



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة قاصدي مرباح ورقلة



كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الفيزياء

مذكرة تخرج لنيل شهادة ماستر أكاديمي

تخصص: فيزياء طاقوية والطاقات المتجددة

من إعداد الطالبتين: عليات حسناء - بن عون الضاوية

بعنوان:

دراسة خصائص ثنائي هيدريد الاربيوم ErH_2
باستعمال نظرية دالية الكثافة (DFT)

نوقشت يوم: 2022/06/15

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

رئيسا	جامعة ورقلة	أستاذ مساعد-أ-	بوراس ناصر
مناقشا	جامعة ورقلة	أستاذ محاضر-أ-	بن طويلة عمر
مشرفة	جامعة ورقلة	أستاذ محاضر-أ-	عياط زهية

السنة الجامعية: 2022/2021

الإهداء

الحمد لله رب العالمين والصلاة
والسلام على خاتم الأنبياء
والمرسلين،

اهدي تخرجي الى من احمل اسمه بكل
افتخار وكلله الله بالهيبة ابي، والى
من علمتني العطاء دون انتظار امي
ارجو من الله ان يمد في عمركما.

الى قطعة من قابي الى من ينبض قلبي
بحبهم في كل لحظة شقيقاتي: سليمة،
زينب، خديجة، عائشة، سارة، امال،
منية، شيماء، واشقائي الافاضل:
محمد، ايمن، والى روح اخي الراحلة
جعفر غفر الله له والى المؤمنين
اجمعين.

الى صديقاتي: صبرين، رحمة،
الضاوية، الهام، صفاء.

والى كل من يعرفني.

حسنا

الإهداء

إلهي لا يطيب العيش الا بشركك

ولا يطيب النهار الى بطاعتك،

ولا تطيب اللحظات الا بذكرك

ولا تطيب الآخرة الا بعفوك "الله جل جلاله"

الى من بلغ الرسالة وأدى الأمانة الى نبي الرحمة
ونور العالمين "سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم

"

الى من ربنتي واناة دربي واعانتني بالصلوات
والدعوات، الى أعلى انسان في هذا الوجود أمي
الحبيبة.

الى من عمل بكدي في سبيلي وعلمني معنى الكفاح
واوصلني الى ما انا عليه أبي الكريم وادامه الله لي.

الى أخوتي: محمد، علي، التجاني، بلقاسم.

الى أختي الغالية نورة والى روح أختي الراحلة
فاطمة غفر الله لها وللمؤمنين اجمعين.

الى صديقاتي: صبرين، رحمة، إلهام، حسناء،
صفاء.

الى كل من يعرفني.

الضايوة

شكر وتقدير

الحمد لله الذي أنار لي درب العلم والمعرفة وأعانني على أداء هذا الواجب ووفقني إلى إنجاز هذه المذكرة.

نتوجه بجزيل الشكر والامتنان إلى كل من ساعدنا من قريب أو بعيد على إنجاز هذه المذكرة وأخص بالذكر الأستاذة المشرفة عياط زهية التي لم تبخل علينا بتوجيهاتها ونصائحها القيمة، التي كانت عوناً لنا. وإلى أعضاء لجنة المناقشة.

وإلى أستاذ التعليم العالي بوكراع عمر مدير مخبر تطوير الطاقات الجديدة والمتجددة في المناطق الجافة والصحراوية (Laboratoire.L.E.N.R.E.Z.A)

وإلى كل القائمين على مركز الحسابات المعقدة بالقطب 3 على كل ما قدموه لنا.

وإلى كل من ساعدنا من قريب أو بعيد على إتمام هذه المذكرة.

المحتويات		
i	الإهداء	
ii	التشكرات	
iii	المحتوى	
2	المقدمة العامة	
5	مراجع المقدمة العامة	
الفصل الأول		
عموميات حول الهيدروجين وهيدريد الأربيوم		
4	مقدمة	1-1
4	طرق إنتاج الهيدروجين	2-1
5	إنتاج الهيدروجين من الوقود الأحفوري	1-2-1
5	إعادة تشكيل غاز الميثان بالغاز	1-1-2-1
5	الأكسدة الجزئية للميثان والإصلاح الحراري	2-1-2-1
6	تغويز الفحم	3-1-2-1
7	إنتاج الهيدروجين من الكتلة الحيوية	2-2-1
7	إنتاج الهيدروجين بالتحليل الكهربائي للماء	3-2-1
8	إنتاج الهيدروجين من التحلل الحراري للماء	4-2-1
9	طرق نقل الهيدروجين	3-1
9	نقل الهيدروجين عبر الأنابيب	1-3-1
9	نقل الهيدروجين عن طريق البحر	2-3-1

10	نقل الهيدروجين عن طريق البر	3-3-1
11	تخزين الهيدروجين	4-1
11	التخزين في شكل غاز	1-4-1
11	التخزين في شكل سائل	2-4-1
12	التخزين في المواد النانوية	3-4-1
13	التخزين في شكل صلب	4-4-1
13	الإمتزاز	1-4-4-1
13	الامتصاص	2-4-4-1
14	الهيدريدات	5-1
14	الهيدريدات الأيونية (شبيهة الأملاح)	1-5-1
15	الهيدريدات التساهمية	2-5-1
15	الهيدريدات المعدنية	3-5-1
16	عناصر الترابيات النادرة	6-1
18	هيدريدات الترابيات النادرة	7-1
20	الاربيوم	8-1
22	خصائص الاربيوم	1-8-1
22	استخدامات الاربيوم	2-8-1
23	هيدريد الاربيوم	3-8-1
23	ملخص	
24	قائمة المراجع	
الفصل الثاني		
نظرية دالية الكثافة DFT وبرنامج الحساب Wien2k		

29	مقدمة	1-2
29	معادلة شرودنجر للبلورة	2-2
31	تقريب بورن- اوبنهايمر	3-2
32	تقريب هارتري-فوك	4-2
32	تقريب هارتري	1-4-2
34	تقريب فوك	2-4-2
34	نظرية دالية الكثافة	5-2
35	نظرية هوهنبارغ-كوهن	1-5-2
36	معادلة كوهن-شام	2-5-2
38	حلول معادلة كوهن-شام	3-5-2
39	دالية تبادل-ارتباط	4-5-2
40	تقريب الكثافة المحلية (LDA)	1-4-5-2
40	تقريب التدرج المعمم (GGA)	2-4-5-2
41	البرامج المعتمدة على DFT	6-2
41	برنامج Wien2K	1-6-2
42	خوارزمية Wien2k	2-6-2
44	مميزات برنامج Wien2k	3-6-2
44	ملخص	
45	قائمة المراجع	
الفصل الثالث		
نتائج المحاكاة ومناقشتها		
48	مقدمة	1-3

48	طريقة الحساب	2-3
48	إنشاء ملف	1-2-3
50	تهيئة الحساب	2-2-3
51	حلقة حساب Scf	3-2-3
53	إعدادات الإدخال	4-2-3
53	تعديل حجم الأساس وعدد النقاط في منطقة بريليون الأولى K	1-4-2-3
55	تهيئة حجم الخلية	2-4-2-3
58	الخصائص التيرموديناميكية	3-3
62	حساب بعض الخصائص الإلكترونية	4-3
64	بنية عصابات الطاقة	1-4-3
67	كثافة الحالات الكلية والجزئية (DOS)	2-4-3
72	الكثافة الإلكترونية	3-4-3
73	ملخص	
75	قائمة المراجع	
77	خاتمة عامة	

قائمة الأشكال

الصفحة	العنوان	الشكل
الفصل الأول: عموميات حول الهيدروجين وهيدريد الأربيوم		
8	تجربة التحليل الكهربائي للماء	(1-1)
10	أنابيب نقل الهيدروجين	(2-1)
12	شكل خزانات الهيدروجين السائل	(3-1)


12	هيدروجين (اللون الأحمر) ممتص في مصفوفة أنابيب كربونية	(4-1)
14	يوضح الشكل آلية عمل الامتصاص و الامتزاز	(5-1)
16	شكل الهيدروجين في الهيدريدات المعدنية	(6-1)
17	بعض عناصر الترابيات النادرة	(7-1)
18	الجدول الدوري لعناصر الأتربة النادرة الخفيفة والثقيلة	(8-1)
19	المواقع البينية رباعية وثمانية الأوجه للبنية المكعبة مركزة الأوجه، حيث يبين (a) مواقع رباعية الأوجه، b مواقع بينية ثمانية الأوجه).	(9-1)
20	مخطط الأطوار في هيدريدات الترابيات النادرة	(10-1)
21	معدن الاربيوم.	(11-1)
الفصل الثاني: نظرية دالية الكثافة (DFT) وبرنامج الحساب		
39	مخطط لنظرية دالية الكثافة DFT.	(1-2)
43	بنية برنامج Wien2k.	(2-2)
الفصل الثالث: نتائج المحاكاة ومناقشتها		
48	إنشاء ملف case-directory.	(1-3)
49	النافذة الرئيسية لـ W2web.	(2-3)
50	البنية البلورية لـ ErH2 باستخدام XCrysDen.	(3-3)
51	برنامج الإعدادات الأولية.	(4-3)
52	نافذة Scf.	(5-3)

54	محنى تغير الطاقة بدلالة تغير $RMT * K_{max}$.	(6-3)
55	نافذة OptimizV.	(7-3)
56	تغير الطاقة الكلية لثنائي هيدريد الاربيوم ErH2 بدلالة الحجم .	(8-3)
63	نافذة الخصائص الإلكترونية في برنامج WIEN2K.	(9-3)
64	منطقة بريليون الأولى للشبكة البلورية () مرفقة بنقاط عالية التناظر.	(10-3)
65	نافذة عصابة الطاقة لثنائي هيدريد الاربيوم ErH2	(11-3)
66	بنية عصابات الطاقة لثنائي هيدريد الاربيوم ErH2.	(12-3)
67	نافذة كثافة الحالات لثنائي هيدريد الاربيوم ErH2 في برنامج Win2k.	(13-3)
68	كثافة الحالات الكلية (totalDOS) لثنائي هيدريد الاربيوم ErH2.	(14-3)
70	رسم توضيحي لتقسيم المدار d لأيون حر في حقل بلوري ثماني السطوح.	(15-3)
71	كثافة الحالات الكلية والجزئية لثنائي هيدريد الاربيوم ErH2.	(16-3)
73	الكثافة الإلكترونية لثنائي هيدريد الاربيوم ErH2 في المستوي (110) وذلك باستخدام برنامج XcrysDen.	(17-3)



قائمة الجداول

53		(1-3)
----	--	-------

	تغير قيمة الطاقة الكلية بدلالة $RMT_{min} * K_{max}$	
57	ثابت الشبكة a_0 ، ومعامل الانضغاطية B_0 ، والمشتقة الأولى لـ معامل الانضغاطية بالنسبة لضغط B ، والطاقة الكلية E_{total} لثنائي هيدريد الاربيوم مع بعض النتائج النظرية والتجريبية المتاحة. وكذلك عناصر أخرى.	(2-3)
59	طاقة التشكل، طاقة الربط وطاقة التماسك لثنائي هيدريد الاربيوم ErH_2 ومقارنتها بالنتائج التجريبية.	(3-3)
63	عدد نقاط في منطقة بريليون الأولى (K point)، ثابت الشبكة a_0 ، عدد الموجات المستوية $RMT_{min} * K_{max}$.	(4-3)
69	طاقة فيرمي (Ry) وكثافة الحالات الكلية والجزئية للمحطات الذرية s ، p ، d ، d_{2g} ، d_{2g} لذرة الاربيوم والمحط الذري s لذرة الهيدرجين عند مستوي فيرمي.	(5-3)



المقدمة العامة



إن الطاقة هي شريان الحياة الحقيقي لمجتمع واقتصاد اليوم، يعتمد علمنا وأوقات فراغنا ورفاهيتنا الاقتصادية والاجتماعية والمادية على الإمداد الكافي والمتواصل من الطاقة. ومع ذلك فإننا نعتبر ذلك أمراً مفروغاً منه ويستمر الطلب على الطاقة الأحفورية التقليدية مثل النفط محدودة في نهاية المطاف والفجوة المتزايدة بين الطلب وتقلص العرض في المستقبل الغير البعيد يجب سدها بشكل متزايد من مصادر الطاقة الأولية البديلة. يجب أن نسعى جاهدين لجعل هذه الأمور أكثر استدامة لتجنب الآثار السلبية لتغير المناخ العالمي والمخاطر المتزايدة لانقطاع الإمدادات وتقلب الأسعار وتلوث الهواء المرتبط بأنظمة الطاقة الحالية [1].

غالبا ما يقترح الهيدروجين كوقود للمستقبل لكن التحول من اقتصاد الوقود الأحفوري الحالي إلى اقتصاد الهيدروجين سيحتاج إلى حل العديد من القضايا العلمية والتكنولوجية المعقدة، والتي ستتطلب عدة عقود لإنجازها. الهيدروجين ليس وقوداً بديلاً ولكنه ناقل للطاقة يتم إنتاجه باستخدام الطاقة بدءاً من المركبات الغنية بالهيدروجين [2]، حيث يعتبر الهيدروجين أكثر العناصر وفرة في الكون ويمثل نحو 75% من حجم الكون ونحو 90% بعدد الذرات [3] ويتواجد هذا العنصر بوفرة كبيرة في الكواكب الغازية العملاقة والنجوم ولكنه على غلاف الأرض الجوي قليل جداً.

يعتبر تخزين الهيدروجين أحد أهم القضايا التي شغلت الرأي العام حيث أن عملية تخزين الهيدروجين على شكل هيدريدات ستكون محل دراستنا، في أواخر الستينيات تم اكتشاف أن بعض المركبات بين المعادن مثل $(LaNi_5; Ma_2Ni; TiFe)$ ستتفاعل بشكل مباشر وقابل للعكس مع الهيدروجين عند درجات حرارة عملية أي (250—650 كلفن). حفزت هذه الملاحظات إلى جانب الحظر النفطي و أزمات الطاقة ذات الصلة، في سبعينيات القرن الماضي تم إجراء تحقيقات مكثفة حول هيدرات المعادن لتخزين الطاقة وتحويلها، فإن معظم هذه السبائك المكونة من معادن أرضية نادرة أو معادن انتقالية لها أقصى تخزين يبلغ حوالي 1-2% هيدروجين بالوزن [5]. ومن

بين عناصر الترابيات النادرة عنصر الارييوم الذي تم اكتشافه بواسطة العالم كارل جوستاف موساندر يرمز له بالرمز Er يقع في الجدول الدوري ضمن عناصر المجموعة الثالثة وعدده الذري 68، حيث يتحد مع الهيدروجين ليشكل لنا ثنائي هيدريد الارييوم الذي سيكون محل دراستنا هذه .

حيث تعتبر الهيدريدات مركبات كيميائية تحتوي على الهيدروجين الذي من خلاله يتم تحديد نوع الهيدريد فهناك عدة أنواع مختلفة منها الهيدريدات التساهمية وهي الأكثر شيوعا وهيدريدات المعادن ثنائية التكافؤ هي معادن نقية تحتل مركز الصدارة بين تقنيات تخزين الهيدروجين وتوجد على شكل سبائك قادرة على تخزين الهيدروجين، بشكل ذرات بدلا من جزيئات داخل شبكاتها البلورية في المواضع البينية (الرابعة أو الثمانية)، عن طريق الامتصاص [6].

قديمًا، ساعدت الفيزياء الكلاسيكية العلماء في فهم الكثير من الظواهر اليومية ولكنها كانت غير مفيدة عند السرعات العالية جدا كسرعة الضوء أو في أجسام فائقة الكتلة (ثقوب سوداء) أو حتى في الجسيمات الدقيقة (ذرات، جزيئات، الكترونات)، ولقد تطورت نظرية ميكانيك الكم انطلاقا من الميكانيك الكلاسيكي، واهتم ميكانيك الكم بدراسة خصائص بعض المواد باستخدام معادلة شرود ينجر وحلولها لعدد محدد من الذرات والجزيئات، أما في الأنظمة المعقدة تستخدم العديد من التقريبات للحصول على معلومات جد دقيقة ومن بينها نظرية الدالية للكثافة والتي تهدف الى إيجاد الخصائص الفيزيائية والكيميائية للأنظمة من خلال معرفة البنية الإلكترونية [7]. لقد اعتمد في عملنا على نظرية دالية الكثافة (DFT) وهي نظرية ازدهرت منذ عدة عقود ومنح صاحبها Kohn Walter جائزة نوبل عام 1998، حيث استخدمنا برنامج المحاكاة WIEN2K الذي يعتبر من بين أهم برامج المحاكاة المستخدمة في الفيزياء والكيمياء.

الهدف من هذه الدراسة إيجاد الخصائص الفيزيائية (البنوية، الإلكترونيّة، التيرموديناميكية) لثنائي هيدريد

الاربيوم باستخدام برنامج المحاكاة wien2k.

وتم تقسيم هذه المذكرة إلى ثلاث فصول: في الفصل الأول تحدثنا على عموميات حول تخزين الهيدروجين

قمنا بتعريف الهيدروجين وعنصر الاربيوم وعناصر الأتربة النادرة.

وفي الفصل الثاني تطرقنا إلى معادلة شرودنجر والتقريبات المختلفة من بينها تقريب اوبنهايمر وتقريب هارتري فوك

وتطرقنا كذلك لنظرية دالية الكثافة، وباقي التقريبات تقريب الكثافة المحلية وتقريب التدرج المعمم لحساب كمون

تبادل ارتباط.

قائمة المراجع

المراجع الأجنبية:

[1] European Commission. Hydrogen Energy and Fuel cells A vision of our future. (2019). http://Europa.eu.int/comm/research/rtdinfo_en.html

[2] L. Geggel, why is hydrogen the most common element in the universe. (2017).

[4] C. Robert, J. R. Bowman, and F. Brent. MRS Bulletin 9, 688 (2011).

المراجع باللغة العربية:

[6] بوغرارة الصافية. دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية للهيدريد TiFeH. جامعة قاصدي مرباح ورقلة (2015).

مواقع الكترونية:

[2] <https://chemistryeurope.onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/cssc>

[5] <http://www.cnr.ac.ma/teer/publications/h2fcarabe.htm11>



الفصل الأول: عموميات
حول الهيدروجين وهيدريد
الآربيوم

1-1 مقدمة :

نظرًا لأهمية الهيدروجين يرى البعض أنه سيصبح وقود المستقبل ووقودًا مثاليًا، حيث يعطي كيلو جرام واحد من الهيدروجين ثلاثة أضعاف الطاقة الناجمة عن نفس المقدار من البنزين [1]. ويمكن توفير الهيدروجين من خلال التحلل الكهربائي للماء أو تحلل الماء حراريًا (التسخين المباشر لحوالي 3500 درجة مئوية أو أكثر)، ويلاحظ أن أهم الأدوار التي يلعبها الهيدروجين كمصدر للطاقة هو مساهمته في توليد الكهرباء [1]. هناك عدة طرق لتخزين الهيدروجين من بينها تخزين الهيدروجين في صورة صلب، حيث يتشكل الهيدريد انطلاقًا من اتحاد الهيدروجين مع بعض عناصر الجدول الدوري أهمها الترابيات النادرة التي تمتص الهيدروجين في ظروف قياسية من درجة حرارة والضغط.

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

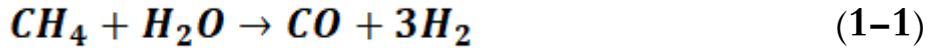
يعد الهيدروجين واحدًا من مصادر الطاقة المتجددة وأكثر العناصر تواجداً في الكون، فالشمس والنجوم الأخرى تتكون من الهيدروجين والفضاء بينهما يحتوي على نسبة عالية منه. ولكن على كوكب الأرض لا يوجد الهيدروجين كعنصر مستقل فهو يوجد في الهواء بنسبة ضئيلة بينما يوجد بوفرة كبيرة متحدًا مع الأكسجين في صورة مياه المحيطات والبحار والأنهار، حيث الهيدروجين غاز لا لون ولا رائحة له وهو أبسط عنصر معروف تتألف نواة ذرته من بروتون وحيد، يمكن أن يصنف ويوضع في فصيلة المعادن الأساسية لأنه يحتوي على إلكترون واحد في طبقة التكافؤ، ولا يضم الهيدروجين إلكترون آخر إلى مداره مكونًا مركبًا شارديا إلا في حالة واحدة فقط وذلك عندما يتحد مع المعادن لتكوين الهيدريدات، وتشكل نسبة الهيدروجين في القشرة الأرضية حوالي 0,14% من وزن القشرة [2]، وأول من اكتشف وجود غاز الهيدروجين هو العالم الإنجليزي "كافا نديس" سنة 1766 م.

1-2-1 إنتاج الهيدروجين من الوقود الأحفوري Hydrogen production from fossil fuels:

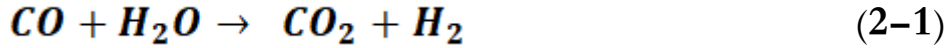
1-1-2-1 إعادة تشكيل غاز الميثان بالبخر Steam reforming of methane :

يعد إصلاح غاز الميثان بالبخر أو إصلاح الغاز الطبيعي الطريقة الأكثر استخداماً حالياً لإنتاج الهيدروجين، حيث يأتي ما يقرب من نصف الهيدروجين في العالم من هذا المصدر [3]. لتنفيذ هذه العملية يتم استخدام معادن ثمينة كمحفزات عند درجة حرارة تبلغ 800 درجة مئوية [4]. هذه التقنية تتم من خلال ثلاث عمليات:

أولاً يخضع الميثان وبخار الماء لتفاعل إعادة التشكيل للحصول على غاز تخليقي مع المكونات الرئيسية لالهيدروجين وأكسيد الكربون وفق المعادلة التالية:



يليه تحويل ثاني أكسيد الكربون كما توضح المعادلة التالية:

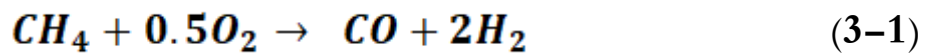


أخيراً تتم إزالة ثاني أكسيد الكربون من خليط الغاز بواسطة جهاز امتصاص لتحسين نقاء الهيدروجين المنتج.

2-1-2-1 الأكسدة الجزيئية للميثان والإصلاح الحراري Methane Molecular

Oxidation and Thermal Reform:

عيب التقنية الفائقة هو احتياجها لطاقة حرارية عالية، العيب الذي تغلبت عليه تقنيات أخرى مثل تقنية الأكسدة الذي ينتج عنها خليط من الهيدروجين وأكسيد الكربون عند أقل نسبة من القياس المتكافئ:



يكون التفاعل أعلاه طاردا للحرارة وتوفر أكسدة الميثان حرارة للنظام [5]، تتطلب الأكسدة الجزئية مشاركة أكسجين نقي حيث أن شراء الأكسجين تزيد من تكلفة العملية ولا يعد الهواء بديل بسبب وجود كمية كبيرة من النيتروجين الذي عملية فصله مكلفة كذلك [6، 7].

أما تقنية الإصلاح الحراري الذاتي فهي مزيج بين إعادة التشكيل بالبخار والأكسدة الجزئية، يتم إنتاج الهيدروجين عبر توصيل عمليتين على التوالي حيث الحرارة المطلوبة للإصلاح الحراري تأتي من الأكسدة الجزئية وتستخدم لعملية الأكسدة لتحقيق إعادة تشكيل البخار [7].

3-1-2-1 تغويز الفحم: Coal gasification

تغويز الفحم من بين أنواع الوقود الأحفوري الرئيسية، يتم التحويل من الفحم إلى الهيدروجين من خلال عملية تغويز الفحم السطحي لأن هذه الطريقة ناضجة لإنتاج الهيدروجين على عكس الطريقة الثانية تغويز الفحم الأرضي مازالت حديثة [8]، تعمل عملية التغويز السطحي في جهاز يسمى المغويز اعتمادا على وضع التلامس بين المتفاعلة والمغويز، حيث يتفاعل على التوالي مع الأكسجين والبخار في ظروف عالية درجة الحرارة لإنتاج خليط يحتوي على الهيدروجين وأكسيد الكربون وثاني أكسيد الكربون [9] وفق المعادلة التالية:



مع النقص في احتياطات الغاز وارتفاع أسعاره يكون الفحم بديل في المستقبل في العديد من المناطق، لكن العيب في إنتاج الهيدروجين بالفحم هو انبعاثات الكربون التي تكون ضعف عملية إعادة التشكيل.

2-2-1 إنتاج الهيدروجين من الكتلة الحيوية: Hydrogen production from**biomass**

بما أن الوقود غير مستدام هناك حاجة لتطوير طرق إنتاج الهيدروجين باستخدام مصادر طاقة متجددة، من بينها الكتلة الحيوية فهي أقدم ناقل للطاقة يستخدمه الإنسان حتى اليوم [10]. من مصادر الكتلة الحيوية كالخشب، الأعشاب، المنتجات الزراعية، النفايات الصلبة، وفضلات الطعام وغيرهم الكثير، ينظر إليها على أنها بديل للوقود الأحفوري [11]. وهناك طريقتين لإنتاج الهيدروجين من الكتلة الحيوية وهما:

- تغويز الكتلة الحيوية والتي بدورها تنقسم إلى عمليتين تغويز الكتلة الحيوية بالبخار، تغويز الماء فوق الحرج للكتلة الحيوية.

- والطريقة الثانية التحويل البيولوجي وهي كذلك بعدة طرق مختلفة [12].

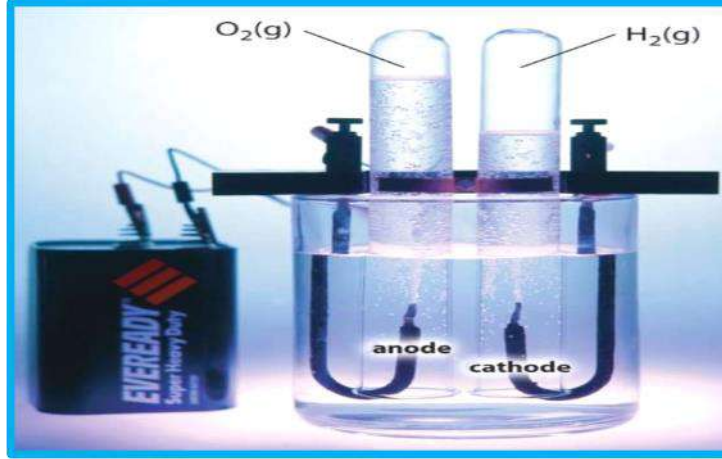
3-2-1 إنتاج الهيدروجين بالتحليل الكهربائي للماء: Hydrogen production by**electrolysis of water**

أزمة الطاقة في السبعينيات أعادت الاهتمام بالتحليل الكهربائي، يستخدم التحليل الكهربائي للماء حالياً في إنتاج الهيدروجين على نطاق صغير مما يوفر 4% من إنتاج الهيدروجين العالمي [13]، في محرك التيار المباشر يخضع الماء لتفاعل التحلل وينتج الهيدروجين والأكسجين وفق المعادلة التالية:



يجب إجراء التحليل الكهربائي للماء في محلل كهربائي كما يوضح الشكل (2-1)، بناءً على الأنواع المختلفة من الإلكتروليتات (الشوارد) يمكن تصنيف تقنيات التحليل الكهربائي إلى عدة أنواع: التحليل الكهربائي

القلوي، التحليل الكهربائي لغشاء البوليمر، التحليل الكهربائي للأكسيد الصلب، التحليل الكهربائي بغشاء التبادل الأيوني القلوي [14,13].



الشكل (1-1): تجربة التحليل الكهربائي للماء [15].

4-2-1 إنتاج الهيدروجين من التحلل الحراري للماء hydrogen production from :pyrolysis of water

نفس ما يحدث مع التحليل الكهربائي يتبع الانحلال الحراري للماء معادلة التفاعل العام (المعادلة 1-7) [16] ينقسم التحليل الحراري للماء إلى طريقتين، التي تتم بخطوة واحدة تسمى " تحلل الماء بالحرارة " و طريقة " الدورات الحرارية الكيميائية " [17] يذكر أن الماء يمكن أن يتحلل عند درجة الحرارة 1700 درجة مئوية ولتحقيق التحلل الكامل يتطلب حرارة تزيد عن 4000 درجة مئوية [12,18]. تكلفت إنتاج الهيدروجين عن طريق التحلل الحراري للمياه لعملية صغيرة بالطاقة الشمسية 68 دولار جيغا / سنة [19]، هذه التقنية باهظة الثمن [20]، وتتفوق بأضعاف من حيث التكلفة بالنسبة للتقنيات الأخرى.

3-1 طرق نقل الهيدروجين: hydrogen transport methods**1-3-1 نقل الهيدروجين عبر الأنابيب: hydrogen transport through pipeline**

تم استخدام الهيدروجين فقط كناقل أو حامل لطاقة، فيمكن نقله وتوزيعه على مسافات طويلة دون أدنى خسارة [21]، هناك الكثير من الأبحاث العلمية الجارية حول نقل الكهرباء المولدة في المناطق النائية بالوسائل التقليدية، بحيث يمكن استخدامها لتحليل الماء بالكهرباء إلى هيدروجين وأكسجين، وتولد الكهرباء باستخدام خلايا الوقود.

نظرا لأن التحليل الكهربائي فعال بنسبة 95% وكفاءة خلايا الوقود 85%، فإن الطاقة المفقودة في هذه العمليات ستكون أقل مما يمكن فقده من خلال توصيل الكهرباء باستخدام الكابلات التقليدية. لذا فإن تكلفة هذه الطاقة بهذه الطريقة ستكون بين 1/3 و 1/5 تكلفة نقلها عبر الكابلات والمحولات [22]. يبلغ الطول الإجمالي العالمي لشبكات نقل وتوزيع الهيدروجين إلى نحو 4510 كيلو مترات، بحيث يصل طول القنوات إلى 2600 في الولايات المتحدة الأمريكية فقط [23].

بالانتقال نحو اقتصاد الهيدروجين، تم مقارنة نماذج من نقل الهيدروجين بين خطوط الأنابيب والشاحنات حيث تبين أن نقل الهيدروجين عبر خطوط الأنابيب أكثر اقتصادا، لذلك تم إجراء دراسات مختلفة لتطوير وسيلة النقل هذه [24].

2-3-1 نقل الهيدروجين عن طريق البحر: Hydrogen transportation by sea

حقيقة أن الهيدروجين السائل كثيف وأن الخزانات المبردة التي تحتوي عليه يمكن ان تكون لها ساعات كبيرة جدا تشير بطبيعة الحال إلى أن النقل عن طريق البحر من الأماكن التي يمكن أن تكون لها قدرة إنتاجية كبيرة، كما من الممكن احتواء الهيدروجين السائل في خزانات مبردة كروية كبيرة مزدوجة الجدران سعتها 3000 سنتيمتر مكعب [24].

3-3-1 نقل الهيدروجين عن طريق البر: Hydrogen transportation by road

يعتبر نقل الهيدروجين السائل بواسطة الشاحنات هو الأكثر شيوعاً لتزويد محطات خدمة الهيدروجين، يوجد الهيدروجين في خزانات أسطوانية مبردة مثل شاحنات الصهريج التي تنقل السوائل. يمكن لهذه المركبات نقل ما يصل إلى 3.5 طن من الهيدروجين السائل لوزن إجمالي قدره 40 طن، يتم نقل الهيدروجين بشكل عام عن طريق خط أنابيب (كما يوضح الشكل 1-3) عند استخدامه بكميات كبيرة كمادة كيميائية أساسية (صناعة النفط، إنتاج الأمونيا) ويكون نقل الهيدروجين في شكل سائل بالشاحنة محجوزة إلى حد ما للتطبيقات التي تتطلب كميات أقل مثل صناعة الإلكترونيات [25].



الشكل (1-2): أنابيب نقل الهيدروجين [26].

4-1 تخزين الهيدروجين: (Hydrogen Storage)

يتم تخزين الهيدروجين بطرق عديدة لاستخدامه لاحقاً، حيث تعتمد هذه الطرق على عدة أساليب منها تطبيق ضغط مرتفع أو تبريد شديد أو استخدام مركبات كيميائية تستطيع امتصاص وتحرير غاز الهيدروجين، أغلب الأبحاث حول تخزين الهيدروجين تهدف إلى تخفيض تكلفة التخزين وزيادة كثافة الهيدروجين المخزن في وحدة الحجم وجعل الخزانات أكثر أماناً.

1-4-1 التخزين في شكل غاز: (Storage in gaseous form)

تكيف الهيدروجين في شكل غاز خياراً واعداً ومع ذلك فإن القيود عديدة، يجب ضغط الهيدروجين قدر الإمكان لتقليل حجم الخزانات، تم إحراز تقدم من 200 إلى 300 بار فيما يخص ضغط الأسطوانات الموزعة في الصناعة [25]، و يتم استخدام خزانات الهيدروجين ذات الضغط 700 بار في المركبات الهيدروجينية، تم العمل على طرق لزيادة السعة التخزينية (خزانات مبردة مضغوطة) تعتمد على السعة الحجمية وتزداد بنقصان درجة الحرارة لذلك عند تبريد الخزان من درجة حرارة الغرفة إلى حرارة النتروجين السائل 196- درجة مئوية فإن السعة الحجمية للخزان تزيد على كل حال، ولكن المشكلة أن 20% من الطاقة تستهلك على طريقة التخزين هذه [27].

2-4-1 التخزين في شكل سائل: (Storage in liquid form)

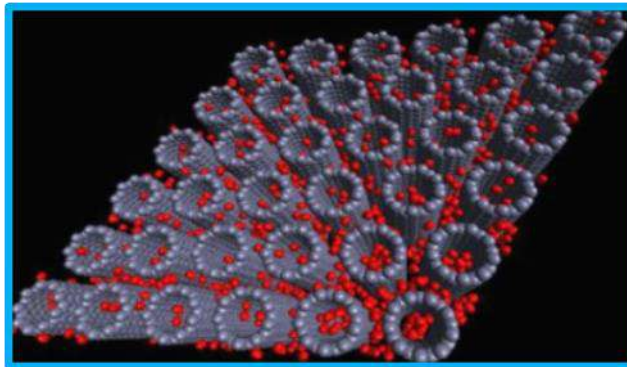
يتم تسييع الهيدروجين وهو في الحالة الغازية بواسطة التبريد الشديد عند درجة حرارة تصل إلى 253- درجة مئوية، وهذه الطريقة عدة مشاكل نذكر منها التكلفة العالية للتمسييع وتكلفة الخزان [27]، وكذلك استهلاك حوالي 25 % إلى 45 % من الطاقة المخزنة على التخزين في حد ذاته. الشكل (4-1) يوضح خزانات الهيدروجين السائل.



الشكل (1-3): شكل خزانات الهيدروجين [28].

3-4-1 التخزين في المواد النانوية:

لقد لفت الانتباه لتخزين الهيدروجين في الكربونات الصغيرة ومؤخرا تعتبر الكربونات المسامية المجهرية هي التقنية التي ركز عليها وذلك بسبب انخفاض الكتلة المولية واستقرارها الكيميائي، يتم تسويق الكربونات المسامية بكميات كبيرة وهي غير مكلفة نسبيا [29]. ورغم الخصائص الجيدة لا تستطيع الهياكل النانوية الكربونية تخزين كمية هيدروجين المطلوبة لتطبيقات السيارات [30]. التقنية موضحة في الشكل (1-5).



شكل (1-4): هيدروجين (اللون الأحمر) ممتص في مصفوفة أنابيب كربونية [31].

1-4-4-4 التخزين في شكل صلب:

الهدف الرئيسي لاقتصاد الهيدروجين هو تخزينه على شكل مادة حاملة للطاقة خفيفة الوزن من أجل

التطبيقات المختلفة مثل السيارات الهيدروجينية، هناك طريقتين أساسيتين لتخزين الهيدروجين في الحالة الصلبة هما:

1-4-4-1 الامتزاز:

الامتزاز هو التصاق الجزيئات (أو الأيونات أو الذرات) بسطح صلب أو سائل حيث تتراكم الجزيئات على السطح

فقط ولا تدخل في حجم المادة الممتزة (المادة التي يجري على سطحها عملية الامتزاز) ويوجد نوعان من الامتزاز:

امتزاز فيزيائي، امتزاز كيميائي [32].

1-4-4-2 الامتصاص:

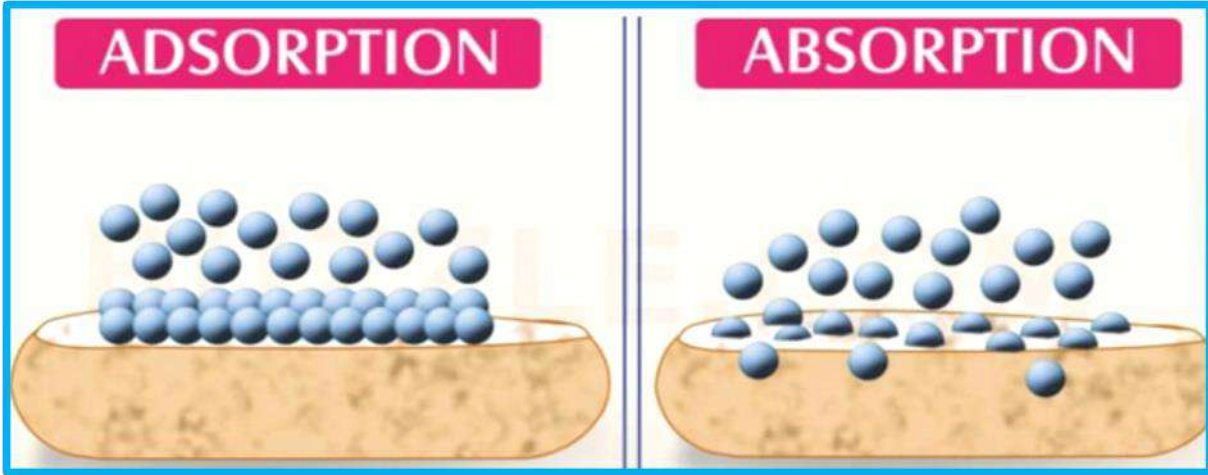
الامتصاص هو ظاهرة فيزيائية أو كيميائية، وهو عملية يحدث فيها دخول للذرات والجزيئات والأيونات في

حجم جسم صلب أو مادة سائلة، وكذلك هو عملية تختلف عن الامتزاز (كما هو مبين في الشكل 1-6) لأن

الجزيئات التي تخضع للامتصاص تدخل ضمن الحجم الكلي وليس على سطحه فهو عملية تشمل الحجم الكلي

للعامل الممتص [32]. تعتمد هذه الطريقة في التخزين على هيدريدات المعادن التي تمتص الهيدروجين عند وضعها في

جو مضغوط مشكلة محلولاً صلباً وتسمى المركبات الناتجة الهيدريدات.



الشكل (1-5): آلية عمل الامتصاص والامتزاز [33].

5-1 الهيدريدات:

يتفاعل جزيء الهيدروجين عادة مع العديد من العناصر باستثناء الغازات النبيلة لتكوين الهيدريدات، ومع ذلك قد تختلف الخصائص اعتماداً على نوع القوة بين الجزيئات الموجودة بين العناصر، كتلتها الجزيئية، درجة الحرارة، وعوامل أخرى.

تنقسم الهيدريدات بشكل أساسي إلى ثلاثة أنواع أو مجموعات رئيسية، يتم تحديد الفئات بناءً على العناصر التي يرتبط بها الهيدروجين أو ببساطة على أساس الترابط الكيميائي، الأنواع الثلاثة من الهيدريدات هي الهيدريدات الأيونية والتساهمية والمعدنية، سنتعرف عليهم بالتفصيل أدناه [34].

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

الهيدريدات الأيونية تكون نتيجة ارتباط الهيدروجين مع العناصر ذات الكهروسلبية الضعيفة وتشمل العناصر القلوية، وهذه الهيدريدات لها درجة انصهار عالية ومصهورها يوصل التيار الكهربائي، تتفاعل مع الماء ويتصاعد الهيدروجين كما هو مبين في المعادلة التالية [35]:

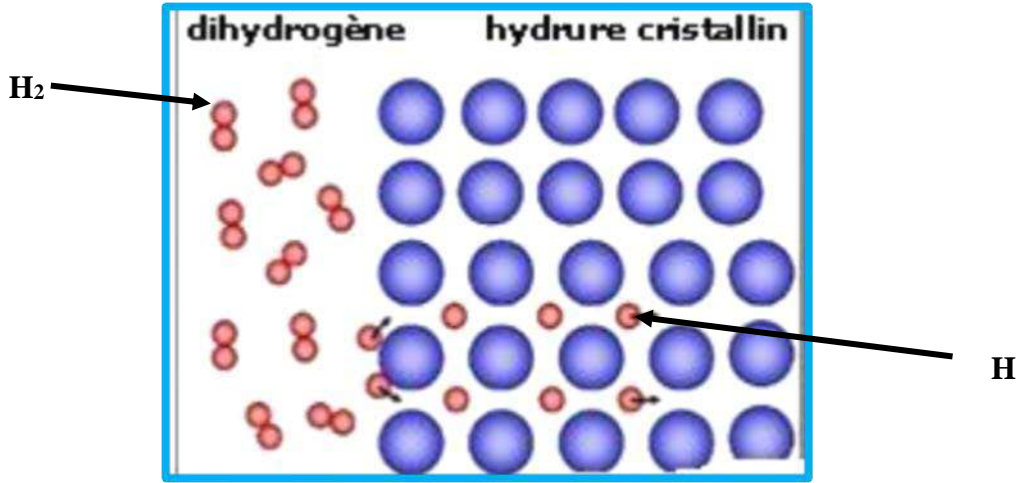


1-5-2-الهيدريدات التساهمية: (Covalent Hydrides)

تتكون نتيجة ارتباط الهيدروجين مع العناصر ذات الكهروسلبية العالية مثل عناصر القطاع P وهي مركبات لينة لها درجات منخفضة من حيث الانصهار والغليان والتطاير وعدم القدرة على توصيل التيار الكهربائي، وتركيبها $XH(n)$ حيث (n) رقم المجموعة في الجدول الدوري و ينتمي العنصر X، مثل B_2H_6, AlH_3 .

1-5-3-الهيدريدات المعدنية: (Storage as metal hydrides)

تتكون هيدريدات المعادن من ذرات معدنية تشكل شبكة مضيئة مع ذرات الهيدروجين التي تحتل الفراغات البينية (كما يوضح الشكل 1-7) سوء رباعية الأوجه أو ثمانية الأوجه لهذه الشبكة، عادة ما يشكل المعدن والهيدروجين مرحلتين الأولى التي يتم فيها امتصاص الهيدروجين فقط والمرحلة الأخيرة التي يتكون فيها الهيدريد بالكامل. والتركيب الكيميائي للهيدريدات المعدنية ليس قياسيا (متغير)، هذه الهيدريدات بشكل عام غير قابلة للدوبان كونها موصلة [35]. يعتمد تخزين الهيدروجين في الهيدريدات المعدنية على معايير مختلفة ويتكون من عدة خطوات ميكانيكية. تختلف المعادن في قدرتها على فصل غاز الهيدروجين وتعتمد هذه القدرة على بنية السطح والشكل والنقاء.



الشكل (1-6): شكل الهيدروجين في الهيدريدات المعدنية [36].

6-1 عناصر الترابيات النادرة (Rare earths)

معظم هذه العناصر غير نادرة كما يوحي اسم المجموعة وسبب التسمية قلة الأماكن التي كانت تستخرج منها سابقا أما الآن فيتم العثور عليها بتركيز عالي في القشرة الأرضية وأكثر العناصر الترابيات النادرة وفرة في القشرة الأرضية هو عنصر السيريوم ذو الترتيب 25، تعود البدايات الأولى لاكتشاف عناصر الترابيات النادرة إلى الربع الأخير من القرن الثامن عشر الميلادي وبالتحديد في سنة 1787 على يد أحد السويديين الذي اكتشف مادتين وبعد قرن كامل تم فصل كل عناصر الترابيات النادرة، ولهذه العناصر مصدران أساسيان هما المونازايت و الباستنساييت

[37]



الشكل (1-7): بعض عناصر الأتربة النادرة [38].

تتكون مجموعة عناصر الأتربة النادرة من 15 عنصراً يتراوح عددها الذري من 57 إلى 71 في الجدول الدوري للعناصر بالإضافة إلى السكندسيوم (SC) ويتم تسميتهم أيضاً باسم اللانثانيدات، يتم تقسيم هذه العناصر إلى مجموعتين على أساس الوزن الذري إلى عناصر ترايية نادرة خفيفة من اللانثانوم (La) إلى اليوروبيوم (Eu) و التي تمتلك الأعداد الذرية من 57 إلى 63، وتشمل المجموعة الثانية عناصر الأتربة النادرة الثقيلة من الجادولينيوم (Gd) حتى اللوتيتيوم (Lu) أي الأعداد الذرية من 64 إلى 71، هناك بعض العناصر الشاذة مثل الإتريوم (Y) على الرغم من أنه خفيف (العدد الذري له 39) إلا أنه يصنف من عناصر الأتربة النادرة الثقيلة بسبب خصائصه الكيميائية والفيزيائية المشابهة لخصائصها [39].

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

الشكل (8-1): الجدول الدوري لعناصر الأتربة النادرة الخفيفة والثقيلة [40].

7-1- هيدريدات الترابيات النادرة:

جذبت هيدريدات العناصر الترابية النادرة الكثير من الاهتمام نظرا للخصائص الكيميائية والبصرية والكهربائية

والمغناطيسية المثيرة للاهتمام [41،42]، ومع ذلك فقد ركزت معظم الدراسات على المساحيق السائبة [43]

والأغشية الرقيقة [44،45]، مع اهتمام أقل لمواد الهيدريدات متعددة البلورات ويرجع ذلك إلى الصعوبات المصادفة

في إنتاج المواد متعددة البلورات النقية.

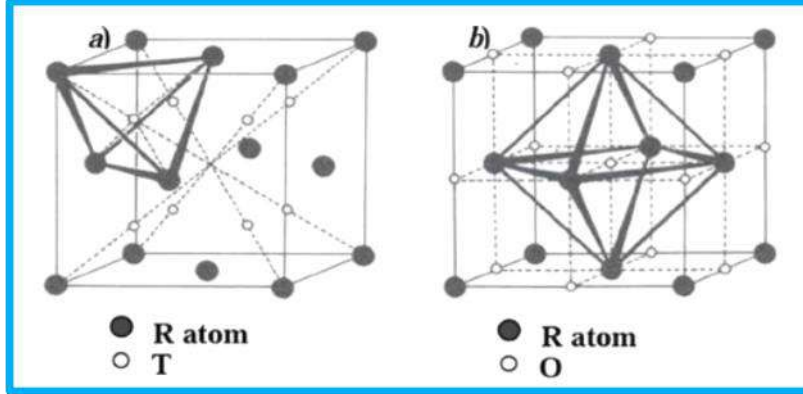
تمتص الترابيات النادرة الهيدروجين بسهولة تحت ظروف ضغط ودرجة حرارة قياسية (P,T) [46،47] وهذا

التفاعل يكون طاردا للحرارة والمركبات الناتجة تسمى بهيدريدات الترابيات النادرة ويطلق عليها أيضا بالمركبات الخلالية

(بينية) ، تحتل ذرة الهيدروجين المدجة في الهيدريد فجوة محاطة بذرات معدنية تكون في أحد الوضعين التاليين: مواقع

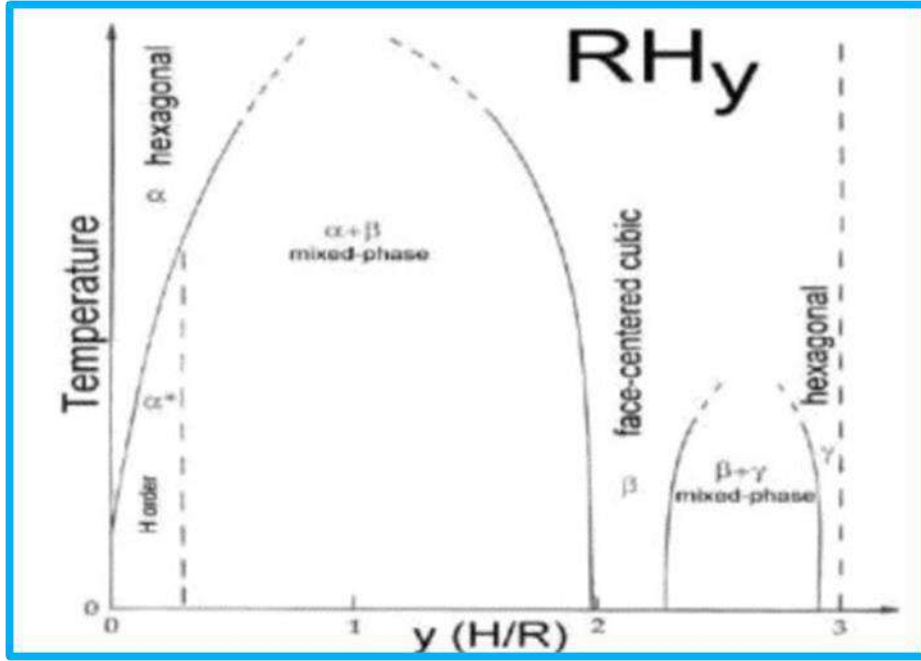
بينية رباعية الأوجه الشكل (a-10-1) أو ثمانية الأوجه (b-10-1) (في كلتا الحالتين، تشغل ذرات الترابيات

النادرة رؤوس البنية)، حيث تشكل الإلكترونات التي تساهم بها ذرات الهيدروجين مع إلكترونات التوصيل لعناصر الترابيات النادرة عصابات عميقة تحت مستوى فيرمي.



الشكل (9-1): المواقع البينية رباعية وثمانية الأوجه للبنية المكعبة ممرزة الأوجه [48]، حيث يبين (a) مواقع بينية رباعية الأوجه و (b) مواقع بينية ثمانية الأوجه).

أشارت أبحاث عديدة لوجود عدة أطوار لهذه الهيدريدات ذات بني مختلفة، لا تظهر هذه الأطوار بشكل عام العدد الصحيح من قياس العناصر المتكافئ المرتبط عادة بالمركبات الكيميائية، فالطور الأول يسمى بالمحلول الصلب ويرمز له بالرمز $(\alpha - RH_x)$ ، والطور الثاني يسمى ثنائي الهيدريد ويرمز له بالرمز $(\beta - RH_{2\pm x})$ وهو عادة يكون معدنا أفضل من عنصر الترابيات النادرة، أما الطور الثالث فيسمى بثلاثي الهيدريد ويرمز له بـ $(\gamma - RH_{3\pm x})$ [48]، ويبين الشكل (9-1) مخطط الأطوار لهيدريدات الترابيات النادرة ثلاثية التكافؤ.



الشكل (10-1): مخطط الأطوار في هيدريدات الترابيات النادرة [49].

وجد أن جميع ثنائيات هيدريدات الترابيات النادرة لها بنية مكعبة باستثناء EuH_2 و YbH_2 [50]، وأن ثلاثي هيدريدات الترابيات النادرة الخفيفة اللانثانوم و السيريوم لها بنية مكعبة (بلا طور γ) وثلاثي هيدريدات الترابيات النادرة الثقيلة مثل GdH_3 و TbH_3 عادة ما يكون لها بنية سداسية [51،52]. تبدأ البنية السداسية في التكوين عند القيم العالية ل X في RH_{2+X} الشكل (9-1) (الطور المختلط) للمعادن الترابية النادرة الثقيلة، ولكن لا يمكن الحصول عليها كطور واحد إلا عند التراكيز العالية للهيدروجين أي $x \approx 1$ [53].

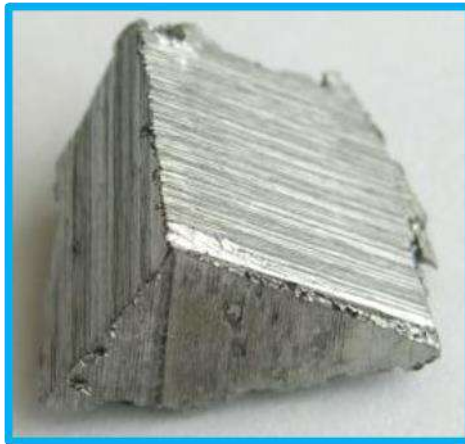
يمكن ملاحظة أن الحد الأدنى لوجود ثلاثي هيدريد هو قريب من $x=1$ لمعظم العناصر الترابية النادرة، وهي حقيقة أكدتها دراسات حيود النيوترونات على ثلاثي هيدريد في العديد من حالات معدن R [54،55].

8-1 الأربيوم: (Erbium)

هو عنصر من العناصر الكيميائية المهمة يرمز له بالرمز Er عدده الذري يساوي 68 يقع في الجدول الدوري ضمن عناصر المجموعة الثالثة والدورة السادسة، يتبع في تصنيفه إلى مجموعة عناصر الأتربة النادرة. يرتبط بشكل كبير مع مجموعة من المعادن من أشهر هذه المعادن هي معدن المونازيت والجادونيلات، تم اكتشاف هذا العنصر لأول مرة في

السويد كما أنه يتواجد وبشكل كبير في كل من الصين والهند والنمسا إلى جانب وجوده في عدد من الرواسب والخامات المنتشرة على سطح الأرض، الأربيوم كغيره من العناصر التي تمت عليه العديد من التجارب والأبحاث حتى يتم فصله وتنقيته بشكل كامل ومن أهم طرق الفصل هذه هي عملية التبادل الأيوني التي أدت في النهاية إلى الحصول على هذا العنصر نقياً خالياً من الشوائب إلى حد ما.

يملك هذا العنصر عدداً من المركبات الكيميائية المعروفة ولكن عددها أقل من عدد مركبات العناصر التي تتبع لنفس المجموعة الموجودة فيها، كما أن لهذا العنصر أكسيداً مميزاً يدعى أكسيد الإربيا ونظراً لكمية الشوائب الموجودة في الإربيوم قبل فصله وتنقيته فإن جميع خواصه ستتحدها معاً للتخلص من هذه الكمية، سبب تسمية هذا العنصر بهذا الاسم هو نسبة إلى إحدى المناطق التي تسمى "يتربي" حيث تحتوي هذه المنطقة على كميات كبيرة من اليتريا والتي بدورها تحتوي على الأربيوم [56]، عنصر الأربيوم هو 45 الأكثر وفرة في القشرة الأرضية عند مستوى حوالي 2.8 mg/kg يوجد في مياه البحر بتركيز 0.9 ng/l. يبلغ سعره حوالي 650 للكيلوغرام الواحد على الرغم من اكتشافه في منتصف القرن التاسع عشر إلا أنه لم يتم عزله كعنصر نقي حتى عام 1935 بسبب تشابه مجموعة العناصر النادرة من حيث الخصائص [57].



الشكل (1-11): معدن الأربيوم [58].

1-8-1 خصائص الأربيوم: (Erbium properties)

- يعتبر من العناصر ثلاثية التكافؤ
- يعد هذا العنصر معدن لينا وطريا
- يمتلك مجموعة من الأملاح التي تظهر باللون الوردي
- له طيف امتصاص خاص به وواضح عند تعرضه لمصدر ضوء
- يظهر في اغلب الأحيان في الحالة الصلبة
- كهر وسليته منخفضة
- يمتلك نظام بلوري سداسي الشكل
- مقاومته الكهربائية عالية نوعا ما .

2-8-1 استخدامات الأربيوم: (Uses of erbium)

- يتم استخدامه بشكل كبير في العديد من عمليات الليزر
- يدخل في صناعة مجموعة كبيرة من السبائك
- يعتبر عامل مساعد في عمليات الأبيض
- يدخل في صناعة المضخات البصرية
- يعتبر مصدرا مهما في الأبحاث النووية وذلك لقدرته على امتصاص كمية كبيرة من النيوترونات
- يتم استخدامه في تلوين الخزف والزجاج إضافة لكونه يستخدم في العديد من عمليات الطلاء

- يدخل في صناعة أنواع متعددة من الساعات إلى جانب استخدامه في صناعة عدسات النظارات
- يدخل في صناعة أنواع متعددة من المغناط إلى جانب استخدامه في صناعة العديد من البطاريات

3-8-1 هيدريد الاربيوم: (Erbium hydride)

في وقت مبكر من عام 1958م، درس مولفورد (Mulford) مخطط الأطوار الهيدريد الاربيوم [59]، حيث وجد أن بزيادة تركيز H في الاربيوم سوف تتشكل الأطوار β و α و γ ، حيث يظهر الطور α عندما تكون النسبة محصورة بين 0.2 و 1.8. ذو البنية السداسية أي أنه يحافظ على بنية Er، وعندما تكون نسبة Er\H تقريبا مساوية لـ 2 يمكن ملاحظة أن بنية ثنائي هيدريد الاربيوم ErH₂ تكون مشابهة لبنية CaF₂ ويسمى هذا الطور بالطور β ، بينما يتشكل الطور γ إذا كانت النسبة Er\H أكبر من 2.7 وتكون بنية هذا الطور مشابهة للبنية [61,60]HoH₃.

الملخص:

يشكل الهيدروجين مصدر طاقة واعداد لاستخدام التجاري، إذا إن وفرة هذا العنصر والقدرة على إنتاجه يجعله خيارا جذابا وأكثر نظافة يمكنه أن يحل مكان الوقود الأحفوري. قدمنا في هذا الفصل طرق تخزينه وإنتاجه ونقله وتطرقنا إلى معرفة الهيدريدات وخصوصا هيدريد الاربيوم الذي هو موضوع دراستنا.

قائمة المراجع

مراجع اجنبية:

- [1] J, Rifkin ,the hydrogen economy: The creation of the world wide energy web and the redistribution of power on earth oxford.p.p.20,30 (2002).
- [3] Z Abdin ,A Zafaranloo, A. Rafiee, W Merida, W Lipi nski, KR Khalilpour. Hydrogen as an energy vector. Renew Sustain Energy Rev 120:109620 (2020).
- [4] U. Izquierdo, V. L. Barrio, J. F. Cambra, J. Requies, M. B. Guemez, P. L. Arias. Hydrogen Production from methane and natural gas steam reforming in conventional and Microreactor reaction systems. Int J Hydrogen Energy 37, 7026 (2012).
- [5] T.N, Subramani V, Basile A, Veziroglu Garcí'a L. 4-Hydrogen production by steam reforming of natural gas and other nonrenewable feedstocks. In. Compend Hydrog. Energy. Oxford: Woodhead Publishing, 83,107, (2015).
- [6] S.D Angeli, G. Monteleone, A. Giaconia, A.A Lemonidou,. State-of-the-art catalysts for CH₄ steam reforming at low temperature. Int. J. Hydrogen Energy 39,1979 (2014).
- [7] E. Turpeinen, R. Raudaskoski, E. Pongracz, R.L. Keiski, Thermodynamic analysis of conversion of alternative hydrocarbon-based feedstocks to hydrogen. Int. J. Hydrogen. Energy 33,6635 (2008).
- [8] A.W Bhutto, A.A Bazmi, G Zahedi,. Underground coal gasification: from fundamentals to applications. Prog. Energy. Combust. Sci. 39, 214) 2013).
- [9] Y. Zhang, Q. Yang, Development status and trend of coal gasification technologies. Clean Coal Technol.7,13 (2019).
- [10]S.E.Hosseini, M.A. Wahid. Hydrogen production from renewable and sustainable energy resources: promising green energy carrier for clean

Development. Renew Sustain. Energy. Rev 57:850 (2016).

[11] L.Cao, Y.u IKM, X. Xiong, D.C.W. Tsang, S Z.hang, J.H. Clark, et al. Biorenewable hydrogen production through biomass gasification: a review and future prospects. Environ. Res 186,109547(2020).

[12] R. Pinsky, P. Sabharwall, J Hartvigsen, J. O'Brien. Comparative review of hydrogen production technologies for nuclear hybrid energy systems Prog. Nucl .Energy .123,103317 (2020).

[13] B.Zhang , S.X. Zhang, R. Yao, Y.H. Wu, J.S. Qiu. Progress and prospects of hydrogen production: opportunities and challenges. J. Technol.19, 100080 (2021).

[14] J.Brauns, T. Turek, Alkaline water electrolysis powered by renewable energy: a review. Processes. 8,248 (2020).

[16] E.S.Hanley, J Deane, B.O Gallachoir. The role of hydrogen in low carbon energy future: a review of existing perspectives. Renew Sustain Energy Rev. 82, 3027 (2018).

[17] I.Dince , Green methods for hydrogen production. Int. J. Hydrogen Energy. 37, 1954 (2012).

[18] J.E. Funk. Thermochemical hydrogen production: past and present. Int. J. Hydrogen Energy. 26,185 (2001).

[19] S.Z. Baykara, E Bilgen. An overall assessment of hydrogen production by solar water thermolysis. Int. J. Hydrogen Energy 14,881 (1989).

[20] S.Z. Baykara, Hydrogen production by direct solar thermal decomposition of water, possibilities for improvement of process efficiency. Int. J. Hydrogen Energy. 29, 1451 (2004).

[24] Note du maître intitulée modélisation et simulation d'un système de production d'hydrogène par voie photovoltaïque(2020-2021).

- [25] Mémento de l'Hydrogène " liquefactio, stockage et transport de l'hydrogene sous forme cryogenique " fiche 4.3 – révision de juillet source: afh2(2021).
- [27] T. Riis, E. F. Hagen, P. J. S. Vie, Ø. Ulleberg. Hydrogen Production and Storage - R&D Priorities and Gaps. 2006.
- [29] B. Bogdanovic; A. Reiser, K. Schlichte; B. Spliethoff, & B. Tesche, Thermodynamics and dynamics of the Mg-Fe-H system and its potential for thermochemical thermal Energy storage J .Alloys Compds. 345, p.77. (2002).
- [30] M Hirscher, M Becher, Hydrogen storage in carbon nanotubes. J Nanosci Nanotech; 3,17 (2003).
- [41] P. Tessier. Hydrogen storage in metastable FeTi. Thesis. McGill University; Canada. (1995).
- [42] I. Aruna, B. R. Mehta, L. K. Malhotra, and S. M. Shivaprasad. Adv. Funct. Mater. 15, 131 (2005).
- [43] T. Palewski, N. V. Tristan, H. Drulisb, and J. Cwik. J. Alloys. Comp. 404–406, 584 (2005).
- [44] K. V. Rottkay, M. Rubin, F. Michalak, R. Armitage, T. Richardson, J. Slack, and P. A. Duinel. Electrochim. Acta. 44, 3093 (1999).
- [45] E. Nowicka, R. Nowakowski, and R. Dus. Appl. Surf. Sci. 254, 4346 (2002).
- [46] 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).
- [47] P. J. Kelly, J. P. Dekker, and R. Stumpf. Phys. Rev. Lett. 78, 1315 (1997).
- [48] A. zahia, These de Doctorat, Université Kasdi Merbah, Ouargla, (2019).
- [49] A. Boukraa, Thèse de Doctorat, Université d'Orsay, France, (1994).
- [50] W. L. Korst and J. C. Warf. Inorg. Chem. 5, 1719 (1966).

- [51] M. Ellner, H. Reule, and E. J. Mittemeijer. J. Alloy. Compd. 309, 127 (2000).
- [52] G. Renaudin, P. Fischer, and K. Yvon. J. Alloys Compd. 313, L10 (2000).
- [53] R. Dronskowski, S. Kikkawa, A. Stein. Handbook of Solid State Chemistry. (2017).
- [54] T. J. Udovic, Q. Huang, and J. J. Rush. Hydrogen in Semiconductors and Metals. (1998).
- [55] T. J. Udovic, Q. Huang, R. W. Erwin, B. Hjörvarsson, and R. C. C. Ward. Phys. Rev. B 61, 12701 (2000).
- [59] R.N.R. Mulford, A review of the rare-earth hydrides, AECU 3813 (1958).
- [60] A. Mascaro, C. Toffolon-Masclat, C. Raepsaet, J.-M. Joubert, Experimental study and thermodynamic assessment of the erbium–hydrogen binary system, Calphad 41 50–59 (2013).
- [61] I.E. Gabis, I.A. Chernov, A.P. Voyt, Decomposition kinetics of metal hydrides:experiments and modeling, J. Alloys. Compd. 580 S243–S246. (2013).

المراجع باللغة العربية:

- [21] كريستوفر فلافين، ترجمة محمد الحديدي، ما بعد عصر النفط، تصميم اقتصاد قائم على الطاقة الشمسية، ص 67. (2002)
- [22] محمد محمود عمار، استخدام الهيدروجين في إنتاج الطاقة، وزارة البحث العلمي، الحلقة الدراسية (استخدام الهيدروجين كطاقة بديلة)، القاهرة
- [23] رشيد بن شريفة، إدريس الزجلي، عبد العزيز بن نونة: الهيدروجين وخلايا الاحتراق، صيغة مستقبلية لإنتاج الطاقة الكهربائية بكفاءة عالية وتوافق بيئي.
- [31] تقييم عملية فحم الرابطة O-H القوية والضعيفة وبوجود محفز بالإثارة الليزرية لتأمين الطاقة الهيدروجينية جامعة دمشق المعهد العالي لأبحاث الليزر وتطبيقاته (2014).
- [35] م. م شيماء عادل محمد جامعة المثني 05-07-2017.

[36] دراسة حسب المبادئ الأولية للخصائص الضوئية لأنصاف النواقل، عينة ثاني فلورهدريد المغنزيوم MgF₂H جامعة قاصدي مرياح ورقلة (2015).

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

المواقع الالكترونية:

[2] <https://www.thoughtco.com/chemical-composition-of-earths-crust-elements-607576>

[15] <https://is.gd/pVvVa3>

[26] <https://tinyurl.com/26r3w4z4>

[28] <https://is.gd/3Ufpb4>

[33] <https://tinyurl.com/2dq95zad>

[34] <https://byjusm.com/jee/hydrides/>

[37] <https://www.sciencehistory.org/rare-earth-elements-project>

[39] <https://tinyurl.com/2cdv28m6>

[40] <https://is.gd/FB0daT>

[56] <https://tinyurl.com/y3leh2gl>.

[57] <https://eferrit.com/erbium-facts-er-element/>

[58] <https://is.gd/IX13Di>

الفصل الثاني: نظرية
دالية الكثافة (DFT)

وبرنامج

الحساب Wien2K

1-2 مقدمة:

من أجل معرفة الخصائص الفيزيائية المختلفة للمواد، نحتاج إلى دراسة نظام الإلكترونات التي تتفاعل مع بعضها البعض والأيونات. وحساب خصائص الحالة الأساسية يكون صعبًا جدًا لنظام يتكون من N إلكترونات في بلورة، لأن هذه المواد تحتوي على أنوية وإلكترونات تتفاعل كهربائياً فيما بينها (تفاعل نواة-نواة، إلكترون-نواة، إلكترون-إلكترون). ولهذا تكون معادلة شرودنجر (Schrodinger) مستعصية الحل حسابياً، لذلك وضعت عدة تقريبات من بينها طريقة الكثافة الوظيفية (DFT) والتي وضعها هونبرغ وكون (Hohenberg et Kohn) [2,1]

2-2 معادلة شرودنجر للبلورة: Schrodinger equation

إن معادلة شرودنجر تعد ركن من الأركان الأساسية للدراسات الكمية لأي نظام كوني للبلورات، إذا يتم وصف النظام المكون من جسيمات (أيونات + إلكترونات) والتي تتفاعل فيما بينها بالمعادلة التالية [3]:

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

حيث:

H : الهاملتونيات.

ψ : دالة الموجة.

E : طاقة النظام.

وإذا اعتبرنا الهاملتونيان الكلي لهذه الجملة يتكون من الطاقة الحركية لهذه الجسيمات مضافاً إليها طاقة التفاعل فيما بينها، وعند الضرورة طاقة التفاعل مع الوسط الخارجي، ليكتب بذلك الهاملتونيان عند غياب الحقل الخارجي بالشكل التالي.

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

حيث:

$$T_N = \sum_a \frac{p_a^2}{2M_a} = - \sum \frac{\hbar^2}{2M} (\nabla_a^2) \text{ : الطاقة الحركية للأنوية.}$$

$$T_e = \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} = - \sum \frac{\hbar^2}{2m} (\nabla_i^2) \text{ : الطاقة الحركية للإلكترونات}$$

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

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

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

M و m : كتل الإلكترونات والأنوية على الترتيب.

Z_α : شحنة النواة α .

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

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

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

$$\nabla_i^2 = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2} \text{ : مؤثر لا بلاس.}$$

في حالة معادلة شرود ينجر تكون مستقلة عن الزمن حينئذ تكتب المعادلة على الشكل التالي:

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

حيث يعبر ψ عن دالة الموجة وهي متعلقة بمواقع الجسيمات (إلكترونات + أنوية) كما أن E تعبر عن القيم الذاتية

الموافقة، ولقد توصل إلى أن معادلة شرود نجر للتركيب البلوري فيها مشكلة والمتمثلة في أن معادلة شرود نجر لـ N ذرة

تحتوي $3(Z+1)N$ متغير، فمثلا عندما نكون $Z = 14$ في 1 سم^3 نجد حوالي 2.10^{24} مجهول، أي أن المعادلة

تحتوي على عدد كبير من المجاهيل، الأمر الذي يجعلها مستحيلة الحل، لذلك وضعت عدة تقريبات لتبسيط هذه المعادلة

نذكر منها :

3-2 تقريب بورن-اوبنهايمر: Born-Oppenheimer approximation

هذا التقريب يعتمد على فصل حركة الإلكترونات عن الأنوية، والذي يأخذ بعين الاعتبار الاختلاف الكبير بين

كتل الإلكترونات وكتل الأنوية، بحيث ان كتلة الإلكترون اقل بكثير من كتلة النواة في حين أن سرعة الإلكترونات أكبر

بكتير من سرعة النواة [4]. معناها إهمال الطاقة الحركية للنواة بحيث تعتبر ساكنة أمام الإلكترونات ويؤخذ حد تفاعل

الأنوية فيما بينها ثابت. يصبح لدينا هاملتون جديد، يسمى هاملتون الكلي للجملة بهاملتون إلكتروني He ويكتب على

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

$$V_{NN} = \text{cte}$$

$$T_N = 0$$

اذن تصبح معادلة شرود نجر للإلكترونات:

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

4-2 تقريب هارترى-فوك: Hartree-Fock approximation

1-4-2 تقريب هارترى: Hartree approximation

يعتمد هذا التقريب [5]، على أن الإلكترون المتواجد مستقل (منفرد) في البداية، ليتم بذلك إهمال حد تفاعل (إلكترون-

إلكترون)، ليكتب بذلك الهاملتونيان الكلي للجمل على النحو التالي:

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

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

تمثل الطاقة الكامنة للإلكترون i في حقل الأنوية k

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

تمثل الكمون الفعلي لهارترى

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

\vec{R}_k : يمثل موضع الأنوية.

ومنه يكتب:

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r) \quad (8-2)$$

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

$$\psi(r_1, r_2, \dots) = \prod_{i=1}^N \psi_i(r_i) \quad (9-2)$$

وبنفس الشكل فإن الطاقة الكلية للنظام تعتبر كمجموع الطاقات الموافقة لكل حالة إلكترونية وهي كالتالي:

$$E = \sum E_i \quad (10-2)$$

إذن معادلة شرودنغر للإلكترونات تكتب على الشكل التالي:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{h^2}{m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \right] \psi_i(r) = \varepsilon_i \psi_i(r) \quad (11-2)$$

فالحلول الناتجة تمثل القيم المتوسطة للطاقة لاختيار كفي لـ ψ_i وذلك حسب مبدأ التغيرات الذي ينص على أن ψ_i

المفضلة هي الموافقة لقيمة E الأصغر.

معنى هذا أن الإلكترون j يأخذ الموضع r_j ويخضع لكمون الشبكة U_i ، زائد الكمون الكولومبي، ودالة الموجة تكون

ضد تناظرية بالنسبة لتبادل العنصرين أي:

$$\psi = (r_1, r_2, \dots, r_j, r_k, \dots) = -\psi(r_1, r_2, \dots, r_k, r_j, \dots) \quad (12-2)$$

2-4-2 تقريب فوك: Fook approximation

للتغلب على أوجه القصور في تقريب هارترى، بين فلاديمير -فوك في عام 1930 [6] أن دالة الموجة لهارترى

تنتهك مبدأ الاستبعاد لباولي، لأن الالكترون عبارة عن فرميون وبالتالي دالة الموجة ضد متناظرة بالنسبة لتبادل أي

إلكترونين وهذا ما أهمله هارترى، فقام بتصحيح هذا العيب عن طريق استبعاد دالة الموجة لهارترى بـ "محدد سلاتر" [7]:

$$\psi_e = \psi_e(r_1, r_2, r_3 \dots r_n) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \psi_1(r_2) & \dots & \psi_1(r_n) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_n(r_1) & \psi_n(r_2) & \dots & \psi_n(r_n) \end{vmatrix} \quad (6-2)$$

حيث $\frac{1}{\sqrt{N!}}$: ثابت التوحيد (النظامية).

باستخدام هذا التقريب يصبح الحساب ثقيلًا نوعًا ما، لا سيما أنه غير دقيق ففي الواقع يهمل تقريب هارترى

فوك تفاعلا كميًا هامًا وهو طاقة الارتباطات بين الالكترونات ذات السبينات المتعاكسة: يعتمد احتمال وجود إلكترون في

الموضع r على وجود الإلكترونات في الموضع r' . ونتيجة لذلك فإن الطاقة التي يتم الحصول عليها بواسطة هارترى فوك

(E_{HF}) دائما مبالغ فيها.

هناك بديل فعال وواعد للغاية للتغلب على هذه الصعوبات وهي طريقة عملية تعرف بنظرية دالية الكثافة [8].

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

المفهوم الأساسي لنظرية دالية الكثافة هو انه يمكن التعبير عن طاقة نظام الكتروني بدلالة كثافته.

$$E = E(\rho) \quad (8-2)$$

وهو إعادة صياغة المسألة الكمومية وتحويلها من مسألة نظام متعدد الجسيمات إلى مسألة أحادية الجسيمة عن طريق التخلي عن التعامل مع دالة الموجة والاستعانة بدالية الكثافة الإلكترونية التي يمكن قياسها مخبريا ذات 3 متغيرات فقط وجعلها كقاعدة للحساب، والدافع وراء هذا هو تقليل عددا لمتغيرات التي تدخل في الحساب، [9]

ظهرت الفكرة الأساسية لهذه النظرية عام 1927م على يد العالمان (توماس وفيرمي)، حيث تعتمد طريقة توماس فيرمي على نموذج إحصائي لتقريب التوزيع الإلكتروني حول الذرات، هذا النموذج أعطى صورة عن إمكانية الاعتماد على الكثافة الإلكترونية لحساب الطاقة الحركية، لكن هذا النموذج أعطى نتائج ضعيفة لأنهما أهملتا الارتباط بين الإلكترونات.

[10]

وفي عام 1964م قام كل من العالمات هوهنبارغ (Hohenberg) وكوهن (Kohn) بوضع القاعدة الأساسية للنظرية من خلال نظريتهما التي أثبتت إمكانية استغلال الكثافة في حساب خصائص النظام، لكنها بقيت من غير تطبيق إلى أن أكمل العالم كوهن ما بدا به ووجد تطبيقا لها.

2-5-1 نظرية هوهنبارغ- كوهن: Hohenberg-Kohn theorems

أخذ هوهنبارغ- كوهن [11]، الطاقة الكلية لنظام الإلكترونات المتفاعلة في كمون خارجي (كمون الأنوية) هو دالية وحيدة لكثافة الإلكترونات $\rho(r)$ أي:

$$E = E(\rho) \quad (8-2)$$

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

$$E(\rho_0) = \text{Min } E(\rho) \quad (9-2)$$

بحيث يعبر عن دالية الطاقة بـ

$$E(\rho) = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (10-2)$$

وتعطي دالية الكثافة لهوهنبارغ بالشكل التالي:

$$F_{H.K}(\rho) = \langle \psi | T + U | \psi \rangle \quad (11-2)$$

حيث T, U كمون تفاعل والطاقة الحركية للإلكترونات على الترتيب.

باستخدام تقريب هارترى نجد:

$$F_{H.K}(\rho) = \frac{1}{2} \iint 2 \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + G(\rho) \quad (12-2)$$

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

أثبت هوهنبارغ-كهون أن كثافة الحالة الأساسية هي كثافة الحد الأدنى F_{HK} .

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

استنادا على مبدأ التغيرات قام كل من كوهن وشام [12]، بكتابة كثافة الإلكترونات كمجموعة لكثافة

الجسيمات وذلك للحصول على طاقة الحالة الأساسية وتعط لذلك كثافة احتمال تواجد الشحنة بالشكل التالي:

$$\rho(r) = \sum \psi_i^*(r)\psi_i(r) \quad (13-2)$$

الطاقة الكلية للإلكترونات هي:

$$E_e = T + V \quad (14-2)$$

طاقة هارترى-فوك:

$$E_{HF} = T_0 + (V_H + V_X) \quad (15-2)$$

علما أن:

T : الطاقة الحركية للجسيمات في حالة التفاعل.

V : كمون التفاعل (إلكترون-إلكترون).

V_H : كمون هارترى.

T_0 : الطاقة الحركية للإلكترونات الحرة.

V_X : كمون تبادل الإلكترونات والمعروف بـ $V_X = V - V_H$.

V_C : كمون ارتباط الإلكترونات والمعروف بـ $V_C = T - T_0$.

إذا دالية $F_{H.k}$ هي:

$$F_{H.K} = T + V + T_0 - T_0 = T_0 + V_H + (V_X + V_C) \quad (16-2)$$

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

أي أن دالية الطاقة الكلية هي:

$$E(\rho) = T_0(\rho) + V_H + V_{XC} + V_{ext}(\rho) \quad (17-2)$$

ومنه تكون معادلة كوهن-شام بالشكل التالي:

$$(T_0(\rho) + V_H(\rho) + V_{XC}(\rho) + V_{ext}(\rho))\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \quad (18-2)$$

3-5-2 حلول معادلة كوهن-شام: *The Kohn-Sham Solution*

ترتكز مختلف طرق حساب بنية عصابات الطاقة مبدئياً على *DFT* وترتب حسب استخداماتها للكثافة،

للكمون ومدارات كوهن-شام [13]، طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطياً والكمون الكامل *FP-LAPW* تعتمد

على مدارات كوهن-شام، وبالتالي دالة الموجة الأساسية هي:

$$\psi_i(r) = \sum C_{i\alpha}\phi_\alpha(r) \quad (19-2)$$

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

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

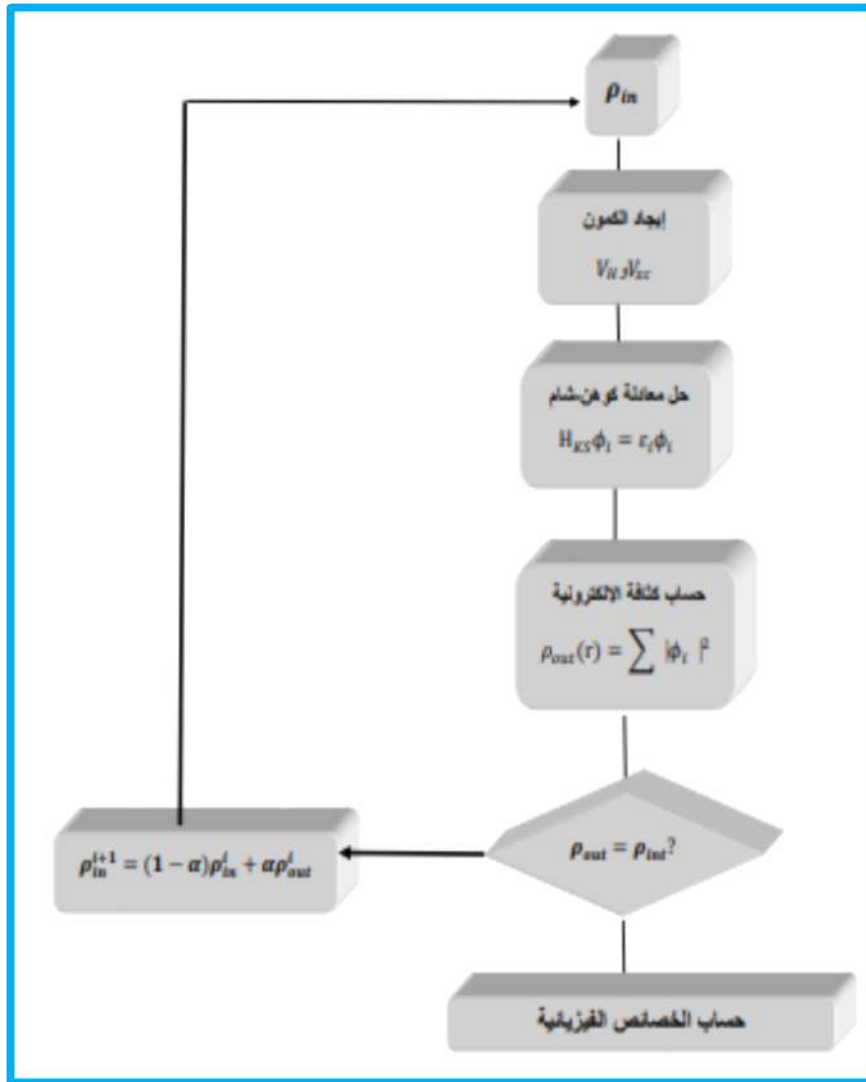
تؤخذ طاقة النظام أصغرية:

حلول معادلة كوهن-شام هي:

$$(H - \varepsilon_i O)C_i = 0 \quad (20-2)$$

H : هميلتونيان كوهن-شام.

O مصفوفة التغطية.



الشكل (1-2): مخطط لنظرية دالية الكثافة DFT [14].

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

الدالة تطبق في المجال القريب من تقريب كوهن شام ولكن تبقى غير قابلة للتطبيق لأن دالية تبادل-ارتباط

غير معلومة القيمة أو العبارة حيث إذا كانت قيمة الطاقة تبادل ارتباط محددة فإن الكثافة $E_{xc}[\rho]$ تصبح بقيمة

دقيقة، وهذا يعني أن قيمة طاقة تبادل ارتباط في الحالة العامة غير محددة مما يجبرنا على الانتقال إلى تقريب آخر [15].

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

يكون تقريب كثافة المحلية تقريبا لنظام الإلكترونات اللامتجانس باعتباره موضعيا متجانسا [16] يعبر عن طاقة

التبادل والارتباط لجزء ϵ_{xc} بالشكل:

$$E_{XC}^{LDA}[\rho] = \int \rho(r)\epsilon_{xc}(\rho(r))dr^3 \quad (21-2)$$

تقريب LDA يعتبر ϵ_{xc} طاقة كلية وهي مقسمة لجزئين بحيث:

$$\epsilon_{XC}(\rho) = \epsilon_X(\rho) + \epsilon_C(\rho) \quad (22-2)$$

حيث ϵ_C طاقة الارتباط و ϵ_X طاقة التبادل، هذا التقريب لا يستعمل إلا في حالة غاز إلكتروني منتظم ونعلم أنه في

الأنظمة الحقيقية الكثافة الإلكترونية لا تكون منتظمة محليا (في منطقة معينة) لهذا السبب يستعمل في الغالب تقريب

التدرج المعمم (GGA) [17].

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

التقريب (GGA) جاء لتصحيح كثافة المحلية (LDA) المستخدم حاليا وذلك بإدخال تحسين من خلال أخذ

بعين الاعتبار تغير كثافة الإلكترونات $\rho(r)$ عبر التدرج $\nabla\rho(r)$ أي أن النتيجة المتحصل عليها في تقريب كثافة المحلية

(LDA) نعيد ترجمتها كسلسلة لمنشور تايلور في تقريب التدرج المعمم (GGA) [19,18].

إذن طاقة التبادل-إرتباط في تقريب التدرج المعمم تأخذ الشكل التالي:

$$E_{XC}^{GGA}(\rho) = \int \epsilon_{xc}(\rho(r)\nabla\rho(r))d^3r \quad (23-2)$$

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

6-2 البرامج المعتمدة على DFT:

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

ABINIT، SIESTA و PWSCF: برامج مجانية.

VASP، WIEN2K و CASTEP: برامج غير مجانية.

وسوف نعتمد في عملنا هذا برنامج WIEN2K.

1-6-2 برنامج WIEN2K:

هو برنامج مؤسس من طرف P. Blaha, K. Schwarz, G. Madse, D. k vasicka and J.

Luitz بجامعة فيينا وأصدر في عام 1990م ويعتمد بشكل أساسي على نظرية دالية الكثافة ويستخدم في الحساب طريقة

الموجة المستوية المتزايدة خطياً (Linearized Augmented Plane Waves ou LAPW) وهي من أحسن

الطرق الحسابية لحساب عصابات الطاقة. ويعمل تحت نظام LUNIX يتكون من مجموعة برامج مستقلة لإجراء

الحسابات التي تخص البنية الإلكترونية والعديد من الخصائص الأخرى للمادة الصلبة باستخدام نظرية دالية الكثافة

DFT[20].

2-6-2 خوارزمية WIEN2K:

يعرض أشكال تخطيطية، وأول خطوة تعليمية له في الحساب هي استخدام سلسلة من البرامج الصغيرة المساعدة

على إدخال البرامج الرئيسية كما موضح في الشكل (2-2)، ويبدأ بدليل فرعي يسمح بتحديد ملف الإدخال

case.struct كما أنه يدير البرامج الفرعية بواسطة init-lapw.

NN: يحدد هذا البرنامج المسافة بين كل ذرة وجوارها الأقرب كما يساعد في تحديد أقطاب الذرات وهو يستعمل ملف

البنية Case.struct.

LSTART: يولد هذا البرنامج الكثافة الذرية ويحسب الفرق في طاقة المدارات وبالتالي يحسب بنية عصابات الطاقة.

SYMMETRY: يولد عمليات التناظر في الجملة، يحسب المجموعة النقطية للمواقع الخاصة بالذرات، يولد

المعامل الأساسي لهرمونية الشبكة وحساب مصفوفة الدوران الموضوعي.

KGFN: يسمح بإدخال النقاط K في منطقة بريليون الأولى (Z.B) ويحدد عدد العناصر داخل منطقة بريليون

الأولى.

DSTART: يولد الكثافة الأولية لبداية دورات الحساب الذاتي SCF المنتجة من الكثافة الذرية والمولدة من

LSTART. ويقوم بتهيئة الحساب وإنشاء حلقة تكون منسقة ذاتيا ل SCF ثم يبدأ الحساب مع التكرار إلى غاية

الوصول للتقريب المطلوب [20]. يتم استدعاؤها بواسطة run-lapw وهي منسقة في الخطوات التالية:

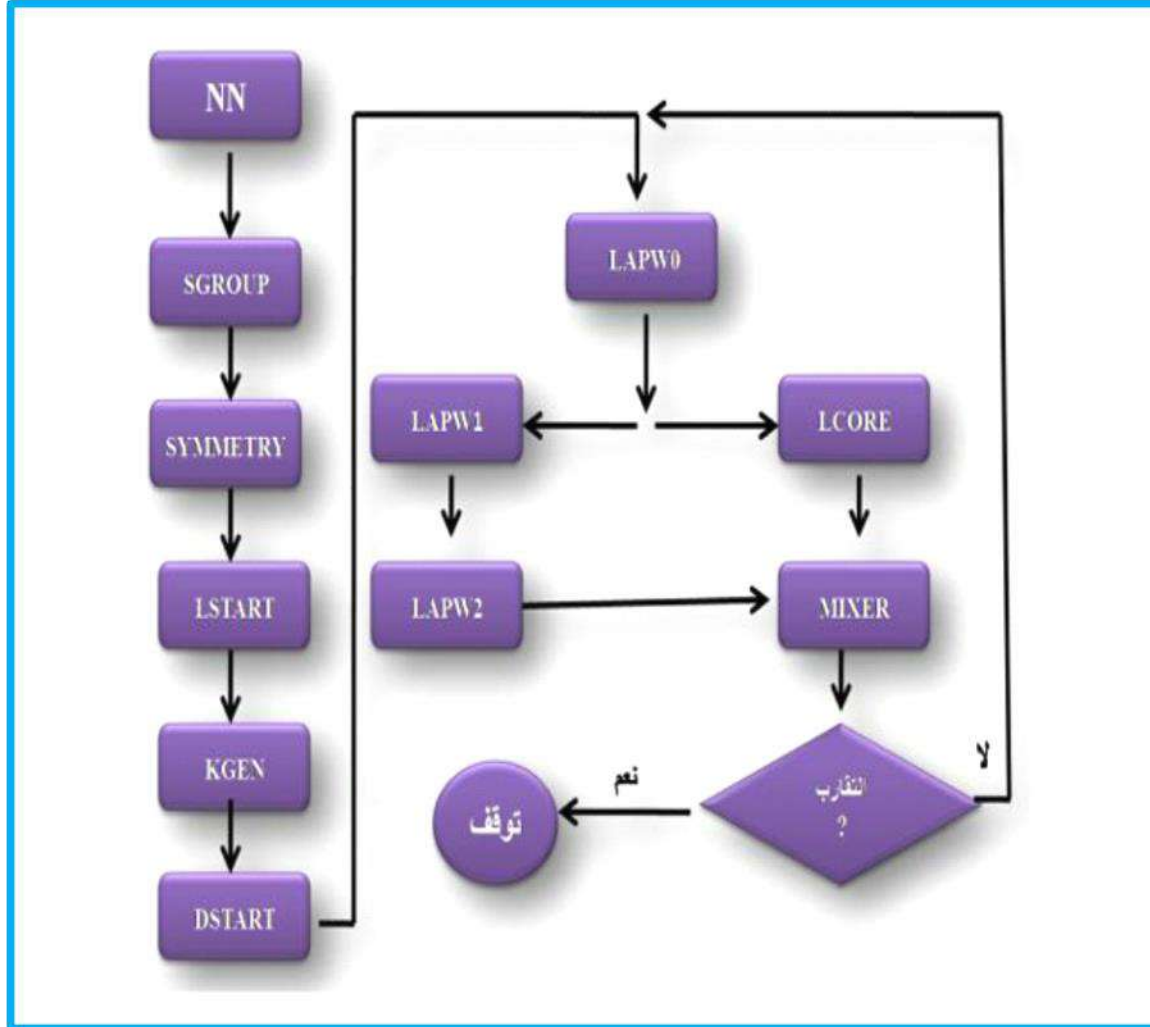
LAPW0: يولد الكمون انطلاقا من الكثافة الالكترونية.

LAPW1: حساب عصابات التكافؤ، القيم الذاتية و الأشعة الذاتية.

LAPW2: حساب كثافة التكافؤ من الأشعة الذاتية.

LCORE: حساب الحالات القلبية والكثافة القلبية.

MIXER: يخلط الكثافة الداخلة والخارجة (الكثافة الخارجة و الالكثافة القلبية) [21].



الشكل (2-2): بنية برنامج WIEN2K [15].

2-6-3 مميزات برنامج WIEN2K:

يتم العمل فيه من خلال إدخال البنية (إحداثيات الذرات، معاملات الشبكة البلورية، المجموعة الفراغية، نوع الذرات) يمكنه العمل بإرفاق برامج كبرنامج XcreysDen الذي يعطي صورة ثلاثية الأبعاد لبنية المادة والكثافة الإلكترونية، يرسم بعض المنحنيات تلقائياً مع إرفاق بالبيانات اللازمة واستنتاج المعاملات الفيزيائية بفضل قاعدة البيانات التي تنظم معلومات حول عناصر الجدول الدوري.

يحسب البرنامج مجموعة من الخصائص للمادة (عصابات الطاقة، كثافة الحالة، مساحات فرمي، الكثافة الإلكترونية، كثافة السبين، معاملات البنية للأشعة X، الطاقة الكلية، الخصائص البلورية، الخصائص الكهربائية، طيف إصدار وامتصاص أشعة X) [22].

ملخص:

في هذا الفصل قدمنا أهم النظريات والتقريبات التي وضعها العلماء لدراسة الأنظمة الفيزيائية والتي لم تستطع ميكانيك الكم دراستها وواجهت صعوبات في ذلك. من أهم هذه التقريبات تقريب هارترى-فوك اوبنهايمر، وكذلك تطرقنا بالشرح المفصل لنظرية دالية الكثافة (DFT) والتي جاءت بهدف تبسيط معادلة شرود ينغر من خلال استعمال الطاقة كدالية لكثافة الإلكترونات الكلية، حيث من مميزات هذه النظرية إجراء الحسابات وإعطاء قيم دقيقة في وقت قصير مقارنة بالتقريبات الأخرى السابقة.

قائمة المراجع

مراجع اجنبية:

- [1] M.A. El Khakani and M. Chaker. "Physical Properties of the X-Ray Membrane materials". J of vacumscience and Technology 11, 2930, (1993).
- [2] A. MEZIANI, Thèse de Doctrat, Université Badji Mokhtar-Annaba (2012).
- [4] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 87, 457, (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, 89 (1928).
- [6] V. Fock, Z. physik, 61, 126 (1930).
- [7] J.C.Slater, phys. Rev.35, 210 (1930).
- [8] W.KHON and L.J.Sham, phys.Rev.140,1133 (1965).
- [9] M. H. Conhen, D. Frydel, K. BrukeandE. Engel, J. Chem. Phys. Vol.113, ,2990, (2000).
- [11] H.Masumoto, K. Watanbe, J. Phys. SOC.Jpn. 32, 281 (1972).
- [12] L. J. Shan and W. Kohn, one-Particle Properties of an Inhomogeneous .Rev.145,561(1966).
- [13] S. Cottenier, Density Functional Theory and the family of (L) Apw-methods: a Step by step introduction Belguim August 6, (2004).

- [16] J. P. Perdew and W. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. Phys. Rev. B45 (23), 13244, (1992).
- [18] J. P. Perdew, S. Buke and M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple. Rev. Lett. 77, 3865(1996).
- [19] Z. Wu and R. E. Cohen, More accurate generalized gradient approximation for solids. Phys. Rev.73 , 235116, (2006).
- [20] Blaha P, Schwraz K, and luitz J, Wien2k; an improved and updated version of UNIX original copyrighted Wien2k code, which was published by Blaha P., Schwarz K. Sorintin, P. and Tricky S. Compute, B. Phys. Commun. 59, 399 (1990).
- [21] P. Kohenberg and W. Kohn, Phys. Rev.136, 864 (1964).

المراجع باللغة العربية:

[3] بري السعدي مساهمة في دراسة الخصائص الفيزيائية لـ $X_2 \text{GdIn}$ ($X=\text{Au,Ag,Cu}$) جامعة سطيف (2013).

[10] عميرات مسعودة دراسة الخصائص المغناطيسية بواسطة المبادئ الأولية جامعة ورقلة (2015).

[14] حفاف نوال مساهمة في دراسة الخصائص الفيزيائية لـ KAg_2SbS_4 .

[15] عبد المجيد أعمار الخصائص البنيوية والإلكترونية لبعض مركبات هسلر جامعة محمد خيضر بسكرة (2020).

[17] العمري وردة دراسة الخصائص المرنة لسيراميك مركب نتريد البورون BN بنظرية دالية الكثافة جامعة ورقلة (2015).

[22] زعيط مسعودة دراسة الخصائص المرنة للمركب هيدريد الليثيوم LiH جامعة ورقلة (2015).



الفصل الثالث: نتائج المحاكاة ومناقشتها

3-1 مقدمة:

سنتناول في هذا الفصل الجانب العملي حيث سنقوم بدراسة الخصائص البنوية والترموديناميكية والالكترونية (بنية عصابات وكثافة الحالات) لثنائي هيدريد الاريوم ErH_2 ذو البنية المكعبة ممرزة الأوجه، وذلك بالاستعانة بنظرية دالية الكثافة (DFT) نظرا لأن هذه الطريقة تعد من بين أحسن الطرق المناسبة والمخصصة لدراسة البنى الإلكترونية للمواد وذلك باستعمال برنامج المحاكاة Wien2k والتقريب التدرج المعمم GGA .

3-2 طريقة الحساب:

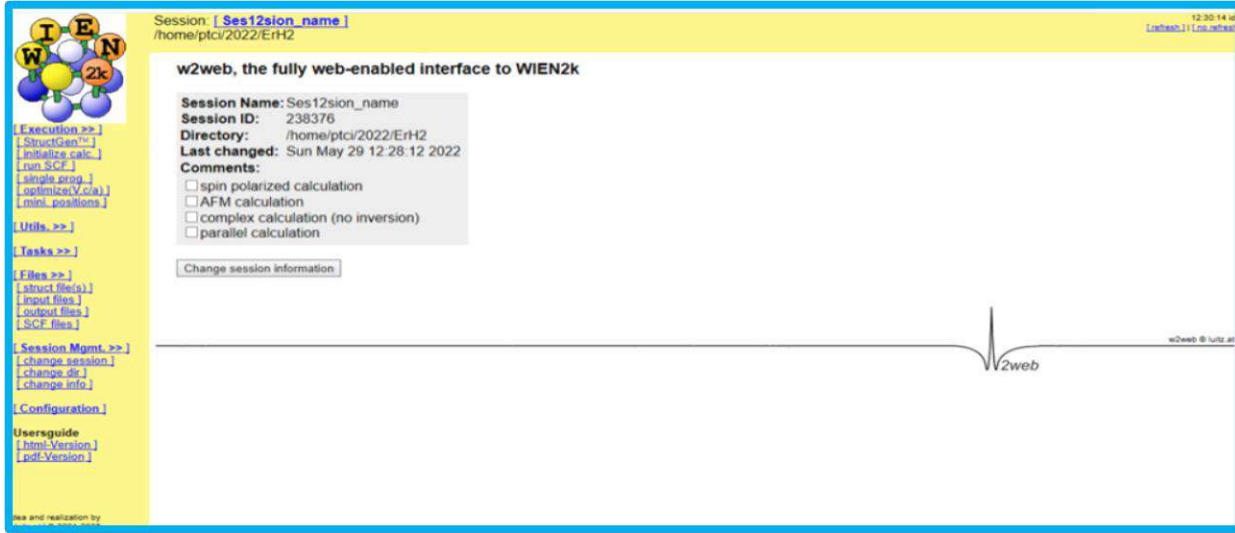
3-2-1 إنشاء ملف Creating a session

لكي ننشئ ملف البنية نقوم بما يلي:

باستعمال session Mgmt يمكننا تغيير دليل سابق أو إنشاء دليل جديد، سنقوم بإنشاء دليل جديد نسميه ErH_2 session (كما يوضح الشكل 3-1) باستخدام زر الإنشاء Create ثم نضغط على الدليل الحالي، بعدها نعيد تشغيل النافذة الزمنية W2web لتتحصل على النافذة المبينة في الشكل (3-2) [1].

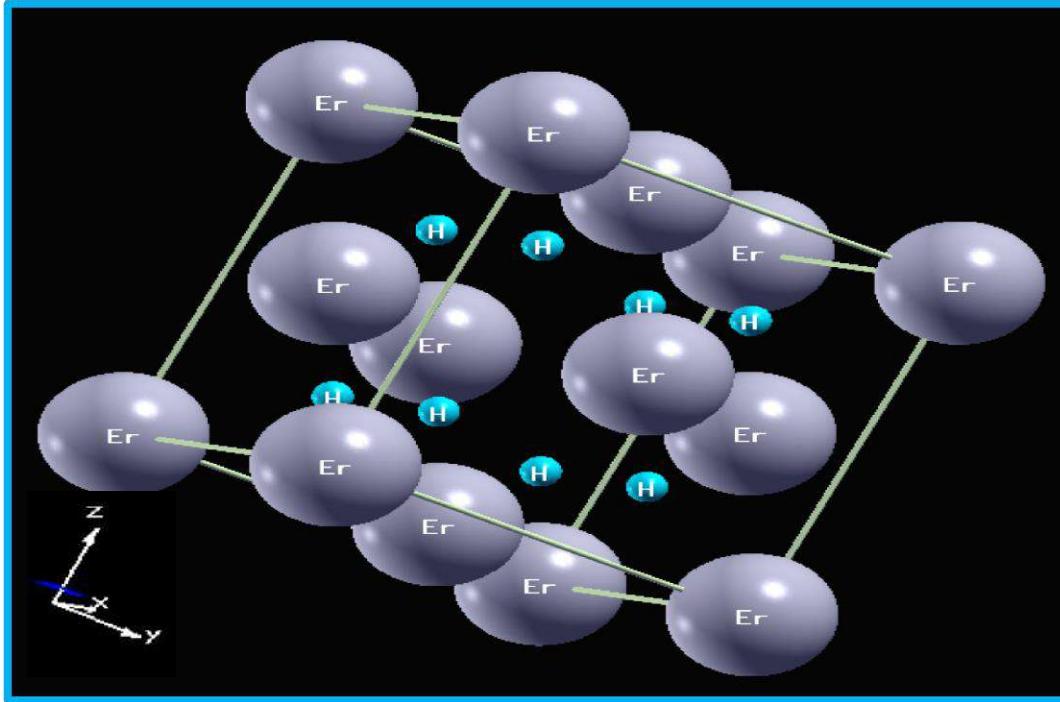


الشكل (3-1): إنشاء ملف case-directory



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

بعد فتح برنامج WIEN2K وإنشاء ملف باسم ErH_2 نقوم بفتح نافذة StructGen التي تعتبر أساس لكل العمليات الحسابية القادمة عن طريق الواجهة W2web، بعدها نقوم بإدخال المعطيات المتمثلة في الخواص الفيزيائية للبنية البلورية، بحيث نبدأ أولاً بذكر اسم المركب وهو ErH_2 بعد ذلك نذكر نوع الخلية في هذه الحالة تكون مكعبة ممركرة الوجوه (FCC) ذات زمرة التناظر $225 (Fm-3m)$ ، حيث أن كل الزوايا متساوية $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ، و ثانياً وباستخدام البرنامج XCrysDen [2] نتحصل على الشكل بنية البلورية لـ ErH_2 والمبينة في الشكل (3-3).



الشكل (3-3): البنية البلورية لـ ErH_2 باستخدام XCrysDen.

2-2-3 تهيئة الحساب initialization of the caculation

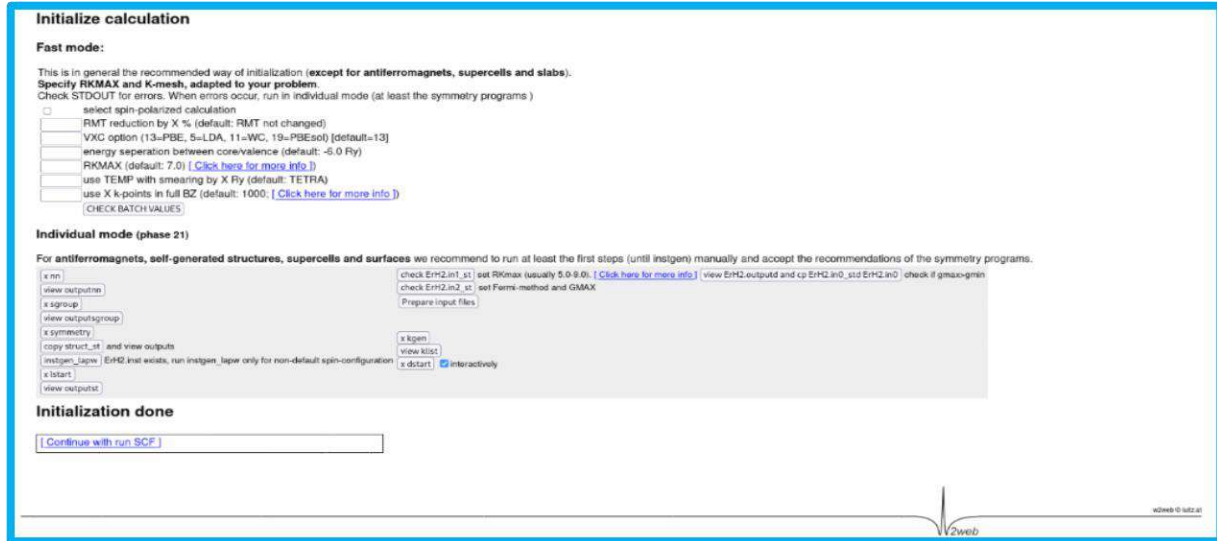
نقوم بالضغط على التعليمة "initialize calc." فتظهر لنا نافذة تهيئة أنظمة الاستعداد الأولية الموضحة في

الشكل (3-4) والتي تحوي مجموعة من البرامج الفرعية بداية من البرنامج xnn إلى غاية برنامج destart لكل برنامج

فرعي من هذه البرامج وظيفية معينة، عند تنفيذنا لهذه البرامج الفرعية 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.

❖ نتأكد من أن Gmax أكبر من G min ثم نضغط على NO.



الشكل (3-4): برنامج الإعدادات الأولية.

3-2-3 حلقة الحساب SCF (Scf):

يمكننا البدء بحلقة الحساب scf بالضغط على التعليمة " start Scf cycle " المبينة على النافذة

الموضحة في الشكل (3-5) وهذه النافذة نتحصل عليها سواء بالضغط على التعليمة "run SCF" أو على

التعليمة "Contentue With SCF" الظاهرة في الشكل (3-4).

تتكون الحلقة scf من عدة برامج فرعية [3] كما هو مبين في الشكل (2-2) وفي هذا العمل سنقوم

بتنفيذ البرامج التالية:

❖ البرنامج الأول LAPW0 الذي يقوم بحساب الكمون الكلي انطلاقا 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 وقتا طويلا

❖ 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 القلبية، الحالات

شبه المركزية، وحالات التكافؤ) في النهاية نتحصل على الكثافة الإلكترونية الجديدة للنظام.

SCF Cycle

Options: (help)

parallel

optimize positions (MSR1a)

iterative diag

iter. after full-diag

iter.diag (no Hinv)

vec2pratt with iter.diag

spinorbit

spin polarized

constrain moment to 0

AFM calc.

dm

orbital pot (DFT+U)

eece (hybrid-DFT for correlated e)

DFT-D3 (dispersion corrections)

nl-vdW (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)

redklist (full hybrid-DFT with red. k-list)

no HNS

in1new

q-limit

It-number

FSM

Expert options:

Scratch Directory:

Convergence criteria:

Energy: Ry

Force: mRy/au

Charge: e

Type of execution:

E-mail notification to

only save parameters

الشكل (3-5): نافذة Scf

3-2-4 اعدادات الإدخال:

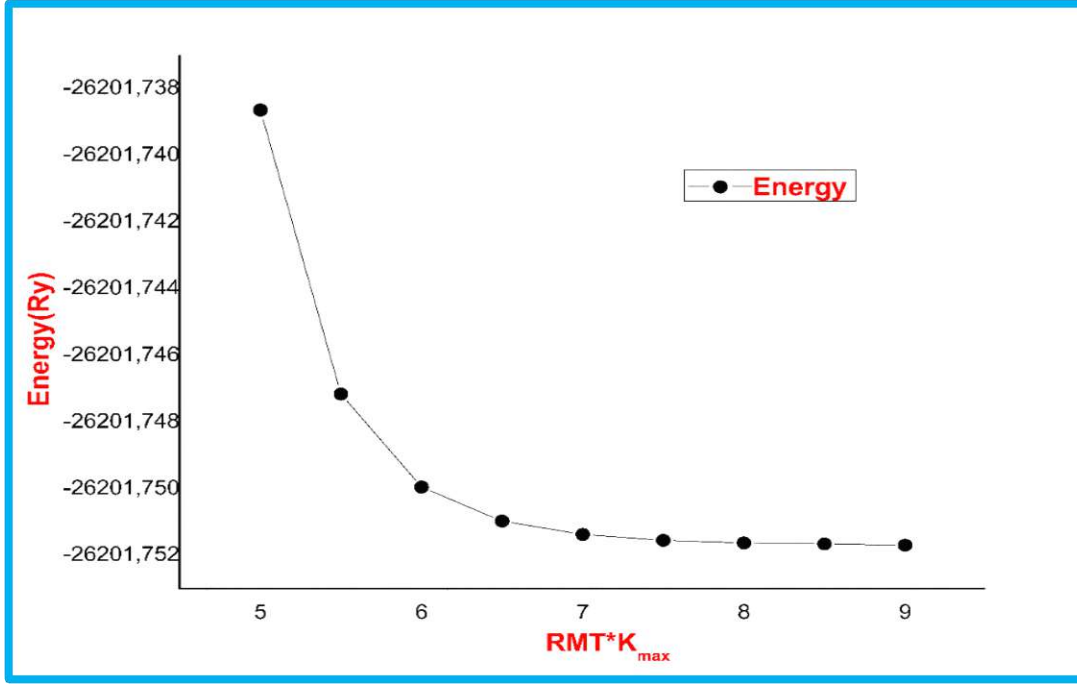
قبل أن نبدأ سلسلة الحسابات الطويلة يجب تحسين معلومات الإدخال الضرورية وذلك لتحسين دقة حسابات أنظمة الاستعدادات الأولية، لدينا تعديلات فعالة وهي:

3-2-4-1 تعديل حجم الأساس وعدد النقاط في منطقة بريليون الأولى K:

(عدد الموجات المستوية $RMT_{min} * K_{max}$) حيث أن RMT_{min} أصغر نصف قطر ذري للخلية المدروسة، و K_{max} المعيار الأكبر لشعاع الموجة في أساس الأمواج المستوية الموافقة لأقل قيمة للطاقة، وكذلك نوعية العينة من منطقة بريليون الأولى والتي تمثل عدد النقاط K.

الجدول (3-1): تغيير قيمة الطاقة الكلية بدلالة تغيير $RMT_{min} * K_{max}$

الطاقة الكلية (Ry)	$RMT_{min} * K_{max}$
-26201.7386	5
-26201.7471	5.5
-26201.7499	6
-26201.7509	6.5
-26201.7514	7
-26201.7515	7.5
-26201.7516	8
-26201.7516	8.5
-26201.7517	9

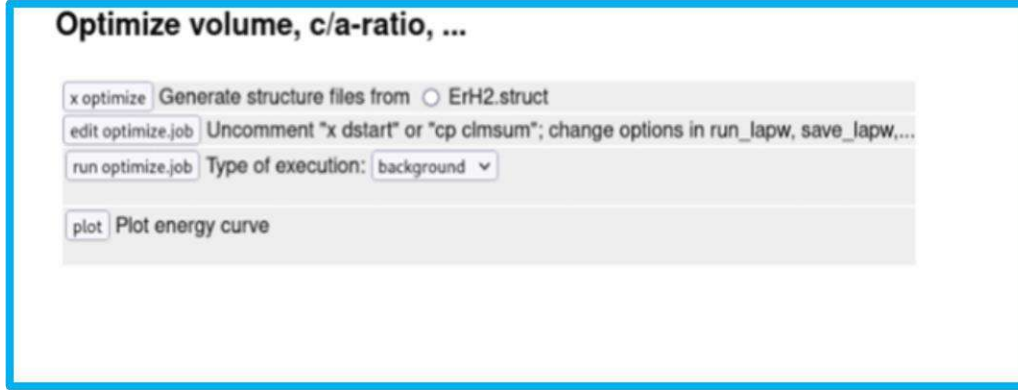


الشكل (3-6): منحنى تغير الطاقة بدلالة تغير RMT^*K_{max} .

انطلاقاً من المنحنى الموضح في الشكل (3-6) والجدول (3-1) نلاحظ أن الطاقة الكلية ستكون

تقريباً ثابتة من القيمة 8 لـ RMT^*K_{max} وبناءً على ذلك فإن القيمة المحسنة لـ RMT^*K_{max} هي 8.

وبنفس الطريقة وجدنا أن عدد النقاط المحسنة في منطقة بريليون الأولى هو $k=3000$.



الشكل (3-7): نافذة OptimizV

2-4-2-3 تهيئة حجم الخلية Volume Optimization:

نأخذ في هذا الحساب قيمة $RMT * K_{max}$ تساوي الي 8 وعدد نقاط في منطقة برليون الأول (K) (points) تساوي إلى 3000، وبعد الضغط على التعليمية "optimize (V,C/a)" تظهر لنا النافذة المبينة في الشكل (3-7) فنتتبع الخطوات بالترتيب، أولاً نقوم بالضغط على "xoptimize" و نختار "vary VOLUME with constant a:b:c ratio"، هذه الكيفية تسمح بتحديد حجم الخلية عند التوازن الموافق للحد الأدنى من الطاقة وذلك بتغيير حجم الخلية نحو الانضغاط ونحو التمدد بهدف مسح مجال التوازن، ثم نقوم بتنفيذ باقي التعليمات، وأخيراً وبالضغط على التعليمية plote وبعد إختيار "E vs volume" نتحصل على منحنى تغير الطاقة بدلالة الحجم الممثل في الشكل (3-8)، انطلاقاً من هذا المنحنى يمكن استخراج معلومات عن الخلية عند الاستقرار، بواسطة اسقاط هذا المنحنى على معادلة مرنقا Murnaghan [5,4] يمكن إيجاد قيمة الحجم الأمثل في حالة الاستقرار (التوازن) عند اقل طاقة من خلالها يمكننا تحديد قيم ثوابت الشبكة البلورية ومعامل الانضغاطية (في عملنا هذا نرمز له B)، ومعظم المعلومات المستخرجة دونت في الجدول (3-2).

تعطى معادلة Murnaghan بالشكل الآتي:

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

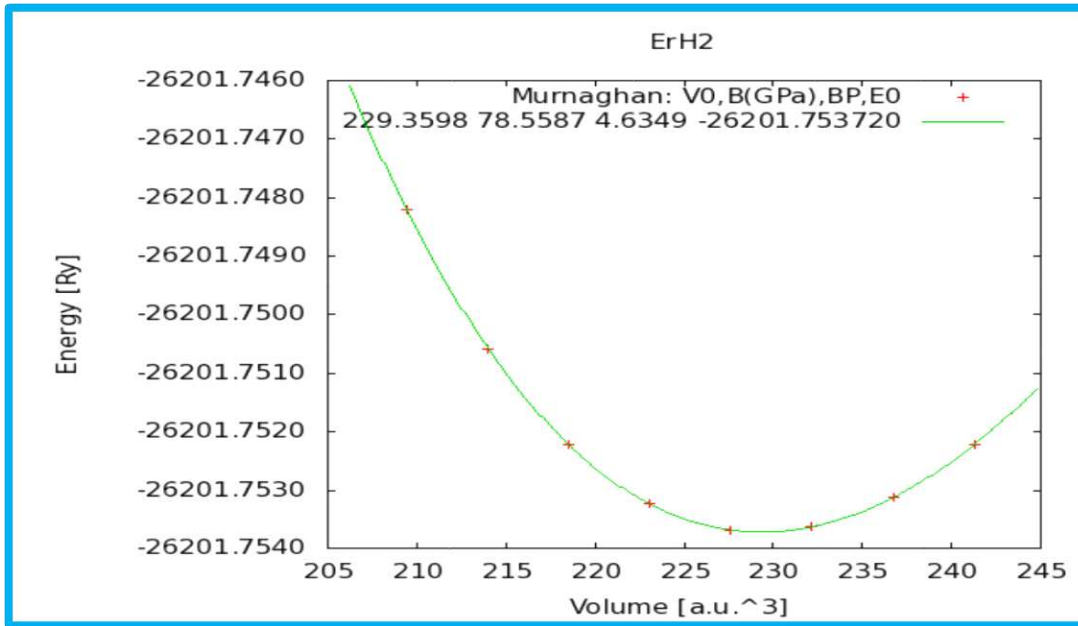
حيث:

V_0 : حجم الخلية عند الاستقرار.

B_0 : معامل الانضغاطية.

E_0 : الطاقة الكلية للخلية الأساسية عند التوازن.

B'_0 : المشتق الأول لمعامل الانضغاطية بالنسبة للضغط.



الشكل (8-3): تغير الطاقة الكلية لثنائي هيدريد الاربيوم ErH₂ بدلالة الحجم.

يتغير الحجم في المنحنى الممثل في الشكل (3-8) من $209.42 \text{ (a.u}^3\text{)}$ إلى $241.2910 \text{ (a.u}^3\text{)}$ بحيث نلاحظ أن أدنى قيمة للطاقة (أي في حالة توازن) تساوي إلى 26201.753720 Ry - والحجم الموافق لهذه الطاقة يساوي إلى $229.3598 \text{ (a.u}^3\text{)}$ والذي يطلق عليه V_0 (حجم الخلية في حالة الاستقرار).

الجدول (3-2): ثابت الشبكة a_0 ، ومعامل الانضغاطية B_0 ، والمشتقة الأولى ل معامل الانضغاطية بالنسبة لضغط B' ، والطاقة الكلية E_{totale} لثنائي هيدريد الاريوم مع بعض النتائج النظرية والتجريبية المتاحة. وكذلك عناصر أخرى.

$E_{totale}(\text{RY})$	B'	$B_0(\text{GPa})$	$a_0(\text{\AA})$	طريقة الحساب		
-26201.753720	4.6349	78.5587	5.1419	الدراسة الحالية	GGA	ErH₂
/	/	/	5.1290	Exp.[10]		
			5.123	Exp.[11]		
/	4.13	93.53	5.078	بنية مكعبة [12]		ErH₃
-22563,055223	4.6873	55.1463	5.3175	GGA[6]		GdH₂
/	/	/	5.201	GGA[13]		
/	4.0861	53.1873	5.326	GGA[14]		
/	/	/	5.303	Exp[15]		
/	3.0152	62.4385	5.299	GGA[16]		GdH₂

انطلاقاً من الجدول (2-3) نلاحظ أن القيمة المحسوبة لثابت الخلية لـ ErH_2 متوافقة مع القيم المتحصل عليها في دراسات سابقة المتوفرة حول ثنائي الهيدريد هذا بالإضافة إلى ذلك فإن ثابت الشبكة لـ ErH_2 كان أكبر من قيمة ثابت الشبكة لـ ErH_3 ومنه نلاحظ أنه كلما زاد تركيز الهيدروجين فإن ثابت الشبكة يتناقص وهذا يتوافق مع ما لوحظ في كل من $[6] GdH_X$ ، $[7] CeH_X$ ، $[8] PuH_X$.

أما في ما يخص قيمة معامل الانضغاطية المتحصل عليها لـ ErH_2 فقد كانت أصغر من تلك المتحصل عليها لـ ErH_3 ، ومنه نجد أنه كلما زاد تركيز الهيدروجين فإن معامل الانضغاطية يزداد وهذا يتوافق مع ما لوحظ في هيدريد الكادولينيوم $[6] GdH_X$ كما يظهر في الجدول (2-3)، وفي كل من LuH_X ، LaH_X ، YH_X ، ScH_X [10].

3-3 الخصائص التيرموديناميكية: (thermodynamic properties)

طاقة التشكل ΔH_F هي الطاقة اللازمة لتشكيل أي مركب، وتسمح هذه الكمية بالتنبؤ باستقرار النظام المدروس.

يمكن تحديد طاقة التشكل لثنائي هيدريد الاربيوم ErH_2 من خلال العلاقة التالية:

$$\Delta H_F(ErH_2) = E(ErH_2) - E(Er_{(hcp)}) - E(H_2) \quad (2-3)$$

حيث:

$E(ErH_2)$: الطاقة الكلية لثنائي هيدريد الاربيوم.

$E(Er_{(hcp)})$: طاقة الاربيوم ذو البنية السداسية المتراسة (hcp).

$E(H_2)$: طاقة جزئ الهيدروجين.

القيمة المتحصل عليها لطاقة التشكل (ΔH_F) مدونة في الجدول (3-3)، حيث نلاحظ أنها متوافقة مع

القيم التجريبية والنظرية المتوفرة، وكذلك هي تقع في حدود مجال القيم ΔH_F لكل من CeH_2 و GdH_2 وهذا يتوافق مع النتيجة المتحصل عليها في المرجع [6،17].

الجدول (3-3): طاقة التشكل، طاقة الربط وطاقة التماسك لثنائي هيدريد الاربيوم ErH_2 ومقارنتها بالنتائج التجريبية.

$Kj/mol. H_2 \Delta H_f$	$E_b(H)(eV)$	$E_{coh}(eV)$		
-216.56597	-4.46917	-10.08945	الدراسة الحالية	ErH_2
-220.08304	/	/		ErH_2 [18]
-200.2070	/	/		ErH_2 [19]
-201.63272	-4.39179	-9.49848		GdH_2 [6]
-196	/	/		GdH_2 [13]
/	/	-9.450		GdH_2 [20]
/	-3.953	/		PrH_2 [21]
	-3.59			CeH_2 [17]

وللحصول على المزيد من المعلومات حول استقرار ErH_2 قمنا بحساب طاقة التماسك E_{coh} ، وطاقة ربط ذرة الهيدروجين $E_b(H)$.

تعرف طاقة التماسك E_{coh} (Cohesive energy) على أنها الطاقة المكتسبة عن طريق ترتيب الذرات في الحالة البلورية، وطاقة التماسك لثنائي هيدريد الأربيوم ErH_2 تحسب وفق المعادلة الرياضية التالية:

$$E_{coh}(ErH_2) = E_{ErH_2} - E_{Er}^{atom} - 2E_H^{atom} \quad (3-3)$$

حيث:

E_{ErH_2} : الطاقة الكلية لثنائي هيدريد الأربيوم ErH_2 .

E_{Er}^{atom} : طاقة ذرة الأربيوم Er .

E_H^{atom} : طاقة ذرة الهيدروجين H ، والتي وجدنا أنها تساوي إلى -12.48824 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 .

وجدنا أن قيمة طاقة التماسك لها إشارة سالبة (-10.08954 eV) كما هي مبيّنة في الجدول

(3-3) مما يدل على أن ثنائي هيدريد الأربيوم ErH_2 مستقر طاقياً.

بغية معرفة استقرار ثنائي هيدريد الأربيوم نقوم بحساب طاقة الربط $E_b(H)$ بواسطة العلاقة التالية [22]:

$$E_{b(H)} = \frac{1}{2} [E_{ErH_2} - E_{Er}(hcp)] - E_H^{atom} \quad (4-3)$$

انطلاقاً من الجدول (3-3) نلاحظ:

القيمة المحسوبة لطاقة التشكل ΔH_F لـ ErH_2 تحمل الإشارة السالبة مما يدل على أن هذا ثنائي الهيدريد يمكن أن يتشكل، وهي تقع أيضاً في حدود مجال طاقات تشكل لكل من (GdH_2, CeH_2) وهذا يتوافق مع النتائج المتحصل عليها في المرجع [6,17]. والقيمة المحسوبة لطاقة ربط ذرة الهيدروجين $E_b(H)$ لـ ErH_2 تنتمي إلى نفس مجال قيم طاقة ربط ذرة الهيدروجين لكل من هيدريدات عناصر الترابيات النادرة PrH_2, GdH_2 و CeH_2 ، كذلك القيمة المحسوبة لطاقة التماسك E_{coh} لـ ErH_2 متقاربة مع القيمة المتحصل عليها في المرجع [19,18]، وهي أكبر من القيمة المحسوبة لـ GdH_2 .

لمعرفة درجة حرارة طرح الهيدروجين في أنظمة تخزين الهيدروجين نستعمل طاقة جيبس القياسية ΔG [23] التي تصف الخصائص الديناميكية الحرارية للهيدريدات وتعطى بالمعادلة التالية:

$$\Delta G = \Delta H_F - T\Delta S \quad (5-3)$$

حيث:

ΔH_F : طاقة التشكل (Heat of formation)

ΔS : الانتروبي.

ΔG : طاقة جيبس.

تكون انتروبي المواد الصلبة منخفضة جداً مقارنة بالغاز أثناء التفاعل، وهذا يفسر أن تباين الانتروبي أثناء التفاعل راجع للتحلل بشكل أساسي إلى طور غاز الهيدروجين.

تقدر قيمة ΔS لمعظم تفاعلات طرح الهيدروجين في النطاق

$$. 95J/molK < \Delta S < 140J/molK$$

كذلك في ظل الظروف القياسية للضغط ودرجة الحرارة، لهيدريدات معدنية بسيطة، الإنتروبيا تكون قيمتها كالتالي:

$$\Delta S = \Delta S(H_2) = 130.7 J/mol K$$

ثبوت الضغط، ولهذا يمكن كتابة درجة حرارة امتصاص (Desorption temperature) الهيدروجين وفق

المعادلة التالية: [24].

$$T(K) = \frac{\Delta H_F}{\Delta S} \quad (6-3)$$

$$T(K) = \frac{\Delta H_F}{130.7} \quad (7-3)$$

$$T(K) = 1656.9699 K$$

وجدنا أنها تساوي إلى $1656.96993 K$ وهي أكبر من القيمة المحسوبة لـ MgH_2 في المرجع [23] وهذا راجع

الى أن طاقة تشكل هذا الأخير صغيرة جدا بالمقارنة بطاقة تشكل ErH_2 .

4-3 حساب بعض الخصائص الإلكترونية:

في هذا الجزء نقوم بعرض ومناقشة عصابة الطاقة وكثافة الحالات للإلكترونات المركب ثنائي هيدريد الارييوم، وذلك بأخذ

قيم المعاملات الأساسية التي قمنا بتحسينها والمثلة في الجدول (4-3).

الجدول (3-4): عدد نقاط في منطقة بريليون الأولى (K point)، ثابت الشبكة a_0 ، عدد الموجات المستوية

$$.RMT_{min} * K_{max}$$

K_{point}	a_0	$R_{MTmax} * K_{max}$	
3000	$5.1419A^\circ$	8	نتائج المتحصل عليها ل ErH_2

ونعيد حساب حلقة SCF لنحصل على طاقة فيرمي تقدر بـ $0.56883 Ry$ والتي نأخذها من ملف

$ErH_2.scf2$ ، ونضغط على القائمة "Run.Programs" ثم على Tasks الموضحة في الشكل (3-9) ونقوم

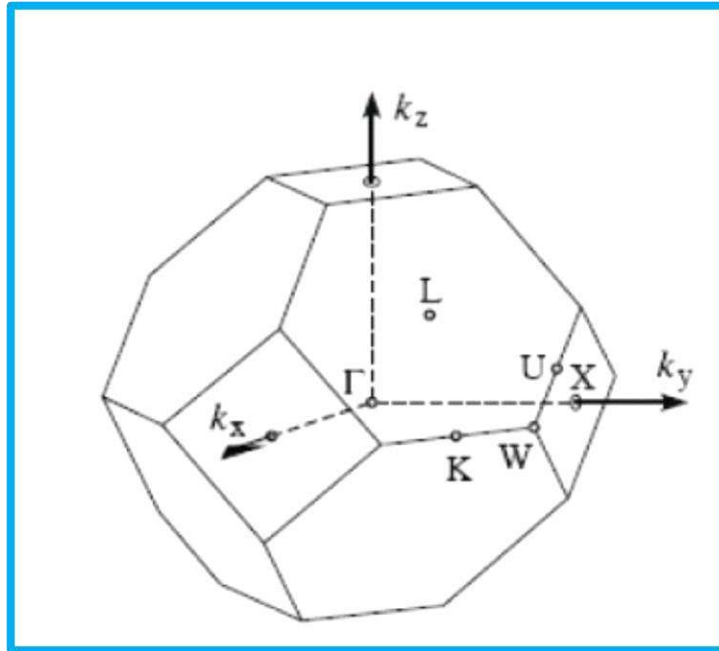
بالضغط على اسم الخاصية المراد حسابها.



الشكل (3-9): نافذة الخصائص الالكترونية في برنامج WIEN2K

1-4-3 بنية عصابات الطاقة: (bands srructurec)

تعد منطقة بريليون المختارة اللبنة الأولى في دراسة الخصائص للجسم المادي، والشكل (10-3) يبين لنا منطقة بريليون الأولى المتعلقة بالبنية المكعبة ممرزة الأوجه، كما تجدر الإشارة إلى أن دراسة الخصائص على هذه المنطقة يمكن تعميمها فيما بعد على سائر ثنائي هيدريد الأريوم.



الشكل (10-3): منطقة بريليون الأولى للشبكة البلورية (FCC) مرفقة بنقاط عالية التناظر [25].

M: نقطة الزاوية.

X: مركز الوجه المربع.

U: وسط الحافة بين وجه سداسي ووجه مربع.

L: مركز الوجه السداسي.

K: وسط الحافة بين وجهين سداسيين.

Γ : مركز منطقة بريليون.

لحساب بنية عصابة الطاقة لبلورة ثنائي هيدريد الاريوم ذو البنية المكعبة ممرزة الأوجه نقوم بما يلي:

➤ نضغط على Tasks (الشكل 3-9) من الواجهة الرسومية "w2web" ونختار التعليمية

"Bandstructure" فتظهر لنا نافذة عصابة الطاقة التي تظهر في الشكل (3-11) وبعدها

نضغط على الأزرار واحد تلو الآخر.

Band structure

The required k-mesh for bandstructure plotting can be generated by:

fcc [\[Brillouinzones from Bilbao Cryst Server \]](#)

Calculate Eigenvalues interactively

needed only for continuous lines in the plot (not for non-symmorphic spacegroups)!

Calculate irreducible representations so interactively

for band character plots only!

Calculate partial charges ("qtl"-file) so interactively

Insert correct EF

Calculate bandstructure so interactively

Plot bandstructure or download Xmgrace files for plotting with xmgrace

with name:

الشكل (3-11): نافذة عصابة الطاقة لثنائي هيدريد الاريوم ErH_2 .

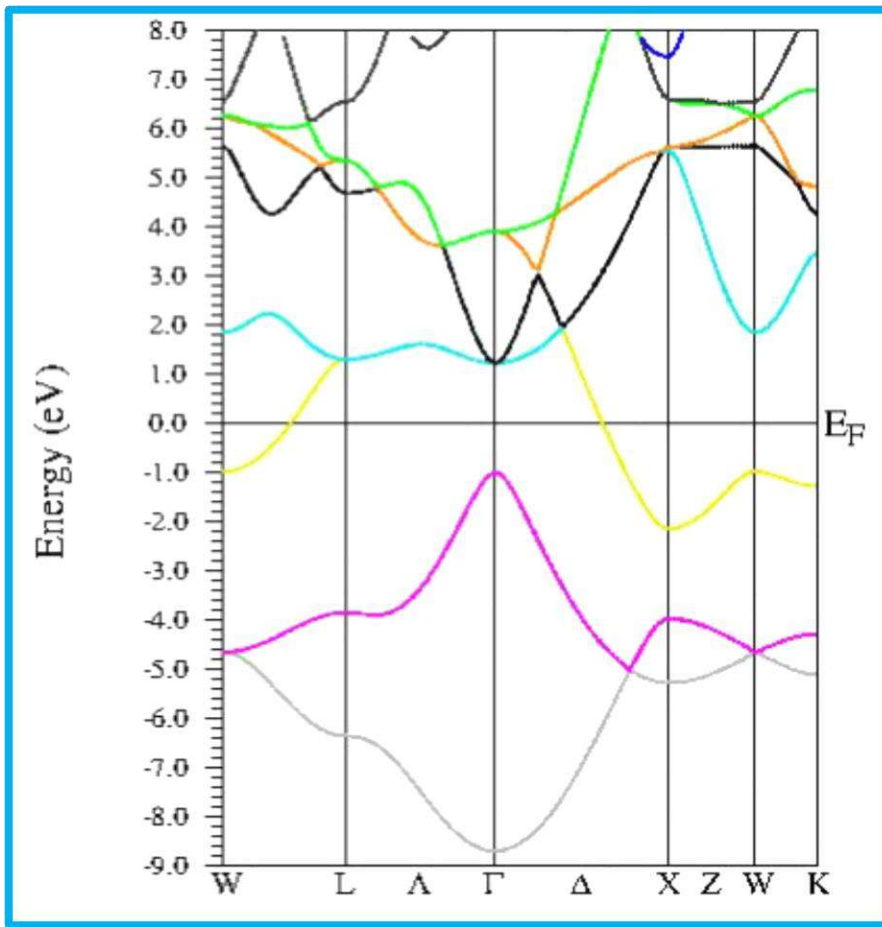
➤ نقوم بإدخال طاقة فرمي E_F في الخطوة "edit.insp" والتي تكون قد سجلت في ملف

المخرجات ErH₂.scf2.

➤ نحسب Bandstructure بواسطة "X spaghetti".

➤ نمثل Bandstructure بالضغط على التعليلة "Plot bandstructure" سنتحصل على بنية

عصابات الطاقة المثلة في الشكل (12-3).



الشكل (12-3): بنية عصابات الطاقة لثنائي هيدريد الاربيوم ErH₂.

2-4-3 كثافة الحالات الكلية والجزئية (DOS):

كثافة الحالات (DOS) هو مقدار فيزيائي مهم من خلاله نفهم حركة الإلكترونات القريبة من مستوى فيرمي، تسمح لنا كثافة الحالات بالتعرف على اغلب خصائص النقل الالكتروني، ويمكن من خلالها معرفة طبيعة الروابط الكيميائية في المادة وانتقال الشحنة عبر المدارات [25].

Density of states

Optional steps:

Edit ErH2.in1 and specify a larger E-max (bottom of file)

Prepare a denser k-mesh

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

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

Edit input-file for QTL

Calculate partial charges with QTL program so interactively

Necessary steps:

Calculate partial charges so interactively

The required input file ErH2.int can be generated by:

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

Calculate partial DOS interactively

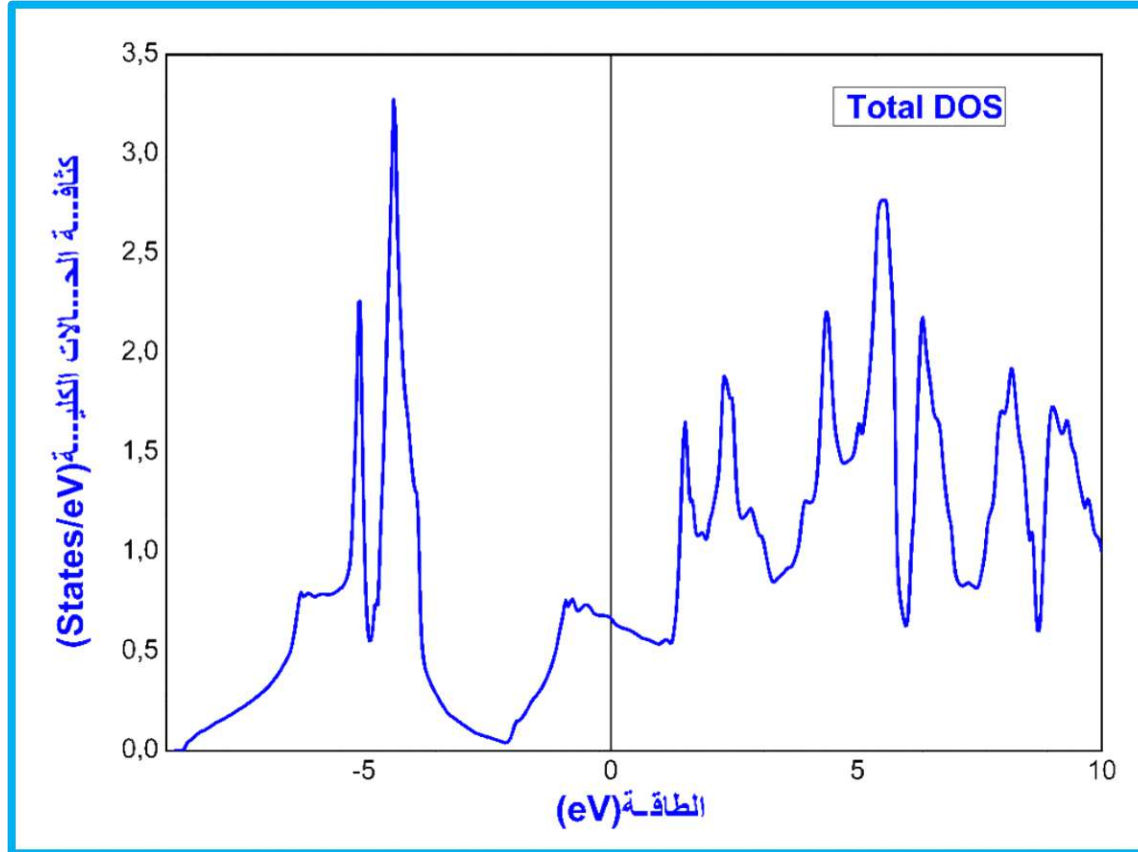
Check output of TETRA

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

with name:

الشكل (3-13): نافذة كثافة الحالات لثنائي هيدريد الاريوم ErH₂ في برنامج Wien2k.

لحساب كثافة الحالات نحسب ال SCF بالمعاملات المثلى (بعد التحسين) ثم نختار DOS من القائمة Tasks (الشكل 3-9) من الواجهة الرسومية W2Web ونضغط على الأزرار المبينة في الشكل (3-13) الواحد تلو الآخر كحساب الشحنات الجزئية (x lapw2-qt1) وإنشاء ملف ErH₂.int.



الشكل (3-14): كثافة الحالات الكلية (totalDOS) لثنائي هيدريد الاربيوم ErH_2 .

يبين الشكل (3-14) كثافة الحالات الكلية بدلالة الطاقة لثنائي هيدريد الاربيوم ErH_2 ، حيث يمكننا تقسيم المجال

الطاقة إلى: مجال الطاقة المحصور بين -8.74615Ry و -2.1375Ry والذي يوافق عصابة التكافؤ، وكثافة

الحالات به تظهر مملوءة عند درجة الصفر المطلق، حيث يكون هذا الجزء هو المسؤول على الروابط المشكلة لثنائي هيدريد

الاربيوم، ومجال الطاقة الممتد من -2.1375Ry إلى 10Ry ، والذي يمثل عصابة التوصيل، نلاحظ أن مستوى

فيرمي موجود داخل عصابة التوصيل وقيمتها مقدرة بـ $E_F = 0.56883\text{ Ry}$ ، وهذا يؤكد على وجود إلكترونات حرة

تشارك في التوصيل. كثافة الحالات غير معدومة عند مستوى فرمي كما هو مبين في الجدول (5-3) ومنه نستنتج أن ثنائي هيدريد الاريوم ذو خاصية معدنية.

الجدول (5-3): طاقة فيرمي (Ry) وكثافة الحالات الكلية والجزئية للمحطات الذرية s ، p ، d ، $t2g$ ، $d2g$ لذرة الاريوم والمحت الذري s لذرة الهيدرجين عند مستوى فيرمي.

	E_F	$N_{F(EF)}$	$N_{F(Er-s)}$	$N_{F(Er-p)}$	$N_{F(Er-d)}$	$N_{F(Er-d-eg)}$	$N_{F(Er-d-t2g)}$	$N_{F(H-s)}$
ErH₂	0.56883	9.12	0.01	0.13	2.72	2.19	0.53	0.09

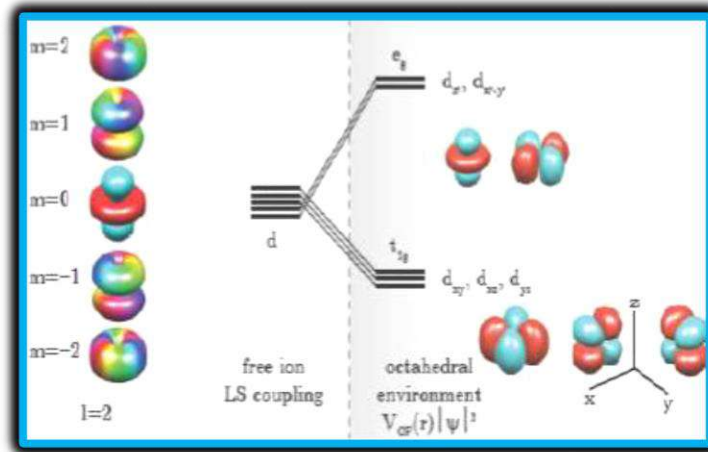
تظهر كثافة الحالات الجزئية والكلية توزيع الحالات الالكترونية على المدارات لذرة معنية (s ، p ، d).

من المعروف أن المحت الذري d تحت تأثير الحقل البلوري ينقسم الى خمسة مدارات:

d_{xy} ، d_{xz} ، d_{yz} ، $d_{x^2-y^2}$ ، d_{z^2} . في حالة إذا ما كان المركب ذو بنية متناظرة فإن المحت 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

($d_{x^2-y^2}$ و d_{z^2}) كما هو مبين في الشكل (3-15) [26].



الشكل (3-15): رسم توضيحي لتقسيم المدار d لأيون حر في حقل بلوري ثماني السطوح [26].

الشكل (3-16) يبين كثافات الحالات الجزئية لثنائي هيدريد الأربيوم ومن خلاله يمكن ملاحظة أن:

✓ عصابة التكافؤ (VB) محصورة في المجال الطاقوي [من -8.74615eV إلى -2.13378eV]

والمخطط الذري المهيمن في هذا المجال هو **S** لذرة الهيدروجين و **-D-t2g** لذرة الأربيوم وبالتالي يمكننا

القول إن هناك تجميع بين **H-s** و **Er-D-t2g**، وفي هذا مجال تكون مساهمة المخطين الذريين **Er-**

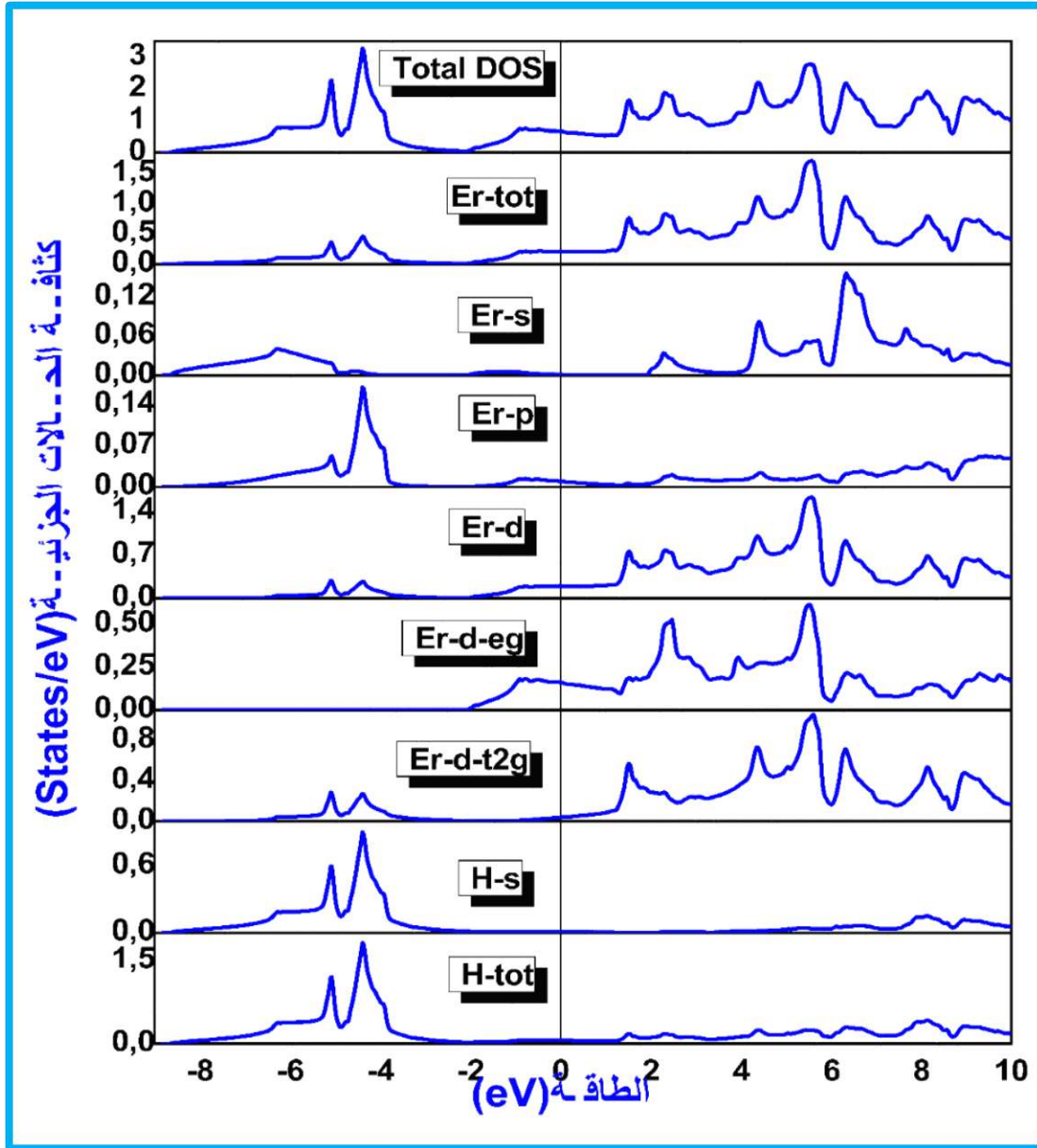
s و **Er-p** ضعيفة

✓ عصابة النقل (BC) تكون محصورة في المجال [من -2.13378eV إلى 10eV] ويمكن تقسيم هذا

المجال إلى:

المحطات الذرية **Er-S** و **Er-p** تكون مساهمتها ضئيلة في حين أن مساهمة المدارات **H-s** و **Er-D-t2g** تقريبا

معدومة.



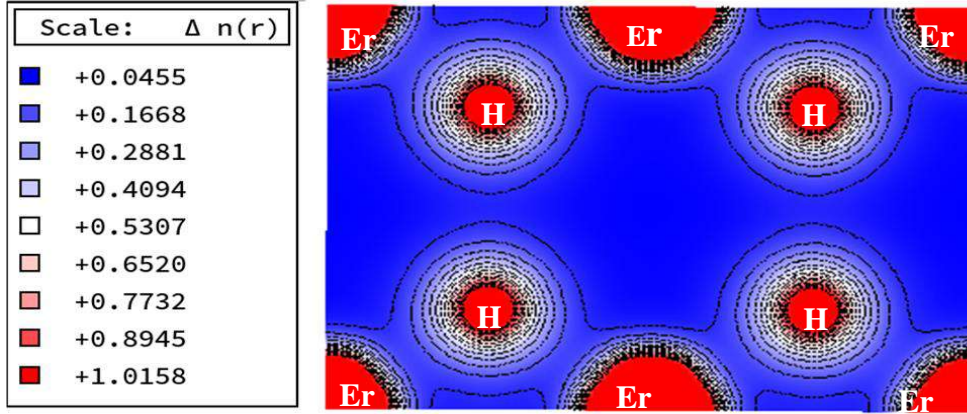
الشكل (3-16): كثافة الحالات الكلية والجزئية لثنائي هيدريد الاربيوم ErH2

[10eV,0eV] : نلاحظ أن المحط الذري المهيمن في هذا المجال هو المحط الذري **Er-D**، بينما بقية المحطات لذرة **Er** و المحط **s** لذرة الهيدروجين تكون مساهمتها ضعيفة.

كذلك نلاحظ أنه عند مستوى فيرمي تكون الهيمنة للمحط الذري **Er-D-eg** بينما المحط الذري **H-s** و **Er-p**، **Er-S**، **D-t2g** تكون مساهمتهم ضعيفة جدا كما هو موضح في الجدول (3-4).

3-4-3 الكثافة الالكترونية: (Electronic Density):

نوعية الرابطة بين المعدن والهيدروجين تعتبر ميزة أساسية لتخزين الهيدروجين في المركبات الصلبة، ولذلك قمنا بتحليل الكثافة الإلكترونية لثنائي هيدريد الارييوم في المستوى (110) لبنية مكعبة ممركرة الأوجه كما هو مبين في الشكل (3-17)، لوحظ من خلال الشكل وجود تقارب لكثافة الشحنة في المدارات الخارجية لكل من ذرات **Er** و **H** وفي الاتجاه [111]، يدل التراكم للشحنة في مناطق الترابط لذرات الارييوم **Er** والهيدروجين **H** على وجود رابطة تساهمية بين الارييوم **Er** والهيدروجين (**H**)، وهو ما يتناسب مع وجود تمجين بين المدار **S** لذرة الهيدروجين والمحط الذري **D-t2g** لذرة الارييوم **Er** (تم الحصول عليه من تحليل كثافة الحالات الجزئية). إضافة إلى ذلك نلاحظ وجود شحنة ضئيلة نوعا ما في المناطق البينية مما يدل على وجود رابطة معدنية، وهذا يؤكد النتيجة المتحصل عليها في دراسة بنية عصابة الطاقة وكثافة الحالات الكلية، وهذا ما لوحظ مع هيدريدات ترابية نادرة أخرى [7,27,28].



الشكل (3-17): الكثافة الالكترونية لثنائي هيدريد الاربيوم ErH_2 في المستوى (110) وذلك باستخدام

برنامج **.XCrySDen**.

ملخص:

قمنا في هذا الفصل بدراسة الخصائص البنيوية، التيرموديناميكية (طاقة التشكل ΔH_F)، متوسط طاقة الربط لذرة

الهيدروجين ($E_b(H)$)، وطاقة التماسك (E_{coh}) والالكترونية (بنية عصابات الطاقة وكثافة الحالات الكلية والجزئية)

معتمدين على طريقة الموجة المستوية المزادة خطيا ومع كموون كامل المدججة في برنامج Wien2k في الإطار العام لنظرية

دالية الكثافة DFT وذلك في التقريب GGA.

الخصائص البنيوية تم تحديدها عند درجة الصفر المطلق والمتمثلة في كل من ثابت الشبكة a ، معامل الانضغاطية B_0

والمشتق الأول للانضغاطية بالنسبة للضغط B' ، وتحديد حجم الخلية عند التوازن الموافق للحد الأدنى من الطاقة حيث

كانت النتائج المتحصل عليها لكل من ثابت الشبكة البلورية ومعامل الانضغاطية متوافقة مع القيم التجريبية والنظرية

المتوفرة.

طاقة التشكل ΔH_F و طاقة التماسك المحسوبتين لثنائي هيدريد الاربيوم تحملان الإشارة السالبة مما يعني أن ثنائي الهيدريد يمكن أن يتشكل وهو مستقر من ناحية الطاقة.

وجدنا أن ثنائي هيدريد الاربيوم ErH_2 له طابع معدني، وذلك من خلال ما أظهرته عصابة الطاقة لعدم وجود

فجوة طاقة ووجود عصابة تقطع مستوى فيرمي، وانطلاقا من (DOS) فهناك تهمجين بين المحط الذري S لذرة

الهيدروجين H والمحط الذري $D-t_2g$ لذرة الاربيوم Er وبالإضافة لذلك فإنه عند مستوى فيرمي تكون مساهمة المحط

الذري S لذرة الهيدروجين تقريبا معدومة، بينما المحط الذري $D-eg$ لذرة الاربيوم فهو المهين، ومن خلال الكثافة

الإلكترونية تبين لنا أن الرابطة بين Er و H هي رابطة تساهمية.

قائمة المراجع

المراجع الأجنبية:

- [1] P. Blaha, K. Schwraz, G. Madsen, D. Kvasnicka, J. luitz. User's guide, wien2k 12.1 (2012).
- [2] 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>.
- [3] P. Blaha, K. Schwraz, and J. luitz, Wien2k; an improved and updated version of UNIX original copyrighted Wien2k code, which was published by Blaha P, Schwarz K. Sorintin, P. and Tricky S. *Compute, B. Phys. Commun.* 59 (1990).
- [4] F. D. Murnaghan. *Proc. Natl. Acad. Sci.* 30, 244 (1944).
- [5] F. Birch. *Phys. Rev.* 71, 809 (1947).
- [7] 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).
- [8] B. Y. Ao, P. Shi, Guo Yong, and T. Gao. *Chin. Phys. B* 3, 037103 (2013).
- [9] G. Schöllhammer, F. Karsai, and P. Herzig. Fluorite-type rare earth hydrides studied from first principles, in *Properties of Fluorite Structure Materials*.(2013).
- [10] P. Vajda. *Hydrogen in rare earth metals*. (1995).
- [11] A. Pebler and W. Wallace. *J. Phys. Chem.* 66 148 (1962).
- [12] B. Kong., L. Zhang , X.-R. Chen, T.-X. Zeng. L.-C. Cai. 407, 2050 (2012).
- [13] G. Sudha Priyanga, R. Rajeswarapalanichiamy, K. Iyakutti. *Materials Science in Semiconductor. Processing* 31,415 (2015).
- [14] Z. Ayat, B. Daoudi, A. Ouahab, and A. Boukraa. *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* 37, 593 (2015).
- [15] C. Magee, B. *Journal of the Less-Common Metals* 273, 29072 (1980).
- [16] Z. Ayat, A. Boukraa, and B. Daoudi. *J. Rare Earths* 34, 66 (2016).

- [17] 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).
- [18] L.C. Bravais. J. Less-Common Met. 19, 315(1969).
- [19] P. A. Schultz, C. S. Snow. Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 24, 035005 (2016).
- [20] G. G. Libowitz and A. J. Maeland. Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths. (1979).
- [21] G. Sudha Priyanga, R. Rajeswarapalanichamy, K. Iyakutti. J. Rare Earths 33, 289 (2015).
- [22] Y. Wang, M. Y. Chou. Phys. Rev 49, 10731 (1994).
- [23] M. Bhihi, M. Lakhal, S. Naji, H. Labrim, A. Belhaj, A. Benyoussef, A. EL. Kenez, M. Loulidi, B. Khalil, O. Mounkachi, M. Abdellaoui and E. K. Hill. Bull. Mater. Sci. 37, 1731 (2014).
- [24] M. Bhihi, M. Lakhal, H. Labrim, A. Benyoussef, A. EL. Kenz, O. Mounkachi, and E. K. Hlil. Chin. Phys. B 21, 097501(2012).
- [26] S. Tóth. Magnetism of 3d Frustrated Magnetic Insulators: α -CaCr2O4, β -CaCr2O4 and Sr2VO4. Thesis. Technischen Universität Berlin; Berlin. (2012).
- [27] Z. Ayat, A. Boukraa, A. Ouahab, and B. Daoudi. Rare Met., 1 (2017).
- [28] Z. Ayat, A. Boukraa, B. Daoudi, and A. Ouahab. Chin. J. Phys. 55, 2157 (2017).

المراجع العربية:

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

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



الخلاصة العامة



لمعرفة مختلف الخصائص الفيزيائية للمواد الصلبة علينا دراسة نظام يحتوي على أيونات وإلكترونات تتفاعل كهربائيا فيما بينها (تفاعل نواة-نواة، إلكترون-نواة، إلكترون-إلكترون)، ومعادلة شرودنجر لهذا النظام تكون مستعصية الحل حسابيا، لذلك وضعت عدة نظريات من بينها نظرية دالية الكثافة DFT والتي وضعها هونبرغ وكوهن [11،12].

في هذا العمل قمنا بدراسة الخصائص البنيوية، التيرموديناميكية والإلكترونية لثنائي هيدريد الارييوم ErH_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).

كانت النتائج كما يلي:

- فيما يخص قيمة ثابت الشبكة a_0 لثنائي هيدريد الارييوم ErH_2 المتحصل عليها كانت النتيجة جيدة مقارنة مع القيم التجريبية.
- قيمة معامل الانضغاطية B_0 لـ ErH_2 كان أصغر من معامل الانضغاطية لـ ErH_3 وهذا يعني أن ثنائي هيدريد الارييوم أقل صلابة من ErH_3 .
- طاقة التماسك E_{coh} لـ ErH_2 لها إشارة سالبة ($-10.08954eV$) مما يدل على أن ثنائي هيدريد الارييوم مستقرا طاقيا.
- هيدريد الارييوم يخزن الهيدروجين عند درجة حرارة امتصاص تقدر بـ $1656.96993 k$.
- بما أن كثافة الحالات (DOS) غير معدومة عند مستوى فرمي نستنتج أن ثنائي هيدريد الارييوم ذو خاصية معدنية.

• المدار المهيمن عند مستوى فيرمي هو $Er-D-eg$ لذرة الاربيوم بينما المحطات الأخرى تكون مساهمتها ضعيفة جدا.

• وجود تهجين بين المحط الذري S لذرة الهيدروجين و $D-t2g$ لذرة الاربيوم.

وكأفاق مستقبلية سنقوم بدراسة الخصائص المغناطيسية والمرونية لثنائي هيدريد الاربيوم ErH_2 باستعمال التقريبات

$GGA+U$ و GGA

ملخص:

للبنية الالكترونية لهيدريدات العناصر الترابية النادرة أهمية أساسية وتكنولوجية. استعمال برنامج المحاكاة Wien2K قمنا بحسابات معتمدة على المبادئ الأولية (ab initio) للخصائص البنيوية، التيرموديناميكية والالكترونية لثنائي هيدريد الاربيوم ErH_2 ، باستعمال نظرية دالية الكثافة (DFT) في قاعدة أمواج مستوية مزادة وخطية مع كمون كامل (FP-LAPW) في تقريب التدرج المعمم (GGA). بهذه الطريقة قمنا بتحديد ثابت الشبكة، معامل الانضغاطية، كثافة الحالات وبنى عصابات الطاقة في ثنائي الهيدريد هذا، النتائج المتحصل عليها كانت متوافقة مع النتائج التجريبية والنظرية المتوفرة حول ثنائي هيدريد الاربيوم ErH_2 .

كلمات مفتاحية: ثنائي هيدريد الاربيوم ErH_2 ، نظرية دالية الكثافة (DFT)، الحسابات المبادئ أولية، ab initio

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 structuralisme, thermodynamique et électroniques de dihydride de Erbium ErH_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 Erbium ErH_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 structuralism, thermodynamics and electronic properties for hydride ErH_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 hydride have been determined. The results are found to agree with the literature and available experimental data.

Keywords: Erbium hydride ErH_2 , density functional theory (DFT), ab initio calculations, WIEN2k