

Republic of Iraq  
Ministry of Higher Education  
and Scientific Research  
Babylon University  
College of Science

EFFECT OF PRESSURE AND TEMPERATURE ON  
SOME PROPERTIES OF DIAMOND CRYSTAL USING  
HARTREE-FOCK METHOD

A Thesis Submitted by  
IBTESAM OMRAN RADI AL-JELAWY  
B.Sc. Physics – University of Babylon

To

The Council of the College of Science at the University of  
Babylon in Partial Fulfillment of the Requirements of the  
Degree of Master of Science in Physics

Supervised by

Dr. Mudar Ahmed Abdul-Sattar      Dr. Ahmed Mahmud  
Abdul-Lettif

June      2005

بِسْمِ اللّٰهِ الرَّحْمٰنِ الرَّحِیْمِ

الرَّحْمٰنُ ﴿مَحْرَمٌ﴾ عَلَّمَ الْقُرْءَانَ ﴿صَدَقَ﴾ خَلَقَ  
الْاِنْسَانَ ﴿رَبِّعُ اَوَّلٌ﴾ عَلَّمَهُ الْبَيَانَ ﴿رَبِّعُ ثَانٍ﴾ الشَّمْسُ  
وَالْقَمَرَ بِحُسْبَانٍ ﴿جَبَّ اَوَّلٌ﴾ وَالنَّجْمُ وَالشَّجَرُ يَسْجُدَانِ  
﴿جَبَّ ثَانٍ﴾ وَالسَّمَاءَ رَفَعَهَا وَوَضَعَ الْمِيزَانَ ﴿رَبِّعٌ﴾

صدق الله العظيم

سورة الرحمن

الآيات (1-7)

## الإهداء



الى نبع الحنان الذي يرويني

الى النور الذي يملأ عيني

**الى أمي الحبيبة**

الى الجزء الذي لا ينفصل عني

الى من هم اقرب الى نفسي مني

**الى إخوتي الأعزاء**

الى من أجده في وقت الضيق

وأهلا لأسميه صديق

**الى كل صديق**

ابتسام

*Republic of Iraq  
Ministry of Higher Education  
and Scientific Research  
Babylon University  
College of Science*

**EFFECT OF PRESSURE AND  
TEMPERATURE ON SOME  
PROPERTIES OF DIAMOND CRYSTAL  
USING HARTREE-FOCK METHOD**

*A Thesis Submitted by*

***IBTESAM OMRAN RADI AL-JELAWY***

***B.Sc. Physics – University of Babylon***

To  
The Council of the College of Science at the University of  
Babylon in Partial Fulfillment of the Requirements of  
the Degree of Master of Science in Physics

*Supervised by*

*Dr. Mudar Ahmed Abdul-Sattar      Dr. Ahmed Mahmud Abdul-Lettif*

***June      2005***



بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

الرَّحْمَنُ ﴿١﴾ عَلَّمَ الْقُرْآنَ ﴿٢﴾ خَلَقَ الْإِنْسَانَ  
﴿٣﴾ عَلَّمَهُ الْبَيَانَ ﴿٤﴾ الشَّمْسُ وَالْقَمَرُ بِحُسْبَانٍ  
﴿٥﴾ وَالنَّجْمُ وَالشَّجَرُ يَسْجُدَانِ ﴿٦﴾ وَالسَّمَاءَ  
رَفَعَهَا وَوَضَعَ الْمِيزَانَ ﴿٧﴾

صدق الله العظيم

سورة الرحمن

الآيات (٧-١)

## الإهداء



الى نبع الحنان الذي يرويني

الى النور الذي يملأ عيني

**لا أمي الحبيبة لا**

الى الجزء الذي لا ينفصل عني

الى من هم اقرب الى نفسي مني

**لا إخوتي الأعزاء لا**

الى من أجده في وقت الضيق

وأهلا لأسميه صديق

**لا الى كل صديق لا**

ابتسام

*Republic of Iraq  
Ministry of Higher Education  
and Scientific Research  
Babylon University  
College of Science*

**EFFECT OF PRESSURE AND  
TEMPERATURE ON SOME  
PROPERTIES OF DIAMOND CRYSTAL  
USING HARTREE-FOCK METHOD**

*A Thesis Submitted by*

***IBTESAM OMRAN RADI AL-JELAWY***

*B.Sc. Physics – University of Babylon*

To

**The Council of the College of Science at the University of  
Babylon in Partial Fulfillment of the Requirements of  
the Degree of Master of Science in Physics**

*Supervised by*

*Dr. Mudar Ahmed Abdul-Sattar    Dr. Ahmed Mahmud Abdul-Lettif*

*June    ۲۰۰۵*

## شكر وتقدير

أقدم بوافر الشكر والامتنان:

الى أستاذيِّ ومشرفي رسالتي الدكتور مضر احمد عبد الستار والدكتور احمد محمود عبد اللطيف لإشرافهم ومتابعتهم المستمرة وتوجيهاتهم القيمة على مدى فترة بحثي.

الى عمادة كلية العلوم في جامعة بابل لما قدمته لي من دعم وتسهيلات.

الى الدكتور طالب هادي قدوري رئيس قسم الفيزياء على نصائحه وتوجيهاته.

الى الأستاذ حيدر محمد عبد الجليل والى الست بشائر صالح مهدي والى الزميل محمد غانم مردان على ما أبدوه من تعاون ومساعدة طيلة فترة البحث.

الى منتسبي قسم الفيزياء وطلبة الدراسات العليا لما قدموا لي من تسهيلات ومعونة.

الى عائلتي ٠٠٠امي ٠٠٠ أخواني (علي - حيدر- ميثم- محمد) ٠٠٠ أخواتي لحبهم وتشجيعهم.

ابتسام

## الخلاصة

تم خلال هذا البحث تطبيق ميكانيك الكم واستعمال تقريب خلية الوحدة الكبيرة (LUC) لطريقة الإهمال المتوسط للتداخل التفاضلي (INDO), وبالاعتماد على المجال المتوافق ذاتياً لهارترى-فوك, لدراسة بعض خواص بلورة الماس. وكانت وحدة الخلية الكبيرة تحتوي على ثمان ذرات, تم حساب كل من الطاقة الكلية وطاقة الترابط و عرض حزمة التكافؤ و عرض حزمة التوصيل و فجوة الطاقة المباشرة والمدارات المهجنة للبلورة وتوزيع كثافة شحنة التكافؤ في بعدين (لمستوي) وعامل تشكيل الأشعة السينية وعلاقة الإجهاد بالمطاوعة ومعامل المرونة الحجمي والقيم الذاتية لنقاط التناظر. كما تضمن البحث دراسة تأثير أجهاد (الكبس والسحب) ولمدى (0-50 GPa) وكذلك تأثير درجة الحرارة ولمدى (0-1000 K) كل على انفراد في بعض تلك الخواص. كما تضمن البحث إضافة تصحيحات الترابط للخواص المحسوبة وكذلك إضافة تأثير طاقة نقطة الصفر في طاقة الترابط, مع إجراء مقارنة بين النتائج التي تم الحصول عليها مع بعض القيم العملية المتوفرة.

ولقد أظهرت الدراسة الحالية بان نتائج طريقة (LUC-INDO) تتفق بشكل جيد مع النتائج العملية فيما يخص طاقة الترابط و عرض حزمة التكافؤ وثابت الشبكة وعامل تشكيل الأشعة السينية ومعامل المرونة الحجمي, وتتفق بشكل مقبول بالنسبة لمستويات الطاقة و فجوة الطاقة, أما بالنسبة لعرض حزمة التوصيل فقد كان الاتفاق ضعيفاً مع القيم العملية, وهو ما يتفق مع الدراسات السابقة باستعمال هذه الطريقة.

وفيما يخص تأثير الإجهاد في خواص بلورة الماس, فقد وجد أن زيادة إجهاد الكبس تسبب زيادة في عرض حزمة التكافؤ والتوصيل مع نقصان فجوة الطاقة المحظورة, زيادة في احتمالية الأشغال الالكترونية للمستوي (p) مع نقصان تلك الاحتمالية لمستوي (s), ونقصان في عامل تشكيل الأشعة السينية. وقد وجد أن تأثير إجهاد السحب معاكس لتأثير إجهاد الكبس في الخواص المذكورة ماعدا فجوة الطاقة المحظورة. وقد لوحظ ان العلاقة بين الإجهاد و المطاوعة هي خطية ضمن مدى الإجهادات المدروسة.

أما فيما يتعلق بتأثير درجة الحرارة في خواص بلورة الماس, فقد وجد ان زيادة درجة الحرارة تسبب زيادة الطاقة الكلية ونقصان عرض الحزم و فجوة الطاقة المحظورة وزيادة احتمالية الأشغال

الالكتروني للمدار ( s ) مع نقصان تلك الاحتمالية للمدارات ( p ). كما لوحظ تزايد عامل تشكيل الأشعة السينية بزيادة درجة الحرارة.

## Abstract

Quantum mechanics in conjunction with the large unit cell (LUC) approximation for the intermediate neglect differential overlap (INDO), based on the self-consistent field of Hartree-Fock, have been used in the present work to study some properties of diamond crystal. The large unit cell contains eight atoms. The following properties; total energy, cohesive energy, valance bandwidth, conduction bandwidth, direct band gap, hybridized orbitals, valance charge density distribution, x-ray form factor, the relation between stress and strain, bulk modulus and the eigenvalues of symmetry points were calculated. The effect of stress (compressive and tensile) in the range (0-10) GPa and the effect of temperature in the range (0-1000) K, on the aforementioned properties, were investigated individually. The correlation corrections and the effect of zero point energy were taken into account. The calculated results were compared with the available experimental results.

The present work shows that the results of (LUC-INDO) method is in good agreement with the experimental data concerning the cohesive energy, valance bandwidth, lattice constant, x-ray form factor and the bulk modulus. Whereas, the agreement is fair for the energy levels and the energy gap. While, the agreement is poor between the calculated value and experimental value of the conduction bandwidth, that agrees with the previous studies using the same method.

Concerning the effect of stress on the properties of diamond crystal, it was found that increasing the compressive stress causes; an increase of the valance and conduction bandwidths with a decrease in the forbidden energy

gap, an increase of the electronic occupation probability for p level with a decrease of this probability for s level, and a decrease of x-ray form factor. The effect of tensile stress was found to be opposite to the effect of compressive stress on the aforementioned properties except for the forbidden energy gap. It is noted that the stress-strain relation is linear in the range of the studied stresses.

Concerning the effect of temperature, it was found that increasing temperature causes an increase of the total energy, a decrease of the energy bands and forbidden energy gap, and an increase of the electronic occupation probability for s level with a decrease of this probability for p level. Also, it was noted that x-ray form factor increases with temperature increase.

## قائمة المحتويات

الصفحة	الموضوع	التسلسل
I	الخلاصة	
III	قائمة المحتويات	
VII	قائمة الرموز والمصطلحات	
XVI	قائمة المختصرات	
XVIII	قائمة الأشكال	
XXII	قائمة الجداول	
الفصل الأول: المقدمة		
١	مقدمة عامة	١-١
٢	البلورات التساهمية	٢-١
٤	بنية الماس	١-٢-١
٥	التقريبات الأساسية في حلول معادلة شرودنكر	٣-١
٩	المجال المتوافق ذاتيا لهاتري - فوك	٤-١
١١	طريقة الاتحاد الخطي للمدارات الذرية للأنظمة مغلقة القشرات	٥-١
١٥	المدارات الذرية	٦-١
١٦	المدارات السليترية	أ-
١٧	المدارات الكاوسية	ب-
١٨	الدراسات السابقة	٧-١

الصفحة	الموضوع	التسلسل
٢٤	هدف البحث	٨-١
<b>الفصل الثاني: الأساس النظري</b>		
٢٥	الطرائق شبه التجريبية	١-٢
٢٦	طريقة الإهمال التام للتداخل التفاضلي	١-١-٢
٣٠	طريقة الإهمال المتوسط للتداخل التفاضلي	٢-١-٢
٣١	خلية الوحدة الكبيرة	٢-٢
٣٣	طريقة الإهمال المتوسط باستعمال خلية الوحدة الكبيرة	٣-٢
٣٦	البرنامج الحاسوبي	٤-٢
٤٠	تصحيات الترابط	أ-
٤١	تصحيات طاقة نقطة الصفر	ب-
<b>الفصل الثالث: النتائج والمناقشة</b>		
٤٣	اختيار الثوابت	١-٣
٤٤	دراسة خواص بلورة الماس	٢-٣
٤٤	الخواص التركيبية والالكترونية لبلورة الماس	١-٢-٣
٤٨	الطاقة الكلية للبلورة	٢-٢-٣
٤٩	عامل تشكيل الأشعة السينية	٣-٢-٣
٥٠	معامل المرونة الحجمي	٤-٢-٣
٥١	حساب قيمة ثابت الشبكة كدالة للضغط	٣-٣
٥٤	تأثير إجهاد (الكبس والسحب) في خواص البلورة	٤-٣

الصفحة	الموضوع	التسلسل
٥٤	تأثير إجهاد (الكبس والسحب) في حزم الطاقة	١-٤-٣
٥٨	تأثير إجهاد (الكبس والسحب) في حالة تهجين المدار s	٢-٤-٣
٦٠	تأثير إجهاد (الكبس والسحب) في القيم الذاتية لنقاط التناظر	٣-٤-٣
٦٤	تأثير إجهاد (الكبس والسحب) في عامل تشكيل الأشعة السينية	٤-٤-٣
٦٨	علاقة الإجهاد (الكبس والسحب) مع المطاوعة	٥-٣
٧٠	كثافة شحنة الكترولونات التكافؤ	٦-٣
٧٢	تأثير إجهاد (الكبس) في كثافة شحنة الكترولونات التكافؤ	١-٦-٣
٧٥	تأثير درجة الحرارة في قيمة ثابت الشبكة	٧-٣
٧٧	تأثير درجة الحرارة في بعض خواص بلورة الماس	٨-٣
٧٧	تأثير درجة الحرارة في الطاقة الكلية للبلورة	١-٨-٣
٧٨	تأثير درجة الحرارة في حزم الطاقة	٢-٨-٣
٨٠	تأثير درجة الحرارة في حالة تهيج المدار s	٣-٨-٣
٨١	تأثير درجة الحرارة في القيم الذاتية لنقاط التناظر	٥-٨-٣
٨٢	تأثير درجة الحرارة في عامل تشكيل الأشعة السينية	٦-٨-٣
الفصل الرابع: الاستنتاجات والبحوث المستقبلية		
٨٥	الاستنتاجات	١-٤
٨٨	البحوث المستقبلية	٢-٤
	قائمة المصادر	

## قائمة الرموز والمصطلحات

الرمز	المصطلح
a	ثابت الشبكة.
a.	ثابت الشبكة لنقطة الاستقرار.
$a_1$ $a_2$ $a_3$	متجهات الانتقال الأساسية للبلورة.
$A_s, A_p$	الألفة الالكترونية للمدار (s) والمدار (p) على التوالي.
B.	معامل المرونة الحجمي.
$C_{ui}$	معامل الجمع الخطي لدالة موجة المدار الذري u.
$C_{vi}$	معامل الجمع الخطي لدالة موجة المدار الذري v.
$C_{si}$	معامل الجمع الخطي لدالة موجة المدار الذري s.
$C_{ti}$	معامل الجمع الخطي لدالة موجة المدار الذري t.
d	المسافة البينية بين المستويات البلورية.
$d\tau_1$	عنصر الحجم الأول.
$d\tau_2$	عنصر الحجم الثاني.
$E^T$	الطاقة الكلية للنظام.
$E^e$	الطاقة الالكترونية للنظام.

المصطلح	الرمز
طاقة الترابط.	$E_{\text{coh}}$
الطاقة الحرة للذرة.	$E_{\text{free}}$
طاقة نقطة الصفر.	$E_0$
طاقة هار تري - فوك.	$E_{\text{HF}}$
الطاقة العملية.	$E_{\text{exact}}$
الطاقة الترابطية الالكترونية.	$E_{\text{corr}}$
طاقة المتذبذب التوافقي.	$E_n$
شحنة الإلكترون.	$e$
مؤثر فوك الهاملتوني.	$F_{\text{uv}}$
عامل تشكيل الأشعة السينية.	$f_j$
متجه الانتقال الأساسي في الشبكة المقلوبة.	$G$
المؤثر الهاملتوني الكلي للنظام.	$H^T$
المؤثر الهاملتوني الالكتروني للنظام.	$H^e$
المؤثر الهاملتوني للنوى.	$H_{\text{nucl}}$
المؤثر الهاملتوني الكلي الالكترون الواحد.	$H^{\text{core}}$
المؤثر الهاملتوني لتأثير النواة على الالكترون.	$H_1$
حد تفاعل الكترون - الكترون.	$H_2$
مصفوفة هاملتون القطرية ( القيمة المتوقعة لطاقة الالكترون الواحد متحرك في مجال النوى).	$H_{ii}$

المصطلح	الرمز
مصفوفة هاملتون.	$H_{uv}$
ثابت بلانك.	$h$
جهد تأين المدار $u$ .	$I_u$
جهد تأين المدار $s$ .	$I_s$
جهد تأين المدار $p$ .	$I_p$
كهروسالبية المدار $s$ .	$-\frac{1}{2}(I_s + A_s)$
كهروسالبية المدار $p$ .	$-\frac{1}{2}(I_p + A_p)$
تكامل التنافر الكولومي.	$J_{ij}$
تكامل الاستبدال.	$K_{ij}$
متجه الموجه لمنطقة برليون.	$k$
نقطة تناظر في فضاء متجه الموجه.	$L$
العدد الكمي المداري.	$\ell$
كتلة النواة.	$M_k$
العدد الكمي المغناطيسي.	$m$
كتلة الإلكترون.	$m_e$
عدد وحدات الخلية الكبيرة في البلورة.	$N_L$
ثابت المعايرة.	$N_{ln}$ $N_{lm}$

الرمز	المصطلح
N	
$\gamma_n$	عدد الالكترونات.
n	عدد الكم الأساسي.
$P_{uv}$	مصفوفة الكثافة بين المدار u والمدار v.
$P_{st}$	مصفوفة الكثافة بين المدار s والمدار t.
$P_l^m(w)$	متعدد حدود ليجنندر.
$P_{BB}$	مصفوفة كثافة الذرة B.
$P_{AA}$	مصفوفة كثافة الذرة A.
P	الضغط المسلط على البلورة.
R	مؤثر الاستبدال.
$R_{KL}$	المسافة بين النواة K والنواة L.
$r_{Kp}$	المسافة بين النواة K والالكترون p.
$r_{pq}$	المسافة بين الالكترون p والالكترون q.
$S_{uv}$	مصفوفة التداخل المدار u والمدار v.
$T_N$	الطاقة الحركية للنويات.
$T_e$	الطاقة الحركية للالكترونات.
$T_{,,}$	المتجه الانتقالي للشبيكة.
T.	المتجه الانتقالي لخلية الوحدة المركزية.
$U_{uu}$	مصفوفة القلب الموضعية (طاقة المدار الذري).

المصطلح	الرمز
جهد التفاعل بين الالكترون - الالكترون.	$V_{ee}$
جهد التفاعل بين نواة - الالكترون.	$V_{eN}$
جهد التفاعل بين نواة - نواة.	$V_{NN}$
جهد التفاعل بين الالكترونات التكافؤ على الذرة A مع قلب الذرة B.	$V_{AB}$
تغير بالحجم.	$\Delta V$
الحجم عند نقطة الاستقرار.	$V.$
نقطة تناظر في منطقة برليون.	$W$
نقطة تناظر في منطقة برليون.	$X$
دالة الموجه للمدارات الجزيئية.	$X(\mathbf{k}, \mathbf{r} - \mathbf{T}_\mu)$
شحنة النواة K.	$Z_K$
شحنة النواة L.	$Z_L$
شحنة النواة B.	$Z_B$
شحنة النواة A.	$Z_A$
مؤثر لابلاس للنواة K.	$\nabla_k^2$
مؤثر لابلاس للالكترون P.	$\nabla_p^2$
الدالة الموجية الكلية للنظام.	$\Psi^T$
الدالة الموجية الالكترونية للنظام.	$\Psi$
الدالة الموجية الناتجة من حاصل ضرب دوال موجية احادية الالكترون.	$\Psi_{(r, r_2, r_N)}$

الرمز	المصطلح
$\Psi_{nlm}$	الدالة الموجية الكلية المعتمدة على اعداد الكم.
$\psi_i$	دالة موجية للمدار الذري او الجزيء او الصلب.
$\psi_j$	دالة موجية للمدار الذري او الجزيء او الصلب.
$\phi_1(r_1)$	دالة الموجة للإلكترون الاول.
$\phi_1(r_2)$	دالة الموجة للإلكترون الثاني.
$\phi_N(r_N)$	دالة الموجة للإلكترون ذي التسلسل N.
$\phi_u$	دالة الموجة للمدار الذري u.
$Y_{lm}(\theta, \phi)$	الجزء الزاوي لدالة الموجة.
$\epsilon_{ij}$	القيمة الذاتية لهاملتون فوك.
$R_{nl}(r)$	الجزء النصف قطري لدالة الموجة.
$\zeta$	الاس المداري لمدارات سليتر.
$\delta_{uv}$	دلتا كرونكر بين المدار u والمدار v.
$\gamma_{AB}$	تكامل الثنائي الإلكتروني بين الذرة A والذرة B.
$\gamma_{AA}$	تكامل ثنائي الإلكتروني للذرة A.
$\beta$	عامل طاقة الربط لطريقتي CNDO و INDO.
$\beta_{uv}$	عامل طاقة الربط بين المدار u والمدار v.
$\beta_{AB}^o$	عامل طاقة الربط بين الذرة A والذرة B.

المصطلح	الرمز
عامل طاقة الربط المعتمد على الذرة A.	$\beta_A^\circ$
عامل طاقة الربط المعتمد على الذرة B.	$\beta_B^\circ$
الاس المداري لمدارات كاوس.	$\alpha$
التكامل الثنائي الالكترون.	(uv/st)
كثافة الشحنة الالكترونية.	$\rho_e(r)$
نقطة تناظر في فضاء متجه الموجه.	$\Gamma$
نقطة تناظر في منطقة برليون.	$\Sigma$
نقطة تناظر في منطقة برليون.	$\Delta$
تردد المتذبذب التوافقي.	$\nu$
الدالة الموجية الجزيئية في خلية الوحدة الكبيرة.	$\mathbf{X}(\mathbf{k}, \mathbf{r})$
معامل التمدد الحراري.	$\alpha_L$
التغير بدرجة حرارة البلورة.	$\Delta T$

## المختصرات

المختصرات	معانيها
fcc	Face-Centered Cubic مكعب متمركز الالوجه
LCAO	Linear Combination of Atomic Orbitals الجمع الخطي للمدارات الذرية
STO	Slater-Type Orbitals المدارات السليترية النوع
GTO	Gaussian-Type Orbitals المدارات الكاوسية النوع
CNDO	Complete Neglect of Differential Overlap الاهمال التام للتداخل التفاضلي
INDO	Intermediate Neglect of Differential Overlap الاهمال المتوسط للتداخل التفاضلي
LUC	Large Unit Cell خلية الوحدة الكبيرة
TBM	Tight Binding Method طريقة الربط المحكم
SCF	Self -Consistent Field المجال المتوافق ذاتياً
MO	Molecular Orbitals

المختصرات	معانيها
	المدارات الجزيئية
ZDO	Zero Differential Overlap التقريب الصفري للتداخل التفاضلي.
cd	Cubic-Diamond الماس المكعب
hd	Hexagonal- Diamond الماس السداسي
SC	Simple - Cubic المكعب البسيط
bcc	Body-Centered-Cubic مكعب متمركز الجسم
sh	Simple - Hexagonal السداسي البسيط

### قائمة الأشكال

الصفحة	العنوان	الشكل
٤	بنية بلورة الماس.	(١-١)
٣٩	المخطط الانسيابي للبرنامج الحاسوبي.	(١-٢)

الصفحة	العنوان	الشكل
٤٩	العلاقة العامة بين الطاقة الكلية و ثابت الشبكة لبلورة الماس.	(١-٣)
٥٣	علاقة ثابت الشبكة مع إجهاد (كبس).	(٢-٣)
٥٣	علاقة ثابت الشبكة مع إجهاد (سحب).	(٣-٣)
٥٤	تأثير إجهاد الكبس في عرض حزمة التكافؤ.	(٤-٣)
٥٥	تأثير إجهاد الكبس في عرض حزمة التوصيل.	(٥-٣)
٥٥	تأثير إجهاد الكبس في فجوة الطاقة المباشرة.	(٦-٣)
٥٦	تأثير إجهاد السحب في عرض حزمة التكافؤ.	(٧-٣)
٥٦	تأثير إجهاد السحب في عرض حزمة التوصيل.	(٨-٣)
٥٧	تأثير إجهاد السحب في فجوة الطاقة المباشرة.	(٩-٣)
٥٩	تأثير إجهاد الكبس في حالة تهجين المدارات الالكترونية نوع s.	(١٠-٣)
٥٩	تأثير إجهاد السحب في حالة تهجين المدارات الالكترونية نوع s.	(١١-٣)
٦١	تأثير إجهاد الكبس في طاقة أوطأ مستوي مشغول $\Gamma_1$ .	(١٢-٣)
٦١	تأثير إجهاد الكبس في طاقة أعلى مستوي غير مشغول $X_4$ .	(١٣-٣)
٦٢	تأثير إجهاد الكبس في طاقة أوطأ مستوي غير مشغول $\Gamma_{15}$ .	(١٤-٣)
٦٢	تأثير إجهاد السحب في طاقة أوطأ مستوي مشغول $\Gamma_1$ .	(١٥-٣)
٦٣	تأثير إجهاد السحب في طاقة أعلى مستوي غير مشغول $X_4$ .	(١٦-٣)
٦٣	تأثير إجهاد السحب في طاقة أوطأ مستوي غير مشغول $\Gamma_{15}$ .	(١٧-٣)

الصفحة	العنوان	الشكل
٦٥	تأثير إجهاد الكبس في عامل التشكيل ( f ) للمستوي (٣٣١).	(١٨-٣)
٦٥	تأثير إجهاد الكبس في عامل التشكيل ( f ) للمستوي (٤٢٢).	(١٩-٣)
٦٦	تأثير إجهاد الكبس في عامل التشكيل ( f ) للمستوي (٥١١).	(٢٠-٣)
٦٦	تأثير إجهاد السحب في عامل التشكيل ( f ) للمستوي (٣٣١).	(٢١-٣)
٦٧	تأثير إجهاد السحب في عامل التشكيل ( f ) للمستوي (٤٢٢).	(٢٢-٣)
٦٧	تأثير إجهاد السحب في عامل التشكيل ( f ) للمستوي (٥١١).	(٢٣-٣)
٦٩	علاقة إجهاد الكبس مع المطاوعة.	(٢٤-٣)
٦٩	علاقة إجهاد السحب مع المطاوعة.	(٢٥-٣)
٧٠	كثافة الشحنة الالكترونية للمستوي (٠٠١).	(٢٦-٣)
٧١	كثافة الشحنة الالكترونية للمستوي (٤٠٠).	(٢٧-٣)
٧١	كثافة الشحنة الالكترونية للمستوي (٢٠٠).	(٢٨-٣)
٧٢	تأثير إجهاد كبس مقدارة ( $10^9 \times 4$ ) باسكال في كثافة الشحنة الالكترونية للمستوي (٠٠١).	(٢٩-٣)
٧٣	تأثير إجهاد كبس مقدارة ( $10^9 \times 4$ ) باسكال في كثافة الشحنة الالكترونية للمستوي (٤٠٠).	(٣٠-٣)
٧٣	تأثير إجهاد كبس مقدارة ( $10^9 \times 4$ ) باسكال في كثافة الشحنة الالكترونية للمستوي [٢٠٠].	(٣١-٣)
٧٦	علاقة ثابت الشبيكة مع درجة الحرارة لبلورة الماس.	(٣٢-٣)
٧٧	تأثير درجة الحرارة في الطاقة الكلية لبلورة الماس.	(٣٣-٣)
٧٨	تأثير درجة الحرارة في عرض حزمة التكافؤ لبلورة الماس.	(٣٤-٣)

الصفحة	العنوان	الشكل
٧٩	تأثير درجة الحرارة في عرض حزمة التوصيل لبلورة الماس.	(٣٥-٣)
٧٩	تأثير درجة الحرارة في فجوة الطاقة المباشرة لبلورة الماس.	(٣٦-٣)
٨٠	تأثير درجة الحرارة في حالة تهجين المدار (s) لبلورة الماس.	(٣٧-٣)
٨١	تأثير درجة الحرارة في طاقة أوطأ مستوي مشغول $\Gamma_1$ لبلورة الماس.	(٣٨-٣)
٨٢	تأثير درجة الحرارة في طاقة أعلى مستوي غير مشغول $X_4$ لبلورة الماس.	(٣٩-٣)
٨٣	تأثير درجة الحرارة في عامل التشكيل (f) للمستوي (٣٣١) لبلورة الماس.	(٤٠-٣)
٨٣	تأثير درجة الحرارة في عامل التشكيل (f) للمستوي (٤٢٢) لبلورة الماس.	(٤١-٣)
٨٤	تأثير درجة الحرارة في عامل التشكيل (f) للمستوي (٥١١) لبلورة الماس.	(٤٢-٣)

## قائمة الجداول

الصفحة	العنوان	الجدول
٣٣	عدد وأنواع نقاط التناظر لبعض خلايا الوحدة الكبيرة.	(١-٢)
٣٨	قيم الطاقة الكلية لكل دورة لبلورة الماس في حالة الاتزان.	(٢-٢)
٤٣	العوامل التجريبية المستعملة في البحث الحالي مع مقارنتها مع العوامل التجريبية لـ (Harker and Larkens) والعوامل التجريبية المستعملة من قبل د. مضر احمد عبد الستار.	(١-٣)
٤٥	الخواص التركيبية والكترونية لبلورة الماس عند ضغط صفر جو ودرجة حرارة صفر كلفن مع مقارنة النتائج النهائية مع نتائج (Harker and Larkens) والنتائج العملية.	(٢-٣)
٤٧	قيم نقاط التناظر في منطقة برليون الأولى في فضاء متجه الموجة عند ضغط صفر جو ودرجة حرارة صفر كلفن, مع مقارنة نتائج البحث الحالي مع نتائج (Harker and Larkens) ومع النتائج العملية.	(٣-٣)
٥٠	عامل تشكيل الأشعة السينية لمستويات ميلر المختلفة مع مقارنتها مع نتائج هارترى - فوك ومع القيم العملية.	(٤-٣)
٥١	القيمة المحسوبة لمعامل المرونة الحجمي مع مقارنتها مع القيم العملية.	(٥-٣)
٥٢	القيم المحسوبة لثابت الشبكة المناظرة لقيم إجهاد (الكبس و السحب).	(٦-٣)
٧٤	قيم النسبة المئوية ( $d/r_n$ %) مع زيادة إجهاد الكبس.	(٧-٣)
٧٦	القيم العملية لمعاملات التمدد الحراري لبلورة الماس عند كل (١٠٠) درجة حرارية وقيم ثابت الشبكة المناظرة لدرجات الحرارة.	(٨-٣)

## ١-١: مقدمة عامة

### ( General Introduction)

يمثل ميكانيك الكم نظرية ذات أهمية خاصة في حقل الفيزياء. وتتجلى أهمية هذه النظرية بكونها تقدم تفسيراً يتفق مع الأوصاف المطابقة للظواهر المجهرية كالظواهر الذرية والنوية والجزئية والصلبة وغيرها. والسمة الأساسية لهذه النظرية أنها تكاد تعتمد كلياً على الأسلوب الرياضي للتعبير عنها [١].

وضعت أول فرضية كمية من قبل العالم ماكس بلانك في عام ١٩٠١ م لتفسير ظاهرة الإشعاع من الجسم الأسود. وفي عام ١٩٢٦ م تمكن العالم الألماني اروين شرودنكر من وضع معادلة فريدة من نوعها تجمع بين الصفات الموجية والجسيمية في ان واحد, وأصبحت هذه المعادلة أساساً في الميكانيك الكمي [٢]. استعملت هذه المعادلة لتفسير بعض الأنظمة الفيزيائية والكيميائية البسيطة بصورة دقيقة [٣]. وفي عام ١٩٢٧ م بدأت دراسة التركيب الالكتروني للجزئيات عندما قام كل من هيتلر ( Heitler ) و لندن ( London ) بدراسة الاصرة التساهمية لجزئية الهيدروجين باستعمال طريقة أصرة التكافؤ التي تعتمد على الفكرة المستمدة من خبرتهما الكيميائية, والتي فحواها ان الاصرة التساهمية تتكون باقتراب ذرتين من بعضهما وبذلك يمكن وصف التركيب الالكتروني للجزئية بدلالة الذرات المكونة لها [٤]. وفي عام ١٩٢٨ م تمكن العالم الإنكليزي هارترى من وضع أول نموذج كمي لوصف الذرة متعددة الالكترونات [٢]. وفي عام ١٩٣٠ م تقدم فوك بتطوير نموذج هارترى ليشمل البرم الالكتروني [٤]. وفي عام ١٩٥٤ م تقدم كل من ( Hall & Roothan ) بوضع أول نظرية تقريبية لوصف الجزئيات باستعمال تقريب الجمع الخطي للمدارات الذرية, و تضمنت هذه الطريقة حساب عدد كبير جداً من التكاملات وخصوصاً تكاملات التناظر الالكتروني, ويزداد عدد التكاملات المحسوبة بزيادة عدد المدارات الذرية التي تساهم في تكوين المدارات الجزئية, مما جعل هذه الطريقة بالغة التعقيد عند تطبيقها لدراسة الجزئيات المعقدة [٦]. ان صعوبة تطبيق الطريقة الأنفة الذكر لدراسة التركيب الالكتروني للجزئيات المعقدة أدى الى ابتكار طرائق تقريبية تستند في بعض مراحلها على النتائج العملية لتسهيل الحسابات النظرية سميت بالطرائق شبة التجريبية [٤]. وضع ( Pople ) وجماعته في عام ١٩٦٥ م بعض هذه الطرائق وهي تستعمل الآن لدراسة العديد من الجزئيات العضوية ( Organic Molecules ) و اللاعضوية المعقدة ( Inorganic Complex Molecules ) لاستخلاص الخواص الكيميائية والفيزيائية المختلفة [٧]. وفي عام ١٩٧٤ م قدم كل من ( R.A.Evarestov & A.M.Dobrotvorskii ) أول نموذج لخلية الوحدة الكبيرة لتفسير الخصائص الفيزيائية للبلورات [٨].

## ٢-١: البلورات التساهمية

### (Covalent Crystals)

تنشأ البلورات التساهمية من ارتباط الذرات المتجاورة بالكتروناتها التكافؤية في تشكيل أوامر قوية تسمى بالأوامر التساهمية [٩]. كل ذرة مشتركة بأصرة تساهمية تساهم بالكترون واحد في الأصرة، وعلية يكون الإلكترونان مشتركين بين الذرتين بدلاً من ان يكون كل منهما ملكية خاصة لأحدى الذرتين بشرط ان يكون برم الإلكترونين متضادين غير متوازيين، وتكون نتيجة هذه المشاركة كثافة كبيرة للشحنة في منتصف المسافة بين الذرتين [١٠].

يعتمد عدد الأوامر التساهمية على الفرق بين عدد الالكترونات في المدار الخارجي للذرة والعدد اللازم لإشباع ذلك المدار. فمثلا في ذرة الكربون ( $1s^2, 2s^2, 2p^2$ ) يحتوي المدار الخارجي على أربعة الكترونات ويحتاج الى أربعة الكترونات أخرى لإشباعه، ولذلك يكون لذرة الكربون القابلية على الارتباط بأربع ذرات وتكوين أربع أوامر تساهمية كما هو الحال في بلورة الماس، ويمكن توضيح كيفية تكون هذه الأوامر بالاعتماد على الميكانيك الكمي و بأستعمال تقنية تهجين دالات الموجة (Hybridization of Wave Function) لتوليد دالات موجية ذرية جديدة توجه بالاتجاه المطلوب. تمتلك ذرة الكربون عند أوطأ مستوي لطاقتها إلكترونيين غير مزدوجين من نوع ( $2p$ )، مما يجعل تفسير كثير من مركبات الكربون صعباً ولكن إحدى حالات الإثارة الأولى لذرة الكربون تتألف من أربع دالات موجية (أحداها للإلكترون  $2s$  وثلاث منها للإلكترونات  $2p$  الثلاثة)، وان هذه الدالات لا تمتلك الطاقة نفسها تماما ولكن الفروق في طاقتها صغيرة جداً. ويربط خطي مناسب بين الدالات الأربعة يمكن الحصول على دالات موجية جديدة هجينة متشابهة الطاقة، ويرمز لهذا النوع من التهجين بالرمز ( $sp^3$ ) [١١]، وان التناسق الجيد لروابط ( $sp^3$ ) يجعل من الممكن ربط جميع الذرات في الاتجاهات الثلاثة مكونة شبكة قوية من روابط (C-C) التي تؤدي الى تكوين مشبك الماس (Diamond Lattice). وبنفس الطريقة فان الترتيب الالكتروني في الحالة الأرضية للجرمانيوم والسليكون والقصدير هو ( $sp^3$ )، و يتحول الى الترتيب ( $sp^3$ ) الهجيني مؤدياً الى الأوامر الرباعية التكافؤية والتي هي من نوع التركيب الماسي [١٢].

تمتلك المواد الصلبة التساهمية خواصاً مشتركة فهي صلدة صعبة الانقسام والتشويه بسبب الحرارة او الضغط، وان تهيج ذرات البلورات التساهمية وزيادة اهتزازها يتطلب طاقة عالية نسبياً بسبب صلابة وقوة الأوامر. فطاقة الترابط للأصرة بين ذرتي الكربون في بلورة الماس هي

(٧.٣) إلكترون-فولت مقارنة مع الذرات المنفصلة والمعزولة، وطاقة التهييج الإلكتروني الأول لبلورة الماس هي حوالي (٦) إلكترون- فولت [١١].

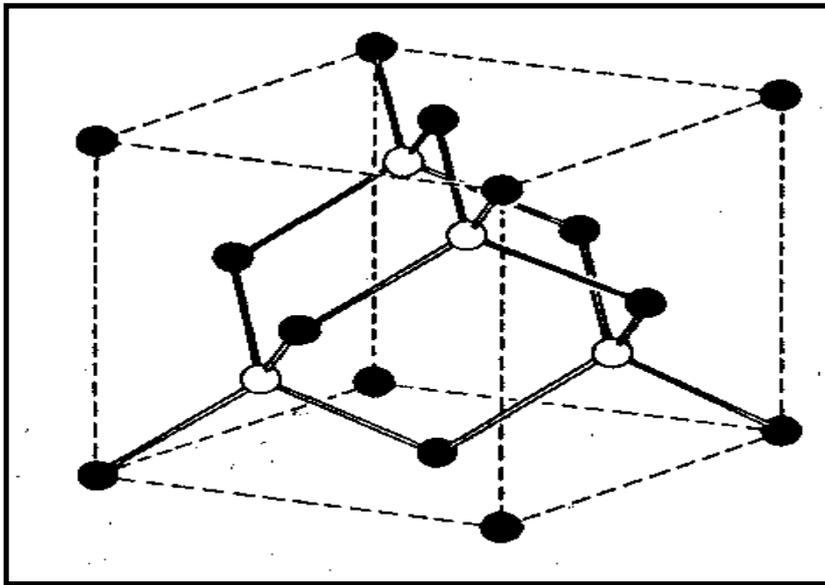
## ١-٢-١: بنية الماس ( Diamond Structure )

تتكون وحدة خلية بنية الماس المبينة في الشكل (١-١) من تداخل شبكتين من نوع متمركزة الأوجه (f.c.c) تحتويان على نوع واحد من الذرات وهو الكربون. ان الشبكتين مزاحة أحدهما عن الأخرى باتجاه الخط الذي يربط ركنين متقابلين في مكعب بمقدار  $(\frac{1}{4})$  [١٣]، وبموجب ذلك تحتوي وحدة الماس على ثمان ذرات تنظم في رباعي الأوجه موزعة على المواقع الآتية: واحدة في ركن الخلية ٠٠٠ وثلاثة في مراكز أوجه الخلية

و أربع ذرات داخل الخلية اثنتان قريبتان من القاعدة السفلى أي عند  $\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ ، وأربع ذرات داخل الخلية اثنتان قريبتان من القاعدة العليا أي عند  $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}$ ، واثنتان قريبتان من القاعدة العليا أي عند الموقعين

$\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$  [١١]. ان قيمة نصف قطر ذرة الكربون في بلورة الماس هي (٠.٧٧)

انكستروم، وان ثابت شبكية الماس هو (٣.٥٦) انكستروم، وعامل المليء يساوي (٣٤%) [١٠,٩].



شكل (١-١): بنية بلورة الماس

## ١-٣: التقريبات الأساسية في حلول معادلة شرودنجر

## (Basic Approximations in the Solutions of Schrödinger Equation)

تعتبر معادلة شرودنجر المحور الأساسي الذي تستند عليه جميع الدراسات الكمية للأنظمة الذرية و الجزيئية والصلبة، حيث ان حل هذه المعادلة يمكننا من الحصول على الدوال الموجية والطاقات المقابلة ولأي مستوي طاقة للنظام [٢]. ان حل معادلة شرودنجر بدقة يقتصر فقط على ذرة الهيدروجين، ولكن في حالة الأنظمة الذرية متعددة الإلكترونات والأنظمة الجزيئية والصلبة تكون هيئة هذه المعادلة معقدة جداً بسبب تعبيرات الطاقة التي تتضمن التناظر بين الإلكترونات، ولذلك لا يمكن حل هذه المعادلة إلا بالاستعانة بتقنية التقريب للوصول الى حلول مقنعة. وقبل البدء بمعالجة منظومة عدة جسيمات نحتاج الى إدخال بعض التقريبات الأساسية المبسطة لتلك المسائل للحصول على الدقة المطلوبة في الحسابات [٣]. أولاً يمكن وصف منظومة عدة جسيمات بمجموعة من الإلكترونات والنوى، وبذلك يمكن كتابة المؤثر الهاملتوني الكلي لنظام مؤلف من  $N$  من النوى و  $2n$  من الإلكترونات باستعمال الوحدات الذرية بالصيغة الآتية [١٤, ١٥]:

$$H^T = T_N + T_e + V_{ee} + V_{eN} + V_{NN} \quad (١-)$$

$$H^T = -\frac{1}{2} \sum_K \frac{1}{M_K} \nabla_K^2 - \frac{1}{2} \sum_P \nabla_P^2 + \sum_{p < q} r_{pq}^{-1} - \sum_K \sum_p \frac{2n}{p} Z_K r_{Kp}^{-1} + \sum_{K < L} Z_K Z_L R_{KL}^{-1} \quad (٢-١)$$

إذ ان

$T_N, T_e$ : الطاقة الحركية لكل من الإلكترونات والنوى على التوالي.

$V_{NN}, V_{eN}, V_{ee}$ : طاقة تفاعل إلكترون-إلكترون و إلكترون-نواة و نواة-نواة على التوالي.

في المعادلة (٢-١) تم استعمال الوحدات الذرية لأنها تخلصنا من العديد من الثوابت المستعملة كثيراً في الميكانيك الكمي، حيث ان  $(m_e = e = \hbar = 1)$ .

ان معادلة شرودنجر للحالات المستقرة يمكن كتابتها على الشكل الآتي [١٤]:

$$H^T \Psi^T = E^T \Psi^T \quad (٣-١)$$

حيث ان

$\Psi^T$ : الدالة الموجية الكلية للنظام.

$E^T$ : الطاقة الكلية للنظام .

أن أول تقريب يتم إدخاله هو تقريب (بورن – اوبنهايمر)، حيث افترض هذان العالمان عام ١٩٢٧ م بأنه يمكن فصل حركة الالكترونات ومعالجتها بصورة مستقلة عن حركة النوى وذلك لان كتلة النوى كبيرة مقارنة بكتلة الالكترونات، وعلية سوف تكون حركة النوى أبطأ بكثير من حركة الالكترونات بحيث يمكن اعتبار النوى ثابتة لا تتحرك ونتيجة لذلك ( $T_N=0$ )، مقدار ثابت  $(V_{NN}=)$ ، وبذلك فان المعادلة (١-١) تصبح [١٧،١٦]:

$$H^T = H^e + H_{nucl} \quad \dots(٤-١)$$

$$H^e = T_e + V_{ee} + V_{eN} \quad \dots(٥-١)$$

$$H^e = -\frac{1}{2} \sum_P \nabla_P^2 + \sum_{Pq} r_{pq}^{-1} - \sum_K \sum_p Z_K r_{Kp}^{-1} \quad \dots(٦-١)$$

$$H_{nucl} = V_{NN} = \sum_{K<L} Z_K Z_L R_{KL}^{-1} \quad \dots (٧-$$

١)

حيث ان

$H^e$  : مؤثر هاملتون للالكترونات.

$H_{nucl}$  : مؤثر هاملتون للنوى.

وان معادلة شرودنكر الالكترونية تكتب بالشكل الآتي:

$$H^e \Psi = E^e \Psi \quad \dots (٨-١)$$

حيث  $\Psi$ : هي الدالة الموجية الالكترونية التي تصف حركة الالكترونات في مجال النوى.

$E^e$  : الطاقة الالكترونية الكلية للنظام.

و بما ان  $(H_{nucl})$  مقداراً ثابتاً فيمكن إضافته في نهاية الحسابات، وبذلك فان الطاقة الكلية للنظام  $E^T$  تعطى بالعلاقة [٦]:

$$E^T = E^e + \sum_{K < L}^N Z_K Z_L R_{KL}^{-1} \quad \dots (٩-١)$$

يلي ذلك تقريب آخر وهو تقريب الإلكترون الواحد. قدم هذا التقريب من قبل العالم هارترى عام ١٩٢٨م، بافتراض ان كل إلكترون في ذرة يمكن تمثيلة بدالة موجية خاصة به وهي دالة لإحداثياته فقط، وعليه يمكن كتابة الدالة الموجية الكلية للنظام كحاصل ضرب منفرد لدوال الإلكترون الواحد وكما يأتي [١٨، ١٩]:

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \varphi_1(r_1)\varphi_2(r_2) \dots \varphi_N(r_N) \quad \dots (١٠-١)$$

ان افتراض هارترى لا يحقق مبدأ باولي للأستبعاد ولايعطي صيغة اللاتناظر لدالة الموجة. مما دعا كل من فوك وسليتر الى تطوير هذه الطريقة لتأخذ بنظر الاعتبار مبدأ باولي للأستبعاد وصفة اللاتناظر لدالة الموجة، إذ تكتب الدالة الموجية للنظام بدلالة محدد سليتر المكونة من الدوال الأحادية للإلكترون وكما يأتي [٢٠، ٢١]:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2n!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(x_1) & \varphi_1(x_2) & \dots & \dots & \varphi_1(x_N) \\ \varphi_2(x_1) & \varphi_2(x_2) & \dots & \dots & \varphi_2(x_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots & \vdots \\ \varphi_N(x_1) & \varphi_N(x_2) & \dots & \dots & \varphi_N(x_N) \end{vmatrix} \quad \dots (١١-)$$

١)

هذا النوع من الدوال يسمى بالدوال المحددية. و يمكن كتابة الدالة الموجية الكلية بصورة أخرى بواسطة الإتحاد الخطي لجميع الحالات الممكنة والناجمة من استبدال أي زوج من الإحداثيات الالكترونية بالصيغة الآتية [٢٢]:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{2n!}} \sum_P (-1)^P P \{ \varphi_1(x_1)\varphi_2(x_2) \dots \varphi_N(x_N) \} \quad \dots (١٢-١)$$

حيث P: هو مؤثر الأستبدال.

ويرمز معامل الجمع الى ترتيب الأستبدال، فأما ان يكون فردياً ويؤدي الى ظهور إشارة سالبة او يكون زوجياً ويؤدي الى ظهور إشارة موجبة.

## ٤-١ : المجال المتوافق ذاتيا لهارترى – فوك

### (The Hartree-Fock Self –Consistent Field)

لقد أجرى فوك تعديلات على طريقة هارترى عام ١٩٣٠م باستعمال فكرة الحركة البرمية، وبذلك سميت هذه الطريقة بطريقة هارترى – فوك [٥]. ولإيجاد الطاقة الكلية لنظام مغلق القشرات نستعمل مبرهنة القيمة المتوقعة ومن ثم نطبق مبدأ التغير للحصول على أوطأ قيمة لطاقة النظام. فإعادة كتابة المؤثر الهاملتوني الإلكتروني الممثل بالمعادلة (٦-١) على الشكل الآتي [٢٣,١٥,٦]:

$$H^e = H_1 + H_2 \quad \dots(١٣-)$$

١)

$$H_1 = \sum_P H_{(P)}^{core} = -\frac{1}{2} \sum_P \nabla_{(P)}^2 - \sum_K \sum_P Z_K r_{KP}^{-1} \quad \dots(١٤-١)$$

$$H_2 = \sum_{P<q}^{2n} r_{Pq}^{-1} \quad \dots(١٥-١)$$

$H^{core}$  : المؤثر الهاملتوني لإلكترون واحد يتحرك في مجال النوى.

$$E^e = \langle \Psi | H^e | \Psi \rangle = \langle \Psi | H_1 | \Psi \rangle + \langle \Psi | H_2 | \Psi \rangle \quad \dots(١٦-)$$

١)

$$\langle \Psi | H_1 | \Psi \rangle = 2 \sum_{i=1}^n H_{ii} \quad \dots (17-1)$$

$$H_{ii} = \int \psi_i^*(1) H_{(1)}^{core} \psi_i(1) d\tau_1 \quad \dots (18-1)$$

١)

$H_{ii}$  : القيمة المتوقعة لطاقة الإلكترون الواحد المتحرك في مجال النوى.

تمثل (٢) الموجودة في المعادلة (١٧-١) وجود إلكترونين في كل مدار.

$$\langle \Psi | H_2 | \Psi \rangle = \sum_i^n \sum_{j \neq i}^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad \dots (19-1)$$

$$J_{ij} = \int \int \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_i(1) \psi_j(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad \dots (20-1)$$

$$K_{ij} = \int \int \psi_i^*(1) \psi_j^*(2) \frac{1}{r_{12}} \psi_j(1) \psi_i(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad \dots (21-1)$$

١)

$J_{ij}$  : التكامل الكولومي للتنافر الإلكتروني بين الشحنات المتمثلة بكثافة الاحتمالية

$$\psi_i(1) \psi_i^*(1), \psi_j(2) \psi_j^*(2)$$

$K_{ij}$  : تكامل الاستبدال بين الإلكترونات.

وبتعويض المعادلتين (١٧-١) و (١٩-١) في المعادلة (١٦-١), نحصل على الطاقة

الإلكترونية الكلية للنظام وكما يأتي [١٦]:

$$E^e = 2 \sum_{i=1}^n H_{ii} + \sum_i^n \sum_j^n (2J_{ij} - K_{ij}) \quad \dots (22-1)$$

١)

ولغرض الحصول على أوطأ مستوي للطاقة سوف تخضع المعادلة (٢٢-١) لمبدأ التغيرات

والذي عند تطبيقه سوف نحصل على معادلات هارترلي- فوك [٢٤].

$$\{H^{core} + \sum_j (2J_j - K_j)\} \psi_i = \sum_j \varepsilon_{ij} \psi_j \quad \dots (23-)$$

١)

إذ ان الكمية داخل الأقواس الكبيرة تسمى مؤثر فوك الهاملتوني F.

$$F \psi_i = \sum_j \varepsilon_{ij} \psi_j \quad \dots (24-)$$

١)

ان معادلات هارترى- فوك هي معادلات تكاملية- تفاضلية و لايمكن حلها مباشرة قبل تحويلها الى معادلة تفاضلية. ولحلها نتبع ما يسمى بالتقريبات المتتالية، ويتلخص ذلك باختيار دالة تخمينية ابتدائية ( $\psi$ ) لحساب دالة الجهد فتتحول المعادلة التكاملية- التفاضلية الى معادلة تفاضلية يمكن حلها للحصول على دالة جديدة. بعد ذلك نستعمل الدالة التي حصلنا عليها فنحسب منها دالة الجهد مجدداً ثم نحل المعادلة التفاضلية مرة ثانية، وباستعمال طريقة تكرارية يمكن لهذه الدورة ان تعاد عدة مرات الى ان نحصل على تقريبين متتالين يكون الفرق بينهما صغيراً جداً في كل من الدالة  $\psi$  ودالة الجهد. ان ذلك يعني ان  $\psi$  التي حصلنا عليها من الدورة الأخيرة لا تختلف عن تلك التي حسبنا منها الجهد للمرة الأخيرة، وعندها يمكن القول بأننا قد حصلنا على حل متوافق ذاتياً ولهذا تسمى هذه الطريقة بالمجال المتوافق ذاتياً [٢].

ان سرعة الوصول الى الحل المتوافق ذاتياً يعتمد على الاختيار الدقيق للدالة الابتدائية، فإذا كان اختيارنا موفقاً فإن التوافق سوف يحدث بصورة سريعة وربما بعد دورتين او ثلاث دورات فقط [٢].

## ١-٥: طريقة الاتحاد الخطي للمدارات الذرية للأنظمة مغلقة القشرات

### ( Linear Combination of Atomic Orbitals(LCAO) for Closed Shell Systems)

ان طريقة هارترى و طريقة هارترى- فوك تنطبقان على الذرات فقط، باعتبار ان الالكترونات موزعة على شكل تماثل كروي، حيث تكون الطاقة الكامنة للإلكترون معتمدة على بعده من النواة وتكون القوة المسلطة على الإلكترون موجهة الى النواة. كما ان طريقة هارترى-

فوك تعطي دالات عددية يصعب إجراء عملية التكامل لها [٥]. ولهذا لا يمكن تطبيق هاتين الطريقتين على الجزيئات او المواد الصلبة، لان دالة الجهد في حالات من هذا النوع تنطوي على أكثر من مركز قوة، ولا يمكن لها ان تقترب بأي حال من الأحوال من دالة متناظرة كروياً. وعليه نلجأ في كثير من الأحيان الى طرائق تقريبية لبناء الدوال الجزيئية. وأسهل هذه الطرائق ما يسمى بالإتحاد الخطي للمدارات الذرية، وباستعمال أسلوب تشابه أجزاء المدارات الجزيئية قرب النواة بالمدارات الذرية، ومعنى ذلك أنه بالأمكان ترتيب مدارات جزيئية تقريبية وذلك بجمع المدارات الذرية المتمركزة قرب النويات المختلفة جمعاً خطياً باستعمال معاملات جمع مناسبة [٢]. وبذلك يمكن صياغة الدالة الموجية للنظام كاتحاد خطي للمدارات الذرية بالشكل التالي [٢٢, ٢٧]:

$$\psi_i = \sum_u^m C_{ui} \phi_u \quad \dots (٢٥-١)$$

$$= C_{i1} \phi_1 + C_{i2} \phi_2 + \dots + C_{iu} \phi_u \quad \dots (٢٦-١)$$

$\phi_u$ : المدارات الذرية (دوال الأساس).

$C_{ui}$ : معاملات المدارات الذرية.

$m$ : عدد المدارات الذرية.

ان دقة الحسابات التي يمكن الحصول عليها تعتمد على عدد دوال الأساس المستعملة وبذلك يمكن تقسيمها الى ثلاث مجاميع [٦]:

١. مجموعة دوال الأساس المصغرة: تتألف من المدارات الذرية المكونة للذرات بضمنها المدارات التكافؤية لكل ذرة في النظام.

٢. مجموعة دوال الأساس التكافؤية: تضم فقط المدارات الذرية التكافؤية لكل ذرة من الذرات في النظام.

٣. مجموعة دوال الأساس الممتدة: وتشمل المدارات الذرية المكونة للذرات بضمنها المدارات الذرية التكافؤية بالإضافة الى أي عدد من المدارات الذرية الممتدة خارج المدارات التكافؤية لكل ذرة في النظام.

وبعد تطبيق صيغة الإتحاد الخطي للمدارات الذرية على حدود الطاقة الالكترونية للنظام والمتمثلة بالمعادلة (٢٢-١)، تصبح التكاملات ( $H_{ii}$ ,  $J_{ij}$ ,  $K_{ij}$ ) بالصيغة الآتية [٢٣, ٢٥]:

$$H_{ii} = \sum_u \sum_v C_{ui}^* C_{vi} H_{uv} \quad \dots (٢٧-١)$$

١)

إذ ان التكامل ( $H_{uv}$ ) يتضمن المدارات الذرية فقط.

$$H_{uv} = \int \phi_u(1) H^{core} \phi_v(1) d\tau_1 \quad \dots (٢٨-١)$$

$$J_{ij} = \sum_u \sum_s \sum_v \sum_t C_{ui}^* C_{sj}^* C_{vi} C_{tj} (uv | st) \quad \dots (٢٩-١)$$

$$K_{ij} = \sum_u \sum_s \sum_v \sum_t C_{ui}^* C_{sj}^* C_{vi} C_{tj} (us | vt) \quad \dots (٣٠-١)$$

وبتعويض قيم التكاملات والمتمثلة بالمعادلات (٢٧-١) و (٢٩-١) و (٣٠-١) في المعادلة (٢٢-١) تنتج الطاقة الالكترونية الكلية للجزيئة كالتالي:

$$E^e = \sum_{u,v} P_{uv} H_{uv} + \frac{1}{2} \sum_{u,v,s,t} P_{uv} P_{st} \left\{ (uv | st) - \frac{1}{2} (us | vt) \right\} \quad \dots (٣١-١)$$

إذ ان

u,v,s,t: رموز تشير الى نوع المدارات الذرية.

$P_{uv}$  : مصفوفة الكثافة.

$$P_{uv} = 2 \sum_i^{occ} C_{ui}^* C_{vi} \quad \dots (٣٢-١)$$

وأن الحاصل الجمعي ( $\sum_i^{occ}$ ) يشمل فقط المدارات الجزيئية المشغولة والعامل (٢) يشير الى

ان هناك إلكترونيين في كل مدار للأنظمة مغلقة القشرات.

(uv | st) : تكامل التنافر الإلكتروني لكل المدارات الذرية.

$$(uv | st) = \int \int \phi_{u(1)} \phi_{v(1)} \frac{1}{r_{12}} \phi_{s(2)} \phi_{t(2)} d\tau_1 d\tau_2 \quad \dots(33-1)$$

ولكي نتمكن من تطبيق المعادلة (31-1) فلا بد من إيجاد قيم المعاملات ( $C_{ui}$ ), وبذلك يجب أن تخضع هذه المعادلة لمبدأ التغاير والذي بتطبيقه نحصل على معادلات روثان هال كالاتي [25, 16]:

$$\sum_v C_{vi} (F_{uv} - \epsilon_i S_{uv}) = 0 \quad \dots(34-)$$

١)

حيث ان

$$S_{uv} : \text{تكامل التداخل.}$$

$$S_{uv} = \int \phi_u \phi_v d\tau \quad \dots(35-)$$

١)

$\epsilon_i$  : طاقة الإلكترون الواحد.

$F_{uv}$  : عناصر مصفوفة فوك وتعطى بالمعادلة:

$$F_{uv} = H_{uv} + \sum_{st} P_{st} \left\{ (uv | st) - \frac{1}{2} (us | vt) \right\} \quad \dots(36-1)$$

ان معادلات روثان هال تعد الأساس لأغلب الحسابات النظرية التي تعتمد على طرائق المجال القائم لذاته للمدارات الجزيئية المكونة بالإتحاد الخطي للمدارات الذرية. ان حل معادلات روثان هال يتطلب أولاً حساب مصفوفة فوك ( $F_{uv}$ ) وتكامل التداخل ( $S_{uv}$ ). غير ان حساب الكميات ( $F_{uv}$ ) يتطلب معرفة ( $C_{ui}$ ), لذا فان الخطوة الأولى في هذه الحسابات يجب ان تبدأ بتخمين قيم أولية لمعاملات ( $C_{ui}$ ) وأستعمالها لإيجاد عناصر مصفوفة الكثافة ( $P_{uv}$ ), بالإضافة لإيجاد قيم التكاملات ( $H_{uv}$ ) وتكاملات التنافر الإلكتروني ( $uv | st$ ). وبعد إيجاد عناصر مصفوفة ( $F_{uv}$ ) وتعويضها في معادلة روثان – هال نحصل على مجموعة من المعادلات الأنية التي يمكن

حلها للتوصل الى قيم جديدة للمعاملات ( $C_{ui}$ ) وقيم الطاقة للمدارات ( $\mathcal{E}_i$ ). ومن ثم تستعمل القيم الجديدة للمعاملات ( $C_{ui}$ ) للحصول على قيم جديدة لعناصر مصفوفة ( $F_{uv}$ ), ومن ثم تحل المعادلات الآتية (٣٤-١) مرة أخرى للحصول على قيم جديدة أخرى للمعاملات ( $C_{ui}$ ) والطاقات ( $\mathcal{E}_i$ ). تكرر هذه العملية حتى التوصل الى قيم ثابتة للطاقة الالكترونية المحسوبة [٤].

## ٦-١: المدارات الذرية (Atomic Orbitals)

تعطي طريقة هارترزي-فوك دالات مدارية غير سهلة الأستعمال ولهذا تم تقريب هذه الدوال بصيغة تحليلية [٢٦]. وهناك نوعان من المدارات واسعة الأستعمال وبشكل أساسي في حسابات الجزيئات والمواد الصلبة وهي المدارات السليترية و المدارات الكاوسية [٢٧].

## أ- المدارات السليترية (Slater-Type Orbitals (STO))

إن الصيغة العامة لهذه المدارات هي حاصل ضرب الجزء نصف القطري والمتمثل بـ ( $R_{nl}(r)$ ) والجزء الزاوي والمتمثل بـ ( $Y_{\ell m}(\theta, \phi)$ ) [١٨].

$$\Psi_{nlm} = R_{nl}(r)Y_{\ell m}(\theta, \phi) \quad \dots(٣٧-١)$$

الجزء الزاوي يمثل بالعلاقة [٦, ١]:

$$Y_{\ell m}(\theta, \phi) = \Theta\Phi \quad \dots(٣٨-١)$$

$$Y_{\ell m}(\theta, \phi) = N_{\ell m} P_{\ell}^m(\cos \theta) e^{im\phi} \quad \dots(٣٩-١)$$

حيث ان

: ثابت المعايرة.  $N_{\ell m}$

$$N_{\ell m} = (-1)^m \left[ \frac{(2\ell + 1)(\ell - m)!}{4\pi(\ell + m)!} \right]^{\frac{1}{2}} \quad \dots(٤٠-١)$$

$$P_{\ell}^m(w) = \frac{(1-w^2)^{\frac{m}{2}}}{2^{\ell} \ell!} \cdot \frac{d^{\ell+m}}{dw^{\ell+m}} (w^2 - 1)^{\ell} \quad \dots(٤١-١)$$

$$\cos \theta = w$$

أما الجزء نصف القطري فيمثل بالعلاقة [٢٢, ٦]:

$$R_{n\ell}(r) = N_{\ell n} r^{(n-1)} e^{-\xi r} \quad \dots(٤٢-١)$$

ثابت المعايرة:  $N_{\ell n}$

$$N_{n\ell} = \frac{(2\xi)^{n+1/2}}{[2n!]^{1/2}} \quad \dots(٤٣-١)$$

n : عدد كم الأساس.

ξ : الاس المداري.

يحدد الأس المداري مقدار توزيع الشحنة في المدارات الذرية و الجزيئية ومدارات المواد الصلبة، وتحدد قيمة الأس المداري للحالة الذرية من خلال قواعد سليتر. وان المدارات السليترية غالباً ما تستعمل مع الأنظمة الذرية [٢٧].

## ب- المدارات الكاوسية (Gaussian-Type Orbitals (GTO))

الصيغة العامة لهذه المدارات مشابهة للصيغة العامة للمدارات السليترية، والاختلاف فقط في الجزء نصف القطري والذي يكون على الشكل الآتي [٢٧, ٢٨]:

$$R(r, \alpha) = N r^{n-1} e^{-\alpha r^2} \quad \dots(٤٤-$$

١)

$$N = 2^{(n+1)} [(2\pi)^{3/4} ((2n-1)!)^{-1/2}] \alpha^{(2n+1/4)} \quad \dots(٤٥-١)$$

وعلى الرغم من ان المدارات الكاوسية أبعد عن الحقيقة في تمثيل المدارات الذرية، إلا أنها تمتاز بسهولة مكاملتها في الحسابات الجزيئية او حسابات المواد الصلبة [٢٩].

## (Previous Studies)

## ٧-١: الدراسات السابقة

١. في عام ١٩٦٦ طبق (J.A.Pople and G.A.Skgal) [٣٠] طريقة الإهمال التام للتداخل التفاضلي (CNDO) على الجزيئات الثلاثية ( $CH_2$ ,  $BF_2$ ,  $NO_2$ , ...) والجزيئات الرباعية ( $CF_2$ ,  $CO_2$ ,  $CH_3$ , ...). وتضمن البحث حساب عزم ثنائي القطب وزاوية الاتزان، وكانت الحسابات متوافقة تقريباً مع القيم العملية.

٢. في عام ١٩٦٩ درس (Janet Del Bane & H.H.Jaffe) [٣١] طيف الامتصاص وجهد التأين والكثافة الإلكترونية لبعض الجزيئات الصغيرة مثل (فورملدهايد و فورمك أسد والفورمايند)، باستعمال طريقة الإهمال التام للتداخل التفاضلي (CNDO). وكانت النتائج مقنعة عند مقارنتها مع القيم العملية.

٣. في عام ١٩٧٧ تقدم (R.A.Evarestov & V.A.Lovchikov) [٣٢] ولأول مرة، بدراسة التركيب الإلكتروني للمواد الصلبة والمتمثلة ببلورة فلوريد الليثيوم وبلورة الماس، بتطبيق طريقة الإهمال التام للتداخل التفاضلي لخلية الوحدة الكبيرة (LUC-CNDO) المعتمدة على طريقة المجال المتوافق ذاتياً لهار تري- فوك، و باستعمال بعض العوامل التجريبية التي تقدم بها (Pople) لحساب الجزيئات. وقد قورنت نتائج البحث مع حسابات طريقة (CNDO) ونتائج الحسابات الأساسية للجزيئات، وكانت النتائج أكبر من القيم المتوقعة وأعزى سبب ذلك الى استعمال العوامل التجريبية الخاصة بالجزيئات غير المحورة لدراسة المواد الصلبة.

٤. في عام ١٩٧٩ درس (A.H.Harker & F.P.Larkins) [٣٣] بعض الخواص لبلورة الماس والسيليكون، و المتمثلة بحزم الطاقة و معامل المرونة الحجمي و القيم الذاتية لنقاط التناظر و طاقة الترابط، بأستعمال طريقة الإهمال التام للتداخل التفاضلي لخلية الوحدة الكبيرة (LUC-CNDO). كما تضمن البحث دراسة تأثير العوامل التجريبية المستعملة على كل من طاقة الترابط و عرض حزمة التكافؤ. وكانت نتائج البحث متفاوتة عند موازنتها مع القيم العملية.

٥. في عام ١٩٨١ درس (Ven Chung Lee & How –Sen. Wong) [٣٤] التركيب الإلكتروني لسطح ((ZnS(١١٠) ) بأستعمال طريقة الجمع الخطي للمدارات الذرية (LCAO). كما تضمن البحث حساب نقصان طاقة مادلونك لذرات السطح وتغير طول الاصرة. وكانت نتائج البحث جيدة عند مقارنتها مع نتائج باحثين آخرين.

٦. في عام ١٩٨٧ درس (D.P.Madacsi and K. Raksanyi) [٣٥] التركيب الإلكتروني للجزيئات الكبيرة المعقدة ( $SO_2$ ,  $TeH_2$ ,  $TeO$ ,  $TeO_2$ ). وتضمن البحث حساب طول زاوية التأصر وعزم ثنائي القطب بأستعمال طريقة الإهمال التام للتداخل التفاضلي (CNDO). وقد قورنت نتائج البحث مع نتائج الحسابات الأساسية (ab-intio) ومع القيم العملية, وكانت النتائج قريبة جداً من القيم العملية.

٧. في عام ١٩٩٢ تقدم (Vincenzo Fiorentini) [٣٦] بدراسة الطاقة الكلية و معامل المرونة الحجمي (B) ومشتقة الضغط (B') والخواص الإلكترونية للحالة الأرضية لأشباه الموصلات (Si, Ge, GaAs, AlAs)، بأستعمال طريقة الحسابات الأساسية وبالاعتماد على طريقة شبيهة الجهد وتقريب دالة الكثافة. وقد جاءت نتائج البحث متطابقة وبشكل جيد مع القيم العملية.

٨. في عام ١٩٩٤ درس (J.Crain) وجماعته [٣٧] خواص أشباه الموصلات التساهمية (Si, Ge, C) للحالة الاعتيادية وتحت تأثير الضغط بأستعمال طريقة شبيهة الجهد وتقريب دالة الكثافة. وقد أعطت نتائج البحث قيمةً متطابقة وبشكل جيد مع القيم العملية.

٩. في عام ١٩٩٧ تقدم مضر احمد عبد الستار [٣٨] بدراسة التركيب ألحزمي وبعض الصفات الفيزيائية للحالة الاعتيادية لأشباه الموصلات (C, Ge, Si,  $\alpha$ -Sn), بأستعمال طريقة الإهمال المتوسط للتداخل التفاضلي لخلية الوحدة الكبيرة (LUC-INDO). كما تضمن البحث إضافة بعض التصحيحات مثل تصحيحات الترابط وتأثير الطاقة الاهتزازية الصفرية على طاقة الترابط, وتأثير الأنقسام المتولد من تفاعل الزخم الزاوي و البرمي على فجوة الطاقة. وقد كانت نتائج البحث قريبة من القيم العملية التي تمت المقارنة معها.

١٠. في عام ١٩٩٩ درس (Jianjun Xie) وجماعته [٣٩] الخواص الحرارية لبلورة الماس عند ضغوط عالية بأستعمال طريقة الحسابات الأساسية وبالاعتماد على طريقة شبيهة الجهد ونظرية دالة الكثافة. إذ تضمن البحث حساب تغير حجم البلورة تحت تأثير ضغوط مختلفة وقيم

ثابتة من درجات الحرارة, وكذلك حساب معامل المرونة الحجمي تحت تأثير الضغط والحرارة. كما تم حساب معامل التمدد الحراري ( $\alpha_T$ ) عند قيم ثابتة من الضغوط وكانت القيم النظرية ل( $\alpha_T$ ) عند ضغط صفر متوافقة وبشكل جيد مع القيم العملية, كما لوحظ ان جميع قيم ( $\alpha_T$ ) تكون موجبة عند درجات الحرارة الواطئة وضغط اقل من (100 GPa) وهذا يتفق مع الحسابات النظرية السابقة ومع القيم العملية. وعند زيادة الضغط تصبح زيادة ( $\alpha_T$ ) مع درجات الحرارة صغيرة وخصوصاً عند درجات الحرارة العالية, وعندما تكون قيمة الضغط أعلى من (700 GPa) ستظهر قيم سالبة ل( $\alpha_T$ ) عند درجات الحرارة الواطئة. وقد جاءت نتائج البحث متطابقة وبشكل جيد مع القيم العملية.

١١. في عام ٢٠٠٠م تقدم (A.Laref) وجماعته [٤٠] بدراسة التركيب ألحزمي لبلورة الجرمانيوم (Ge) في الأطوار (cubic diamond (cd), hexagonal diamond (hd), body-centered-tetragonal ( $\beta$ -Sn), simple cubic (s.c), body-centered-cubic (b.c.c.), simple hexagonal (s.h.), face-centered-cubic (f.c.c.)) بأستعمال طريقة شبة تجريبية والمتمثلة بطريقة الربط المحكم (Tight Binding Method (TBM)), وبأستعمال مجموعة دوال الأساس المصغرة. وكانت قيم الخواص المحسوبة لبلورة الجرمانيوم في طورها الماسي متطابقة وبشكل جيد مع القيم العملية والنظرية لدراسات سابقة. أما بالنسبة للأطوار الأخرى فقد كانت متطابقة الى حد ما مع دراسات نظرية أخرى.

١٢. في عام ٢٠٠١م طبق زين العابدين حسن [٤١] طريقة الإهمال التام للتداخل التفاضلي لخلية الوحدة الكبيرة (LUC-CNDO), لدراسة ثلاثة مركبات من نوع Zinblende (GaAs, Alp, BN). إذ تم حساب طاقة الترابط وحزم الطاقة والقيم الذاتية لنقاط التناظر وحالة تهجين المدارات البلورية وتوزيع شحنة التكافؤ في بعد واحد وبعدين بالإضافة الى معامل المرونة الحجمي. وقد قورنت نتائج البحث مع القيم العملية والنظرية المتوفرة, ووجد ان نتائج البحث متفاوتة الدقة, وهو ما يتفق مع الدراسات السابقة بأستعمال هذه الطريقة.

١٣. في عام ٢٠٠٢م تقدم (A.Benzair and H.Aourag) [٤٢] بدراسة الخواص التركيبية والالكترونية و الطاقة الكلية لمركبات Zinblende (GeC, SnC, SiC), بأستعمال طريقة دالة الموجة المستوية المتزايدة خطياً وتقريب دالة الكثافة. وقد قورنت نتائج البحث مع بعض القيم العملية. وقد أعطت نتائج البحث قيماً متوافقة وبشكل جيد مع القيم العملية.

١٤. في عام ٢٠٠٣ م درس (M.J.Herrera-Cabrera) وجماعته [٤٣] تركيب حزم طاقة بورون أرسنايد (BAs) تحت تأثير الضغط من خلال حساب قيم نقاط التناظر لمنطقة برليون تحت تأثير ضغوط مختلفة, كما تم إيجاد مشتقة الضغط لكل مستوي من تلك النقاط بأستعمال نظرية دالة الكثافة. وقد جاءت نتائج البحث متطابقة وبشكل جيد مع نتائج نظرية لدراسات أخرى.

وخلال نفس السنة تقدم ( J.Lopezsolano ) وجماعته [٤٤] بدراسة لبعض خواص ((NaCl,Zinc-blende(Zb))) تحت تأثير الضغط بأستعمال طريقة الجهد الكاذب وتقريب دالة الكثافة. إذ تضمن البحث حساب تغير الطاقة كدالة لتغير الحجم ومن ثم إيجاد حجم الاستقرار ( V. ), وكذلك تم إيجاد معامل المرونة الحجمي ( B. ) ومشتقة الضغط ( B' ). كما وجد ان ( Zb ) يحدث له تغير بالطور الى التركيب ( NaCl ) عند ضغط ( ١٤.٨ GPa ). وقد جاءت قيم الخواص المحسوبة قريبة جداً من النتائج النظرية لدراسات سابقة وجيدة عند مقارنتها مع القيم التجريبية.

كما قدم ( D.Olguin ) وجماعته [٤٥] في نفس السنة دراسة لحزم الطاقة و تغير طول الاصرة وكثافة الشحنة والطاقة الكلية لشبه الموصل (  $\gamma$ -InSe ) تحت تأثير الضغط, باستعمال طريقة دالة الموجة المتزايدة خطياً وبالاعتماد على نظرية دالة الكثافة. وكانت نتائج البحث مطابقة للقيم العملية المتوفرة.

وخلال نفس السنة تقدمت بشائر صالح [٢٩] بدراسة التركيب الحزمي لبلورة الجرمانيوم في الحالة الاعتيادية وتحت تأثير إجهاد (الكبس والسحب) باستعمال طريقة الإهمال المتوسط للتداخل التفاضلي لخلية الوحدة الكبيرة ( LUC-INDO ), وبالاعتماد على طريقة المجال المتوافق ذاتياً لهارتري-فوك. وكانت النتائج جيدة عند موازنتها مع القيم العملية والنظرية المتوفرة.

١٥. في عام ٢٠٠٤ م درس محمود مسافر [٢٨] بعض الخواص التركيبية و الفيزيائية لبلورة السليكون في الحالة الأعتيادية وتحت تأثير إجهاد (الكبس) باستعمال طريقة الإهمال المتوسط للتداخل التفاضلي لخلية الوحدة الكبيرة ( LUC-INDO ), وبالاعتماد على طريقة المجال المتوافق ذاتياً لهارتري-فوك. وكانت النتائج جيدة عند موازنتها مع القيم العملية والنظرية المتوفرة.

## ٨-١: هدف البحث

### (Objective of the Study)

نظراً لأهمية بلورة الماس في المجالات الصناعية والعلمية فقد قام عدد من الباحثين بدراسة خواصها بطرائق عملية ونظرية متعددة. وفي هذا البحث تم استعمال طريقة الإهمال المتوسط للتداخل التفاضلي لخلية الوحدة الكبيرة (LUC-INDO) لحساب بعض الخواص الفيزيائية وخاصة الكهربائية لبلورة الماس في الحالة الاعتيادية. إذ تتميز هذه الطريقة بسرعة إنجاز العمليات الحسابية وعدم احتياجها الى حاسبة الكترونية ذات سعة ذاكرة كبيرة, كما إنها أكثر دقة من طريقة الإهمال التام للتداخل التفاضلي (CNDO). ومن ثم تُوس تائير إجهاد (الكبس والسحب) وكذلك تائير درجة الحرارة كل على انفراد على تلك الخواص, لما يمتلكه هذا المجال من أهمية في مجال صناعة الأجهزة الالكترونية المعرضه الى تغيرات كبيرة في الضغط ودرجة الحرارة, مثل حالات الانفجارات وموجات الصدمة والهزات الأرضية وفي حالات دراسة اعماق المحيطات او في حالات الصواريخ والأقمار الصناعية و المركبات الفضائية.

## ١-٢ : الطرائق شبة التجريبية (Semiempirical Methods)

أن تطبيق طريقة المجال المتوافق ذاتياً للمدارات الجزيئية المكونة بالإتحاد الخطي للمدارات الذرية (SCF-LCOA-MO) يتم بدرجات متفاوتة من التعقيد, فعند حساب جميع التكاملات في المعادلات (٣٤-١) و(٣٦-١) نحصل على ما يسمى بطريقة الحسابات الأساسية (ab-intio) [٤]. تمتاز هذه الطريقة بدقتها العالية في الحسابات وان دقة حساباتها تزداد بزيادة المدارات الذرية المستعملة, ولكن تنفيذ العمليات الحسابية تحتاج الى مجهود كبير ووقت طويل جداً كما أنها تتطلب حاسبات الكترونية فائقة السرعة [٤٦]. طبقت هذه الطريقة بصورة روتينية على الجزيئات البسيطة, إلا ان صعوبة تطبيقها لدراسة التركيب الإلكتروني للجزيئات المعقدة و الأنظمة الكبيرة أدى الى ابتكار طرائق تقريبية بديلة تستند في بعض مراحلها على نتائج عملية لإيجاد قيم بعض التكاملات وكذلك إهمال العديد من تكاملات التنافر ذات القيم الواطئة, لتسهيل الحسابات النظرية وجعلها قابلة للتطبيق في حالة الجزيئات المعقدة والأنظمة البلورية. تسمى هذه الطرائق بالطرائق شبة التجريبية, تعتمد اغلب هذه الطرائق على فكرة إهمال التداخل بين الأوربتالات الذرية او ما يسمى بتقريب ZDO (Zero Differential Overlap) [٤]. لقد قام العالم Pople وجماعته باقتراح العديد من هذه الطرائق, وهي تستعمل الآن لدراسة العديد من الجزيئات والأنظمة البلورية المختلفة. ان ابرز هذه الطرائق طريقة الإهمال التام للتداخل التفاضلي (CNDO) وطريقة الإهمال المتوسط للتداخل التفاضلي (INDO) [٤٧]. ان هذه الطرائق وغيرها ساهمت في حل العديد من المسائل الكمية المستعصية, وبذلك فتحت أفقاً جديدة ووفرت وسائل فعالة في توسيع مجال التعامل مع مسائل ميكانيك الكم [١].

### ١-١-٢ : طريقة الإهمال التام للتداخل التفاضلي

## (( Complete Neglect of Differential Overlap (CNDO ))

قدمت هذه الطريقة من قبل ( Pople ) وجماعته عام ١٩٦٥م, وتضمنت عدداً من التقريبات [٤٧, ٤٨, ٤٩]:

١. أعتاد المدارات التكافؤية فقط وإهمال جميع المدارات الداخلية حيث تعامل على إنها جزء من اللب الصلب.

٢. أستبدال مصفوفة التداخل بمصفوفة الوحدة.

$$S_{uv} = \delta_{uv} \quad \dots (1-2)$$

$$\delta_{uv} = \begin{cases} 1 & u = v \\ 0 & u \neq v \end{cases} \quad \text{حيث ان } (\delta_{uv}) \text{ هي دلتا كرونكر.}$$

٣. إهمال جميع قيم التكاملات الالكترونية الثنائية التي لها الصيغة  $(uv | st)$  حيث ان  $(u \neq v \neq s \neq t)$ , إذ ان قيم هذه التكاملات صغيرة جداً ما عدا التكاملات  $(uu | ss)$  مع إبدال التكاملات  $(uu | ss)$  بثابت  $\gamma_{AB}$ .

$$(uv | st) = \delta_{uv} \delta_{st} (uu | ss) \quad \dots (2-2)$$

$$(uu | ss) = \gamma_{AB} \quad \dots (3-2)$$

حيث ان  $u$  على الذرة A,  $s$  على الذرة B.

٤. تقرب طاقة الترابط بصورة عامة ويمكن اعتبارها متناسبة مع مقدار التداخل بين المدارات, أي ان صيغة التداخل بين المدارات تعد مقياساً لطاقة الترابط وبذلك نحصل على [٤٩, ٥٠]:

$$\beta_{uv} = \beta_{AB}^0 S_{uv} = \frac{1}{2} (\beta_A^0 + \beta_B^0) S_{uv} \quad \dots (4-2)$$

٥. تقرب الجهد الناتج من تفاعل نواة-إلكترون لكل زوج من الذرات الى الصيغة الآتية [٤٩, ٥٠].

$$\langle u | V_B | v \rangle = \delta_{uv} V_{AB} \quad \dots (5-2)$$

وباستعمال هذه التقريبات فان معادلات روثان هال ستصبح [٤٩]:

$$\sum_v F_{uv} C_{vi} = \epsilon_i C_{ui} \quad \dots (6-2)$$

وان مصفوفة فوك-الهاملتونية تبسط الى الشكل الآتي [٤٩, ٥٠]:

$$F_{uu} = H_{uu} + \sum_s P_{ss} (uu | ss) - \frac{1}{2} P_{uu} (uu | uu) \quad \dots (٧-٢)$$

$$F_{uu} = H_{uu} + \sum_B P_{BB} \gamma_{AB} - \frac{1}{2} P_{uu} \gamma_{AA} \quad \dots (٨-٢)$$

حيث ان  $u$  على الذرة A.

$$F_{uv} = H_{uv} - \frac{1}{2} P_{uv} (uu | vv) \quad \dots (٩-٢)$$

$$F_{uv} = H_{uv} - \frac{1}{2} P_{uv} \gamma_{AB} \quad \dots (١٠-٢)$$

حيث ان  $u$  على الذرة A و  $v$  على الذرة B.

$P_{BB}$  : تمثل الكثافة الكلية للالكترونات للذرة B.

$$P_{BB} = \sum_s^B P_{ss} \quad \dots (١١-٢)$$

أما بالنسبة لمصفوفة المؤثر الهاملتوني فيمكن التعبير عنها بدلالة تأثير المركز الواحد

والمركزين. فإذا كانت  $\phi_u$  على الذرة A, فان [٥٠,٦].

$$H_{uu} = U_{uu} - \sum_{A \neq B} V_{AB} \quad \dots (١٢-٢)$$

يمثل الحد الأول تأثير المركز الواحد ويعبر عن طاقة المدار الذري.

$$U_{uu} = \left( u \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 - V_A \right| u \right) \quad \dots (١٣-٢)$$

أما الحد الثاني فيمثل تأثير المركزين ويحسب مقدار الجهد المؤثر على الدالة  $\phi_u$  من باقي

النوى في الجزيئة.

$$V_{AB} = (u | V_B | u) \quad \dots (١٤-٢)$$

أما إذا كانت  $\phi_u$  و  $\phi_v$  على الذرة A فان

$$H_{uv} = U_{uv} - \sum_{A \neq B} (u | V_B | v) = 0 \quad \dots (١٥-٢)$$

وأما إذا كانت  $\phi_u$  على الذرة A و  $\phi_v$  على الذرة B فان

$$H_{uv} = (u | -\frac{1}{2} \nabla^2 - V_A - V_B | v) - \sum_{c \neq A, B} (u | V_c | v) \quad \dots (١٦-٢)$$

أن الحد الثاني يحسب مقدار الجهد المؤثر على الدوال  $\phi_u$  و  $\phi_v$  من النواة الثالثة C وان هذا الحد يكون مساوياً للصفر, لأن تواجد كلا المدارين على الذرات الأخرى يكون صغيراً بحيث يمكن إهماله. أما الحد الأول فيمكن التعويض عنه بالثابت  $(\beta_{uv})$  ويمثل طاقة ترابط المدارين في الذرتين [٦].

$$H_{uv} = \beta_{uv} = \beta_{AB}^0 S_{uv} \quad \dots (١٧-٢)$$

$$\beta_{AB}^0 = \frac{1}{2} (\beta_A^0 + \beta_B^0)$$

وبذلك تؤول المعادلتان (٨-٢) و (١٠-٢) الى الصورة [٧]:

$$F_{uu} = U_{uu} + (P_{AA} - \frac{1}{2} P_{uu}) \gamma_{AA} + \sum_{A \neq B} (P_{BB} \gamma_{AB} - V_{AB}) \quad \dots (١٨-٢)$$

$$F_{uv} = \beta_{AB}^0 S_{uv} - \frac{1}{2} P_{uv} \gamma_{AB} \quad \dots (١٩-٢)$$

وعند التعبير عن قيمة  $U_{uu}$  بدلالة جهد التأين واللفة الالكترونية تنتج المعادلة [٦, ٥٠]:

$$U_{uu} = -\frac{1}{2} (I_u + A_u) - (Z_A - \frac{1}{2}) \gamma_{AA} \quad \dots (٢٠-٢)$$

وكذلك نعوض بالجهد وجعله يتناسب مع شحنة النواة B و  $\gamma_{AB}$  [٤٩].

$$V_{AB} = Z_B \gamma_{AB} \quad \dots (٢١-٢)$$

فتصبح المعادلتان (١٨-٢) و (١٩-٢) بالشكل الآتي:

$$F_{uu} = -\frac{1}{2}(I_u + A_u) + [(P_{AA} - Z_A) - \frac{1}{2}(P_{uu} - 1)]\gamma_{AA} + \sum_{A \neq B} (p_{BB} - Z_B)\gamma_{AB} \quad \dots (٢٢-٢)$$

$$F_{uv} = \beta_{AB}^\circ S_{uv} - \frac{1}{2} P_{uv} \gamma_{AB} \quad \dots (٢٣-٢)$$

## ٢-١-٢: طريقة الإهمال المتوسط للتداخل التفاضلي

### (Intermediate Neglect of Differential Overlap (INDO))

أن طريقة الإهمال التام تهمل تكاملات الأستبدال للتناظر الالكتروني عندما تكون الدوال

الالكترونية  $(\phi_u, \phi_v)$  على نفس الذرة، أي عندما يكون التكامل بالصيغة الآتية [٦]:

$$\int \int \phi_u(1)\phi_v(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_v(1)\phi_u(2) d\tau_1 d\tau_2 \quad \dots (٢٤-٢)$$

ولعل هذا هو سبب عدم تمكن هذه الطريقة من التمييز بين الحالات الالكترونية التي لها

نفس الهيئة الالكترونية في الذرة الواحده [٥١].

وعند الأخذ بنظر الاعتبار تأثير الفرضيات التي تقدمت بها هذه الطريقة على مصفوفة

فوك فان المعادلة (٣٦-١) سوف تصبح [٥٢, ٣٨, ٦]:

$$F_{uu} = U_{uu} + \sum_s [P_{ss} ((uu|ss) - 0.5(us|us))] + \sum_{A \neq B} (P_{BB} - Z_B)\gamma_{AB} \quad \dots (٢٥-$$

٢)

حيث ان u على الذرة A و S على الذرة B.

$$F_{uv} = P_{uv} [1.5 (uv | uv) - 0.5 (uu | vv)] \quad \dots(26-2)$$

حيث ان  $u, v$  على الذرة A.

$$F_{uv} = \frac{1}{2} (\beta_A^\circ + \beta_B^\circ) S_{uv} - \frac{1}{2} P_{uv} \gamma_{AB} \quad \dots(27-2)$$

حيث ان  $u$  على الذرة A و  $v$  على الذرة B.

أن تأثير المركز الواحد أعطى طريقة الإهمال المتوسط للتداخل التفاضلي القابلية على التمييز بين الطاقات التي تصل الى بضع وحدات إلكترون- فولت والتي تنتج من اختلاف الحالات الالكترونية والتي تفود الى ترتيب الكتروني واحد [٢٩, ٦].

## ٢-٢ : خلية الوحدة الكبيرة (Large Unit Cell (LUC))

أن العدد اللانهائي للنوى والالكترونيات المكونة للتركيب البلوري يجعل عدد التكاملات الالكترونية الثنائية والمعادلات الأنية المحسوبة بتطبيق طرائق الحسابات الأساسية او النظريات التقريبية المتوافقة ذاتيا لانهاية أيضا, ولذلك اقترح عدد من التقريبات لتسهيل دراسة تركيب حزم المواد الصلبة البلورية [٣٨]. ومن هذه التقريبات تقريب خلية الوحدة الكبيرة, إذ يتم صياغة خلية الوحدة الكبيرة بأخذ تركيب بلوري معين متناظر أما ان يكون الخلية الابتدائية او الخلية البرافيزية او مضاعفاتها, وتكون الدالة الموجية الكلية ناتجة عن جمع خطي للمدارات الذرية لخلية وحدة واحدة فقط وتتفاعل مع باقي الدوال الموجية للخلايا المحيطة بالخلية المحددة [٣٣].

أن منطقة برليون الأولى للشبيكة البرافيزية (خلية الوحدة الكبيرة) مع ثابت شبيكة (a) تتحدد بقيم المتجة الموجي والتي تكون محصورة بين:

$$\frac{\pi}{a} \geq k \geq \frac{-\pi}{a} \quad \dots(28-2)$$

هذه المنطقة تصبح اصغر عندما نختار خلية الوحدة الكبيرة مع ثابت شبيكة (٢a) و متجة

موجي جديد [٣٨, ٣٣]:

$$\frac{\pi}{2a} \geq k \geq \frac{-\pi}{2a} \quad \dots(29-2)$$

نلاحظ من الصيغ أعلاه أن اختيار خلية الوحدة الكبيرة بثابت شبكة كبير بما فيه الكفاية يجعل عدد كبير من نقاط التناظر في منطقة برليون الأولى بالقرب من نقطة الأصل لهذه المنطقة ( $k=0$ ), وبالتالي نحتاج الى حل المعادلات المتوافقة ذاتيا فقط للنقاط عند منطقة برليون الأولى, حيث ان هذا التقريب يعرف بتقريب ( $k=0$ ) [٥٤,٥٣]. وهو يستعمل بكثرة في فيزياء الحالة الصلبة لإعطاء تسهيلات كبيرة لطريقة المجال المتوافق ذاتيا. وبمعرفة طاقات نقاط التناظر يمكن تحديد حزم الطاقة للبلورة [٥٥,٥٤].

يعتمد عدد نقاط التناظر على حجم خلية الوحدة الكبيرة, وتكون الحسابات أكثر دقة عندما تكون خلية الوحدة الكبيرة أكبر وفقا لطريقة المجال المتوافق ذاتيا لهارثري-فوك, ولكن العمليات الحسابية المنفذة ستزداد مما يؤدي الى وجود أخطاء دورية في الأرقام التي تحسب بالحاسبة ولذلك فضلنا استعمال الخلية بثمان ذرات. والجدول الآتي يوضح عدد الذرات في خلية الوحدة الكبيرة مع نقاط التناظر [٨].

جدول (٢-١): عدد وأنواع نقاط التناظر لبعض خلايا الوحدة الكبيرة.

نقاط عالية التناظر	عدد الذرات في خلية الوحدة
$\Gamma, X$	٨
$\Gamma, 3X, 4L$	١٦
$\Gamma, 3X, 4L, 6 \Delta, 6W, 18\Sigma$	٦٤

٢-٣: طريقة الإهمال المتوسط باستعمال خلية الوحدة الكبيرة

### ((INDO) Method by Using Large Unit Cell)

لتطبيق نظرية المجال المتوافق ذاتيا على المادة الصلبة مع الأخذ بنظر الاعتبار تأثير الجهد الدوري, فان الدالة الموجية للنظام يجب ان تأخذ صيغة خاصة وفقا لنظرية بلوخ كالاتي:

$$\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = u(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \dots (٣٠-٢)$$

إذ ان  $u(\mathbf{k}, \mathbf{r})$  دالة موجية ذات تناظر انتقالي  $T_\mu$  ( Translation Symmetry ), أي إنها تمتلك دورية الشبكة نفسها وهذا يعني أنها تحقق الشرط:

$$u(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = u(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{T}_\mu) \quad \dots (31-2)$$

حيث ان  $T_\mu$  يمثل المتجه الانتقالي للشبكة.

$$\mathbf{T}_\mu = \mu_1 \mathbf{a}_1 + \mu_2 \mathbf{a}_2 + \mu_3 \mathbf{a}_3 \quad \dots (32-2)$$

إذ ان  $(\mu_1, \mu_2, \mu_3)$  أعداد صحيحة و  $(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3)$  متجهات الانتقال الأساسية لخلية الوحدة الكبيرة للبلورة [9, 55].

$$\begin{aligned} \Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{T}_\mu) &= u(\mathbf{k}, \mathbf{r} + \mathbf{T}_\mu) \exp(i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r} + \mathbf{T}_\mu)) \\ &= \Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}_\mu) \end{aligned} \quad \dots (33-2)$$

ولتطبيق تقريب الجمع الخطي للمدارات الذرية المكونة للمادة الصلبة, سنطبق نوعين من التقريبات [8, 38]:

١. تمثيل الدالات الموجية للبلورة كجمع خطي للمدارات الجزيئية لكل وحدة خلية كبيرة.

$$\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = N_L^{-\frac{1}{2}} \sum_{\mu}^{cell} \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}_\mu) \mathbf{X}(\mathbf{k}, \mathbf{r} - \mathbf{T}_\mu) \quad \dots (34-2)$$

حيث ان  $\mathbf{X}(\mathbf{k}, \mathbf{r} - \mathbf{T}_\mu)$  دالة الموجة للمدار الجزيئي, و معامل الجمع  $(\mu)$  يشمل جميع وحدات الخلية الكبيرة في البلورة, و  $(N_L)$  يمثل عدد وحدات الخلية الكبيرة في البلورة.

٢. تمثيل المدارات الجزيئية كجمع خطي للمدارات الذرية لذرات وحدة الخلية الكبيرة, والذي يعطى بالشكل:

$$\mathbf{X}(\mathbf{k}, \mathbf{r} - \mathbf{T}_\mu) = \sum_p^{basis} C_{pK} \phi_p(\mathbf{r} - \mathbf{T}_\mu) \quad \dots (35-2)$$

حيث ان معامل الجمع ( p ) يشمل جميع المدارات الذرية لذرات وحدة الخلية الكبيرة. وبتعويض المعادلة (٣٥-٢) في المعادلة (٣٤-٢) نحصل على الصيغة النهائية لدالة الموجة للبلورة كالآتي:

$$\Psi(\mathbf{k}, \mathbf{r}) = N_L^{-1/2} \sum_{\mu} \sum_{\text{basis } P} C_{pk'} \phi_p(\mathbf{r} - \mathbf{T}_{\mu}) \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}_{\mu}) \quad \dots (٣٦-٢)$$

وباستعمال المعادلة (٣٦-٢) فان معادلات هارترى- فوك (٣٤-١) ستصبح بالصيغة التالية [٥٦, ٣٨, ٨]:

$$\sum_{\text{basis } P} (F_{pqk} - \epsilon_k S_{pqk}) C_{pk} = 0 \quad \dots (٣٧-٢)$$

إذ ان (  $\sum_{\text{basis } P}$  ) يشمل دوال الأساس (المدارات الذرية) لخلية وحدة كبيرة واحدة. وان مصفوفة فوك (  $F_{pqk}$  ) ومصفوفة التداخل (  $S_{pqk}$  ) تعطى بالعلاقات الآتية:

$$F_{pqk} = \sum_{\mu} \langle \phi_p(\mathbf{r} - \mathbf{T}_0) | H^T | \phi_q(\mathbf{r} - \mathbf{T}_{\mu}) \rangle \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}_{\mu}) \quad \dots (٣٨-٢)$$

إذ ان الرمز ( ٠ ) يدل على خلية الوحدة الكبيرة المركزية و (  $\mu$  ) يدل على وحدات الخلية الكبيرة الأخرى، و (  $H^T$  ) هو مؤثر هاملتون للطاقة الكلية المعرفة بالمعادلة (٩-١).

$$S_{pqk} = \sum_{\mu} \langle \phi_p(\mathbf{r} - \mathbf{T}_0) | \phi_q(\mathbf{r} - \mathbf{T}_{\mu}) \rangle \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{T}_{\mu}) \quad \dots (٣٩-٢)$$

وان مصفوفة الكثافة تأخذ الصيغة الآتية:

$$P_{pq}^{v\lambda} = 2 \sum_{i, k'}^{occ} C_{pik'}^* C_{qik'} \exp(i\mathbf{k}(\mathbf{T}_{\lambda} - \mathbf{T}_v)) \quad \dots (٤٠-٢)$$

k' : تدل على ان الجمع يشمل الحالات المشغولة فقط لمتجة الموجة.

وبتعويض مصفوفة التداخل ومصفوفة الكثافة والمتمثلة بالمعادلتين (٢-٣٩) و(٢-٤٠) في معادلات فوك (٢-٢٥)-(٢-٢٧), وبتطبيق التقريب (k=٠) نحصل على الصيغ الآتية:

$$F_{pp} = U_{0p0p} - \frac{1}{2} \sum_{v \neq 0} P_{pp} \gamma_{AA}^{0v} - \frac{1}{2} \sum_{ronA} P_{rr} (pr | pr) - \sum_{A \neq B} \sum_v Z_B \gamma_{AB}^{0v} + \sum_r \sum_v P_{rr} \gamma_{AB}^{0v} + \sum_v \beta_A^{\circ} (S_{pp0v} - \delta_{0v}) \quad \dots (٤١-٢)$$

٢)

$$F_{pq} = \sum_{v \neq 0} \beta_A^{\circ} S_{pq}^{0v} - \frac{1}{2} P_{pq} \sum_{v \neq 0} \gamma_{AA}^{0v} + P_{pq} [1.5(pq | pq) - 0.5(pp | qq)] \quad \dots (٤٢-٢)$$

P,q على A.

$$F_{pq} = \sum_v \frac{1}{2} (\beta_A^{\circ} + \beta_B^{\circ}) S_{pq}^{0v} - \frac{1}{2} P_{pq} \sum_v \gamma_{AB}^{0v} \quad \dots (٤٣-٢)$$

P على A و q على B.

## (Computer Program)

## ٤-٢ : البرنامج الحاسوبي

تم حساب خواص بلورة الماس من خلال تنفيذ البرامج الحاسوبية المعدة من قبل ( د.مضر احمد عبد الستار) لهذا الغرض. و الشكل (٢-١) يوضح المخطط الانسيابي لهذه البرامج. أما خطوات إنجاز البرامج فهي كالآتي:

١. تعيين مواقع الذرات داخل البلورة.

٢. إدخال ثابت الشبكة.

٣. إعطاء دالة تخمينية لحساب تكامل هاملتون ( $H_{uv}$ ) وتكامل التداخل ( $S_{uv}$ ) وتكاملات

التناظر الالكتروني و خزنها.

٤. حساب مصفوفة ( $F_{uv}$ ) من الدالة التخمينية.

٥. إعطاء تخمين أولي لمعاملات ( $C_{ui}$ ).

٦. حساب مصفوفة ( $F_{uv}$ ) ومصفوفة الكثافة ( $P_{uv}$ ).

٧. إستعمال مصفوفة ( $F_{uv}$ ) في معادلات روثان – هال للحصول على قيم جديدة لمعاملات

( $C_{ui}$ ) وقيم طاقة الاوربتالات ( $\mathcal{E}_i$ ).

٨. استعمال القيم الجديدة ( $C_{ui}$ ) ومن ثم إعادة حسابات الخطوات (٦,٧).

٩. تكرر الخطوات (٦,٧,٨) حتى نتوصل الى قيم ثابتة للمعاملات ( $C_{ui}$ ) والطاقة الالكترونية المحسوبة.

١٠. إضافة تصحيحات الترابط.

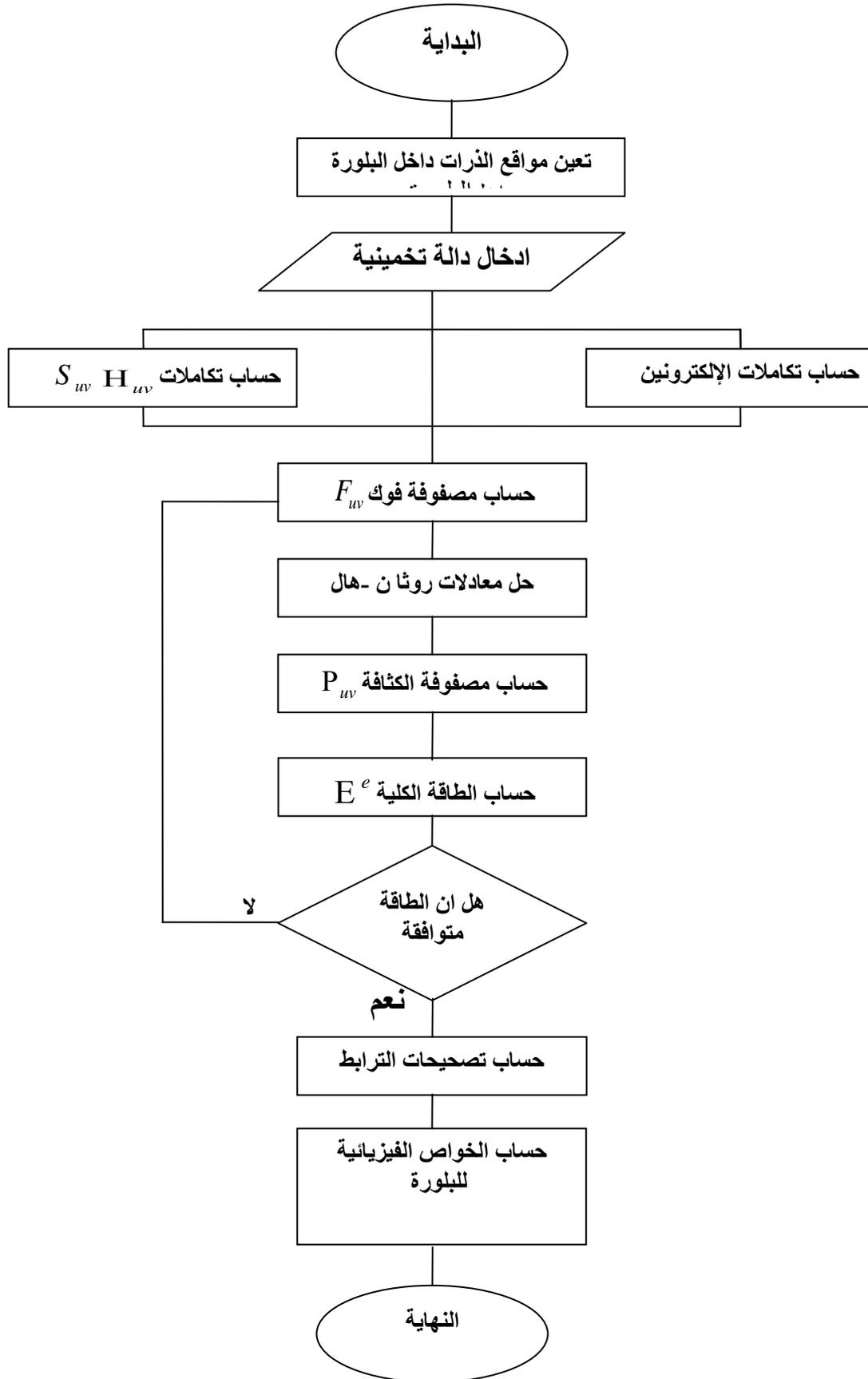
١١. حساب الخواص الفيزيائية للبلورة.

تم استعمال حاسبة الكترونية نوع ( Pentium IV ) لتنفيذ البرامجيات. ان الاختيار الدقيق للدالة الابتدائية مهم في سرعة الوصول الى الحل المتوافق ذاتيا، إذ ان زيادة الدورات ينتج عنه زيادة نسبة الأخطاء الحاسوبية في الحسابات. وفي هذا البرنامج تم اعتماد الفارق بين المراتب الحاسوبية للدورات المختلفة وعدها حالة توافق ذاتي لغاية ( $5 \times 10^{-4}$ ) وحدة ذرية. والجدول (٢-٢) يمثل قيم الطاقة الكلية لكل دورة لبلورة الماس في الحالة الأرضية وان قيمة فرق المراتب في الدورتين الأخيرتين هي ( $1.25 \times 10^{-4}$ ) وحدة ذرية وهي اقل بمقدار ( $10^{-6}$ ) من قيمة الحد الأعلى لحالة التوافق الذاتي.

جدول (٢-٢): قيم الطاقة الكلية لكل دورة لبلورة الماس في حالة الاتزان.

رقم التكرار	الطاقة الكلية لبلورة الماس (وحدة ذرية)
١	٤٥.٦٥٣٢٩١
٢	٤٥.٦٧٤١٠٩٦

€0.6782437	3
€0.6789606	2
€0.679.91.	0



شكل (١-٢): المخطط الانسيابي للبرنامج.

كما تضمن البحث نوعين من التصحيحات:

### (Correlation Corrections)

### أ- تصحيحات الترابط

ان حركة الالكترونات القريبة من بعضها لاتكون مستقلة وذلك بسبب التنافر الكولومي الموجود بينها, وهذا يعني ان تأثير قوى كولوم يؤدي الى ترابط الحركات الالكترونية بما يقلل من احتمال اقتراب أي الكترونيين من بعضهما. وان الترابط الالكتروني مهمل تماما في طريقة هارترلي, لأنها تفترض ان الدالة الموجية الكلية عبارة عن حاصل ضرب منفرد لدوال الإلكترون الواحد, وبهذا فان احتمال وجود وضع عام للمنظومة يعتمد على تلك الدوال فقط, وليس مباشرة على المسافات التي تفصل أي زوج من الالكترونات في المنظومة [٢]. أما طريقة هارترلي-فوك فهي الأخرى تهمل الترابط الالكتروني الصحيح, إلا إنها تأخذ بنظر الاعتبار نوعاً آخر من الترابط, وهو الذي يخص فقط مواقع الالكترونات ذات البرم المتوازي الذي لا يعود الى قوى كولوم بقدر ما هو مفروض على الالكترونات بواسطة مبدأ باولي من خلال استعمال الدوال المحددية [١٨]. وان استعمال الدوال المحددية لا يؤدي الى انعدام احتمال وجود الكترونيين متوازيي البرم وبنفس المكان فحسب, وإنما يؤدي الى احتمال ضئيل لوجودهما على مقربة من بعضهما أيضاً. ولكن لايمكن لهذه الدالة ان تمنع الالكترونات متعاكسة البرم من الظهور في منطقة واحدة من الفراغ. فعندما تتقارب الالكترونات سوف يظهر تأثير تنافري قوي, وبهذا يمكننا ان نتوقع ان طاقة هارترلي ( $E_{HF}$ ) ستسفر عن خطأ نتيجة المساهمة الموجية الناتجة عن الافتقار الى الترابط الالكتروني الصحيح [٢٦], وعندئذ تعرف الطاقة الترابطية لحالة النظام كما يأتي [٤٨] :

$$E_{corr} = E_{HF} - E_{exact} \quad \dots (٤٤-٢)$$

$E_{corr}$  : طاقة الترابطية الالكترونية.

$E_{exact}$  : الطاقة العملية.

$E_{HF}$  : طاقة هارترلي.

### ب- تصحيحات طاقة نقطة الصفر

### ( Corrections of Zero-Point Energy)

كما هو معروف ان القلوب الأيونية الموجبة في البلورة تترتب على شكل صفوف دورية منتظمة وتكون في حالة غير مستقرة حيث تهتز حول مواقع اتزانها [٩]. و يمكن تقريب هذا الاهتزاز الى فكرة المتذبذب التوافقي البسيط, وعليه يمكن وصف هذه الذرات بعدد غير محدد من المتذبذبات التوافقية [١]. وان طاقات المتذبذب التوافقي يعبر عنها بالمعادلة الآتية:

$$E_n = \left( n + \frac{1}{2} \right) h\nu \quad \dots (٤٥-٢)$$

n : عدد الكم الأساسي .

h : ثابت بلانك.

v : تردد المتذبذب.

المعادلة أعلاه تبين ان طاقة النظام تكون محددة ومنفصلة بعضها عن بعض بفواصل (hv), وان الطاقة الدنيا لا تساوي صفرًا بل لها قيمة معينة  $E_0$  :

$$E_0 = \frac{1}{2} h\nu \quad \dots (٤٦-٢)$$

هذه الطاقة تمثل اقل طاقة يمتلكها المتذبذب وتدعى بطاقة نقطة الصفر, وذلك لان متذبذبا في حالة توازن حراري مع محيطه يأخذ طاقة ( $E = E_0$ ) عندما تقترب درجة الحرارة من صفر كلفن [٥٧]. وعند الأخذ بنظر الاعتبار هذا التقريب فان القانون النهائي لطاقة الترابط سوف يصبح بالشكل الآتي [٣٨]:

$$E_{coh} = \frac{E^T}{8} - E_{free} - E_0 \quad \dots (٤٧-٢)$$

إذ ان

$E_{coh}$ : طاقة الترابط لكل ذرة في البلورة.

$E^T$ : الطاقة الكلية للشبيكة.

$E_{\text{Free}}$  = الطاقة الحرة للذرة = ١٤٨.٠٢٢ الكترون-فولت [٣٨].

$E_0$  = طاقة نقطة الصفر = ٠.١٨ الكترون-فولت [٥٨].

### ٣-١: اختيار الثوابت

### (Choosing of Constants)

تضمنت طريقة (LUC-INDO) استعمال ثلاثة عوامل تجريبية متمثلة بالأس المداري ( $\xi$ ) وعامل الربط ( $\beta$ ) والكهروسالبية للمدارين s, p ( $\frac{1}{2}(I_S+A_S)$ ), ( $\frac{1}{2}(I_P+A_P)$ )، بالتغيير المستمر لهذه العوامل تم الحصول على قيم جيدة للخواص المتمثلة بثابت الشبكة وطاقة الترابط وعرض حزمة التكافؤ وفجوة الطاقة وغيرها. والجدول (٣-١) يظهر العوامل التجريبية المستعملة في هذا البحث مع إجراء مقارنة مع العوامل التجريبية لـ (Harker and Larkins) [٣٣] والعوامل التجريبية المستعملة من قبل د. مضر احمد عبد الستار [٣٨].

جدول (٣-١): العوامل التجريبية المستعملة في البحث الحالي مع مقارنتها مع العوامل التجريبية لـ (Harker and Larkens) [٣٣] والعوامل التجريبية المستعملة من قبل د. مضر احمد عبد الستار [٣٨].

رمز العامل التجريبي	قيمة العامل التجريبي المستعملة في [٣٣]	قيمة العامل التجريبي المستعملة في [٣٨]	قيمة العامل التجريبي المستعملة في البحث الحالي
$\xi$	$1.765 \text{ (a.u)}^{-1}$	$1.83 \text{ (a.u)}^{-1}$	$1.8203 \text{ (a.u)}^{-1}$
$\beta$	$-10.2 \text{ (eV)}$	$-10 \text{ (eV)}$	$-10.24 \text{ (eV)}$
$-1/2 (I_S+A_S)$	$7 \text{ (eV)}$	$5.57 \text{ (eV)}$	$6.22056 \text{ (eV)}$
$-1/2 (I_P+A_P)$	$5.5 \text{ (eV)}$	$4.39 \text{ (eV)}$	$4.35216 \text{ (eV)}$

أن اختيار هذه العوامل يختلف باختلاف حالة النظام. فعامل الأس المداري ( $\xi$ ) هو الذي يحدد توزيع الشحنة الإلكترونية للمدارات الذرية والجزيئية ومدارات المواد الصلبة، وأن قيمته للمواد الصلبة والمستعملة في هذا البحث أكبر من قيمته للحالة الذرية عند المقارنة مع القيمة المقدمة من قبل (Clementi) [٥٩] للذرات. أما بالنسبة لعامل الربط فتكون قيمته للحالة الصلبة اقل من قيمته للحالة الجزيئية عند المقارنة مع القيمة المقدمة من قبل (Boca) للجزيئات [٦٠]، وكذلك القيمة المقدمة من

قبل (Pople) للجزيئات [٥]، ويرجع السبب في ذلك إلى أن عدد الأواصر في المادة الصلبة تكون كثيرة وبالتالي يزداد توزيع الطاقة على تلك الأواصر، أما بالنسبة للجزيئات فيكون عدد الأواصر وتوزيع الطاقة محدداً. كما أن قيمة كهروسالبية المدارين  $s$  ,  $p$  (  $1/2(I_p+A_p)$  ,  $1/2(I_s+A_s)$  ) للحالة الصلبة أقل من قيمتها للحالة الذرية، ويرجع السبب في ذلك إلى طبيعة توزيع الإلكترونات في الحالة البلورية إذ أن جزءاً من هذه الإلكترونات تكون بين الذرتين المتجاورتين وهذا التوزيع يحدد قيم الاختلاف بين (  $1/2(I_s+A_s)$  ) و (  $1/2(I_p+A_p)$  ) التي تكون دائماً أقل في الحالة البلورية عنها في الحالة الذرية.

### ٣-٢: دراسة خواص بلورة الماس

#### (Study of the Properties of Diamond Crystal)

بعد تثبيت قيم العوامل التجريبية وتنفيذ البرامج الحاسوبية لبلورة الماس والمبينة في الفقرة (٢)-

(٤), تم الحصول على بعض خواص البلورة كما يأتي:

### ٣-٢-١: الخواص التركيبية و الالكترونية لبلورة الماس

#### (The Structural and Electronic Properties of Diamond Crystal)

يبين الجدول (٢-٣) الخواص التركيبية و الالكترونية لبلورة الماس عند ضغط صفر جو ودرجة حرارة صفر كلفن، باستعمال طريقة الإهمال التام للتداخل التفاضلي وطريقة الإهمال المتوسط للتداخل التفاضلي والنتائج بعد إضافة تصحيحات الترابط الى طريقة الإهمال المتوسط للتداخل التفاضلي، مع مقارنة نتائج البحث الحالي مع نتائج (Harker and Larkins) [٣٣] والنتائج العملية [٦٦,٦٥,٦٤,٦٣,٦٢,٦١,٣٣,١٢,٩].

جدول(٢-٣): الخواص التركيبية و الالكترونية لبلورة الماس عند ضغط صفر جو ودرجة حرارة صفر كلفن مع مقارنة النتائج النهائية مع نتائج (Harker and Larkins) [٣٣] والنتائج العملية.

النتائج العملية	نتائج المصدر [٣٣]	نتائج طريقة الإهمال المتوسط للتداخل التفاضلي + (تصحيحات الترابط)	نتائج طريقة الإهمال المتوسط للتداخل التفاضلي	نتائج طريقة الإهمال التام للتداخل التفاضلي	الخاصية
[٦٢,٦١] ٦.٧٣	٦.٧٣	٦.٧٣	٦.٧٣	٦.٧٣	ثابت الشبكة (a. u)
[٦٣,٩] -٧.٣٧	-٧.٦٨	-٧.٣٦	-٧.٣٥	-١٩.٢٠	طاقة الترابط (eV)
[٦٥,٦٤] ٢٤.٢٠±١.٢١ [٦٦,٣٣] ٢١.٠±١	٢٢.٤٠	٢٢.١٩	٢٢.٢٠	١٧.٩٦	عرض حزمة التكافؤ (eV)
[٣٣] ٨.٠٠ [٦٦] ١٥.٣±٠.٥	٤.٧٠	٢.٦٣	٢.٦٧	٤.٩٦	عرض حزمة التوصيل (eV)
[٦٥,٦٤] ٧.٣٠ [٣٣,١٢] ٦.٠٠	٩.٤٠	٧.٩٤	٧.٨٩	٧.٨٩	فجوة الطاقة المباشرة (eV)
----	S <sup>٠.٠٦</sup> P <sup>٣.٤</sup>	S <sup>٠.٩٥٤٢</sup> P <sup>٣.٤٥٨</sup>	S <sup>٠.٩٥٤١</sup> P <sup>٣.٤٥٩</sup>	S <sup>٠.٧٦٧</sup> P <sup>٣.٢٣٣</sup>	حالة التهجين للمدارات لإلكترونية

يتبين من الجدول (٣-٢) أن النتائج التي حصلنا عليها باستعمال طريقة (LUC-INDO) قريبة من القيم العملية باستثناء قيمة عرض حزمة التوصيل، كما أنها أفضل من النتائج التي حصل عليها (Harker and Larkins) باستعمال طريقة (LUC-CNDO)، كما ان قيمة ثابت الشبكة كانت ثابتة ولكل الطرائق المستعملة لأنها تمثل حالة استقرار النظام. أما بالنسبة لطاقة الترابط فقد كان تأثير إضافة المركز الواحد كبيراً جداً على طاقة الترابط وهو بمقدار (١١.٩٥) إلكترون-فولت، أما تأثير تصحيحات الترابط فقد كان طفيفاً وهو بمقدار (٠.٠١١٩) إلكترون-فولت. أما قيمة فجوة الطاقة المباشرة المحسوبة فقد كانت أكبر من القيمة العملية. ويرجع السبب في ذلك إلى اعتماد المدارات التكافؤية فقط وإهمال تأثير اللب، وكذلك اعتبار قيم  $(\zeta, \beta)$  ثابتة لكل من المدارين (s, p). ولقد وجد ان الاختلاف بين قيم  $(\zeta)$  للمدارين (s, p) هو بحدود (٢.٥%) [٦٠]، وأن اختلاف قيم الطاقة بين حالات التآصر وحالات ضديدة التآصر تتناسب مع المقدار  $(\beta S_{uv})$  والذي يسيطر بشكل أساسي على حساب  $(H_{uv})$  معادلة (١٧-٢) حيث  $(S_{uv})$  مصفوفة التداخل التي تتناسب مع  $(\zeta)$ . أما قيمة عرض حزمة التكافؤ المحسوبة نظرياً فقد كانت قريبة من القيمة العملية، ويرجع السبب في ذلك إلى استعمال المدارات التكافؤية فقط للتعبير عن دوال الأساس. أما بالنسبة لعرض حزمة التوصيل فقد كانت منحرفة بشكل كبير عن القيمة العملية، ولعل السبب في ذلك هو عدم اتخاذ الحالات المتهيجة الأولى. أما قيمة حالة تهجين المدار s فأنها تزداد بعد إضافة التصحيحات وهذا يبين اقتراب المستويات الذرية من حالة التهجين  $(sp^3)$ .

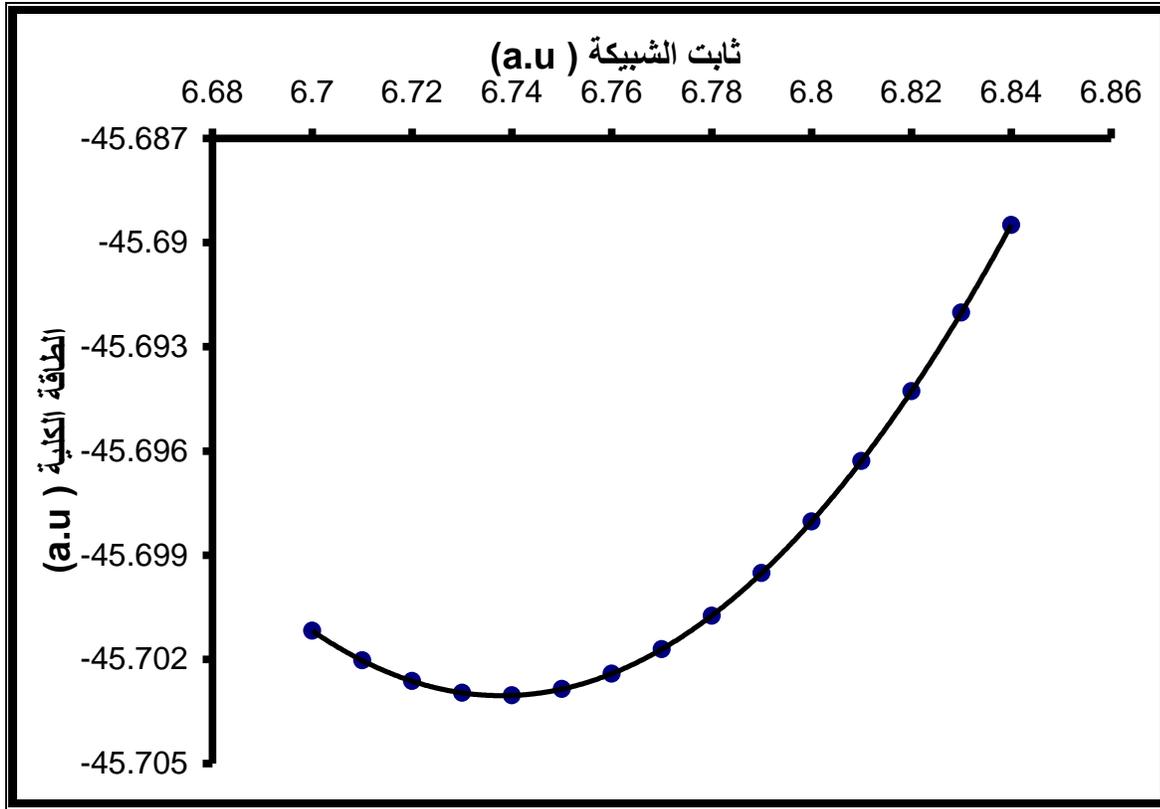
كذلك يمكن تحديد حزم الطاقة من خلال تحديد القيم الذاتية لنقاط التناظر حيث تحسب فجوة الطاقة من العلاقة  $(\Gamma_{15} - \Gamma_{25})$ ، وحزم التكافؤ من العلاقة  $(\Gamma_{25} - \Gamma_1)$ ، وحزم التوصيل من العلاقة  $(X_4 - \Gamma_{15})$ . حيث أن  $\Gamma_1$  هو أوطأ مستوي مشغول و  $X_4$  هو أعلى مستوي غير مشغول و  $\Gamma_{15}$  هو أوطأ مستوي غير مشغول و  $\Gamma_{25}$  هو أعلى مستوي مشغول. والجدول (٣-٣) يظهر قيم نقاط التناظر الموجودة في منطقة برليون الأولى في فضاء متجة الموجة عند ضغط صفر ودرجة حرارة صفر كلفن مع إجراء مقارنة نتائج البحث الحالي مع نتائج (Harker and Larkens) [٣٣] باستعمال طريقة (LUC-CNDO) ومع القيم العملية [٦٩، ٦٧، ٦٦، ٦٥، ٦٤، ٣٣].

جدول ( ٣ - ٣ ) : قيم نقاط التناظر في منطقة برليون الأولى في فضاء متجة الموجة عند ضغط صفر جو ودرجة حرارة صفر كلفن، مع مقارنة نتائج البحث الحالي مع نتائج (Harker and Larkens) ومع النتائج العملية.

قيم الطاقة (الالكترون . فولت)			نقاط التناظر
النتائج العملية	نتائج البحث الحالي	نتائج المصدر [٣٣]	
[٦٩,٦٥,٣٣] -٢٤.٢٠٠ , - ٢١.٠٠٠	-٢٢.٢٠	-٢٠.٦٠	$\Gamma_1$
[٦٧] -١٣.٠٠	-١٠.٠١	-٩.٦٠	$X_{1V}$
[٦٧] -٥.٠٠	-٥.٣٣	-٥.٤٠	$X_{4V}$
٠.٠٠	٠.٠٠	٠.٠٠	$\Gamma_{25}$
[٦٥,٦٤] ٧.٣٠	٧.٨٩	١١.٨٠	$\Gamma_{15}$
[٦٦,٦٤] ١٥.٣٠	٨.٤٨	١٥.٤٠	$\Gamma_2$
[٦٧] ٦.٠٠	٨.٨٧	١٥.٢٠	$X_{1C}$
-----	١٠.٥٦	١٤.٤٠	$X_{4C}$

نلاحظ من الجدول (٣-٣) أن القيم الذاتية لنقاط التناظر التي تم الحصول عليها هي أفضل من نتائج (Harker and Larkens) باستعمال طريقة (LUC-CNDO). وأن القيم الذاتية لنقاط التناظر المكونة لحزمة التكافؤ تكون أقرب إلى القيم العملية، ويزداد انحراف القيم الذاتية كلما اقتربنا من طاقات نقاط التناظر المكونة لحزمة التوصيل ولنفس الأسباب السابقة.

### ٣-٢-٢ : الطاقة الكلية للبلورة ( The Total Energy of Crystal)



شكل (١-٣): العلاقة العامة بين الطاقة الكلية وثابت الشبكة لبلورة الماس.

إن القوى المسؤولة عن ترابط الذرات تنشأ من التجاذب والتنافر الكهروستاتيكي بين الإلكترونات ونوى ذرات البلورة، وان أستقرارية البلورة يعتمد على توازن تلك القوى. والشكل (١-٣) يوضح العلاقة العامة بين الطاقة الكلية وثابت الشبكة، إذ يظهر ان القوى الأكثر أهمية أثناء اقتراب الذرات من بعضها هي قوة التجاذب بين الإلكترونات ونوى الذرات. ومع زيادة اقتراب الذرات من بعضها سوف تتناقص طاقة النظام، وتستمر بالنقصان إلى أن يكون اقتراب الذرات على درجة بحيث يصبح التنافر النووي ذا شأن مما يسبب زيادة طاقة النظام، وتتوازن هاتان القوتان عند نقطة الاتزان  $(a = a_0)$ ، بحيث تكون طاقة النظام عند تلك النقطة في حدها الأدنى وتمثل القيمة المقابلة لهذا المقدار من الطاقة ثابت الشبكة للبلورة  $(a_0)$ .

### ٣-٢-٣: عامل تشكيل الأشعة السينية (X-Ray Form Factor)

يمكن تعريف عامل تشكيل الأشعة السينية بالعلاقة الآتية:

$$f_j = \int \rho_e(r) \exp(-iG \cdot r) dV \quad \dots (١-٣)$$

$\rho_e(r)$  : كثافة الشحنة الذرية .

$$\rho_e(r) = \sum_u \sum_v P_{uv} \psi_u(r) \psi_v(r) \dots (2-3)$$

G: متجه الانتقال الأساسي في الشبكة المقلوبة.

r : متجه الموضع.

والجدول (٤-٣) يبين حساب عامل تشكيل الأشعة السينية لمستويات ميلر المختلفة عند ضغط صفر جو ودرجة حرارة صفر كلفن مع إجراء مقارنة مع نتائج هارترى -فوك [٦٨] ومع القيم العملية [٦٨].

جدول (٤-٣): عامل تشكيل الأشعة السينية لمستويات ميلر المختلفة مع مقارنتها مع نتائج هارترى -فوك ومع القيم العملية [٦٨].

معاملات ميلر (hkl)	نتائج هارترى -فوك [٦٨]	نتائج البحث الحالي	القيم العملية [٦٨]
(١١١)	٣.٢٩	٣.٤٩	٣.٣٢
(٢٢٠)	١.٩٣	٢.١٥	١.٩٨
(٣١١)	١.٦٩	١.٨٦	١.٦٦
(٤٠٠)	١.٥٧	١.٦٢	١.٤٨
(٣٣١)	١.٥٥	١.٥٤	١.٥٨
(٤٢٢)	١.٤٢	١.٤٣	١.٤٢
(٥١١)	--	١.٣٨	١.٤٢
(٣٣٣)	--	١.٣٧	١.٤٢

يبين الجدول (٤-٣) إن القيم المحسوبة لعامل تشكيل الأشعة السينية كانت قريبة من القيم العملية, وهذا يؤكد جودة الطريقة المستعملة لحساب هذا العامل.

## (The Bulk Modulus)

## ٣-٢-٤: معامل المرونة الحجمي

يعرف معامل المرونة الحجمي بالعلاقة [٧٠]:

$$B_0 = V \left( \frac{d^2 E^T}{dV^2} \right)_{V=V_0} \dots (٣-٣)$$

$B_0$  : معامل المرونة الحجمي.

$E^T$  : الطاقة الكلية.

$V$  : الحجم الكلي البلورة.

$V_0$  : الحجم عند نقطة الاستقرار.

$$\left( \frac{d^2 E^T}{dV^2} \right)_{V=V_0} = \lim_{\Delta V \rightarrow 0} \frac{E(V_0 + \Delta V) + E(V_0 - \Delta V) - 2E(V_0)}{(\Delta V)^2} \dots (٤-٣)$$

تمت عملية حساب معامل المرونة الحجمي من خلال حساب الطاقة عند ثلاث قيم مختلفة للحجم،  $V$ ، و  $V_0 + \Delta V$  و  $V_0 - \Delta V$ . والجدول (٥-٣) يبين القيمة المحسوبة لمعامل المرونة الحجمي مع مقارنتها مع القيم العملية.

جدول (٥-٣): القيمة المحسوبة لمعامل المرونة الحجمي مع مقارنتها مع القيم العملية.

القيم العملية (نت/م <sup>٢</sup> )	قيمة معامل المرونة الحجمي (نت/م <sup>٢</sup> ) للبحث الحالي
[٧١, ٦١]	$٥.٢٠ \times ١٠^{١١}$
[٩]	$٤.٤٣ \times ١٠^{١١}$

## ٣-٣: حساب قيمة ثابت الشبكة كدالة للضغط

## (Calculation of Lattice Constant as a Function of Pressure)

يرتبط الضغط بثابت الشبكة حسب العلاقة الآتية:

$$P = -3B_0 \ln \frac{a}{a_0} \quad \dots (5-3)$$

حيث أن (a.) هو ثابت الشبيكة عند نقطة اتزان البلورة و (B.) معامل المرونة الحجمي. وعند حساب الضغط من المعادلة أعلاه تم اعتبار قيمة ( B. ) ثابتة. فعند تقليل ثابت الشبيكة لنقطة الاستقرار إلى المقدار (  $a = a_0 - \delta$  ) في الأبعاد الثلاثة للبلورة (x, y, z), حيث أن (  $\delta$  ) مقدار صغير هذا يعني أننا سلطنا إجهاد كبس على البلورة وبالعكس، أي عند زيادة ثابت الشبيكة إلى المقدار (  $a = a_0 + \delta$  ) في الأبعاد الثلاثة هذا يعني أننا سلطنا إجهاد سحب على البلورة. وفي هذا البحث اعتبرنا قيم الضغط معلومة ومنها تم حساب ثابت الشبيكة من العلاقة الآتية:

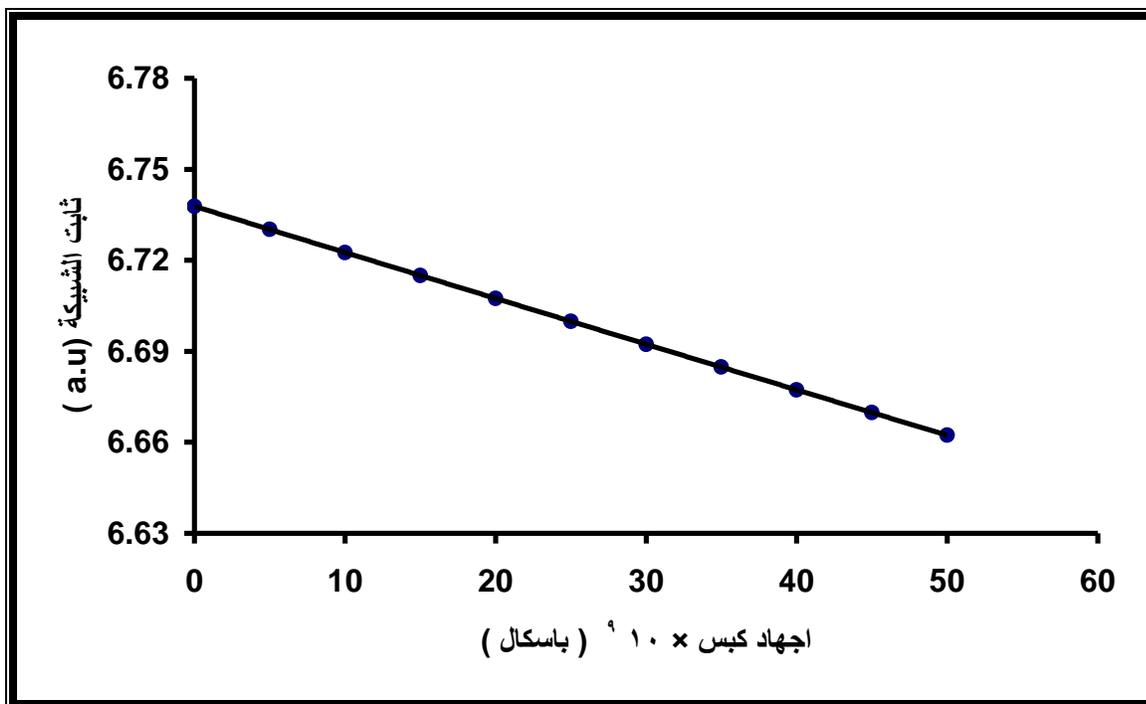
$$a = a_0 \exp(-P/3B_0) \quad \dots (6-3)$$

ولقد أخذنا قيم الضغط ضمن المدى (  $0.5 \times 10^9$  ) باسكال. ودرجة حرارة البلورة صفر كلفن. وللسهولة تم تقسيم الضغط خلال فترات كل فترة تتضمن زيادة (  $5 \times 10^9$  ) باسكال. والجدول (6-3) يبين القيم المحسوبة لثابت الشبيكة المناظرة لقيم إجهاد (الكبس و السحب).

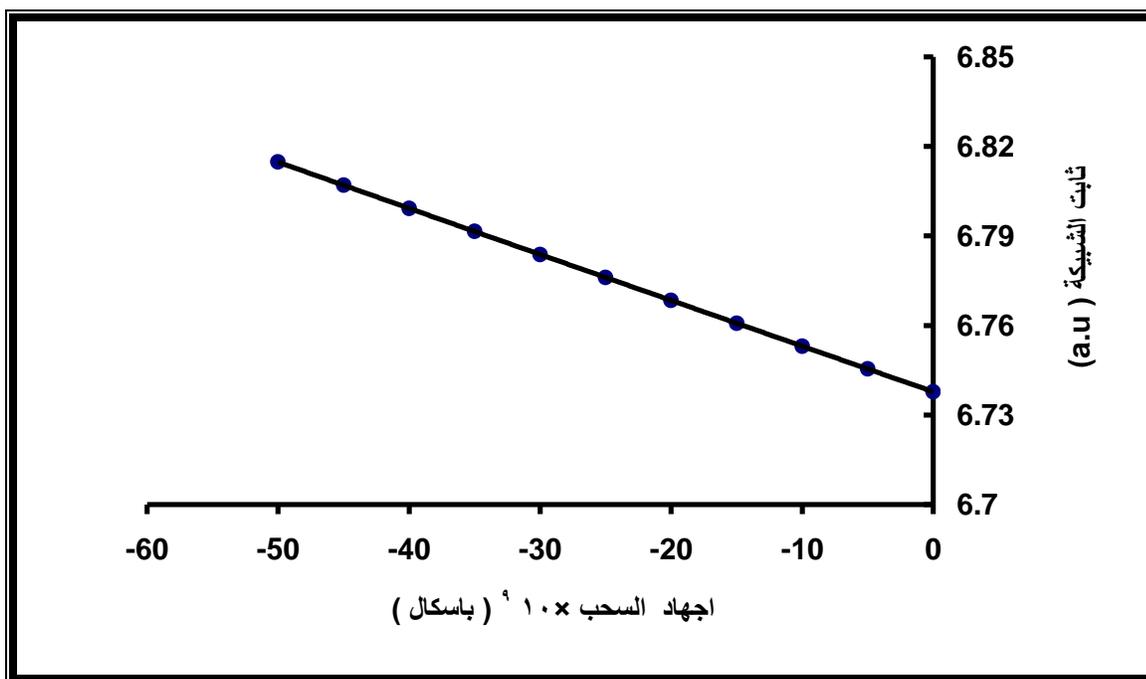
جدول (6-3): القيم المحسوبة لثابت الشبيكة المناظرة لقيم إجهاد (الكبس و السحب).

ثابت الشبيكة (a.u)	اجهاد سحب $\times 10^9$ (باسكال)	ثابت الشبيكة (a.u)	اجهاد كبس $\times 10^9$ (باسكال)
6.737	0	6.737	0
6.745	-5	6.730	5
6.753	-10	6.723	10
6.760	-15	6.715	15
6.768	-20	6.707	20
6.776	-25	6.699	25
6.784	-30	6.692	30
6.791	-35	6.685	35
6.799	-40	6.677	40
6.806	-45	6.670	45
6.814	-50	6.662	50

بين الشكلان (2-3) و(3-3) علاقة ثابت الشبيكة مع إجهاد (كبس و سحب).



شكل (٢-٣): علاقة ثابت الشبكة مع إجهاد (كبس).



شكل (٣-٣): علاقة ثابت الشبكة مع إجهاد (سحب).

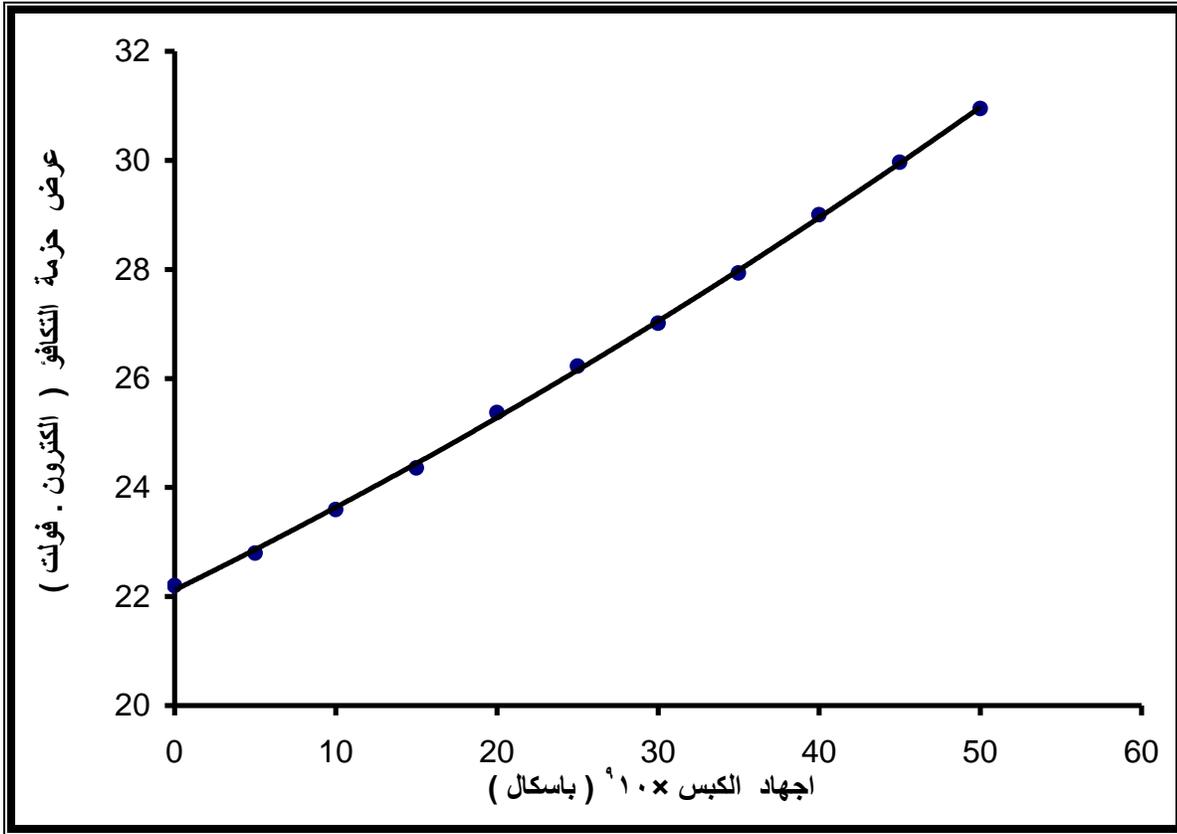
### ٤-٣ : دراسة تأثير إجهاد (الكبس والسحب) في خواص البلورة

## (Study of the Effect of Stress (Compressive and Tensile) on the Crystal Properties)

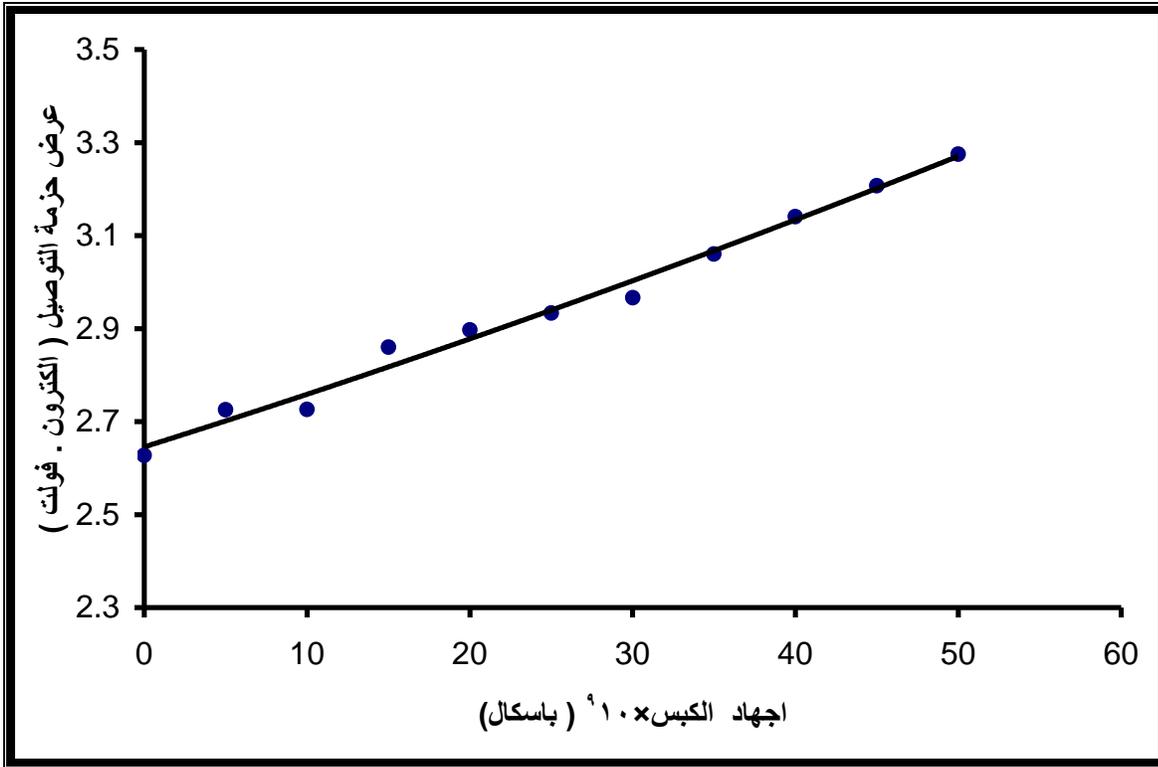
٣-٤-١: تأثير إجهاد (الكبس والسحب) في حزم الطاقة

## (Effect of Stress (Compressive and Tensile) on the Energy Bands)

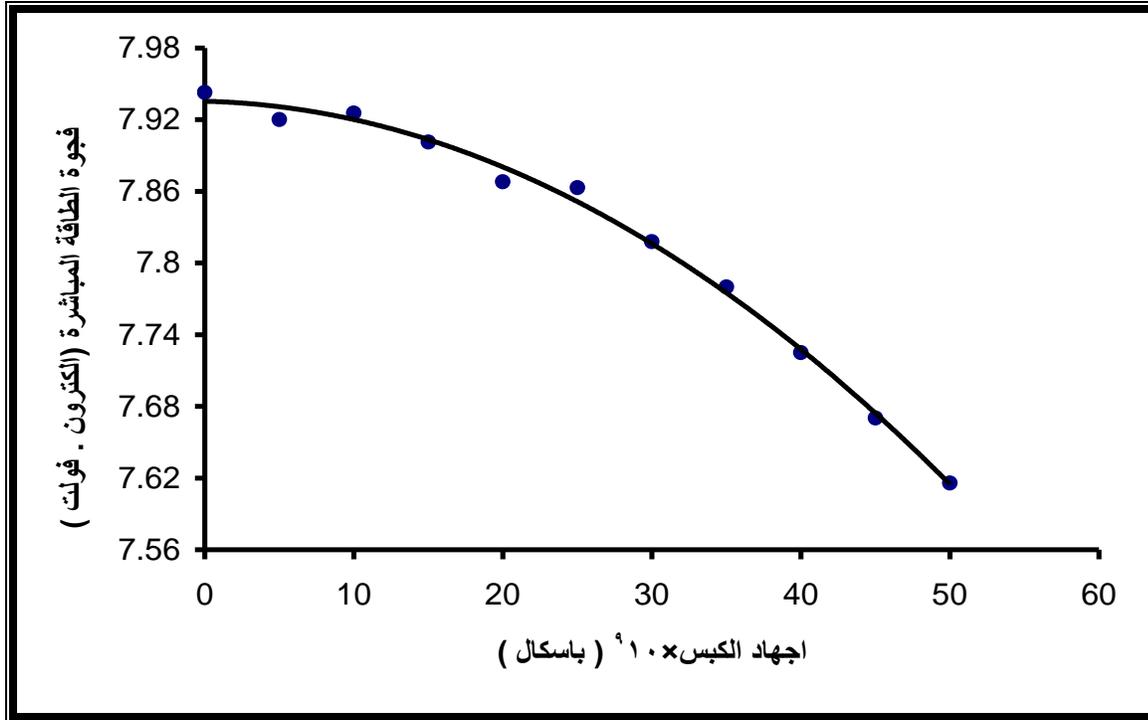
تظهر الأشكال (٣-٤) و (٣-٥) و (٣-٦) تأثير إجهاد الكبس في كل من عرض حزمة التكافؤ والتوصيل وفجوة الطاقة المباشرة على التوالي.



شكل (٣-٤): تأثير إجهاد الكبس في عرض حزمة التكافؤ.

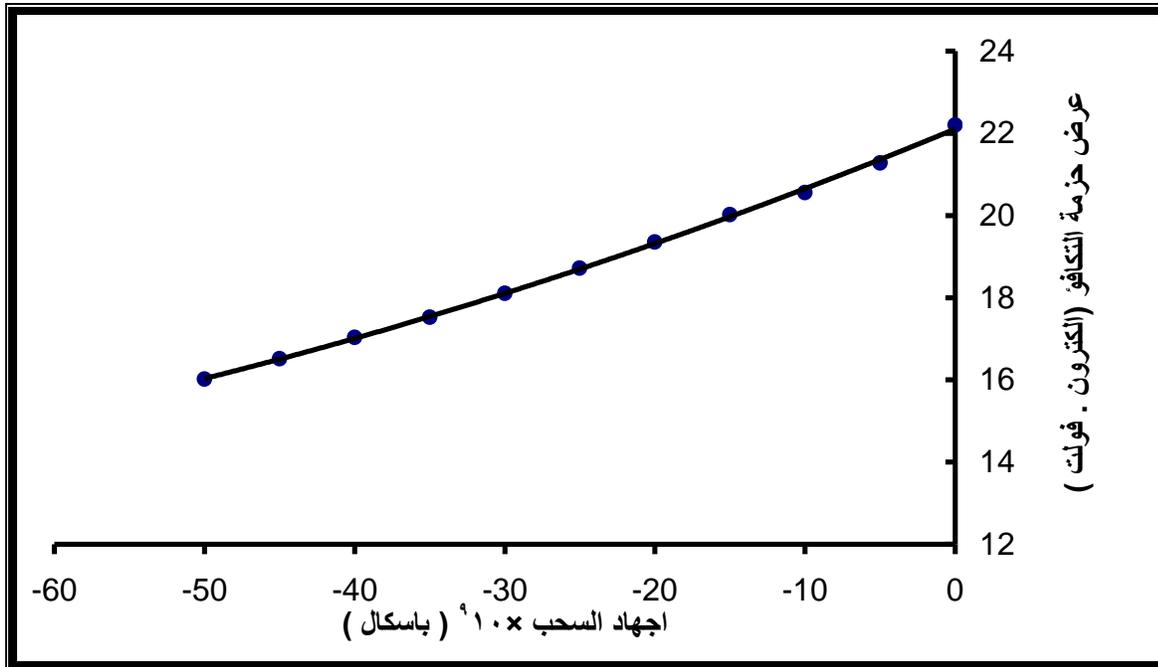


شكل (٣-٥): تأثير إجهاد الكبس في عرض حزمة التوصيل.

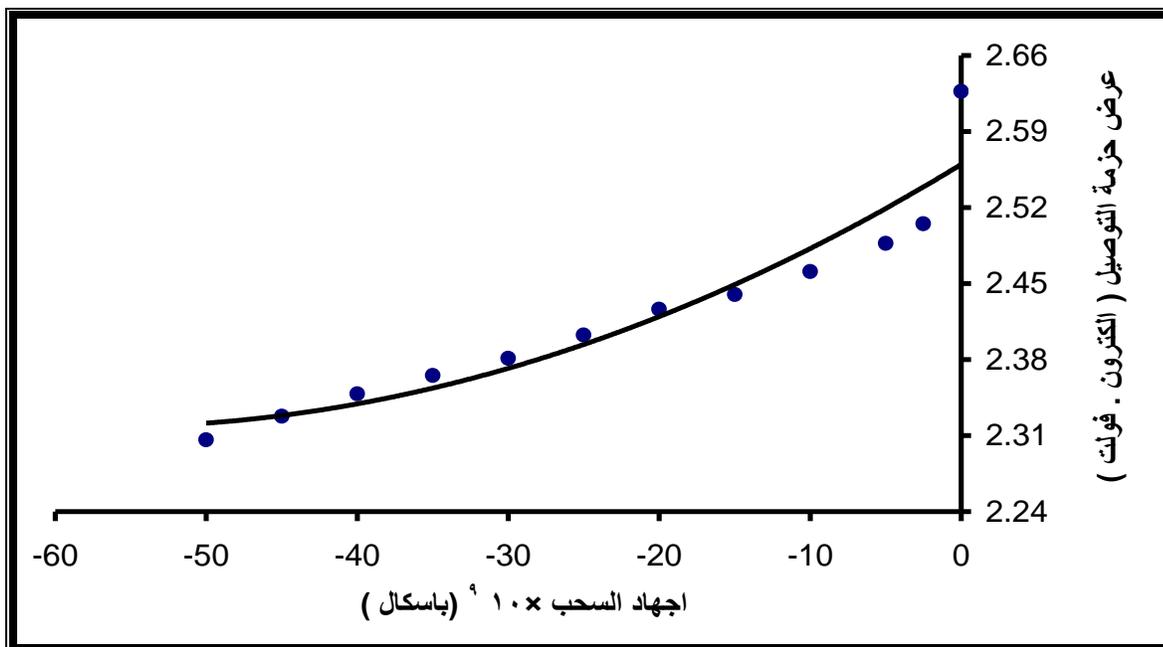


شكل (٣-٦): تأثير إجهاد الكبس في فجوة الطاقة المباشرة.

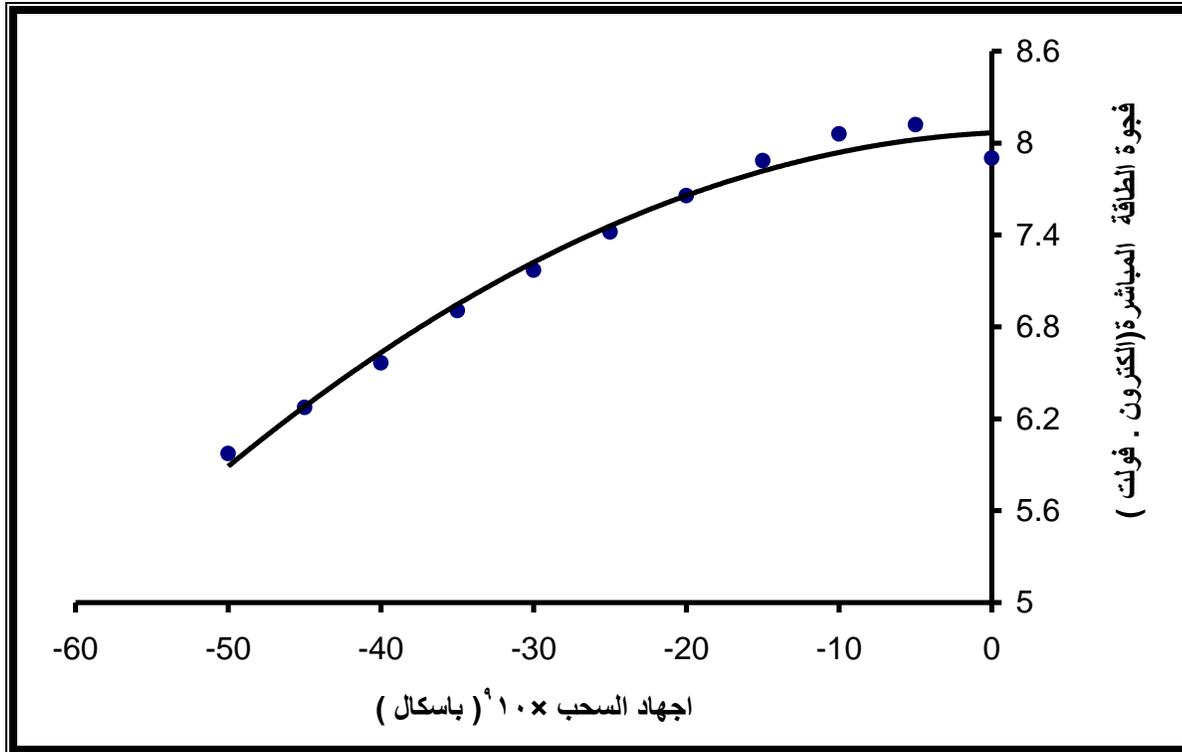
أما الأشكال (٧-٣) و(٨-٣) و(٩-٣) فتظهر تأثير إجهاد السحب في كل من عرض حزمة التكافؤ والتوصيل وفجوة الطاقة المباشرة على التوالي.



شكل (٧-٣): تأثير إجهاد السحب في عرض حزمة التكافؤ.



شكل (٨-٣): تأثير إجهاد السحب في عرض حزمة التوصيل.



شكل (٣-٩): تأثير إجهاد السحب في فجوة الطاقة المباشرة.

نلاحظ من الأشكال (٣-٤) و(٣-٥) و(٣-٦), أن زيادة إجهاد الكبس على البلورة يقلل الفاصل الشبكي للبلورة تدريجياً فيزداد اقتراب الذرات من بعضها, ونتيجة لذلك سيزداد تداخل المدارات الذرية, وكذلك يزداد مفعول التفاعل الكولومي بين نوى الذرات والالكترونات, الذي يؤدي الى زيادة انشطار المستويات الالكترونية لكل من حزمة التكافؤ والتوصيل, وينتج عن ذلك زيادة نطاق الطاقة لكلا الحزمتين على حساب نقصان فجوة الطاقة التي تتوسط الحزمتين. وهذا مطابق لما توصل إليه (S.Scandola) وجماعته [٧٢], عند دراسة تأثير الضغط على بلورة الماس باستعمال طريقة الحسابات الأساسية (ab-initio), ووجدوا ان فجوة الطاقة تتناقص مع زيادة الضغط, وكانت هذه النتيجة متوافقة مع القيم العملية التي تمت المقارنة معها. وكما أشار بيرنال (Bernal) [٧٣], ان زيادة الضغط على المادة الصلبة يقلل الفاصل الشبكي, وهذا سيزيد من عرض الحزم. كما انه يتوقع من جميع المواد الصلبة والخاضعة لضغوط كافية ان تظهر إحصالية فلزية, لأنه حتى المواد التي تعد عازلة تحت الظروف الاعتيادية سيحصل فيها عند ضغوط عالية تشابك بين الحزم الممتلئة ذات الطاقة العليا والحزم الفارغة ذات الطاقة الدنيا.

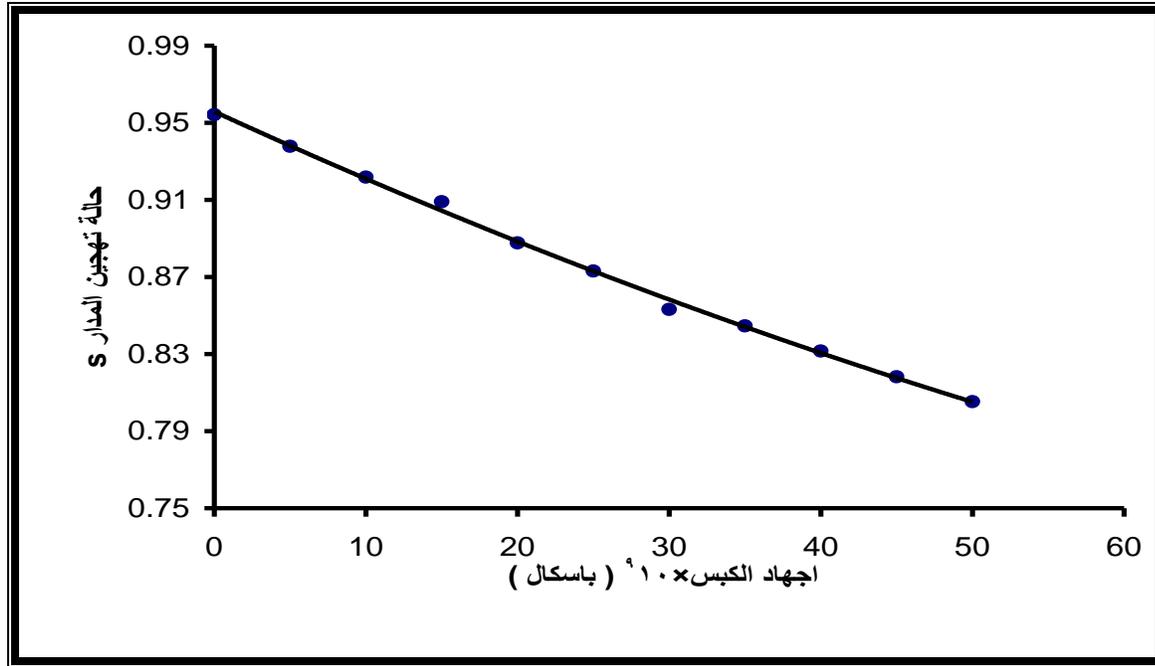
ولقد درس ( C.Nirmala Louis and K.Iyarutti ) [٧٤] التركيب الالكتروني والايصالية المعدنية والتحويلات الطورية لبلورات ( RbI,KI ), باستعمال طريقة الحسابات الأساسية, وقد وجدوا انه بزيادة الضغط على البلورة سوف تنتقل الشحنة من المدارات ( s,p ) الى المدار ( d ), وهذا يسبب زيادة عرض كل من حزمة التكافؤ والتوصيل على حساب نقصان فجوة الطاقة.

أما الأشكال (٧-٣) و (٨-٣) و (٩-٣) فتبين انه بزيادة إجهاد السحب على البلورة سوف يزداد الفاصل الشبكي, فتزداد المسافة بين الذرات تدريجيا ويقل التداخل بين المستويات الالكترونية , ونتيجة لذلك ستميل هذه المستويات للعودة الى حالة الانفراد, أي إنها تميل الى الرجوع الى حالة المدارات الذرية للذرات الحرة فيقل تأثير قوة التنافر بين نوى الذرات مع بعضها و الالكترونات فيما بينها ويزداد تأثير قوة التجاذب بين نوى الذرات والكتروناتها وهذا يؤدي الى اقتراب المستويات الالكترونية أكثر باتجاه النواة مما يؤدي الى نقصان عرض الحزم وفجوة الطاقة.

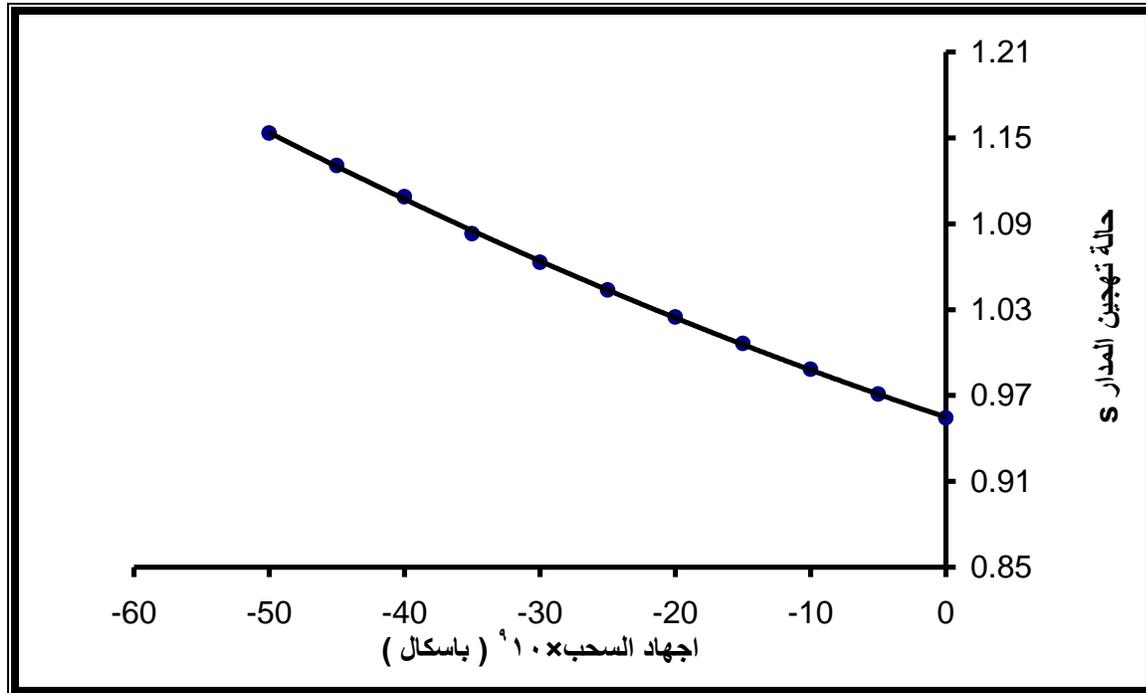
### ٣-٤-٢: تأثير إجهاد ( الكبس والسحب ) في حالة تهجين المدار s

## (Effect of Stress (Compressive and Tensile) on the Hybridization State of the (s) Orbital)

يبين الشكلان (١٠-٣) و (١١-٣) تأثير إجهاد الكبس والسحب في حالة تهجين المدار (s) على التوالي.



شكل (٣-١٠): تأثير إجهاد الكبس في حالة تهجين المدارات الإلكترونية نوع s.



شكل (٣-١١): تأثير إجهاد السحب في حالة تهجين المدارات الإلكترونية نوع s.

يتبين من الشكل (٣-١٠) ان زيادة إجهاد الكبس يؤدي الى زيادة احتمالية انتقال الإلكترونات من المدار (s) الى المدار (p), وهذا يعني نقصان احتمالية تواجد الإلكترونات في المدار (s) وزيادة احتمالية تواجدها في المدار (p) وهذا يتفق مع ما تقدم به (K.Takemura and K.Syassen).

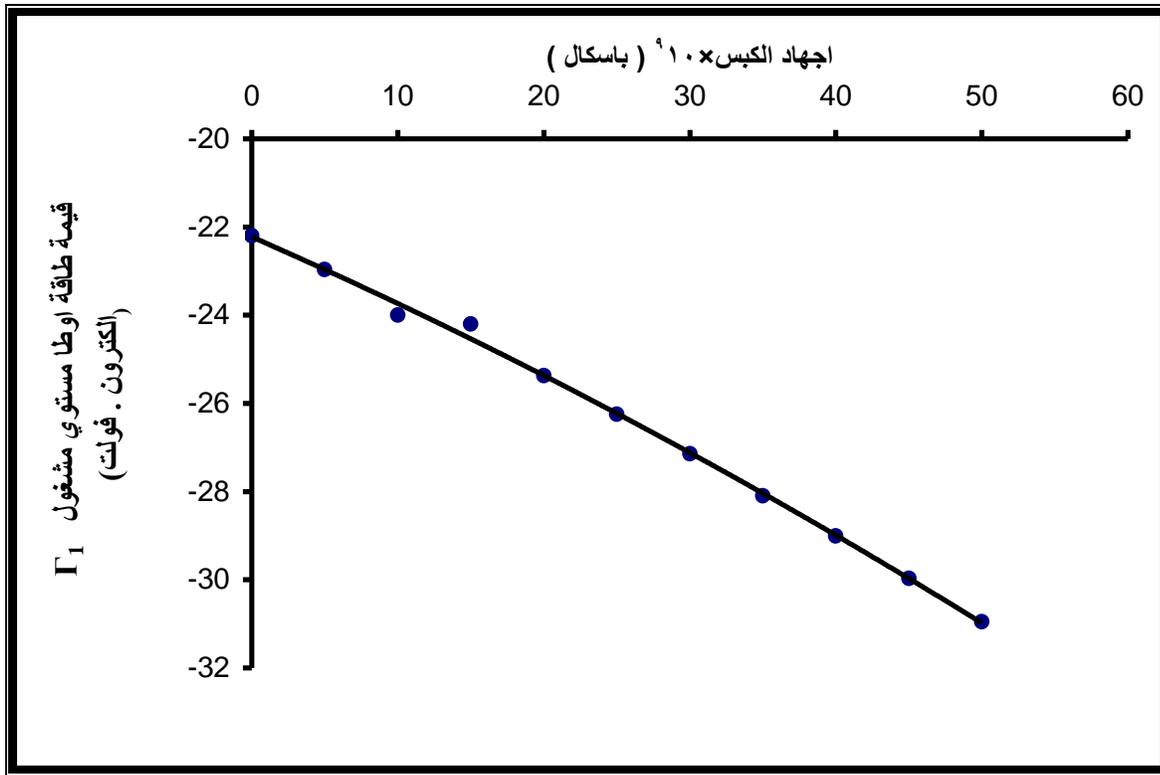
([٧٥] عند دراستهم المواد القلوية بأنة عند ضغوط عالية فان الالكترونات تنتقل من المدار ( s ) الى المدار ( p ). ويمكن إيجاد حالة تهجين المدار ( p ) من معرفة عدد الكترونات التكافؤ للذرة وهي أربعة الكترونات وي طرح منة تهجين المدار ( s ) وبذلك تحدد قيمة تهجين المدار ( p ). أما الشكل (٣-١١) فيبين انه بزيادة إجهاد السحب سوف تزداد المسافة بين الذرات وتميل المستويات الالكترونية للعودة الى حالتها المنفردة فينتج عن ذلك زيادة احتمالية تواجد الالكترونات في المدار ( s ) وتقل احتمالية تواجدها في المدار ( p ) أي ان الذرات تميل الى الرجوع الى حالة (  $s^2 p^2$  ).

### ٣-٤-٣: تأثير إجهاد ( الكبس و السحب ) في القيم الذاتية لنقاط التناظر

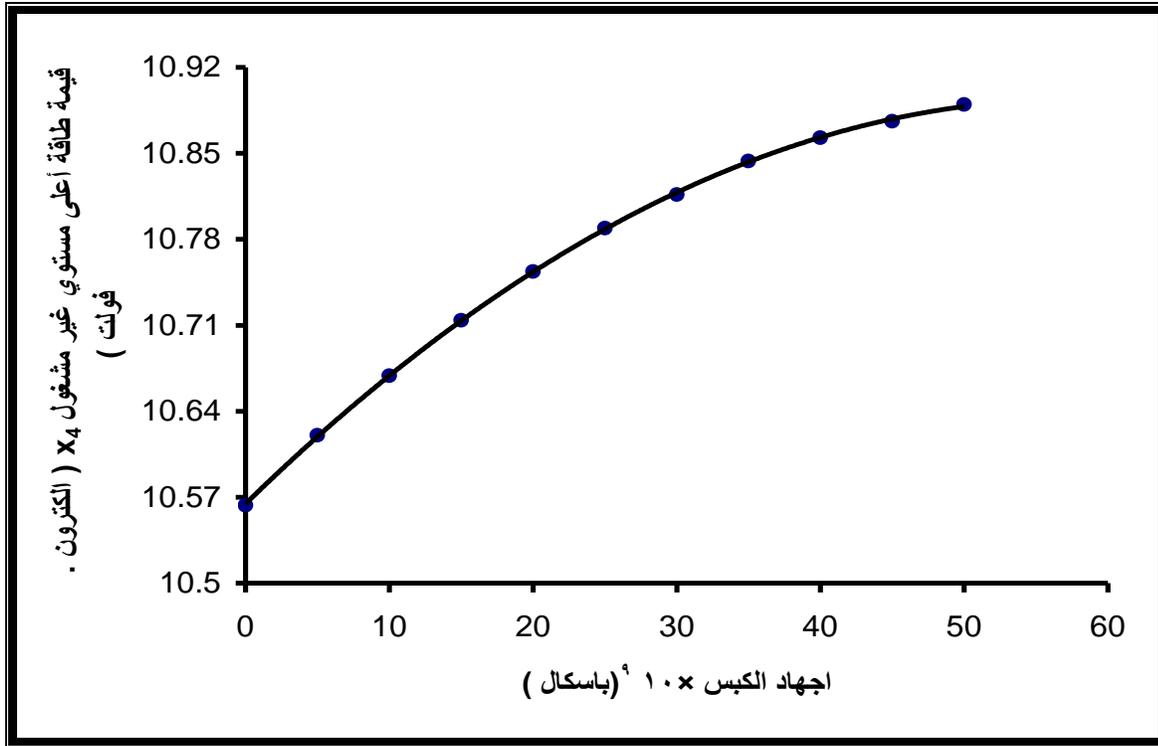
## (Effect of Stress (Compressive and Tensile) on the Eigenvalues of Symmetry Points)

تبين الإشكال (٣-١٢) و (٣-١٣) و (٣-١٤) تأثير إجهاد الكبس في كل من أوطاً مستوي

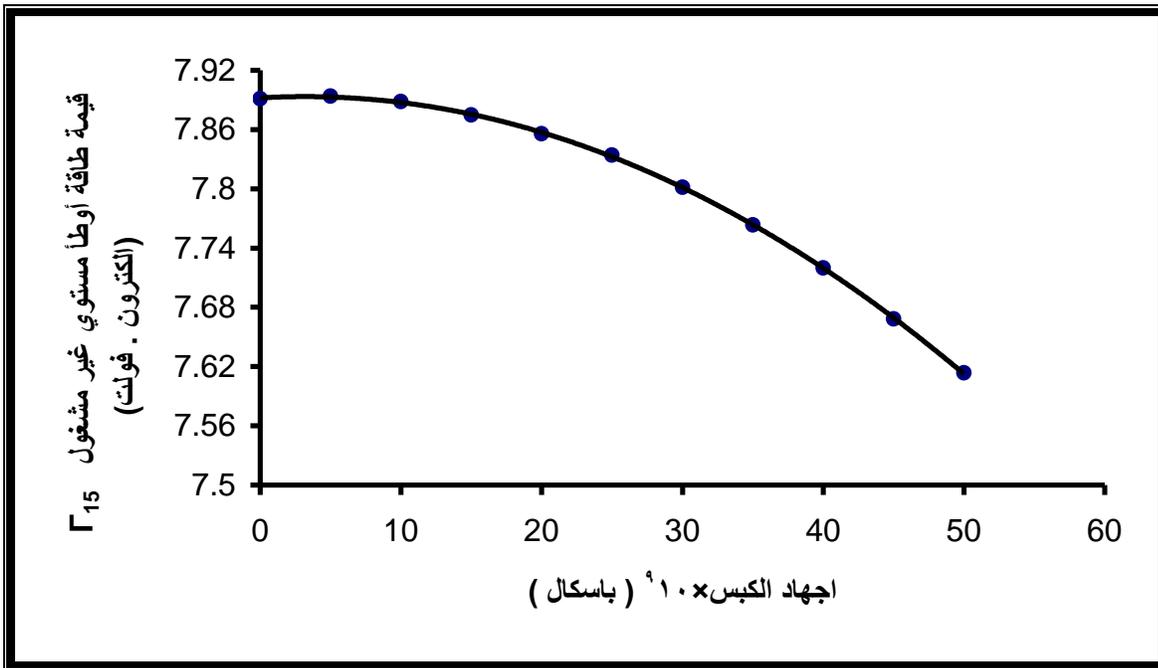
مشغول  $\Gamma_1$  وأعلى مستوي غير مشغول  $X_4$  وأوطاً مستوي غير مشغول  $\Gamma_{15}$  كل على انفراد.



شكل (٣-١٢): تأثير إجهاد الكبس في طاقة أوطاً مستوي مشغول  $\Gamma_1$ .

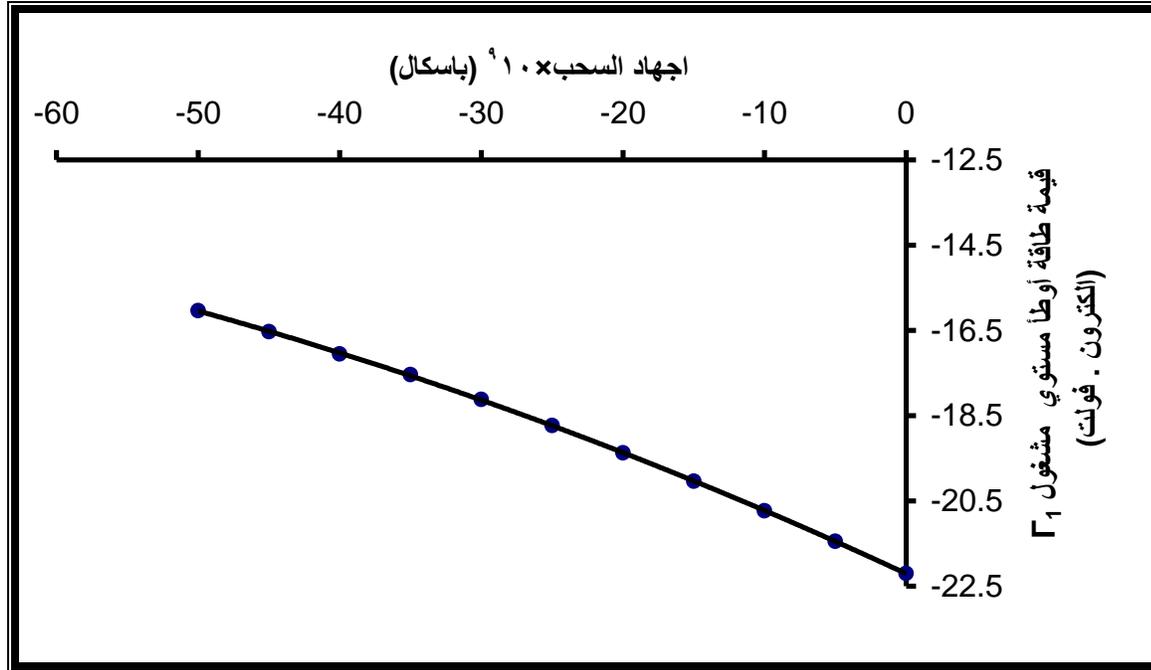


شكل (٣-١٣): تأثير إجهاد الكبس في طاقة أعلى مستوي غير مشغول  $X_4$ .

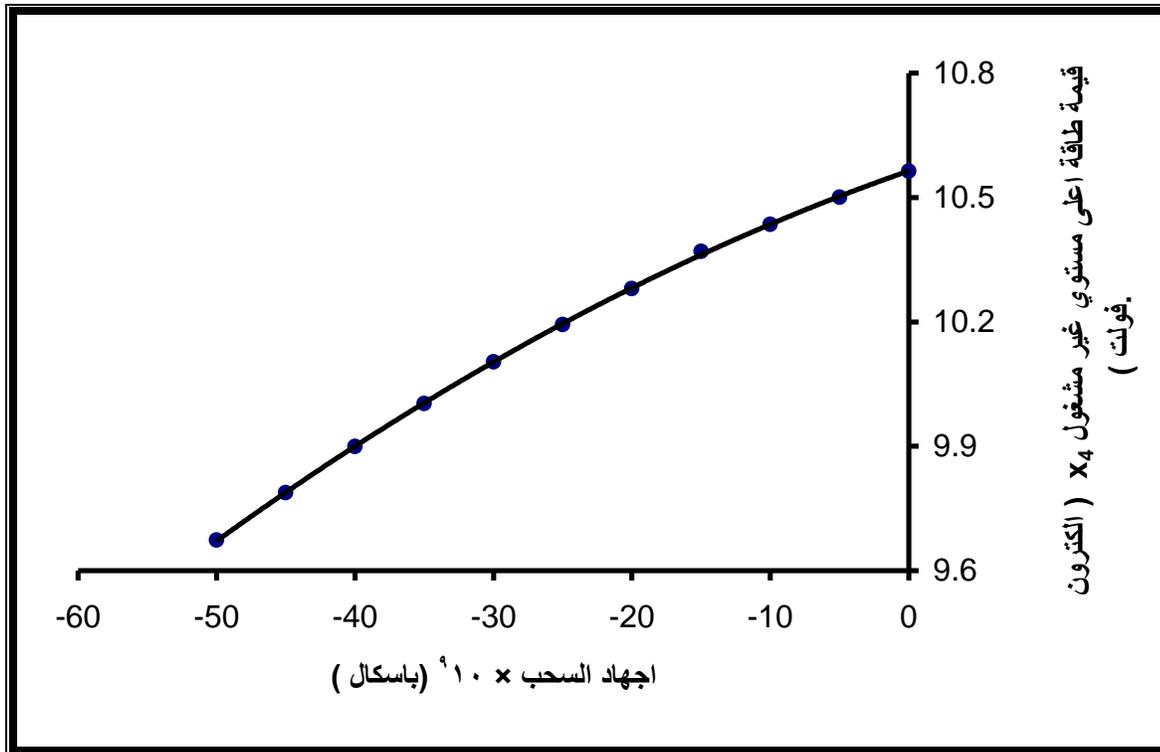


شكل (٣-١٤): تأثير إجهاد الكبس في طاقة أوطأ مستوي غير مشغول  $\Gamma_{15}$ .

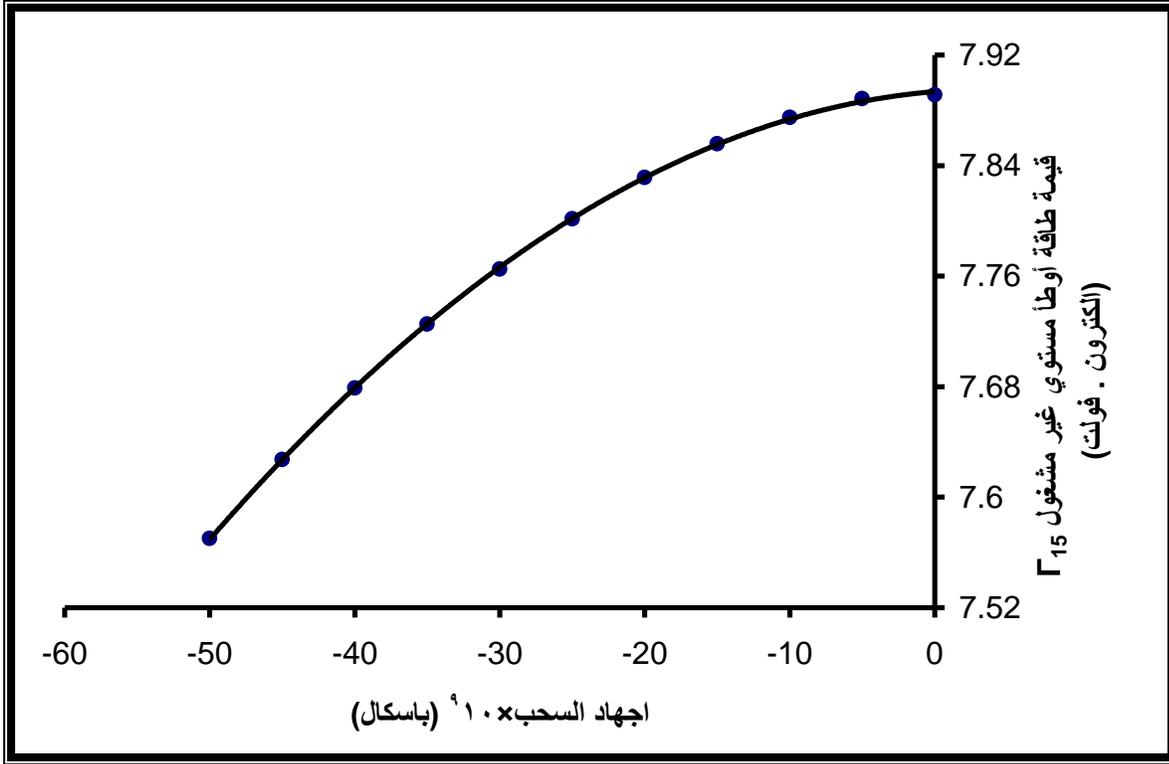
أما الإشكال (١٥-٣) و(١٦-٣) و(١٧-٣) فتظهر تأثير إجهاد السحب في أوطأ مستوي مشغول  $\Gamma_1$  و أعلى مستوي غير مشغول  $X_4$  وأوطأ مستوي غير مشغول  $\Gamma_{15}$  كل على انفراد.



شكل (١٥-٣): تأثير إجهاد السحب في طاقة أوطأ مستوي مشغول  $\Gamma_1$ .



شكل (١٦-٣): تأثير إجهاد السحب في طاقة أعلى مستوي غير مشغول  $X_4$ .



شكل (٣-١٧): تأثير إجهاد السحب في طاقة أوطأ مستوي غير مشغول  $\Gamma_{15}$ .

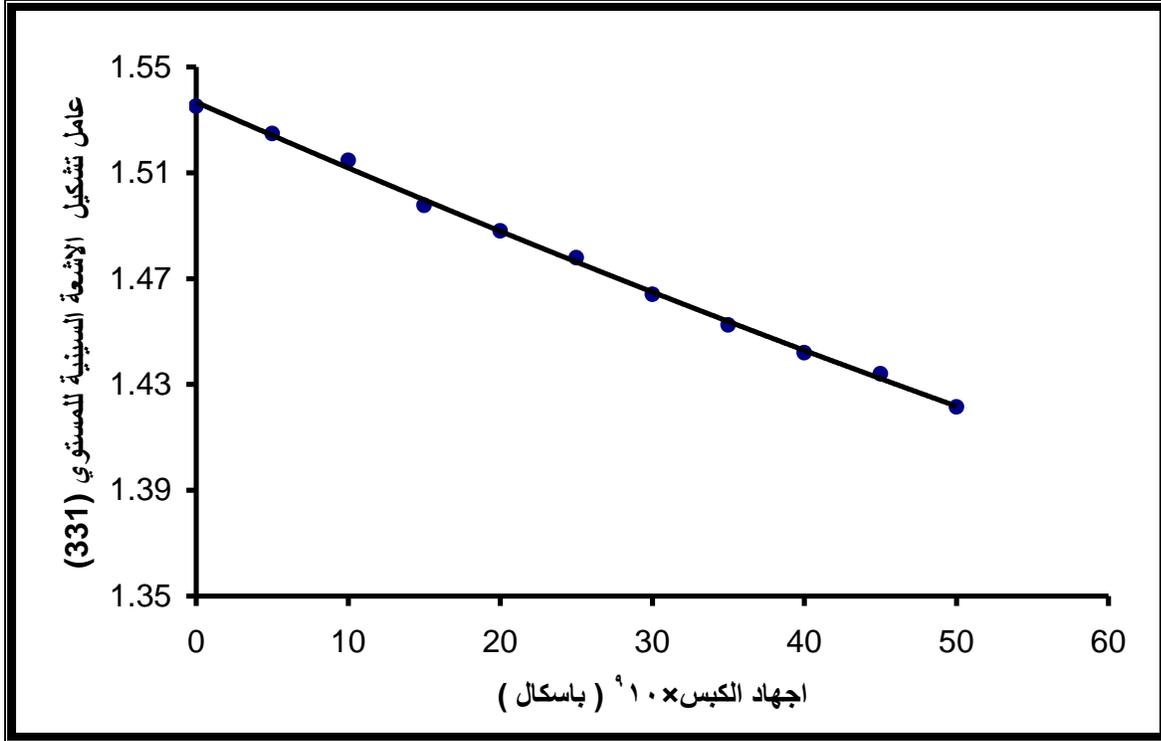
تبيين الأشكال (٣-١٢) و (٣-١٣) و (٣-١٤) ان زيادة إجهاد الكبس تسبب نقصان طاقة أوطأ مستوي مشغول ( $\Gamma_1$ ) وزيادة طاقة أعلى مستوي غير مشغول ( $X_4$ ) ونقصان طاقة أوطأ مستوي غير مشغول ( $\Gamma_{15}$ ) على التوالي. وهذا يتفق مع زيادة عرض حزمة التوصيل والتكافؤ ونقصان فجوة الطاقة المباشرة, لان قيم هذه المستويات تحدد عرض الحزم كما ذكرنا سابقا. وهذا يعني ان زيادة قيمة طاقة المستوي ( $X_4$ ) ونقصان طاقة المستوي ( $\Gamma_{15}$ ) يحدد زيادة عرض حزمة التوصيل, وان نقصان طاقة المستوي ( $\Gamma_1$ ) يحدد زيادة عرض حزمة التكافؤ, وان نقصان طاقة المستوي ( $\Gamma_{15}$ ) يحدد نقصان فجوة الطاقة.

أما الأشكال (٣-١٥) و (٣-١٦) و (٣-١٧) فتبين ان زيادة إجهاد السحب على البلورة تسبب زيادة طاقة أوطأ مستوي مشغول ( $\Gamma_1$ ) ونقصان طاقة أعلى مستوي غير مشغول ( $X_4$ ) وأوطأ مستوي غير مشغول ( $\Gamma_{15}$ ) على التوالي. وهذا يتفق مع نقصان الحزم والفجوة, كما ذكرنا سابقا.

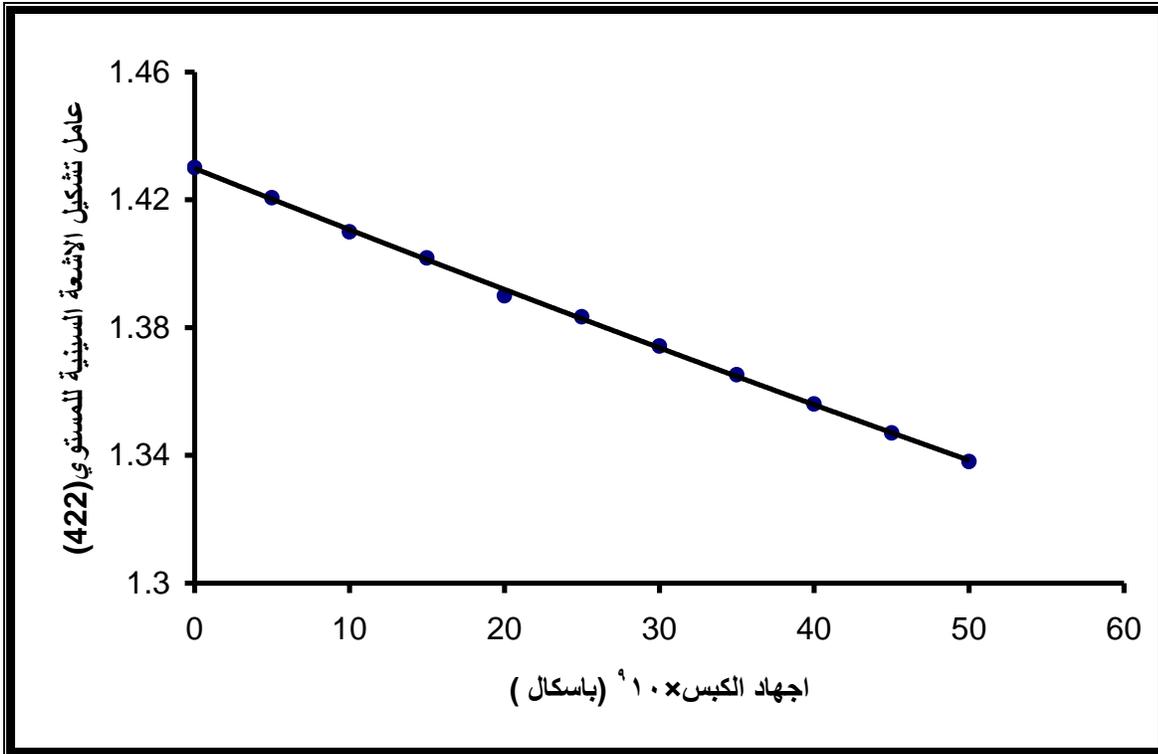
### ٤-٤-٣ : تأثير إجهاد ( الكبس والسحب) في عامل تشكيل الأشعة السينية

#### (Effect of Stress (Compressive and Tensile)) on the X-Ray Form Factor)

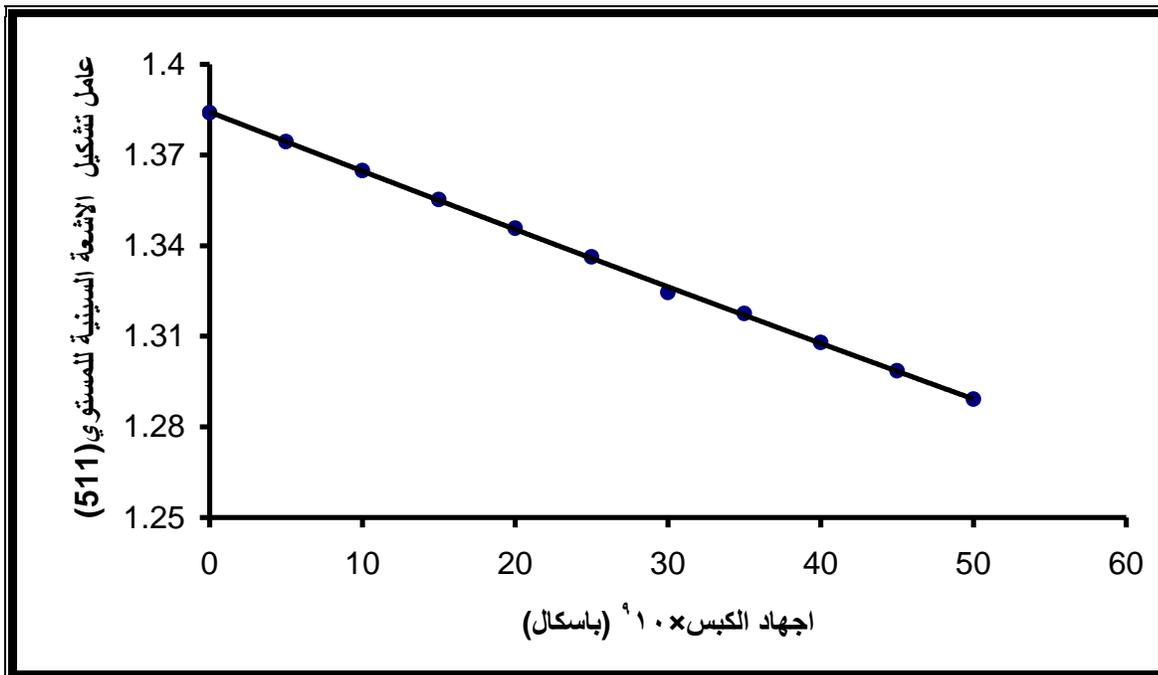
تمثل الأشكال (١٨-٣) و(١٩-٣) و(٢٠-٣) تأثير إجهاد الكبس في عامل التشكيل ( f ) للمستويات (٣٣١) و(٤٢٢) و(٥١١) على التوالي.



شكل (١٨-٣): تأثير إجهاد الكبس في عامل التشكيل ( f ) للمستوي (٣٣١).

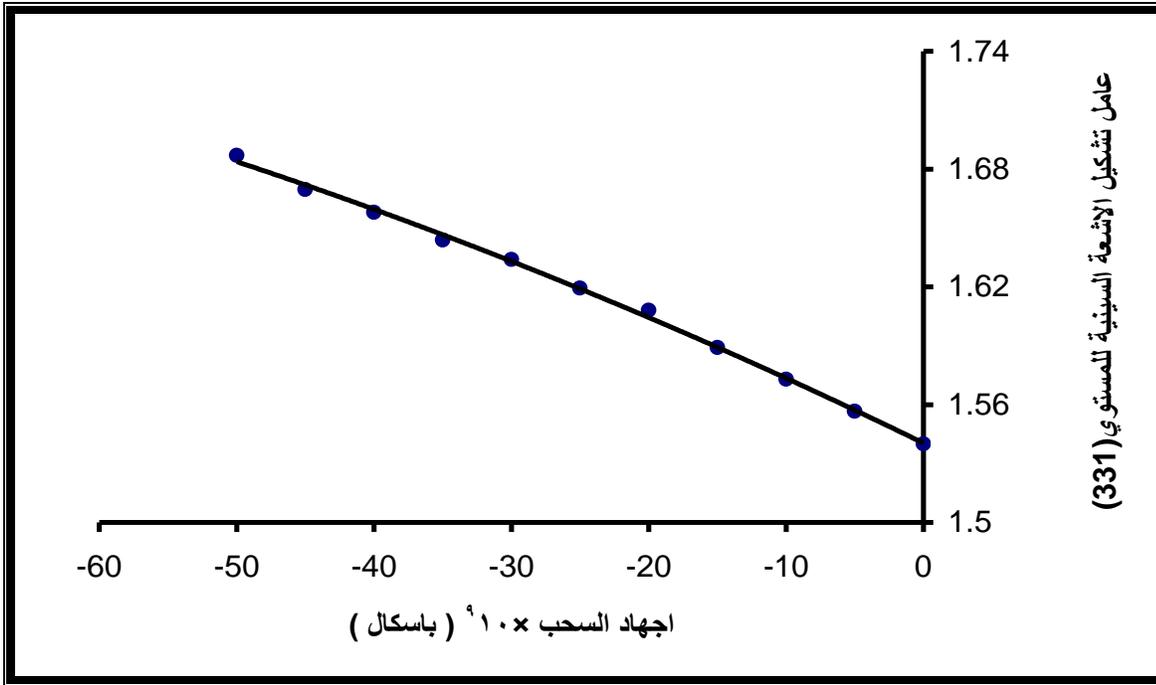


شكل (١٩-٣): تأثير إجهاد الكبس في عامل التشكيل ( f ) للمستوي (٤٢٢).

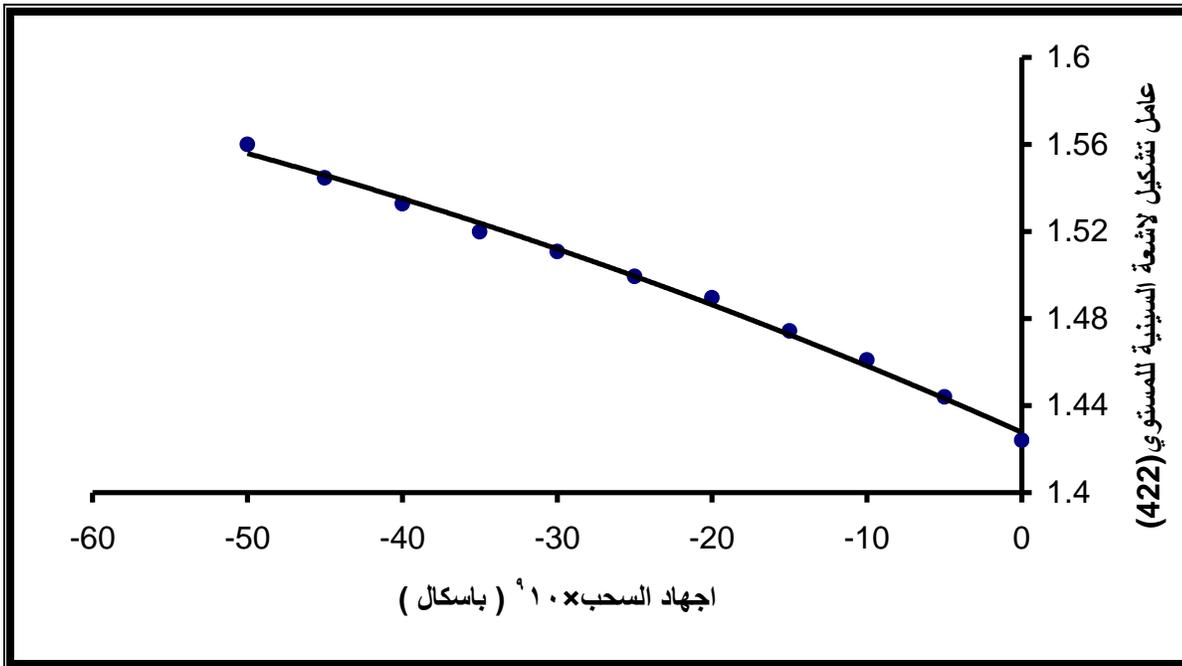


شكل (٢٠-٣): تأثير إجهاد الكبس على عامل التشكيل ( f ) للمستوي (٥١١).

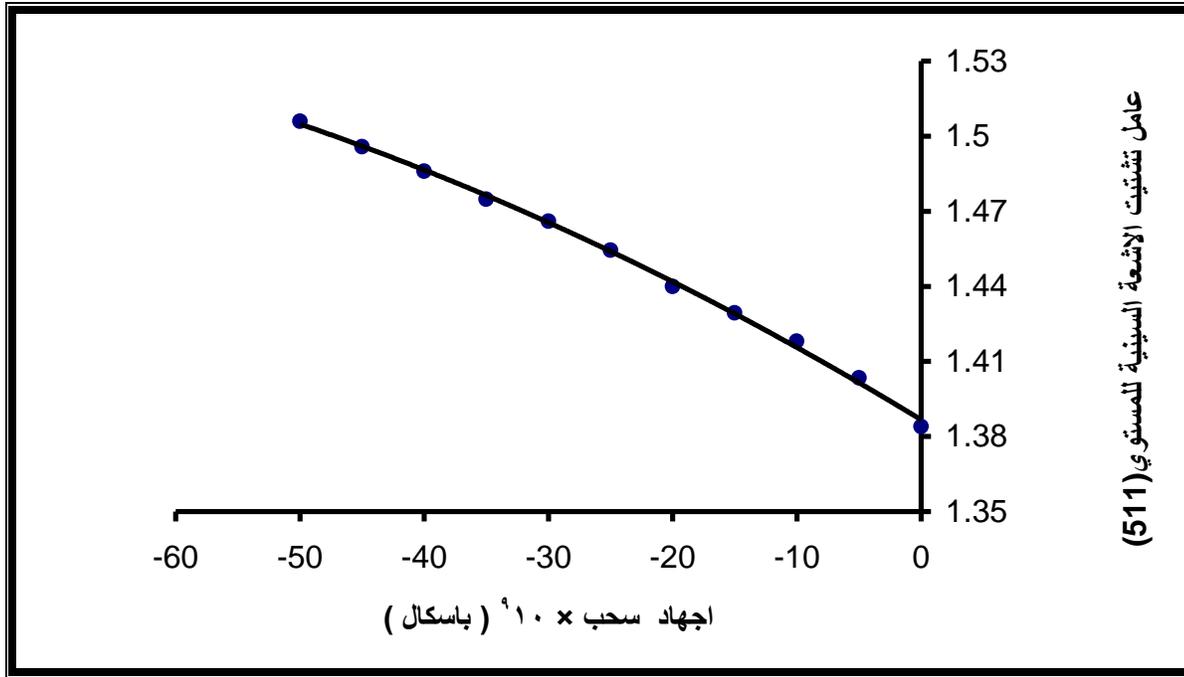
أما الأشكال (٢١-٣) و(٢٢-٣) و(٢٣-٣) فتمثل تأثير إجهاد السحب في عامل التشكيل ( f ) للمستويات (٣٣١) و(٤٢٢) و(٥١١) على التوالي.



شكل (٣-٢١): تأثير إجهاد السحب على عامل التشكيل (f) للمستوي (٣٣١).



شكل (٣-٢٢): تأثير إجهاد السحب في عامل التشكيل (f) للمستوي (٤٢٢).



شكل (٣-٢٣) تأثير إجهاد السحب في عامل التشكيل (f) للمستوي (٥١١).

يمكن تفسير الأشكال (٣-١٨) و (٣-١٩) و (٣-٢٠) كالآتي, بزيادة إجهاد كبس تقل المسافة البينية بين المستويات الذرية ( $d_{hkl}$ ) لكل مستوي من مستويات ميلر وبالتالي تزداد زاوية الاستطارة ( $2\theta$ ), لان زاوية الاستطارة تتناسب عكسيا مع المسافة ( $d_{hkl}$ ) حسب قانون براك و كما هو موضح بالعلاقة (٣-٧). وان شدة الموجة المستطيرة من الكترونات المادة الصلبة تنخفض بسرعة كلما زادت زاوية الاستطارة.

$$\frac{\sin \theta}{\lambda} = \frac{1}{2 d_{hkl}} \quad \dots(٣-٧)$$

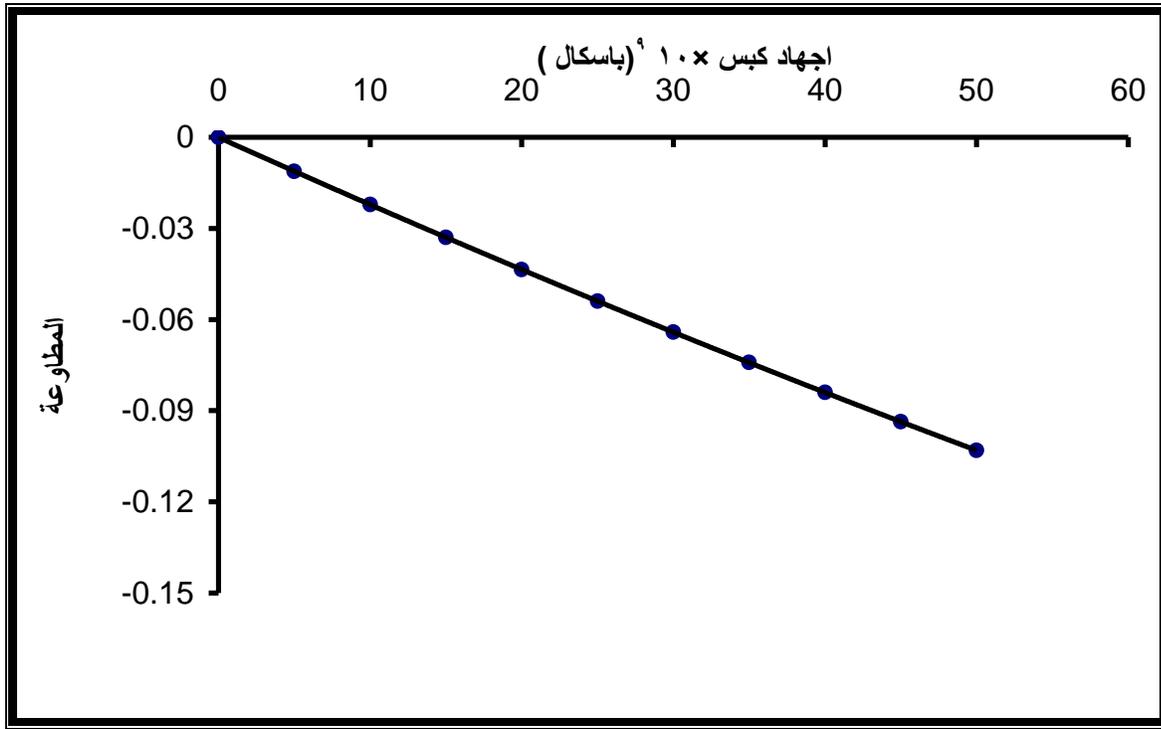
ولما كانت قيمة عامل التشكيل (f) تتناسب عكسيا مع ( $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ ) او طرديا مع ( $d_{hkl}$ ) لذلك السطح لذلك نتوقع انخفاض في قيمة شدة الموجة المستطيرة من الكترونات المادة الصلبة كلما زادت الزاوية ( $2\theta$ ), وسبب ذلك هو تباين مواقع توزيع الالكترونات بالنسبة للنواة سوف يحدث فروقا في مسارات الموجات المستطيرة من المستويات المختلفة, هذا يعني حدوث تداخل اتلافي جزئي بين الأشعة المستطيرة وانخفاض في قيمة السعة الكلية للموجة المستطيرة من تلك السطوح, وهذا يسبب نقصان قيمة عامل تشكيل الأشعة السينية.

أما الأشكال ( ٢١-٣ ) و ( ٢٢-٣ ) و ( ٢٣-٣ ) , فتبين انه بزيادة إجهاد السحب ستزداد المسافة بين المستويات الذرية لكل مستوي من مستويات ميلر وتقل زاوية الاستطارة (  $2\theta$  ) وينتج عن ذلك زيادة عامل التشكيل.

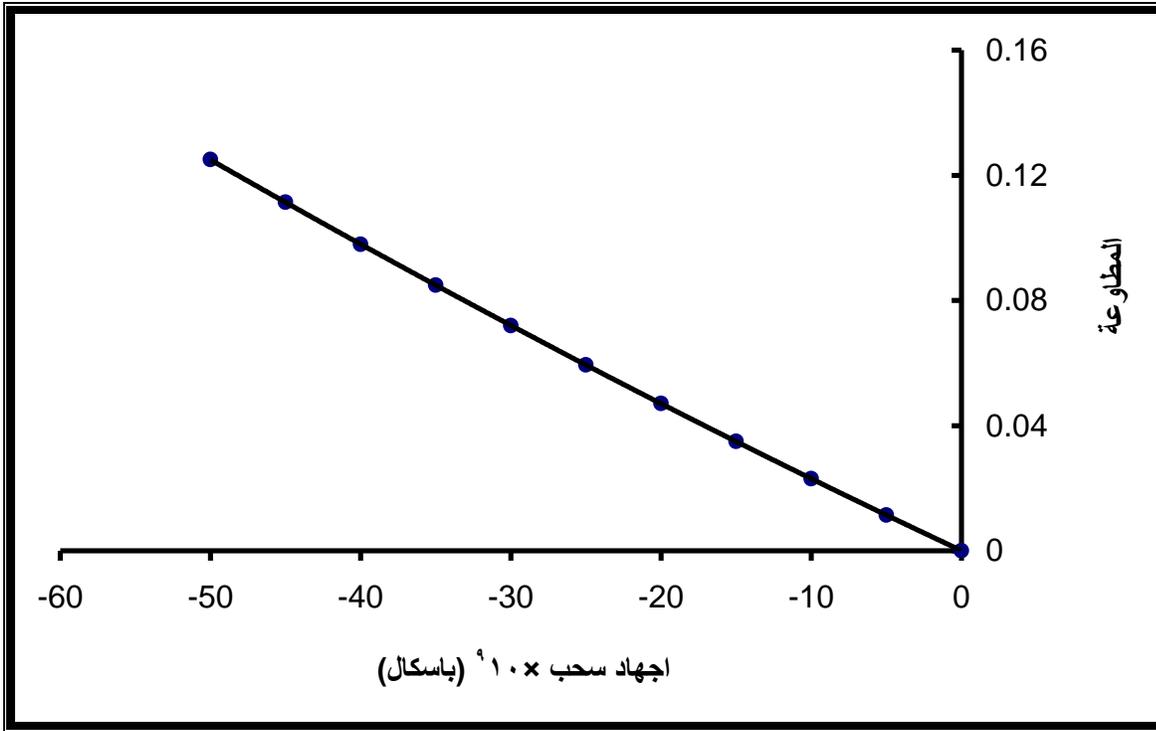
### ٥-٣ : علاقة إجهاد (الكبس والسحب) مع المطاوعة

## (Relationship between the Stress (Compressive and Tensile) and Strain)

يمثل الشكلان (٢٤-٣) و (٢٥-٣) علاقة إجهاد الكبس والسحب مع المطاوعة على التوالي.



الشكل (٢٤-٣): علاقة إجهاد الكبس مع المطاوعة.



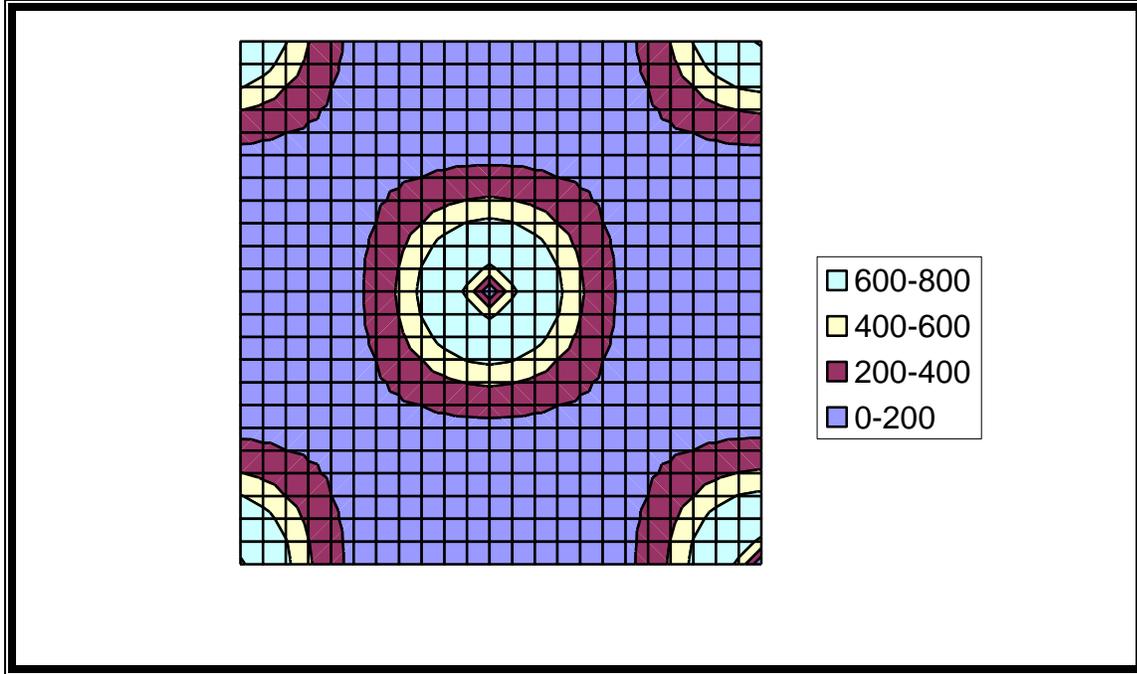
الشكل (٣-٢٥): علاقة إجهاد السحب مع المطووعة.

يتبين من الشكلين (٣-٢٤) و(٣-٢٥) إن المطووعة تتناسب خطياً مع إجهاد الكبس أو السحب, وهذا يعني أن بلورة الماس خاضعة لقانون هوك حيث يكون الإجهاد ضمن حد المرونة, وإن ميل الخط المستقيم يمثل معامل المرونة. ويحدث للبلورة انفعال مرن (أو انفعال نسبي) ذو خاصية عكسية حيث يتلاشى الانفعال بعد زوال الإجهاد المسلط وعودة البلورة إلى حالتها الأولية من ناحية الشكل والحجم. إذ إن الانفعال المرن لا يحدث إزاحات دائمية للذرات ويبقى لكل ذرة نفس الموقع بالنسبة للذرات المجاورة لها قبل وبعد الانفعال.

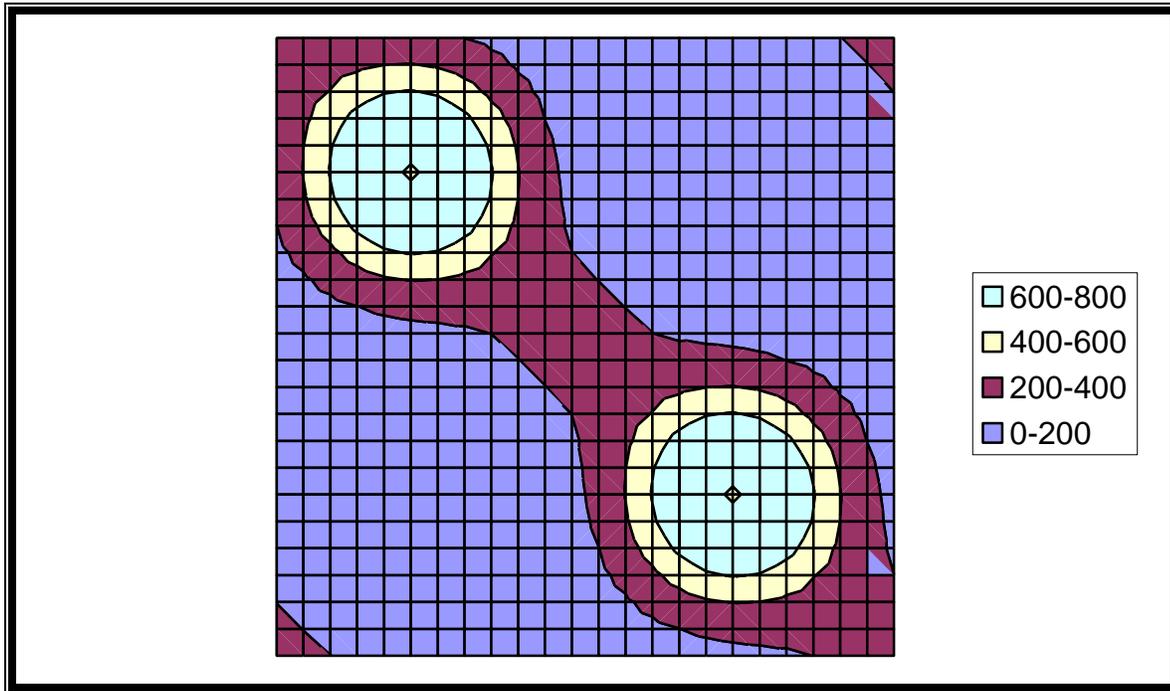
### ٣-٦: كثافة شحنة إلكترونات التكافؤ

#### (Valance Electrons Charge Densities)

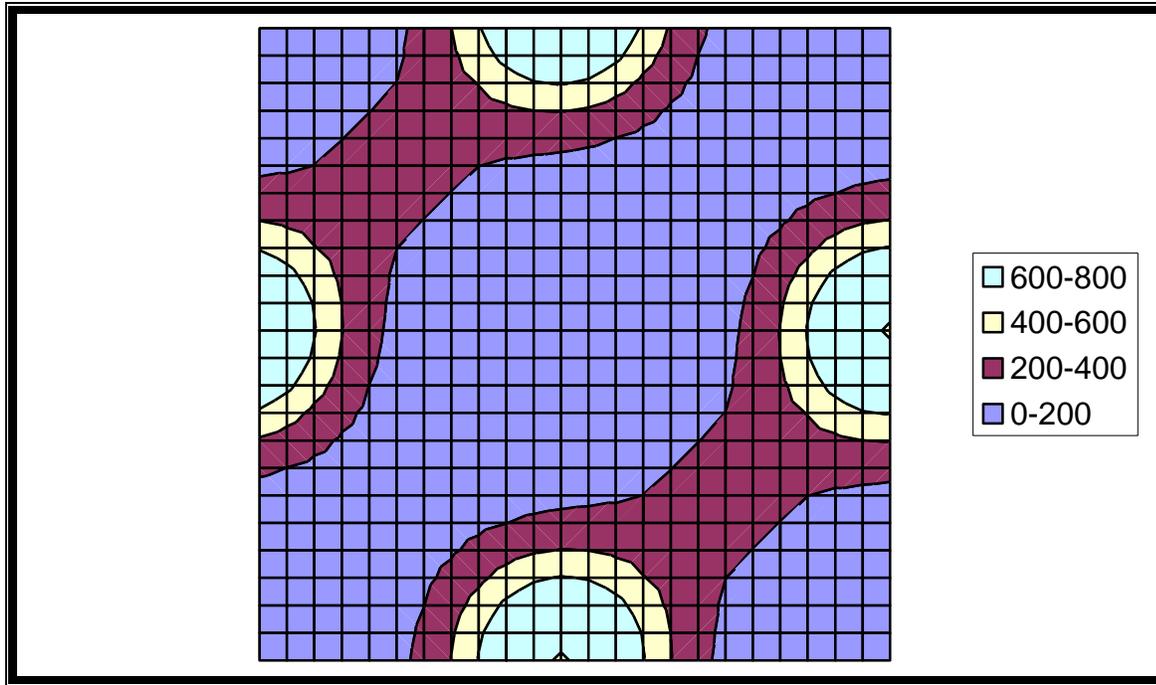
تمثل الأشكال (٣-٢٦) و(٣-٢٧) و(٣-٢٨) كثافة شحنة إلكترونات التكافؤ للمستويات (٠٠١) و(٤٠٠) و(٢٠٠) على التوالي.



الشكل (٣-٢٦): كثافة الشحنة الالكترونية للمستوي (٠٠١).



الشكل (٣-٢٧): كثافة الشحنة الالكترونية للمستوي (٤٠٠).



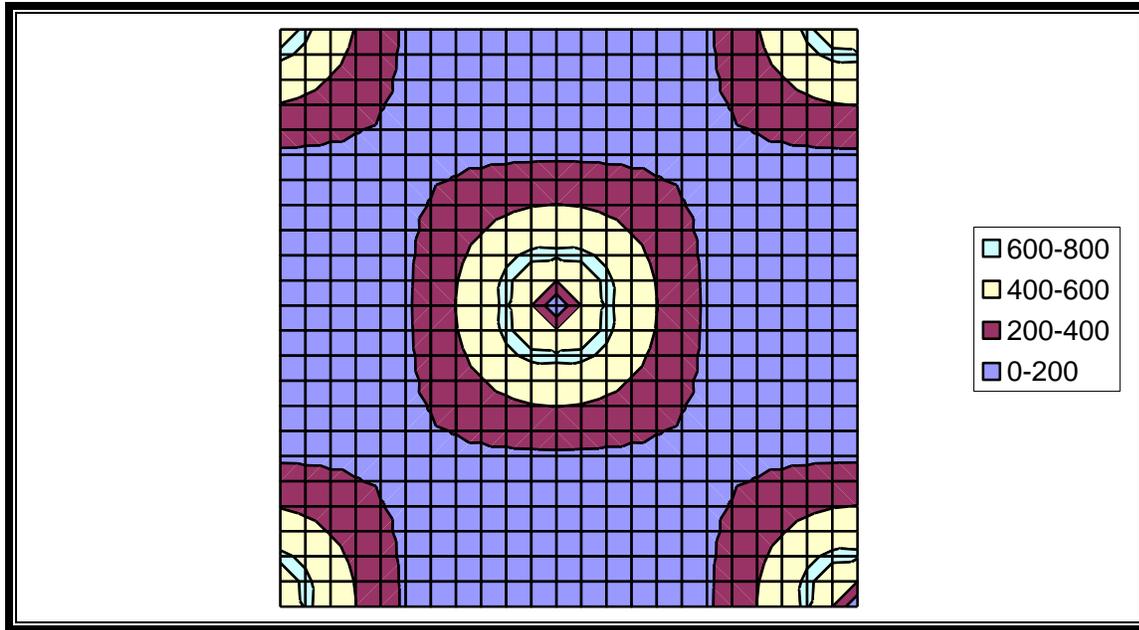
الشكل (٢٨-٣): كثافة الشحنة الالكترونية للمستوي (٢٠٠).

يبين الشكل (٢٦-٣) دالة توزيع الشحنة الالكترونية للمستوي (٠٠١) ونلاحظ تركز الالكترونات قرب النويات وتتضائل كثافة الالكترونات كلما ابتعدنا عن النويات كما إنها تميل لاتخاذ شكل المدارات الذرية. أما الشكلان (٢٧-٣) و (٢٨-٣) فيبينان دالة توزيع الشحنة الالكترونية للمستويين (٤٠٠) و (٢٠٠) على التوالي, ونلاحظ تركز الشحنة بين ذرتين متجاورتين على طول الخط الواصل بينهما, وهذا يعني ان الالكترونات تتركز قرب النويات أكثر من تركزها في الوسط وتميل هذه الالكترونات الى اتخاذ شكل المدارات الذرية قرب النويات وتنخفض في منتصف المنطقة بين الذرتين.

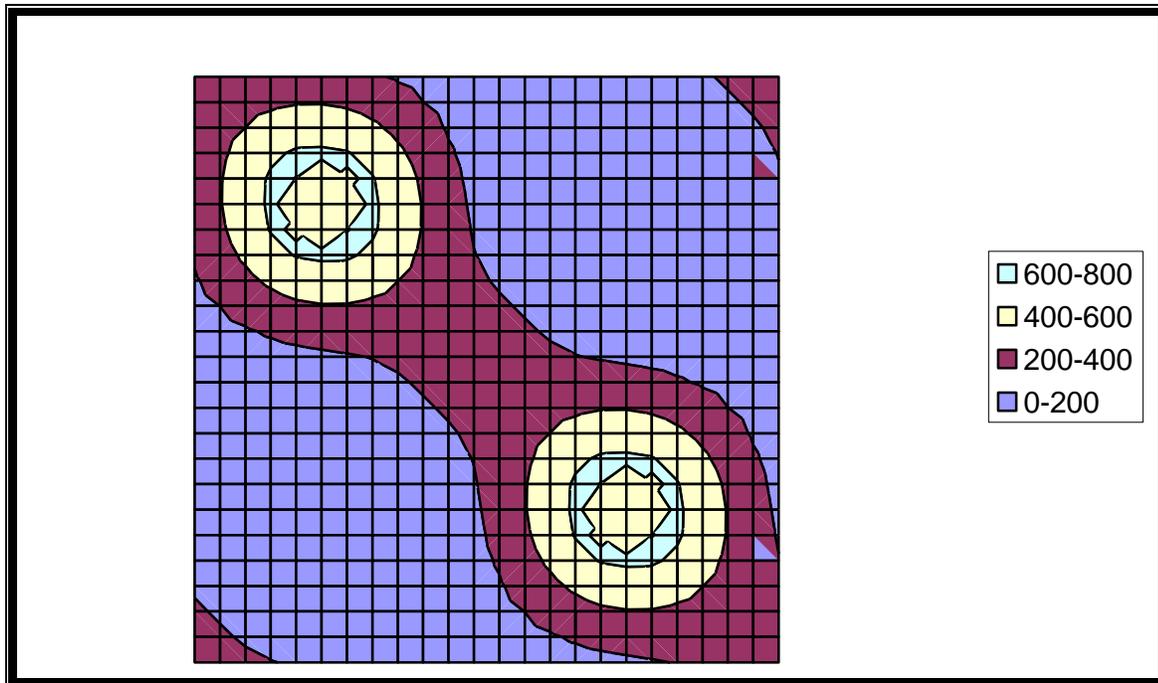
### ٣-٦-١: تأثير إجهاد الكبس في كثافة شحنة إلكترونات التكافؤ

## (Effect of Stress (Compressive) on Valance Electrons Charge Densities)

تمثل الأشكال (٢٩-٣) و (٣٠-٣) و (٣١-٣) تأثير إجهاد الكبس في كثافة شحنة إلكترونات التكافؤ للمستويات (٠٠١) و (٤٠٠) و (٢٠٠) على التوالي.

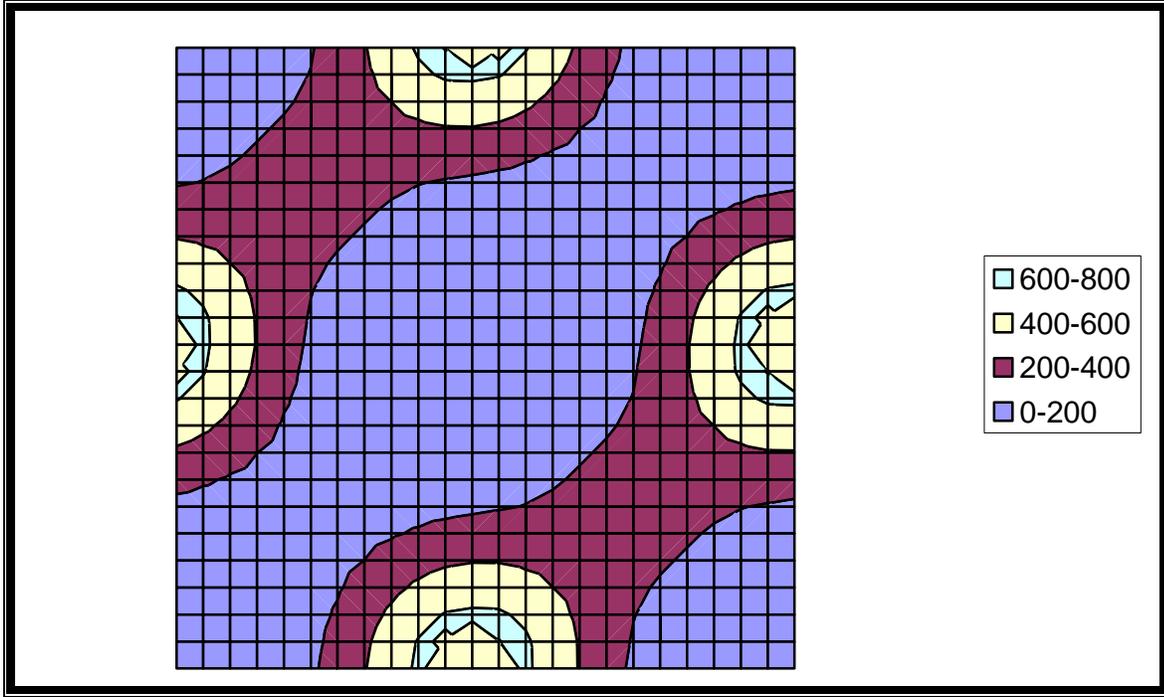


الشكل (٣-٢٩): تأثير إجهاد كبس مقدارة (  $4 \times 10^9$  ) باسكال في كثافة الشحنة الالكترونية للمستوي (٠.٠١).



الشكل (٣-٣٠): تأثير إجهاد كبس مقدارة (  $4 \times 10^9$  ) باسكال في كثافة الشحنة الالكترونية

للمستوي (٤٠٠).



الشكل (٣١-٣): تأثير إجهاد كبس مقدارة (  $4 \times 10^4$  ) باسكال في كثافة الشحنة الالكترونية للمستوي (٢٠٠).

نلاحظ من الشكل (٢٩-٣) انه بزيادة إجهاد الكبس سوف يزداد اقتراب الذرات من بعضها وينتج عن ذلك زيادة تداخل المدارات الذرية فيزداد تركيز الشحنة الالكترونية حول النويات. وكذلك الحال بالنسبة للشكلين (٣٠-٣) و (٣١-٣) على التوالي, حيث انه بزيادة إجهاد الكبس سوف يزداد تداخل المدارات الذرية ويزداد تركيز الشحنة حول النويات وانخفاض تركيز الشحنة عند المسافة بين الذرتين. والجدول (٧-٣) يتضمن قيم النسبة المئوية  $(d/r_n \%)$  التي تمثل مقياس التداخل بين المدارات الذرية, ونلاحظ انخفاض هذه النسبة مع زيادة إجهاد الكبس وهذا يعني زيادة احتمالية التداخل بين المدارات الذرية مع زيادة الإجهاد, حيث ان  $(d)$  تمثل المسافة بين قمتي كثافة الشحنة بين الذرتين وتحسب من العلاقة  $(d = r_n - 2 r_{max})$  و  $(r_n)$  تمثل المسافة بين الذرتين لبلورة الماس وتحسب من العلاقة  $(r_n = \frac{\sqrt{3}}{4} a)$  و  $(r_{max})$  تمثل المسافة التي تكون عندها أعلى قيمة لكثافة الشحنة

$$\text{وتحسب من العلاقة } (r_{max} = \frac{n-1}{\xi}).$$

جدول (٧-٣): قيم النسبة المئوية  $(d/r_n \%)$  مع زيادة إجهاد الكبس.

$P \times 10^9$ ( Pa)	a (a.u)	$r_n$ (a.u)	d (a.u)	d/ $r_n$ %
0	6.73	2.92	1.82	62.34
5	6.66	2.88	1.79	61.91
10	6.59	2.85	1.75	61.49
15	6.52	2.82	1.72	61.05
20	6.44	2.79	1.69	60.63
25	6.37	2.76	1.66	60.19
30	6.31	2.74	1.63	59.76
35	6.24	2.70	1.60	59.32
40	6.17	2.67	1.57	58.89
45	6.11	2.64	1.55	58.45
50	6.04	2.62	1.518	58.01

### ٧-٣: تأثير درجة الحرارة في قيمة ثابت الشبكة

#### (Effect of Temperature on the Value of Lattice Constant)

تم حساب تأثير درجة الحرارة في بعض خواص البلورة باستعمال القيم العملية لمعاملات التمدد الحراري لبلورة الماس, وبتطبيق القانون الخاص بمعاملات التمدد الحراري والمتمثل بالعلاقة (٧-٣) تم إيجاد قيم ثابت الشبكة عند درجة الحرارة (T):

$$\alpha_L = \frac{a - a_0}{a_0 \Delta T} \quad \dots (٧-٣)$$

٣)

$$a = a_0 \alpha_L (T - T_0) + a_0 \quad \dots (٨-٣)$$

حيث ان  $\alpha_L$  ( هو معامل التمدد الحراري و ( a. ) هو ثابت الشبكة لنقطة الاستقرار و ( T. ) هي درجة حرارة البلورة عند نقطة استقرار البلورة وتساوي صفر كلفن, و (T) هي درجة الحرارة المسلطة على البلورة, و ( a ) هو ثابت الشبكة للبلورة عند درجة حرارة ( T ).

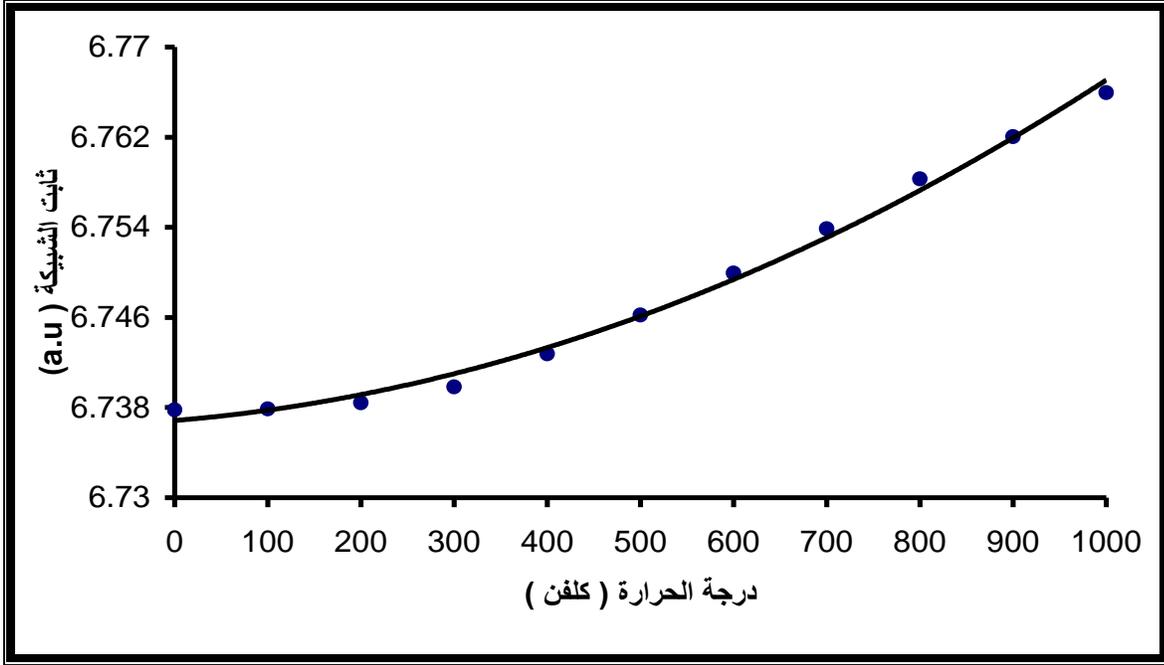
ولقد تمت الدراسة ضمن المدى (٠-١٠٠٠) كلفن, وكانت الزيادة في درجة الحرارة (١٠٠) كلفن لكل خطوة تبعا لقيم معاملات التمدد الحراري المتوفرة. وان قيمة الضغط المسلط على البلورة

أثناء تأثير درجة الحرارة هي صفر باسكال. والجدول (٨-٣) يوضح القيم العملية لمعاملات التمدد الحراري عند كل (١٠٠) درجة حرارية [٧٦], وقيم ثابت الشبكة المناظرة لدرجات الحرارة.

جدول (٨-٣): القيم العملية لمعاملات التمدد الحراري عند كل (١٠٠) درجة حرارية [٧٦], وقيم ثابت الشبكة المناظرة لدرجات الحرارة.

درجة الحرارة (K)	القيمة العملية لمعاملات التمدد الحراري $(\alpha_L) \times 10^{-6} (K^{-1})$	قيمة ثابت الشبكة (a.u)
٠	٠.٠٠	٦.٧٣٧٨٠
١٠٠	٠.١٠	٦.٧٣٧٨٧
٢٠٠	٠.٤٥	٦.٧٣٨٤١
٣٠٠	١.٠٠	٦.٧٣٩٨٢
٤٠٠	١.٤٨	٦.٧٤٢٧٦
٥٠٠	٢.٥٠	٦.٧٤٦٢٢
٦٠٠	٣.٠٠	٦.٧٤٩٩٣
٧٠٠	٣.٤١	٦.٧٥٣٨٨
٨٠٠	٣.٨٠	٦.٧٥٨٢٨
٩٠٠	٤.٠٠	٦.٧٦٢٠٦
١٠٠٠	٤.٤٠	٦.٧٦٥٩٦

ويبين الشكل (٣٢-٣) علاقة ثابت الشبكة مع درجة الحرارة لبلورة الماس.



شكل ( ٣-٣٢ ): علاقة ثابت الشبكة مع درجة الحرارة لبلورة الماس.

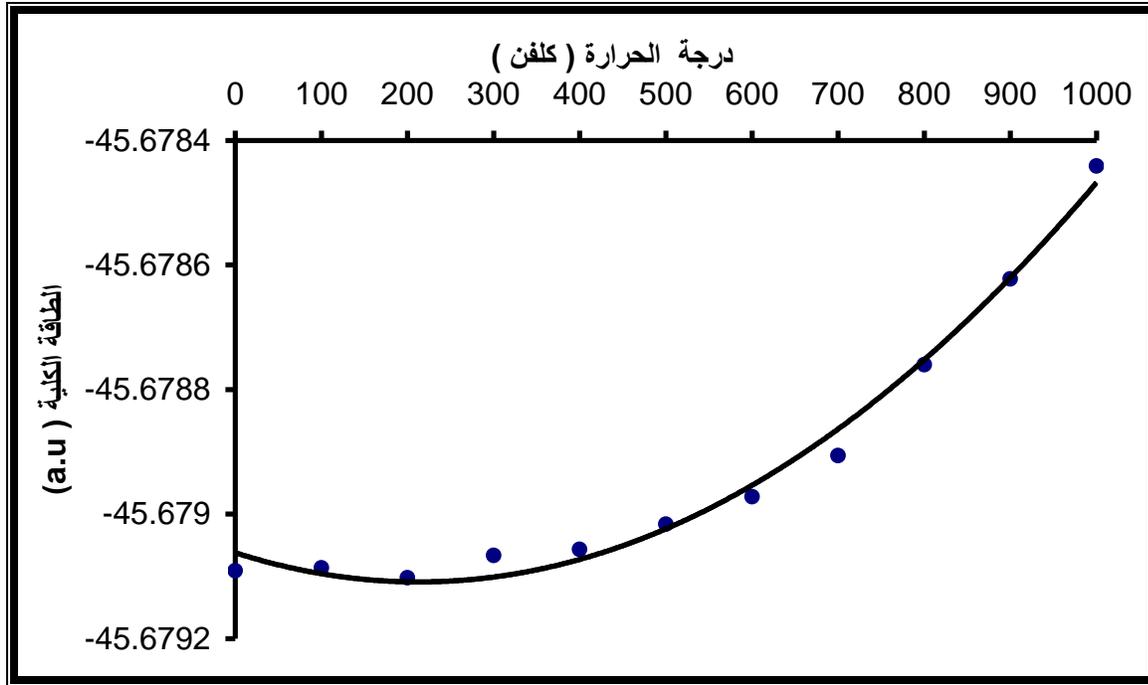
٣-٨: تأثير درجة الحرارة في بعض خواص بلورة الماس

### (Effect of Temperature on Some Properties of Diamond Crystal)

٣-٨-١: تأثير درجة الحرارة في الطاقة الكلية للبلورة

### (Effect of Temperature on the Total Energy of the Crystal)

يبين الشكل ( ٣-٣٣ ) تأثير درجة الحرارة في الطاقة الكلية.



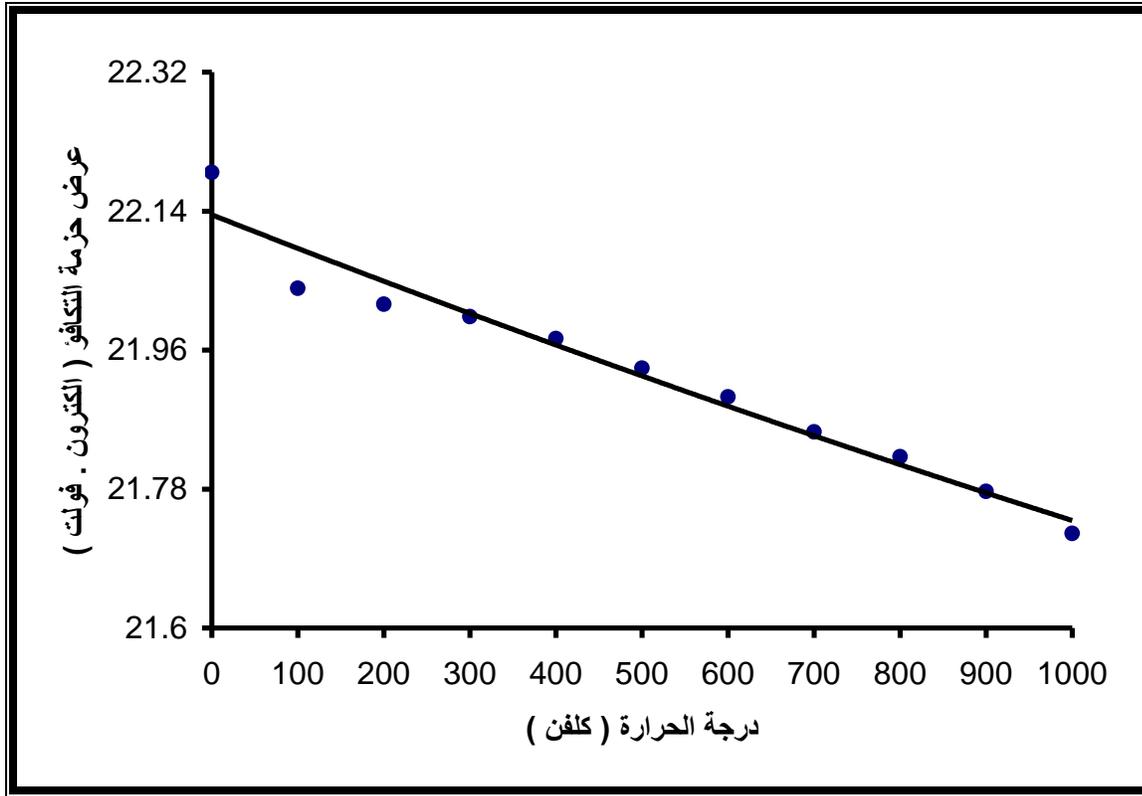
شكل ( ٣٣-٣ ): تأثير درجة الحرارة في الطاقة الكلية لبلورة الماس.

إذ بزيادة درجة حرارة البلورة سوف تزداد الطاقة الداخلية للبلورة وينتج عن ذلك زيادة المسافة بين الذرات للبلورة. وان أوطأ قيمة للطاقة هي طاقة اتران البلورة التي تتساوى عندها كل من قوة التجاذب والتنافر الالكتروستاتيكي, وبزيادة درجة حرارة البلورة سوف تزداد المسافة بين الذرات فيسبب ذلك نقصان تأثير قوى التنافر بين نوى الذرات مع بعضها و تنافر الالكترونات فيما بينها وزيادة تأثير قوى التجاذب بين نوى الذرات والكتروناتها فينتج عن ذلك زيادة الطاقة الكلية, وباستمرار زيادة درجة الحرارة ستزداد الطاقة.

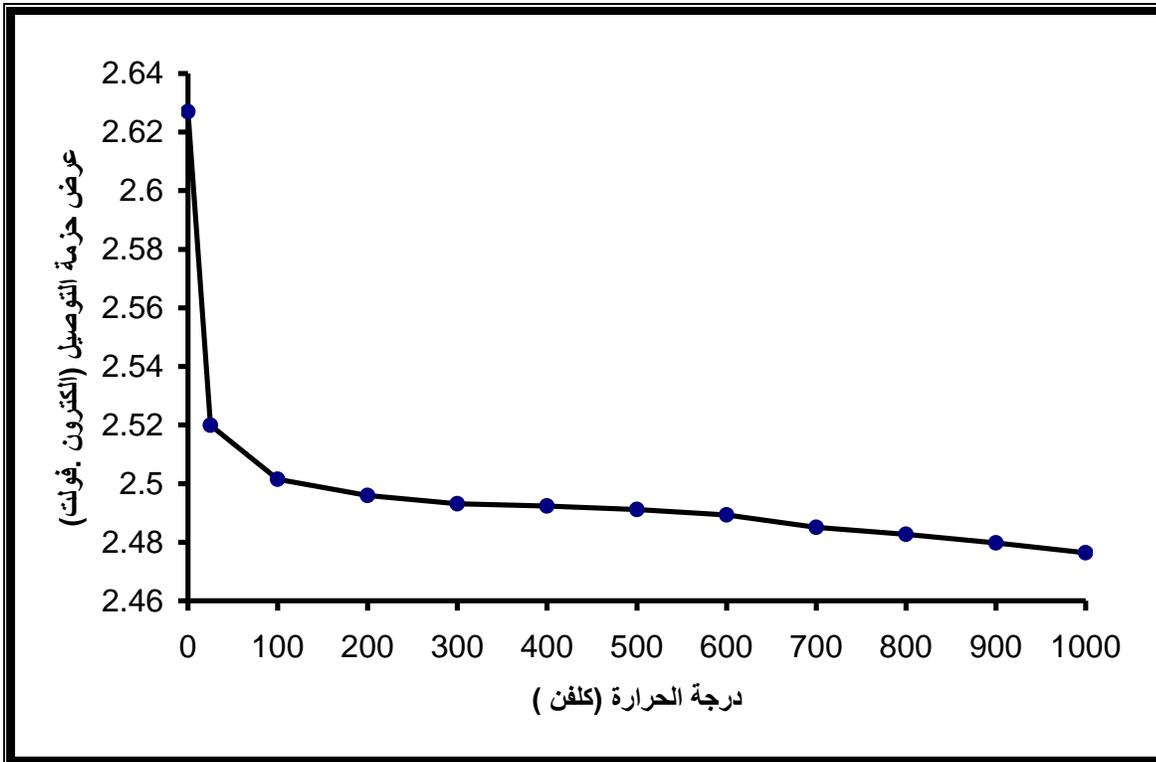
### ٣-٨-٢: تأثير درجة الحرارة في حزم الطاقة

## (Effect of Temperature on the Band Energy)

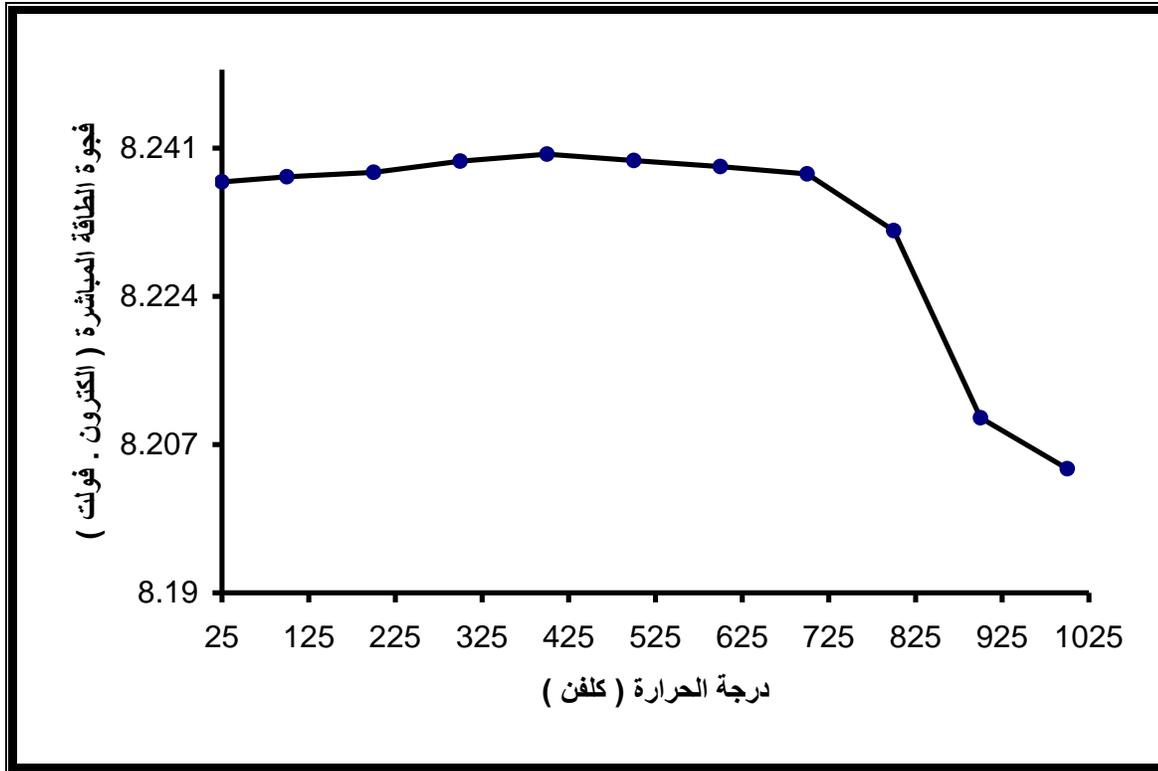
تبين الأشكال (٣٤-٣) و (٣٥-٣) و (٣٦-٣) تأثير الحرارة في كل من عرض حزمة التكافؤ والتوصيل وفجوة الطاقة المباشرة على التوالي.



شكل (٣٤-٣): تأثير درجة الحرارة في عرض حزمة التكافؤ لبلورة الماس.



شكل (٣٥-٣): تأثير درجة الحرارة في عرض حزمة التوصيل لبلورة الماس.



شكل (٣٦-٣): تأثير درجة الحرارة في فجوة الطاقة المباشرة لبلورة الماس.

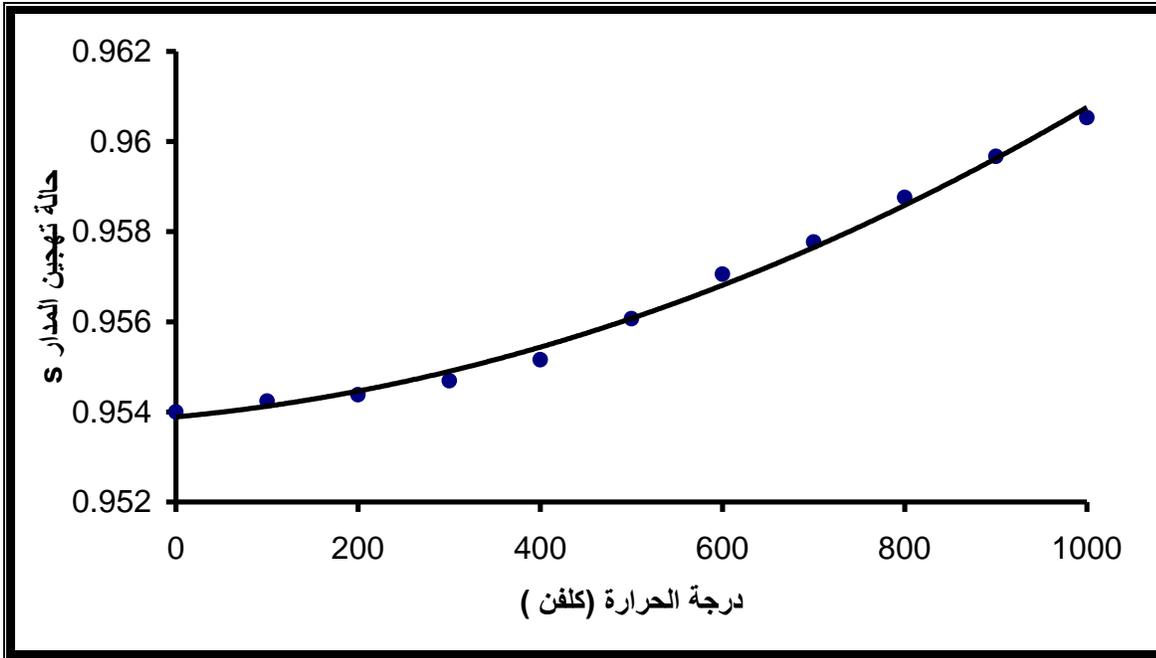
يمكن تفسير الإشكال (٣٤-٣) و (٣٥-٣) و (٣٦-٣) كالأتي, انه بزيادة درجة الحرارة سوف تزداد طاقة البلورة وينتج عن ذلك زيادة المسافة بين الذرات فيقل تداخل المدارات الذرية, وبذلك ستميل هذه المستويات للعودة الى حالتها المنفردة, فيقل تأثير قوة تنافر نوى الذرات مع بعضها والالكترونات فيما بينها وتزداد قوة التجاذب بين النوى والكتروناتها وبذلك يقل عرض الحزم وفجوة الطاقة. وان نقصان فجوة الطاقة مع زيادة درجة الحرارة لبلورة الماس يتفق مع ماتم التوصل إليه من تصرف مماثل بالنسبة لبلورة (Si) وبلورة (GaAs) حسب المصدر [٧٧].

### ٣-٨-٤: تأثير درجة الحرارة في حالة تهجين المدار s

(Effect of Temperature on the Hybridization State of (s)

Orbital)

الشكل (٣٧-٣) يبين تأثير درجة الحرارة في حالة تهجين المدار s.



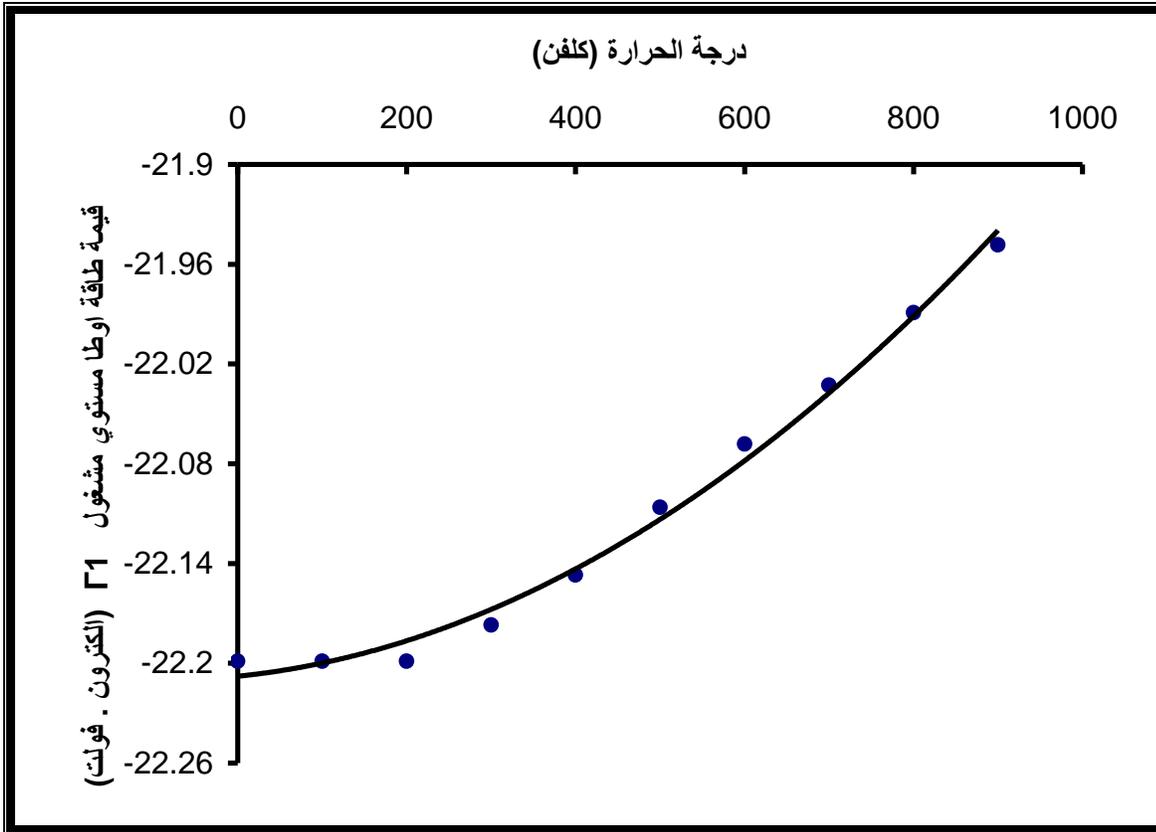
شكل (٣-٣٧): تأثير الحرارة في حالة التهجين المدار (s) لبلورة الماس.

يتبين من الشكل (٣-٣٧) انه بزيادة درجة الحرارة ستزداد احتمالية انتقال الالكترونات من المدار (p) الى المدار (s) أي ان المدارات تميل للعودة الى حالة (s<sup>٢</sup>p<sup>١</sup>).

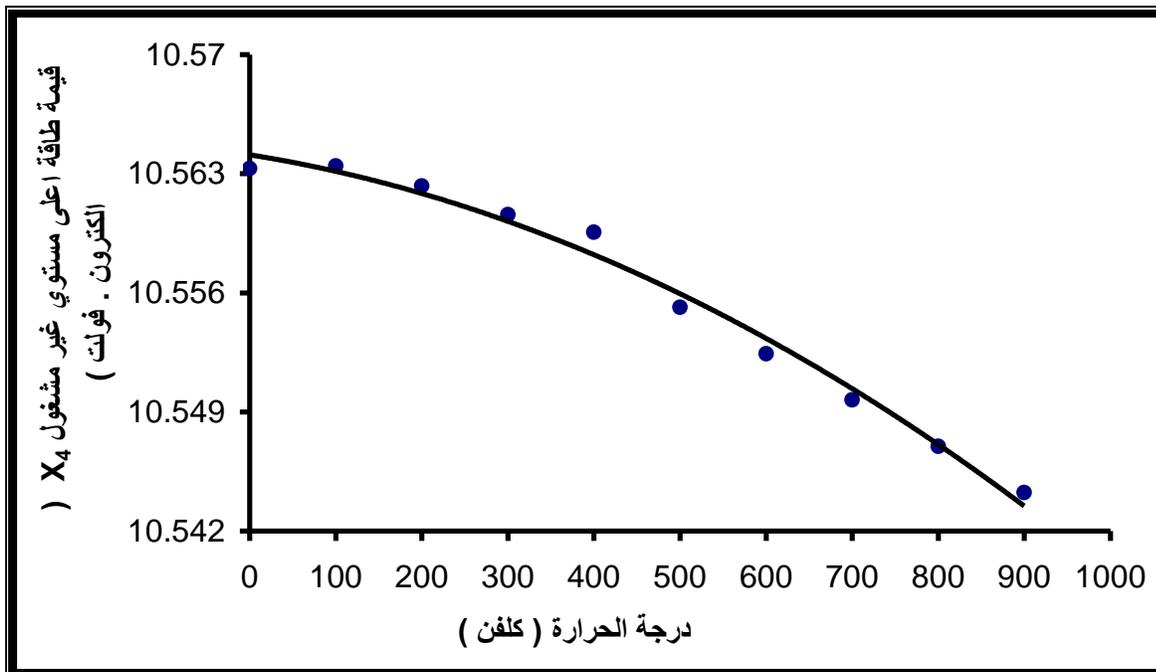
### ٣-٨-٥: تأثير درجة الحرارة في القيم الذاتية لنقاط التناظر

## (Effect of Temperature on the Eigenvalues of Symmetry Points)

يبين الشكلان (٣-٣٨) و (٣-٣٩), تأثير درجة الحرارة في طاقة أوطاً مستوي مشغول ( $\Gamma_1$ ) و طاقة أعلى مستوي غير مشغول ( $X_4$ ).



شكل ( ٣٨-٣ ): تأثير درجة الحرارة في طاقة أوطأ مستوي مشغول ( $\Gamma_1$ ) لبلورة الماس.



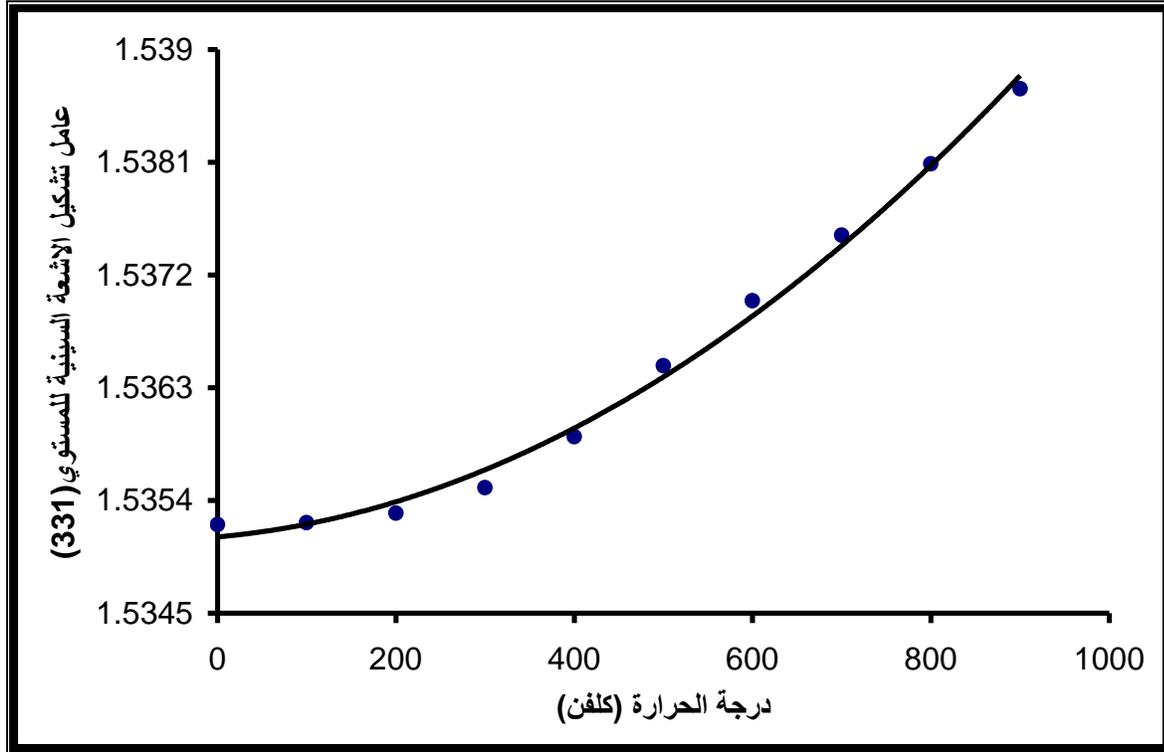
شكل ( ٣٩-٣ ): تأثير درجة الحرارة في طاقة أعلى مستوي غير مشغول ( $X_4$ ) لبلورة الماس.

نلاحظ من الشكلين (٣٨-٣) و (٣٩-٣), انه بزيادة درجة الحرارة تزداد طاقة أوطاً مستوي مشغول ( $\Gamma_1$ ) وتقل طاقة أعلى مستوي غير مشغول ( $X_4$ ), وهذا يتفق مع نقصان عرض الحزم. أما بالنسبة لقيم طاقة أوطاً مستوي غير مشغول ( $\Gamma_{15}$ ) فلم نتمكن من الحصول على قيم منطقية ولعل سبب ذلك هو عدم تمكن البرامج المستعملة من حساب هذه القيم.

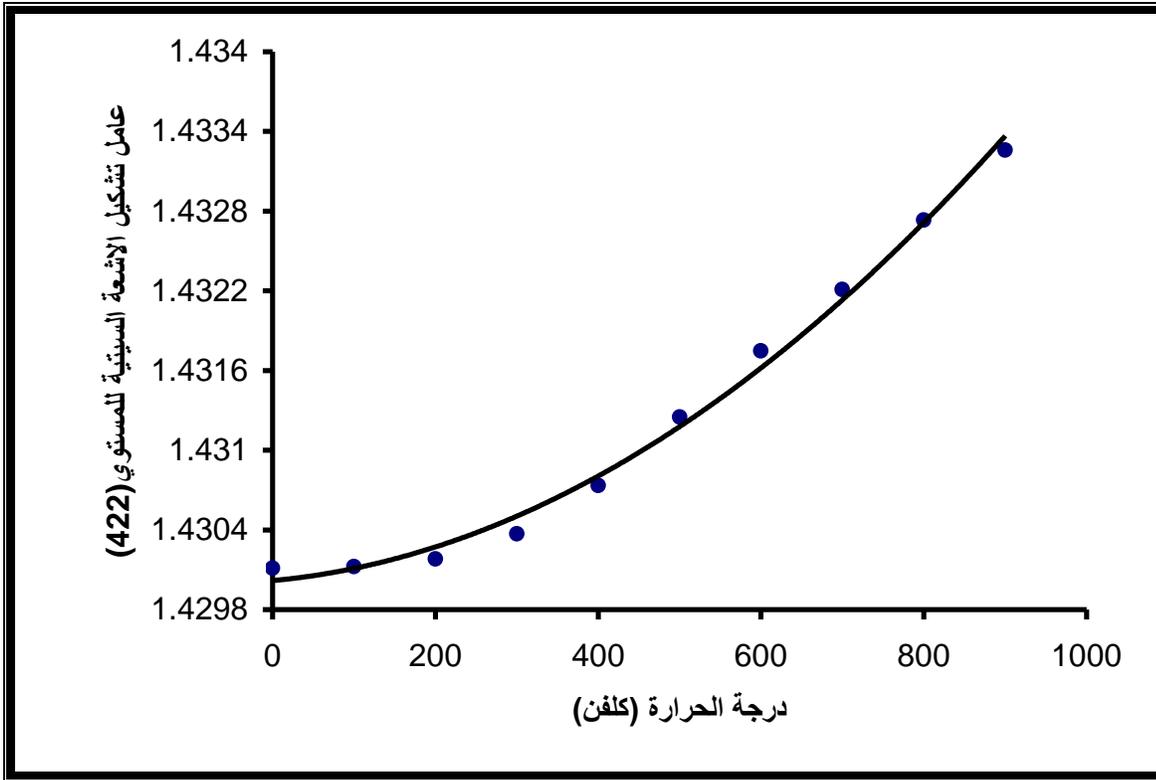
### ٣-٨-٦: تأثير درجة الحرارة في عامل تشكيل الأشعة السينية

#### (Effect of Temperature on the X-Ray Form Factor)

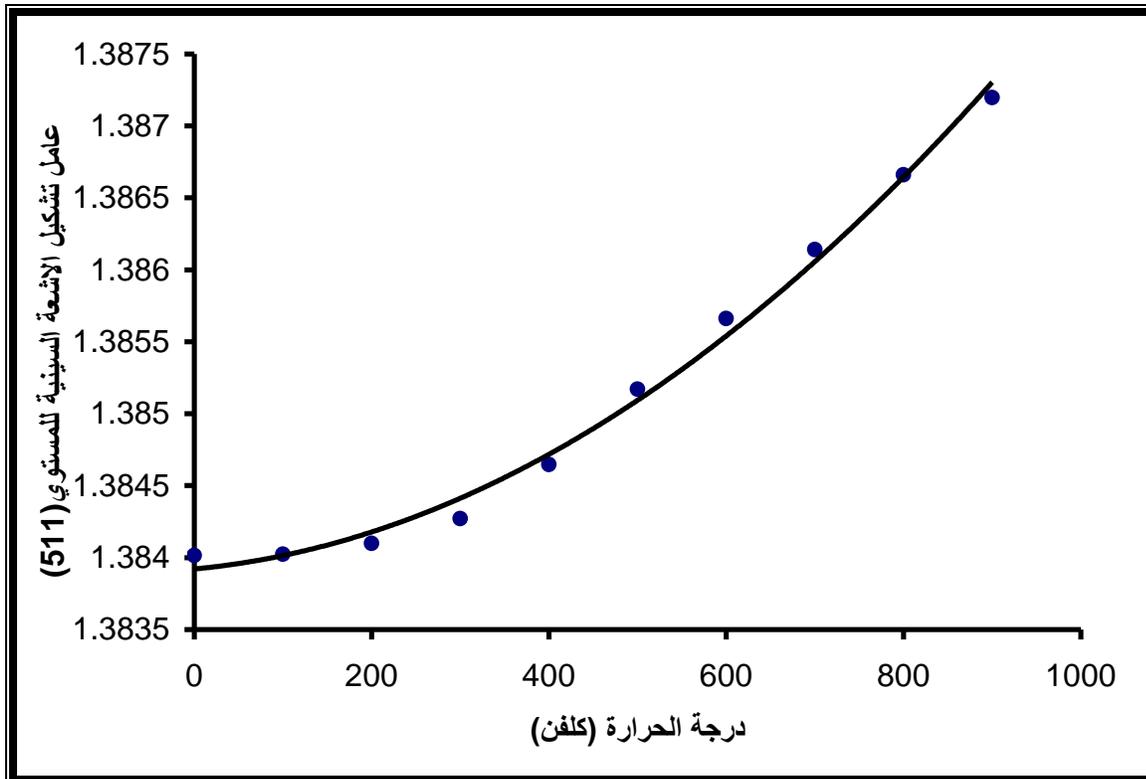
تبيين الأشكال (٣٠-٣), (٤١-٣), (٤٢-٣), تأثير درجة الحرارة في عامل تشكيل الأشعة السينية للمستويات (٣٣١) و (٤٢٢) و (٥١١) على التوالي.



شكل (٣٠-٣): تأثير درجة الحرارة في عامل التشكيل (f) للمستوي (٣٣١) لبلورة الماس.



شكل (٤١-٣): تأثير درجة الحرارة في عامل التشكيل (f) للمستوي (٤٢٢) لبلورة الماس.



شكل (٤٢-٣): تأثير درجة الحرارة في عامل التشكيل (f) للمستوي (٥١١) لبلورة الماس.

يمكن تفسير الأشكال (٤٠-٣) و(٤١-٣) و(٤٢-٣) كالآتي، بزيادة درجة الحرارة تزداد المسافة البينية بين المستويات الذرية ( $d_{hkl}$ ) لكل مستوي من مستويات ميلر وبالتالي تقل زاوية الاستطارة ( $2\theta$ )، لان زاوية الاستطارة تتناسب عكسيا مع المسافة ( $d_{hkl}$ ) حسب قانون براك و كما هو موضح بالعلاقة (٧-٣). ولما كانت قيمة عامل التشكيل (f) تتناسب عكسيا مع ( $\frac{\sin \theta}{\lambda}$ ) او طرديا مع ( $d_{hkl}$ ) لذلك السطح لذلك نتوقع ارتفاع في قيمة شدة الموجة المستطيرة من الكترونات المادة الصلبة كلما قلت الزاوية ( $2\theta$ ) وهذا يعني حدوث تداخل تقوية بين الموجات المستطيرة وتحقق قانون براك هذا بسبب زيادة قيمة عامل التشكيل.

## ٤-١ : الاستنتاجات

١. ان استعمال نموذج خلية الوحدة الكبيرة لطريقة الإهمال المتوسط للتداخل التفاضلي (LUC-INDO) يعطي قيماً للخواص المحسوبة قريبة من القيم العملية. كما أن إضافة تصحيحات الترابط إلى هذه الطريقة جعل قيمة طاقة الترابط تقترب من القيمة العملية مما يدل على جودة النموذج المستعمل لاستخراج القيم.
٢. أن استعمال طرائق التقريب لا تؤثر كثيراً على النتائج المحسوبة, إذ أن إهمال تأثير القلب واعتماد مدارات التكافؤ فقط لا تؤدي إلى حرف النتائج النظرية بشكل كبير عن القيم العملية حيث ان هذا التقريب يوفر تسهيلات كبيرة ومفيدة جداً وخاصة للمواد الصلبة التي تمتاز بكثرة عدد ذراتها وعدد دوال الأساس المكونة لذراتها .
٣. تتميز طريقة (LUC-INDO) بسرعة إنجاز العمليات الحسابية كما أنها أكثر دقة من طريقة (CNDO), ولكن هذه الطريقة أقل دقة من طريقة (ab-intio) , ولذلك فإن هذه الطريقة تمثل حلاً وسطاً بين الحسابات الأساسية والطرائق التي تستعمل عدداً كبيراً من العوامل التجريبية.
٤. إن وجود تركيز للالكترونات في المناطق القريبة من النويات يؤكد كفاءة طريقة الجمع الخطي للمدارات الذرية لإجراء الحسابات. و يدعم ذلك كون القيم المستخرجة لعامل التشكيل ( $f_j$ ) قريبة من القيم العملية, إذ أن عامل التشكيل يعتمد على توزيع كثافة الشحنة الإلكترونية وأن إلكترونات القلب تتجه نحو منتصف المسافة بين الذرتين المتجاورتين ولذلك فإن دالة التوزيع الإلكتروني قريبة من الدالة الحقيقية.
٥. إن زيادة إجهاد الكبس يزيد من عرض كل من حزمة التكافؤ والتوصيل ونقصان فجوة الطاقة, نتيجة لاقتراب الذرات من بعضها مما يؤدي إلى زيادة تداخل المدارات الإلكترونية وبالتالي زيادة انقسام مستويات تلك الحزم وتوسعها على حساب الفجوة التي تتوسط تلك الحزمتين.
٦. إن زيادة إجهاد السحب يقلل من عرض كل من حزمة التكافؤ والتوصيل والفجوة, لتباعد الذرات من بعضها مما يؤدي إلى ميل المستويات الإلكترونية للرجوع إلى حالة الانفراد.
٧. إن زيادة إجهاد الكبس يقلل من عامل التشكيل ( $f_j$ ) نتيجة لنقصان المسافة بين المستويات البلورية ( $d$ ) وزيادة زاوية الاستطارة ( $2\theta$ ), إذ أن عامل التشكيل يتناسب طردياً مع ( $d$ ) وعكسياً مع ( $\sin \theta$ ). ويحدث عكس ذلك عند زيادة إجهاد السحب.

٨. إن زيادة إجهاد الكبس يقلل من كثافة الشحنة في المدار s وهذا يدل على زيادة احتمالية انتقال الإلكترونات من المستوي (s) إلى المستويات الأعلى طاقة. ويحدث عكس ذلك في حالة زيادة إجهاد السحب.
٩. من خلال دراسة علاقة المطاوعة مع إجهاد الكبس والسحب ضمن مدى الضغوط المدروسة ( $10^9 \times 0.50$ ) باسكال ظهر خضوع البلورة إلى قانون هوك. وهذا يدل على قابلية البلورة على استرجاع وضعها الطبيعي عند زوال القوة المؤثرة.
١٠. إن زيادة إجهاد الكبس يزيد من كثافة الشحنة حول النوى ونقصان الكثافة في المنطقة التي تتوسط الذرتين.
١١. تم حساب تأثير الحرارة بالاعتماد على القيم العملية لمعاملات التمدد الحراري، أي أخذنا تأثير تباعد الذرات لحساب تغير الخواص بتأثير الحرارة. وكانت النتائج التي تم الحصول عليها متباينة الدقة، ولعل سبب ذلك هو عدم الأخذ بنظر الاعتبار تأثير الحركة الاهتزازية للذرات.
١٢. إن زيادة درجة الحرارة تقلل من عرض كل من حزمة التكافؤ والتوصيل والفجوة، لتباعد الذرات من بعضها مما يؤدي إلى ميل المستويات الإلكترونية للرجوع إلى حالة الانفراد.
١٣. إن زيادة درجة الحرارة تزيد من احتمالية الأشغال الإلكترونية للمدار (s) ونقصان حالة الأشغال الإلكترونية للمدار (p) ومحاولة المدارات الذرية للعودة إلى حالة ( $s^2 p^2$ ) التي هي حالة الذرة المنفصلة.
١٤. إن زيادة درجة الحرارة تزيد من قيمة عامل التشكيل (f) نتيجة لزيادة المسافة بين المستويات البلورية (d) ونقصان زاوية الاستطارة ( $\theta$ ), إذ أن عامل التشكيل يتناسب طردياً مع (d) وعكسياً مع ( $\sin \theta$ ). وكانت هذه النتيجة مناقضة لما أشار إليه المصدر [١٠] من أن عامل التشكيل يقل تحت تأثير درجة الحرارة، نتيجة لزيادة الحركة الاهتزازية للذرات وحدوث تداخل أتلافي جزئي بين الأشعة المستطيرة من مجموعة المستويات البلورية ونقصان السعة الكلية للموجة المستطيرة.

## ٢-٤ البحوث المستقبلية

١. دراسة تأثير درجة الحرارة على أشباه الموصلات ذات التركيب الماسي وكذلك دراسة تحولاتها الطورية والنتيجة من تسليط ضغوط عالية.
٢. استعمال طريقة الإهمال المتوسط للتداخل التفاضلي لخلية الوحدة الكبيرة (LUC-INDO) والتي تحتوي على (١٦, ٦٤) ذرة لدراسة التركيب الإلكتروني لأشباه الموصلات, لأنه بزيادة حجم خلية الوحدة الكبيرة يزداد عدد نقاط التناظر في فضاء متجه الموجه وبالتالي تزداد دقة حساب خواص البلورات, مع أن هذه الطريقة تحتاج إلى حاسبات ذات ذاكرة أوسع وسرعة أعلى.
٣. دراسة تأثير تغير العوامل التجريبية المستعملة في هذه الطريقة في بعض خواص بلورات Zinblend, لأن لهذه العناصر تركيب بلوري قريب من التركيب البلوري لبلورة الماس. كذلك دراسة تأثير الحرارة على بعض خواص هذه البلورات.
٤. إدخال تغير الحركة الاهتزازية للذرات بنظر الاعتبار عند حساب تأثير درجة الحرارة في خواص البلورات.
٥. إدخال تأثير الحركة الاهتزازية للذرات عند حساب تأثير درجة الحرارة في بعض خواص البلورات وباستعمال طريقة الحسابات الأساسية (ab-intio).

## المصادر

١. سالم حسن الشماع و امجد عبد الرزاق كرجية, " أساسيات ميكانيك الكم ", جامعة الموصل (١٩٨٨), ص [٣٣٦, ٣٠٧, ٢١٧, ١٥].
٢. هاشم عبود قاسم و ضياء احمد حسين المختار, " مقدمة في الميكانيك الكمي ", جامعة البصرة (١٩٨٧), ص [٦٩١-٦٥٢].
٣. علي عبد الحسين سعيد, " أسس كيمياء الكم النظرية والتطبيقية ", جامعة بغداد (٢٠٠٠), ص [٥٥-٦٠].
٤. قيس عبد الكريم إبراهيم, " كيمياء الكم والمطيافية الجزيئية ", جامعة البصرة (١٩٨٨), ص [٣٢٧-٣٢١, ٢٨٢].
٥. سالم محمد خليل, " مبادئ كيمياء الكم ", جامعة الموصل (١٩٨١), ص [١٦٧-١٥٤].
٦. J. Pople and D. Beveridge, " Approximate Molecular Orbital Theory", Mc.Graw-Hill, (١٩٧٠), PP. [٤٢-٨١, ١٩٥].
٧. J. Pople and G. A. Segal, J. Chem. Phys. , Vol. ٤٣, No. ١٠, ١٣٦ (١٩٦٥).
٨. A. H. Harker and F. P. Larkins, Sol.State Phys. Vol. ١٢, ٢٤٨٧, (١٩٧٩).
٩. يحيى نور الجمال, " فيزياء الحالة الصلبة ", جامعة الموصل (٢٠٠٠), ص [٢٧٧- ٢٧٩, ١٠٧-١٠٥].
١٠. C. Kittel, " Introduction to Solid State Physics ", John Wiley and Sons, (١٩٩٦), Page [ ١٩, ٧٢].
١١. مؤيد جبرائيل يوسف, " فيزياء الحالة الصلبة ", الجزء الاول, جامعة بغداد (١٩٨٧), ص [١٨١-١٧٨, ٦٤].

١٢. متي ناصر عبد الرحيم, " علم المواد " , جامعة بغداد (١٩٩٠), ص [٢٩].
١٣. G.Calzaferrri and R. Rytz, J. Phys. Chem. , Vol. ١٠٠, ١١١٢٢-١١١٢٤, (١٩٩٦).
١٤. J. R.Chelikowsky and Y.Saad, "Electronic Structure of Clusters and Nanocrystals", University of Minnesota, (٢٠٠٤), PP.[٨-١٢].
١٥. P.E.Larsson, "Modelling Chemical Reactions: Theoretical Investigations of Organic Rearrangement Reactions", Acta Universitatis Upsaliensis Uppsala, Sweden, (٢٠٠٣), PP.[٣-٦].
١٦. B. C. Hoffman, "Basic Principles and Hartree-Fock Theory", (٢٠٠٤).  
wysiwyg://٢/CEEEOCa/aor/Book٢/Brian C-Hoffman SCF Theory.  
htm.,PP. [١-٤].
١٧. S.McCarthy "Calculation of the Electronic Structure of N-Electron Quantum Dots Using the Hartree-Fock Method", University of Western Australia, (٢٠٠٠),PP. [٢٠-٢٢].
١٨. H. Dorsett and A. White, " Overview of Molecular Modelling and Ab-  
initio Molecular Orbital Methods Suitable for use with Energetic  
Materials ", DSTO Aeronautical and Maritime Research Laboratory,  
Australia, (٢٠٠٠),PP. [١٠-١٢].
١٩. H. Jonsson, "Electronic Wave Functions of Molecules ", University of  
Washington, Chem. ٤٦٥, (٢٠٠٢).Page [٦٠].
٢٠. A. Faye, H. Chermette and F. Bayard, "Introductional Modelisation  
Moleculaire ", ١٩٩٧. [www. cpe. fr/gmm/index-modelisation. html](http://www.cpe.fr/gmm/index-modelisation.html),PP.  
[٣-٤].

٢١. P. Cronstrand, "Quantum Chemical Calculations of Nonlinear Optical Absorption ", Universitetservice US AB, Stockholn, (٢٠٠٤).
٢٢. K. Flurchick, "A Tour of Foundations of Computational Chemistry and Material Science ", ١٩٩٧. CEEOCa/ ara / ab intio Methods. Htm, PP. [١-٦]
٢٣. J.T.Fermann, "Quantum Chemistry Lecture Notes", (١٩٩٧), PP.[١-٧].  
CEEOCa / New Folder / CCQC. htm.
٢٤. M.Troyer, " Computational Physics ", ETH Zurich SS, (٢٠٠٣). www.itp. Phys. ethz. ch//lectures/RGP/, PP. [٦٤-٦٦].
٢٥. C. D. Sherrill, "An Introduction to Hartree- Fock Molecular Orbital Theory", (٢٠٠٢). CEEOCa/www /Introduction to Hartree-Fock. Htm, PP.[٥-١٢].
٢٦. مسلم عبد محمد, " ميكانيك الكم في الكيمياء ", جامعة الموصل (١٩٨٥), ص [٢٤٢-٢٤١].
٢٧. W. Hehre, L. Random, P. Schleyer, and J. Pople, " Ab-initio Molecular Orbital theory ", John Wiley and Sons (١٩٨٦).
٢٨. محمود مسافر, " تأثير الضغط على بعض خواص بلورة السليكون باستعمال طريقة هارترى- فوك", رسالة ماجستير, كلية العلوم, جامعة بابل (٢٠٠٤).
٢٩. بشائر صالح مهدي, " دراسة التركيب ألحزمي لبلورة الجرمانيوم ", رسالة ماجستير, كلية العلوم, جامعة بابل (٢٠٠٣).
٣٠. J. A. Pople and G. A. Skgal, J. Chem. Phys. Vol. ٤٤, No. ٩, ٣٢٨٩ (١٩٦٦).
٣١. J. D. Benet and H. H. Jaffe, J. Chem. Phys. , Vol. ٥٠, No.٣, ١١٢٦, (١٩٦٩).

٣٢. R. A. Evarestov and V. A. Lovchikov, J. Phy. Stat. Sol. (B), ٧٩, ٧٤٣, (١٩٧٧).
٣٣. A. H. Harker and F.P. Larkins, Sol. Stat. Phys., Vol. ١٢, ٢٤٩٧, (١٩٧٩).
٣٤. V. C. Lee. and H. S. Wong, Chinese J. Phys., Vol. ١٩, No. ٢. ٣, ٦٩, (١٩٨١).
٣٥. D. P. Madacsi and K. Raksanyi, J. Molecular Structure, Vol. ١٥٠, ١٥١-١٥٦, (١٩٨٧).
٣٦. V. Fiorentini, Phys. Rev. (B), Vol. ٤٦, No. ٤, ٢٠٨٦, (١٩٩٢).
٣٧. J. Crain, S. J. Clark, G. J. Ackland, M. C. Payne, V. Milman, P. D. Hatton, and B. J. Reid, Phys. Rev. (B), Vol. ٤٩, No. ٨, ٥٣٢٩, (١٩٩٤).
٣٨. M. A. Abdulsattar, " Self-Consistent Field Calculations of Covalent Semiconductors", Ph. D. Thesis, University of Baghdad, (١٩٩٧).
٣٩. J. Xie and S. P. Chen. , Phys. Rev. (B), Vol. ٦٠, No. ١٣, ٩٤٤٤, (١٩٩٩).
٤٠. A. Laref, B. Bouhafs, A. Zaoui, M. Certier, and H. Aourag, Phys. Stat. Sol. (B), Vol. ٢١٧, ٩١١, (٢٠٠٠).
٤١. I. Z. A. Hassan, " Semiempirical Self –Consistent Field Calculation of III-V Zinc – blende Semiconductors", Ph. D. Thesis, University of Saddam (٢٠٠١).
٤٢. A. Benzair and H. Aourag, J. Phys. Stat. Sol. (B), ٢٣١, No. ٢, ٤١١-٤٢٢, (٢٠٠٢).
٤٣. M. J. Herrera- Cabrera, P. R. Hernandez, and A. Munoz, J. Phys. Stat. Sol. (b) ٢٣٥, No. ٢, ٤٤٦-٤٥١, (٢٠٠٣)

44. J. Lopez-Solano, A. Mujica, P. R. Hernandez, and A. Munoz, J. Phys. Stat. Sol. (b) 230, No. 2, 402-400, (2003).
45. D. Olguin, A. Cantarero, C. Ulrich, and K. Syassen, J. Phys. Stat. Sol. (b), 230, No. 2, 436-463, (2003).
46. M. Elstner, TH.Frauenheim, E.Kaxiras, G.Seifert, and S.Suhai, J. Phys. Stat. Sol. (b) 217, 307, (2000).
47. P.W. Atkins, and R. S. Friedman, " Molecular Quantum Mechanics ", Oxford, New. Yourk, Tokyo, (1997),PP. [307-313].
48. F. Brouwer, " Ch:Quantum Chemistry in Molecular Modeling ", Lab of Organic Chemistry, University of Amsterdam, (1990),PP. [0.7-0.8].
49. C.P.Ewels, " Density Functional Modelling of Point Defects in Semiconductors ", Ph. D. Thesis, University of Exeter, (1997),PP. [9-13].
50. J. P. Goss, " A First Principles Study of Defect in Semiconductors ", Ph. D. Thesis, University of Exeter, (1997),PP. [23-33].
51. B. Botch, P. M. Lahti, V.G.S.Box, R.Lancashire, and E.Martz, "Computational Chemistry ", National Science Foundation, (1998) .
52. J. A.pople, D. E. Reveridge, and P. A. Donoson, J. Chem. Phys. , Vol. 47, No. 6, 2026, (1967) .
53. B. I. Craig, and P. V. Smith, J. Phys. Stat. Sol. (b), Vol. 140, 491, (1987).
54. R. A. Evarestov, and V. P. Smirxov, J. Phys. Stat. Sol. (b), Vol. 119, 9, (1988).

٥٥. C. Nayak, " Solid State Physics " , University of California, (٢٠٠٠).
٥٦. P. Deak, Phys. Letters, Vol. ٨٣, No. ١, ٣٩, (١٩٨١).
٥٧. آرثر بايرز, " مفاهيم في الفيزياء الحديثة " , ترجمة منعم عبد الشكور وشاكر جابر شاكر  
جامعة الموصل (١٩٨٠) , ص [١٧٣].
٥٨. W. R. L. Lambrecht and O. K. Andersen, Phys. Rev.B , Vol. ٣٤, No. ٤,  
٢٤٣٩, (١٩٨٦).
٥٩. E. Clementi and C. Retti, Atomic and Nuclear Data Tables, Vol. ١٤,  
(١٩٧٤).
٦٠. R. Boca, Int. J. Quantum Chem., Vol. ٣٢, ٩٤١-٩٥٠, (١٩٨٧).
٦١. M. Mattesini and S. F. Matar, Computational Materials Science, Vol.  
٢٠, ١٠٧-١١٩, (٢٠٠١).
٦٢. P. E. Van Camp, V. E. Van Doren and J. T. Devreese, Phys. Rev. B,  
Vol. ٣٨, No. ١٧, ١٢٦٧٥, (١٩٨٨).
٦٣. M. Towler, "Solid-State Applications " , University of Cambridge,  
(٢٠٠٤).
٦٤. A. Svane, Phys. Rev. B, Vol. ٣٥, No. ١١, ٥٤٩٦, (١٩٨٧).
٦٥. J. Furthmuller, G. Cappellini, H-Ch. Weissker, and F. Bechstedt, Phys.  
Rev. B, Vol. ٦٦, ٤٥١١٠ (٢٠٠٢).
٦٦. M. S. Hybertsen and S. G. Louie, Phys. Rev. B, Vol. ٣٤, No. ٨, ٥٣٩٠,  
(١٩٨٦).
٦٧. R. Hott, Phys. Rev. B, Vol. ٤٤, ١٠٥٧, (١٩٩١).

٦٨. A. Zunger and A. J. Freeman, Phys. Rev. B, Vol. ١٥, No. ١٠, ٥٠٤٩, (١٩٧٧).

٦٩. T.Gara et al., Phys. Rev. B, Vo.٥, ٢٣٠٩, (١٩٧٢).

٧٠. M. Mattesini, S. F. Matar, A. Snis, J. Etourneau, and A. Mavromars, J. Mater. Chem. , Vol.٩, ٣١٥١-٣١٥٨, (١٩٩٩).

٧١. S.Q.Wang and H. Q. Ye, J. Phys. Condens. Matter, Vol. ١٥, ١٩٧-٢٠٢, (٢٠٠٣).

٧٢. S.Scandolo,G.L.Chiarotti,andE.Tosatti,Int.,(٢٠٠٥).

[www.ictp.triestc.it/Npub-off/Sci-abs/Smr٩٩٩/٣٩.pdf](http://www.ictp.triestc.it/Npub-off/Sci-abs/Smr٩٩٩/٣٩.pdf).

٧٣. ج.ن.ميريل, س.ق.أ.كتل, ج.م.تيدر, " الاصرة الكيميائية ", ترجمة مهدي ناجي الزكوم, جامعة البصرة (١٩٨٣), ص [٢٧٥].

٧٤. C.Nirmala Louis, and K.Iyakutti, J. Phys. Stat. Sol. (B), Vol.٢٣٣, No.٢, ٣٣٩-٣٥٠, (٢٠٠٢).

٧٥. K.Takemura and K.Syassen, J. Phys. Rev. B, Vol. ٢٨, ١١٩٣, (١٩٨٣).

٧٦. G.A.Slack, and R.H.Bartram, J. App. Phys., Vol. ٤٦, ٨٩, (١٩٧٥).

٧٧. اس. أم. زي, " نبات اشباة الموصلات فيزياء وتقنية ", تعريب فهد غالب حياتي, حسين علي احمد, جامعة الموصل (١٩٩٠), ص [٢٩].