة التوازن الذي يوافق أقل طاقة، حيث كانت النتائج المتحصل عليها متوافقة مع القيم التجريبية والنظرية المتوفرة.

ومن خلال دراستنا لكثافة الحالات وبنية عصابات الطاقة تبين ان ثنائي هيدريد اللانثانيوم LaH_2 عبارة عن ناقل. وانطلاقا من دراسة كثافة الحالات الجزئية فإنه يوجد تهجين بين المحط الذري s لذرة الهيدروجين و D-t_{2g} لذرة اللانثانيوم والتي تعتبر ميزة أساسية لتخزين الهيدروجين في المواد الصلبة. عند مستوى فيرمي تكون مساهمة الهيدروجين معدومة بينما المحط الذري D-eg لذرة اللانثانيوم فهو المهيمن.

ثنائي هيدريد اللانثانيوم يمكن ان يتشكل وهو مستقر طاقيا لأن طاقة تشكله و طاقة التماسك و طاقة ربط ذرة الهيدروجين تحمل إشارة سالبة.

كآفاق مستقبلية سنقوم بدراسة الخصائص المرونية لثنائي هيدريد اللانثانيوم LaH_2 باستعمال التقريبات GGA و GGA+U .

ملخص:

للبنية الإلكترونية لهيدريدات العناصر الترابية النادرة أهمية أساسية وتكنولوجية باستعمال برنامج المحاكاة WIENK، قمنا بحسابات معتمدة على المبادئ الأولية (initio.ab) للخصائص الإلكترونية لثنائي هيدريد اللانثانيوم LaH_2 باستعمال نظرية دالية الكثافة DFT في قاعدة الأمواج المستوية مزادة خطياً (FP-LAPW) مع كمون كامل في تقريب التدرج المعمم (GGA) بهذه الطريقة قمنا بتحديد الثوابت البلورية، معامل الإنضغاطية كثافات الحالات وبنى عصابات الطاقة لـ LaH_2 ، النتائج المتحصل عليها كانت متوافقة مع النتائج التجريبية والنظرية المتوفرة حول ثنائي هيدريد اللانثانيوم.

الكلمات المفتاحية: ثنائي هيدريد اللانثانيوم LaH_2 ، نظرية دالية الكثافة (DFT)، الحسابات ab initio، WIENK.

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 Lanthane LaH_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 terres rares, théorie de la fonctionnelle de densité, calculs ab initio

Abstract

The electronic structure of rare-earth hydrides is fundamentally interesting and technologically important. With the WIEN2k simulation code, we have performed ab initio calculations of electronic properties for dihydride LaH_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: Lanthanum dihydride LaH_2 , WIEN2k, density functional theory, ab initio calculations, WIEN2k.