



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي  
جامعة قاصدي مرباح ورقلة  
كلية الرياضيات وعلوم المادة  
قسم الفيزياء



# مذكرة ماستر أكاديمي

تخصص: فيزياء طاقوية والطاقات المتجددة

من إعداد الطالبتين: راشدي مباركة ووقاد سمية

بعنوان:

دراسة خصائص ثنائي هيدريد الهولميوم  $HoH_2$   
بإستعمال نظرية دالية الكثافة (DFT)

نوقشت يوم: 2023/06/12

أمام اللجنة المناقشة المكونة :

رئيسا	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	أستاذ مساعد-أ-	بوراس ناصر
مناقشا	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	أستاذ محاضر-ب-	غربي إبراهيم
مشرفة	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	أستاذ محاضر-أ-	عياط زهية

السنة الجامعية: 2022/2023

## إهداء

قال رسول الله ﷺ ﴿من لا يشكر الناس لا يشكر الله﴾

أولا نحمد الله ونشكره سبحانه وتعالى الذي ألهمني الصبر والقوة على التفوق في مشواري الدراسي وتوفيقه لنا لإتمام هذا العمل.

أهدي ثمرة هذا العمل إلى والداي أطال الله في عمرهما أمي قرة عيني التي لم تحرمني من عطائها وحنانها دون مقابل، إلى سندي و ملهمي إلى من حملت اسمه ولا زلت احمله بكل فخر أبي العزيز.

إلى إخوتي حفظهم الله البتول وجمانة وأميرة وشيماء وشريفة و صبرينة و محمد السايح و عبد السلام وأختي التي لم تلدها أمي زوجة أخي فاطمة الزهراء و إلى محمد الهادي وإلى أحفاد العائلة عبد المومن وأمير و غفران و آدم .

وإلى صديقتي وزميلتي في هذه الرحلة سمية وقاد

إلى مرشدة طريقنا ومساندتنا في هذه الرحلة الأستاذة الفاضلة " عياط زهية " أنار الله دربها إن شاء الله، إلى صديقتي في إقامة قريشي محمد الناجي و إلى رفيقات الغرفة في إقامة بن مالك محمد حسان الذين لم يبخلوا بمساعدتنا ولو بكلمة

وفقهم الله و جزاهم الله خيرا.

**graduation**

## إهداء

إلى الذي لم أشبع من أنفاسه و واريناه الثري..... إلى أبي الغالي "محمد" رحمه الله.

إلى من ربنتي و أنارت دربي....إلى بسمه الحياة و سر الوجود... تلك التي دعائها سر نجاحي أُمي الغالية "خضرة" أسأل الله أن يوفقني لبرها.

إلى من يطيب لي معهم همي وتعبي ويسري في عروقهم دمي إلى رفقاء دربي إخوتي "عمار، إسماعيل، حمزة و مصباح"

إلى من بوجودهم أكتسب قوة و محبة إلى من عرفت معهم معنى الحياة أخواتي " نعيمة، يمينة "

إلى أختي و زوجة أخي الغالية" يسرى" و إلى شموع البيت إلى الوجوه البريئة...والقلوب الصافية...ومن بضحكاتهم أحيا إلى أبناء أخي " أريج، انتصار، محمد و عبد الحي "

إلى جدتاي الغاليتان حفظهما الله وكل عائلة وقاد و سعود.

إلى كل من رافقته في الدراسة أو السكن صديقتي الحبيبات "كل باسمه" وفقهم الله، إلى الأساتذة الذين كان لهم فضل وصولي إلى هذا المقام، إلى صديقتي الغالية و زميلتي في المذكرة راشدي مباركة.

إلى الدكتورة و المشرفة عياط زهية التي وجهتنا و ساعدتنا خلال هذا البحث.

إلى الذين حبهم محفور في قلبي قدرا و نسيهم قلبي سهوا.

أهدي لكم عملي هذا.

**graduation**

## شكر و تقدير

قبل كل شيء نشكر الله ونحمده على توفيقه لنا  
لأجل إكمال هذا العمل.

و من ثم كل الشكر لمن كان سند لنا خلال هذه  
الفترة من قريب أو بعيد سواء بمعلومة أو بكلمة تحفيز  
أو حتى ببسمة. و نختص بالذكر أستاذتنا الفاضلة عياط  
زهية التي كانت عوناً كبيراً لنا نرجو من الله أن يوفقها  
ويسدد خطاها ويرزقها من الجنة مقعداً.

وجزيل الشكر موصول إلى أعضاء لجنة المناقشة و  
إلى أستاذ التعليم العالي بوكراع عمر مدير مخبر  
تطوير الطاقات الجديدة والمتجددة في المناطق الجافة  
والصحراوية (Laboratoire.L.E.N.R.E.Z.A).  
وإلى جميع طاقم جامعة قاصدي مرباح بما فيهم  
العاملين في كلية علوم المادة و كل القائمين على مركز  
الحسابات المعقدة بالقطب3.

المحتوى		
		إهداء.
		شكر وتقدير.
i		المحتوى.
v		قائمة الأشكال.
vii		قائمة الجداول.
1		المقدمة العامة.
الفصل الأول: عموميات حول تخزين الهيدروجين وثنائي هيدريد الهولميوم		
5	مقدمة.	1-1
5	الهيدروجين ووجوده في الطبيعة.	2-1
6	إستخدامات غاز الهيدروجين.	3-1
6	طرق إنتاج الهيدروجين.	4-1
7	إنتاج الهيدروجين بالتحليل الكهربائي للماء.	1-4-1
8	إنتاج الهيدروجين بإستخدام دورة كيميائية حرارية.	2-4-1
8	إنتاج الهيدروجين بإعادة تشكّل البخار.	3-4-1
9	إنتاج الهيدروجين بأكسدة جزئية.	4-4-1
9	إنتاج الهيدروجين بطرق أخرى.	5-4-1
9	ألوان الهيدروجين و إستخداماته.	5-1
9	الهيدروجين الرمادي.	1-5-1
10	الهيدروجين الأزرق.	2-5-1
10	الهيدروجين الفيروزي.	3-5-1
10	الهيدروجين الأخضر.	4-5-1

10	مميزات الهيدروجين الأخضر.	1-4-5-1
11	أبرز إستخدامات الهيدروجين الأخضر.	2-4-5-1
11	الهيدروجين الأخضر في الجزائر.	3-4-5-1
13	طرق نقل الهيدروجين.	6-1
13	في الحالة الغازية.	1-6-1
13	في الحالة السائلة.	2-6-1
14	تخزين الهيدروجين.	7-1
14	تخزين الهيدروجين على شكل غاز.	1-7-1
14	تخزين الهيدروجين على شكل سائل.	2-7-1
15	تخزين الهيدروجين على شكل صلب.	3-7-1
16	الأمونيا لتخزين الهيدروجين.	4-7-1
16	الهيدريدات.	8-1
17	الهيدريدات الأيونية.	1-8-1
17	الهيدريدات التساهمية.	2-8-1
17	هيدريدات المعادن.	3-8-1
18	الترابيئات النادرة.	9-1
20	الهولميوم.	1-9-1
21	خصائص الهولميوم.	1-1-9-1
22	إستخدامات الهولميوم.	2-1-9-1
22	هيدريدات الترابيئات النادرة.	10-1
24	هيدريد ثنائي الهولميوم.	1-10-1

24	إعتبرات السلامة لهيدريد الهولميوم.	2-10-1
24	خصائص هيدريد الهولميوم.	3-10-1
24	خلاصة.	11-1
26	مراجع الفصل الأول.	
<b>الفصل الثاني: نظرية دالية الكثافة DFT وبرنامج الحساب.</b>		
29	مقدمة.	1-2
29	معادلة شرودينغر للبلورة.	2-2
31	تقريب بورن-اوبن هايمر.	3-2
31	تقريب هارترى-فوك.	4-2
32	نظرية دالية الكثافة.	5-2
33	نظرية هوهنبارغ كوهن.	1-5-2
34	معادلة كوهن شام.	2-5-2
36	طاقة تبادل-إرتباط.	3-5-2
36	تقريب الكثافة المحلية.	1-3-5-2
37	تقريب التدرج المعمم.	2-3-5-2
37	البرامج المعتمدة على <i>DFT</i> .	6-2
38	برنامج <i>WIEN2K</i> .	1-6-2
38	مميزات البرنامج.	2-6-2
39	إستخدامات برنامج <i>WIEN2K</i> .	3-6-2
39	خلاصة.	7-2
40	مراجع الفصل الثاني.	

الفصل الثالث: النتائج و المناقشة		
42	مقدمة .	1-3
42	طريقة الحساب .	2-3
43	تهيئة عدد الموجات المستوية $K_{max} * RMT_{min}$ و عدد النقاط K (k-point) في منطقة بريليون الأولى.	1-2-3
45	نتائج تهيئة حجم الخلية.	2-2-3
47	دراسة بعض خصائص ثنائي هيدريد الهولميوم $HoH_2$ .	3-3
47	الخصائص التيرموديناميكية.	1-3-3
49	حساب طاقة التشكل $\Delta H_f$ ، التماسك $E_{coh}$ ، ربط ذرة الهيدروجين $E_b$ .	1-1-3-3
51	حساب درجة حرارة طرح الهيدروجين في أنظمة تخزين الهيدروجين.	2-1-3-3
52	دراسة بعض المعاملات الفيزيائية الميكروسكوبية بدلالة درجة الحرارة و الضغط.	3-1-3-3
52	دراسة تغيرات الحجم V بدلالة درجة الحرارة و الضغط.	1-3-1-3-3
54	دراسة تغيرات معامل الانضغاط بدلالة درجة الحرارة و الضغط.	2-3-1-3-3
54	دراسة تغيرات السعة الحرارية $C_v$ بدلالة درجة الحرارة و الضغط.	3-3-1-3-3
55	دراسة تغيرات درجة حرارة ديباي.	4-3-1-3-3
56	دراسة تغيرات معامل التمدد الحراري.	5-3-1-3-3
57	دراسة تغيرات السعة الحرارية بثبوت الضغط $C_p$ .	6-3-1-3-3
58	الخصائص الإلكترونية.	2-3-3
62	خلاصة.	4-3
63	مراجع الفصل الثالث.	
66	الخاتمة العامة	



## قائمة الأشكال

الصفحة	العنوان	الشكل
<b>الفصل الأول: عموميات حول تخزين الهيدروجين وثنائي هيدريد الهولميوم</b>		
6	ذرة الهيدروجين.	(1-1)
7	إنتاج الهيدروجين و العمليات المستخدمة.	(2-1)
7	توضيح جهاز تحليل الماء.	(3-1)
13	الحد الأقصى للهيدروجين في شبكات نقل الغاز الطبيعي ببعض الدول توزيع الهيدروجين.	(4-1)
15	آلية عمل الإمتصاص.	(5-1)
16	آلية عمل الإمتزاز.	(6-1)
16	بنية الأمونيا.	(7-1)
18	آلية تخزين الهيدروجين في هيدريد المعادن.	(8-1)
18	الجدول الدوري.	(9-1)
20	التركيب البلوري السداسي ممرز الوسط لعناصر الترابيات النادرة.	(10-1)
21	ذرة الهولميوم.	(11-1)
21	التوزيع الإلكتروني لذرة الهولميوم.	(12-1)
22	المواقع البيئية رباعية (a) و ثمانية (b) الأوجه للبنية المكعبة ممرزة الأوجه.	(13-1)
23	مخطط الأطوار الثلاثة لهيدريدات الترابيات النادرة.	(14-1)
<b>الفصل الثاني: نظرية دالية الكثافة DFT وبرنامج الحساب</b>		
36	مخطط حل معادلة كوهن شام.	(1-2)
38	مخطط خوارزمية عمل برنامج WIEN2K.	(2-2)
<b>الفصل الثالث: النتائج المناقشة</b>		
42	البنية البلورية لـ $\text{HoH}_2$ باستخدام برنامج XCrySDen.	(1-3)

43	تغيرات قيم الطاقة الكلية بدلالة $RMT_{min} * K_{max}$ .	(2-3)
44	تغيرات قيم الطاقة الكلية بدلالة عدد النقاط $K$ .	(3-3)
45	تغير الطاقة الكلية لثنائي هيدريد الهولميوم $HoH_2$ بدلالة الحجم .	(4-3)
53	تغيرات الحجم بدلالة درجة الحرارة و الضغط لـ $HoH_2$ .	(5-3)
53	تغيرات معامل الإنضغاط بدلالة درجة الحرارة و الضغط لـ $HoH_2$ .	(6-3)
54	تغيرات السعة الحرارية في ثبوت الحجم $Cv$ بدلالة درجة الحرارة و الضغط لـ $HoH_2$ .	(7-3)
55	تغيرات درجة حرارة ديبياي بدلالة تغيرات درجة الحرارة و الضغط لـ $HoH_2$ .	(8-3)
56	تغيرات معامل التمدد الحراري الحجمي $\alpha$ بدلالة تغيرات درجة الحرارة و الضغط لـ $HoH_2$ .	(9-3)
57	تغيرات السعة الحرارية بثبوت الضغط $Cp$ بدلالة تغيرات درجة الحرارة و الضغط لـ $HoH_2$ .	(10-3)
58	عصابات الطاقة لكل من العازل و نصف ناقل ومعدن.	(11-3)
59	منطقة بريليون الأولى للشبكة البلورية مرفقة بنقاط تناظر عالية.	(12-3)
60	كثافة الحالات الكلية (TDOS) و بنية عصابة الطاقة لمركب ثنائي هيدريد الهولميوم.	(13-3)
61	رسم توضيحي لتقسيم المدار $d$ لأيون حر في حقل بلوري.	(14-3)

## قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	الجدول
<b>الفصل الثالث: النتائج والمناقشة .</b>		
43	تغير قيم الطاقة الكلية بدلالة $RMT_{min} * K_{max}$ .	(1-3)
44	تغير قيم الطاقة الكلية بدلالة عدد النقاط $K$ .	(2-3)
46	ثابت الشبكة $a_0$ ، معامل الإنضغاطية $B_0$ ، المشتقة الأولى لـ معامل الإنضغاطية بالنسبة لضغط $B'$ و الطاقة الكلية $E_{totale}$ لـ $HoH_2$ مع بعض النتائج النظرية و التجريبية المتاحة و كذلك عناصر أخرى.	(3-3)
47	قيم المسافة بين ذرتي هيدروجين، ذرتي هولميوم و المسافة بين ذرة هولميوم و ذرة هيدروجين إنطلاقاً من قيم ثابت الشبكة في البنية البلورية.	(4-3)
50	الطاقة الكلية لـ $H_2$ ، $HoH_2$ ، $Ho(hcp)$ .	(5-3)
51	طاقة التماسك $E_{coh}(eV)$ ، طاقة الربط $E_b(H)(eV)$ ، طاقة التشكل $-\Delta H_f(KJ/molH_2)$ لـ $HoH_2$ .	(6-3)
56	درجة حرارة ديباي، معامل الإنضغاطية $B_0$ ، الحجم $V$ .	(7-3)
61	كثافة الحالات الكلية و الجزئية عند مستوى فيرمي للمدارات (s,p,d) لذرة الهيدروجين والهولميوم في $HoH_2$ .	(8-3)



# المقدمة العامة



شغل التغير المناخي الناتج عن الوقود الأحفوري و الطاقات غير الصديقة للبيئة في نهاية القرن الواحد والعشرين بال الحكومات والمؤسسات الدولية خاصة بعد تزايد نسب التلوث البيئي سواء الأرضي أو المائي أو الجوي، حيث بلغت مستويات الغازات المتسببة في الإحتباس الحراري ( $CO_2$ ,  $CO_2$ ....) أعلى مستوياتها في السنوات الأخيرة. وتوجهت الأنظار إلى الطاقات المتجددة وعلى رأسها الطاقة الشمسية حيث بدأت البحوث والدراسات لمواجهة حقيقة نضوب الوقود التقليدي و إستبداله بطاقات متجددة. شهدت هذه الطاقات المتجددة تطورا سريعا وذلك من خلال التكنولوجيا الجديدة (كالألواح الشمسية و توربينات الرياح... الخ) [1]، وزيادة الإكتفاء الطاقوي للعديد من الدول وتعزيز أمن إمداداتها وحمايتها من التقلبات غير المتوقعة في الوقود الأحفوري (الفحم - النفط - الغاز)، بالإضافة إلى دفع إقتصادها من خلال توفر فرص عمل محلية [2].

يعتبر الهيدروجين من مصادر الطاقة المتجددة فهو اخف العناصر الكيميائية والأكثر وفرة في الكون وهو غاز عديم الرائحة، اللون، الطعم، غير سام وقابل للإستعمال حيث أن إحتراقه يولد الماء. و قد كان يعتقد سابقا أن الهيدروجين مادة سريعة الإشتعال وإعتبر أن إستخدامه فيه خطورة [3]. وهذا بسبب حادثة المنطاد الألماني هيندرنبورغ (Hindenburg) الذي تحطم سنة 1937 ولكن بعد عدة تحريات ودراسات تبين أن سبب إشتعال المنطاد شرارة كهربائية نتجت عن الشحنات الكهربائية التي تجمعت على سطح المنطاد نتيجة سوء الأحوال الجوية حيث بدا الإشتعال باللون البرتقالي أما الهيدروجين فإحتراقه شفاف

يمتلك الهيدروجين عدة ألوان تختلف باختلاف طرق إنتاجه حيث يميز الهيدروجين الأخضر بأنه أنقى أنواع الهيدروجين بسبب إنتاجه من الطاقات المتجددة فهو متجدد بنسبة 100% [4] إلا أن تكلفته تعد مكلفة مقارنة بالأنواع الأخرى. تسعى الجزائر إلى برم عدة اتفاقيات شراكة مع عدة دول أجنبية من أجل إنتاج الهيدروجين الأخضر.

تخزين الهيدروجين يمكن أن يكون على شكل سائل أو غاز في ظروف معينة إلا أنه يمكن أيضا تخزينه على شكل صلب و يوجد طريقتين لذلك : إما بإمتصاص الهيدروجين من طرف المعادن النقية أو السبائك حيث يتصرف هذا الأخير كالإسفنجة وبذلك يتشكل لنا هيدريد معدني [5]، أو إمتزاز الهيدروجين داخل المادة وهي طريقة واعدة في المستقبل إلا أنها لا تزال في طور التطور.

تعرف العناصر الكيميائية في الجدول الدوري المحصورة أعدادها الذرية بين 57 و 71 بالترابيات النادرة أو ما نسميه باللانثانيدات، تتميز بأن لها عدة خصائص متشابهة و ذلك لوجود المحط الذري 4f بمداراته الفرعية السبعة التي تتسع إلى 14 إلكترونًا. يتم العثور على تركيز عالي منها في القشرة الأرضية ويعتبر عنصر السيريوم من أكثر العناصر وفرة، وهي تنقسم إلى عناصر خفيفة وثقيلة .

تعتبر الهيدريدات مركبات كيميائية ناتجة عن إتحاد الهيدروجين مع بعض عناصر الجدول الدوري و يتم تخزين الهيدروجين فيها على شكل ذرات بدلا من جزيئات ، و حين تتحد مع الترابيات النادرة تشكل لنا مركبات تدعى بهيدريدات الترابيات النادرة، حيث تتموضع ذرات الهيدروجين في الفراغات البينية رباعية الوجوه (tetrahedral sites) أو ثمانية الوجوه (Octahedral sites) داخل الشبكة البلورية للترابيات النادرة عن طريق الإمتصاص. و يتم هذا التشكل تحت ظروف معينة من درجة حرارة وضغط [6]، بحيث يمكن أن تتشكل هيدريدات قياسية ( $RH_y$ ) أو هيدريدات غير قياسية ( $0 < y \leq 3$ ) [7]. تنقسم هذه الهيدريدات إلى ثلاثة أنواع تساهمية، أيونية و معدنية.

سندرس في عملنا هذا عنصر الهولميوم الذي يتميز بالعديد من الخصائص الفريدة التي تجعله مفيدا في تطبيقات مختلفة، بسبب إمكانية إعتباره مغناطيسيا وهذه الخاصية تجعله مفيدا في التطبيقات المغناطيسية، يحتوي كذلك على موصلية كهربائية عالية تساعد في التطبيقات الإلكترونية [8]، ويمكنه أيضا إمتصاص كميات كبيرة من غاز الهيدروجين لذا فهو من أهم الوسائل لتخزين الهيدروجين. إذا شغل الهيدروجين كل المواقع البينية الرباعية الأوجه (Tetrahedral) للهولميوم في البنية البلورية Fcc ينتج لنا هيدريد يسمى ثنائي هيدريد الهولميوم.

إنطلاقا من الميكانيك الكلاسيكية طور العلماء ميكانيكا الكم التي تعد أفضل تصور متوفر في العالم الفيزيائي، حيث تم إيجاد حلول لمعادلة شرودينغر لبعض من الذرات والجزيئات التي كان من المستعصي حلها. إلا أنه بعد عدة محاولات تم وضع نظرية دالية الكثافة DFT في الأنظمة المعقدة لحل معادلة شرودينغر [9] من طرف العالم والتر كوهن في عام 1964.

يوجد عدة برامج تعتمد على نظرية دالية الكثافة DFT منها برامج مجانية و برامج غير مجانية، أحد هذه البرامج برنامج المحاكاة WIEN2K الذي يعتبر من أهم البرامج غير المجانية و برامج المحاكاة المستخدمة في فيزياء الجسم الصلب و الكيمياء.

تهدف دراستنا الحالية إلى إيجاد الخصائص البنيوية، الإلكترونية و التيرموديناميكية لمركب ثنائي هيدريد الهولميوم  $\text{HoH}_2$  بالإعتماد على نظرية دالية الكثافة بإستعمال برنامج المحاكاة WEIN2K.

تم تقسيم هذا العمل إلى ثلاثة فصول حيث سنقوم في الفصل الأول بالبحث ومعرفة كل ما يخص الهيدروجين كإستخداماته، طرق إنتاجه، نقله وتخزينه حيث ركزنا أكثر على تخزينه. بالإضافة إلى التعريف بالترايبات النادرة وإتحادها مع الهيدروجين مشكلة هيدريدات الترايبات النادرة. و سنذكر بوجه الخصوص خلال البحث عنصر الهولميوم، حيث حين يشغل الهيدروجين جميع المواقع رباعية الوجوه (tetrahedral sites) للهولميوم يتشكل لنا ثنائي هيدريد الهولميوم، حيث سنتعرف إلى إستخداماته وخصائصه واحتياطات السلامة عند العمل به. في الفصل الثاني سنتطرق إلى نظرية دالية الكثافة DFT والتقريبات المستعملة لحساب كمون تبادلي-ارتباط كتقريب كثافة الموضع LDA وتقريب التدرج المعمم GGA وبعض البرامج المعتمدة عليها وبوجه الخصوص برنامج المحاكاة WEIN2K. أما الفصل الثالث سنقوم بمناقشة و تحليل النتائج المتحصل عليها من دراسة الخصائص البنيوية، الترموديناميكية و الإلكترونية لمركب ثنائي هيدريد الهولميوم  $\text{HoH}_2$  بإستعمال برنامج المحاكاة WEIN2K المعتمد على نظرية دالية الكثافة DFT وتقريب التدرج المعمم GGA لحساب كمون تبادلي-ارتباط.

وفي الأخير سنقدم إستنتاج عام و التذكير بالنتائج الرئيسية المتحصل عليها في هذه الدراسة والتي سوف تكون منطلقاً لأعمال ودارسات أخرى مستقبلية إن شاء الله.

## المراجع:

### مراجع باللغة العربية:

- [1] عمر خليل أحمد الجبوري، أحمد حسن أحمد الجبوري. كتاب مبادئ الطاقات المتجددة المعهد التقني - الحويجة(2010).
- [3] سمير سعدون مصطفى، بلاد عبد الله ناصر، محمود خضر سليمان. كتاب الطاقة البديلة مصادرها وإستخدامها مكتبة غريب طوس الإلكترونية.
- [4] كورنيليوس ماتيس، فاليريا أرفو، لويس ريتيبي برادو. إنتاج الهيدروجين الأخضر وتصديره من منطقة الشرق الأوسط و شمال إفريقيا إلى أوروبا، 2020.
- [8] روجر موريزون الهولميوم:التاريخ، الخصائص، التركيب الكيميائي والإستخدامات (2021).

### مراجع أجنبية:

- [2] Tzimas, Evangelos, et al. "Hydrogen storage: state-of-the-art and future perspective." *EU Commission, JRC Petten, EUR 20995EN* (2003).
- [5] Huiberts, J. N., et al. "Yttrium and lanthanum hydride films with switchable optical properties." *Nature* 380.6571 (1996): 231-234.
- [6] Żogał, O. J., B. Staliński, and S. Idziak. "NMR of  $^1\text{H}$  and  $^{27}\text{Al}$  in Aluminium Trihydride." *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 145.1-2 (1985): 167-177.
- [7] Wang, Yan, and M. Y. Chou. "Energetics and lattice contraction of  $\beta$ -phase YH  $_{2+x}$ ". *Physical Review B* 49.15 (1994): 10731.
- [9] K. Burke. The ABC of DFT. 2009. <http://dft.uci.edu/materials/bookABCDFT/gamma/g1.pdf>.





الفصل الأول:  
عموميات حول تخزين  
الهيدروجين وثنائي  
هيدريد الهولميوم

**1-1 مقدمة : Introduction**

يعتبر الهيدروجين وقودا واعدة وصديقا للبيئة لأنه يمتلك طاقة عالية (بالنسبة إلى الكتلة) ويمكنه إنتاج طاقة نظيفة خالية من المخلفات الكربونية الضارة [1]، وذلك لأنه يتميز بعدم احتراقه كليا وأن عند تحوله إلى كهرباء أو حرارة يولد بخار الماء [2]، إضافة إلى توفره في الطبيعة فيمكن إعتبار طاقته غير قابلة للنفاذ، تعمل الجزائر على عمل صفقات مع دول أخرى من أجل إنتاج الهيدروجين الأخضر، يمكن إنتاج الهيدروجين من خلال طرق التحليل الكهربائي للماء والطاقة الأحفورية وأيضا الطاقات المتجددة، و يتم عملية نقله في شكله الطبيعي (الغازي) أو من خلال تسيلته، يمكن تخزين الهيدروجين بعدة طرق سواء في الحالة الغازية أو السائلة وأيضا الحالة الصلبة (بطريقتي الإمتزاز أو الإمتصاص) كما يمكن تخزينه في مركبات التربيات النادرة و التي يبلغ عددها 17 عنصرا ومن هذه العناصر عنصر الهولميوم بعد إتحاده مع الهيدروجين لتشكيل مركب هيدريد الهولميوم.

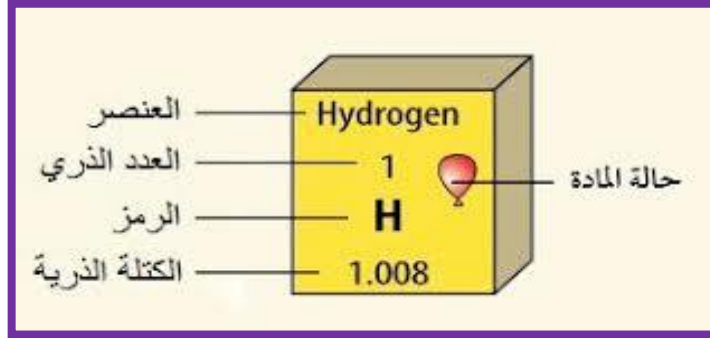
**2-1 الهيدروجين و وجوده في الطبيعة: Hydrogen and its presence in nature**

في عام 1766 قام العالم الإنجليزي هنري كافنديش (Henry Cavendish) باكتشاف غاز الهيدروجين من خلال مشاهدته لغاز متصاعد غير قابل للإشتعال بعد أن قام بإذابة بعض المعادن في أحماض مختلفة [3].

وفي عام 1783 قام العالم أنطوان لوران لافوازييه (Antoine-Laurent Lavoisier) بمنح العنصر المكتشف إسم الهيدروجين حيث قام باشتقاق هذه التسمية من الإغريقية حيث لفظة هيدرو تعني ماء و جين تعني مكون أو مولد [3].

يعتبر الهيدروجين هو أول عنصر في الجدول الدوري ورمزه الكيميائي (H)، وهو أبسط عنصر معروف حيث تتألف نواته من بروتون وحيد، يصنف في فصيلة المعادن الأساسية لأنه يحتوي على إلكترون واحد في طبقة التكافؤ، موجود في الطبيعة على شكل ثنائي الذرة معادلته الجزيئية (H<sub>2</sub>)، ويعد أحد البدائل القوية للنفط إذا تم تطوير تكنولوجيا إستخلاصه، حيث يُتوقع أن يسيّر الهيدروجين كل شيء في المستقبل، يتميز بأنه غاز عديم اللون والرائحة [4] و يتوافر بكميات كبيرة 75% من حجم الكون و 90% من عدد الذرات [3].

يحتل عنصر الهيدروجين من بين العناصر الموجودة على سطح الأرض المرتبة التاسعة إذا تم ترتيبها تبعا للنسبة الوزنية، أما إذا تم الترتيب حسب عدد الذرات فإنه يحتل المرتبة الثالثة بعد كلا من الأكسجين و السيليكون [4]. ويمثل الهيدروجين أيضا ثمن وزن الماء الذي يعتبر أهم المصادر الرئيسية له، يمكنه أن يتواجد في المركبات البترولية والغاز الطبيعي و لكن بنسب أقل ، حيث يكون متحدا مع الكربون، كما يعتبر العنصر الرئيسي في كافة المركبات العضوية فهو يتواجد في الدهون و البروتينات و هذا بسبب إنخفاض وزنه [4].



الشكل (1-1): ذرة الهيدروجين

### 3-1 استخدامات غاز الهيدروجين: Uses of hydrogen gas

يُستخدم غاز الهيدروجين حاليا في عدّة صناعات من أهمّها ما يلي [4-5]:

- 1- تصنيع الأمونيا وهو الإستخدام الرئيسي للهيدروجين في العالم، فالأمونيا تستهلك ثلثي إنتاج الهيدروجين في الوقت الحالي، ويتم إنتاجها بواسطة عملية Haber-Bosch process.
- 2- إستخدامه كوقود للصواريخ والمركبات الفضائية التي تعمل بالطاقة النووية.
- 3- إستخدام الهيدروجين السائل في المختبر لإنتاج درجات حرارة منخفضة.
- 4- هدرجة الزيوت والدهون النباتية والحيوانية غير المشبعة لإنتاج السمن الصناعي.
- 5- تحويل البنزين إلى سيكلوهكسان (Cyclohexane)، و الفينول إلى سيكلوهكسانول (Cyclohexanol).

### 4-1 طرق إنتاج الهيدروجين: Methods for producing hydrogen

يتم إنتاج 80% من الهيدروجين من النفط و الغاز الطبيعي و 15% من الفحم الحجري [2] و لأن النفط والفحم مصادر مؤقتة فلا يجب الإعتماد عليها، ومن الجدير بالذكر فإن تكلفة إنتاج الهيدروجين من الوقود التقليدي سواء كان النفط أو الغاز الطبيعي أو الفحم تعد مرتفعة

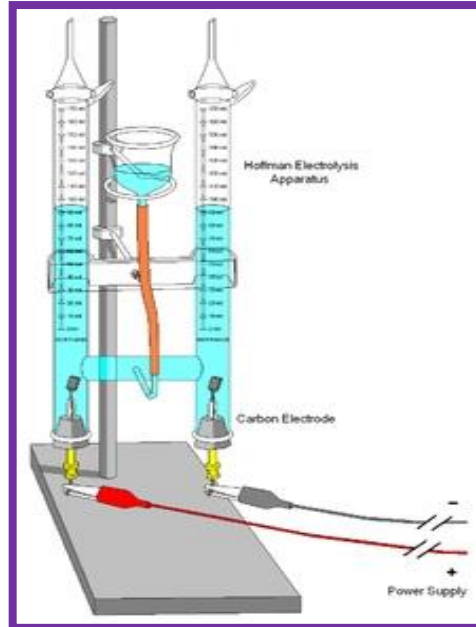
والتي تجعل هذه الطرق غير مجدية إقتصادياً، مما يتطلب البحث عن طرق أخرى تعتمد على إستخلاص الهيدروجين من الماء وتوجد عدة طرق لإنتاج الهيدروجين من الماء تختلف باختلاف الطاقة المستخدمة في الإنتاج و أهم هذه الطرق نذكر:



الشكل (1-2): إنتاج الهيدروجين والعمليات المستخدمة.

### 1-4-1 إنتاج الهيدروجين بالتحليل الكهربائي للماء Water electrolysis:

تعتبر طريقة التحليل الكهربائي للماء من أبسط الطرق المعروفة للحصول على الهيدروجين من الماء وهي العملية التي يمر بها التيار الكهربائي خلال الماء ويكسر الروابط الكيميائية بين الأكسجين و الهيدروجين [5] وفق المعادلة التالية كما موضح في الشكل الآتي:



الشكل (1-3): جهاز تحليل الماء.

يمكن أداء التحليل الكهربائي في درجات الحرارة العالية، و الذي يمكن تسميته بالتحليل البخاري [5] حيث يعمل بطريقة مشابهة تقريبا للتحليل الكهربائي التقليدي، و لكن الإختلاف يكمن في استعمال الحرارة بدلا من إستعمال كمية قياسية من التيار الكهربائي، وهذا يقلل من مجموع الكمية المطلوبة من الطاقة الكهربائية لإنتاج الهيدروجين.

### 2-4-1 إنتاج الهيدروجين باستخدام دورة كيميائية حرارية: Thermochemical cycle

يجمع أسلوب الدورة الحرارية استخدام مصادر كيميائية وحرارية لفصل الماء إلى مكوناته من الهيدروجين والأكسجين [5]، يلفظ مصطلح دورة على العملية لأن المواد المستخدمة فيها يعاد تدويرها.

### 3-4-1 إنتاج الهيدروجين بإعادة تشكل البخار: Steam reconstitution method

يعد الوقود الأحفوري المصدر الرئيسي لإنتاج الهيدروجين في الصناعة [6]، يمكن تطبيق عملية الإصلاح البخاري على الهيدروكربونات بإختلافها وخاصة على أبسطها مثل غاز الميثان أو على الغاز الطبيعي .

عند درجات حرارة مرتفعة تتراوح بين 700-1100 درجة مئوية سيمرر بخار الماء  $H_2O$  على الميثان في تفاعل ماص للحرارة [7] (تقدر بـ  $\Delta H_r = 206 \text{ kJ/mol}$ ) ليعطي غاز الإصطناع وهو مزيج من غازي الهيدروجين وأحادي أكسيد الكربون [6]:



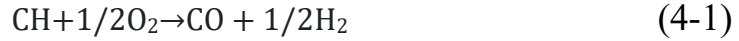
في مرحلة ثانية تتولد كميات إضافية من الهيدروجين نتيجة حدوث التفاعل الناشر للحرارة (تقدر بـ  $\Delta H_r = -41 \text{ kJ/mol}$ ) هو تفاعل إنزياح ماء غاز :



الغازات الناتجة عن هذا التفاعل تمرر في وسط قلوي أو تضغط و تبرد فينحل غاز ثاني أكسيد الكربون عندئذ في الماء (وهذا للتخلص من  $CO_2$ ). عملية الأكسدة تزود الوسط بالطاقة، حيث يمكن تزويد هذه العملية بالطاقة من خلال حرق جزء من الميثان.

### 4-4-1 إنتاج الهيدروجين بأكسدة جزئية: Partial oxidation

يمكن إجراء عملية أكسدة جزئية للهيدروكربونات بإدخال مزيج من الوقود والهواء في درجة حرارة عالية في وحدة الإصلاح، مما يوّد غاز اصطناع (غاز التصنيع) و الذي يطلق على خليط الغازات التي تحتوي على كميات مختلفة من أول أكسيد الكربون والهيدروجين [8] يجري التفاعل الكيميائي وفق المعادلة :



### 5-4-1 إنتاج الهيدروجين بطرق أخرى: Other ways

يحاول العلماء حول العالم باستمرار لإيجاد طرق أخرى سهلة ومتجددة من أجل إنتاج الهيدروجين، فمثلا تمكن العلماء من إستخدام الطحالب لأنها تنتج الهيدروجين طبيعيا بإستعمال ضوء الشمس وتسمى هذه العملية التحليل الضوئي، ومؤخرا إقترح العلماء إستعمال البنديق في إنتاج الهيدروجين لأن قشور البنديق عندما تحترق تنتج هيدروجين [5] .

### 5-1 ألوان الهيدروجين واستخداماته: Hydrogen colors and uses

يعتبر الهيدروجين غاز عديم اللون إلا أنه يوجد العديد من التسميات تميزه "الهيدروجين الأزرق، الأخضر، الأصفر، الرمادي، الفيروزي" فما هي قصة هاذي التسميات!!

خلال عملية إنتاج الهيدروجين يتم إنتاج كميات كبيرة من غاز ثاني أكسيد الكربون المسؤول الأول في ظاهرة الإحتباس الحراري لهذا يتم العمل على تقليل إنبعاث هذا الغاز أثناء إنتاج الهيدروجين [9]. من خلال طريقة إنتاج الهيدروجين ونسبة خلوه من غاز ثاني أكسيد الكربون يمكن تسمية الهيدروجين، والتي نذكر منها:

### 1-5-1 الهيدروجين الرمادي: Gray hydrogen

يتم إنتاج الهيدروجين الرمادي عن طريق الطاقة الناتجة من الوقود الأحفوري كالفحم والغاز الطبيعي بإستخدام عملية إصلاح الميثان، حيث يمثل الهيدروجين المنتج بهذه الطريقة 94% من نسبة إنتاج الهيدروجين حول العالم [10]. يستخدم الهيدروجين المنتج من الغاز الطبيعي على نطاق واسع في العديد من الصناعات المختلفة.

### 1-5-2 الهيدروجين الأزرق: Blue hydrogen

يتم إنتاج الهيدروجين الأزرق بنفس الطريقة المتبعة في إنتاج الهيدروجين الرمادي ولكن باستخلاص انبعاثات ثاني أكسيد الكربون ثم حقنها في مرافق تخزين تحت الأرض أو تحت سطح البحر، مثل حقول النفط والغاز المستنفدة [9]. ويعد هذا النوع من الهيدروجين نظيفا بيئيا حسب التقنية المستخدمة وكفاءة العملية، غالبا ما ينظر إلى الهيدروجين الأزرق باعتباره حلا انتقاليا لحين توفر إمكانية زيادة إنتاج الهيدروجين الأخضر.

### 1-5-3 الهيدروجين الفيروزي: Turquoise hydrogen

يتم إنتاج الهيدروجين الفيروزي من خلال عملية تسمى الإنحلال الحراري بحيث يتم تسخين الغاز الطبيعي (الميثان) عن طريق تمرير الغاز عبر معدن منصهر مما يؤدي إلى تفككه إلى غاز الهيدروجين ومواد صلبة كربونية [10]. أما الفرق الرئيسي بينه وبين الهيدروجين الأزرق هو عدم انبعاث الكربون خلال العملية إذ أن الكربون الناتج يكون على شكل مواد صلبة. يطلق على الهيدروجين الفيروزي أيضا إسم الهيدروجين منخفض الكربون و هو متوفر بكميات ضئيلة جدا حتى الآن.

### 1-5-4 الهيدروجين الأخضر: Green hydrogen

يعتبر الهيدروجين الأخضر على أنه وقود يتكون من غاز الهيدروجين الخام ويتم إنتاجه باستخدام مصادر الطاقة المتجددة النظيفة مثل الألواح الشمسية أو توربينات الرياح لتشغيل محطات التحليل الكهربائي للماء التي عن طريقها يتم فصل ذرات الهيدروجين عن ذرات الأكسجين [9] وتعتبر هذه الطريقة الأنسب والأفضل لإنتاج الهيدروجين لأنها لا تسبب أي انبعاثات ضارة ولا تتطلب غير الكهرباء النظيفة.

#### 1-4-5-1 مميزات الهيدروجين الأخضر: Features of green hydrogen

##### • إيجابيات الهيدروجين الأخضر [11]: Advantages of green hydrogen

- ✓ متجدد بنسبة 100%: الهيدروجين غير قابل للنفاذ.
- ✓ قابل للتخزين: يُعد الهيدروجين سهلا للتخزين ما يسمح باستخدامه بشكل متعاقب للعديد من الأغراض، وليس بعد إنتاجه مباشرة فقط.

- ✓ مرن: يمكن تحويل الهيدروجين الأخضر إلى كهرباء أو غاز إصطناعي وإستخدامه في القطاعات التجارية و الصناعية.
- ✓ قابل للنقل: يمكن مزج الهيدروجين الأخضر مع الغاز الطبيعي بنسب تصل إلى 20% حيث تتم عملية نقله عبر نفس الأنابيب والبنية التحتية المستخدمة لنقل الغاز. أما نسب المزج الأعلى من 20 % فتحتاج إلى تغيير عناصر مختلفة في البنية التحتية الحالية .

### • سلبيات الهيدروجين الأخضر [12]: Green hydrogen cons

- ☒ **التكلفة العالية:** بسبب التكلفة المرتفعة للطاقة المتجددة التي تعتبر العنصر الأساسي في إنتاج الهيدروجين الأخضر.
- ☒ **استهلاك الطاقة المرتفع:** إنتاج الهيدروجين عموماً و الهيدروجين الأخضر خصوصاً يتطلب طاقة أكبر من بقية أنواع الوقود.
- ☒ **قضايا الأمان والسلامة:** الهيدروجين عنصر متطاير و قابل للاشتعال بدرجة عالية مما يتطلب إستعمال معايير سلامة أعلى لإنتاجه و هذا منعا للحوادث.

### 1-4-5-2 أبرز إستخدامات الهيدروجين الأخضر [11]: The most prominent uses of green hydrogen

- **النقل والحركة:** مثل قطاع الطيران والنقل البحري.
- **تخزين الطاقة:** تمتلك خزانات الهيدروجين المضغوطة القدرة على تخزين الطاقة لفترات زمنية طويلة و إدارتها أسهل من إدارة بطاريات الليثيوم-أيون كونها أخف.
- **توليد الكهرباء و مياه الشرب:** يمكن الحصول على الماء و الكهرباء من تفاعل الهيدروجين مع الأوكسجين في خلايا الوقود، وقد أثبتت هذه العملية فائدتها الكبيرة في البعثات الفضائية لتزويد الطاقم بمياه الشرب والكهرباء على نحو متجدد.

### 1-4-5-3 الهيدروجين الأخضر في الجزائر: Green hydrogen in Algeria

الهيدروجين الأخضر هو الموضوع الأبرز الآن على ساحة الاقتصاد العالمي، حيث أعلنت العديد من الدول حول العالم بما فيها الدول المتقدمة مثل ألمانيا أستراليا وفرنسا، وأيضاً الأسواق الناشئة مثل الهند والبرازيل، عن مبادرات للهيدروجين الأخضر وقد انضمت الجزائر أيضاً لتلك الأسواق.



ويرى خبراء في الطاقة أنه بإمكان الجزائر التحول إلى "دولة منتجة موثوق فيها للهيدروجين" وأن لهذه "الطاقة النظيفة" آفاقا كبيرة في الجزائر بسبب إمتلاكها إمكانيات التصدير نحو العالم [13].

### ❖ إستراتيجيات الجزائر لتطوير الهيدروجين: Algeria strategies for hydrogen development

#### • الشراكة بين مجمع سوناطراك و شركة الغاز الألمانية "VNG-AG": The parthnership between the sonatrach complex and the german gas company

يوم الثلاثاء 20 ديسمبر 2022 بالجزائر العاصمة تم توقيع مذكرة التفاهم بين مجمع سوناطراك و شركة الغاز الألمانية "VNG-AG"، هذا الإتفاق من شأنه السماح ببيع " أول مشروع نموذجي" لإنتاج الهيدروجين الأخضر في الجزائر بطاقة تقدر ب 50 ميغاواط، هذا المشروع سيسمح بتحويل التكنولوجيا و الخبرات الألمانية لفائدة الإطارات الجزائرية من أجل التمكن من الإنتقال إلى مرحلة الإنتاج التجاري لكميات أكبر من الهيدروجين الأخضر ابتداء من سنة 2030.

#### • الشراكة الجزائرية - الإيطالية: Algeria - Italian Partnership

يوم الاثنين 23 يناير 2023 تم التوقيع على عدة إتفاقيات تعاون بين البلدين [14] حيث شملت الصفقات مذكرتين لتعزيز التعاون الطاقوي و زيادة إمدادات الغاز و الربط الكهربائي وصولاً إلى إنشاء خط أنابيب جديدة.

يأتي الطرح الجديد لأنبوب غالسي بين الجزائر وإيطاليا بمواصفات ومعايير فنية يمكنها التكيف مع عمليات تصدير الهيدروجين و الأمونيا مستقبلاً في إتجاه أوروبا بصفة عامة وإيطاليا بصفة خاصة، وهذا لتأمين إحتياجاتها من الوقود خالي الإنبعاثات لتحقيق الحياد الكربوني بحلول 2050 [13].

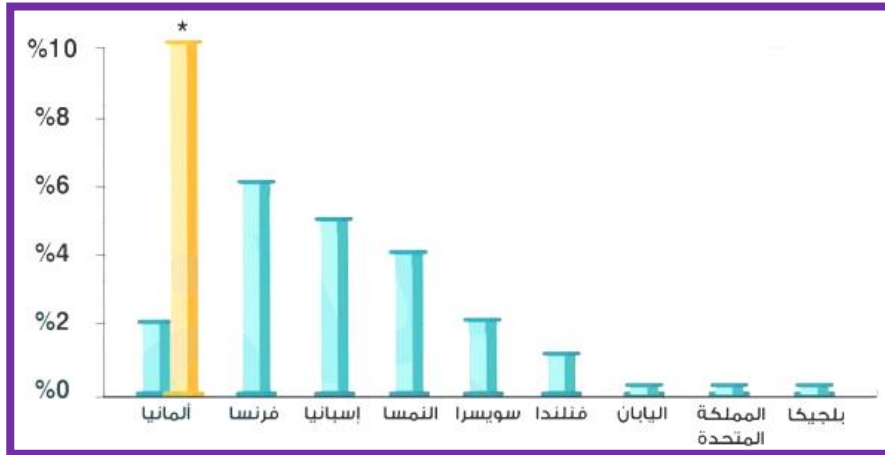
## 6-1 طرق نقل الهيدروجين: Hydrogen transport methods

يمكن تقسيم طرق نقل الهيدروجين إلى نوعان من حيث حالة الهيدروجين:

### 1-6-1 في الحالة الغازية: In the gaseous state

يتم نقل الهيدروجين في حالته الغازية من خلال شبكة من خطوط الأنابيب، وتستعمل خطوط الأنابيب هذه عموماً اليوم لتوزيع الهيدروجين على مسافة قصيرة للإستعمال الصناعي، ولكن يجب أن تعمل بنظام أوسع إذا أصبح الهيدروجين مصدر الوقود المختار للبيوت و الأعمال التجارية. نظام الأنابيب هذا عادة يكون مشابه للطريقة التي يوزع بها الغاز الطبيعي و يحتاج كذلك إلى ضواغط أكبر من الغاز الطبيعي [9].

عالمياً، تختص الشركات المشغلة لشبكات نقل الغاز الطبيعي وتوزيعه بوضع الحدود المسموح بها لنسبة الهيدروجين في الغاز الطبيعي، تلبيةً للمواصفات المطلوبة لبعض القطاعات كما هو موضح في الشكل التالي:



**الشكل (4-1): الحد الأقصى للهيدروجين في شبكات نقل الغاز الطبيعي ببعض الدول توزيع الهيدروجين. (\*يسمح حتى 10% حداً أقصى للهيدروجين للمناطق التي لا توجد فيها محطات غاز طبيعي مضغوط متصلة بالشبكة) [15].**

### 2-6-1 في الحالة السائلة: In the liquid state

نقل الهيدروجين بصيغته السائلة يمكن أن يأخذ كثير من الأشكال، يمكن للهيدروجين أن ينقل عن طريق الشاحنات وعربات القطار أو السفن، هذه الطريقة تكون غالية وصعبة فهي

تحتاج حوالي 21 شاحنة ناقلة للهيدروجين لحمل ما يكافئ ناقلة غازولين واحدة وذلك لأن الهيدروجين له كثافة ضعيفة [9].

الوسائل الأولية التي يتوزع من خلالها الهيدروجين للإستهلاك العام تكون من خلال محطة تعبئة هيدروجينية، و تكون مثل محطة تعبئة البنزين والتي تحتوي على الهيدروجين فقط.

## 7-1 تخزين الهيدروجين: Hydrogen storage

تسعى الدراسات إلى البحث لإيجاد طرق مضمونة يمكنها تخزين الهيدروجين على مدى بعيد، حيث توصلوا لبعض الطرق وهي:

### 1-7-1 تخزين الهيدروجين على شكل غاز: Storing Hydrogen as a gas

تعتبر هذه الطريقة أكثر الطرق إستخداما في تخزين الهيدروجين، حيث يتم ضغط الهيدروجين حتى أقصى قيمة ومن ثم تخزينه داخل صهاريج أو حاويات غاز التي تمتاز بسماكة جدرانها ومصنوعة من مواد عالية القوة للحفاظ على متانتها وسلامة الهيدروجين [16]، تم أيضا تطوير الصهاريج لتحمل ضغط يقدر بـ 850 باسكال، أما بالنسبة للحاويات فيقدر أقصى ضغط بـ 1094 بار [17].

تحفظ الكميات الكبيرة من الهيدروجين عادة تحت الأرض في حقول النفط أو الغاز أو الكهوف الناتجة عن عمليات التعدين وتبلغ كلفة أنظمة تخزين الهيدروجين ثلاثة أضعاف تكلفة نظام تخزين الغاز الطبيعي لنفس مقدار محتوى الطاقة، وذلك بسبب تدني المحتوى الحراري للهيدروجين بالنسبة إلى الحجم . تقوم بعض الشركات بتخزين الهيدروجين في الأرض وتفقد نسبة تتراوح بين 1% و 3% من كميته سنويا [2].

### 2-7-1 تخزين الهيدروجين على شكل سائل: Storing Hydrogen in liquid form

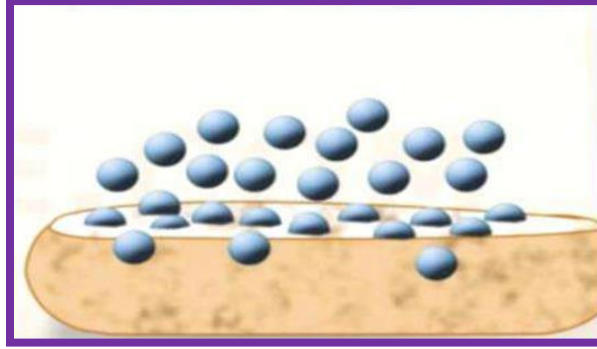
تعد هذه الطريقة الأشهر بعد الطريقة الأولى وفي هذه الحالة يمكن حفظ الهيدروجين كسائل مبرد وذلك بتسييله من خلال وضعه في درجة حرارة تحت الصفر تقدر بـ  $-253^{\circ}\text{C}$  [16]، ويتم تخزينه أيضا ككمون في سائل مثل المحاليل أو كسوائل عضوية، يتم إستخدام الهيدروجين السائل في بعض المركبات التجارية [18].

**3-7-1 تخزين الهيدروجين على شكل صلب: Storing Hydrogen in solid form**

تخزين الهيدروجين في الحالة السائلة أو الغازية يتطلب خزانات كبيرة لكن يخزن كمية قليلة من الهيدروجين، لذلك لجئ الباحثون إلى إيجاد طريقة أخرى أقل تكلفة وهي تخزين الهيدروجين في الحالة الصلبة. لهذه الطريقة مستقبل واعد في مجال تخزين الهيدروجين بالرغم من أنها لا تزال في تطور ويتم ذلك بطريقتين :

**✓ طريقة الإمتصاص: Absorption method**

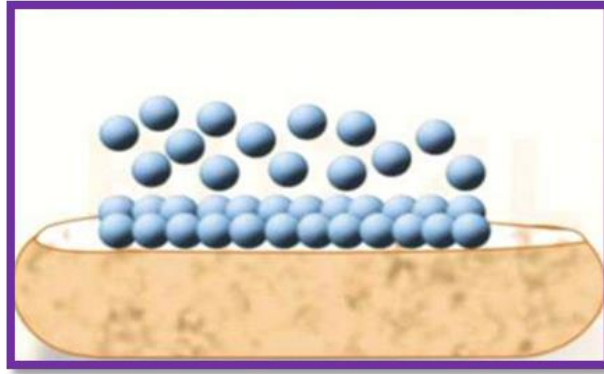
تعتمد طريقة الإمتصاص على تكوين رابطة بين المواد الصلبة وجزيئات الهيدروجين حيث يتم كسر الرابطة H-H ويكون العنصر H حرا من ثم يقوم بتشكيل رابطة كيميائية مع المادة المعدنية حيث تتم تفاعلات ويتم فيها إمتصاص الهيدروجين كما يوضحه الشكل (5-1)[19].



الشكل (5-1):آلية عمل الإمتصاص.

**✓ طريقة الإمتزاز: Adsorption method**

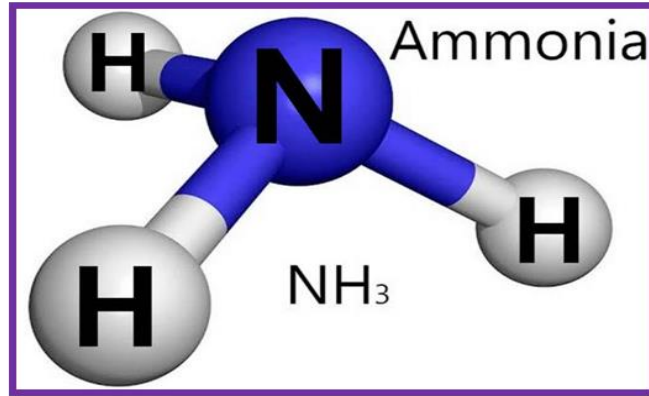
طريقة الإمتزاز هي عملية كيميائية وتعني تراكم مادة الهيدروجين على سطح مادة صلبة تسمى الماز فيتم الربط على السطح بسبب تجاذب كيميائي أو فيزيائي للسطح الذي تكون ذراته في حالة عدم إستقرار كما هو موضح في الشكل (6-1) و في هذه العملية يتم تشكيل طبقة من جزيئات الهيدروجين التي تراكمت على أسطح حبيبات مادة ماز[20].



الشكل (6-1): آلية عمل الإمتزاز.

### 4-7-1 الأمونيا لتخزين الهيدروجين: Ammonia Hydrogen storag

تعد الأمونيا أفضل عنصر حافظ للهيدروجين إذ تحتوي كل ذرة أمونيا على ذرة من النتروجين وثلاث ذرات هيدروجين ( $\text{NH}_3$ ) كما هو موضح في الشكل (7-1)، يمكن إنتاجها عن طريق محلات الكهرباء المائية وذلك بفصل ذرة الهيدروجين عن الأكسجين في الماء بالتيار الكهربائي وبعد ذلك يتم دمج عنصر النتروجين مباشرة للحصول على الأمونيا والطاقة التي تحتفظ بها يمكن استخدامها فيما بعد إما كوقود أو كهرباء، من أهم مميزاتا أنها تساعد في خفض تكلفة الطاقة الكهربائية بالإضافة أن تكلفة نقلها منخفضة مما يجعلها مجدية إقتصادياً [21].



الشكل (7-1): بنية الأمونيا .

### 8-1 الهيدريدات: Hydrides

يطلق هذا المسمى على إتحاد عنصر الهيدروجين مع أحد المعادن، و بمعنى أدق يرتبط الهيدروجين مع المعادن الأقل منه في الكهروسالبية [22] حيث يتم هذا التفاعل في ظروف معينة (درجة حرارة- ضغط)، إذا تم تخزين الهيدروجين في معدن فيتشكل لنا "هيدريد معدني" وإذا كان العنصر ليس معدنيا فهو "هيدريد غير معدني". يشكل الهيدروجين روابط من النوع الأيوني أو التساهمي وهذا متوقف على العنصر الذي يرتبط به، تنقسم الهيدريدات إلى ثلاثة أنواع وهي:

### 1-8-1 الهيدريدات الأيونية: Ionic Hydrides

يقصد بالهيدريدات الأيونية تلك الهيدريدات المتكونة من اتحاد الهيدروجين مع معادن ذات كهروسالبية أقل من 1.2 من الزمرتين (a1, a2) أي مع عناصر القطاع S ماعدا عنصري البريليوم و المغنزيوم حيث  $BeH_2$  تساهمي و  $MgH_2$  صفاته وسط بين الهيدريدات التساهمية والأيونية [23]. تتصف الهيدريدات الأيونية بدرجة إنصهارها العالية و بوجود أيون ( $H^{-1}$ ) يمكن الكشف عن وجوده من خلال التحليل الكهربائي لمنصهر الهيدريد حيث يتولد غاز الهيدروجين عند القطب الموجب [24].

### 2-8-1 الهيدريدات التساهمية: Covalent Hydrides

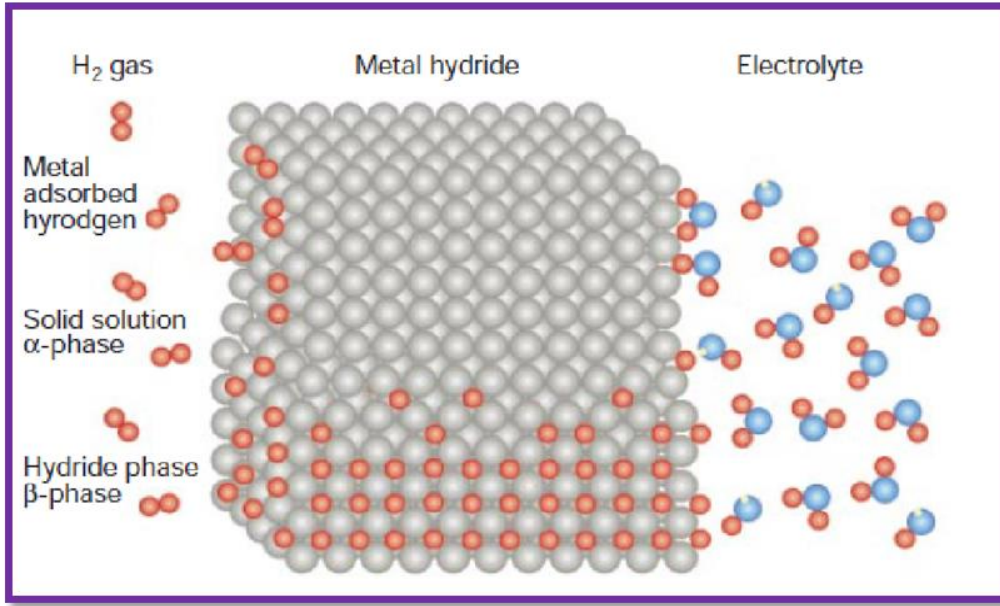
تتكون الهيدريدات التساهمية بإتحاد الهيدروجين مع عنصر أو أكثر من عناصر القطاع P (13،14،15،16،17) ذات كهروسالبية أكبر من 1.5 من خلال مشاركة أزواج الإلكترونات بينهما [23]. وهي عبارة عن غازات أو سوائل متطايرة ذات الصيغة العامة  $MH_n$  (n تمثل الزمرة التي ينتمي إليها العنصر) [24]، لها نقاط إنصهار و غليان منخفضة بالإضافة إلى أنها غير موصلة للحرارة و الكهرباء. ومن أشهر الأمثلة على هذا الهيدروكربونات.

### 3-8-1 هيدريدات المعادن: Metal Hydrides

تتفاعل المعادن والمركبات المعدنية والسبائك بشكل عام مع الهيدروجين وفق المعادلة التالية (5-1) [25]:



هذا التفاعل يؤدي إلى تكوين هيدريدات المعادن ذات تركيب كيميائي قياسي و غير قياسي و التي يتواجد فيها الهيدروجين في المواقع البينية رباعية (tetrahedral sites) أو ثمانية (Octahedral sites) الوجوه في التركيب البلوري ولهذا يطلق عليها أيضا بالهيدريدات البينية، يتصرف المعدن في هذه الحالة بشكل أسفنجي و يقوم بامتصاص ذرات الهيدروجين بدل جزيئاته عند شروط معينة من ضغط و درجة حرارة [23]. تشكل الهيدريدات المعدنية وسيلة لتخزين الهيدروجين كما هو موضح في الشكل (8-1)، والتي أصبح تطبيقها مهم في خلايا الوقود و في العديد من التطبيقات الأخرى التي يعتمد عليها اقتصاد الهيدروجين [25].



الشكل (8-1): آلية تخزين الهيدروجين في هيدريد المعادن.

## 9-1 الترابيات النادرة: Rare earths

أكتشفت عناصر الترابيات النادرة عام 1787 بواسطة العالم الجيولوجي و الكيميائي السويدي كارل أكسل أرينيوس (Carl Axel Arrhenius)، حيث عرفت أول مرة بإسم "يوتربايت" نسبة لمحجر في قرية يوتربي (ytterby) في السويد، وفي عام 1800 تم إعادة تسميتها جادولينايت (gadolin)

1	2											13	14	15	16	17	18							
1	H											5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne	
2	3	4											13	14	15	16	17	18						
2	Li	Be											5	B	6	C	7	N	8	O	9	F	10	Ne
3	11	12											13	14	15	16	17	18						
3	Na	Mg											13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar
4	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36						
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr						
5	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54						
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe						
6	55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86						
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn						
7	87	88	89	104	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	115	116	117	118						
7	Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Uub	Uut	Uuq	Uup	Uuh	Uus	Uuo						
			6	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71							
			6	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu							
			7	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103							
			7	Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr							

عناصر الأتربة النادرة

الشكل (9-1): الجدول الدوري.

بحسب تعريف الإتحاد الدولي للكيمياء تعتبر العناصر الترابية النادرة ( Rare earth elements) التي يختصر رمزها في (REE) عناصر كيميائية كغيرها من العناصر كالكربون والهيدروجين والأكسجين مكونة من خمسة عشر عنصر كيميائي متواجد في الجدول الدوري تتراوح أعدادها الذرية بين 57 و 71 (تدعى اللانثانيدات) بالإضافة إلى عنصري السكندنيوم (Sc) و الإتريوم (Y). يعتبر السكندنيوم (Sc) والإتريوم على أنهما عناصر ترابية نادرة بسبب ظهورها في المعادن مع اللانثانيدات [26] وذلك بسبب خواصها الكيميائية المشابهة لها.

أطلق إسم «نادرة» على هذه العناصر بسبب قلة الأماكن التي كانت تستخرج منها سابقا بالإضافة إلى أن العلماء وجدوا صعوبات من أجل فصل كل عنصر على حدا بصورة نقية عن باقي العناصر المختلطة به، إلا أنه مؤخرا و بإستثناء البروميثيوم (Pm) غير المستقر فإنه يعثر على تركيز عالٍ نسبيا من هذه العناصر في القشرة الأرضية، حيث السيريوم (Ce) هو من العناصر الأكثر وفرة في القشرة الأرضية [27]. أصبحت هذه المعادن أحد إهتمامات التي يشتغل بها العالم الآن بعد أن تحولت إلى سلاح إستراتيجي حيث تهيمن دولة الصين على الجزء الأكبر من إنتاجها .

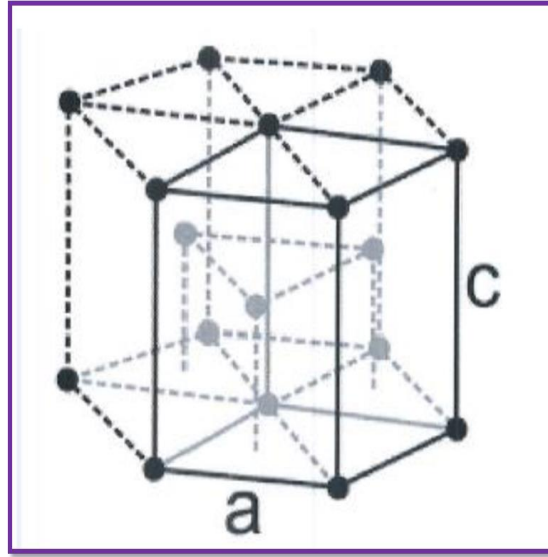
تم تقسيم عناصر الأتربة النادرة إلى قسمين:

- عناصر خفيفة وتتواجد على القشرة الأرضية وتشمل كل العناصر المحصورة بين الأنتاليوم (La) و الأوربيوم (Eu).

-عناصر ثقيلة تتواجد في داخل القشرة الأرضية و تشمل كل من الغالدينيوم (Gd) و الوتيسيوم (Lu) و ما بينهما من العناصر.

تتبلور عناصر الترابيات النادرة في النظام البلوري السداسي (ماعدا عناصر السيريوم (Ce)، السماريوم، الأوربيوم (Eu) و الإيتربيوم (Yb) كما موضح في الشكل (1-10) وهي معادن براقية تشبه الفضة تتفاعل كيميائيا [28]، و التوزيع الإلكتروني لمعظمها يكون ضمن مدار 4f [29] وهذا ما يجعلها تتشابه من ناحية الخواص الكيميائية مما يؤدي إلى صعوبة فصلها بالطرق الكيميائية التقليدية، و لكن يوجد إختلاف فيما بينها من ناحية خواص أخرى كالإلكترونية والمغناطيسية.....الخ.





الشكل(10-1):التركيب البلوري السداسي ممرکز الوسط لعناصر الترابيات النادرة [28].

في نهاية النصف الثاني من القرن العشرين زاد الطلب على المعادن الترابية النادرة و ذلك لأهميتها البالغة في التطبيقات المختلفة و يمكن أن تستخدم في:

- تعتبر موصل للكهرباء.
- تستخدم كعوامل مؤكسدة.
- تدخل في صناعة تكرير النفط ومشتقاته.
- تستخدم في صناعة الهواتف النقالة الذكية.
- يستخدم في صناعة بعض أنواع الأجهزة الحديثة شاشات التلفاز المسطحة و أجهزة الحاسوب المحمولة [29].
- تستخدم في صناعة محركات السيارات الهجينة.

### 1-9-1 الهولميوم: Holmium

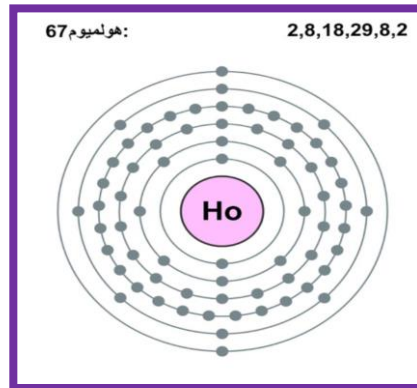
إسم الهولميوم مشتق من كلمة هولميا اللاتينية (Holmia) و التي تعني ستوكهولم (عاصمة السويد)، تم إكتشافه بواسطة الكيميائيين السويديين جاك لويس سوريت (Jacques-Louis Soret) و مارك ديلافونتين (Marc.Delafontaine) و ذلك عام 1878 ميلادي [30]

حيث أطلقوا عليه تسميه العنصر X، و في عام 1879 ميلادي قام الكيميائي السويدي بير تيودور كليف (Per Teodor Cleve) بفصله كيميائيا عن عنصري الإربيوم و الثوليوم.



الشكل(11-1):ذرة الهولميوم

يعد عنصر الهولميوم (Holmium) في الكيمياء أحد العناصر الكيميائية ويمتلك الرمز Ho ورقم ذري مقداره 67 في الجدول الدوري، و هو عنصر معدني ثلاثي التكافؤ ينتمي للعناصر الترابية النادرة وبوجه التحديد العناصر الترابية النادرة الثقيلة [30]. يتواجد على شكل مادة صلبة في درجة حرارة الغرفة.



الشكل(12-1): التوزيع الإلكتروني لذرة الهولميوم .

### 1-1-9-1 خصائص الهولميوم [31]: Holmium properties

- يتميز بأنه معدن أرضي أبيض اللون يميل في أغلب الأحيان إلى اللون الفضي.
- يمتلك قوة مغناطيسية وكثافة عالية جدا.
- كهروساليته منخفضة نوعا ما بالتقريب حوالي 1.2.
- له نظام بلوري سداسي الشكل.

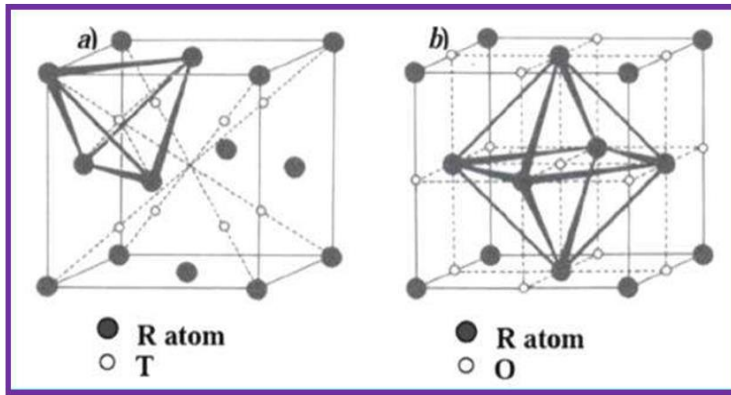
- يكون الهولميوم المعزول مستقرا في الهواء الجاف في درجة حرارة الغرفة، لكنه يتفاعل بسهولة مع الماء ويتآكل بسهولة.
- الهولميوم قابل للإحتراق عند تسخينه لتكوين أكسيد هولميوم ( $\text{Ho}_2\text{O}_3$ ).
- له نقاط إنصهار وغلbian ثابتة.

### 2-1-9-1 إستخدامات الهولميوم [30]: Holmium uses

- يعرف الهولميوم بإستخدام الليزر الخاص به في العمليات الجراحية لعلاج أمراض البروستاتا.
- يستخدم لصناعة الأدوات الإلكترونية.
- يستخدم لطلاء الزجاج لعكس الأشعة فوق بنفسجية.
- هو أحد الملونات المستخدمة في المجوهرات. وذلك لتوفير لون مزدوج بين الأصفرات و الورودي.

### 10-1 هيدريدات الترابيات النادرة: Rare earths hydrides

حضيت هيدريدات الترابيات النادرة بإهتمام كبير و ذلك بسبب إمكانية تطبيقها في تخزين الهيدروجين، تتم هذه العملية عن طريق الإمتصاص حيث تتموضع ذرات الهيدروجين في الفراغات البينية رباعية الوجوه (tetrahedral sites) أو ثمانية الوجوه (Octahedral sites) داخل الشبكة البلورية للترابيات النادرة كما هو موضح في الشكل (13-1). و يتم هذا التشكل تحت ظروف معينة من درجة حرارة وضغط [32]، يمكن أن تتشكل هيدريدات قياسية ( $\text{RH}_y$ ) أو هيدريدات غير قياسية ( $0 < y \leq 3$ ) [33].



الشكل (13-1): المواقع البينية رباعية (a) وثمانية (b) الأوجه للبنية المكعبة ممرزة الأوجه

[32].

أثبتت الأبحاث وجود عدة أطوار أساسية مختلفة للهيدريدات كما هو موضح في الشكل (14-1) والتي تتمثل في:

### الطور $\alpha$ :

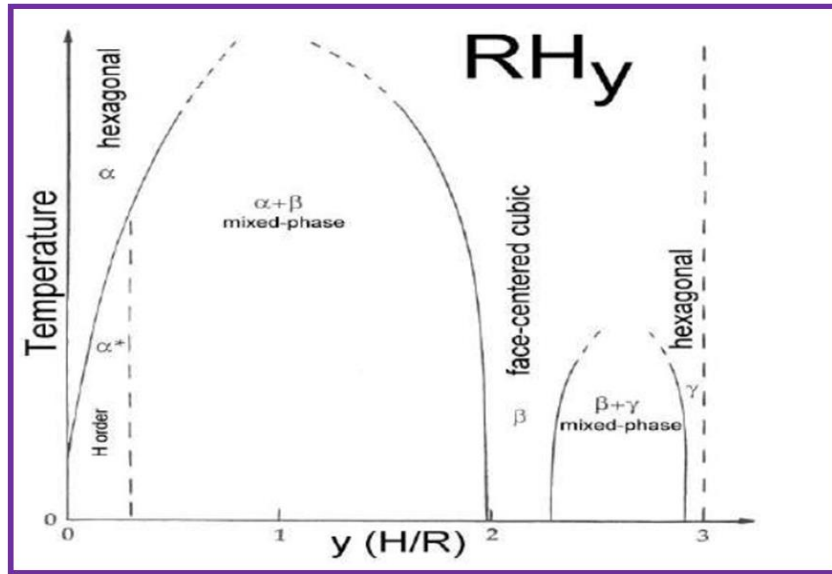
هذا الطور عبارة عن محلول صلب حيث تشكل ذرات الترابيات النادرة (REE) شبكة سداسية الشكل وتحتل ذرات الهيدروجين (H) المواقع البينية رباعية السطوح (Tetrahedral) لهذه الشبكة بتركيزات مخففة ( $y < 0.1$ ).

### الطور $\beta$ :

هذا الطور عبارة عن ثنائي هيدريد  $RH_2$  حيث يتبلور هذا الأخير عموماً في بنية الفوريت ( $CaF_2$ ) [33]، حيث تشكل ذرات الترابيات النادرة الشبكة البلورية المكعبة الممركرة الأوجه (fcc) والهيدروجين يملئ كل المواقع البينية رباعية السطوح (Tetrahedral).

### الطور $\gamma$ :

هذا الطور عبارة عن ثلاثي الهيدريد  $RH_3$  وبنيته هي من النوع  $HoD_3$  مع تكوين ذرات المعدن شبكة سداسية و الهيدروجين يملئ كل المواقع البينية الثمانية (Octahedral) والرباعية (Tetrahedral).



الشكل (14-1): مخطط الأطوار الثلاثة لهيدريدات الترابيات النادرة .

### 1-10-1 ثنائي هيدريد الهولميوم: Holmium dihydride

ثنائي هيدريد الهولميوم هو مركب كيميائي ينتمي إلى عائلة هيدريدات الترابيات النادرة له الصيغة الجزيئية  $\text{HoH}_2$ ، وهو عبارة عن مسحوق أسود رمادي غير قابل للذوبان في الماء ولكنه قابل للذوبان في الأحماض، يكون مستقر في الظروف العادية ولكن بإمكانه أن يتحلل في درجات الحرارة العالية [34]، يمكن تصنيع هيدريد الهولميوم عن طريق تفاعل معدن الهولميوم مع غاز الهيدروجين في درجات حرارة وضغوط عالية ويحدث هذا التفاعل في وعاء مغلق لمنع تسرب غاز الهيدروجين ومن ثم يتم تنقية المنتج الناتج باستخدام تقنيات مختلفة كالتقطير بالتفريغ والتسامي، توجد طريقة أخرى لتصنيعه عن طريق تقليل أكسيد الهولميوم بغاز الهيدروجين فنتج لنا شكلا أكثر نقاءا من هيدريد الهولميوم لكن تتطلب درجات حرارة أعلى وأوقات تفاعل أطول.

### 2-10-1 إعتبارات السلامة لهيدريد الهولميوم: Safety considerations for holmium hydride

يعتبر هيدريد الهولميوم مركب شديد التفاعل إذ يمكن أن يتفاعل بعنف مع الماء والأحماض، يجب التعامل معه بحذر وعناية حيث إذا تم إستنشاقه أو تناوله يمكن أن يسبب تهيج في العينين، الجلد والجهاز التنفسي لذا يجب إتخاذ إحتياطات السلامة المناسبة كالمعدات والقفازات، النظارات الواقية، جهاز التنفس الصناعي أثناء التعامل مع هذا المركب.

### 3-10-1 خصائص هيدريد الهولميوم: holmium hydride properties

هيدريد الهولميوم يتميز بالعديد من الخصائص الفريدة التي تجعله مفيدا في تطبيقات مختلفة. له مساحة سطح عالية، بالإضافة إلى إمكانية إعتباره مغناطيسيا مما يعني أنه يجذب إلى المجال المغناطيسي وهذه الخاصية تجعله مفيدا في التطبيقات المغناطيسية، يحتوي كذلك على موصلية كهربائية عالية تساعد في التطبيقات الإلكترونية [34]، ويمكنه أيضا إمتصاص كميات كبيرة من غاز الهيدروجين لذا فهو من أهم الوسائل لتخزين الهيدروجين.

**Conclusion : 11-1 خلاصة:**

تطرقنا في هذا الفصل إلى دراسة حول الهيدروجين بإعتباره وقودا مستقبلي للطاقة النظيفة حيث استطعنا تبين أنجع طرق إنتاجه وتخزينه وعملية نقله، و اهتمام الجزائر بعقد اتفاقيات لإنتاج الهيدروجين الأخضر، حيث ركزنا أكثر على كيفية تخزينه من خلال عدة طرق يتم تطبيقها في ذلك كالغاز أو السائل أو الصلب بطريقتي الإمتزاز والإمتصاص. يمكن تعريف الهيدريدات على أنها إتحاد الهيدروجين مع بعض العناصر من عناصر الجدول الدوري، حيث نستطيع تقسيم هذه الهيدريدات إلى هيدريدات أيونية، تساهمية ومعدنية. من بين الهيدريدات المعدنية تطرقنا إلى هيدريدات الترابيات النادرة و بالأخص هيدريد الهولميوم .

## المراجع :

## مراجع باللغة العربية:

- [2] عمر خليل أحمد الجبوري، حمد حسن أحمد الجبوري. كتاب مبادئ الطاقات المتجددة المعهد التقني-الحوبيجة وحدة بحوث الطاقات المتجددة (2010).
- [3] محمد حامد سعيد. الكيمياء اللاعضوية المرحلة الثانية الفصل الثاني المحاضرة الأولى. (2017-2018).
- [4] حسن بوزيان. كتاب دراسة تحليلية لعناصر الجدول الدوري (الجزء الأول). ديوان المطبوعات الجامعية. (2017).
- [5] سمير سعدون مصطفى، بلاد عبد الله ناصر، محمود خضر سليمان. كتاب الطاقة البديلة مصادرها وإستخدامها. دار اليازوري العلمية. (2012).
- [13] حسان حويشة. قرار أوروبي لصالح إنتاج الهيدروجين الجزائري ونقله إلى أوروبا. الشروق. (2022).
- [14] سفيان . ع . الجزائر وإيطاليا. قوة المتوسط. الشروق. (2023).
- [26] لعزیز ابراهيم الواصل-معتصم ابراهيم خليل-كيمياء الانتثيدات والالكتنيدات الطبعة الثالثة دار العيكان جامعة الملك سعود المملكة العربية السعودية. (2019).
- [30] حسن بوزيان. كتاب دراسة تحليلية لعناصر الجدول الدوري (الجزء الثاني). المنظمة العربية للتربية و الثقافة و العلوم. (2017).
- [35] روجر موريزون الهولميوم: التاريخ، الخصائص، التركيب الكيميائي و الاستخدامات (2021).

## مراجع أجنبية:

- [1] Hassan, Issa Zainalabdeen, and Ameer Hawas Khorsheed. "Theoretical study of hydrogen adsorption on graphene nanostructures functionalized with nickel for solid state hydrogen storage." *Journal of Education and Science (ISSN 1812-125X)*, 30, No: 2, 2021 (19-32).
- [6] P. Häussinger, R. Lohmüller, and A. M. Watson, "Hydrogen," in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000. D. Agrawal, *Nanoscience and Nanomaterial*. 2013.

- [7] Holladay, Jamie D., et al. "An overview of hydrogen production technologies." *Catalysis today* 139.4 (2009): 244-260.
- [8] Kumar, Shashi, Surendra Kumar, and Jitendra K. Prajapati. "Hydrogen production by partial oxidation of methane: modeling and simulation." *International Journal of Hydrogen Energy* 34.16 (2009): 6655-6668
- [9] Ajanovic, Amela, M. Sayer, and Reinhard Haas. "The economics and the environmental benignity of different colors of hydrogen." *International Journal of Hydrogen Energy* 47.57 (2022): 24136-24154.
- [10] Arcos, Jose M. Marín, and Diogo MF Santos. "The Hydrogen Color Spectrum: Techno-Economic Analysis of the Available Technologies for Hydrogen Production." *Gases* 3.1 (2023): 25-46
- [11] Srivastava, Rohit, Jayeeta Chattopadhyay, and Diogo MF Santos, eds. *Solar-Driven Green Hydrogen Generation and Storage*. Elsevier, 2023.
- [12] Hassan, Qusay, et al. "Renewable energy-to-green hydrogen: A review of main resources routes, processes and evaluation." *International Journal of Hydrogen Energy* (2023).
- [15] <https://attaqa.net/wp-content/uploads/2021/10/ce943be8824807573e3d363d01058edb.jpg>
- [16] A. Züttel, "Hydrogen Storage Methods," *Naturwissenschaften*, pp. 157-172, 2004.
- [17] Tzimas, Evangelos, et al. "Hydrogen storage: state-of-the-art and future perspective." EU Commission, JRC Petten, EUR 20995EN (2003).
- [18] T. Riis, E. Hagen, P. Vie, and Ø. Ulleberg, "Hydrogen production R&D: Priorities and gaps," *Int. Energy Agency Study*, pp. 5–18, 2003.
- [19] S. Franzky, "High-pressure 825 bar hydrogen storage," *Fuel Cells Bulletin*, vol. 2002, no. 9, pp. 9-10, 2002.
- [20] Zhou, Li. "Progress and problems in hydrogen storage methods." *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 9.4 (2005): 395-408



- [21] Klerke, Asbjørn, et al. "Ammonia for hydrogen storage: challenges and opportunities." *Journal of Materials Chemistry* 18.20 (2008): 2304-2310.
- [22] Greenwood, N. N., and A. Earnshaw. "Chemistry of the Elements [Internet]. 2nd Editio." Boston, MA (1997).
- [23] Libowitz, G. G., and A. J. Maeland. "Hydrides." *Handbook on the physics and chemistry of rare earths* 3 (1979): 299-336.
- [24] Mueller, William M., James P. Blackledge, and George G. Libowitz, eds. *Metal hydrides*. Elsevier, 2013.
- [25] W. Grochala and P. P. Edwards, "Thermal Decomposition of the Non-Interstitial Hydrides for the Storage and Production of Hydrogen," *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 3, pp. 1283–1315, 2004.
- [27] Jha, Manis Kumar, et al. "Review on hydrometallurgical recovery of rare earth metals." *hydrometallurgy* 165 (2016): 2-26.
- [28] Dronskowski, Richard, Shinichi Kikkawa, and Andreas Stein, eds. *Handbook of Solid State Chemistry*, 6 Volume Set. John Wiley & Sons, 2017
- [29] A. Thayer, FOUNDATION OF INORGANIC CHEMISTRY. Reserved by chemistry 1science (2018).
- [31] Britannica, The Editors of Encyclopaedia. "holmium". *Encyclopedia Britannica*, Invalid Date, <https://www.britannica.com/science/holmium>. Accessed 24 June 2023.
- [32] O. J. Żogał, B. Staliński, and S. Idziak, "NMR of  $^1\text{H}$  and  $^{27}\text{Al}$  in Aluminum Trihydride\*," *Zeitschrift für Phys. Chemie*, vol. 145, no. 1–2, pp. 167–177, Jan. 1985.
- [33] Y. Wang and M. Y. Chou, "Energetics and lattice contraction of  $\beta$ -phase  $\text{YH}_{2+x}$ ," *Phys. Rev. B*, vol. 49, no. 15, pp. 10731–10734, Apr. 1994.
- [34] Shaked, H., et al. "Neutron-diffraction study of the magnetic structures in  $\text{R D}_2$  (R= Tb, Dy, Ho, and Er)." *Physical Review B* 30.1 (1984): 328.



الفصل الثاني:  
نظرية دالية الكثافة  
DFT وبرنامج  
الحساب

## 2-1 مقدمة:

ترتبط الخواص الفيزيائية و الكيميائية للمواد الصلبة التي تتفاعل كهربائيا فيما بينها إرتباطا وثيقا ببنيتهما الإلكترونية، لذلك و من أجل معرفة هذه الخواص وحب علينا دراسة نظام متعلق بسلوك الإلكترونات و الأنوية و يتطلب منا هذا إستخدام ميكانيكا الكم والتي تعتمد على حل معادلة شرودينغر المستعصية [1]، حيث قام بعض العلماء بوضع بعض التقريبات من أجل تبسيطها و تعتبر نظرية دالية الكثافة (Density Functional theory) والتي تم وضعها سنة 1927 من هذه الطرق و هي تعتمد على وصف النظام بالكثافة  $\rho(r)$ ، أي أنه يمكن التعبير عن طاقة النظام الإلكتروني كدالة لكثافة الإلكترون، وهي نظرية إزدهرت منذ عدة عقود [2].

## 2-2 معادلة شرودينغر للبلورة: Schrodinger equation.

في ميكانيكا الكم معادلة شرودينغر هي عبارة عن معادلة تفاضلية جزئية من الدرجة الثانية تصف كيفية تغير الحالة الكمية لنظام فيزيائي [3] وهي تعتبر منطلق كل الدراسات الكمية لنظام الكوانتي للمواد [4]، ظهرت على يد العالم الفيزيائي النمساوي أرفين شرودينغر ( Erwin Schrodinger) والذي نال عليها جائزة نوبل للفيزياء [5]، وتكتب بالشكل التالي:

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

H: يمثل مؤثر هاميلتون النظام.

E: يمثل الطاقة الكلية للنظام.

$\Psi$ : الدالة الموجية للنظام.

الهاملتون لنظام بلوري مؤلف من عدد كبير من الجسيمات المتفاعلة فيما بينها هو عبارة عن مجموع الطاقة الحركة لكل الجسيمات وكمون التفاعل وأحيانا طاقة التفاعل مع الوسط الخارج. في غياب الحقل الخارجي يمكن كتابة الهاملتون على الشكل التالي:

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

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

حيث  $\hbar = \frac{h}{2\pi}$  و  $\hbar$  يمثل ثابت بلانك.

$$TN = \sum_{\alpha} \frac{p_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} = - \sum \frac{\hbar^2}{2M} (\nabla_{\alpha}^2)$$

يمثل الطاقة الحركية للأنوية.

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

طاقة تفاعل إلكترون\_إلكترون.

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

طاقة تفاعل إلكترون\_نواة.

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

طاقة تفاعل نواة\_نواة.

المعاملات  $i$  و  $j$  خاصة بالإلكترونات.

المعاملات  $\alpha$  و  $\beta$  خاصة بالأنوية.

$M$  و  $m$ : كتل الإلكترونات والأنوية على الترتيب.

$ez_{\alpha}$ : شحنة النواة  $\alpha$ .

$$|\vec{R}_{\alpha} - \vec{R}_{\beta}|$$

المسافة بين النواتين  $\alpha$  و  $\beta$ .

$$|\vec{r}_i - \vec{R}_{\alpha}|$$

المسافة بين النواة  $\alpha$  و الإلكترون  $i$ .

$$|\vec{r}_i - \vec{r}_j|$$

المسافة بين الإلكترونين  $i$  و  $j$ .

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

مؤثر لابلاس.

إذا كانت معادلة شرودينغر مستقلة عن الزمن فإنها تكتب من الشكل.

$$H\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = E\Psi(\vec{r}, \vec{R}) \quad (3-2)$$

تعتبر معادلة شرودينغر لنظام مكون من إلكترونات و أنوية تتفاعل مع بعضها البعض مستحيلة الحل، حيث أن حساب خصائص الحالة يكون صعباً بالنسبة لنظام مكون من  $N$  ذرة [4] بوجود عدد كبير من المجاهيل ومنه تم وضع بعض التقريبات لتبسيط هذه العبارة، نذكر منها:

## 3-2 تقريب بورن-اوبن هايمر: The Born-Oppenheimer approximation.

يعتبر تقريب بورن-اوبن هايمر من أول التقريبات المستخدمة في حل معادلة شرودينغر للأنظمة المعقدة، حيث يعتمد على فصل حركة الإلكترونات عن الأنوية مع الأخذ بعين الاعتبار أن كتلة الإلكترون أقل بكثير من كتلة النواة و العكس بالنسبة للسرعة فإن سرعة الإلكترون أكبر من سرعة النواة، لهذا يتم إهمال سرعة النواة وإعتبارها ساكنة أمام سرعة الإلكترونات ويكون تفاعل الأنوية فيما بينها ثابت [6].

$$T_N=0, V_{NN}=cte$$

ومنه تكتب معادلة هاميلتون على الشكل التالي:

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

تصبح معادلة شرودينغر تسمى معادلة شرودينغر للإلكترونات وتكتب من الشكل:

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

حل معادلة شرودينغر بالنسبة لجسم صلب لا يزال صعبا رياضيا لذلك وجب اللجوء لتقريبات أخرى.

## 4-2 تقريب هارترى-فوك: The Hartree-Fock approximation.

في عام 1928 قام العالم هارترى بوضع أول نموذج كمي لوصف الذرة متعددة الإلكترونات وبعدها في عام 1930 قام العالم الإنجليزي فوك بتطوير هذا النموذج ليسمى نموذج الإلكترون المستقل [7]، حيث أن كل إلكترون يتحرك منفردا في الحقل المتوسط المتولد عن الأنوية وباقي الإلكترونات أي ننتقل من دراسة عدد كبير من الإلكترونات إلى دراسة إلكترون منفرد، تصبح معادلة هاميلتون في هذه الحالة تكتب على الشكل:

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

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_i(\vec{r}_i) + V_i(\vec{r}_i) \quad (7-2)$$

$U_i(\vec{r}_i)$ : تمثل الطاقة الكامنة للإلكترون  $i$  في حقل الأنوية  $K$  وهي من الشكل:

$$U_i(r_i) = - \sum_K \frac{Z_K e^2}{4\pi\epsilon_0 |\vec{r}_i - \vec{R}_K|}$$

$\vec{R}_K$ : تمثل موضع الأنوية.

$V_i(r_i)$ : تمثل الكمون الفعلي لهارثري. ويكتب من الشكل:

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

ومنه تكتب:

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + V_{eff}(\vec{r}_i) \quad (8-2)$$

حيث  $V_{eff}(\vec{r}_i)$  الجهد المؤثر للإلكترون  $i$ .

وتكتب دالة الموجة الكلية للنظام ذو  $N$  إلكترون كجاء لدوال الحالة على الشكل:

$$\Psi(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots) = \prod_{i=1}^N \Psi_i(\vec{r}_i) \quad (9-2)$$

الطاقة الكلية للنظام والتي تسمى مجموع الطاقات الموافقة لكل حالة إلكترونية تكتب كالآتي:

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

ومنه فإن معادلة شرودينغر للإلكترونات تكتب من الشكل:

$$\left[ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla_i^2 + U_i(\vec{r}_i) + V_i(\vec{r}_i) \right] \varphi_i(\vec{r}) = \epsilon_i \varphi_i(\vec{r}) \quad (11-2)$$

## 5-2 نظرية دالية الكثافة: Density functional theory

تعتبر نظرية دالية الكثافة من أهم نظريات ميكانيكا الكم المعتمد عليها في علم الفيزياء والكيمياء وذلك بسبب إمكانية تطبيقها في مجالات عديدة، ظهرت فكرتها الأساسية في بداية القرن التاسع عشر على يد كل من العالمين "لينون توماس Thomas Lenon" و"انريكو فيرمي Enrico Fermi" سنة 1927 لكن لم يكن بالإمكان إستعمالها حتى عام 1960 [8]، تم تطويرها

سنة 1964 على يد "هوهنبارغ Hohenberg" و "كوهن Kohn" من خلال نظريتهما التي أثبتت إمكانية إستغلال دالية الكثافة في حساب خصائص النظام [9].

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

قام كل من العالمين هوهنبارغ و كوهن بإعادة صياغة نظرية دالية الكثافة DFT وذلك بوضع نظريتين أساسيتين من أجل تحديد جميع المميزات لنظام متعدد الإلكترونات بشكل دقيق من خلال كثافة الإلكترون [10].

تنص النظرية الأولى على أن الطاقة الكلية لنظام الإلكترونات المتفاعلة في كمون خارجي  $(ext)$  هي دالية وحيدة لكثافة الإلكترونات  $\rho(r)$  [1] تكتب على النحو التالي:

$$E = E(\rho) \quad (12-2)$$

ويمكن صياغتها أيضا بالشكل:

$$E(\rho) = F(\rho) + \int \rho(r) V_{ext}(r) d \quad (13-2)$$

حيث أن:  $F(\rho)$ : دالة شاملة لكثافة الإلكترون و تكتب بالشكل:

$$F[\rho] = T(\rho) + V_{e-e}[\rho(r)] \quad (14-2)$$

$T(\rho)$ : يمثل الطاقة الحركية للإلكترون.

$V_{e-e}$ : طاقة تفاعل إلكترون\_إلكترون.

-كثافة الإلكترونات  $\rho(r)$  يجب أن تحقق:

$$\int \rho(r) dr = n \quad (15-2)$$

$n$ : عدد الإلكترونات.

و في عام 1965 قام العالمان هوهنبارغ و كوهن بوضع النظرية الثانية التي تنص على أن الكثافة التي تعطي الحد الأدنى للطاقة الكلية للنظام هي كثافة الحالة الأساسية للجسيمات بالضبط، وكل خصائص الحالة الأساسية هي دالية لكثافة الإلكترونات.

$$E(\rho_0) = \min E[\rho(r)] \quad (16-2)$$

$(\rho_0)$ : كثافة الحالة الأساسية.

حيث نعبر عن دالية الطاقة بـ:

$$E[\rho] = \langle \Psi | H | \Psi \rangle \quad (17-2)$$

ودالية كثافة الحد الأدنى بـ:

$$E[\rho] = \langle \Psi | T + H | \Psi \rangle \quad (18-2)$$

$T$ : الطاقة الحركية للإلكترونات.

$V$ : كمون تفاعل الإلكترونات.

## 2-5-2 معادلة كوهن شام (Kohn-sham)

سعى العالمان كوهن وشام لتطوير نظرية دالية الكثافة ( $DFT$ ) حيث تمكنا سنة 1965 من وضع معادلات سميت بمعادلات كوهن شام و التي تقوم بدراسة تغير كثافة الإلكترونات كمجموع كثافة الجسيمات باستخدام مبدأ التغيرات للحصول على كثافة الحالة الأساسية.

يمكن حساب كثافة الحالة الأساسية لجملة متكونة من  $N$  إلكترون بوجود كمون خارجي باستعمال العلاقة:

$$\rho(r) = \sum \Psi_i^*(\vec{r}) \Psi_i(\vec{r}) \quad (19-2)$$

-دالية الطاقة الكلية للإلكترونات تكتب:

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

$T$ : الطاقة الحركية للإلكترونات في حالة تفاعل.

$V$ : كمون التفاعل (إلكترون-إلكترون).

-طاقة هاتري-فوك:

$$E_{HF} = T_0 + (V_H + V_X) \quad (13-2)$$



حيث أن:

$T_0$ : الطاقة الحركية للإلكترونات الحرة.

$V_H$ : كمون هارترى.

$V_X$ : كمون تبادل الإلكترونات ويعطى بـ:

$$V_X = V - V_H$$

-يمكن كتابة الدالية  $F_{HK}$  كما يلي:

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

$V_C$ : كمون ارتباط الإلكترونات ويعطى بـ:

$$V_C = T - T_0$$

$V_{XC} = V_X + V_C$ : كمون تبادل-إرتباط.

-تكتب داليا الطاقة الكلية على الشكل التالي:

$$E(\rho) = T_0(\rho) + V_H + V_{XC} + V_{ext}(\rho) \quad (22-2)$$

-و في الأخير يمكن كتابة معادلة كوهن-شام على النحو الآتي:

$$(T_0(\rho) + V_H(\rho) + V_{XC}(\rho) + V_{ext}(\rho))\phi_i = \varepsilon_i \phi_i \quad (23-2)$$

حلول معادلة كوهن-شام: the Kohn-Sham Solution تعطى بالعلاقة التالية:

$$\Psi_{i(r)} = \sum C_{i\alpha} \phi_{\alpha}(r) \quad (24-2)$$

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

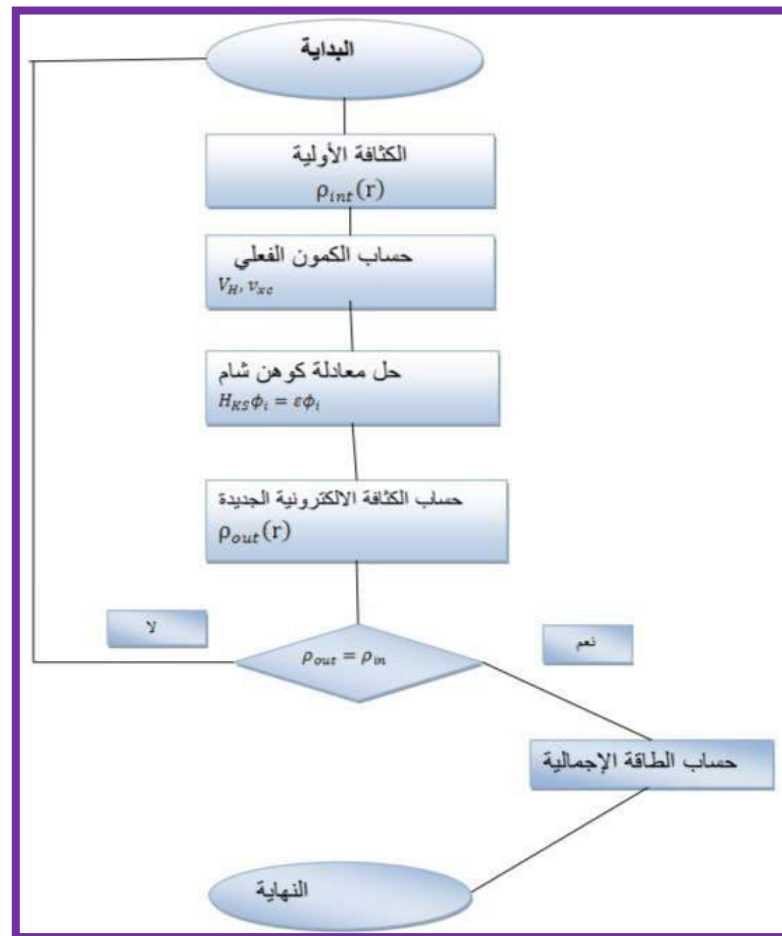
عمليا لحساب المعاملات  $C_{i\alpha}$  وجب حل المعادلات الأساسية بطريقة الدورات تكرارية كما هو

موضح في الشكل (2-2) التالي [11].

$$(H - \varepsilon_i O)C_i = 0 \quad (25-2)$$

$H$ : هميلتون كوهن-شام.

0:مصفوفة التغطية.



الشكل(1-2): مخطط حل معادلة كوهن شام.

## 3-5-2 طاقة تبادل – إرتباط: exchange-correlation energy

توجد عدة تقريبات لحساب طاقة تبادل-ارتباط من بينها تقريب كثافة الموضع LDA و تقريب التدرج المعمم GGA:

## 1-3-5-2 تقريب الكثافة المحلية: LDA Local Density Approximation

يعد تقريب الكثافة المحلية من أحد أبسط الطرق المستخدمة، تم اقتراح هذا التقريب من قبل العالمان كوهن و شام في عام 1965 لحل مشكلة طاقة تبادل – إرتباط [12]، وهو تقريب لنظام الكترونات غير متجانس بإعتباره نظاما متجانسا موضعيا و يملك نفس الكثافة. وتعطى طاقة تبادل-إرتباط بـ:

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) dr^3 \quad (26-2)$$

حيث  $\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}))$  طاقة تبادل-إرتباط للإلكترون (في حالة غاز الكترولونات حرة):

$$\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) = \varepsilon_x(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_c(\rho(\vec{r})) \quad (27-2)$$

حيث:

$$\varepsilon_x(\rho(\vec{r})) \text{ طاقة تبادل}$$

$$\varepsilon_c(\rho(\vec{r})) \text{ طاقة ارتباط.}$$

## 2-3-5-2 تقريب التدرج المعمم Generalized Gradient

### Approximation:

جاء تقريب التدرج المعمم كمصحح لتقريب الكثافة المحلية (LDA) حيث قام بإضافة تغيرات كثافة الإلكترونات  $\rho(\vec{r})$  عبر التدرج  $\nabla\rho(\vec{r})$  ولا يؤخذ كخاصية منتظمة للغاز الإلكتروني، تتم ترجمة النتائج المتحصل عليها في تقريب LDA على شكل سلسلة لمنشور تايلور في تقريب التدرج المعمم [10,12]، نكتب صيغة طاقة تبادل-ارتباط التالية:

$$E_{xc}^{GGA} = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r}), \nabla\rho(\vec{r})) dr^3 \quad (28-2)$$

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

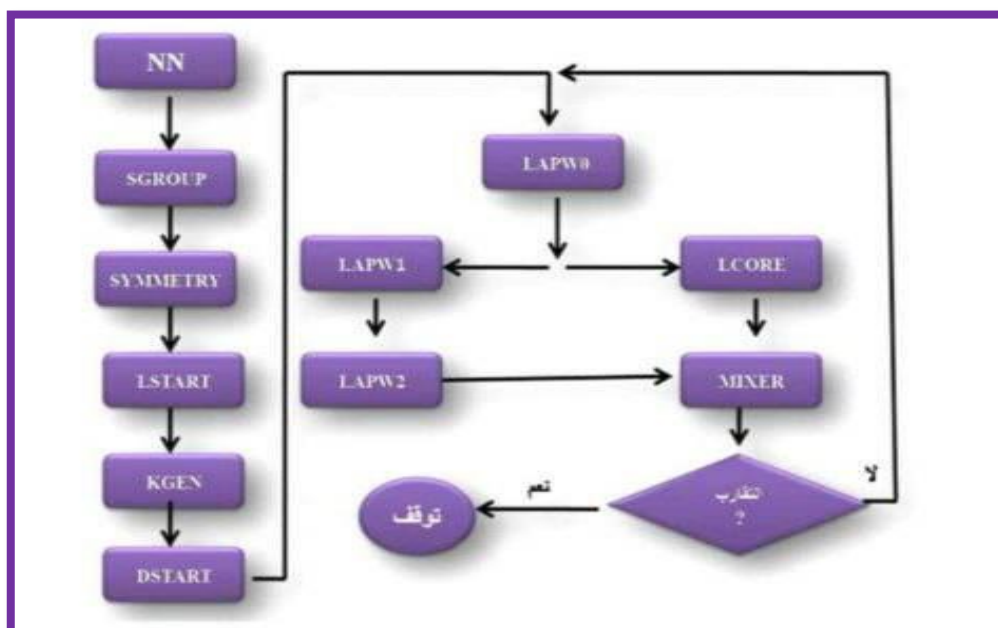
## 6-2 البرامج المعتمدة على: DFT

يوجد عدة برامج تستخدم دالية الكثافة (DFT) من بينها:

ABINIT, SIESTA وPWSCF برامج مجانية.

VASP, WIEN2K وCASTEP برامج غير مجانية.

في عملنا هذا سنعتمد على برنامج الحساب WIEN2K.



الشكل (2-2): مخطط خوارزمية عمل برنامج WIEN2K.

## 2-6-1 برنامج WIEN2K:

برنامج Wien2K هو برنامج غير مجاني تم تأسيسه سنة 1990 من قبل كل من بيتر بلاها و كارل هاينز شفارتز (B,K Schwarz, S Trickey, blaha p) من معهد كيمياء المواد في جامعة فيينا للتكنولوجيا [13]، وهو برنامج حاسوبي يسمح بالقيام بالعمليات الحسابية التي تخص البنية الإلكترونية للمادة باستخدام نظرية دالية الكثافة بدمج طريقة الأمواج المستوية المزايدة خطياً والكمون الكامل FP-LAPW، كما أجريت عليه عدة تحديثات في السنوات التي تلت اكتشافه حيث سميت كل نسخة بسنة نشرها، و من بين هذه النسخ WIEN97/WIEN95/WIEN93، شهد إصدار برنامج WIEN2K لسنة 2000م رواجاً واسعاً لتحديثات وتحسينات كبيرة التي طرأت عليه. يعمل هذا البرنامج تحت نظام التشغيل LINUX وحديثاً أصبح من الممكن استخدامه تحت نظام WINDOWS [14,15].

## 2-6-2 مميزات البرنامج [16]:

- يحتوي على واجهة تطبيقية بصيغة حديثة ممثلة في العمل مباشرة على الإنترنت أي يمكن العمل به عن بعد.
- يمكن إضافة برامج مرفقة له كبرنامج XCrysDen والذي يسمح بمشاهدة ثلاثية الأبعاد لبنية المادة، للكثافة الإلكترونية وغيرها.

- يقوم برسم بعض المنحنيات تلقائياً مع وضع البيانات اللازمة لذلك ويمكن أيضاً إستنتاج بعض المعادلات الفيزيائية تلقائياً بفضل إحتوائه على بيانات من الجدول الدوري.
- البرنامج غير مجاني إلا أنه غير باهظ الثمن مثل البرامج الأخرى.
- يعمل من خلال إدخال معلومات بنية بلورية ما ومواقع الذرات البلورية و نوعها، ثم نحدد طريقة حساب طاقة تبادل-إرتباط ودقة الحساب، وفي الأخير نشغل الدورة.

### 2-6-3 إستخدامات برنامج WIEN2K:

هناك عدة إستخدامات لبرنامج Wien2k نذكر منها:

- معرفة معلومات حول الطاقة الإجمالية (التحسينات البنيوية).
- حساب عصابات الطاقة وكثافة الحالات لسطح فيرمي.
- إيجاد الكثافة الإلكترونية وكثافة سبين وعوامل البنية للأشعة السينية RX.
- تحديد الخصائص المغناطيسية، البصرية، المرئية ....
- إنبعاث و إمتصاص الأشعة السينية RX.
- تدرج الحقل الكهربائي.

### 2-7- خلاصة:

توصلنا من خلال هذا الفصل إلى أنه لإيجاد الخصائص الفيزيائية للمواد يتطلب دراسة نظام الإلكترونات التي تتفاعل مع بعضها البعض ومع الأيونات، حيث يعد حساب خصائص هذا النظام أمراً صعباً لأن معادلة شرودينغر مستعصية الحل مباشرة لذلك تم الاعتماد على بعض النظريات و التقريبات من أجل إيجاد حل لها. تعتبر نظرية دالية الكثافة DFT وسيلة رياضية لحل مشاكل ميكانيكا الكم و هي من بين النظريات التي جاءت بهدف تبسيط معادلة شرودينغر و إيجاد حلول لها من خلال استعمال الطاقة كدالية لكثافة الإلكترونات الكلية. والتي تتميز بإجراء العمليات وإعطاء النتيجة في وقت قصير مقارنة بنظريات أخرى و لهذا يوجد العديد من برامج المحاكاة التي تعتمد عليها.

## المراجع:

## مراجع أجنبية:

- [1] Hohenberg, Pierre, and Walter Kohn. "Inhomogeneous electron gas." Physical review 136.3B (1964): B864.
- [2] El Khakani, M. A., and M. Chaker. "Physical properties of the x-ray membrane materials." Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena 11.6 (1993): 2930-2937.
- [5] Van Houten, Josh. "A century of chemical dynamics traced through the nobel prizes. 1998: Walter kohn and john pople." Journal of Chemical Education 79.11 (2002): 1297.
- [6] M. Born and R. Oppenheimer, "ZurQuantentheorie der Molekeln," Ann. Phys., vol. 389, no. 20, pp. 457–484, 1927.
- [7] D. R. Hartree, "The Wave Mechanics of an Atom with a non-Coulomb Central Field.Part I. Theory and Methods," Math.Proc. Cambridge Philos. Soc., vol. 24, no. 1, pp. 89–110, 1928.
- [8] Schrödinger, Erwin. "An undulatory theory of the mechanics of atoms and molecules." Physical review 28.6 (1926): 1049.
- [9] Sham, Lu Jeu, and Walter Kohn. "One-particle properties of an inhomogeneous interacting electron gas." Physical Review 145.2 (1966): 561.
- [10] Perdew, John P., Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. "Generalized gradient approximation made simple." Physical review letters 77.18 (1996): 3865.
- [11] Gimbert, Florian. Structure électronique et propriétés magnétiques de nanostructures et superéseaux Co/Ni (111). Diss. Toulouse 3, 2012.
- [12] Wu, Zhigang, and Ronald E. Cohen. "More accurate generalized gradient approximation for solids." Physical Review B 73.23 (2006): 235116.
- [13] Blaha, Peter, et al. "wien2k." An augmented plane wave+ local orbitals program for calculating crystal properties 60 (2001): 1-302.
- [14] Tran, F. "WIEN2k: An Augmented Plane Wave Plus Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties." (2018).
- [15] Palewski, T., et al. "Hydrogenation process of the Gd<sub>3</sub>M (M= Ni or Co) intermetallics compound." Journal of alloys and compounds 404 (2005): 584-587.

[16] P. Blaha, K. Schwarz, P. Sorantin, and S. B. Trickey, "Full-potential, linearized augmented plane wave programs for crystalline systems," *Comput. Phys. Commun.*, vol. 59, no. 2, pp. 399–415, 1990.

#### مراجع باللغة العربية:

[3] عامرين علي- المدرسة العليا للأساتذة بوسعادة - دروس فيزياء الكم (2019-2020).

[4] بري السعدي، أطروحة شهادة الدكتوراه في العلوم، جامعة سطيف (2003).



الفصل الثالث:  
النتائج والمناقشة

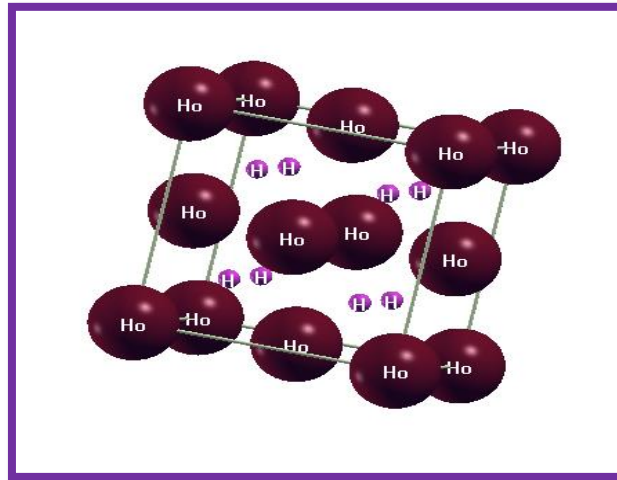


### 1-3 مقدمة: Introduction

سنتطرق خلال هذا الفصل الثالث من المذكرة إلى عرض و مناقشة النتائج المتحصل عليها بالمحاكاة، و التي تشمل الدراسة البلورية، الخصائص الإلكترونية (بنية عصابات الطاقة و كثافة الحالات)، وكذلك الخصائص التيرموديناميكية كدراسة تأثير الحرارة والضغط على بعض المعاملات الفيزيائية الميكروسكوبية مثل ثابت الشبكة البلورية ( $a_0$ )، معامل الإنضغاط (B)، معامل التمدد الحراري ( $\alpha$ )، السعة الحرارية بثبوت الحجم (Cv) وبثبوت الضغط (Cp)، درجة حرارة ديبياي ( $\theta_D$ )، حيث إستخدمنا في هذه الدراسة النموذج الشبه الهرموني لديبياي (Quasi-harmonic Debye model) المدمج في برنامج جيبس (Gibbs) لمركب ثنائي هيدريد الهولميوم  $\text{HoH}_2$  ذو البنية المكعبة الممركرة الأوجه، بالإعتماد على نظرية دالية الكثافة (DFT)، وذلك بإستخدام برنامج Wien2K في قاعدة الأمواج المستوية مزادة وخطية مع كمون كامل (FP-LAPW) وتقريب التدرج المعمم GGA.

### 2-3 طريقة الحساب: Calculation Method

من أجل بداية عملنا نقوم بفتح برنامج WIEN2K ثم نقوم بفتح نافذة StructGen التي تعتبر أهم الطرق لإنشاء العمليات الحسابية عن طريق الواجهة W2web، و من ثم ندخل المعطيات المتمثلة في الخواص الفيزيائية للبنية البلورية لثنائي هيدريد الهولميوم كتحديد نوع الخلية (مكعبة ممركرة الأوجه FCC) بحيث تكون كل الزوايا متساوية  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$  و زمرة تناظرها  $225Fm-3m$ . ومن خلال برنامج XCrysDen [1] نتحصل على شكل البنية البلورية لثنائي هيدريد الهولميوم  $\text{HoH}_2$  المبين في الشكل (1-3) التالي:

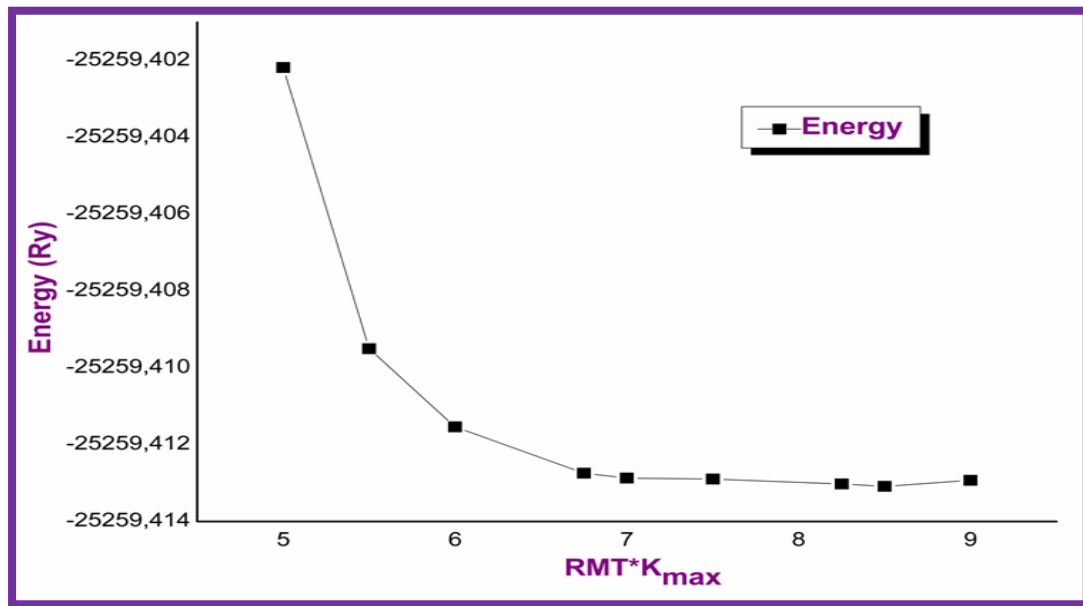


الشكل (1-3): البنية البلورية لـ  $\text{HoH}_2$  بإستخدام برنامج XCrysDen.

**1-2-3 تهيئة عدد الموجات المستوية  $RMT_{min} * K_{max}$  وعدد النقاط K (k- point) في منطقة بريليون الأولى:**

نقوم أولاً بتغيير قيم  $RMT_{min} * K_{max}$  بداية من الرقم 5 إلى غاية الرقم 9، حيث أن  $RMT_{min}$  هي أصغر نصف قطر ذري لعناصر المركب ( $H_2, Ho$ ) الموجودة في الخلية المراد دراستها، و هو المعيار الأكبر للشعاع الموجي في أساس الأمواج المستوية الموافقة لأقل قيمة لطاقة، و من أجل كل قيمة  $RMT_{min} * K_{max}$  و نعيد نفس المراحل السابقة: (إنشاء ملف-case-directory، فتح النافذة الرئيسية لـ W2web، تهيئة الحساب، حلقة الحساب scf بمعيار مقداره  $10^{-4}$ ) كما هو موضح في نتائج الجدول (1-3)، و من خلاله قمنا برسم منحنى الشكل (2-3).

الجدول (1-3): تغيير قيم الطاقة الكلية بدلالة $RMT_{min} * K_{max}$ .									
$RMT_{min} * K_{max}$	5	5.5	6	6.75	7	7.5	8	8.25	9
الطاقة الكلية (Ry)	-25259.40218	-25259.4095	-25259.41154	-25259.41274	-25259.41287	-25259.41289	-25259.41302	-25259.41308	-25259.41293

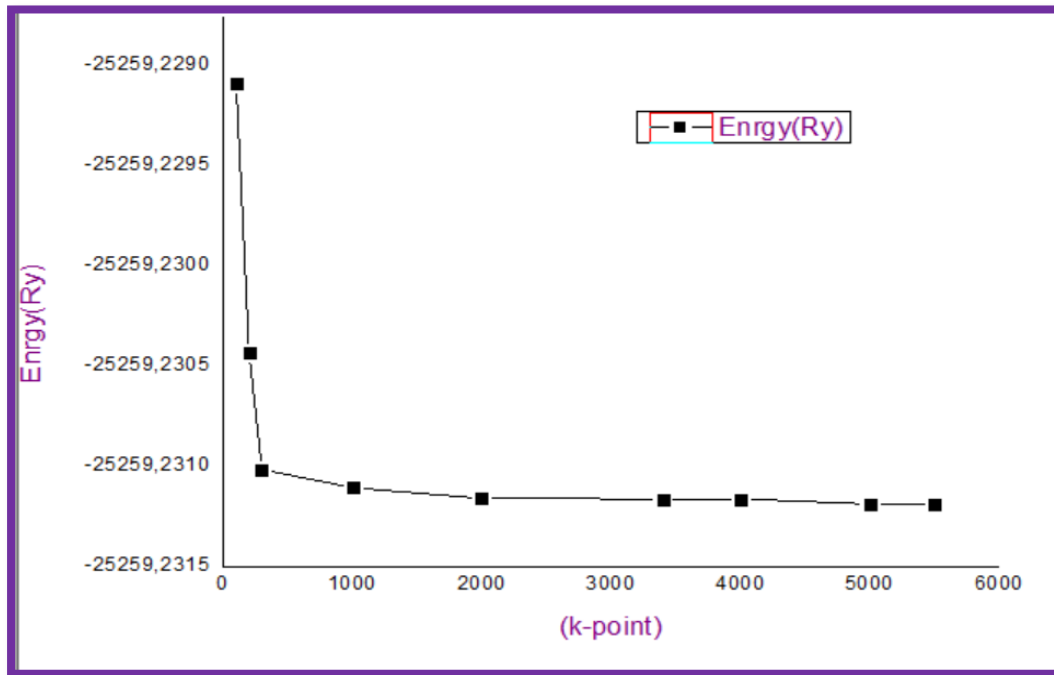


الشكل (2-3): تغيرات قيم الطاقة الكلية بدلالة  $RMT_{min} * K_{max}$ .

نلاحظ من خلال الشكل (2-3) و الجدول (1-3) أن قيمة الطاقة الكلية تبدأ بالثبوت عند قيمة  $RMT_{min} * K_{max}$  تساوي 7 ولهذا سنختار أحسن قيمة والمتمثلة في 7.5.

ثانيا ندرس نوعية العينة في منطقة بريليون الأولى المتمثلة في عدد النقاط K وذلك عن طريق تثبيت قيم  $RMT_{min} * K_{max}$  عند القيمة المختارة 7.5 ومن ثم تغيير عدد النقاط K من 100 إلى 5500 وحساب الطاقة الكلية المقابلة لكل قيمة لـ k، والنتائج المتحصل عليها موضحة في الجدول (2-3) والمنحنى الممثل في الشكل (3-3):

الجدول (2-3): تغيير قيم الطاقة الكلية بدلالة عدد النقاط K.	
عدد النقاط K.	5500
الطاقة الكلية (Ry)	-25259.23119
	5000
	-25259.23119
	4000
	-25259.23116
	3400
	-25259.23116
	2000
	-25259.23116
	1000
	-25259.23111
	300
	-25259.23102
	200
	-25259.23043
	100
	-25259.22909



الشكل (3-3): تغيرات قيم الطاقة الكلية بدلالة عدد النقاط K.

إنطلاقاً من المنحنى الممثل في الشكل (3-3) والجدول (2-3) نلاحظ ثبوت تقريبا للطاقة الكلية عند 4000 ولذلك نعتبرها أحسن قيمة لعدد النقاط k في منطقة بريليون الأولى.

### 2-2-3 نتائج تهيئة حجم الخلية:

بعد أخذ قيمة  $7,5 \leq K_{max} * RMT_{min}$  و عدد النقاط K في منطقة بريليون الأولى والتي تساوي 4000 نقوم بالضغط على "Optimiz (V.c/a)" فتظهر لنا نافذة ومن ثم إتباع باقي الخطوات وعند اختيار التعليمة "plote" نتحصل على منحنى تغير الطاقة بدلالة الحجم لثنائي هيدريد الهولميوم الموضح في الشكل (4-3) بالإعتماد على معادلات مرنقا [3,2] Murnagha والتي تعطى بالشكل التالي (1-3):

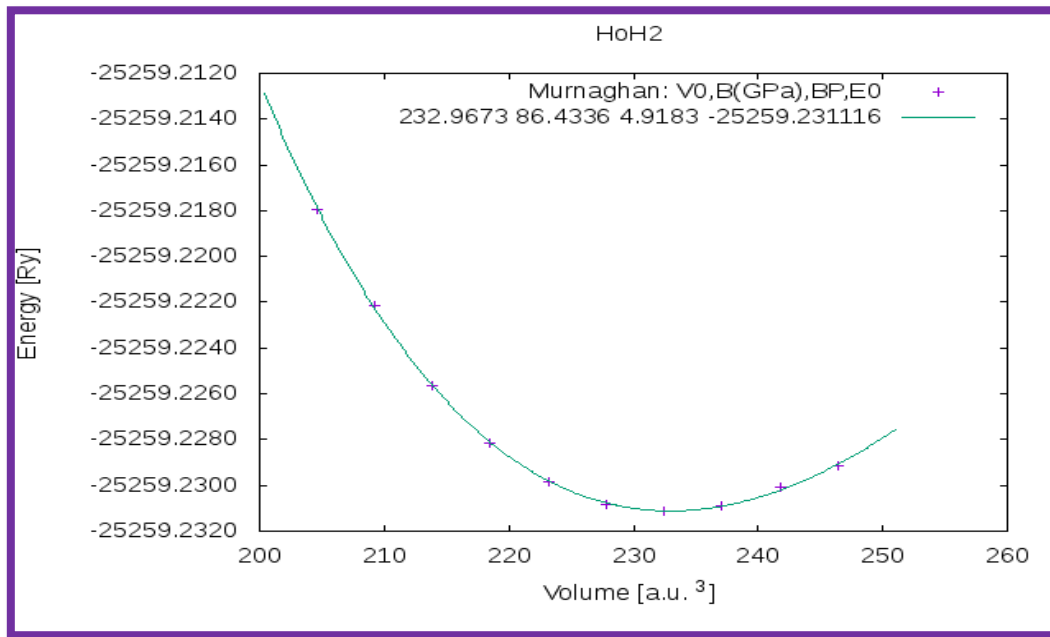
$$E(V) = E0 + \frac{B_0 V}{B'_0} \left( \frac{(V_0/V)^{B'_0}}{B'_0 - 1} + 1 \right) - \frac{B_0 V_0}{B'_0 - 1} \quad (1-3)$$

حيث:

$V_0$ : حجم الخلية عند الاستقرار.

$B_0$ : معامل الإنضغاطية.

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



الشكل (4-3):تغير الطاقة الكلية لثنائي هيدريد الهولميوم HoH<sub>2</sub> بدلالة الحجم .

إنطلاقاً من هذا المنحنى، و الذي يمثل تغير الطاقة الكلية لثنائي هيدريد الهولميوم بدلالة الحجم حيث أن الحجم يتغير من 204.5647 (a.u<sup>3</sup>) إلى 246.4075 (a.u<sup>3</sup>)، يمكن إستخراج قيمة حجم الخلية (V<sub>0</sub>)، معامل الإنضغاطية (B<sub>0</sub>)، المشتق الأول لمعامل الإنضغاطية بالنسبة للضغط (B'<sub>0</sub>) و الطاقة الكلية للمركب (E<sub>0</sub>) عند الاستقرار. وقيم هذه المقادير تم تدوينها في الجدول (3-3).

الجدول (3-3): ثابت الشبكة $a_0$ ، معامل الإنضغاطية $B_0$ ، المشتقة الأولى لـ معامل الإنضغاطية بالنسبة لضغط $B'$ والطاقة الكلية $E_{tot}$ لـ $HoH_2$ مع النتائج النظرية والتجريبية المتاحة و كذلك عناصر أخرى.						
$E_{tot}$ (Ry)	$B'$	$B_0$ (GPa)	$a_0$ (Å)	طريقة الحساب		
				الدراسة الحالية	GGA	
-25259.231116	4.9183	86.4336	5.1688		GGA	HoH <sub>2</sub>
/	3.918	84.112	5.160		Exp[4]	
/	/	/	5.17		Exp[5]	
/	3.89	99.62	5.112		بنية مكعبة [11]	HoH <sub>3</sub>
/	/	90±2			Exp[6]	
			5.117		[7]	
/	/	/	5,25±0.02		Exp[8]	
-26201.753720	4.6349	78.5587	5.1419		GGA[9]	ErH <sub>2</sub>
/	/	/	5.1290		Exp[10]	
/	/	/	5.123		Exp[5]	
/	4.13	93.53	5.078		بنية مكعبة [11]	ErH <sub>3</sub>
-23440.290299	4.3594	77.2043	5.2656		GGA[12]	TbH <sub>2</sub>
/	/	/	5.246		Exp[5]	
/	/	/	5.237		Exp[13]	
/	3.86	97.08	179.5		بنية مكعبة [14]	TbH <sub>3</sub>

من خلال الجدول (3-3) نلاحظ أن القيمة المتحصل عليها لثابت الخلية لثنائي هيدريد الهولميوم  $HoH_2$  تتوافق مع القيم التجريبية والتقريبية المتوفرة في دراسات سابقة. بالإضافة إلى أن قيمة ثابت الشبكة  $a_0$  لـ  $HoH_2$  كان أكبر من قيمة ثابت الشبكة  $a_0$  لـ  $HoH_3$  وهذا يعني أنه كلما زاد تركيز الهيدروجين فإن قيمة ثابت الشبكة تتناقص وهذا يتوافق مع ما لوحظ في هيدريد الاربيوم ( $ErH_3$  و  $ErH_2$ ) وأيضا في هيدريد التيربييوم ( $TbH_3$  و  $TbH_2$ ).

إنطلاقاً من قيم ثابت الشبكة في البنية البلورية المبينة في الشكل (1-3) تحصلنا على قيم المسافة بين ذرتي هيدروجين، ذرتي هولميوم و المسافة بين ذرة هولميوم و ذرة هيدروجين و قد تم تدوين هذه القيم في الجدول (3-4) و التي كانت متوافقة إلى حد كبير مع النتائج المتوفرة.

الجدول (3-4): قيم المسافة بين ذرتي هيدروجين، ذرتي هولميوم و المسافة بين ذرة هولميوم و ذرة هيدروجين إنطلاقاً من قيم ثابت الشبكة في البنية البلورية.			
$d_{Ho-Ho}$ (Å)	$d_{Ho-H}$ (Å)	$d_{H-H}$ (Å)	
3.6549	2.2382	2.5844	الدراسة الحالية
[16]3.652	[16]2.237	[15]2.23	Exp.

بينما نلاحظ أن قيمة معامل الإنضغاطية المتحصل عليها لـ  $HoH_2$  أقل من القيمة المتحصل عليها لـ  $HoH_3$  أي أنه كلما زاد تركيز الهيدروجين يزداد معامل الإنضغاطية ويتوافق كذلك مع المركبات الأخرى ( $ErH_3$  و  $ErH_2$ ،  $TbH_3$  و  $TbH_2$ ) الموضحة في الجدول (3-3).

### 3-3 دراسة بعض خصائص ثنائي هيدريد الهولميوم $HoH_2$ :

#### 1-3-3 الخصائص التيرموديناميكية:

لأجل دراسة الخصائص التيرموديناميكية إعتدنا على نموذج الشبه الهرموني لديباي [17] و دالة جيبس  $G^*(V; P, T)$  المتعلقة بالحجم و الضغط و درجة الحرارة و التي يمكن كتابتها وفق المعادلة التالية:

$$G^*(V; P, T) = E(V) + PV + A_{vib} \quad (2-3)$$

حيث:

$E(V)$ : الطاقة الكلية كدالة لحجم الخلية الأولية.

PV: تكافؤ ثابت الضغط الهيدروستاتيكي.

$A_{Vib}$ : طاقة الاهتزازات، ويمكن كتابتها في التقريب الشبه الهرموني بدلالة كثافة الحالات الفونونية لديباي [19,18] بالشكل:

$$A_{Vib}(\theta; T) = nK_B T \left[ \frac{9}{8} \frac{\theta}{T} + 3 \ln(1 - e^{-\theta/T}) - D(\theta/T) \right] \quad (3-3)$$

حيث :

$D(\theta/T)$ : يمثل تكامل ديبياي المعروف بـ المعادلة (4-3) التالية:

$$D(y) = \frac{3}{y^3} \int_0^y \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (4-3)$$

$n$  تمثل عدد ذرات الخلية الأولية.

$\theta$  درجة حرارة ديبياي المميزة للمادة الصلبة في المعادلة (5-3) و التي يمكن صياغتها بالشكل:

$$\theta = \frac{h}{K_B} [6\pi^2 V^{1/2} n] f(\eta) \sqrt{\frac{B_S}{M}} \quad (5-3)$$

حيث :

$M$ : الكتلة المولية.

$B_S$ : معامل الانضغاطية الكظوم و الذي يقرب احصائيا [17] المعرفة بالشكل التالي:

$$B_S = V \left( \frac{d^2 E(V)}{dV^2} \right) \quad (6-3)$$

و  $f(\eta)$  معرفة في المرجعين [21,20] يمكن كتابتها بالشكل:

$$f = \left\{ 3 \left[ 2 \left( \frac{2}{3} \frac{1+\eta}{1-2\eta} \right)^{2/3} + \left( \frac{1}{3} \frac{1+\eta}{1-\eta} \right)^{2/3} \right]^{-1} \right\}^{1/3} \quad (7-3)$$

أما دالة جيبس  $G^*(V; P, T)$  في حالة التوازن  $(V; P, T)$  يمكن أن تقرب بدلالة الحجم بـ :

$$\left( \frac{\partial G^*(V; P, T)}{\partial V} \right)_{P, T} = 0 \quad (8-3)$$

معامل الانضغاط بثبوت درجة الحرارة يعرف بالشكل التالي :

$$B_T(P, T) = -V \left( \frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \quad (9-3)$$

وأخيرا من خلال حلول المعادلة (8-3) يمكن حساب السعة الحرارية ( $C_{V,vib}$ ) في حجم ثابت و الأنتروبي ( $S_{VIP}$ ) في النموذج الشبه الهرموني لديباي الموضحة في المعادلة (10-3)، معامل كرنسين ( $\gamma$ ) الموضح في المعادلة (11-3)، ومعامل التمدد الحراري  $\alpha$  المبين في المعادلة (12-3).

$$C_{V,vib} = 3nK_B \left[ 4D(\theta/T) - \frac{3\theta/T}{e^{\theta/T}-1} \right] \quad (10-3)$$

$$\gamma = - \frac{d \ln \theta(V)}{d \ln V} \quad (11-3)$$

$$\alpha = \frac{\gamma C_{V,vib}}{B_T V} \quad (12-3)$$

### 3-3-1-1 حساب طاقة التشكل $\Delta H_f$ ، طاقة التماسك $E_{coh}$ ، طاقة ربط ذرة الهيدروجين $E_b$ :

• تعتبر طاقة التشكل  $\Delta H_f$  (formation energy) طاقة لازمة لتشكيل أي مركب، وهي من أهم الكميات التي ترموديناميكية لدراسة أنظمة تخزين الهيدروجين لكي تضمن الإستقرار الحراري حيث تسمح هذه الكمية بالتنبؤ بإستقرار النظام المدروس.

نقوم بتحديد قيمة طاقة التشكل لثنائي هيدريد الهولميوم  $HoH_2$  من خلال العلاقة التالية :

$$\Delta H_f = E_{HoH_2} - E_{Ho(hcp)} - E_{H_2} \quad (2-3)$$

حيث:

$E_{HoH_2}$ : الطاقة الكلية لهيدريد الهولميوم.

$E_{Ho(hcp)}$ : طاقة الهولميوم ذو البنية السداسية المتراسة.

$E_{H_2}$ : طاقة جزيء الهيدروجين.

وقد قمنا بتدوين قيم هذه المقادير في الجدول (5-3)



الجدول (5-3): الطاقة الكلية لـ $\text{H}_2, \text{Ho(hcp)}, \text{HoH}_2$ .		
العنصر	الطاقة الكلية	المراجع
Ho(hcp)	-50513.48737517	[22]
$\text{H}_2$	-2.32772272	[22]
$\text{HoH}_2$	-25259.23116088	

طاقة التماسك ( $E_{\text{coh}}$ ) (Cohesive energy) تعرف على أنها الطاقة المكتسبة من ترتيب الذرات في الحالة البلورية اللازمة لتلاشي أو تكوين الروابط المتسببة في تماسك الجزيئات مع بعضها البعض، يمكن حسابها وفق المعادلة [23] (13-3):

$$E_{\text{coh}}(\text{HoH}_2) = E_{\text{HoH}_2} - E_{\text{Ho}}^{\text{atom}} - 2E_{\text{H}}^{\text{atom}} \quad (13-3)$$

أما عن طاقة ربط ذرة الهيدروجين ( $E_b$ (average binding energy) فهي تعتبر الطاقة التي تحتاجها ذرة الهيدروجين للتفاعل مع جزيئات أخرى أي أنها تحدد قوة الرابطة بين الذرات، حيث تساعد في تحديد نوع التفاعلات الكيميائية على سبيل المثال إذا كانت قيمة طاقة الربط عالية فإن التفاعل يصعب حدوثه بينما يحدث بسهولة إذا كانت الطاقة الربط منخفضة [24]، تكتب وفق المعادلة الآتية :

$$E_b(\text{H}) = \frac{1}{2} [E_{\text{HoH}_2} - E_{\text{Ho(hcp)}}] - E_{\text{H}}^{\text{atom}} \quad (14-3)$$

حيث تمثل كل من :

$E_{\text{Ho}}^{\text{atom}}$ : طاقة ذرة الهولميوم.

$E_{\text{H}}^{\text{atom}}$ : طاقة ذرة الهيدروجين.

تم تدوين القيم المتحصل عليها لطاقة التشكل  $\Delta H_f$ ، طاقة الربط  $E_b(\text{H})$  و طاقة التماسك  $E_{\text{coh}}$  لثنائي هيدريد الهولميوم في الجدول (6-3)، حيث يمكننا ملاحظة أنها متوافقة مع القيم التجريبية والنظرية المتوفرة سابقا .

نلاحظ أن قيمة طاقة التماسك تحمل إشارة سالبة كما هو مبين في الجدول (6-3) مما يدل على الإستقرار الطاقوي لـ  $\text{HoH}_2$ . أما عن قيمة طاقة التشكل نلاحظ أنها هي الأخرى تحمل

إشارة سالبة مما يدل على إمكانية تشكل هيدريد الهولميوم، و القيمة المتحصل عليها تتوافق تقريبا مع قيم طاقة التشكل المتوفرة الموضحة في الجدول (6-3).

الجدول (6-3): طاقة التماسك $E_{coh}(eV)$ ، طاقة الربط $E_b(H)(eV)$ ، طاقة التشكل $\Delta H_f(KJ/mol.H_2)$ .			
$\Delta H_f( KJ/mol.H_2)$	$E_b(H)(eV)$	$E_{coh}(eV)$	
-209.71252	-3.23457	-9.07357	الدراسة الحالية   HoH <sub>2</sub>
-184.937238			[16]
-201.63272	-4.39179	-9.49848	GdH <sub>2</sub> [25]
-184.77215	-4.30441	-11.40290	TbH <sub>2</sub> [12]
-213	/	/	TbH <sub>2</sub> [26]
-220.08304	/	/	ErH <sub>2</sub> [27]
-200.63272	/	/	ErH <sub>2</sub> [14]
-206	/	/	CeH <sub>2</sub> [29]

### 3-3-1-2 حساب درجة حرارة طرح الهيدروجين في أنظمة تخزين الهيدروجين:

لأجل حساب درجة حرارة طرح الهيدروجين في أنظمة تخزين الهيدروجين نستعمل طاقة جيبس القياسية التي نرمز لها بـ  $\Delta G$ ، حيث تعتبر خاصية تيرموديناميكية تجمع بين أنتروبي و أنتالبي النظام، وهي مقياس لإمكانية العمل العكسي أو الأقصى الذي يمكن القيام به بواسطة نظام في درجة حرارة وضغط ثابتين [29]. وتسمى أيضا هذه الطاقة بالأنتالبي الحرة وتكون وحدتها بالجول وتكتب معادلتها على النحو التالي:

$$\Delta G = \Delta H_f - T\Delta S \quad (15-3)$$

حيث:

$\Delta H_f$ : طاقة التشكل.

$\Delta S$ : الانتروبي.

$\Delta G$ : طاقة جيبس.

- تكون قيمة الأنتروبي  $\Delta S$  لمعظم تفاعلات طرح الهيدروجين محصورة بين القيمتين  $95 J/mol.k$  و  $140 J/mol.k$ ، وتكون قيمتها بالنسبة للهيدريدات المعدنية البسيطة في ظروف معينة من درجة حرارة وضغط تساوي بالتقريب  $\Delta(H_2) = 130.7 J/mol.K$ .
- أما المواد الصلبة تكون قيمة أنتروبي فيها منخفضة جدا مقارنة بالغازات أثناء التفاعل، مما يعني أن هذا التباين بسبب تغير طور غاز الهيدروجين. أما بالنسبة إلى طاقة جيبس القياسية فإنها تكون معدومة ( $\Delta G=0$ ) عند ثبوت الضغط، ويمكننا حساب درجة حرارة امتصاص الهيدروجين [30] (Desorption temperature) وفق المعادلة التالية:

$$T(K) = \frac{\Delta H_f}{\Delta S} \quad (16-3)$$

$$T(K) = \frac{-209712.519365}{130,7} \quad (17-3)$$

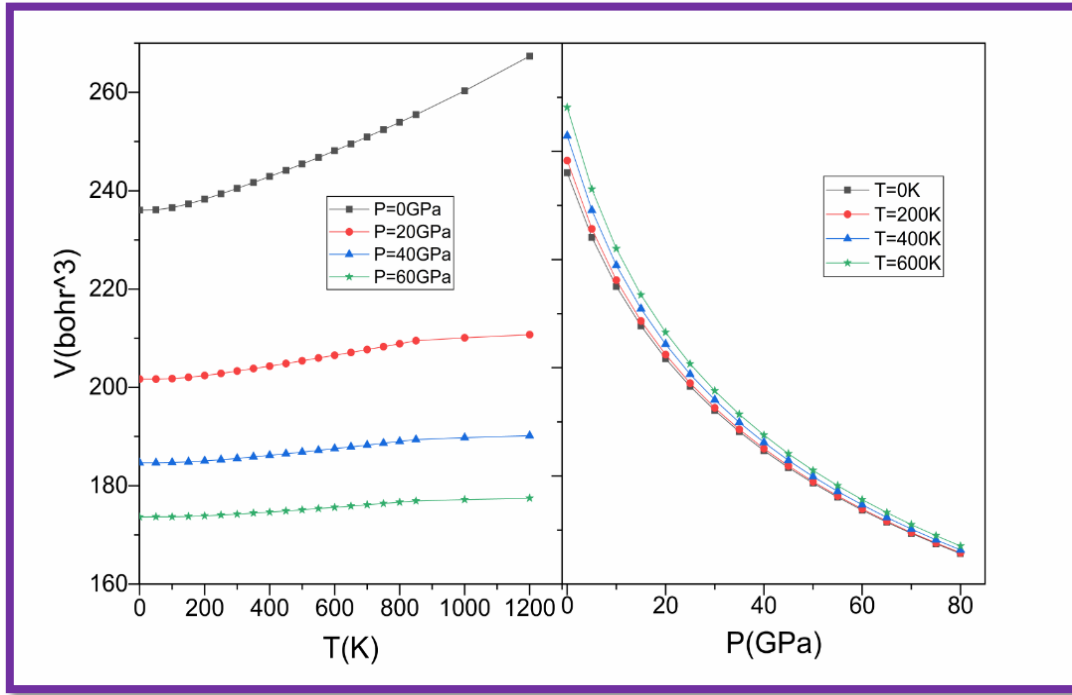
$$T(K)=1604.53343$$

وجدنا أنها تقدر بـ  $1604.53343k$  وهي أكبر من القيمة المحسوبة لـ  $MgH_2$  في المرجع [31] وهذا راجع إلى أن طاقة تشكل هذا الأخير صغيرة جدا بالمقارنة بطاقة تشكل  $HoH_2$ .

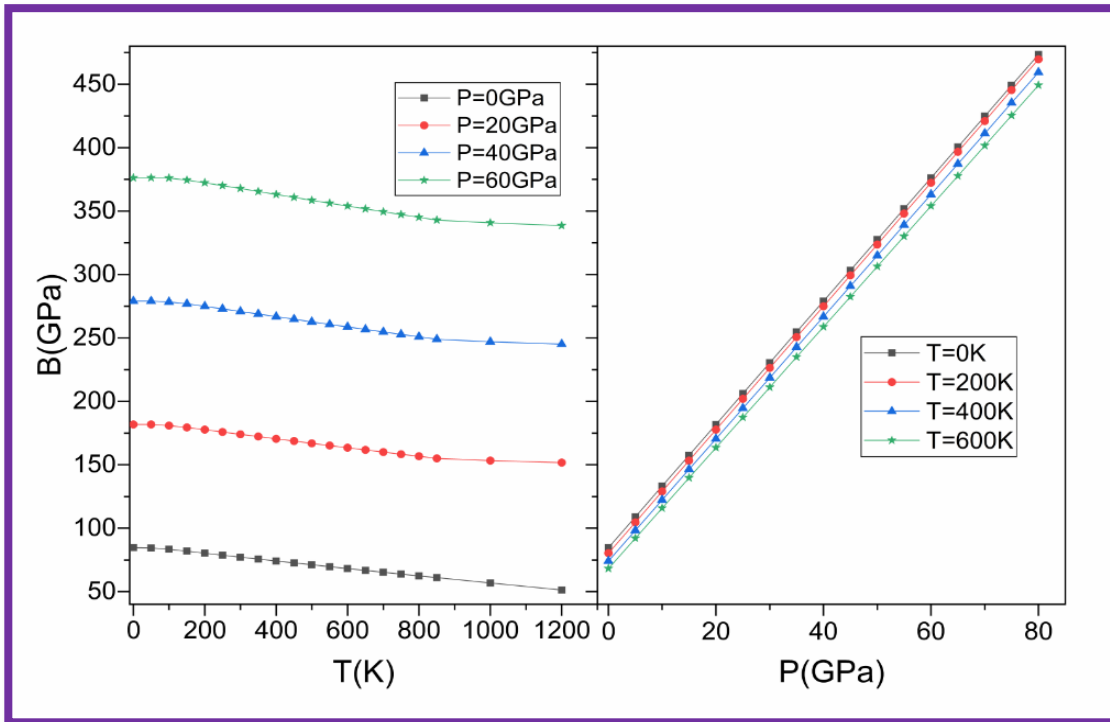
### 3-1-3-3 دراسة بعض المعاملات الفيزيائية الميكروسكوبية بدلالة درجة الحرارة و الضغط:

#### 1-3-1-3-3 دراسة تغيرات الحجم V بدلالة درجة الحرارة و الضغط:

يبين الشكل (5-3) تغيرات الحجم V بدلالة تغيرات درجة الحرارة T في ثبوت الضغط وتغيرات الضغط P في ثبوت درجة الحرارة، حيث نلاحظ أن الحجم يكون ثابتا عند درجات الحرارة المنخفضة من أجل  $T < 100K$  ثم تتزايد خطيا مع تزايد درجات الحرارة لمركب ثنائي هيدريد الهولميوم والذي يظهر جليا و بدرجة كبيرة عند الضغط 0 GPa، أما بالنسبة لتغير V بدلالة الضغط عند درجة حرارة ثابتة نلاحظ أنه يتناقص مع تزايد الضغط، يمكن استخلاص أن التغير في الضغط له تأثير كبير مقارنة بالتغير في درجة الحرارة كما هو موضح في الشكل (5-3).



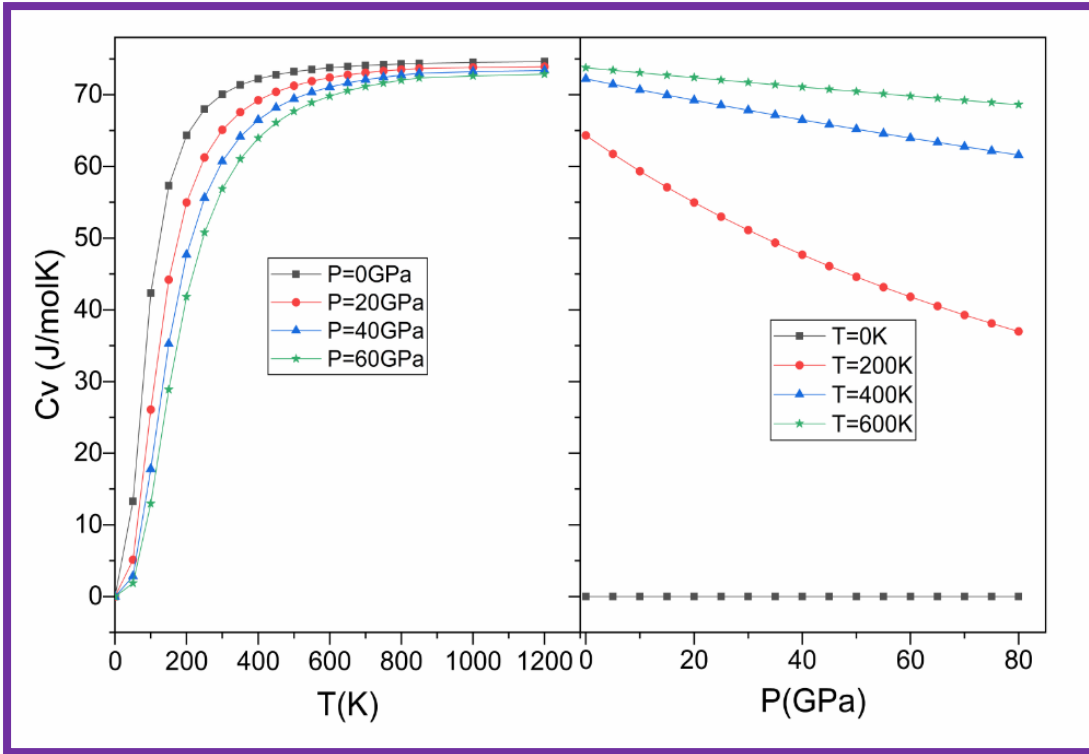
الشكل(3-5):تغيرات الحجم بدلالة درجة الحرارة و الضغط.



الشكل(3-6): تغيرات معامل الإنضغاط بدلالة درجة الحرارة و الضغط.

### 3-3-1-3-3 دراسة تغيرات معامل الانضغاط بدلالة درجة الحرارة والضغط :

يبين الشكل (6-3) تغيرات معامل الانضغاط  $B$  الذي يميز مقاومة الجسم لتغير حجمه عندما يضغط [32]، بدلالة تغيرات درجة الحرارة  $T$  في ثبوت الضغط وتغيرات الضغط  $P$  في ثبوت درجة الحرارة. نلاحظ أن معامل الانضغاط يكون ثابتا عند درجات الحرارة المنخفضة ثم يتناقص خطيا مع تزايد درجات الحرارة من أجل  $T > 100$  K لمركب ثنائي هيدريد الهولميوم وهذا التناقص يفسر لنا زيادة حجم المادة المدروسة بزيادة درجة الحرارة حيث هناك تناسب عكسي بين  $B$  و  $V$  وتتناسب عكسيا كذلك مع  $T$ ، أما بالنسبة لتغير  $B$  بدلالة الضغط عند درجة حرارة ثابتة نلاحظ أنه يتزايد خطيا. إنطلاقا من الشكل (6-3) يمكن القول أن تأثير التغير في الضغط أكبر من التغير في درجة الحرارة .



الشكل (7-3): تغيرات السعة الحرارية في ثبوت الحجم  $C_v$  بدلالة درجة الحرارة والضغط.

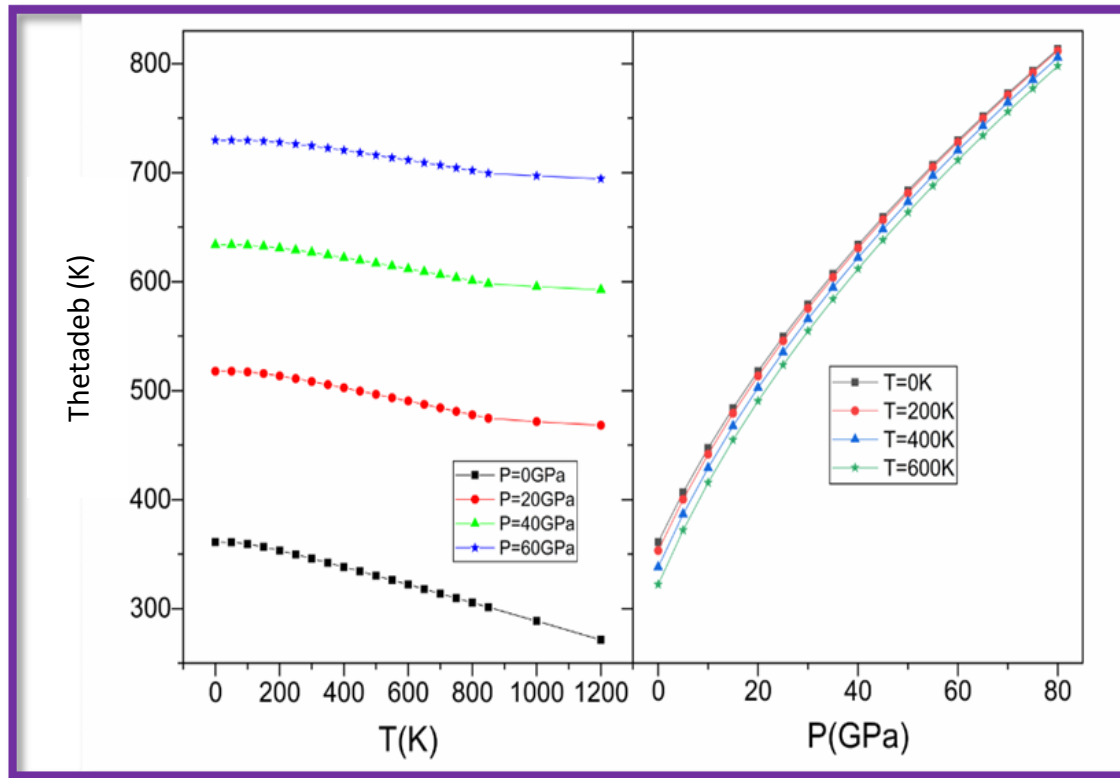
### 3-3-1-3-3 دراسة تغيرات السعة الحرارية $C_v$ بدلالة درجة الحرارة والضغط:

يوضح الشكل (7-3) تغيرات السعة الحرارية بثبوت الحجم ( $C_v$ ) بدلالة تغيرات درجة الحرارة والضغط حيث نلاحظ أن  $C_v$  تتزايد بسرعة كبيرة مع تزايد درجة الحرارة إلى غاية 400 K و هذا راجع لخضوعها لقانون ( $C_v \sim T^3$ ) المبرهن تجريبيا عند درجات الحرارة

المنخفضة [33]، ثم نلاحظ أن سرعتها تتباطئ لتقترب تدريجيا من القيمة الحدية لديلينغ و بيتي (Dulong-Petit limit) وهذا شائع في سلوك جميع المواد الصلبة عند درجات الحرارة المرتفعة. أما بالنسبة لتغيرات السعة الحرارية Cv بدلالة تغير الضغط عند درجة حرارة ثابتة فإن قيمتها تتناقص خطيا. يمكن إستخلاص من الشكل (3-7) أن التغير في الضغط له تأثير أقل مقارنة بالتغير في درجة الحرارة.

### 4-3-1-3-3 دراسة تغيرات درجة حرارة ديبياي:

الشكل (3-8) يوضح تغيرات درجة حرارة ديبياي بدلالة تغيرات درجة الحرارة والضغط لمركب ثنائي هيدريد الهولميوم، حيث نلاحظ أن درجة حرارة ديبياي تكون بتقريب ثابتة من 0 إلى 100K، ثم تتناقص خطيا مع تزايد درجة الحرارة. أما بالنسبة لتغير درجة حرارة ديبياي بدلالة الضغط عند ثبوت درجة الحرارة فنلاحظ أنها تتزايد خطيا. يمكن القول أن التغير في الضغط له تأثير كبير مقارنة بالتغير في درجة الحرارة.

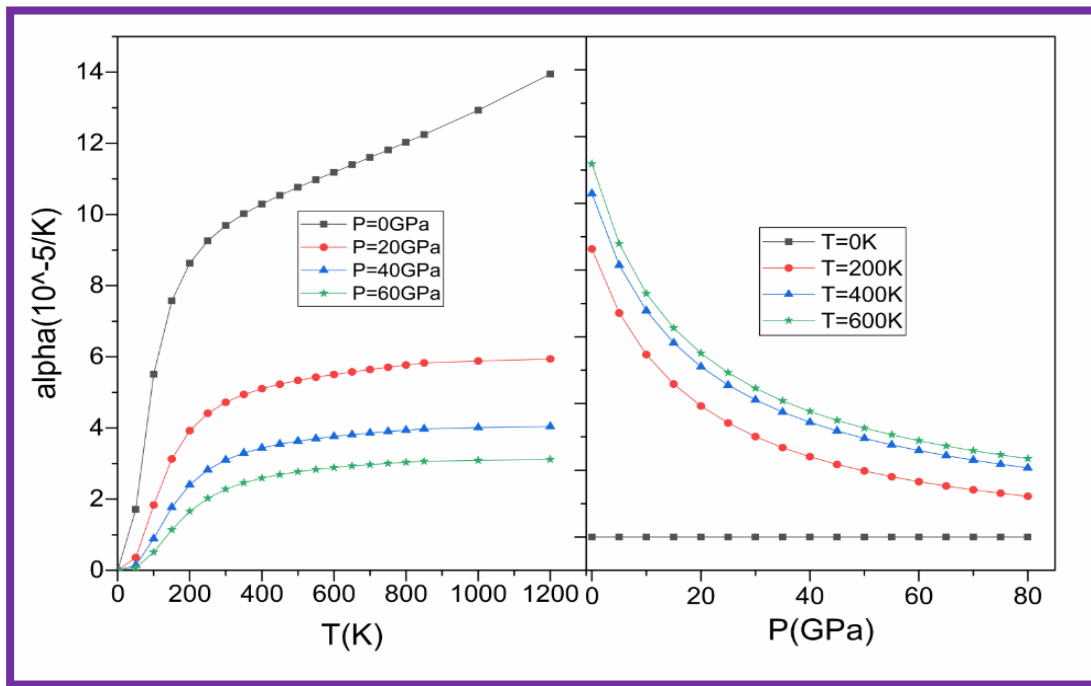


الشكل (3-8): تغيرات درجة حرارة ديبياي بدلالة تغيرات درجة الحرارة والضغط

من خلال الشكل (3-8) و جدنا أن قيمة درجة حرارة ديبياي تساوي 361.12K عند درجة حرارة الصفر المطلق والمتحصل عليها بواسطة النموذج الشبه هرموني لدالة جيبس

تتوافق إلى حد ما مع قيم درجة حرارة ديبياي المتحصل عليها في دراسات أخرى بواسطة معاملات المرونة كما هو موضح في الجدول (7-3).

الجدول (7-3): درجة حرارة ديبياي $\theta_D$ ، معامل الإنضغاطية $B_0$ ، الحجم $V$ .			
$V(\text{Bohr}^3)$	$B_0$ (GPa)	$\theta_D$ (K)	
236.0418	84.7151	361.12	الدراسة الحالية عند 0GPa، 0k
/	86.1	383.2	[33]
/	86.6	395	[14]
/	86.3	382	[14]
/	86.72	325.42	[4]



الشكل (9-3): تغيرات معامل التمدد الحراري الحجمي  $\alpha$  بدلالة تغيرات درجة الحرارة والضغط.

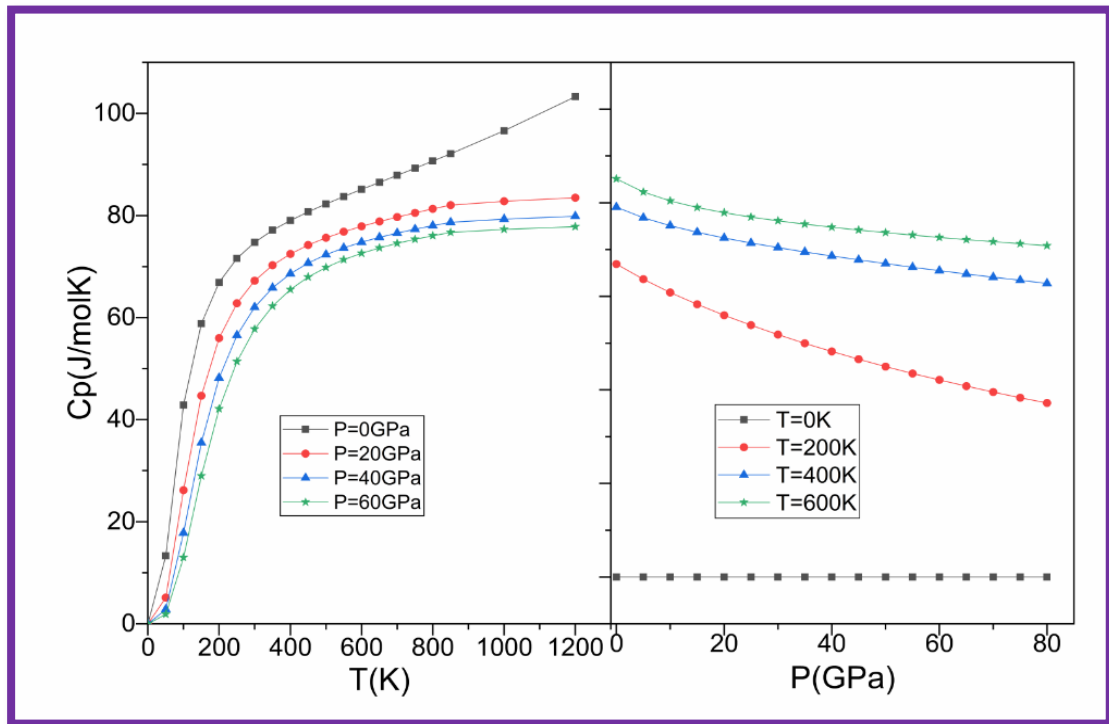
### 3-3-1-3-5 دراسة تغيرات معامل التمدد الحراري :

يبين الشكل (9-3) تغيرات معامل التمدد الحراري الحجمي  $\alpha$  الناتج عن زيادة معدل المسافة بين ذرات المادة الصلبة عند تسخينها [34] بدلالة تغيرات درجات الحرارة والضغط، حيث نلاحظ أن معامل التمدد الحراري الحجمي  $\alpha$  يزداد بسرعة كبيرة مع تزايد درجة الحرارة إلى غاية

300 K ثم تخف سرعته تدريجيا وهذا يعني أن تغير  $\alpha$  يكون طفيفا في درجات الحرارة المرتفعة. وبالنسبة لتغيرات قيم التمدد الحراري بدلالة تغير الضغط عند درجة حرارة ثابتة على سبيل المثال 400 K نلاحظ أنها تتناقص خطيا مع تزايد قيم الضغط وهو متناسب مع تغيرات الحجم الموضح في الشكل (3-5).

### 6-3-1-3-3 دراسة تغيرات السعة الحرارية بثبوت الضغط $C_p$ :

الشكل (3-10) التالي يبين تغيرات السعة الحرارية بثبوت الضغط  $C_p$  بدلالة تغيرات درجات الحرارة والضغط، حيث نلاحظ تزايد السعة الحرارية بثبوت الضغط  $C_p$  بسرعة كبيرة مع تزايد درجة الحرارة من أجل  $T < 300$  K، ثم تتزايد تدريجيا بسرعة أقل مع تزايد درجات الحرارة و لا تؤول إلى قيمة ثابتة كما لاحظنا سابقا عند السعة الحرارية بثبوت الحجم  $C_v$ . أما بالنسبة لتغيرات السعة الحرارية بدلالة الضغط عند درجة حرارة ثابتة فإن قيمتها تتناقص خطيا كما هو الحال عند تغير السعة الحرارية بثبوت الحجم  $C_v$  عند تغيرات الضغط.

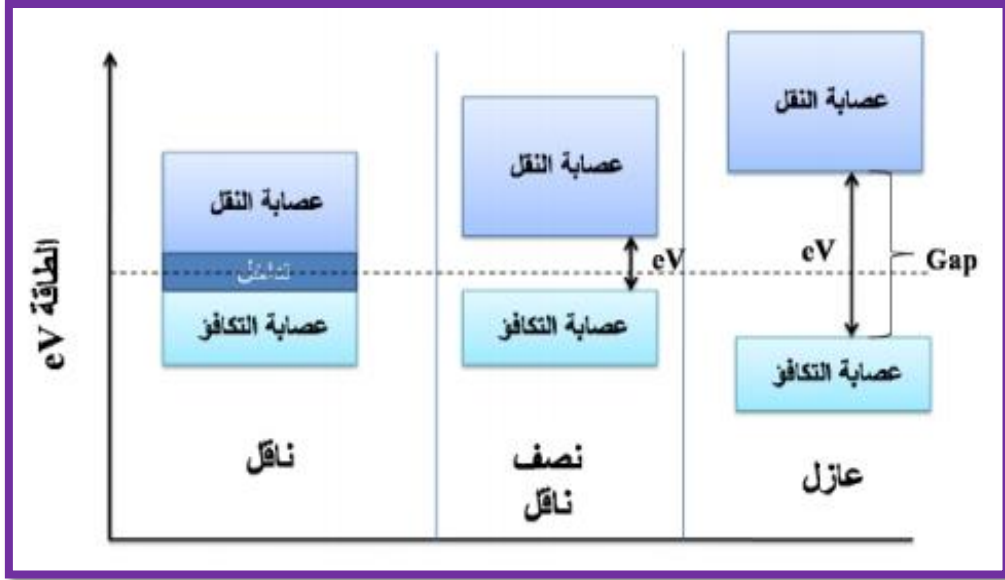


الشكل (3-10): تغيرات السعة الحرارية بثبوت الضغط  $C_p$  بدلالة تغيرات درجة الحرارة والضغط.



## 2-3-3 الخصائص الإلكترونية:

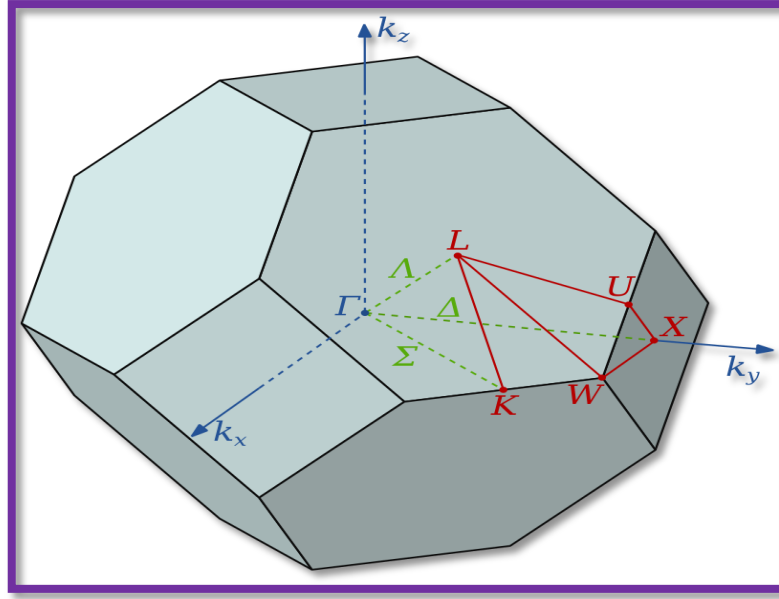
بنية عصابات الطاقة هي نمذجة لقيم الطاقة التي يتخذها الإلكترون داخل المواد الصلبة أي أنها تعتمد على السلوك الكمومي للإلكترونات. حسب نموذج بور للذرة المعزولة فإن مستويات الطاقة تكون مفرغة يفصل بينها فاصل طاقي يتغير بين مستوى و آخر.



الشكل (11-3): عصابات الطاقة لكل من العازل ونصف ناقل ومعدن.

تعرف فجوة الطاقة بأنها الطاقة اللازمة لنقل الإلكترونات من قمة شريط التكافؤ (Valence band) إلى أسفل شريط النقل (Conduction band) المبينة في الشكل (11-3)، وقد تمت تسميتها بالمنطقة المحظورة لأنها منطقة خالية من الحالات الإلكترونية و الإلكترونات فيها لا تستقر إلا في أنصاف النواقل النقية، تسمح قيمة المانع الطاقي (فجوة الطاقة) بالتمييز بين العوازل و النواقل، حيث في العوازل تكون فجوة النطاق بين حزم النقل و حزم التكافؤ كبيرة وتصغر في أنصاف النواقل بينما في المعادن يكون هناك تراكم بين الحزم مما يؤدي إلى سهولة إنتقال الإلكترونات.

تعتبر طاقة فيرمي أو مستوى فيرمي في فيزياء الكم بأنها أعلى مستوى طاقي يشغل إلكترونات عند درجة  $T = 0K$  أي عدم وجود طاقة حرارية تساعد الإلكترونات على الإنتقال.



الشكل (12-3): منطقة بريليون الأولى للشبكة البلورية مرفقة بنقاط تناظر عالية

M: نقطة الزاوية.

X: مركز الوجه المربع.

U: وسط الحافة بين وجه سداسي ووجه مربع

K: وسط الحافة بين وجهين سداسيين.

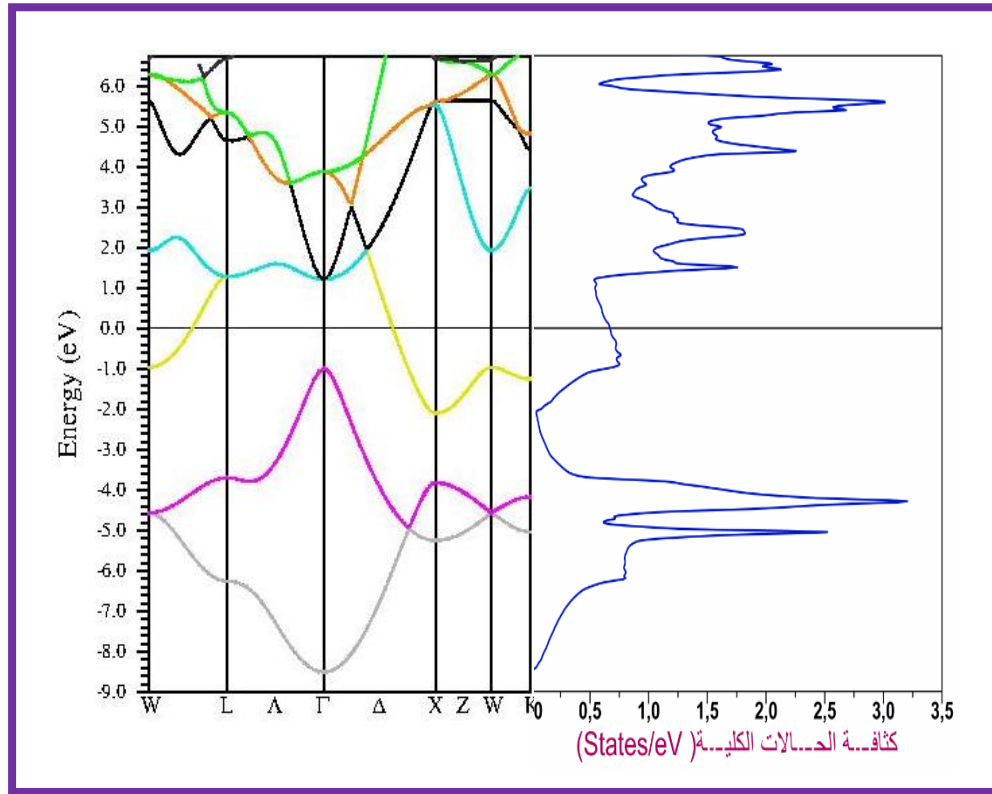
L: مركز الوجه السداسي.

$\Gamma$ : مركز منطقة بريليون.

يبين لنا الشكل (12-3) منطقة بريليون الأولى المتعلقة بالبنية المكعبة ممرزة الوجوه (fcc) المعرفة في فضاء الشبكة و المميّزة بنقاط تناظر عالية، تسمح لنا هذه المنطقة بدراسة الخصائص وتعميم هذه الخصائص على كامل مركب ثنائي هيدريد الهولميوم.

أما كثافة الحالات الكلية (TDOS) فهي مقدار فيزيائي يستخدم لأجل معرفة عدد الحالات الإلكترونية في مجال وحدة الطاقة، حيث تمكنا دراسة كثافة الحالات الإلكترونية من معرفة الروابط الكيميائية وأغلب خصائص النقل الإلكتروني وانتقالات الشحن بين المدارات لمركب ما [35].

وللأجل دراسة خصائص مركب ثنائي هيدريد الهولميوم قمنا بحساب كثافة الحالات الكلية وبنية عصابة الطاقة لـ  $\text{HoH}_2$  الموضحين في الشكل (13-3) :

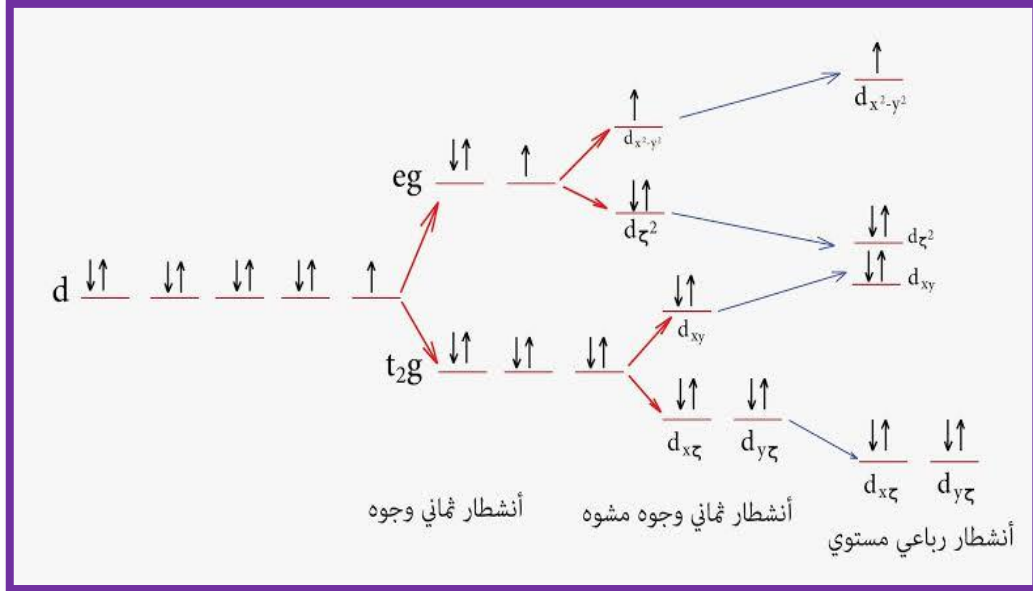


الشكل (13-3): كثافة الحالات الكلية (TDOS) وبنية عصابة الطاقة لمركب ثنائي هيدريد الهولميوم.

يمثل الشكل (13-3) كثافة الحالات الكلية (TDOS) وبنية عصابة الطاقة لمركب ثنائي هيدريد الهولميوم حيث نلاحظ أنه يمكننا تقسيم الشكل إلى مجالات طاقة من  $-8.56084 \text{ eV}$  إلى  $-2.08453 \text{ eV}$  والتي تسمى عصابة التكافؤ ومن المجال  $-2.08453 \text{ eV}$  إلى  $6.5 \text{ eV}$  تسمى عصابة النقل، أما عند الصفر المطلق نلاحظ أن كثافة الحالات الإلكترونية تكون ممتلئة إذ يعتبر هذا الجزء هو المسؤول عن الروابط المشكلة لثنائي هيدريد الهولميوم. ومن خلال دراستنا وجدنا أن طاقة فيرمي تساوي إلى  $0.54721 \text{ Ry}$  أي أنها موجودة في عصابة التوصيل مما يؤكد لنا عن وجود إلكترونات حرة داخل عصابة النقل بالإضافة إلى النتائج المتحصل عليها من الجدول (6-3) بأن كثافة الحالات الإلكترونية غير معدومة نستنتج أن ثنائي هيدريد الهولميوم له خاصية معدنية.

كثافة الحالات لجزئية هي عدد الحالات الإلكترونية المتاحة في وحدة الطاقة  $1 \text{ eV}$  وتوزيع طاقة الإلكترونات لذرة معينة للمدارات (s,p,d).

ينقسم المحط الذري d تحت تأثير الحقل البلوري إلى 5 مدارات  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{xy}$ ، إذا كان المركب له بنية مكعبة متناظرة فإنه يمكن تقسيم هذا المحط الذري إلى مجموعتين eg و التي تحتوي على  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{z^2}$  و t2g و تحتوي على  $d_{yz}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{xy}$  كما هو مبين في الشكل (14-3).



الشكل (14-3): يمثل رسم توضيحي لتقسيم المدار d لأيون حر في حقل بلوري.

يبين لنا الجدول (8-3) كثافة الحالات الكلية والجزئية والتي توضح لنا توزيع الحالات الإلكترونية للمدارات (s,p,d) عند مستوى فيرمي لذرتي الهيدروجين و الهولميوم في ثنائي هيدريد الهولميوم.

**الجدول (8-3): كثافة الحالات الكلية والجزئية عند مستوى فيرمي للمدارات (s,p,d) لذرة الهيدروجين و الهولميوم في  $HoH_2$ .**

	$N_{F(H-S)}$	$N_{F(Ho-d-2g)}$	$N_{F(Ho-d-eg)}$	$N_{F(Ho-d)}$	$N_{F(Ho-p)}$	$N_{F(Ho-s)}$	$N_{F(Ho-s)}$	$N_{F(H_{Tot})}$
$HoH_2$	0.08	0.58	2.47	3.0	0.15	0.01	9.10	0.52
				5				

ومن خلال نتائج الجدول (3-8) يمكننا إستخلاص بأنه عند مستوى فيرمي نجد أن:

- مساهمة المحط الذري s و p لذرة الهولميوم ضعيفة وشبه معدومة.
- المحط الذري Ho-d هو المحط المهيمن مقارنة بباقي المحطات الأخرى.
- المحط d-eg لذرة الهولميوم Ho يساهم بشكل كبير، بينما المحط d-t2g تكون مساهمته ضئيلة جدا.
- المحط S لذرة الهيدروجين تكون مساهمته ضئيلة جدا.

#### 4-3 خلاصة:

هذا الفصل قمنا بمناقشة النتائج المتحصل عليها من استعمال برنامج المحاكاة WIEN2K في قاعدة الأمواج المستوية مزادة وخطية مع كمون كامل (FP-LAPW) وتقريب التدرج المعمم GGA. قمنا بإيجاد الخواص البنيوية لثنائي هيدريد الهولميوم  $HoH_2$  حيث إستخلصنا أنه كلما زاد تركيز الهيدروجين فإن قيمة ثابت الشبكة ( $a_0$ ) تتناقص، بينما عند معامل الانضغاطية  $B_0$  فيزداد بازدياد تركيز الهيدروجين. بالإضافة إلى دراسة بعض الخصائص التيرموديناميكية بإستخدام النموذج الشبه الهرموني لديباي المدمج في برنامج جيبس لـ  $HoH_2$  كحساب طاقة التشكل  $\Delta H_f$ ، التماسك  $E_{coh}$ ، ربط ذرة الهيدروجين  $E_b$  وقد بينت النتائج أن ثنائي هيدريد الهولميوم مستقر طاقياً. أما بالنسبة للتغير في الضغط فإن له تأثير كبير مقارنة بالتغير في درجة الحرارة بالنسبة للحجم، معامل الانضغاط، درجة حرارة ديباي، السعة الحرارية بثبوت الضغط  $C_p$  بإستثناء السعة الحرارية بثبوت الحجم  $C_v$  التي تزايدت بسرعة كبيرة بسبب لخضوعها لقانون ( $C_v \sim T^3$ ). أما الخصائص اللاإلكترونية فقد تطرقنا إلى بنية عصابات الطاقة، كثافة الحالات الكلية (TDOS) وكثافة الحالات الجزئية لـ  $HoH_2$ . و التي بينت لنا أن  $HoH_2$  له خاصية معدنية، و مساهمة الهيدروجين تكون معدومة عند مستوى فيرمي بينما المحط الذري d-eg لذرة الهولميوم يكون هو المهيمن.

## المراجع :

## مراجع أجنبية:

- [1] Sham, Lu Jeu, and Walter Kohn. "One-particle properties of an inhomogeneous interacting electron gas." *Physical Review* 145.2 (1966): 561.
- [2] Gimbert, Florian. *Structure électronique et propriétés magnétiques de nanostructures et superéseaux Co/Ni (111)*. Diss. Toulouse 3, 2012.
- [3] Birch, Francis. "Finite elastic strain of cubic crystals." *Physical review* 71.11 (1947): 809.
- [4] Ouadah, O., et al. "DFT investigation analyzed with data mining technique of rare-earth dihydrides REH<sub>2</sub> for hydrogen storage." *International Journal of Hydrogen Energy* 46.65 (2021): 32962-32973.
- [5] Pebler, A., and W. E. Wallace. "Crystal structures of some lanthanide hydrides1." *The Journal of Physical Chemistry* 66.1 (1962): 148-151.
- [6] Palasyuk, T., and M. Tkacz. "Pressure-induced structural phase transition in rare-earth trihydrides. Part II. SmH<sub>3</sub> and compressibility systematics." *Solid state communications* 141.5 (2007): 302-305.
- [7] Kong, Bo, Gao-Fu Liu, and Ti-Xian Zeng. "Many-body perturbation GW calculations for the electronic structures of both hexagonal and cubic REH<sub>3</sub> (RE= Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Lu)." *Materials Research Express* 5.2 (2018): 025902.
- [8] M. Tkacz and T. Palasyuk, "Pressure induced phase transformation of REH<sub>3</sub>," *J. Alloys Compd.*, vol. 446–447, no. September 2006, pp. 593–597, Oct. 2007.
- [10] Vajda, P. "Hydrogen in rare-earth metals, including RH<sub>2</sub>+ x phases." *Handbook on the physics and chemistry of rare earths* 20 (1995): 207-291.
- [11] Kong, Bo, et al. "Structural relative stabilities and pressure-induced phase transitions for lanthanide trihydrides REH<sub>3</sub> (RE= Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, and Lu)." *Physica B: Condensed Matter* 407.12 (2012): 2050-2057.
- [13] Holley Jr, C. E., et al. "The crystal structure of some rare earth hydrides." *The Journal of Physical Chemistry* 59.12 (1955): 1226-1228.
- [14] P. A. Schultz and C. S. Snow, "Mechanical properties of metal dihydrides," *Model. Simul.Mater. Sci. Eng.*, vol. 24, no. 3, p. 035005, Mar. 2016.
- [15] Zeng, Ti-Xian, Bo Kong, and Xin-Feng Diao. "First principles studies of the structural stability and lattice dynamics for rare earth hydrides REH<sub>x</sub> (RE= Sm, Gd,

Tb, Dy, Ho, Tm,  $x= 2, 3$ ) under pressure." *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 126 (2019): 196-208.

[16] Magee, Charles B. "Structures and stabilities of the group IIIa dihydrides." *Journal of the Less Common Metals* 72.2 (1980): 273-290.

[17] Blanco, M. A., E. Francisco, and V. Luana. "GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model." *Computer Physics Communications* 158.1 (2004): 57-72.

[18] Blanco, M. A., et al. "Thermodynamical properties of solids from microscopic theory: applications to MgF<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>." *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM* 368 (1996): 245-255.

[19] Flórez, M., et al. "First-principles study of the rocksalt–cesium chloride relative phase stability in alkali halides." *Physical Review B* 66.14 (2002): 144112.

[20] Francisco, E., et al. "Quantum-mechanical study of thermodynamic and bonding properties of MgF<sub>2</sub>." *The Journal of Physical Chemistry A* 102.9 (1998): 1595-1601.

[21] E. Francisco, M. A. Blanco, and G. Sanjurjo, "Atomistic simulation of SrF<sub>2</sub> polymorphs," *Phys. Rev. B*, vol. 63, no. 9, pp. 1–9, Jan. 2001.

[22] AYAT, ZAHIA. SIMULATION DE PROPRIÉTÉS ÉLECTRONIQUES DANS DES HYDRURES METALLIQUES. Diss. UNIVERSITÉ KASDI MERBAH–OUARGLA, 2019..

[23] Glasser, Leslie, and Drew A. Sheppard. "Cohesive energies and enthalpies: complexities, confusions, and corrections." *Inorganic chemistry* 55.14 (2016): 7103-7110.

[26] Amadon, B., F. Jollet, and M. Torrent. " $\gamma$  and  $\beta$  cerium: LDA+ U calculations of ground-state parameters." *Physical Review B* 77.15 (2008): 155104.

[27] Beavis, L. C. "Characteristics of some binary transition metal hydrides." *Journal of the Less Common Metals* 19.4 (1969): 315-328.

[28] P. A. Schultz and C. S. Snow, "Mechanical properties of metal dihydrides," *Model. Simul.Mater. Sci. Eng.*, vol. 24, no. 3, pp. 1–23, Mar. 2016.

[29] Bunzli, Jean-Claude G., and Susan M. Kauzlarich, eds. *Handbook on the physics and chemistry of rare earths*. Elsevier, 2022.

[30] Bhihi, M., et al. "Hydrogen storage of Mg<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>H<sub>2</sub> (M= Ti, V, Fe) studied using first-principles calculations." *Chinese Physics B* 21.9 (2012): 097501.

[31] Bhihi, M., et al. "First principle calculations for improving desorption temperature in Mg 16 H 32 doped with Ca, Sr and Ba elements." Bulletin of Materials Science 37 (2014): 1731-1736.

[33] Fan, Qiang, et al. "Structural, elastic, dynamical and thermophysical characteristics of rare-earth dihydrides XH<sub>2</sub> (X= Ce, Pr, Tb, Ho)." Vacuum 202 (2022): 111183.

[34] Goldsmid, Hiroshi Julian. The thermal properties of solids. Dover Publications, 1965.

#### مراجع باللغة العربية:

[9] عليات حسناء - بن عون الضاوية دراسة خصائص ثنائي هيدريد الأربيوم ErH<sub>2</sub> باستعمال نظرية دالية الكثافة (DFT)، مذكرة تخرج ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح ورقلة 2022.

[12] مذكرة ماستر خيشة صابرين- بن عرابي بسمة دراسة خصائص ثنائي هيدريد التربيوم TbH<sub>2</sub> باستعمال نظرية دالية الكثافة (DFT)، مذكرة تخرج ماستر أكاديمي، جامعة قاصدي مرباح ورقلة 2022.

[24] عادل أحمد عواد. الكيمياء الإشعاعية هـ-1437-1938.

[25] خديجة بن علي، دراسة خصائص ثنائي هيدريد الكاديوم باستعمال نظرية دالية الكثافة DFT، مذكرة تخرج ماستر أكاديمي. جامعة ورقلة. 2121.

[32] علالي جمال. أطروحة للحصول على شهادة دكتوراه . مساهمة في دراسة الخواص البنيوية، الإلكترونية، الضوئية، المرئية والتيرموديناميكية للمواد السببالية (X=Mg,Zn,Cd) SnX<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (2017).

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





# الخاتمة العامة



إكتسبت المحاكاة العددية مكانا بارزا في العلم نظرا لتطورها الكبير في السنوات الأخيرة خاصة في الفيزياء و ذلك لارتباطها بالمناهج التجريبية و النظرية، حيث تعرف المحاكاة على أنها إعادة عملية ما في ظروف اصطناعية مشابهة إلى حد ما للظروف الطبيعية، حيث تمثل وتقدم الصفات المميزة لسلوك نظام مجرد أو فيزيائي لفهم و إستكشاف المادة و سلوكها على المستوى الذري و دراسة الأنظمة و دراسة خصائص المواد.

بإستخدام برنامج المحاكاة Wien2K الذي يعتمد على نظرية دالية الكثافة DFT، في قاعدة أمواج مستوية مزادة وخطية مع كمون كامل (FP-LAPW) وتقريب التدرج المعمم GGA قمنا بدراسة الخصائص البنيوية، التيرموديناميكية و الإلكترونية لثنائي هيدريد الهولميوم  $\text{HoH}_2$ .

حيث تمكنا من تحديد الخواص البنيوية لثنائي هيدريد الهولميوم  $\text{HoH}_2$  عند درجة الصفر المطلق والتي تتمثل في ثابت الشبكة البلورية ( $a_0$ )، معامل الإنضغاطية ( $B_0$ ) والمشتق الأول لمعامل الإنضغاطية ( $B'$ ) بالنسبة للضغط، الحجم المناسب والأمثل عند حالة التوازن  $V_0$  الذي يوافق أقل طاقة. حيث استخلصنا أنه كلما زاد تركيز الهيدروجين فإن قيمة ثابت الشبكة ( $a_0$ ) تتناقص، بينما معامل الإنضغاطية  $B_0$  فيزداد بإزداد تركيز الهيدروجين .

الخصائص التيرموديناميكية بإستخدام النموذج الشبه الهرموني لديباي المدمج في برنامج جيبس لـ  $\text{HoH}_2$  مكنتنا من حساب طاقة التشكل  $\Delta H_f$ ، التماسك  $E_{\text{coh}}$ ، ربط ذرة الهيدروجين  $E_b$  حيث من خلالها استنتجنا أن ثنائي هيدريد الهولميوم مستقر طاويا. أما بالنسبة للتغير في الضغط فإن له تأثير كبير مقارنة بالتغير في درجة الحرارة بالنسبة للحجم، معامل الانضغاط، درجة حرارة ديباي، السعة الحرارية بثبوت الضغط  $C_p$ . أما السعة الحرارية بثبوت الحجم  $C_v$  تتزايد بسرعة كبيرة مع تزايد درجة الحرارة و هذا راجع لخضوعها لقانون ( $C_v \sim T^3$ )، كما هو الحال كذلك مع معامل التمدد الحراري الحجمي  $\alpha$  والسعة الحرارية بثبوت الضغط  $C_p$ . إلا أن هذه الأخيرة لا تؤول إلى قيمة ثابتة.

أما الخصائص الإلكترونية فقد تطرقنا إلى بنية عصابات الطاقة، كثافة الحالات الكلية (TDOS) و كثافة الحالات الجزئية لـ  $\text{HoH}_2$ . و التي بينت لنا أن  $\text{HoH}_2$  له خاصية معدنية، أما عند مستوى فيرمي وجدنا أن مساهمة الهيدروجين تكون معدومة بينما المحط الذري eg-D- للذرة الهولميوم فهو المهيمن.

## ملخص:

في هذا العمل قمنا بدراسة ثنائي هيدريد الهولميوم  $\text{HoH}_2$ ، حيث تمت هذه الدراسة بإستعمال برنامج المحاكاة WIEN2K إعتقادا على المبادئ الأولية (initio ab) بالإعتماد على نظرية دالية الكثافة DFT في قاعدة الأمواج المستوية المزادة خطيا (FP-LAPW) مع كمون كامل في تقريب التدرج المعمم (GAA). بهذه الطريقة قمنا بتحديد الخصائص البنيوية كثابت الشبكة البلورية، معامل الإنضغاطية، بالإضافة إلى الخصائص التيرموديناميكية بإستخدام النموذج الشبه الهرموني لديباي (Quasi-harmonic Debye model) المدمج في برنامج جيبس (Gibbs) لثنائي هيدريد الهولميوم  $\text{HoH}_2$  كدراسة تأثير الحرارة والضغط على الحجم، معامل الإنضغاطية (B)، معامل التمدد الحراري ( $\alpha$ )، السعة الحرارية بثبوت الحجم ( $C_v$ ) وبثبوت الضغط ( $C_p$ )، ودرجة حرارة ديباي ( $\theta_D$ )، والخصائص الإلكترونية ككثافة الحالات الكلية وبنية عصابات الطاقة لـ  $\text{HoH}_2$ .  
**الكلمات المفتاحية:** ثنائي هيدريد الهولميوم  $\text{HoH}_2$ ، نظرية دالية الكثافة DFT، الحسابات abinitio، WIEN2K.

## Résumé:

Dans ce travail, nous avons étudié le dihydruure d'holmium  $\text{HoH}_2$ , en utilisant le programme desimulation WIEN2K basé sur les principes (initioab) basés sur la théorie de la fonction de densité DFT à la base linéairement augmentée des ondes planes (FP-LAPW) avec une latence complète en approximation de gradient généralisée (GAA). De cette façon, nous avons déterminé des propriétés structurelles telles que la constante du réseau cristallin, le modules de compressibilité, ainsi que les propriétés thermodynamiques en utilisant le model de Quasi-harmonique Debye intégré au programme Gibbs pour le dihydruure d'holmium  $\text{HoH}_2$ , tels que l'étude de l'effet de la chaleur et de la pression sur le volume, le coefficient de compressibilité (B), le coefficient de dilatation thermique ( $\alpha$ ), la capacité thermique isochore et isobare ( $C_v$ ,  $C_p$ ), et la température de dégel ( $\theta_D$ ). Et les propriétés électroniques telles que la densité des états macro et partiels et la structure des bandes d'énergie de  $\text{HoH}_2$ .

**Mots-clés:** Dihydruure d'holmium  $\text{HoH}_2$ , théorie de la fonctionnelle de densité DFT, calculs abinitio, WIEN2K.

## Abstract:

In this work, we studied  $\text{HoH}_2$  holmium dihydride, which was carried out using the WIEN2K package based on the initial principles (ab initio) based on the theory of density function DFT at the base of the full-potential linearized augmented plane wave (FP-LAPW) in the generalized gradient approximation (GAA). In this way, we determined structural properties such as lattice parameters, bulk moduli B, as well as thermodynamic properties using the Quasi-harmonic Debye model built into the Gibbs program for  $\text{HoH}_2$  holmium dihydride, such as studying the effect of heat and pressure on the volume, compressibility coefficient (B), coefficient of thermal expansion ( $\alpha$ ), isochoric and isobaric heat capacities ( $C_v$ ,  $C_p$ ), and debye temperature ( $\theta_D$ ). And electronic properties such as the total density of states and the energy band structure of  $\text{HoH}_2$ .

**Keywords:** Holmium dihydride  $\text{HoH}_2$ , DFT density function theorem, abinitio calculations, WIEN2K.