



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة قاصدي مرباح . ورقلة

كلية الرياضيات و علوم المادة

قسم: الفيزياء

تخصص: فيزياء المواد

مذكرة تخرج لنيل شهادة الماستر أكاديمي

بـعـنـوان:

دراسة خصائص ثنائي هيدريدالديسبريسيوم
بإستعمال نظرية دالية الكثافة DFT

إعداد الطالبة:

ساسى هاجر

لجنة المناقشة :

الجامعة	الصفة	الرتبة العلمية	أعضاء اللجنة
جامعة قاصدي مرباح ورقلة	رئيسا	- أستاذ محاضر	- بن طويلة عمر
جامعة قاصدي مرباح ورقلة	مناقشا	- أستاذ التعليم العالي	- بن مبروك لزهرة
جامعة قاصدي مرباح ورقلة	مشرف	- أستاذ محاضر	- عياط زهية

السنة الجامعية: 2022-

الإهداء:

لم تكن الرحلة قصيرة, ولا ينبغي لها أن تكون, لم يكن الحلم قريب و لا الطريق محفوفاً
بالتسهيلات لكني فعلتها.

اهدي تخرجي هذا

إلى من كلله الله بالهيبة و الوقار إلى من علمني العطاء بدون انتظار. فخرا هو أي فخرا هو
المربي فخرا هو قائدي اسمه بعد اسمي. لا عز كعز الأب و لا دلال كدلاله و لا سند كسنده
دمت عزيزي و عزوتي و عزى ملجأى بعد الله طاب بك العمر يا سيد الرجال و طبت لي
عمرا يا أي.

إلى ملاكي في الحياة قرّة عيني و اعز ما املك غاليتي, عزيزتي و جنتي التي سهرت و كانت
معي في كل حالاتي و ظروفي و ضغوطاتي يكفي أن تعرفي أن لكي ابنة تنتظر فرصة واحدة
لتقدم لكي الروح و القلب و العين هدية لما قدمته.

إلى جنتي و جنة جنتي جدتي الغالية إلى من رزقت بهم سندا و ملاذي الأول و الأخير أخواتي
أجمل ذكريات حياتي.

إلى ظلي في الحياة صديقي الأبدي أماني و مأمني لا تحلو الحياة إلا به من نعم الدنيا و هدايا
الله أول من يفرح لي و أول من يقف معي و أول من يفتقدني قرّة عيني الوحيد أخي حبيبي.
إلى عائلتي الجميلة إلى كل ما هم أجمل شيء في حياتي إلى من له الفضل علي و كل من أسهم
معي في انجاز هذا العمل. إلى صديقات العمر و صديقات المواقف.

إلى أستاذي في الثانوية بن الشيخ في مادة الفيزياء من كان سببا في أن أكون خريجة تخصص
فيزياء.

و أخيرا أتقدم بالشكر الفضيل إلى أستاذتي بمثابة أختي الكبرى مشرفتي : عياط زهية على
هذه المذكرة و ما قدمته من نصائح و توجيهات.

الحمد لله الذي بنعمته تتم الصالحات.

هاجر ساسي

الشكر و العرفان:

الحمد لله الذي علم بالقلم علم الإنسان ما لم يعلم, ألا هي لا يطيب الليل ألا بشكرك
الله ولا يطيب النهار ألا بذكرك ولا تطيب الآخرة ألا بعفوك ولا تطيب الجنة ألا برويتك الله جل
جلالك.

إلى من بلغ الرسالة و أدى الأمانة و نصح الأمة إلى نبي العالمين سيدنا
مُحَمَّد صلى الله عليه و سلم.
لا بد لي في آخر خطواتي في رحلتي الجامعية من وقفة اعو دجها إلى أعوام قضيتها أنا
و أساتذتي الكرام الذين قدموا لي الكثير .
أقدم أسمى عبارات الشكر و الامتنان إلى الذين يحملون أقدس رسالة في الحياة
إلى أساتذتي الأفاضل جميعهم.

إلى من كانت لي بمثابة أختي الكبرى بتقديمها أرقى النصائح و التوجيهات
و حرصها على تقديم المذكرة في أبهى حلة مشرفتي عياط زهية.
و جزيل الشكر إلى أعضاء اللجنة المناقشة بن طويلة عمر رئيسا و بالمبروك لزهر
إلى أستاذ التعليم العالي بوكراع مدير مخبر تطوير الطاقات الجديدة
و المتجددة في المناطق الجافة الصحراوية.

إلى كل القائمين على مركز الحسابات المعمقة بالقطب الجامعي 3 على
كل ما قدموه و إلى كل من قدم لي يد العون و المساعدة على إتمام هذا العمل.
إلى كل من قال لي لا فكان سببا في تحفيزي إليكم جميعا جزيل الشكر والاحترام.

قائمة المحتويات

الصفحة	المحتوى	الرقم
02		مقدمة عامة
الفصل الأول عموميات حول الهيدروجين و الترابيات النادرة		
05	المقدمة	1
05	طرق إنتاج الهيدروجين	2-1
06	التحليل الكهربائي للماء	1-2-1
06	إنتاج الهيدروجين من الطاقة الاحفورية	2-2-1
06	إعادة تشكل البخار	
06	الأكسدة الجزئية	
07	إنتاج الهيدروجين من الكتلة الحيوية	3-2-1
07	إنتاج الهيدروجين من الطاقات المتجددة	4-2-1
07	نقل الهيدروجين	3-1
07	تخزين الهيدروجين	4-1
08	تخزين الهيدروجين على شكل غاز	1-4-1
08	تخزين الهيدروجين على شكل سائل	2-4-1
08	تخزين الهيدروجين على شكل صلب	3-4-1
08	الهيدريدات	5-1
09	الهيدريدات الأيونية	1-5-1
09	الهيدريدات التساهمية	2-5-1
09	هيدريدات المعادن	3-5-1
09	مركبات من نوع AB	1-3-5-1
09	مركبات من نوع AB ₂	2-3-5-1
10	مركبات من نوع AB ₃	3-3-5-1
10	مركبات من نوع AB ₅	4-3-5-1
10	مركبات من نوع ABC	5-3-5-1
10	الترابيات النادرة	6-1
11	الديسبروسيوم	7-1

12	استخدامات الديسبروسيوم	
13	هيدريدات الترابيات النادرة	8-1
14	خلاصة	
15	المراجع	
الفصل الثاني نظرية دالية الكثافة DFT وبرنامج الحساب		
19	المقدمة	1-2
19	معادلة شرودينغر للبلورة	2-2
20	تقريب بورن هايمر	3-2
21	تقريب هارتريفوك	4-2
22	نظرية دالية الكثافة DFT	5-2
23	نظريتي هوهنبارغ-كوهن	1-5-2
24	معادلة كوهن-شام	2-5-2
24	حلول معادلة كوهن-شام	3-5-2
24	طاقة تبادل-ارتباط	4-5-2
25	تقريب الكثافة المحلية LDA	1-4-5-2
25	تقريب التدرج المعمم GGA	2-4-5-2
25	البرامج المستخدمة لـ DFT	6-2
25	برنامج WIEN2K	1-6-2
25	استخدامات برنامج WIEN2K	2-6-2
25	خلاصة	
27	المراجع	
الفصل الثالث نتائج المحاكاة و مناقشتها		
29	المقدمة	1-3
29	طريقة الحساب	2-3
29	تهيئة الحساب	1-2-3
29	تهيئة المعاملين $R_{MT} * K_{max}$ و K-Points	2-2-3
31	نتائج تهيئة حجم الخلية	3-2-3
33	حساب الخصائص	3-3
33	الخصائص التيرموديناميكية	1-3-3

34	الخصائص الالكترونية	2-3-3
34	بنية عصابات الطاقة	1-2-3-3
35	كثافة الحالات الكلية DOS	2-2-3-3
35	كثافة الحالات الجزئية	3-2-3-3
37	الخصائص المرونية	3-3-3
42	الخلاصة	
42	المراجع	
46	الخلاصة العامة	
47	الملخص	

قائمة الأشكال

الصفحة	العنوان	الشكل
الفصل الأول عموميات حول الهيدروجين و الترابيات النادرة		
10	رسم توضيحي لطريقة التحليل الكهربائي	(1-1)
11	يوضح نسب إنتاج العناصر النادرة في العالم.	(2-1)
12	التوزيع الالكتروني لعنصر الديسبروسيوم	(3-1)
12	معادن الديسبروسيوم	(4-1)
الفصل الثالث نتائج المحاكاة و مناقشتها		
29	البنية البلورية لـ DyH_2	(1-3)
30	منحنى تغيرات الطاقة بدلالة $R_{MT} * K_{max}$	(2-3)
31	منحنى تغيرات الطاقة بدلالة k-points	(3-3)
32	منحنى تغير الطاقة بدلالة الحجم لـ DyH_2	(4-3)
34	بنية عصابات الطاقة لثنائي هيدريد الديسبروسيوم DyH_2	(5-3)
35	منحنى كثافة الحالات الكلية (Total DOS) لثنائي هيدريد الديسبروسيوم DyH_2	(6-3)
36	منحنى كثافة الحالات الكلية و الجزئية لثنائي هيدريد الديسبروسيوم	(7-3)

قائمة الجداول

الرقم	العنوان	الصفحة
الفصل الأول عموميات حول الهيدروجين و الترابيات النادرة		
(1-1)	جدول العناصر الدوري	10
الفصل الثالث نتائج المحاكاة و مناقشتها		
(1-3)	تغير قيم الطاقة بدلالة $R_{MT} * K_{max}$	30
(2-3)	تغير قيم الطاقة بدلالة K-Points	31
(3-3)	ثابت الشبكة a_0 , معامل الانضغاطية B_0 , المشتقة الاولى لمعامل الانضغاطية بالنسبة للضغط B' والطاقة الكلية E_{tot} لثنائي هيدريد الديسبروسيوم مع بعض النتائج النظرية و التجريبية المتاحة.	32
(4-3)	المسافة بين $D(Dy-Dy)$, بين $D(Dy-H)$ و بين $D(H-H)$.	33
(5-3)	طاقة التشكل ΔH_f , طاقة الربط E_bH , طاقة التماسك E_{coh} لثنائي هيدريد الديسبروسيوم ومقارنتها بالنتائج التجريبية المتوفرة	34
(6-3)	طاقة فيرمي و كثافة الحالات عند مستوى فيرمي, كثافة الحالات عند مستوى فيرمي للمحطات الذرية $s, p, d, d-eg, d-t2g$ لذرة Dy و الحط الذري s لذرة H.	37
(7-3)	ثوابت المرونة C_{ij} , معامل يونغ E, معامل القص G, معامل التباين A, معامل الانضغاطية B, معامل بواسون δ , معاملات لامى μ و λ .	40
(8-3)	السرعة المتوسطة, السرعة العرضية, السرعة الطولية للأمواج الصوتية.	41

المقدمة العامة

المقدمة العامة:

اليوم الطلب على الطاقة كبير و يتم تلبيته في الغالب من الأحيان عن طريق الوقود الاحفوري, و من ناحية أخرى فان هذا الأخير مسئول عن اختلال التوازن المناخي: يؤدي احتراقه إلى إطلاق غازات في الغلاف الجوي مما يؤدي إلى الاحتباس الحراري. البديل الحالي الذي يتم النظر إليه هو الهيدروجين لتلبية احتياجات العالم من الطاقة, يمكن استخدامه كوقود لإنتاج الحرارة أو الكهرباء و كوقود في المركبات, حيث يتم الاستخدام إما في الاحتراق المباشر في المحرك أو لتزويد البطارية. يستخدم في خلايا الوقود من اجل أن يوفر طاقة نظيفة و مستدامة.

لا يعد الهيدروجين مصدرا أساسيا للطاقة, لذا يجب تصنيعه ثم تخزينه ثم توزيعه قبل استخدامه. لا تزال كل خطوة من هذه الخطوات تمثل تحديا تقنيا حقيقيا اليوم. و بالإضافة إلى المشاكل المرتبطة بنتاج الهيدروجين, فمن الضروري معرفة كيفية تخزينه بكثافة و أمان. تم النظر في العديد من وسائل تخزين الهيدروجين و هي حاليا في منافسة: التخزين الغازي تحت الضغط, التخزين المبرد في صورة سائل, التخزين الصلب في هيدريدات المعادن [1, 2].

تتميز هيدريدات المعادن بميزة تخزين الهيدروجين تحت ضغوط منخفضة و استخدامها آمنة. تتميز أيضا بكثافة حجمية أعلى من الهيدروجين السائل و لها كثافة كتلة منخفضة [3], و تتمثل الميزة الأكبر في أنها يمكن أن تستخدم الحرارة الزائدة المتولدة عند اقتراحها بمحرك احتراق داخلي و خلية وقود. تتشكل هذه الهيدريدات من ارتباط عنصر الهيدروجين مع عنصر آخر معدني أو غير معدني, من بين هذه العناصر الترابيات النادرة و هي ليست نادرة كما ذكر اسمها و تقع في السلسلة السادسة في الجدول الدوري. تصنف عناصر الترابيات النادرة إلى صنفين: خفيفة و ثقيلة, إذ تتميز هذه العناصر بمجموعة من الخصائص المتشابهة و هذا يعود لوجود المحط الذري $4f$ بمداراته الفرعية السبعة التي تتسع إلى 14 إلكترون مع إمكانية نقل الإلكترونات فيما بينها, بحيث لا تدخل هذه الأخيرة في تكوين روابط الكترونية و كيميائية. يتم تخزين الهيدروجين في هيدريدات الترابيات النادرة في المواقع البينية راعية أو ثمانية السطوح, يعتبر الديسبروسيوم احد عناصر الترابيات النادرة الثقيلة و ثلاثية التكافؤ.

يعتبر نهج نظرية دالية الكثافة DFT جزءا من عائلة الحسابات التي تعتمد فقط على معادلات ميكانيك الكم. يتكون من حل معادلة شرودينغر المستقلة عن الزمن و درجة الحرارة [4]. هناك عدة برامج تعتمد على نظرية دالية الكثافة DFT منها ما هو مجاني وآخر غير مجاني, من بين هذه البرامج يوجد برنامج المحاكاة WIEN2K الذي يعتمد بشكل أساسي على نظرية دالية الكثافة DFT ضمن أساليب الموجات المستوية و المزايدة خطيا مع كمن كامل. يسمح هذا البرنامج بدراسة خصائص الجسم الصلب. تتضمن هذه المذكرة على مقدمة عامة و ثلاث فصول حيث يتضمن الأول عموميات حول الهيدروجين من إنتاجه , تخزينه و نقله أيضا و لمحة حول هيدريدالديسبروسيوم, أما الثاني فتطرقنا إلى معادلة شرودينغر و نظرية دالية الكثافة DFT و عرض برنامج المحاكاة WIEN2K. و يتضمن الأخير نتائج دراسة الخصائص البنوية, التيرموديناميكية, الالكترونية و المرورية لثنائي هيدريدالديسبروسيوم باستخدام برنامج WIEN2K و مناقشة هذه النتائج.

و في الأخير قمنا بالتذكير بالنتائج الرئيسية التي تم الحصول عليها لهذه الدراسة و تقديم أفاق مستقبلية حول الموضوع.

- [1] M. Boudina, D. Grant, G. Walker, Review on hydrogen absorbing materials structure, microstructure and thermodynamic properties, Int. J. Hydrogen Energy 31 (2006) 177. doi:10.1016/j.ijhydene.2005.04.049
- [2] J. J. Reilly, R. H. Wiswall, Inorg. Chem. 13 (1974) 218. doi:10.1021/ic50131a042.
- [3] M. Tazi, Modification du banc d'essai utilisé pour évaluer les performances d'un réservoir d'hydrogène à base d'hydruire métallique. UNIVERSITÉ DU QUÉBEC. Avril(2019).
- [4] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Phys. 84 (1927)457.

الفصل الأول

عموميات حول الهيدروجين

والترايبات النادرة

1-1 المقدمة Introduction :

يعتبر استخدام الهيدروجين ناقل بديل للطاقة, لاستبدال الوقود الاحفوري, ينتج الهيدروجين عن طريق إعادة التشكيل من الوقود الاحفوري أو عن طريق التحليل الكهربائي للماء أو باستغلال مصادر الطاقة المتجددة. و يتم نقله على شكل (سائل, صلب, غاز), يعد تخزين الهيدروجين من أهم الأهداف الراهنة على اقتصاده حيث تهدف أغلب الأبحاث إلى تخزينه على شكل مادة حاملة للطاقة خفيفة الوزن, و يمكن تخزينه بعدة أشكال (سائل, صلب, غاز).

يتم تخزين الهيدروجين في شكل هيدريدات المشكلة من ارتباط عنصر الهيدروجين بعنصر آخر معدني أو غير معدني [1]. من بين هذه المعادن الترايبات النادرة, و سنخص بالذكر معدنالديسبروسيومالذي يعتبر احد عناصر الترايبات النادرة الثقيلة و ثلاثية التكافؤ [2,3]. في هذا العمل سنركز على ثنائي هيدريدالديسبروسيوم DyH_2 .

2-1 طرق إنتاج الهيدروجين Hydrogene Production Methodes:

الهيدروجين هو العنصر الأول في الجدول الدوري. اكتشفه العالم الانجليزي كافانديش عام 1766م. بعد تأكيد تجارب كافانديش اقترح الكيميائي الفرنسي لافوازييه عام 1783م كلمة "هيدروجين" لاستبدال التعبير "هواء قابل للاشتعال", المشتقة من اللغة اليونانية. و يأتي الاسم من (مولد=Hydro, ماء=gene).

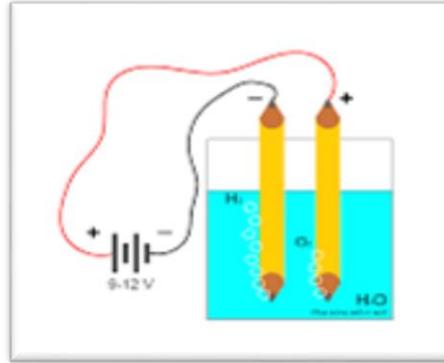
يعتبر الماء هو المصدر الأكثر شيوعا للهيدروجين الذي يتكون جزيئه من ذرتين هيدروجين و ذرة أكسجين, كما يوجد أيضا في عمود الفلزات القلوية في الجدول الدوري [4].

تعتبر ذرة الهيدروجين من اصغر و اخف و ابسط الذرات لأنها تتكون فقط من إلكترون يدور بشكل دائم حول النواة التي بدورها تحتوي على بروتون واحد, كما انه يعرف بالعنصر الأكثر شيوعا في الكون, لأن هذا الأخير يحتوي على تسعون بالمائة مركب منالهيدروجين [5].

توجد عدة أسباب لكي يكون الهيدروجين أحيانا مصدرا طاقة المستقبل منها أن الهيدروجين قابل للتجديد, يمكن أن ينتج خلال فترة قصيرة, كما يمكن إنتاجه من عدة مصادر مختلفة. مع ذلك فان معظم إنتاجه يأتي من إصلاح الهيدروكربونات. و من خلال عدة دراسات حول الهيدروجين وجدت 17 طريقة لإنتاجه منها [6]:

1-2-1 التحليل الكهربائي للماء Electrolysis Of Water:

تعتمد عملية التحليل الكهربائي للماء على درجات حرارة عالية جدا من أجل تقليل كمية الطاقة الكهربائية, مما يؤدي إلى كسر الروابط بين الهيدروجين و الأوكسجين (كما يوضح الشكل (1-1)). و تم التغاضي على هذه العملية لتكلفتها العالية [7].



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

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

حاليًا ، يتم ضمان إنتاج الهيدروجين بنسبة 96٪ بواسطة الوقود الأحفوري (غاز، البترول، والفحم)، وهي تسمح بالإنتاج الضخم غير المكلف المخصص للصناعة وهناك عدة طرق لإنتاجه منه:

• إعادة تشكل البخار:

يُنتج باستخدام الغاز الطبيعي، حيث تتم هذه العملية عن طريق تفاعل غاز الميثان مع بخار الماء و محفز النيكل ، كما تبين المعادلة التالية:



هذا التفاعل يؤدي إلى تفكيك غاز الميثان، مما ينتج عنه غاز الهيدروجين و أكسيد الكربون إلا أن هذا الأخير يعرف بأنه مضر للطبيعة. يمكن التخلص منه من خلال تفاعل أكسيد الكربون مع الماء، كما تبين المعادلة التالية.



و ينتج من هذا التفاعل أيضا هيدروجين و الذي يسمى بالهيدروجين الرمادي.

• الأكسدة الجزئية:

يتم إنتاج الهيدروجين من الغاز الطبيعي عن طريق الأكسدة الجزئية و يتم خلال هذه الطريقة حرق كلا من الوقود والأكسجين في درجة حرارة عالية جدا حوالي من 1200 إلى 1500 درجة مئوية و كذلك ضغط عالي جدا مما ينتج عنه غاز الهيدروجين و ثاني أكسيد الكربون [5].



1-2-3 إنتاج الهيدروجين من الكتلة الحيوية Hydrogen Production From Biomass:

يمكن إنتاج الهيدروجين من الكتلة الحيوية بشكل أساسي نتيجة عملية التغويز الحراري للمركبات العضوية مثل الخشب، المنتجات الزراعية، النفايات الحضرية، و هو خليط ثنائي الهيدروجين و أول أكسيد الكربون الذي يتم تنقيته بعد ذلك .
الهيدروجين الناتج بهذه الطريقة يعرف بالهيدروجين الفيروزي [8].

1-2-4 إنتاج الهيدروجين من الطاقات المتجددة Hydrogen Production From Renewable

Energies:

حاليا تعتبر طاقة الرياح و الطاقة الشمسية من مصادر الطاقات المتجددة الأكثر استغلالا في إنتاج الهيدروجين. يعتبر التحليل الكهربائي للماء من الطرق الأكثر شيوعا في إنتاج الهيدروجين و باستغلال الفائض من الطاقة الكهربائية المنتجة من طرف الرياح و باستغلال الطاقة الشمسية. ينتج من هذه الطريقة هيدروجين يعرف بالهيدروجين الأخضر [9].

1-3 نقل الهيدروجين Hydrogen Transfer:

إن طريقة النقل تعتمد على شكل الهيدروجين المراد نقله , و هناك طرق مختلفة منها:

• نقل الهيدروجين الغازي Transportation of gaseous hydrogen:

يتم نقله بشكل غازي خلال شبكة من خطوط الأنابيب, و هذه الخطوط تستعمل عموما اليوم لتوزيع الهيدروجين على مسافة قصيرة للاستعمال الصناعي.

تعد الجزائر الأولى عربيا في دراسة تصدير الهيدروجين عبر الأنابيب بالتعاون مع الشركاء الأوروبيين [10].

• نقل الهيدروجين السائل Transportation of liquid hydrogen:

يتم نقل الهيدروجين السائل عن طريق الشاحنات، عربات القطار، أو السفن. و لكن يمكن أن تكون هذه الطريقة مكلفة وصعبة [4]، فهي تأخذ حوالي إحدى و عشرون شاحنة ناقلة له ما يكافئ ناقلة غازولين واحدة.

1-4 تخزين الهيدروجين Hydrogen Storage:

يعد تخزين الهيدروجين أحد الأهداف الحالية لاقتصاده، تهدف أغلب الأبحاث في هذا المجال إلى تخزين الهيدروجين على شكل مادة حاملة للطاقة خفيفة الوزن ذات تكلفة منخفضة لتخزين و استرجاع الهيدروجين من أجل التطبيقات المختلفة [11]. وهناك عدة طرق لتخزينه نذكر منها:

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

يعد تخزين الهيدروجين على شكل غاز تقنية ناضجة و أيضا الطريقة الأكثر شيوعا لزيادة الكثافة, حيث يمكن تخزينه في درجة حرارة الغرفة تحت ضغط 200 إلى 700 بار [12], يكون في حالة غازية و كثافته منخفضة.

يتم تخزين الهيدروجين في خزانات دائرية أو اسطوانية سعة 10000 لتر. تصنع الخزانات من سبائك معدنية شديد المقاومة للتآكل [13].

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

يتم تبريد الهيدروجين إلى -253 درجة مئوية حتى يصبح سائل [14], و بعد ذلك يخزن في خزانات مزدوجة الجدران، حيث توجد مساحة بين الجدارين تحتوي على عازل فائق و الغرض منه هو الحد من التبادل الحراري. إلا أن هذه التقنية تتطلب كمية كبيرة من طاقة التبريد [15] تقدر بـ 10 KWh/kg.

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

يعد تخزين الهيدروجين في صورة صلبة أكثر أمانا من الطرق الأخرى, و يتم إجراءه بشكل عام تحت ضغوط تصل إلى 5 بار [14]. هناك عمليتان لتخزين الهيدروجين في شكل صلب: الامتزاز و الامتصاص العكوس:

– **الامتزاز:** تكون الرابطة بين الهيدروجين و المادة الصلبة من نوع Van der waals حيث تتوافق زيادة كثافة هذا الغاز على سطح المادة الصلبة مع تأثير القوى بين الجزيئات. يتضمن الامتزاز الفيزيائي لغاز الهيدروجين بواسطة مادة صلبة بين الهيدروجين و المادة. يزداد هذا الامتزاز مع زيادة ضغط الغاز و يظهر جاليا في درجة الحرارة المنخفضة. يحدث امتصاص الهيدروجين بشكل عام على الأسطح الصلبة ذات البنية النانوية مثل الألياف النانوية والأنايبب النانوية الكربونية. كونها فيزيائية بحتة [16].

– **الامتصاص العكوس:** يتم امتصاص و تحرير الهيدروجين تحت شروط معينة من ضغوط و درجة حرارة, حيث تنشأ الرابطة المعدنية بين ذرات الهيدروجين و المادة, المركبات الناتجة تسمى بالهيدريدات. و يوجد منها على الأقل 50 عتصرا معدنيا [17].

1-5 الهيدريدات Hydrides:

الهيدريدات اسم يطلق على المركبات المتكونة من اتحاد الهيدروجين مع أي عنصر من عناصر الجدول الدوري و التي تكون على شكل سبائك لها القدرة على تخزين الهيدروجين, و تنقسم إلى ثلاث أصناف هي [18]:

1-5-1 الهيدريدات الأيونية Ionic Hydrides:

الهيدريدات الأيونية تتكون نتيجة اتحاد الهيدروجين مع العناصر الأقل كهروسلبية. في هذه المركبات يكون الهيدروجين كأيون سالب H^- ، وتحدث هذه التفاعلات بالتسخين لدرجات حرارة عالية جدا. مركبات الهيدريدات الأيونية تكون عادة بيضاء اللون صلبة ذات درجات انصهار عالية نوعا ما [18].

1-5-2 الهيدريدات التساهمية Covalent Hydrides:

تشكل الهيدريدات التساهمية من الهيدروجين و الغير معدن، حيث يرتبط الهيدروجين مع العناصر الأكثر كهروسلبية. الهيدريدات التساهمية لها نقطة انصهار منخفضة جدا، لذلك تكون الغالبية سائلة أو غازية عند درجة حرارة الغرفة [19].

1-5-3 هيدريدات المعادن Metal Hydrides:

يمكن تخزين الهيدروجين في هيدريدات معدنية بأنواع مختلفة من مساحيق المعادن التي تخلق تخزينا قويا عند ضغط منخفض [20]. في هذه الهيدريدات يحتل الهيدروجين المواقع البينية المتاحة في التركيب البلوري للمعدن رباعية الوجوه (tetrahedral) أو ثمانية الوجوه (octahedral)، و يؤدي تفاعل الهيدروجين مع الذرات المحيطة به إلى حدوث تشوه في بنية السبيكة [19]. توجد عدة أنواع للهيدريدات المعدنية نذكر منها :

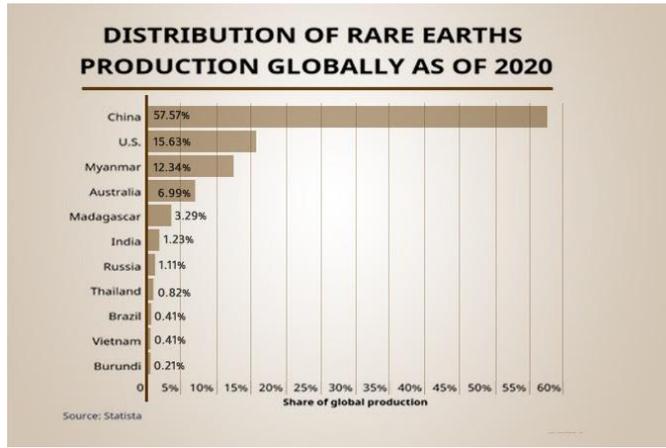
1-3-5-1 مركبات من نوع AB Type AB Compounds:

المركبات من نوع AB عموما تشكل هيدريدات مستقرة في درجة حرارة الغرفة. من بين هذه المركبات نذكر [17] TiFe, TiNi, ZrCo, ZrNi، و التي تتبلور في بنية مكعبة (Cubic) من نوع CsCl أو بنية معينة (Orthorhombic) من نوع CrB أو FeB. [21]

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

تمتص المركبات من نوع AB₂ الهيدروجين بسهولة، يمكن أن يكون العنصر A أحد عناصر الترايبات النادرة (...Dy, Ho, Er) أو احد العناصر الانتقالية (Ti, Zr)، أما العنصر B فهو عنصر انتقالي مثل ZrV₂, ZrM₂, و ZrCr₂. هذه المركبات و يمكن أن تتبلور فيبنية بلورية مكعبة (Cubic) أو C15 من نوع MgCu₂، بنية سداسية (hexagonal) أو C14 من نوع MgZn₂، أو بنية سداسية (hexagonal) أو C36 من نوع MgNi₂. [22].

تم تصنيف الترابيات النادرة حسب عددها الذري إلى ثقيلة من الكادليوم (Gd) إلى اللانثانوم (Lu)، وخفيفة من اللانثانوم (La) إلى الاوربيوم (Eu). إلا أنها في الواقع من الرواسب العاملة في العالم، فمنها تحتوي فسفور شاشات العرض الصوتية على أكاسيد الايتريوم والاوربيوم و الترييوم، الزجاج الأمامي و المرايا و العدسات مصقولة بأكسيد السيريوم، يعتمد المحفز ثلاثي الاتجاهات على أكاسيد السيريوم لتقليل أكسدة النيتروجين إلى غاز النيتروجين و أكسدة أول أكسيد الكربون إلى ثاني أكسيد الكربون و الهيدروكربونات غير المحترقة إلى ثاني أكسيد الكربون و الماء في منتجات العالم. حاليا تهيمن الصين على الاحتياط العالمي للترابيات النادرة كما يوضح الشكل التالي [25]:



الشكل (1-2): يوضح نسب إنتاج العناصر النادرة في العالم.

1-7 الديسروسيوم Dysprosium:

الديسروسيوم هو عنصر كيميائي يرمز له بـ Dy عدده الذري 66 (الشكل 1-4)، و هو ينتمي إلى سلسلة اللانثانيدات (الترابيات النادرة) في الجدول الدوري و بالضبط يعتبر احد اللانثانيدات الثقيلة، و هو ثلاثي التكافؤ [2,3].

جاء اسم الديسروسيوم من كلمة يونانية و تعني "يصعب الحصول عليه" لصعوبة فصله عن المعادن التي وجد فيها [26]، كان أول من اكتشف الديسروسيوم الكيميائي السويسري مارك في معدن سامارسكايت عام 1878 و أطلق عليه اسم فيليبيا. اعتقد هذا الأخير أنه عبارة عن خليط من الايريوم و التيريوم، ثم لاحقا اكتشف الديسروسيوم من طرف الكيميائي الفرنسي بول إميل في عينة من الهولميوم عام 1880. هذا و لقد تم العثور عليه في العديد من المعادن منها: الفركسونيت، الغادولينييت ($FeBe_2Si_2O_{12}$)، الأوكسينيت و أهمها المونازيت (PO_4) و الباستناسيت. حاليا يتم الحصول عليه من الخامات الطينية من جنوب الصين. يتميز ببعض الخصائص المعدنية عن غيره من العناصر الأخرى كما يحتوي على مجموعة كبيرة من المركبات و المعادن المرتبطة به منها:

— يعد هذا العنصر معدنا لامعا، يمتلك لونا فضيا خاص به (الشكل 1-4).

— مستقر نسبيا في درجة حرارة الغرفة [26].

– له نقطة انصهار (1407) و غليان ثابتان (2562)[27].



الشكل (3-1): التوزيع الالكتروني لعنصر الديسبروسيوم.

● استخدامات الديسبروسيوم:

- يتم خلطه بمعدن الفولاذ ليستخدم في المفاعلات النووية.
- يدخل في صناعة العديد من السبائك.
- بالاشتراك مع معدن الفاناديوم (V) و الأتربة النادرة الأخرى يستخدم الديسبروسيوم في صنع مواد الليزر.
- يدخل في صناعة المواد الفسفورية [26].



الشكل (4-1): معدن الديسبروسيوم.

يتملك Dy بنية بلورية سداسية (hexagonal) في درجة حرارة الغرفة و التي تتغير الى بنية مكعبة (Cubic) ممرزة الأوجه عند 1381 درجة مئوية [28].

1-8 هيدريدات الترايبات النادرة Rare earth Hydrides:

كان تكوين هيدريدات المعادن ذا أهمية علمية كبيرة, حيث تعرف الهيدريدات بخصائصها الفريدة بالإضافة إلى تطبيقات تخزين الهيدروجين المحتملة [29, 30, 31] و ايضا يتم بذل جهود مكثفة من قبل النظريين والتجريبيين لاكتشاف الموصلات الفائقة القائمة على الهيدريد [32, 33, 34, 35-36]. يتفاعل الهيدروجين مع معظم المعادن بتراكيز مختلفة لتكوين هيدريدات بينية [37], من بينها نذكر هيدريدات الترايبات النادرة R, حيث تمتلك ذرات الترايبات النادرة مدرات F مملوءة جزئيا [38] في حين أن الهيدروجين بالكترول واحد يمكن أن يستقبل أو يتبرع أو يكون روابط تساهمية [39]. تم تنفيذ العديد من الأعمال التجريبية مؤخرا على هيدريدات ترايبات النادرة بسبب امتلاكها حالات الكترونية مثيرة للاهتمام [40-41]. في ظل الشروط القياسية تتفاعل عناصر R مع الهيدروجين لتشكيل احادي الهيدريد (RH) و يعتبر ناقل، ثنائي هيدريد (RH₂) و الذي يعتبر ناقل جيد، وزيادة امتصاص الهيدروجين تؤدي إلى تكوين ثلاثي هيدريد (RH₃) ذو طابع عازل كهربائيا [29]. و.جدأن تركيز الهيدروجين له تأثير كبير على الخصائص البنيوية، المغناطيسية، الميكانيكية والالكترونية لهيدريدات عناصر الترايبات النادرة [32-35]. و لقد تم التوقع بأن الهيدريدات الفائقة التوصيل (superconducting) قائمة على عناصر الترايبات النادرة ستبلور في هياكل بلورية شديدة التناظر عند ضغوط عالية، على سبيل المثال فان YH₆ سيتبلور في هيكل مكعب [33] Im $\bar{3}m$ ، YH₁₀ و LaH₁₀ في هيكل مكعب Fm $\bar{3}m$ [32, 35]، واما YH₉ و CeH₉ فسيتبلوران في هيكل سداسي P6₃ / mmc [32, 41]، حيث وجد ان بني YH₆، YH₉، CeH₉، PrH₉ و LaH₁₀ التي تم تصنيعها تجريبيا تتوافق مع البنى البلورية المتوقعة لها نظريا [34, 41-44].

يعد نظام الديسبروسيوم و الهيدروجين (Dy-H) احد أكثر أنظمة R-H جاذبية المستخدمة في الوقت الحاضر في مجموعة متنوعة من التطبيقات [45] كسبائك تخزين الهيدروجين [46] و إعادة تدوير استخدام النفايات الإلكترونية التي تحتوي على معدن Dy [47].

تشكل لدينا مراحل من الهيدريد من خلال مخطط الطور الثنائي Dy-H المتاح في عمل Mulford اذ نجد:

الطور α : (DyH) بنية بلورية سداسية (hexagonal) مع احتلال ذرات الهيدروجين المواقع البينية رباعية السطوح (tetrahedral).

الطور β : (DyH₂) بنية بلورية CaF₂ مكعبة ممرزة الأوجه (FCC) مع احتلال الهيدروجين المواقع البينية رباعية السطوح (tetrahedral).

الطور γ : (DyH_3) ببنية بلورية سداسية (hexagonal) مع احتلال الهيدروجين كل المواقع البينية رباعية وثمانية السطوح (octahedral) [48-51]. مؤخرًا تمت دراسته تجريبياً من قبل H. Meng et al [52], P. Niles et al [53] و Peng et al [32] حيث وجد ان DyH_3 عند ضغط أكبر من 35 GPa ينتقل من البنية السداسية (HCP) الى البنية مكعبة ممركة الوجة (FCC)، مثله مثل بقية REH_3 [2].

الخلاصة:

تطرقنا في هذا الفصل على الهيدروجين من حيث إنتاجه, طرق نقله و تخزينه على شكل (غاز, سائل, صلب), إذ وجدت صعوبة في تخزينه على شكل صلب أو غاز لتطلبها طاقة كبيرة. و الحل الأنسب تخزينه على شكل صلب في هيدريدات المعادن. كما تعرفنا على الترايبات النادرة و بالأخص عنصر الديسبروسيوم و ثنائي هيدريد الديسبروسيوم.

المراجع:

- [1] M. Boudina, D. Grant, G. Walker, Review on hydrogen absorbing materials structure, microstructure and thermodynamic properties, Int. J. Hydrogen Energy 31 (2006) 177. doi:10.1016/j.ijhydene.2005.04.049.
- [2] H.Meng, T.Palasyuk, V.Droz, M. J. Tkacz, Alloys Compd. 722, 946–952 (2017).
- [3] J. M. Friedt, G. K. Shenoy, B. D. Dunlap, D. G. Westlake, A. T. Aldred, Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. 20 (1), 251–256(1979).
- [4] C. Stan, I. P. Phases et nouveaux composés à base de magnésium pour le stockage de l'hydrogène. Doctoral dissertation, Alger(2011).
- [5] HYDROGENE énergie de demain ?.Jean-Marc Agator/Jacques Cheron.(26/05/2008).
- [6] P. Nikolaidis, A. Poullikkas, A comparative overview of hydrogen production processes. Renewable and sustainable energy reviews,27,597-611(2017).
- [7] L. Corkill, Jennifer, L. Marvin Cohen. "Structural, bonding, and electronic properties of IIA-IV antiferrofluorite compounds." Physical Review B 48.23 (1993): 17138.
- [8] B.Ouarane, Recherche exploratoire de nouveaux intermétalliques ternaires à base de magnésium: application au stockage d'hydrogène (Doctoral dissertation, Université de Bordeaux, Université de Sfax (Tunisie)(2014).
- [9] T. Alleau : Pourquoi l'hydrogène ? In Pollutec, Paris, 30 novembre 2005.
- [10] سمير سعدون مصطفى، بلال عبد الله ناصر، محمود سلمان. كتاب الطاقة البديلة مصادرها و استخدامها، (2020).
- [11] M. M., Wu, , L. Wen, B. Y. Tang, L. M. Peng, & W. J. Ding, "First-principles study of elastic and electronic properties of MgZn₂ and ScZn₂ phases in Mg–Sc–Zn alloy." Journal of Alloys and Compounds 506.1 (2010): 412-417.
- [12] G. Sandrock : A panoramic overview of hydrogen storage alloys from a gas reaction point of view. J. Alloys Comp., 293 - 295:877–888, 1999.W. Leung, N. March, H. Motz, Phys. Lett. A 56. 425(1976).
- [13] J.Labbe, L'Hydrogène électrolytique comme moyen de stockage d'électricité pour systèmes photovoltaïques isolés. Doctoral dissertation, Ecole Nationale supérieure des Mines de Paris (2006).
- [14] F. Lamari, P. Malbrunot, C. Lamy, Stockage de l'hydrogène dans les solides, AFHYPAC 11 (2014) 1.
- [15] Y. Bouhadda, A. Rabehi, Stockage de l'hydrogène par les nouveaux matériaux, Bulletin des énergies renouvelables.20 (2006).

- [16] محمد حامد سعيد الديهمي-كلية العلوم للبنات-قسم الكيمياء جامعة بابل.(2020).
- [17] <http://un.uobasrah.zdu.iq>.
- [18] V. POUL-BONCOUR, Journal of advanced science. 19(1-2), 16-21 (2007).
- [19] K. Shannon, Engineered casting solution. 24–28(2006).
- [20] yufengZhao, Yong-Hyum Kim, A. C. Dillon, M. J. Heben, and S. B. Zhang. Phys. Rev. Lett. 94 (15) 155504, apr 2005.
- [21] Traite des materiaux, Christian Janol et Bernhard Ilshner.
- [22] Anissa MAMMAD. Etude par dataminig des propriétés structurales et élastiques des intermétallique de tybeAB2. PhDthesis, UNIVERSIT ABOU BEKR BELKAID-TLEMCEN FACULTE DES SCIENCES DEPARTEMENT DE PHHYSIQUE, 2012.
- [23] GG. Libowitz, H. Hayes, Famp Gibb Jr, T. R. The Journal of Physical Chemistry. 62(1), 76-79(1958).
- [24] <https://ar.institut-seltene-erden.de/seltene-erden-und-metalle/seltene-erden/>
- [25] <https://edsschool40.blog/27/10/2021>.
- [26] <https://wikipedia.31/10/2022>.(21:20).
- [27] A.T. Dinsdale, SGTE data dor pure elements. Calphad. 317-425.15 (1991).
- [28] J. Huiberts, N. Griessen, R. Rector, J. H. Wijngaarden, R. J. Dekker, J. P. de Groot, D. G. Koeman, N. J. Nature. 380, 231(1996).
- [29] J. Ren, N. Musyoka, M. Langmi, H. W. Mathe, M. Liao, S. Int. J. Hydrogen Energy. 42 (1), 289–311(2017).
- [30] N. Gor'kov, P. Kresin, V. Z. Rev. Mod. Phys. 90 (1), No. 011001(2018).
- [31] F. Peng, Y. Sun, C. J. Pickard, R. J. Needs, Q. Wu, Y. Ma, Phys. Rev. Lett. 119 (10), 107001(2017).
- [32] Y. Li, Y. Hao, H. Liu, J. S. Tse, Y. Wang, Y. Ma, Sci. Rep. 5, 9948(2015).
- [33] A. P. Drozdov, P. P. Kong, V. S. Minkov, S. P. Besedin, M. A. Kuzovnikov, S. Mozaffari, L. Balicas, F. F. Balakirev, D. E. Graf, V. B. Prakapenka, E. Greenberg, D. A. Knyazev, M. Tkacz, M. I. M. I. Eremets. Nature. 569 (7757), 528–531(2019).
- [34] H. Liu, I. I. Naumov, R. Hoffmann, N. W. Ashcroft, R. J. Hemley. Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 114 (27), 6990–6995(2017).
- [35] A. P. Drozdov, M. I. Eremets, I. A. Troyan, V. Ksenofontov, S. I. Shylin, Nature. 525, 73(2015).
- [36] Y. Fukai, The Metal-Hydrogen System; Springer: Berlin, Heidelberg, Vol. 21(2005).

- [37] P.Strange, A.Svane, W. M.Temmerman, Z.Szotek, H.Winter, Nature. 399 (6738), 756–758(1999)
- [38] A.Janotti, C. G. Van de Walle, Nat. Mater. 6, 44(2007).
- [39] T.Palasyuk, M.Tkacz, P.Vajda, Solid State Commun. 135 (4), 226– 231(2005).
- [40] N. P.Salke, M. M.DavariEsfahani, Y.Zhang, I. A.Kruglov, I. A.Zhou, Y.Wang, E.Greenberg, V. B. Prakapenka, J.Liu, A. R.Oganov, J.-F. Lin, Nat. Commun. 10 (1), 4453(2019).
- [41] P. P.Kong, V. S.Minkov, M. A.Kuzovnikov, S. P.Besedin, A. P. Drozdov, S.Mozaffari, L. Balicas, F. F.Balakirev, V. B.Prakapenka, E.Greenberg, D. A. Knyazev, M. I. Eremets, arXiv 2019, arXiv:1909.10482.
- [42] I. A. Troyan, I. A. Semenok, A. G. Kvashnin, A. G. Ivanova, V. B. Prakapenka, E. Greenberg, A. G. Gavriiliuk, I. S. Lyubutin, V. V. Struzhkin, A. R. Oganov, arxiv 2019, arXiv:1902.10206.
- [43] D. Zhou, D. V. Semenok, D. Duan, H. Xie, X. Huang, W. Chen, X. Li, B. Liu, A. R. Oganov, T. Cui, arXiv 2019, arXiv:1904.06643
- [44] R. Goto, S. Sugimoto, M. Matsuura, N. Tezuka, Y. Une, M. Sagawa JPCS 266.012029(2011).
- [45] W. Beiping, C. Yuanzhen, L. Yongning. 37. 9082-9087(2012).
- [46] A. Walton, H. Yi, N.A. Rowson, J.D. Speight, V. S. J. Mann, R. S. Sheridan, A. Bradshaw, I.R. Harris, A. J. Williams. J. Clean Prod. 104. 236-241(2015).
- [47] T. J. Udovic, Q. Huang, J. J. Rush, J. Alloys Compd. 356. 41-44(2003).
- [48] T. J. Udovic, Q. Z. Huang, A. Santoro, J. J. Rush, Z. Kristall. 223. 697-705(2008).
- [49] M. Mansmann, W. E. Wallace, J. Phys. (Paris) 25. 454–459(1964).
- [50] W. G. Bos, K. H. Gayer, J. Nucl. Mater. 18. 1-30(1966).
- [51] H. Meng, T. Palasyuk, V. Drozd, M. Tkacz. Journal of Alloys and Compounds 722.946e952(2017).
- [52] P. Nilesh, M. Salke, N. Mahdi DavariEsfahani, Yedukondalu, Youjun Zhang, Ivan A. Kruglov, Jianshi Zhou, EranGreenberg, Vitali B.Prakapenka, JinLiu, ArtemR. Oganov, and Jung-Fu Lin. Prediction and Synthesis of Dysprosium Hydride Phases at High Pressure.(21-102019).

الفصل الثاني

نظرية دالية الكثافة DFT

وبرنامج الحساب

1- المقدمة Introduction:

لفيزياء المواد المكثفة و علم المواد دورا أساسيا و مهما في التطور التكنولوجي, لذا فهما يشكلان مجالا واسعا و متجددا حيث ينشط عدد كبير من الباحثين التجريبيين و النظريين. فقبل اختيار مادة ما لاستعمالها في تطبيق تكنولوجي, يجب التأكد من ملائمة خواصها الفيزيائية و الكيميائية. و لذلك فان تحديد البنية الالكترونية للمواد الصلبة هي هدف رئيسي لفيزياء و كيمياء المواد الصلبة.

يمكننا الحصول نظريا على البنية الالكترونية للمواد بحل معادلة شرودينغر. لقد طور الكيميائيون و الفيزيائيون النظريون العديد من الطرق و النظريات لحل معادلة شرودينغر للذرات و الجزيئات, أهمها نظرية دالية الكثافة DFT التي تركز على نظرية هوهنبارغ-كوهن [1].

2- معادلة شرودينغر للبلورة SchrodingerEquation :

في دراسات معادلات ميكانيك الكم تعتبر معادلة شرودينغر للبلورة هي الاساسية [2], و تعطى بالعلاقة التالية:

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

حيث:

Ψ : الدالة الموجية للنظام.

E : الطاقة الكلية للنظام.

H : هاملتون النظام المكون من الكترونات N_c و نوى N_n , تكتب بالصيغة التالية:

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

T_e : الطاقة الحركية للالكترونات.

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

m : كتلة الالكترونات.

(∇_i^2) : مؤثر لابلاسيان.

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

T_N : الطاقة الحركية للأنوية.

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

M : كتلة الأنوية.

V_{ee} : طاقة إلكترون-إلكترون.

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

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

V_{eN} : طاقة إلكترون-نواة.

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

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

V_{NN} : طاقة نواة-نواة.

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

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

يضل حل معادلة شرودينغر معقد، و هذا هو السبب في وجود تقريبات لتبسيطها و حلها [3].

3-2 تقريب بورن هايمر Born-Oppenheimer Approximation:

في نظرية الكم، يعرف التقريب الثابت للحرارة لمعالجة حركة الإلكترونات بشكل مفصل عن تلك الموجودة في النوى عموماً باسم تقريب اوبن هايمر. بسبب الاختلاف الكبير بين كتلة الإلكترون و كتلة النواة، تعتبر الأخيرة و كأنها غير متحركة. عندئذ تكون طاقتها الحركية معدومة و تكون طاقة التفاعل بين النواة و النواة ثابتة. في هذه الحالة يتم كتابة هاملتون بالشكل التالي:

$$H_e = T_e + V_{ee} + T_{eN} \quad (2-9)$$

حيث طاقة التفاعل بين الانوية ثابتة $V_{NN} = C_{et}$.

و منه تصبح معادلة شرودينغر للإلكترونات كالتالي:

$$H_e \psi_e = E_e \psi_e \quad (2-10)$$

لا يزال حل معادلة شرودينغر صعب رياضيا, لهذا وجدت طرق أخرى لحلها [4].

4-2 تقريب هارتريفوك Hartree-Foc Approximation:

يتكون تقريب الإلكترون المفرد من اعتبار كل إلكترون مستقل. مما يعني أن الإلكترون يتحرك منفردا في الحقل المتوسط المتولد عن الأنوية و باقي الالكترونات [5]. و منه يكتب الهاملتون بالعلاقة التالية:

$$H = \sum_{i=1}^N H_i \quad (2-11)$$

حيث:

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (2-12)$$

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

$$U_i(r_i) = -\sum K \frac{Z_K e^2}{4\pi\epsilon_0 |R_K - r_i|} \quad (2-13)$$

R_K : يمثل موضع الأنوية K .

$V_i(r_i)$: الكمون الفعال لهارترفي.

$$V_i(r_i) = -\frac{1}{2} \sum_i \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{r}_j|} \quad (2-14)$$

و تكتب الدالة الموجية الكلية للجذء كجذء دوال لكل الالكترونات.

$$\psi_{(r_1, r_2, \dots)} = \prod_{i=1}^N \psi_i(r_i) \quad (2-15)$$

ويعبر عن الطاقة الكلية للنظام بـ:

$$E = \sum E_i \quad (2-16)$$

و منه أصبح لدينا معادلة شرودينغر كالتالي:

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (2-17)$$

هذا التقريب أيضا لم يستطيع معادلة شرودينغر [6].

5-2 نظرية دالية الكثافة DFT: Density Functional Theory

ظهرت الفكرة الأساسية لنظرية دالية الكثافة DFT عام 1927 على يد العالمان توماس و فارمي [7]، اللذان أثبتا أن طاقة الغاز المتجانس للإلكترونات هو دالية للكثافة الإلكترونية. لقد تم تطوير الـ DFT على مرحلتين:

– نظرية هوهنبارغ و كوهن عام 1964 [1].

– نظرية كوهن-شام عام 1965 [8], قد تم منح كوهن جائزة نوبل عام 1998 لمساهمته في تطوير الـ DFT.

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

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

النظرية الثانية: من اجل كمون خارجي V_{ext} و عدد الكتلونات N معطى, الحد الأدنى للطاقة الكلية للنظام توافق الحالة الأساسية.

$$E(\rho_0) = \min E(\rho) \quad (2-18)$$

اذا يعبر عن دالية الكثافة كمايلي:

$$E(\rho) = \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (2-19)$$

و دالية الكثافة لهوهنبارغ-كوهن كالتالي:

$$E_{H.K}(\rho) = \langle \psi | T + U | \psi \rangle \quad (2-20)$$

U و T كمون التفاعل و الطاقة الحركية للإلكترونات على التوالي.

باستخدام تقريب هارثري نجد:

$$E_{H.K}(\rho) = \iint \frac{\rho(r)\rho(r')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} dr dr' + G(\rho) \quad (2-21)$$

G(ρ): يمثل الطاقة الحركية للإلكترونات [9].

2-5-2 معادلة كوهن-شام Kahn-Sham Equation:

على أساس نظريات هوهنبارغ-كوهن, اقترح كوهن-شام تقريبات مع فكرة استبدال نظام الإلكترون المتفاعل بنظام إلكترون غير متفاعل في هذا النظام [10]. لقد بين كوهن شام انه يمكن حساب كثافة الحالة الأساسية لجملة متكونة من N إلكترون بوجود كمون خارجي باستعمال العلاقة:

$$\rho(r) = \sum \psi_i^*(r) \psi_i(r) \quad (2-22)$$

الطاقة الكلية للإلكترونات هي:

$$E_e = T + V \quad (2-23)$$

T : الطاقة الحركية للإلكترونات في حالة تفاعل.

V : كمون التفاعل إلكترون-إلكترون.

طاقة هارترفيوك تعطى بالعلاقة التالية:

$$E_{H.F} = T_0 + (V_H + V_X) \quad (2-24)$$

حيث:

V_H : كمون هارترفي.

T_0 : الطاقة الحركية للإلكترونات الحرة.

V_X : كمون تبادل الإلكترونات و يعطى بـ:

$$V_X = V - V_H \quad (2-25)$$

V_C : كمون ارتباط الإلكترونات و يعطى بـ:

$$V_C = T - T_0 \quad (2-26)$$

إذا يمكن كتابة الدالية $F_{H.K}$ على الشكل الموالي:

$$\begin{aligned} F_{H.K} &= T + V + T_0 - T_0 \\ &= T_0 + V_H + (V_X + V_C) \end{aligned} \quad (2-27)$$

كمون تبادل-ارتباط V_{XC} :

$$V_{XC} = V_X + V_C$$

و منه الطاقة الكلية هي:

$$E(\rho) = T_0(\rho) + V_H + V_{XC} + V_{ext}(\rho) \quad (2-28)$$

و تكتب معادلة كوهن-شام:

$$(T_0(\rho) + V_H(\rho) + V_{XC}(\rho) + V_{ext}(\rho))\phi_i = \epsilon_i \phi_i \quad (2-29)$$

2-5-3 حلول معادلة كوهن-شام :Kohm-Sham Equations Solutions

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

$$\psi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (2-30)$$

حيث:

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

من أجل حساب $C_{i\alpha}$ يجب حل المعادلات الأساسية و ذلك بطريقة الدورات التكرارية بحيث تؤخذ طاقة النظام بقيمة صغرى.

و منه حلول معادلة كوهن-شام هي:

$$(H - \epsilon_i O)C_i = 0 \quad (2-31)$$

H: هاملتون كوهن-شام.

0: مصفوفة التغطية.

2-5-4 طاقة تبادل-ارتباط Exchange-Correlation Energy

من أهم التقريبات التي يمكننا بها حساب طاقة تبادل-ارتباط هي تقريب الكثافة المحلية LDA و تقريب التدرج المعمم GGA.

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

تم اقتراح تقريب الكثافة المحلية لأول مرة من طرف كوهن-شام في سنة 1965 [11]. و التي تعالج نظام الالكترونات اللامتجانسة باعتباره موضعيا متجانسا, و تعطى طاقة تبادل-ارتباط بالعلاقة التالية:

$$E_{XC}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho(r)) dr^3 \quad (2-32)$$

حيث تتكون طاقة تبادل-ارتباط من طاقتين:

$$E_{XC}(\rho) = \varepsilon_X(\rho) + \varepsilon_C(\rho) \quad (2-33)$$

$\varepsilon_X(\rho)$: طاقة التبادل.

$\varepsilon_C(\rho)$: طاقة الارتباط.

لجمع كل المدرات نقوم بحساب الكثافة الالكترونية:

$$\rho(r) = \sum \psi_i^*(r) \psi_i(r) \quad (2-34)$$

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

رغم سهولة هذا التقريب LDA، إلا انه لا يعطينا نتائج متوافقة مع النتائج التجريبية، ولكي نتحصل على نتائج مقاربة نقوم بإدخال تقريب التدرج المعمم GGA في كثافة الالكترونات حيث طاقة تبادل ارتباط في هذا القريب لا تتعلق فقط بالكثافة الالكترونية الموضعية بل أيضا تتعلق بتدرج الكثافة الكترونية و تعطى كما يلي:

$$E_{XC}^{GGA}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{XC}(\rho(r), \nabla \rho(r)) dr^3 \quad (2-35)$$

$\nabla \rho(r)$: تدرج الكثافة الالكترونية [12].

2-6: البرامج المستخدمة لـ DFT:

توجد العديد من البرامج تستخدم في نظرية دالية الكثافة منها:

– البرامج المجانية: SIEST, PWSCF, BINIT.

– البرامج غير مجانية: WIEN2K, VASP, CASTEP.

في دراستنا هذه سنعمد على برنامج Wien2k.

2-6-1 برنامج Wien2k:

هو برنامج غير مجاني تم تطويره في معهد كيمياء المواد في الجامعة التقنية في فيينا من طرف بلاها (Blaha) و مساعدوه [13]. يعتمد هذا البرنامج بشكل أساسي على نظرية دالية الكثافة ضمن أساليب الموجات المنتشرة المستوية و المزايدة خطيا مع كمون كامل FP-LAPW. يسمح هذا البرنامج بدراسة خواص البلورات, كتب أيضا بلغة الفورتون و هو عبارة عن مجموعة من البرامج الفرعية المرتبطة مع بعضها.

يعمل برنامج Wien2k تحت نظام التشغيل UNIX و LINUX [14].

2-6-2 استخدامات برنامج Wien2k:

– تحديد طاقة انبعاث و امتصاص الأشعة RX.

– إيجاد الكثافة الالكترونية و عوامل البنية للأشعة السينية.

– تدرج الحقل الكهربائي و الحقول فائقة الدقة.

– تحديد الخصائص المغناطيسية و البصرية و المرئية.

– إجراء عمليات حسابية للبنية الالكترونية [15].

الخلاصة:

لفهم الخواص الفيزيائية و الكيميائية للمواد يجب دراسة نظام الالكترونات التي تتفاعل مع بعضها البعض و مع الايونات. ولصعوبة حساب هذه الخصائص, أي ليس من السهل حل معادلة شرودينغر مباشرة. اعتمد حلها على نظرية دالية الكثافة التي هي وسيلة رياضية لحل مشاكل ميكانيك الكم, حيث يتم تبسيطها إلى نظام معادلات أحادية الجسيمات لتسهيل إيجاد الكثافة الالكترونية.

المراجع:

- [1] P.Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. B 136. 684(1964).
- [2] N. Argamanl, G. Makov, American Journal of Physics 68, 69 (2000).
- [3] M. Born, R. Oppenheimer, Ann. Phys. 84. 457(1927).
- [4] L. Zosiak, Simulations of atomic and electronic structure of realistic Co and Pt based nanoalloy clusters, Ph.D. thesis, Strasbourg University (2013).
- [5] D. R. Fock, Z. Phys. 61. 126(1930).
- [6] D. R. Hartree, Proc. Cam. Phil. Soc. 24, 89 (1928).
- [7] L.H. Thomas, Proc. Cambridge. Philos. Soc. 23. 542(1928).
- [8] W. Kohn, L.J. Sham, Phys. Rev. A 140. 1133(1965).
- [9] M. Cococcioni, A LDA+U study of selected iron compounds, Ph.D. thesis, SISSA, Trieste (2002).
- [10] D. Ceperley, Phys. Rev. B. 18. 3126. doi:10.1103/PhysRevB.18.3126(1978).
- [11] L.J. Sham, W. Kohn, Phys. Rev 145. 561(1966).
- [12] A.D. Becke, Phys. Rev. A 38. 3098(1989).
- [13] 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. Universityat Wien, Austria, ISBN 3 9501031.1.2 (2001).
- [14] Z. AYAT, Calcul des proprietes de quelques dihydrures de terres par le code de simulation WIEN2K, University de Ouargla, (2006).
- [15] User's guide, wien2k 12.1. Peter BLAHA, Karlheinz SCHWARZ, Georg MADSEN, Dieter KVASNICKA, Joachim LUITZ(release 30.08.2012).

الفصل الثالث

نتائج المحاكاة و مناقشتها

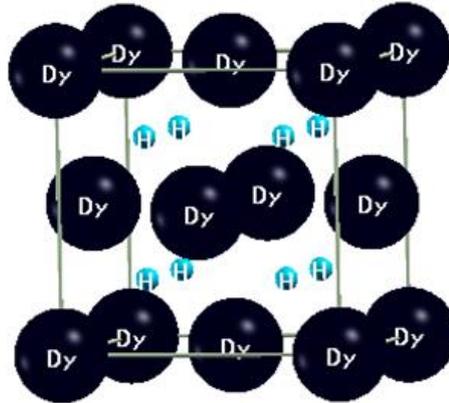
3-1 المقدمة:

سنتطرق في هذا الفصل إلى دراسات لي ثنائي هيدريد الديسبروسيوم (DyH_2) و حساب بعض الخصائص البنيوية (ثابت الشبكة a , معامل الانضغاطية B والمشتقة الأولى لهذا المعامل B'), الالكترونية (عصابات الطاقة و كثافة الحالات الكلية والجزئية), الترموديناميكية (طاقة التشكل ΔH_f , طاقة الربط E_bH , طاقة التماسك E_{coh}), المرونية (ثوابت المرونة C_{ij} , معامل يونغ E , معامل القص G , معامل التباين A , معامل الانضغاطية B , معامل بواسون δ , معاملات لامى λ و μ درجة حرارة ديبياي). سنعمد في هذه الدراسة على نظرية دالية الكثافة DFT باستعمال في برنامج Wien2k [1] في قاعدة الأمواج المستوية و المزايدة خطياعم كمن كامل (FP-LAPW) [3.2] و تقريـب GGA لحساب كمن تبادل- ارتباط [4]

3-2 طريقة الحساب:

3-2-1 تهيئة الحساب:

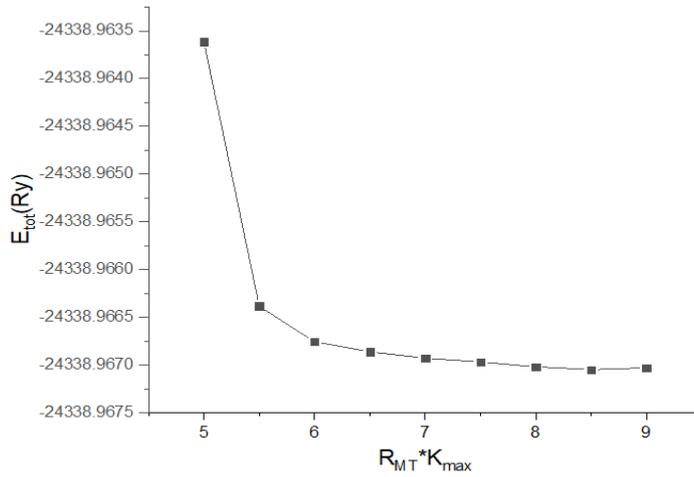
بعد فتح برنامج Wien2k و إنشاء ملف باسم (DyH_2) نقوم بإدخال جميع المعطيات المتمثلة في الخواص الفيزيائية للبنية. أولاً نقوم بتسمية المركب الذي هو DyH_2 , نسمي نوع الخلية و التي هي مكعبة و ممركرة الوجوه (FCC) ذات زمرة التناظر $225Fm-3m$ حيث كل الزوايا متساوي $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$. تحصلنا على شكل البنية البلورية لـ DyH_2 باستخدام برنامج Xcrysden [5] الموضحة في الشكل (3-1).

الشكل (3-1): البنية البلورية لـ DyH_2 3-2-2 تهيئة المعاملين $R_{MT} * K_{max}$ و K -Points:أولاً: $R_{MT} * K_{max}$:

نقوم بتثبيت k و ثابت الشبكة a و نغير في كل مرة قيم $R_{MT} * K_{max}$ من 5 إلى 9 (حيث نعبّر عن اصغر نصف قطر ذري للخلية المدروسة بـ R_{MT} و المعيار الأكبر لشعاع الموجة في أساس الأمواج المستوية الموافقة لأقل قيمة للطاقة بـ K_{max}), والجدول (3-1) و الشكل (3-2) يوضحان النتائج المتحصل عليها.

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

Energy(RY)	$R_{MT} * K_{max}$
-24338.96361372	5
-24338.96638323	5.5
-24338.96675730	6
-24338.96686217	6.5
-24338.96692746	7
-24338.96696819	7.5
-24338.96701785	8
-24338.96704820	8.5
-24338.96702919	9

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

من خلال الشكل (2-3) و الجدول (1-3) نختار قيمة $R_{MT} * K_{max}$ هي 8 و التي تعتبر القيمة المحسنة على أساس

ثبوت الطاقة.

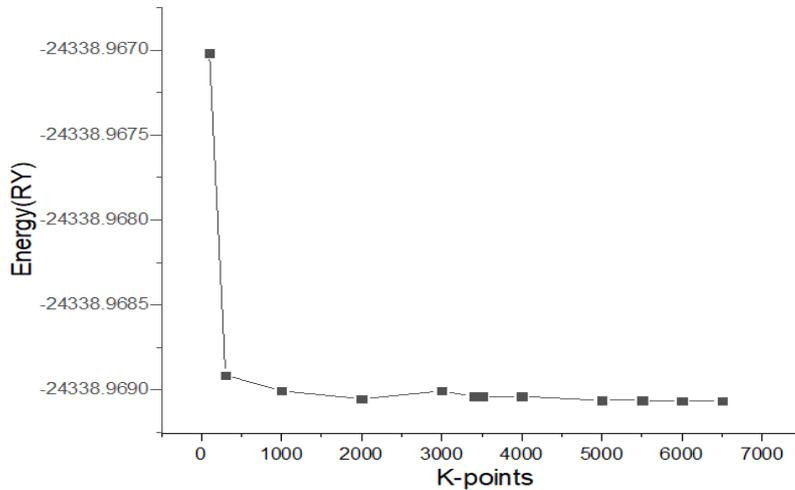
ثانياً: **K- Points**:

نثبت $R_{MT} * K_{max}$ عند النقطة 8 و نغير في K-Points في منطقة بريليون الأولى. الشكل (3-3) و الجدول (2-3)

يوضحان النتائج المتحصل عليها.

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

Energy(RY)	K-Points
-24338.96701785	100
-24338.96891234	300
-24338.96900477	1000
-24338.96900566	3000
-24338.96903714	3400
-24338.96903714	3500
24338.96903714	4000
-24338.96906043	5000
-24338.96906043	5500
-24338.96906526	6000
-24338.96906526	6500



الشكل (3-3): منحنى تغيرات الطاقة بدلالة k-points.

انطلاقاً من الجدول (2-3) و الشكل (3-3) و بنفس الطريقة المتبعة في إيجاد $R_{MT} * K_{max}$ فنجد ان القيمة المحسنة ل K-Points هي 5000.

3-2-3 نتائج تهيئة حجم الخلية:

نقوم في هذه المرحلة بأخذ القيم المحسنة ل $R_{MT} * K_{max}$ و عدد نقاط "k-points" تساوي الى 8 و 5000 على التوالي. من خلال منحنى تغير الطاقة بدلالة الحجم لثنائي هيدريدالديسبروسيوم الموضح في الشكل (4-3) يمكن إيجاد معلومات حول حجم الخلية عند الاستقرار بواسطة إسقاط المنحنى على معادلة Murnaghan [7,6]، و التي تعطى بالعلاقة التالية:

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

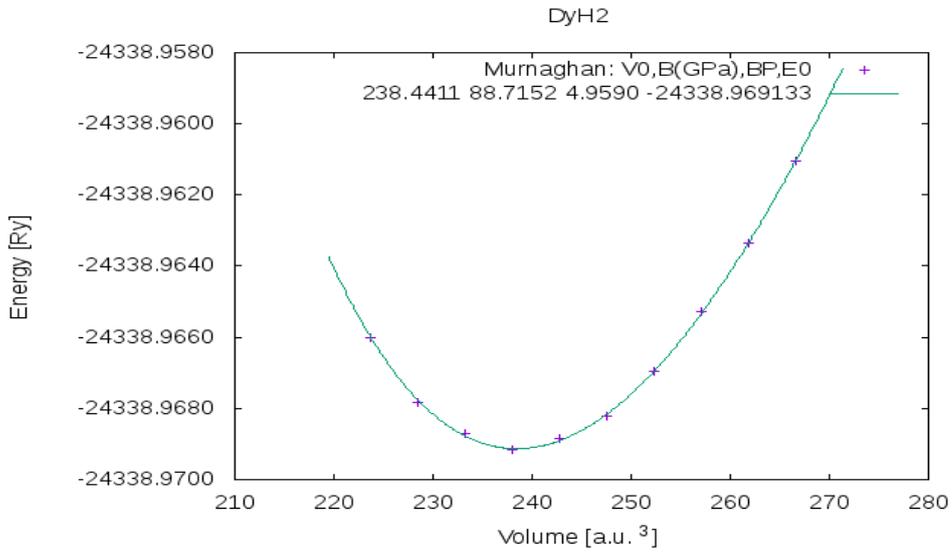
حيث :

E_0 : الطاقة الكلية للخلية عند التوازن.

V_0 : حجم الخلية الأساسية عند التوازن.

B_0 : معامل الانضغاطية.

B' : المشتق الأول للانضغاطية بالنسبة للضغط.



الشكل (3-4): منحنى تغير الطاقة بدلالة الحجم ل DyH_2 .

نلاحظ من خلال المنحنى الممثل في الشكل (3-4) تغير الحجم من $223.7574(a.u.^3)$ إلى $266.6046(a.u.^3)$ أي بالخطوة 2%. نلاحظ أيضا أقل قيمة للطاقة تساوي -24338.969133 و الحجم الموافق لها 88.5172 و الذي يطلق عليه V_0 (حجم الخلية في حالة التوازن) و دونت هذه النتائج في الجدول (3-3).

الجدول (3-3): ثابت الشبكة a_0 , معامل الانضغاطية B_0 , المشتقة الاولى لمعامل الانضغاطية بالنسبة للضغط B' والطاقة الكلية E_{tot} لثنائي هيدريد الديسبروسيوم مع بعض النتائج النظرية و التجريبية المتاحة.

$E_{tot}(Ry)$	B'	$B_0(GPa)$	$a_0(A^\circ)$	طريقة الحساب	المركب
-24338.969133	4.5990	88.7152	5.2089	GGA	DyH₂
	3.777	84.228	5.199	[8]	
			5.201		
			5.20	[9]	
			5.21	EXP [10]	
			5.2060	EXP [11]	DyH₃
			4.5861	EXP [12]	
	1.9	119	5.23	[13]	
			5.15	[9]	TbH₂
-23440.290299	4.3594	77.2043	5.2656	GGA[14]	
			5.246	EXP. [15]	
			5.237	[16]	TbH₃
	3.86	97.08	5.179	[17]	
	9Fixed	67±3		EXP [18]	ErH_{1.95}
	8Fixed	73±4		EXP [19].	ErH_{2.091}

نجد من خلال الجدول (3-3):

- توافق الى حد كبير بين القيمة المتحصل عليها والقيم التجريبية و النظرية المتوفرة.
- قيمة ثابت الشبكة a_0 ل DyH_2 اكبر من ثابت الشبكة ل DyH_3 . و منه يمكننا القول بأنه كلما زاد تركيز الهيدروجين فان ثابت الشبكة يتناقص و هذا يتوافق مع ما لوحظ في المراجع [19] YH_x , [20] CeH_x , [21] PuH_x لهيدريدات ترابييات نادرة اخرى. أما قيمة معامل الانضغاطية المتحصل عليها ل DyH_2 اكبر من تلك ل DyH_3 . و منه نجد أن كلما زاد تركيز الهيدروجين يزداد معامل الانضغاطية و هذا ما يتوافق مع ما لوحظ في PuH_x , CeH_x , YH_x , TbH_x , ErH_x .

الجدول (4-3):المسافة بين $D(Dy-Dy)$, بين $D(Dy-H)$ و بين $D(H-H)$.

$D(H-H)$	$D(Dy-H)$	$D(Dy-Dy)$		
2.6044	2.2555	3.6836	GGA	DyH₂
	2.256	3.678	[20]	
2.26			[9]	
1.83			[9]	DyH₃

نلاحظ المسافة بين ذرتين الهيدروجين ل DyH_2 اكبر من المسافة ل DyH_3 , و هذا ما يتوافق مع ملاحظتنا فيما يخص قيمة ثابت الشبكة a_0 .

3-3 حساب الخصائص:

أخذنا لحساب الخصائص القيم المحسنة لكل من RMT^*Kmax هي و عدد النقاط k-points و قيمة ثابت الشبكة a تساوي الى 8, 5000 و $5.2089A^\circ$ على الترتيب.

3-3-1 الخصائص الترموديناميكية:

تعتبر طاقة التشكل من أهم الكميات الترموديناميكية لدراسة انظمة تخزين الهيدروجين و لضمان الاستقرار الحراري. نقوم بتحديد طاقة التشكل ΔH_f لثنائي هيدريد الديسبروسيوم على الشكل الموالي:

$$\Delta H_f = E_{DyH_2} - E_{Dy(hcp)} - E_{H_2} \quad (2-3)$$

حيث:

E_{DyH_2} : طاقة هيدريد الديسبروسيوم.

E_{hcpDy} : طاقة الديسبروسيوم ذو البنية السداسية.

E_{H_2} : طاقة جزيء الهيدروجين.

— قمنا بحساب كل من طاقة التماسك E_{coh} ل DyH_2 التي تعرف أيضا بأنها الطاقة اللازمة لتلاشي أو تكوين روابط التي تتماسك بها الجزيئات, و طاقة ربط الهيدروجين $E_b(H)$ باستعمال المعادلتين على التوالي:

$$E_{coh}(DyH_2) = E_{DyH_2} - E_{Dy}^{atom} - E_H^{atom} \quad (3-3)$$

$$E_b(H) = \frac{1}{2} [E_{DyH_2} - E_{Dy(hcp)}] - E_H^{atom} \quad (4-3)$$

E_{Dy}^{atom} : طاقة ذرة الديسبروسيوم.

E_H^{atom} : طاقة ذرة الهيدروجين.

الجدول (3-5): طاقة التشكل ΔH_f , طاقة الربط E_bH , طاقة التماسك E_{coh} لثنائي هيدريدالديسبروسيوم و مقارنتها بالنتائج التجريبية المتوفرة:

$\Delta H_f (kJ/mol.H_2)$	$E_bH(ev)$	$E_{coh}(ev)$	المركب	
-205.06124	-4.40955	-7.830	DyH ₂	DyH ₂
-213.1±2.8			[22]	DyH ₂
-184.77215	-4.30441	-11.40290	[13]	TbH ₂
-196			[23]	GdH ₂
-220.08304			[24]	ErH ₂
-200.20706			[25]	ErH ₂

من خلال الجدول (3-5) نجد:

— قيمة طاقة التشكل ΔH_f ل DyH_2 تكون بالإشارة السالبة مما يعني ان ثنائي هيدريد الديسبروسيوم يمكن ان يتشكل. و التي تقع في حدود مجال طاقات تشكل بعضهيدريدات الترابيات النادرة كما موضح في الجدول (3-5)س و هذا مايتوافق مع النتائج المتحصل عليها في الرجوع [26].

— قيمة طاقة الربط E_b للهيدروجين ل DyH_2 تنتمي الى نفس مجال قيم طاقات الربط TbH_2 .

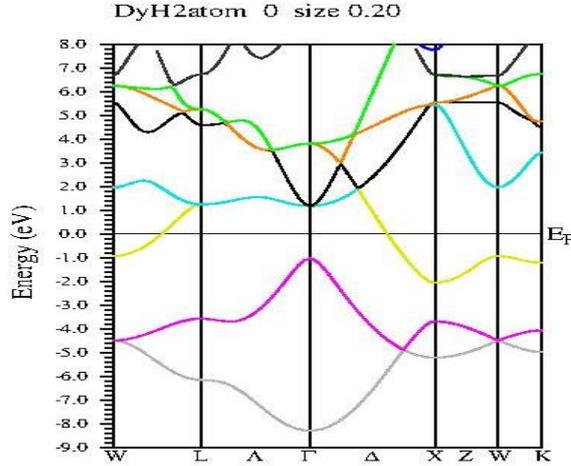
— قيمة طاقة التماسك E_{coh} تكون بالإشارة السالبة مما يعني أن ثنائي هيدريدالديسبروسيوم مستقر من حيث الطاقة.

3-3-2 الخصائص الالكترونية:

تكمن اهمية الخصائص الالكترونية للمواد الصلبة في تحديد نوعية المادة المدروسة و معرفة طبيعة الروابط.

3-3-2-1 بنية عصابات الطاقة:

تعرف بنية عصابات الطاقة بنمذجة لقيم الطاقة التي يمكن ان يتخذها الالكترتون داخل المواد الصلبة, تشكل هذه القيم عصابات الطاقة و تنقسم الى عصابات مسموحة(عصابة التكافؤ, عصابة النقل) و اخرى ممنوعة. بواسطة عرض العصابة الممنوعة نقوم بتصنيف المواد الى ناقل, شبه ناقل أو عازل [27].



الشكل (3-5): بنية عصابات الطاقة لثنائي هيدريد الديسبروسيوم DyH_2 .

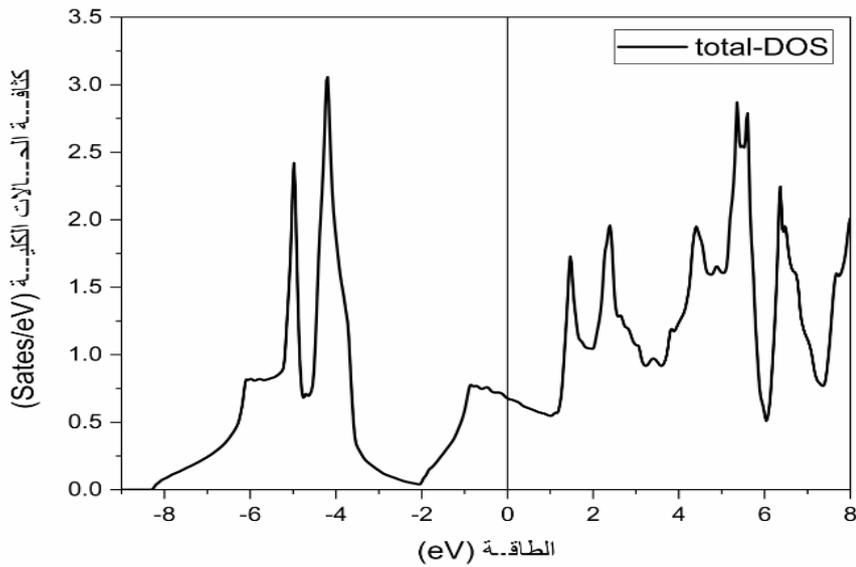
نلاحظ من خلال الشكل (3-5) وجود عصابات تقطع مستوى فيرمي و عدم وجود فجوة الطاقة و هذا ما يؤكد ان ثنائي هيدريد الديسبروسيوم DyH_2 له خاصية معدنية.

3-3-2-2 كثافة الحالات الكلية DOS:

كثافة الحالات الكلية DOS هو مقدار فيزيائي مهم من خلاله نفهم الحالات الالكترونية في المادة و تأثيرها على الخواص الفيزيائية, بالاضافة الى ذلك فهي تسمح لنا بالتعرف على اغلب خصائص النقل الالكتروني و يمكن من خلالها معرفة طبيعة الروابط الكيميائية في المادة و انتقال الشحنة عبر المدرات.

يمثل الشكل (3-6) منحنى كثافة الحالات الكلية بدلالة الطاقة لثنائي هيدريد الديسبروسيوم DyH_2 , يمكننا من خلال هذا الشكل تقسيم المجال الطاقى الى:

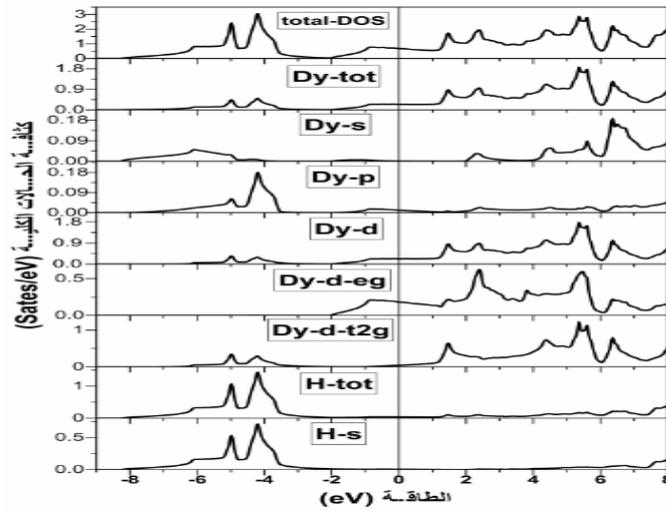
- مجال الطاقة من $-8.35648eV$ الى $-2.07065eV$ الذي يوافق عصابة التكافؤ و تكون كثافة الحالات مملوءة عند الدرجة صفر المطلق و هو الجزء المسؤول على الروابط المشكلة لثنائي الهيدريد.
- مجال الطاقة من $-2.07065eV$ الى $8eV$ الذي يعبر عن عصابة التوصيل, و نلاحظ ان مستوى فيرمي موجود داخل هذه العصابة حيث كانت قيمته $E_F=0.54819Ry$ و هذا يعني وجود الكترونات حرة مشاركة في التوصيل, لدينا ايضا من الجدول (3-6) كثافة الحالات غير معدومة عند مستوى فيرمي أي ان لثنائي هيدريد الديسبروسيوم DyH_2 لها خاصية معدنية.



الشكل (3-6): منحنى كثافة الحالات الكلية (Total DOS) لثنائي هيدريدالديسبروسيوم DyH2

3-2-2-3 كثافة الحالات الجزئية:

تمثل كثافة الحالات الجزئية عدد الحالات الالكترونية الموجودة في وحدة الطاقة eV. و توزيع طاقة الالكترونات لذرة معينة ومدراتها (s, p, d) [28].



الشكل (3-7) : منحنى كثافة الحالات الكلية و الجزئية لثنائي هيدريدالديسبروسيوم.

يمثل الشكل (3-7) منحنى كثافة الحالات الكلية و الجزئية لثنائي هيدريدالديسبروسيوم حيث:

- **Total-DOS**: يمثل كثافة الحالات الإجمالية لثنائي هيدريدالديسبروسيوم.

- **Dy-tot**: يمثل كثافة الحالة الكلية لذرة الديسبروسيوم.

- **Dy-s**: يمثل كثافة الحالة الجزئية لذرة الديسبروسيوم في مدار s.

- **Dy-p**: يمثل كثافة الحالة الجزئية لذرة الديسبروسيوم في مدار p.
- **Dy-d**: يمثل كثافة الحالة الجزئية لذرة الديسبروسيوم في مدار d.
- **Dy-d-eg**: يمثل كثافة الحالة الجزئية لذرة الديسبروسيوم في مدار d-eg.
- **Dy-d-t2g**: يمثل كثافة الحالة الجزئية لذرة الديسبروسيوم في مدار d-t2g.
- **H-tot**: يمثل كثافة الحالات الكلية لذرة الهيدروجين.
- **H-s**: يمثل كثافة الحالات الجزئية لذرة الهيدروجين في مدار s.

الجدول (3-6): طاقة فيرمي و كثافة الحالات عند مستوى فيرمي, كثافة الحالات عند مستوى فيرمي للمحطات الذرية s, p,

d, d-eg, d-t2g لذرة Dy و المخط الذري s لذرة H.

	$E_F(eV)$	$N(E_F)$	$N_F(Dy-tot)$	$N_F(Dy-s)$	$N_F(Dy-p)$	$N_F(Dy-d)$	$N_F(Dy-d-eg)$	$N_F(Dy-d-t2g)$	$N_F(H-tot)$	$N_F(H-s)$
DyH₂	0.54819	9.21	3.23	0.01	0.15	3.04	2.48	0.56	0.08	0.8

من خلال منحنيات الشكل (3-7) يمكن تقسيم مجال الطاقة إلى مجالين :

(-8.35648eV الى -2.07065eV) عصابة التكافؤ المحصورة في المجال الطاقوي هذا إذ نلاحظ: المحطين المهمين

في هذا المجال d-eg لذرة الديسبروسيوم و s لذرة الهيدروجين و منه نستنتج وجود تمجيد بين المحطين, لكن مشاركة كل من Dy-s و Dy-p تكون ضعيفة.

(-2.07065eV الى 8eV) عصابة النقل المحصورة في المجال الطاقوي هذا و يمكن تقسيمه الى :

(من 0 الى -2.07065eV) حيث انه في هذا المجال تكون الهيمنة للمحط d-eg لذرة الديسبروسيوم بينما المحطين s و p

لذرة الديسبروسيوم تكون مشاركتهما ضعيفة. لكن مساهمة كل من المحط s لذرة الهيدروجين و d-t2g لذرة الديسبروسيوم تكون شبه معدومة.

(من 0 الى 8eV) في هذا المجال نلاحظ ان المخط الذري d لذرة الديسبروسيوم هو المهيمن, بينما بقية المحطات الذرية لذرة

Dy و المخط الذري s لذرة H تكون مشاركتهم ضعيفة.

نلاحظ أيضا أن الهيمنة للمحط d-eg لذرة الديسبروسيوم عند مستوى فيرمي اما بقية المحطات الذرية و المخط الذري s

لذرة H فتكون مساهمتهم ضعيفة كما هو مبين في الجدول (3-6).

3-3-3 الخصائص المرونية:

للخصائص الميكانيكية أهمية كبيرة نظرا لارتباطها المباشر بالخصائص الأساسية للمواد. من أهم الخصائص الميكانيكية لدينا:

1. المرونة (Elasticity): هي قدرة المادة على استعادة شكلها و أبعادها الأصلية بعد زوال الحمل.
2. المطاوعة (اللدونة) (Plasticity): هي قدرة المادة على الاحتفاظ بشكل كامل أو دائم بعد حصول تشوه نتيجة الحمل المؤثر.
3. المطيلية (Ductility) : هي قابلية المادة لحدوث تغير لدن كبير بما دون تشقق تحت تأثير إجهاد الشد. أي قابلية المادة للسحب و تقاس بالنسبة المئوية للتقلص في مساحة المقطع.
4. التقسية (Brittleness) : هي الخاصية التي تجعل المادة تتشقق (تتكسر) قبل حدوث تغير ملحوظ.
5. الصلابة (Stiffness) : هي القدرة على مقاومة التغير و تقاس الصلابة بميل المماس لمنحنى الإجهاد و الانفعال.
6. الصلادة (Hardness): هي الخاصية التي تجعل سطح المادة يقاوم التآكل و الخدش. تكون المواد الصلدة صعبة التشغيل.

ممتد الإجهاد:

هو القوى المسلطة على الجسم الصلب تنتقل إليه عن طريق السطح الخارجي و تكون القوى على علاقة مع المساحة من سطح الجسم الصلب الذي تؤثر عليه. و تقاس بالنسبة إلى وحدة المساحات.
ممتد التشوه:

يعرف ممتد التشوه بالتغير النسبي لإبعاد و شكل الجسم عندما يتعرض لإجهاد معين. عندما يكون التأثير الخارجي قليل و عكوس يسمى بالتشوه المرن, أما عندما يكون التأثير كبير و غير عكوس يسمى بالتشوه اللدن [29].
كان هوك أول من درس تجريبيا القوانين الرئيسية لسلوك المواد, و يعطى بالعلاقة التالية:

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

بحيث توصف مصفوفتي الإجهاد والتشوه بالشكل التالي:

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

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

لوصف معاملات المرونة C_{ij} نستخدم خصائص المصفوفة:

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

من أجا تحديد معاملات المرونة في البنية المكعبة، يكفي إيجاد ثلاثة معاملات مستقلة فقط C_{11} و C_{12} و C_{44} نظرا لتناظر

البلورة في الفئة المكعبة [30-31]. تعطى معاملات المرونة C_{ij} للبنية المكعبة بالمتصفوفة التالية:

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

حيث:

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

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

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

توجد عدة ثوابت مرونية للبلورة المكعبة منها:

- معامل تباين المرونة حيث يرتبط بافتراضية وقوع تكسير ميكروسكوبي في المواد [32] و يعطى بالعلاقة التالية:

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

- معامل الانضغاطية الذي يقيس مقاومة المادة الصلبة لتغيير الحجم و يعطى بالعلاقة التالية [33]:

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

- معامل القص و هو الذي يقيس مقاومة المادة الصلبة للحركة على الوجه الداخلي، و المرفق بالتشوه في الشكل دون تغير في

الحجم و تعطى علاقته انطلاقا من التقريبات فويت، روس و هيل (hill , reuss , voigt) [34-36]:

تقريب فويت:

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

تقريب روس:

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

و منه نجد:

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

- E معامل يونغ و هو الذي يصف خواص مرونة الوسط في اتجاه معين و يحدد نسبة الإجهاد بذلك الاتجاه على قيمة التشوه في نفس الاتجاه و يعطى بالعلاقة التالية:

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

- δ معامل بواسون و هو الذي يحدد نسبة التشوه الانكماشى العرضي على التشوه الطولي الناتجان من إجهاد خارجي و يعطى بالعلاقة التالية:

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

انطلاقا من معامل يونغ و معامل بواسون يمكن حساب معاملات لامى التي تحدد قساوة المادة [37].

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

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

قمنا باستعمال برنامج IRelast [38] المدمج مع Wien2k لاجل حساب قيم ثوابت المرونة C_{ij} و قيم كلا من معامل يونغ E, معامل القص G, معامل التباين A, معامل الانضغاطية B, معامل بواسون δ, معاملات لامى λ و μ لـ DyH₂. النتائج المتحصل عليها دونت في الجدول (7-3).

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

DyH3	DyH2	النظام
[9]	GGA	
	103.8438	C11
	45.2377	C12
	34.3913	C44
	82.991	E _H
	32.256	G _H
	0.286	δ _H
96	64.773	B
	2.00809	B/G
	1.17364	A

35.520148	λ
11.867713	μ

تحقق ثوابت المرونة C_{11} , C_{12} , C_{44} شروط الاستقرار الميكانيكي في البلورة المكعبة لبورن هونغ [39,40]

$$C_{11} - C_{12} > 0, C_{11} > 0, C_{44} > 0, (C_{11} + 2C_{12}) > 0$$

انطلاقاً من النتائج المدونة في الجدول نلاحظ أن قيمة C_{44} ادنى بكثير من قيمة C_{11} مما يعني سهولة التشوه لـ DyH2, نلاحظ أيضاً أن قيمة معامل التباين تقريبا مساوية للواحد مما يدل على أن لهذا المركب تباين مروني خفيف, و بما أن قيمة معامل الانضغاطية محصور بين C_{11} و C_{12} فان هذا ثنائي الهيدريد مستقر مرونيا.

قام بوغ باقتراح (Pugh) نموذج تجريبي [41] من خلاله نستطيع التمييز بين المواد الهشة و المواد اللدنة, و ذلك بمعرفة النسبة بين معامل الانضغاطية و معامل القص B/G. إذا كانت النسبة أعلى من 1.75 ترتب المادة المدروسة ضمن المواد اللدنة أما إذا كانت اقل من 1.75 فترتب ضمن المواد سريعة الانكسار. من خلال النتائج المتحصل عليها في الجدول (3-7) للنسبة B/G تبين إن DyH2 يعتبر من المواد اللدنة. القيمة معامل الانضغاطية المتحصل عليها لـ DyH3 اكبر تلك لـ DyH2 و مع ما لوحظ سابقاً في الخصائص البنيوية.

انطلاقاً من قيم معامل بواسون فانه يمكن تحديد نوع الرابطة بين الذرات, اذا كانت تساوي 0.10 [42] تتشكل روابط تساهمية بين الذرات, أما اذا كانت تساوي 0.25 فتتشكل روابط ايونية [32]. من خلال نتائجنا للمركب المدروس وجدنا قيمة معامل بواسون تساوي 0.28 دلالة على وجود رابطة ايونية بالاضافة الى الرابطة معدنية.

انطلاقاً من السرعة المتوسطة للأمواج الصوتية V_m نقوم بحساب درجة حرارة ديباي باستعمال العلاقة التالية [43]:

$$\theta_D = \frac{h}{K_B} \left[\frac{3n}{4\pi V_a} \right]^{1/3} V_m \quad (3-22)$$

حيث:

h : ثابت بلانك.

K_B : ثابت بولتزمان.

V_a : الحجم الذري.

n : عدد الذرات في وحدة الحجم.

V_m تعطى بالعلاقة التالية [44]:

$$V_m = \left[\frac{1}{3} \left(\frac{2}{V_t^3} + \frac{1}{V_l^3} \right) \right]^{-1/3} \quad (3-23)$$

V_l : سرعة الموجة العرضية. [28]

$$V_l = \left(\frac{3B+4G}{3\rho} \right)^{1/2} \quad (3-24)$$

V_t : سرعة الموجة الطولية.

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

ρ : الكثافة الحجمية .

. القيمة المتحصل

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

$\theta_D(k)$	درجة حرارة (melting temperature)(K)	$V_m(m/s)$	$V_t(m/s)$	$V_l(m/s)$	$\rho(g/cm^3)$		النظام
298.032	1166.7186±300	2277.56	2042.5	3733.6	7.7139		DyH2
292.73						[8]	TbH2
325.42						[8]	HoH2

اعتمادا على النتائج المدونة في الجدول (3-8) فان يمكن القول بان الأمواج الطولية (V_l) أكثر انتشار من الأمواج العرضية (V_t), يمكن استعماله في درجات حرارة عالية نظرا لامتلاكه درجة حرارة انصهار كبيرة.

الخلاصة:

قمنا في هذا الفصل بدراسة بعض الخصائص البنيوية, التيرموديناميكية, الالكترونية و المرونية لثنائي هيدريدالديسبروسيوم باستعمال برنامج المحاكاة Wien2k, اذ وجدنا بالنسبة ل::

الخصائص البنيوية قمنا بتحديددها عند الصفر المطلق و التي تتمثل في ثابت الشبكة, معامل الانضغاطية, المشتق الأول وتحديد الحجم الأمثل عند حالة التوازن الذي يوافق اقل طاقة.

الخصائص التيرموديناميكية تبين إن المركب المدروس ثنائي هيدريدالديسبروسيوم مستقر طاقيا, و يمكن أن يتشكل لان طاقة التماسك سالبة.

الخصائص الالكترونية تبين أن لثنائي هيدريدالديسبروسيوم ذو طابع معدني, و من خلا كثافة الحالات الجزئية لدينا تهجين بين المحط الذري S لذرة الهيدروجين و المحط الذري d-t2g لذرة الديسبروسيوم. و تكون مساهمة المحط الذري S لذرة الهيدروجين عند مستوى فيرمي مهمة.

الخصائص المرونية وجدنا قيم معاملات المرونة C_{12} و C_{44} أدنى بكثير من C_{11} مما يدل على سهولة تشويه ثنائي هيدريدالديسبروسيوم بالقص بالمقابل بتشويهها بضغط أحادي الاتجاه. حسب اقتراح بوغ يصنف مركب ثنائي هيدريدالديسبروسيوم ضمن المواد اللدنة.

المراجع:

- [1] P. Blaha, K. Schwarz, G. Madsen, D. Kvasnicka, and J. Luitz, Wien2k, an Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties. Techn. Universität, Vienna, Austria, ISBN 3-9501031-1-2(2001). <http://www.wien2k.at>
- [2] D. R. Hamann. Phys. Rev. Lett., 212, 662 (1979).
- [3] E. Wimmer, H. Krakauer, M. Weinert, and A. J. Freeman. Phys. Rev. B, 24, 864 (1981).
- [4] P. Hohenberg and W. Kohn. Phys. Rev., 136, B864, (1964).
- [5] A. Kokalj. XCrysDen – a new program for displaying crystalline structures and electron densities .Comp.Mater .Sci.28, 155 (2003).
- [6] F. D. Murnaghan. Proc. Natl. Acad. Sci. 30, 244 (1944)
- [7] F. Birch. Phys. Rev. 71, 809 (1947).
- [8] O. Ouadah, F. Saidi, M. E. A. Miloudi, O. Ziani, A. Mahmoudi, S. Nasr. DFT investigation analyzed with data mining technique of rare-earth dihydrides REH₂ for hydrogen storage.(06/08/2021).
- [9] Ti-Xian Zeng, Bo Kong, Xin-FengDiao. First principles studies of the structural stability and lattice dynamics for rare earth hydridiesREH_x (RE = Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm, x = 2, 3) underPressure.
- [10]
- [11] J. E. Bonnet, and J. N. Daou, J. Appl. Phys. 48, 964(1977).
- [12] [12P. Nilesh, M. Salke, N. Mahdi DavariEsfahani, Yedukondalu, Youjun Zhang, Ivan A. Kruglov. Jianshi Zhou, Eran Greenberg, Vitali B. Prakapenka, Jin Liu, ArtemR. Oganov, and Jung-Fu Lin. Prediction and Synthesis of Dysprosium Hydride Phases at High Pressure.(21-10-2019).
- [13] H. Meng , T. Palasyuk, V. Drozd, M. Tkacz. Study of phase stability and isotope effect in dysprosium trihydride at high pressure.
- [14] خيشة صبرينة-بن عرابي بسمة, ، دراسة خصائص ثنائي هيدريدالترييوم بواسطة نظرية دالية الكثافة DFT، مذكرة تخرج ماستر أكاديمي. جامعة ورقلة. 2022.
- [15] A. Pebler and W. W. Wallace, hydrides J. Phys. Chem. 66, 148 (1962).
- [16] C. E. Jr. Holley, R. N. R Mulford, F. H. Elinger, W. C. Koehler and W. H. Zahariasen, J. Pays. Chem. 59, 1226 (1995).
- [17] P. A. Schultz and C. S Snow, Modelling, Simul. Mater. Sci. Eng. 24, 035005 (2016).
- [18] T. Palasyuk, M. Tkacz, and P. Vajda. Solid State Commun. 135, 226 (2005).
- [19] Y. Wang and M. Y. Chou. Phys. Rev. B 49, 10731 (1994).
- [20] 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).
- [21] B. Y. Ao, P. Shi, Guo Yong, and T. Gao. Chin. Phys. B 3, 037103 (2013).
- [22] Kai Fu, Guoling Li, Jigang Li, Yang Liu, WenhuiTian, Xingguo Li. Experimental study and thermodynamic assessment of the dysprosium-hydrogen binary system. (12/11/ 2016).
- [23] G.P. Sudha, R. Rajeswarapalanichamy, K. Iyakutti. Materials Science in Semiconductur Processing 31, 415 (2015).
- [24] L. C. Beavis. J. Less – Common Met. 19, 315 (1969).

- [25] P. A. Schultz, C. S. Snow. Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 24, 035005 (2016).
- [26] A. Andreasen. Predicting formation enthalpies of metal hydrides. (2004)
- [27] مقدمة في فيزياء الجسم الصلب الجزء الثاني، الجزء الثالث د. عقيل عزيز داخل قسنطينة الجزائر.
- [28] S. Tóth. Magnetism of 3d Frustrated Magnetic Insulators: α -CaCr₂O₄, β -CaCr₂O₄ and Sr₂VO₄. Thesis. Technischen Universität Berlin; Berlin. (2012).
- [29] مقدمة في فيزياء الجسم الصلب، الجزء الأول، القسم الثاني، الدكتور. عقيل عزيز داخل.
- [30] M. Mehl. J. Phys. Rev. B 47, 2493 (1933) .
- [31] J.F. Nye, Physical Properties of Crystals, Clarendon: Oxford (1957).
- [32] M. Mattesini, M. Magnuson, F. Tasñadi, C. Höglund, Igor A. Abrikosov, L. Hultman, Phys. Rev. B 79. 125122(2009).
- [33] E. Schreiber, O.L. Anderson, N. Soga, <Elasticants and their Measurement>. McGraw-Hill, New York, (1973).
- [34] W. Voigt. Lehrburch der KristallPhysik. Leipzig: Teubner; (1928)
- [35] A. Reuss, Angew Z. Math. Mech. 9,49 (1929).
- [36] R. Hill, Proc. Phys. Soc. A 65,349 (1952)
- [37] M. Reffas, A. Bouhemadou, R. Khenata, T. Ouahrani, S. Bin-Omran, Physica B 405. 4079(2010).
- [38] M. Jamal, IRelast and 2DR-optimize packages are provided by M. Jaml as part of commercial code WIEN2K.(2014).
- [39] M. Born, Proc. Cambridge. Philos. Soc. 36. 160(1940).
- [40] M. Born, K. Huang, Dynamical Theory of Crystal Lattices, édité par Clarendon, Oxford (1956).
- [41] S.F. Pugh, Phil. Mag. 45.823(1954).
- [42] J. Haines, J.M. Leger, G. Bocquillon, Ann. Rev. Mater. Res. 31.1 (2001).
- [43] P. Wachter, M. Filzmoser, J. Rebizant, Physica. B. 293.199 (2001).
- [44] O.L. Anderson, J. Phys. Chem. Solids. 24.909 (1963)..

الخلاصة العامة

الخلاصة العامة:

قمنا في هذا العمل بدراسة ثنائي هيدريدالديسبروسيوم، باستعمال برنامج WIEN2K الذي يعتمد على نظرية دالية الكثافة DFT و طريقة الأمواج المستوية المزادة خطيا مع كمو ن كامل FP-LAPW و ذلك في تقريب التدرج المعمم GGA.

تمكنا من خلاله تحديد البنية البلورية للمركب DyH_2 و تحديد الخواص البنيوية عند درجة الصفر المطلق والتي تتمثل في ثابت الشبكة البلورية, معامل الانضغاطية و المشتق الأول للمعامل الانضغاطية و تحديد الحجم الأمثل عند حالة التوازن الذي يوافق اقل طاقة. و قد تحصلنا على النتائج التجريبية متوافقة مع النظرية.

انطلاقا من دراسة الخصائص التيرموديناميكية يعتبر مركب ثنائي هيدريدالديسبروسيوم مستقر طاقيا و يمكن أن يتشكل لأن طاقة تشكيله, تماسكه, و طاقة ربط ذرة الهيدروجين ذو إشارة سالبة.

و من خلال دراستنا لكثافة الحالاتالكليية و الجزئية و عصابة الطاقة تبين أن DyH_2 له طابع معدني, وانطلاقا من كثافة الحالات الجزئية فانه يوجد تمجين بين المحط الذري s لذرة الهيدروجين و المحط الذري d-t2g لذرة الديسبروسيوم و التي تعتبر ميزة أساسية لتخزين الهيدروجين في المواد الصلبة. عند مستوى فيرمي تكون مساهمة الهيدروجين معدومة بينما المحط الذري d-eg لذرة الديسبروسيوم هو المهيمن.

قمنا باستعمال برنامج IRelast المدمج مع Wien2k لدراسة الخصائص المرونية ل DyH_2 . وجدنا ن ثوابت المرونة C_{11} , C_{12} , C_{44} تحقق شروط الاستقرار الميكانيكي في البلورة المكعبة لبورن هونغ. أما من خلال قيمة معامل التباين فان لهذا المركب تباين مروني خفيف, و بالاعتماد على القيمة المتحصل عليها ل B/G فان ثنائي هيدريدالديسبروسيوم يترتب المركب ضمن المواد اللدنة.

الملخص:

الهيدروجين هو البديل الأول لاقتصاد الطاقة المستقبلية, يعد تخزين الهيدروجين من أهم الأهداف الراهنة لاقتصاده. يمكن للترايبات النادرة أن تخزن الهيدروجين, حيث يحتل الهيدروجين المواقع البينية رباعية أو ثمانية الوجوه. في هذا العمل قمنا بدراسة بعض الخصائص البنيوية، الالكترونية و المرنة لثنائي هيدريدالديسروسيوم DyH_2 باستعمال برنامج المحاكاة wien2k بالاعتماد على نظرية دالية الكثافة DFT و تقريب التدرج المعمم GGA. كلمات مفتاحية:ثنائي هيدريدالديسروسيوم, wien2k, نظرية دالية الكثافة DFT, تقريب التدرج المعمم GGA.

Résumé :

L'hydrogène est le premier héritier de la future économie énergétique et le stockage de l'hydrogène est l'un des objectifs actuels les plus importants de son économie. Les terres rares peuvent stocker de l'hydrogène, l'hydrogène occupant les interfaces tétraédriques ou octaédriques. Dans ce travail, nous avons étudié certaines propriétés structurales, électroniques et élastiques du dihydru de disrosium DyH_2 en utilisant le programme de simulation wien2k basé sur la théorie de la fonction de densité (DFT) et l'approximation généralisée du gradient (GGA).

Mot-clé : dihydru de disrosium, wien2k, théorie de la fonction de densité(DFT), l'approximation généralisée du gradient(GGA).

Abstract :

Hydrogen is the first heir of the future energy economy and hydrogen storage is one of the most important current goals of its economy. Rare earths can store hydrogen, with hydrogen occupying the tetrahedral or octahedral interfaces. In this work, we investigated some structural, electronic and elastic properties of disrosiumdihydride DyH_2 using the simulation program wien2k based on density function theory (DFT) and generalized gradient approximation (GGA).

Key words : disrosiumdihydride, wien2k, density function theory (DFT), generalized gradient approximation (GGA).