

تأثير الضغط و درجة الحرارة في بعض خواص

بلورة نتريد البورون المكعبة

(c-BN)

رسالة مقدمة إلى مجلس كلية العلوم / جامعة بابل

و هي جزء من متطلبات نيل درجة الماجستير

في علوم الفيزياء



مقدمة من

زين العابدين يوسف مجبل الملي

جمادى الآخرة ١٤٢٧

تموز ٢٠٠٦

الخلاصة

تم حساب الطاقة الكلية و ثابت الشبكة و معامل المرونة الحجمي و توزيع الشحنة و طاقة الربط و عرض حزمي التكافؤ و التوصيل و فجوتي الطاقة المباشرة و غير المباشرة لمادة نتريد البورون ذات التركيب (زنك- بلند), باستعمال طريقة الالهال التام للتداخل التفاضلي (CNDO) و المتضمنة تقريب وحدة الخلية الكبيرة (LUC) التي تحتوي على ثمان ذرات. كما تمت دراسة تأثير إجهادي الكبس و السحب و لمدى من (٠ GPa) الى (١٠٠٠ GPa) و كذلك تأثير درجة الحرارة و لمدى من (٠ K) الى (١٠٠٠ K) بصورة منفردة في هذه الخواص. و قد أخذ بالحسبان تأثير طاقة نقطة الصفر في طاقة الربط و التصحيحات النسبية في حزم الطاقة.

إن مقارنة النتائج التي تم الحصول عليها باستعمال هذه الطريقة (CNDO-LUC) مع النتائج العملية، أظهرت توافقاً ممتازاً لقيم ثابت الشبكة و معامل المرونة الحجمي و طاقة الربط و حزمة التكافؤ، إلا أنها كانت ذات تباين واضح بالنسبة الى قيم توزيع الشحنة و فجوتي الطاقة المباشرة و غير المباشرة و التي تتفق مع نتائج الدراسات السابقة و التي تستعمل نفس الطريقة، أما حزمة التوصيل فلم يتم العثور على قيمة عملية أو نظرية اخرى لاجراء المقارنة.

و قد تبين من النتائج أنه بزيادة إجهاد الكبس يقل ثابت الشبكة، و يزداد معامل المرونة الحجمي، و تزداد كثافة شحنة التكافؤ عند الذرات و في المسافة بين الذرات، و تزداد طاقة الربط، و يزداد عرض حزمي التكافؤ و التوصيل و فجوتي الطاقة المباشرة و غير المباشرة. أما نتائج تأثير إجهاد السحب فتظهر تصرفاً معاكساً لكل الصفات المذكورة، ما عدا حصول زيادة في كل من كثافة شحنة التكافؤ عند الذرات، و طاقة الربط، بينما عرض فجوتي الطاقة المباشرة و غير المباشرة يقل الى ضغط (٦٠ - ٩٠) GPa على التوالي ثم يبدأ بالتزايد بعد هذه القيم من إجهاد السحب.

إن زيادة درجة الحرارة تؤدي الى زيادة في قيمة كل من ثابت الشبكة، و طاقة الربط، و كثافة شحنة التكافؤ عند الذرات و نقصانها في المسافة بين الذرات، و كذلك نقصان في كل من قيمة معامل المرونة الحجمي، عرض حزمي التكافؤ و التوصيل و فجوتي الطاقة المباشرة و غير المباشرة.

قائمة المحتويات

الصفحة	التسلسل / الموضوع
i	الخلاصة
ii	قائمة المحتويات
iv	قائمة الجداول
v	قائمة الأشكال
vi	قائمة الرموز و المصطلحات
	الفصل الأول
١	١-١ / المقدمة
١	٢-١ / من دي برولي إلى شرودنجر
٢	٣-١ / ذرة الهيدروجين
٣	٤-١ / معادلة شرودنجر لنظام متعدد الجسيمات
٤	٥-١ / الخطوات الأساسية لطريقة هار تري- فوك
٤	١-٥-١ / الحالة المستقرة
٤	٢-٥-١ / تقريب بورن- أبنهايمر
٤	٣-٥-١ / الوحدات الذرية
٥	٤-٥-١ / تقريب الجسيم الواحد
٥	٥-٥-١ / محدد سلاتر
٦	٦-٥-١ / التراكب الخطي للمدارات الذرية
٦	٧-٥-١ / تقريب هار تري- فوك
١٠	٦-١ / المدارات
١٠	١-٦-١ / المجاميع الأساسية
١١	٢-٦-١ / أنواع المدارات الذرية

١٢	٧-١ / طاقة الترابط
١٢	١-٧-١ / نظرية دالية الكثافة
١٣	٢-٧-١ / تفاعل الهيئة
١٤	٣-٧-١ / نظرية اضطراب مولر- پلست
١٥	٨-١ / طاقة نقطة الصفر
١٦	٩-١ / التصحيحات النسبية
١٧	١٠-١ / الحالة الصلبة
١٧	١-١٠-١ / المواد غير البلورية
١٧	٢-١٠-١ / المواد البلورية
١٨	١١-١ / أنواع الاواصر
١٨	١-١١-١ / الأصرة الأيونية
١٨	٢-١١-١ / آصرة فاندرفالز
١٩	٣-١١-١ / الأصرة المعدنية
١٩	٤-١١-١ / الأصرة التساهمية
١٩	١٢-١ / نتريد البورون المكعب
٢١	١٣-١ / الهدف من البحث
٢٢	١٤-١ / الدراسات السابقة
 الفصل الثاني
٢٦	١-٢ / الطرائق شبه التجريبية
٢٦	٢-٢ / طريقة الإهمال التام للتداخل التفاضلي
٢٨	٣-٢ / إختيار المعلومات
٢٩	٤-٢ / تقنية خلية الوحدة الكبيرة
٣١	٥-٢ / إختيار خلية الوحدة الكبيرة
٣٣	٦-٢ / وحدة الخلية الكبيرة ضمن الإهمال التام للتداخل التفاضلي

٣٤ /٧-٢ طريقة الترابط الوثيق

..... الفصل الثالث

٣٥ /١-٣ البرنامج الحاسوبي

٣٧ /٢-٣ خواص بلورة نتريد البورن المكعبة في الظروف الإعتيادية

٣٩ /٣-٣ تأثير إجهاد الكبس و إجهاد السحب في خواص البلورة

٣٩ /١-٣-٣ الحجم

٤١ /٢-٣-٣ معامل المرونة الحجمي

٤٣ /٣-٣-٣ توزيع شحنة التكافؤ

٤٧ /٤-٣-٣ طاقة الربط

٤٨ /٥-٣-٣ حزم الطاقة

٥٣ /٤-٣ تأثير درجة الحرارة في خواص البلورة

٥٣ /١-٤-٣ الحجم

٥٤ /٢-٤-٣ معامل المرونة الحجمي

٥٥ /٣-٤-٣ توزيع شحنة التكافؤ

٥٩ /٤-٤-٣ طاقة الربط

٥٩ /٥-٤-٣ حزم الطاقة

..... الفصل الرابع

٦٢ /١-٤ الطاقة الكلية

٦٣ /٢-٤ تأثير الحجم بالضغط و درجة الحرارة

٦٦ /٣-٤ تأثير معامل المرونة الحجمي بالضغط و درجة الحرارة

٦٧ /٤-٤ تأثير توزيع شحنة التكافؤ بالضغط و درجة الحرارة

٧٠ /٥-٤ تأثير طاقة الربط بالضغط و درجة الحرارة

٧١ /٦-٤ تأثير حزم الطاقة بالضغط و درجة الحرارة

٧٦ /٧-٤ الإستنتاجات

٧٧ الإقتراحات /٨-٤
٧٨ المصادر

قائمة الجداول

	الجدول/ العنوان الصفحة
	(١-٢) / قيم المعلومات المستعملة في البحث الحالي مقارنة مع القيم المناظرة لباحثين آخرين
٢٩
٣٢	(٢-٢) / النقاط عالية التناظر ومواقعها في فضاء الطور بوحدات $(2\pi/a_0)$
٣٧	(١-٣) / رقم التكرار و القيمة المقابلة للطاقة الكلية للشبيكة
	(٢-٣) / الخواص التركيبية لنتريد البورون الماسي التركيب المحسوبة في ضغط صفر و درجة
٣٩	حرارة (٣٠٠ K) و مقارنتها مع نتائج آخرين
٧٣	(١-٤) / القيم المحسوبة لبعض النقاط عالية التناظر و تركيبها بصورة تقريبية

قائمة الأشكال

	الشكل/ العنوان الصفحة
١٨	(١-١) / النظام المكعبي متمركز الوجوه
١٩	(٢-١) / تركيب شبيكة زنك- بلند لنتريد البورون المكعب
٣٦	(١-٣) / المخطط الإنسيابي للبرنامج
٣٨	(٢-٣) / تغير الطاقة الكلية المحسوبة مع ثابت الشبيكة لوحدة خلية نتريد البورون المكعب .
٤٠	(٣-٣أ) / تغير حجم وحدة الخلية مع إجهاد الكبس
٤١	(٣-٣ب) / تغير حجم وحدة الخلية مع إجهاد السحب
٤٢	(٣-٤أ) / تغير معامل المرونة الحجمي مع إجهاد الكبس

- ٤٢ / (٤-٣) تغيير معامل المرونة الحجمي مع إجهاد السحب
- ٤٤ ... / (١٥-٣) توزيع شحنة التكافؤ للمستوي (١١٠) بوحدات (e/V) عند ضغط (٩٧ GPa) - ...
- ٤٤ / (٥-٣) توزيع شحنة التكافؤ للمستوي (١١٠) بوحدات (e/V) عند ضغط (٠ GPa)
- ٤٤ .. / (٥-٣) توزيع شحنة التكافؤ للمستوي (١١٠) بوحدات (e/V) عند ضغط (٩٧ GPa) ..
- ٤٥ .. / (١٦-٣) توزيع شحنة التكافؤ للمستوي (٠٠١) بوحدات (e/V) عند ضغط (٩٧ GPa) ..
- ٤٥ ... / (٦-٣) توزيع شحنة التكافؤ للمستوي (٠٠١) بوحدات (e/V) عند ضغط (٠ GPa) ...
- ٤٥ .. / (٦-٣) توزيع شحنة التكافؤ للمستوي (٠٠١) بوحدات (e/V) عند ضغط (٩٧ GPa) ..
- ٤٦ .. / (١٧-٣) توزيع شحنة التكافؤ للمستوي (٤٠٠) بوحدات (e/V) عند ضغط (٩٧ GPa) ..
- ٤٦ ... / (٧-٣) توزيع شحنة التكافؤ للمستوي (٤٠٠) بوحدات (e/V) عند ضغط (٠ GPa) ...
- ٤٦ .. / (٧-٣) توزيع شحنة التكافؤ للمستوي (٤٠٠) بوحدات (e/V) عند ضغط (٩٧ GPa) ..
- ٤٧ / (١٨-٣) تغيير طاقة الربط مع إجهاد الكبس
- ٤٨ / (٨-٣) تغيير طاقة الربط مع إجهاد السحب
- ٤٩ / (١٩-٣) تغيير عرض حزمة التكافؤ مع ضغط الكبس
- ٤٩ / (٩-٣) تغيير عرض حزمة التكافؤ مع ضغط السحب
- ٥٠ / (١٠-٣) تغيير عرض حزمة التوصيل مع ضغط الكبس
- ٥٠ / (١٠-٣) تغيير عرض حزمة التوصيل مع ضغط السحب
- ٥١ / (١١-٣) تغيير عرض فجوة الطاقة المباشرة مع ضغط الكبس
- ٥١ / (١١-٣) تغيير عرض فجوة الطاقة المباشرة مع ضغط السحب
- ٥٢ / (١٢-٣) تغيير عرض فجوة الطاقة غير المباشرة مع ضغط الكبس
- ٥٢ / (١٢-٣) تغيير عرض فجوة الطاقة غير المباشرة مع ضغط السحب
- ٥٤ / (١٣-٣) تغيير حجم وحدة الخلية مع درجة الحرارة
- ٥٥ / (١٤-٣) تغيير معامل المرونة الحجمي مع درجة الحرارة
- ٥٦ .. / (١٥-٣) توزيع شحنة التكافؤ للمستوي (١١٠) بوحدات (e/V) عند درجة حرارة (٠ K) ..

- ٥٦ (١٠٠٠ K) / (١٥-٣) توزيع شحنة التكافؤ للمستوي (١١٠) بوحدات (e/V) عند درجة حرارة
- ٥٧ .. / (١٦-٣) توزيع شحنة التكافؤ للمستوي (١٠١) بوحدات (e/V) عند درجة حرارة (٠ K) ..
- ٥٧ (١٠٠٠ K) / (١٦-٣) توزيع شحنة التكافؤ للمستوي (١٠١) بوحدات (e/V) عند درجة حرارة
- ٥٨ .. / (١٧-٣) توزيع شحنة التكافؤ للمستوي (٤٠٠) بوحدات (e/V) عند درجة حرارة (٠ K) ..
- ٥٨ (١٠٠٠ K) / (١٧-٣) توزيع شحنة التكافؤ للمستوي (٤٠٠) بوحدات (e/V) عند درجة حرارة
- ٥٩ / (١٨-٣) تغير طاقة الربط مع درجة الحرارة
- ٦٠ / (١٩-٣) تغير عرض حزمة التكافؤ مع درجة الحرارة
- ٦٠ / (٢٠-٣) تغير عرض حزمة التوصيل مع درجة الحرارة
- ٦١ / (٢١-٣) تغير عرض فجوة الطاقة المباشرة مع درجة الحرارة
- ٦١ / (٢٢-٣) تغير عرض فجوة الطاقة غير المباشرة مع درجة الحرارة
- ٧٥ / (١-٤) نشوء الحزم في مادة السيليكون الماسي التركيب

قائمة الرموز والمصطلحات

الرمز : المصطلح

..... الابجدية الانكليزية

a : ثابت الشبكة

$a_{a.u.}$: وحدة المسافة بنظام الوحدات الذرية

a_b : نصف قطر بور

- a_c : ثابت الشبكة الذي تبدأ عنده الحزم بالعودة الى مدارات ذرية
- A_D : مصفوفة المتجهات الانتقالية للخلية الابتدائية
- A_μ : الالفة الالكترونية
- a_o : ثابت الشبكة عند نقطة الاستقرار
- au : وحدة الطاقة بنظام الوحدات الذرية
- B : معامل المرونة الحجمي عند اي ضغط
- $basis$: عدد الدوال الاساسية الكلي في وحدة الخلية الكبيرة
- B_D : مصفوفة المتجهات الانتقالية للخلية البرافيزية
- B_o : معامل المرونة الحجمي عند ضغط صفر
- B'_o : مشتقة معامل المرونة الحجمي بالنسبة للضغط
- $B_o(T_e)$: معامل المرونة الحجمي عند أية درجة حرارة
- C : ثابت القوة
- c : سرعة الضوء
- c-BN : نتريد البورون المكعب
- CBW : عرض حزمة التوصيل
- C_{cp} : معاملات تراكب المدار البلوري
- $cells$: العدد الكلي لوحدات الخلية الكبيرة
- C_{LUC} : ثابت وحدة الخلية الكبيرة
- CNDO : طريقة الاهمال التام للتداخل التفاضلي
- C_{vi} : معاملات تراكب المدار الجزيئي
- d : عامل يحدد درجة الاضطراب
- d_b : طول الأصرة
- DBG : فجوة الطاقة المباشرة

- e : شحنة الالكترون
- E : الطاقة الكلية للنظام
- E_{coh} : طاقة الربط
- $E_{corr.}$: طاقة الترابط
- E_{exa} : طاقة النظام الدقيقة غير النسبية
- EES : الكهروسالبية للمدار s
- EEP : الكهروسالبية للمدار p
- E_{el} : الطاقة الالكترونية
- E_{free} : طاقة المدارين (sp) للذرات الحرة
- E_{HF} : الطاقة المحسوبة بواسطة طريقة هارترى- فوك
- E_K : الطاقة الحركية للذرات
- E_{mol} : الطاقة الكلية للجزيئة
- E_o : الطاقة الكلية عند نقطة الاستقرار
- $E(\rho)$: طاقة الحالة الأرضية كدالة للكثافة
- E_{xc} : طاقة التبادل و الترابط
- E_{zP} : طاقة نقطة الصفر
- F : مؤثر فوك- هاملتون
- f : عامل يحدد مرتبة الحالة المستقرة
- $F_{\mu\nu}$: عناصر مصفوفة فوك- هاملتون ضمن طريقة الاهمال التام للتداخل التفاضلي
- $F_{Oq,jp}$: عناصر مصفوفة فوك- هاملتون ضمن تقنية وحدة الخلية الكبيرة
- F_{pp} : عناصر مصفوفة فوك- هاملتون لتقنية وحدة الخلية الكبيرة ضمن طريقة الاهمال التام للتداخل التفاضلي
- $G_{Oq,jp}$: عناصر مصفوفة هاملتون ثنائية الالكترون ضمن البلورة

- GTO : مدار غاوس
- h : ثابت بلانك
- H^{core} : مؤثر هاملتون للاكترون داخل مجال النواة
- H_D : التصحيح النسبي لطاقة الجهد
- H^{el} : المؤثر الهاملتوني الالكتروني الكلي
- H_{ii} : القيمة المتوقعة للمؤثر H^{core}
- H_{mol} : المؤثر الهاملتوني الكلي للجزيئة
- H_{MV} : التصحيح النسبي للطاقة الحركية
- $H_{\mu\nu}$: عناصر مصفوفة هاملتون للب
- H_o : المؤثر الهاملتوني للنظام غير المضطرب
- H_{PAULI} : مؤثر پاولي
- H_{SO} : التصحيح النسبي لتفاعل البرم- المدار
- $H_{oq,ip}$: عناصر مصفوفة هاملتون الاحادية الالكترون ضمن البلورة
- H_1 : المؤثر الهاملتوني احادي الالكترون
- H_2 : المؤثر الهاملتوني ثنائي الالكترون
- IBG : فجوة الطاقة غير المباشرة
- I_μ : جهد التأين
- INDO : الاهمال المتوسط للتداخل التفاضلي
- J_{ij} : تكاملات كولوم
- J_j : مؤثر كولوم
- K : نقطة في فضاء الطور
- K : عدد الدوال الاساسية الفراغية
- k : العدد الموجي

- k_B : ثابت بولتزمان
- K_{ij} : تكاملات التبادل
- K_j : مؤثر التبادل
- L : نقطة في فضاء الطور
- l : عدد المداري
- LUC : وحدة الخلية الكبيرة
- M : عدد الدوال الاساس
- m_e : كتلة الالكترون
- m_l : عدد الكم المغناطيسي
- M_N : كتلة النواة
- $MNDO$: الاهمال المحور للتداخل التفاضلي
- N : عدد الانوية
- n : عدد الكم الاساسي
- n^* : عدد الكم الاساسي الفعال
- N_α : ثابت العيارية
- $NNDO$: اهمال التداخل التفاضلي ثنائي الذرة
- P : الضغط
- p : مدار ذري
- ρ_e : زخم الالكترون
- P_{me} : مؤثر الاضطراب
- $P_{\mu\nu}$: مصفوفة الكثافة
- ρ_p : زخم الجسيم
- \bar{R} : موقع النواة

- \bar{r} : موقع الالكترون
- r : المتجه النصف قطري
- R_{AB} : المسافة بين النواتين
- r_{iA} : المسافة بين الالكترون و النواة
- r_{ij} : المسافة بين الالكترونين
- R_{LUC} : مضفوفة الشبكة المقلوبة
- $R_n(r)$: الجزء النصف قطري للدالة الموجية للهيدروجين
- s : مدار ذري
- s : ثابت التمثيل
- S_L : عدد مدارات البرم
- STO : مدار سلاتر
- $S_{\mu\nu}$: تكامل التداخل
- T : الطاقة الحركية
- \hat{T} : مؤثر الطاقة الحركية
- T_e : درجة الحرارة
- T_m : درجة حرارة الانصهار
- T_o : درجة الصفر المطلق
- $T(\rho)$: الطاقة الحركية كدالة للكثافة
- u : الازاحة التي تقطعها الذرة
- V : حجم وحدة الخلية
- \hat{V} : مؤثر الطاقة الكامنة
- V_a : الطاقة الكامنة
- V_{AB} : تكامل الجهد

- VBW : عرض حزمة التكافؤ
- V_c : جهد البلورة
- V_{eff} : الجهد المؤثر
- V_{HF} : الجهد المحسوب بواسطة طريقة هار تري- فوك
- V_{ion} : جهد الايونات الخارجي
- V_{NN} : التنافر الكهروستاتيكي
- V_o : حجم وحدة الخلية عند نقطة الاستقرار
- V_{xc} : جهد الترابط و التبادل
- W : نقطة في فضاء الطور
- X : نقطة في فضاء الطور
- X : عدد محدد من وحدات الخلايا الكبيرة
- X : عدد الالكترونات
- $Y_{Im}(\theta\phi)$: دالة التوافقيات الكروية
- Z : العدد الذري

..... الابجدية الاغريقية

- α : الالاس الكاوسي
- α_L : معامل التمدد الحراري الخطي
- β : معلم الترابط
- β_{AB} : مؤثر الترابط
- Γ : نقطة في فضاء الطور
- γ : مدار الالكترون على الذرة B فقط.
- γ_{AB} : معدل التنافر الكهروستاتيكي
- Δ : نقطة في فضاء الطور

δ : مدار الالكترون على الذرة B فقط

$\delta_{\mu\nu}$: دلتا كرونكر

ε_i : طاقة مدار الالكترون

ε_{ij} : القيم الذاتية لمؤثر فوك

ε_0 : ثابت السماحية

ζ : الاس المداري لمدارات سلانتر

θ : زاوية السميت

$\Theta(\theta)$: جزء الدالة الموجية للهيدروجين الذي يعتمد على المتغير θ

θ_0 : درجة حرارة دي باي

κ : مدار الالكترون على الذرة A فقط

λ : مدار الالكترون على الذرة B

λ_p : الطول الموجي للجسيم

μ : مدار الالكترون على الذرة A

ν : مدار الالكترون على الذرة A

$\bar{\nu}$: مدار الالكترون على الذرة B

ξ : مدار الالكترون على الذرة A فقط

$\rho(r)$: دالة الكثافة

Σ : نقطة في فضاء الطور

σ : مدار الالكترون على الذرة B

$\bar{\sigma}$: إحداثيات البرم للالكترون

σ_p : المحددات البرمية لباولي

ϕ : زاوية الزوال

ϕ_0 : مدار گاوس

ϕ_i : الدالة الاساس ضمن طريقة هار تري- فوك

ϕ_s : مدار سلاتر

$\Phi(\phi)$: جزء الدالة الموجية للهيدروجين الذي يعتمد على المتغير ϕ

ϕ_q^o : الدالة الاساس ضمن تقنية وحدة الخلية الكبيرة

χ : معامل يحدد مرتبة الحد

Ψ : الدالة الموجية الكلية للنظام

ψ : المدار الجزيئي للالكترون

Ψ_a^r : الدالة الموجية الكلية للنظام عندما يوجد تحفيز أحادي

Ψ_{ab}^{rs} : الدالة الموجية الكلية للنظام عندما يوجد تحفيز ثنائي

Ψ_c : الدالة الموجية للبلورة

Ψ_{mol} : الدالة الموجية الكلية للجزيئة

Ψ_o : الدالة الموجية الكلية للنظام المستقر

ω : التردد الزاوي للذبذبة

\hbar : ثابت ديراك

الفصل الأول

المقدمة

ما هو التصرف الحقيقي للالكترونات داخل الجزيئات [١]؟

روبرت س. موليكين

هذا هو التساؤل الذي ينبغي الاجابة عليه لكي نفهم خواص البلورات، و منها نتريد البورون بشكل دقيق و معمق، و هذا ما سيتم توضيحه في الفقرات التالية.

٢-١ / من دي برولي إلى شرودنكر

FROM DE-BROGLI TO SCHRÖDINGER

في عام ١٩٢٤ قدم الفيزيائي الفرنسي دي برولي طرحه الذي يقول بان كل ماده تمتلك صفات موجية أنية تظهر بصورة واضحة في الجسيمات الدقيقة كالالكترونات, إذ تمكن من ربط ازدواجية الصفات هذه عبر المعادلة:

$$\lambda_p = \frac{h}{p_p} \quad (1-1)$$

حيث λ_p هو الطول الموجي للجسيم, و h هو ثابت بلانك, و p_p هي زخم الجسيم [٢].

في عام ١٩٢٧ ثبت هذا التوجه عملياً على يد (Davisson و Germer) و هو نفس العام الذي قدم فيه الألماني شرودنكر اقتراح المعادلة الموجية, الذي يتضمن حسب رأيه إبدال دوال الطاقة الحركية T و الطاقة الكامنة V_a في معادلة الطاقة الكلية للنظام E من ناحية المنظور الكلاسيكي (معادلة (٢-١)) بمؤثرات خطية \hat{T} و \hat{V} على التوالي, و إدخال المعادلة الموجية فيها للحصول على حل لها و الذي يتمثل بالدالة الموجية الكلية للنظام Ψ و بالتالي الحصول على وصف ملائم للصفة الموجية للجسيم [٣].

$$T + V_a = E \quad (2-1) \quad (3-1)$$

$$(\hat{T} + \hat{V})\Psi = E\Psi$$

تتكون ذرة الهيدروجين من إلكترون واحد يدور حول بروتون واحد يمثل نواة الذرة. هذا يعني إن حل معادلة شرودنكر يصف حركة إلكترون واحد فقط مقترن بمجال نواته فقط. إذ يمكن كتابة معادلة شرودنكر لهذه الحالة و بالإحداثيات الكروية [٤]

$$\frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} r^2 \frac{\partial \Psi}{\partial r} + \frac{1}{r^2 \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \sin \theta \frac{\partial \Psi}{\partial \theta} + \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2 \Psi}{\partial \phi^2} + \frac{2m_e}{\hbar^2} \left(E + \frac{Ze^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \Psi = 0 \quad (٤-١)$$

حيث \hbar هو ثابت بلانك مقسوم على 2π [٥]، و m_e كتلة الإلكترون، و Z العدد الذري، و e شحنة الإلكترون، و ϵ_0 السماحية الفراغية [٦]، و r المتجه النصف قطري، و θ زاوية السم، و ϕ زاوية الزوال. من خلال عملية فصل المتغيرات يمكن جعل الدالة Ψ مكونة من حاصل ضرب ثلاث دوال [٧] لكل واحد منها حل حسب المعادلات الآتية:

$$\Psi(r, \theta, \phi) = R(r) \times \Theta(\theta) \times \Phi(\phi) \quad (٥-١)$$

حيث الدالة $R(r)$ هي الجزء النصف قطري لدالة الهيدروجين الموجية، بينما الدالتين $\Theta(\theta)$ و $\Phi(\phi)$ تسمى بالتوافقيات الكروية. إن هذه الدوال الثلاثة تمثل بالصيغ الآتية:

$$\Phi(\phi) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \exp(im_l \phi) \quad (٦-١)$$

$$\Theta(\theta) = \left[\frac{(2l+1)(l-|m_l|)!}{2(l+|m_l|)!} \right] \frac{(1-w^2)^{\frac{m_l}{2}}}{2^l l!} \frac{\partial^{m_l+l}}{\partial w^{m_l+l}} (w^2-1)^l \quad (٧-١)$$

$$R_{nl}(r) = - \left\{ \left(\frac{2Z}{na_b} \right)^3 \frac{(n-l-1)}{2n[(n+l)!]^3} \right\}^{\frac{1}{2}} \left(\frac{2Zr}{na_b} \right)^l \exp\left(-\frac{Zr}{na_b} \right) \sum_{k_n=0}^{n-l-1} (-1)^{k_n+1} \left(\frac{2Zr}{na_b} \right)^{k_n}$$

$$\frac{[(n+l)!]^2}{(n-l-1-k_n)!(2l+1+k_n)!k_n!} \quad (٨-١)$$

حيث m_l عدد الكم المغناطيسي، l عدد المداري، n عدد الكم الرئيسي، a_b نصف قطر بور،

و لدينا

$$k_n = 0, \dots, (n-l-1) \quad (٩-١)$$

$$w = \cos \theta \quad (١٠-١)$$

٤-١ / معادلة شرودنجر لنظام متعدد الجسيمات

SCHRÖDINGER EQUATION FOR M-PARTICLE SYSTEM

إن أبسط صورة للمؤثر الهاملتوني لنظام يحتوي على عدد N من الأنوية ذوات الكتلة M_N و

المواقع \vec{R}_N ، كما أن العدد الكلي للإلكترونات هو x خلال المواقع \vec{r} [٨] هي كالتالي:

$$(١١-١) \quad H_{mol}(\vec{R}, \vec{r}) = -\sum_{A=1}^N \frac{\hbar^2 \nabla_A^2}{2M_A} + \frac{1}{2} \sum_{A,B=1, A \neq B}^N \frac{Z_A Z_B e^2}{|\vec{R}_A - \vec{R}_B|} - \sum_{i=1}^x \frac{\hbar^2 \nabla_i^2}{2m_e} - \sum_{A=1}^N \sum_{i=1}^x \frac{Z_A e^2}{|\vec{R}_A - \vec{r}_i|} + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1, i \neq j}^x \frac{e^2}{|\vec{r}_i - \vec{r}_j|}$$

يمثل H_{mol} المؤثر الهاملتوني الكلي الجزيئي، و Z_N يمثل العدد الذري للذرة (N)، و ∇_i يمثل

مؤثر لابلاس للإلكترون، و ∇_A يمثل مؤثر لابلاس للنواة (A). إن التعامل مع (المعادلة (١١-١)) ليس

بالسهولة التي ظهرت بها ذرة الهيدروجين حيث تحتاج إلى معاملة أكثر تعقيداً للحصول على الحل والذي

سيبين تالياً.

١-٥ / الخطوات الأساسية لطريقة هارتري- فوك

BASIC STEPS FOR HARTREE-FOCK METHOD

STEADY STATE

١-٥-١ / الحالة المستقرة

إن تبني طاقة جهد معتمدة على موقع الجسيم فقط يفرض مؤثراً هاملتونياً غير معتمد على الزمن و
تغيره [٩, ١٠].

١-٥-٢ / تقريب بورن- أوبنهايمر

BORN-OPPENHEIMER APPROXIMATION

هذا التقريب أعتمد على التوافق الآني بين حركة الإلكترون و التغير الحاصل في موقع النواة،
مرتكز على حقيقة أن كتلة الإلكترون أصغر بكثير من كتلة النواة و بالتالي فإن سرعته أكبر و تأقلمه مع
التغيرات المحيطة يكون أنياً، فتصبح الصيغة الرياضية للمؤثر الهاملتوني مع هذا التقريب [١١]، و
باستعمال الوحدات الذرية الموضحة في الفقرة التالية، هي

$$H^{el} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_A \sum_i \frac{Z_A}{r_{Ai}} + \sum_{i<j} \frac{1}{r_{ij}} \quad (12-1)$$

حيث يمثل H^{el} المؤثر الهاملتوني الالكتروني الكلي، و r_{Ai} المسافة بين النواة (A) و الالكترون (

(i).

١-٥-٣ / الوحدات الذرية (هارتري) ATOMIC (HARTREE) UNITS

أبتكر نظام الوحدات هذا للتخلص من ثوابت الأعداد الكثيرة كي يصبح التعاطي مع هذه المعادلات أسهل، حيث فرض أن $(\hbar=e=m_e=c=1)$ [١٣،١٢] و التحويلات [١٥،١٤،١٠] هي

$$a_{a.u.} = \frac{\hbar^2}{me^2} = 0.529 \times 10^{-10} m \quad (١٣-١)$$

$$au = \frac{me^4}{\hbar^2} = 4.35 \times 10^{-18} J = 27.21 eV \quad (١٤-١)$$

إذ تمثل $a_{a.u.}$ و au وحدات المسافة و الطاقة بنظام هار تري.

١-٥-٤ / تقريب الجسيم الواحد ONE PARTICLE APPROXIMATION

من الملائم بصورة أكثر وصف كل إلكترون بدالة موجية خاصة به بحيث إن هذه الدوال الموجية الفردية للإلكترونات تساهم في تكوين داله موجية كلية للجزيئية، حسب

$$\psi = \psi(\vec{r}, \vec{\sigma}) \quad (١٥-١)$$

ψ هي الدالة الموجية للإلكترون و تسمى أيضا المدار الجزيئي للإلكترون، و $\vec{\sigma}$ إحداثيات اليرم.

١-٥-٥ / محدد سلاتر SLATTER DETERMINANT

الدالة الموجية لنظام متعدد الجسيمات (Ψ) تتكون من دوال المدارات الجزيئية لمحتوياتها حسب الفقرة السابقة، ولضرورة الحفاظ على مبدأ اللاتناظر إذا ما حصل تغيير في إحداثيات الجسيمات اقترح سلاتر أن تصاغ هذه الدالة على شكل محدد كالاتي [١٦،١٧]:

$$\Psi(1,2,\dots,x) = \frac{1}{\sqrt{(x)!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \psi_2(1) & \dots & \psi_x(1) \\ \psi_1(2) & \psi_2(2) & \dots & \psi_x(2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(x) & \psi_2(x) & \dots & \psi_x(x) \end{vmatrix} \quad (١٦-١)$$

١-٥-٦ / التراكب الخطي للمدارات الذرية

LINEAR COMBINATION OF ATOMIC ORBITALS

المدارات الجزيئية بحد ذاتها معقدة الشكل، الأمر الذي قاد روثان لاستعمال المدارات الذرية لإعطاء وصف للمدار الجزيئي على أساس التراكب الخطي لها [١٨]

$$\psi = \sum_{vi}^M C_{vi} \phi_i \quad (١٧-١)$$

تمثل ϕ_i الدالة الأساس، و C_{vi} معاملات تراكب المدار الجزيئي، و M عدد الدوال الأساسية.

١-٥-٧ / تقريب هارتري-فوك HARTREE-FOCK APPROXIMATION

تقريب هارتري-فوك [١٧] يبدأ باستعمال تقريب بورن-أبنهايمر إذ يختزل حل (المعادلة (١١-١)) و يحصره بالدالة الموجية الالكترونية، و بالتالي فان الطاقة الكلية للنظام تكون بالصيغة الآتية [١٩]:

$$E = E_{el} + V_{NN} \quad (١٨-١)$$

حيث لدينا [٢٠]

$$E_{el} = \langle \psi | H^{el} | \psi \rangle \quad (١٩-١)$$

$$V_{NN} = \sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (٢٠-١)$$

يمثل V_{NN} التنافر الكهروستاتيكي بين الانوية، و E_{el} الطاقة الكلية الالكترونية. إضافة إلى أن المؤثر الهاملتوني الالكتروني H^{el} في تقريب بورن-أبنهايمر يمكن شطره إلى

$$H^{el} = H_1 + H_2 \quad (٢١-١)$$

حيث H_1 هو المؤثر الهاملتوني الأحادي للإلكترون، و H_2 هو المؤثر الهاملتوني الثنائي للإلكترون، كما إن صيغتهما تكونان كالآتي:

$$H_1 = \sum_i h(i) = \sum_i H^{core}(i) \quad (22-1)$$

$$H^{core} = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_A Z_A r_{iA}^{-1} \quad (23-1)$$

$$H_2 = \sum_{i<j} \sum_j r_{ij}^{-1} \quad (24-1)$$

حيث H^{core} هو المؤثر الهاملتوني للإلكترون واحد داخل مجال النوى، و r_{iA}^{-1} المسافة بين الإلكترون و النواة، و r_{ij}^{-1} المسافة بين الإلكترونين. باستعمال صيغة القيمة المتوقعة للمؤثر الهاملتوني احادي الألكترون، نحصل على المعادلات الآتية:

$$\langle \psi | H^{el} | \psi \rangle = \langle \psi | H_1 | \psi \rangle + \langle \psi | H_2 | \psi \rangle \quad (25-1)$$

$$\langle \psi | H_1 | \psi \rangle = 2 \sum_{i=1}^x H_{ii} \quad (26-1)$$

$$H_{ii} = \int \psi_i(i)^* H^{core} \psi_i(i) \partial \tau_i \quad (28-1)$$

$$\langle \psi | H_2 | \psi \rangle = \sum_i \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (29-1)$$

$$J_{ij} = \iint \psi_i^*(i) \psi_j^*(j) \frac{1}{r_{ij}} \psi_i(i) \psi_j(j) \partial \tau_i \partial \tau_j$$

$$K_{ij} = \iint \psi_i^*(i) \psi_j^*(j) \frac{1}{r_{ij}} \psi_j(i) \psi_i(j) \partial \tau_i \partial \tau_j \quad (30-1)$$

حيث H_{ii} يمثل القيمة المتوقعة للمؤثر H^{core} ، و J_{ij} تسمى تكاملات كولوم، بينما تسمى K_{ij} تكاملات التبادل. إن العامل (٢) في (المعادلة (٢٦-١)) ناتج من كون كل مدار يضم إلكترونين، أما $\partial \tau_j$ و $\partial \tau_i$ فتمثل عناصر الحجم للإلكترونين (i) و (j) على التوالي. مما سبق فإن الطاقة الكلية للإلكترون تصبح بالصيغة الآتية:

$$E_{el} = 2 \sum_i H_{ii} + \sum_i \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (31-1)$$

و من خلال استعمال تعاملات رياضية خاصة [٣] مع المعادلة اعلاه نحصل على

$$\left[H^{core} + \sum_j (2J_j - K_j) \right] \psi_i = \sum_j \varepsilon_{ij} \psi_i \quad (٣٢-١)$$

يسمى J_j و K_j بمؤثرات كولوم و التبادل و على التوالي، حيث

$$J_j(i) = \int \psi_j^*(j) \frac{1}{r_{ij}} \psi_j(j) \delta \tau_j \quad (٣٣-١)$$

$$K_j(i) \psi_i(i) = \left[\int \psi_j^*(j) \frac{1}{r_{ij}} \psi_j(j) \delta \tau_j \right] \psi_{j(i)} \quad (٣٤-١)$$

و يمكن كتابة (المعادلة (٣٢-١)) بالصيغة:

$$F \psi_i = \sum_j \varepsilon_{ij} \psi_j \quad (٣٥-١)$$

حيث F يمثل مؤثر فوك- هاملتون، و ε_{ij} يمثل القيم الذاتية للمؤثر F . إن المعادلة الاخيرة يمكن

كتابتها بالصيغة:

$$F \psi_i = \varepsilon_i \psi_i \quad (٣٦-١)$$

$$\varepsilon_i = H_{ii} + \sum_j^x (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (٣٧-١)$$

حيث ε_i طاقة مدار الالكترين. و بإدخال تقريب روثان- هال ينتج لدينا

$$F \sum_\nu C_{\nu i} \phi_\nu(i) = \varepsilon_i \sum_\nu C_{\nu i} \phi_\nu(i) \quad (٣٨-١)$$

من خلال ضرب طرفي (المعادلة (٣٨-١)) بـ $(\phi_\mu^*(i))$ و إجراء التكامل نحصل على معادلة ذات

مصفوفة بالشكل

$$\sum_\nu F_{\mu\nu} C_{\nu i} = \varepsilon_i \sum_\nu S_{\mu\nu} C_{\nu i} \quad (٣٩-١)$$

هذه المعادلة تدعى معادلة روثان- هال، و $F_{\nu\mu}$ يمثل عناصر مصفوفة مؤثر فوك- هاملتون، $S_{\mu\nu}$ هو

تكامل التداخل، و كل من ν و μ يمثلان مدارين على الذرة A، و بالتالي يكون لدينا

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}^*(i) \phi_{\nu}(i) \partial \tau_i \quad (٤٠-١)$$

$$F_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}^*(i) F \phi_{\nu}(i) \partial \tau_i \quad (٤١-١)$$

بالتالي يمكن كتابة مؤثر فوك- هاملتون بالصيغة:

$$F = H_{ii}^{core} + \sum_j (2J_{ij} - K_{ij}) \quad (٤٢-١)$$

و كذلك يمكن كتابة تكامل كولوم و التبادل بالصيغتين الآتيتين و على التوالي

$$J_{ij} = \sum_{\mu\lambda\nu\sigma} C_{\mu i}^* C_{\lambda j}^* C_{\nu i} C_{\sigma j} (\mu\nu|\lambda\sigma) \quad (٤٣-١)$$

$$K_{ij} = \sum_{\mu\lambda\nu\sigma} C_{\mu i}^* C_{\lambda j}^* C_{\nu i} C_{\sigma j} (\mu\lambda|\nu\sigma) \quad (٤٤-١)$$

حيث $(\mu\nu|\lambda\sigma)$ و $(\mu\lambda|\nu\sigma)$ تسمى التكاملات الثنائية، و كل من λ و σ يمثلان مدارين على الذرة

B. إن هذه التكاملات تكتب بالصيغتين الآتيتين:

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \iint \phi_{\mu}(i) \phi_{\nu}(i) \frac{1}{r_{ij}} \phi_{\lambda}(j) \phi_{\sigma}(j) \partial \tau_i \partial \tau_j \quad (٤٥-١)$$

$$(\mu\lambda|\nu\sigma) = \iint \phi_{\mu}(i) \phi_{\lambda}(j) \frac{1}{r_{ij}} \phi_{\nu}(j) \phi_{\sigma}(i) \partial \tau_i \partial \tau_j \quad (٤٦-١)$$

مما سبق فإن معادلة الطاقة الكلية يمكن أن تكتب بالصيغة:

$$E = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} H_{\mu\nu} + \frac{1}{2} \sum_{\mu\nu\lambda\sigma} P_{\mu\nu} P_{\lambda\sigma} [(\mu\nu|\lambda\sigma) - 1/2(\mu\lambda|\nu\sigma)] + V_{NN} \quad (٤٧-١)$$

حيث $P_{\mu\nu}$ هي مصفوفة الكثافة و تأخذ الشكل الآتي:

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_{l=1}^{occ} C_{\mu l}^* C_{\nu l} \quad (٤٨-١)$$

أما $H_{\mu\nu}$ فيمثل عناصر مصفوفة هاملتون للَب و يكتب بالصيغة:

$$H_{\mu\nu} = \int \phi_{\mu}(i) H^{core} \phi_{\nu}(i) \partial \tau_i \quad (٤٩-١)$$

BASIS SETS

١-٦-١ / المجاميع الأساسية

إن عدد الدوال الأساسية المستعملة في مفكوك التراكب الخطي للمدارات الذرية تحدد بدقة المرغوبة للمدارات الجزيئية لكل ذرة داخل النظام، وقد قسمت هذه الدوال إلى ثلاث مجاميع أساسية [٣] هي:

١-٦-١-١ / مجموعة الأساسيات التكافؤية (Valence basis set)، التي تتضمن مدارات التكافؤ فقط.

١-٦-١-٢ / مجموعة الأساسيات المحجمة (Minimal basis set)، التي تتضمن مدارات التكافؤ و القشرة الداخلية، و من أجل الوصول بهذا النوع إلى درجة عالية من الإحاطة بالنظام فقد أُدخلت عليه بعض التحسينات وهي كالاتي:

أ- مجموعة الأساسيات التكافؤية المنشطرة.

ب- مجموعة الأساسيات المنتشرة.

ت- مجموعة الأساسيات المستقطبة.

ث- مجموعة الأساسيات عالية الزخم الزاوي [٩].

١-٦-١-٣ / مجموعة الأساسيات الممتدة (Extended basis set)، التي تتضمن المجاميع الأساسية

الأولى و الثانية إضافة إلى أي عدد من المدارات الذرية الخارجية.

TYPES OF ATOMIC ORBITALS

١-٦-٢ / أنواع المدارات الذرية

إن مجموعة روثان و المجاميع الأساسية تبرز ضرورة تكمن في أن المدار الذري الأكثر شمولية في الوصف يعطي مداراً جزيئياً أكثر واقعية للنظام، ولهذا ظهرت ثلاثة أنواع من المدارات الذرية:

١-٦-٢-١ / مدارات سلاتر (Slater type orbitals (STO))، و التي تمتلك الصيغة [٢١]

$$\phi_s(r, \theta, \phi) = \frac{(2\zeta)^{n+\frac{1}{2}}}{\sqrt{(2n)!}} r^{n^*-1} \exp(\zeta r) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (50-1)$$

حيث

$$\zeta = \frac{Z-s}{n^*} \quad (51-1)$$

ζ هي الأس المداري، و n^* العدد الكمي الأساسي الفعال، و s ثابت التمثيل [٢٢،٣]، و $Y_{lm}(\theta, \phi)$ تمثل دالة التوافقيات الكروية. إن ميزة هذه الدوال الوصف التام للمدارات الذرية لكن التعامل الرياضي معها صعب.

١-٦-٢-٢ / مدارات غاوس (Gaussian type orbitals (GTO)), والتي تمتلك الصيغة

$$\phi_G(r, \theta, \phi) = N_\alpha r^l \exp(-\alpha r^2) Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (52-1)$$

حيث N_α هو ثابت العيارية و يكتب بالشكل الآتي:

$$N_\alpha = 2^{n+1} \left\{ \frac{\alpha^{\frac{2n+1}{4}}}{[\sqrt{2\pi} \times (2n-1)!!]^{\frac{1}{2}}} \right\} \quad (53-1)$$

إن α هو الأس الغاوسي. على النقيض من مدارات سلاتر فإن هذا النوع يكون سهل التعامل رياضياً بينما وصفه للمدارات الذرية يكون قاصراً خاصة بالنسبة للمدارات البعيدة، و الفرق الوحيد بين النوعين يكمن في الجزء نصف القطري.

١-٦-٢-٣ / الدوال الفصية (Lobe functions), وهي عبارة عن دوال سلاتر أو غاوس متناظرة تحيط بالنواة بدل التوافقيات الكروية للحصول على دوال سهلة البرمجة و الانقياد [٢٣].

طاقة الترابط (E_{corr}) هي الفرق بين طاقة النظام المحسوبة بواسطة طريقة هارترى- فوك (E_{HF}) و الطاقة الدقيقة (E_{exa}) (غير النسبية) [٢٤]

$$E_{corr.} = E_{HF} - E_{exa} \quad (٥٤-١)$$

هذا الفرق ناتج عن إهمال حركة الالكترونات المترابطة و التي تمتلك برماً متعكساً [١٧]، كما إن عدم الإحاطة التامة بالترابط الناتج عن حركة الالكترونات المتشابهة البرم [١٨] هو سبب آخر. لذا فإن طريقة هارترى- فوك ذات المجال المتوافق ذاتياً تحتاج إلى بعض الحسابات الإضافية للحصول على هذه الطاقة منها [٢١].

١-٧-١ / نظرية دالية الكثافة DENSITY FUNCTIONAL THEORY

إن أساس هذه الطريقة هو اعتماد كثافة الشحنة تحت تأثير جهد خارجي كمتغير بدل الدالة الموجية للإلكترون [٢٥] المستعملة آنفاً، إضافة إلى تطبيق تأثيرات التبادل والترابط و بفرض إن طاقة الحالة الأرضية $E(\rho)$ هي دالية شاملة لكثافة الشحنة حيث

$$E(\rho) = V_{ion}(\rho) + V_{HF}(\rho) + T(\rho) + E_{xc}(\rho) \quad (٥٥-١)$$

حيث V_{ion} هو جهد الأيونات الخارجي، V_{HF} هو الجهد المحسوب بواسطة طريقة هارترى- فوك، $T(\rho)$ الطاقة الحركية كدالة للكثافة، E_{xc} طاقة التبادل والترابط. من (معادلة ٥٥-١) تنتج لدينا معادلات جديدة تسمى معادلات (Kohn-Sham) لوصف النظام، والتي تشبه إلى حد ما معادلات هارترى- فوك، وهي

$$[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(r, \rho(r))]\psi_i(r) = \varepsilon(r)\psi_i(r) \quad (٥٦-١)$$

حيث يكون لدينا

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^x |\psi_i(r)|^2 \quad (٥٧-١)$$

إذ تمثل $\rho(r)$ دالة الكثافة، و

$$V_{eff}(r, \rho(r)) = V_{ion}(r) + \int \frac{\rho(\bar{r})}{|r - \bar{r}|} d\bar{r} + V_{xc} \quad (٥٨-١)$$

حيث V_{eff} يمثل الجهد المؤثر و V_{xc} هو جهد الترابط و التبادل [٢٦] و الذي يمكن إيجاد الحل له بواسطة ميكانيك (Monte-Carlo) الكمي [٢٧، ٢٨].

CONFIGURATION INTRACTION

١-٧-٢ / تفاعل الهيئة

الهيئة هي الترتيب المميز لإشغال مدارات البرم الالكتروني، و التي تمثل بشكل محدد و يمكن أن يأخذ أكثر من ترتيب يختلف عن محدد هارتري- فوك الأصلي إذا كان هناك أي تحفيز سواء أكان أحادياً أم ثنائياً أم ثلاثياً.. الخ، حيث

$$\Psi = C_o \Psi_o + \sum_{ra} C_a^r \Psi_a^r + \sum_{a<b, r<s} C_{ab}^{rs} \Psi_{ab}^{rs} + \dots \quad (٥٩-١)$$

Ψ_o هي محدد النظام المستقر، و Ψ_a^r و Ψ_{ab}^{rs} هي محددات النظام عندما يوجد تحفيز أحادي و ثنائي على التوالي [١٨].

و عند أخذ جميع الاحتمالات التي يمكن أن تترتب فيها مدارات البرم S_L ، فإن هذه الطريقة تسمى تفاعل الهيئة التام [٢٩]، و العدد الكلي للمحددات التي يمكن أن تنشأ يحسب من

$$\binom{2K}{S_L} = \frac{(2K)!}{S_L!(2K - S_L)!} \quad (٦٠-١)$$

حيث K هو عدد الدوال الأساسية الفراغية [١٧]. إن هذه الطريقة من أكثر الطرائق إستعمالاً [٣٠] لأن محدد هارتري- فوك الأولي يهمل الترابط المتكون للالكترونات ذات البرم المتعاكس [١٨].

١-٧-٣ / نظرية اضطراب مولر- پلست

MØLLER-PLESSET PERTURBATION THEORY

إن فكرة هذه النظرية تتمحور حول إمكانية إيجاد الدوال الموجية للنظام تحت تأثير مجال خارجي، إذا كانت لدينا دواله الموجية الدقيقة و غير المشوشة، إذ فرض (Plesset و Møller) الآتي:

$$H_{mol} \Psi_{mol} = E_{mol} \Psi_{mol} \quad (٦١-١)$$

$$H_{mol} = H_o + \chi P_{me} \quad (٦٢-١)$$

$$\Psi_{mol} = \Psi_{(f)}^{(0)} + \chi \Psi_{(f)}^{(1)} + \chi^2 \Psi_{(f)}^{(2)} + \dots + \chi^d \Psi_{(f)}^{(d)} \quad (٦٣-١)$$

$$E_{mol} = E_{(f)}^{(0)} + \chi E_{(f)}^{(1)} + \chi^2 E_{(f)}^{(2)} + \dots + \chi^d E_{(f)}^{(d)} \quad (٦٤-١)$$

H_o هو المؤثر الهاملتوني للنظام في الحالة غير المضطربة، و P_{me} هو مؤثر الاضطراب الناتج عن ترابط الالكترونات، و χ هو معامل يحدد مرتبة الحد فقط، و (المعادلتان (٦٣-١) و (٦٤-١)) تمثلان الدالة الموجية و الطاقة للجزيئة، و f هو عامل يمثل الحالة المستقرة التي يتواجد بها النظام، و d يمثل درجة الاضطراب. عند جمع (المعادلات من (٦١-١) إلى (٦٤-١)) يتكون لدينا المعادلت الآتية:

$$H_o \Psi_{(f)}^{(0)} = E_{(f)}^{(0)} \Psi_{(f)}^{(0)} \quad (٦٥-١)$$

$$(H_o - E_{(f)}^{(0)}) \Psi_{(f)}^{(1)} = (E_{(f)}^{(1)} - P_{me(f)}) \Psi_{(f)}^{(0)} \quad (٦٦-١)$$

$$(H_o - E_{(f)}^{(0)}) \Psi_{(f)}^{(2)} = (E_{(f)}^{(1)} - P_{me(f)}) \Psi_{(f)}^{(1)} + E_{(f)}^{(2)} \Psi_{(f)}^{(0)} \quad (٦٧-١)$$

المعادلات الثلاثة الأخيرة تمثل درجة الاضطراب من الصفر إلى الدرجة الثانية على التوالي، كما أن المعادلات يمكن أن تستمر للحصول على الدرجة المطلوبة، و كل معادلة تمثل طاقة و دالة الموجة لرتبة اضطراب محددة [٣١،٧].

٨-١ / طاقة نقطة الصفر ZERO-POINT ENERGY

و تدعى ايضاً بطاقة الصفر المطلق و هي من الفوارق المهمة بين الميكانيك الكلاسيكي و الميكانيك الكمي [١٠] و تمثل انعكاساً لمبدأ اللادقة [٣٢]. إذ أن طاقة نقطة الصفر هي طاقة الحالة الارضية او الطاقة الاقل التي يمكن ان يمتلكها المهتز التوافقي [٧] عند درجة حرارة الصفر المطلق، حيث يمكن اعتبار الجزيئة ثنائية الذرة مثلاً على المتذبذب التوافقي لانها تصبح في حالة خمول حركي ماعدا تذبذبها حول موضع اتزانها [١٠]، اي انها تصبح في حالة سكون من وجهة النظر الكلاسيكية، في حين يمكن حساب طاقة نقطة الصفر حسب النظرية الكمية من المعادلة [٣٣]:

$$E_{ZP} = \frac{3}{2} \hbar \omega \quad (٦٨-١)$$

أو من المعادلة [٣٤]:

$$E_{ZP} = \frac{9}{8} k_B \theta_D \quad (٦٩-١)$$

حيث E_{ZP} تمثل طاقة نقطة الصفر لكل ذرة و هي تساوي (٠.١٦٤٧ eV) لنتريد البورون المكعب، و ω هو التردد الزاوي للذبذبة، و k_B ثابت بولتزمان، و θ_D درجة حرارة ديبياي التي تساوي (١٧٠٠ K) لنتريد البورون المكعب [٣٦،٣٥].

٩-١ / التصحيحات النسبية RELATIVISTIC CORRECTIONS

للحصول على معلومات دقيقة عن التركيب الالكتروني لمادة ما يتم ادخال التأثيرات النسبية في الحسابات [٣٧] و التي تتأثر بها في بعض الاحيان بشكل يفوق تأثيرها بتصحيح بورن- اوبنهايمر القطري [٣٨] (التصحيح المتوازن) [٣٩] وهو تصحيح حديث غير نسبي يزيد دقة البيانات [٤٠]. في هذا البحث تم اخذ قيم التصحيحات بصورة جاهزة من المصدر [٤١]، و التصحيحات هي كالاتي:

١. التصحيح النسبي للطاقة الحركية أو حد سرعة الكتلة (H_{MV}) و يكون تأثيره على المدارات ($l \neq 0$) اكبر من المدارات ($l=0$) [٤١].
٢. التصحيح النسبي لطاقة الجهد (H_D) أو حد داروين [٤] و يؤثر على المدارات ($l=0$).
٣. تصحيح تفاعل البرم- المدار (H_{SO}) [٤٢] و يؤثر على المدارات ($l \neq 0$) [٤٣].
و هذه التصحيحات تمتاز بما يأتي:

١. يزداد تأثيرها بزيادة العدد الذري [٤١].
٢. تعد تقريباً لنظرية التوافق الذاتي النسبية التامة [٤].
٣. يمكن حسابها بطريقتين؛ الاولى من خلال حل معادلة ديراك و الثانية باستعمال طريقة التغاير، حيث يكون المؤثر الهاملتوني الكلي (پاولي H_{PAULI}) [٤٤] كالاتي:

$$H_{PAULI} = H_{HF} + H_{MV} + H_D + H_{SO} \quad (٧٠-١)$$

حيث

$$H_{MV} = -\frac{P_e^2}{8m_e^3 c^4} \quad (٧١-١)$$

$$H_D = \frac{\hbar^2}{8m_e^2 c^2} \nabla^2 V_c(r) \quad (٧٢-١)$$

$$H_{SO} = \frac{\hbar}{4m_e^2 c^2} \sigma_P \cdot (\nabla V_c(r) \times P_e) \quad (٧٣-١)$$

حيث تمثل σ_P المحددات البرمبية لباولي [٤٢،٣٧]، و P_e زخم الإلكترون، و V_c هو جهد البلورة [٣٧].

SOLID STATE ١٠-١ / الحالة الصلبة

يمكن تقسيم المواد الصلبة إلى صنفين:

NONCRYSTALLINE MATERIALS ١٠-١ / المواد غير البلورية

و هي المواد التي تكون ذراتها أو جزيئاتها ذات توزيع عشوائي في الأبعاد الثلاثة.

CRYSTALLINE MATERIALS ١٠-١ / ٢ / المواد البلورية

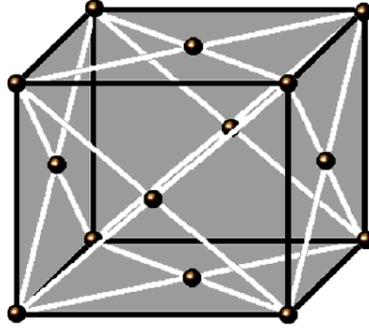
و هي المواد التي تمتلك مكوناتها أشكالاً محددة و ذات تكرار دوري و منتظم في الأبعاد الثلاثة، هذه الأشكال المحددة لمكوناتها تسمى بلورات و هي بدورها تمتلك:

١٠-١-٢ / التركيب البلوري، و هو الأوضاع الهندسية المنتظمة و المتعددة (الأشكال) التي يمكن أن تتخذها البلورة [٤٥].

١٠-١-٢ / الشبكة البلورية، هي المواقع الهندسية المنتظمة و الدورية التي يمكن أن تتخذها النقاط الأساس (و هي الذرات أو الجزيئات المكونة للبلورة) في الفراغ، إذ تمتلك الشبكات البرافيزية منها (ثلاثية الابعاد) أربعة عشر نوعاً موزعة على سبعة أنظمة أساسية، النظام الثلاثي الميل و النظام الأحادي الميل و النظام الثلاثي التماثل و النظام المعيني القائم و النظام الرباعي القائم و النظام المكعبي

والنظام السداسي, و أربع وحدات بنيوية أولية هي؛ وحدة الخلية الابتدائية و وحدة الخلية متمركزة الجسم و وحدة الخلية متمركزة الوجوه و وحدة الخلية متمركزة الوجهين المتقابلين.

و هنا سوف نتعامل مع النظام المكعبي متمركز الوجوه والموضح في الشكل (١-١).



الشكل (١-١) يوضح النظام المكعبي متمركز الوجوه.

TYPES OF BONDS

١١-١ / أنواع الأواصر

ترتبط الذرات و الايونات و الجزيئات في المواد بقوى و اواصر أهم انواعها هي:

IONIC BOND

١-١١-١ / الأصرة الأيونية

و هي التفاعل الكهروستاتيكي بين الأيونات التي تمتلك شحنات متعاكسة [٦].

VANDER-WALLS BOND

١-١١-٢ / آصرة فاندرفالز

هي التجاذب الحاصل بين الذرات أو الجزيئات نتيجة الزخم الثنائي الناشئ عن التوزيع غير المتجانس للشحنات الموجبة و السالبة عليها أو بتأثير الحث [٤٦].

١-١١-٣ / الأصرة المعدنية

METALLIC BOND

هي التماسك الحاصل بين ذرات المعدن بسبب تفاعل الغاز الالكتروني مع الأيونات الموجبة لذراته [١٠].

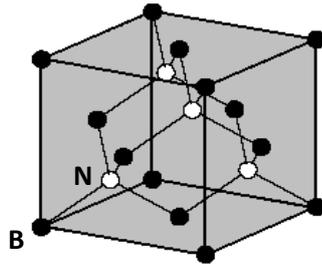
١-١١-٤ / الأصرة التساهمية

COVALENT BOND

هي الأصرة الناتجة عن مشاركة الذرات المتجاورة لعدد من الالكترونات فيما بينها [٤٦].

١٢-١ / نتريد البورون المكعب CUBIC BORON NITRIDE (c-BN)

إن نتريد البورون السفالرايت أو الماسي [٣٥] أو المكعبي أو زنك- بلند أو الرباعي السطوح الأولي [٤٧] ذو تركيب يتكون من شبكتين من نوع متمركزة الوجوه مزاحتين قطرياً بمقدار ربع وحدة باتجاه بعضهما البعض، و عدد نقاط الشبكة لكل خلية هي ثمانية، أربعة منها للبورون بالإحداثيات $0,0,0; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}; \frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0; \frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}$ ، و الأربعة الباقية هي للنيتروجين بالإحداثيات $\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}; \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}; \frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}; \frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}$ ، و حسب الشكل (٢-١) الآتي:



شكل (٢-١) يوضح تركيب شبكة زنك- بلند لنتريد البورون المكعب.

إن التركيب المتشابه بين الماس و نتريد البورون الماسي [٦] يمكن أن يوضح الخواص المتقدمة لهذه المادة [٣٥]، إذ تمتلك مادة نتريد البورون الماسي توصيلية حرارية عالية [٤٨] تبلغ (٧.٤ W/cm °C) ، و إستقرارية حرارية عالية، بينما الفعالية الكيميائية واطئة [٤٩]، و الكثافة واطئة، و فجوة الطاقة واسعة، و المقاومة الكهربائية عالية [٥٠]، و الصلابة عالية جداً [٣٦] إذ تعتبر ثاني أصلب مادة بعد الماس، و ثابت العزل الكهربائي قليل [٥١]، لا يتفاعل مع الحديد الفولاذ [٥٢]، و هي شفافة للأشعة فوق البنفسجية القريبة و الأشعة تحت الحمراء. إن هذه الصفات جعلت لها مكانة مميزة في عالم الصناعة، إذ تستثمر في طلاء البصريات التي تستعمل الأشعة تحت الحمراء و الأشعة فوق البنفسجية، و كمادة حاكه ، و في تدريع المواد ذات الاستعمال الثقيل [٥٣]، و كذلك في أدوات القطع و الطحن [٥٤]، كما و تستعمل في التكنولوجيات التي تعمل عند درجات حرارة عالية.

بسبب الحاجة لهذه المادة أخذت طرائق إنتاجها تتعدد و تتطور منذ بدأ اكتشافها عام (١٩٥٧) على يد وينتورف [٥٦،٥٥] و لحد الآن، إذ تم في نفس العام الذي أكتشفت فيه صنعها بطريقة أخرى و هي الضغط و الحرارة العاليتين لتكوينها من الطور السداسي [٥٧]. كما صنعت من الطور العشوائي (Amorphous) بدرجة (١٣٥٠ °C) تحت ضغط (٧.٧ GPa) [٥٢]، أو من الطور السداسي الموشوري (Rhombohedral) عند درجة حرارة الغرفة و ضغط (٥.٦ GPa) [٥٨].

١٣-١ / الهدف من البحث THE AIM OF THE RESEARCH

لما لهذه المادة من صفات أشير إليها في الفقرة السابقة و التي تستعمل بشكل واسع في الصناعة و التكنولوجيا المتقدمة. و بالتالي فإن وجود هكذا دراسة للمادة يعتبر خطوة مهمة علمياً و صناعياً، إذ أن مميزات هذه المادة جعلتها في بؤرة الاهتمام للعديد من البحوث التي ركزت بشكل كبير على دراسة التركيب الإلكتروني أو صفات فيزيائية محددة، إما بالظروف الاعتيادية أو تحت تأثير إما الضغط أو

درجة الحرارة، يهدف البحث إلى حساب الطاقة الكلية و الحجم و معامل المرونة الحجمي و حالة التهجين للمدارات التكافؤية و شحنة التكافؤ و طاقة الربط و عرض حزمتي التكافؤ و التوصيل و فجوتي الطاقة المباشرة و غير المباشرة لمادة نتريد البورون الماسي و كذلك دراسة تأثير هذه الخواص بالضغط و درجة الحرارة.

و قد تم إختيار طريقة الإهمال التام للتداخل التفاضلي/٢ (CNDO/٢) و المتضمنة تقريب وحدة الخلية الكبيرة (LUC) للدقة و موثوقية النتائج المستحصلة بواسطتها بعد تطبيقها لمواد أخرى [٥٩] و اختصارها للوقت اللازم لتنفيذ البرمجيات مقارنة بالطرائق الأخرى خاصة و أن المادة قيد الدرس هي مركب وليست عنصراً و ما يتطلبه ذلك من تعقيد في التناول الرياضي و البرمجيات اللازمة.

نظراً لأهمية مادة نتريد البورون للأغراض الصناعية و التكنولوجيا فقد حظيت باهتمام الباحثين و أُجريت عليها العديد من الدراسات باستعمال تقنيات و طرائق عدة نذكر منها الآتي:

١. في عام ١٩٦٠ قام كل من (Phillips و Kleinman) [٦٠] بحساب فجوة الطاقة لنتريد البورون الماسي، و وجد ان قمة حزمة التكافؤ و قعر حزمة التوصيل يوجدان في مركز منطقة بريليون و على سطحها (١١٠) على التوالي، و كذلك اقترحا ان الجهد متعدد القطبية يشطر حزمة التكافؤ الى حزمتين ثانويتين تم حسابهما ايضاً و باستعمال جهد البلورة المتوافق ذاتياً و المتضمن تاثير التبادل بالاعتماد على تقريب سلاتر للالكترين الحر.
٢. في عام ١٩٧٠ قام كل من (Phillips و Vechten) [٦١] بحساب انصاف الاقطار التساهمية لـ (٣٩) بلورة رباعية السطوح بضمنها نتريد البورون الماسي، بالاعتماد على ميكانيك الكم و استعمال اطوال الاواصر لانواع الماس الاربعة و معلمين حرين اثنين فقط هما نصف القطر الذري و الاتجاهية.
٣. في عام ١٩٧٢ قام كل من (Fong و Hemstreet) [٦٢] بحساب الخواص البصرية و تركيب حزم الطاقة لثلاثة مواد شبه موصلة ذات تركيب زنك- بلند و هي ($^3\text{C-SiC}$ و BP و BN) باستعمال الصورة غير المتمركزة لطريقة الجهد الكاذب التجريبي، و قد وجدوا توافقاً جيداً بين القيم العملية و النظرية لمادتي ($^3\text{C-SiC}$ و BP) أما القيم المحسوبة لمادة (BN) فكانت بعيدة .
٤. في عام ١٩٧٧ درس كل من (Freeman و Zunger) [٥٥] تصرف طاقة الربط و عوامل استطارة الأشعة السينية و ثابت الشبيكة للاتزان لنتريد البورون الماسي مع الضغط باستعمال الحسابات الأولية للمجال المتوافق ذاتياً لصيغة الكثافة المتمركزة، و كانت النتائج ذات توافق جيد مع المعطيات التجريبية.
٥. في عام ١٩٨١ درس (Dovesi) و جماعته [٦٣] عوامل تشكيل الأشعة السينية و تحليلات الإشغال و التركيب الحزمي و اتجاهية استطارة كومبتن و الطاقة الكلية و طاقة الربط لـ (c-BN) للحالة الأرضية باستعمال الحسابات الأولية لهارتري- فوك مع مجموعة الأساسيات المحجمة، و كانت معظم الصفات التي تم حسابها تختلف بشكل واسع عن القيم التجريبية لها.
٦. في عام ١٩٨٦ درس (Wentzcovitch) و جماعته [٣٦] معامل المرونة الحجمي و ثابت الشبيكة و طاقة الربط و ترددات الفرع البصري المستعرضة للحالة الأرضية باستعمال صيغة الجهد

الكاذب للكثافة المتمركزة، حيث وجد أن كثافة شحنة التكافؤ لتتريد البورون (BN) و فوسفيد البورون (BP) مشابهة لكثافة شحنة الماس و المواد شبه الموصلة النموذجية ذات التركيب (III-V) على التوالي، بينما فجوة الطاقة تتناقص لـ (BP) و تزداد لـ (BN) عند نقصان الحجم.

٧. في عام ١٩٩٨ درس (Horiuchi) و جماعته [٦٤] إنتاج نتريد البورون الماسي عالي الصلابة من نتريد البورون السداسي الحاوي على عيوب شبكية كالإنخلاعات و غيرها نتيجة عملية الطحن لتسهيل التحول الذي يبدأ عند ضغط (٧.٧ GPa) و درجة حرارة (١٢٥٠ °C).

٨. في عام ١٩٩٨ درس (Ferhat) و جماعته [٦٥] ثابت الشبيكة و معامل المرونة الحجمي و التركيب الحزمي و كثافة الشحنة التكافؤية الكلية لـ (BSb) الماسي باستعمال الحسابات الأولية مع تقريبات الجهد الكاذب و الكثافة المتمركزة لمفكوك الموجة المستوية، كما تمت مقارنة النتائج مع الخواص الالكترونية لبعض المواد الأخرى مثل (BN, BP, BAS) .

٩. في عام ١٩٩٩ درس (Zheng) و جماعته [٦٦] ثابت الشبيكة عند نقطة الاستقرار و معامل المرونة الحجمي مع مشتقته بالنسبة للضغط و طاقة التكوين للحالة الارضية للمحالييل الهجينة بين نتريد البورون الماسي و الماس، باستعمال طريقة دالية الكثافة المتمركزة لمدارات موفن- تن الخطية.

١٠. في عام ٢٠٠٠ قام (Kádás) و جماعته [٥٠]، بفحص استقرارية الطور لعدة انماط بنائية لمادة نتريد البورون الماسي اعتماداً على الجهد الكيميائي للنيتروجين، و وجدوا أن طورين فقط هما المستقرين. و من ثم قاموا بدراسة التركيب الذري و الحزمي للمستوي (١١١) لهذين الطورين باستعمال الحسابات الأولية و المتضمنة طريقة دالية الكثافة المتمركزة.

١١. في عام ٢٠٠١ درس عيسى زين العابدين حسن [٦٧] طاقة الربط و فجوة الطاقة المباشرة و غير مباشرة و عرض حزمة التكافؤ و حالة التهجين و توزيع شحنة التكافؤ و معامل المرونة الحجمي لبلورات (BN و AIP و GaAs) ماسية التركيب، باستعمال طريقة وحدة الخلية الكبيرة الحاوية على (١٦) ذرة للإهمال التام للتداخل التفاضلي.

١٢. في عام ٢٠٠٢ درس كل من (Huang و Zhu) [٥٢] ميكانيكية تنوي نتريد البورون الماسي من نتريد البورون العشوائي المتكون بدوره من نتريد البورون السداسي، و من خلال استعمال درجة الحرارة و الضغط الشديدين و بمقدار (١٣٥٠ °C و ٧.٧ GPa).

١٣. في عام ٢٠٠١ قارن (Jayawardane) و جماعته [٤٩] بين النتائج العملية و النظرية لطريقة تركيب الحافة القريبة لخسارة الطاقة للإلكترون للبورون و النتروجين في نتريد البورون الماسي عند حافة الطاقة (K) باستعمال المجهر الإلكتروني النفاذ، وقد وجدوا توافقاً ممتازاً بين نتائجهما.

١٤ . في عام ٢٠٠٢ حدد (Tomszkiewicz) [٥٧] إنثالي التكوين المولاري الأساسي لنتريد البورون الماسي و إنثالي الانتقال المتعدد من نتريد البورون السداسي إلى نتريد البورون الماسي بطريقة حرق العينات في غاز الفلور داخل مسعر تفجير.

١٥ . في عام ٢٠٠٢ قام (Liu) وجماعته [٦٨] بحساب الجهود بين الذرات لثلاثة تركيبات مختلفة لنتريد البورون الماسي باستعمال الحسابات الأولية المتضمنة طريقة مقلوب شبكة (Chen) و تقنية الشبكة الحقيقية. و من خلال هذه الجهود تمكنوا من حساب ثوابت الشبكة و معاملات المرونة الحجمية و ثوابت المرونة و تشتت الفونونات و طاقة الربط ل(c-BN) و بفارق طفيف عن الحسابات العملية.

١٦ . في عام ٢٠٠٣ قام (Mujica) وجماعته [٥١] باستعراض التراكيب الشائعة للمركبات (II-V, III-V, IV) و تصرفها عند تعرضها الى الضغط الشديد، و كذلك الحسابات النظرية التي اجريت عليها، و كما قاموا بتوضيح قابلية الطرائق التي تتضمنها الحسابات الاولية الحديثة من خلال مقارنة نتائجها مع النتائج العملية.

الفصل الثاني

الطرائق شبيهة

التجريبية

١-٢ / الطرائق شبه التجريبية SEMIEMPIRICAL METHODS

تعد تقنية الحسابات الاولية (ab-initio) [٩] أدق و اصعب طريقة لإجراء الحسابات لكنها في الوقت ذاته تعتمد على نفس المبادئ التي تركز عليها الطرائق شبه التجريبية و التي تعتمد سبل معالجة اسرع مما هو عليها في الحالة الأولى، إذ تتم بإبدال بعض التكاملات بقيم تجريبية، الامر الذي يولد نقصاناً في الدقة و بالتالي تكون بحاجة إلى تحسينات تضاف عليها للإرتقاء بالدقة إلى القيم النوعية المطلوبة، هذه التحسينات تظهر على شكل أنواع جديدة [٦٩] منها على سبيل المثال، الإهمال التام للتداخل التفاضلي (CNDO) و الإهمال المتوسط للتداخل التفاضلي (INDO) و إهمال التداخل التفاضلي الثنائي الذرة (NNDO) [٣] و الإهمال المحور للتداخل التفاضلي (MNDO) و غيرها [٦٩].

٢-٢ / طريقة الإهمال التام للتداخل التفاضلي

COMPLETE NEGLECT OF DIFFERENTIAL OVERLAP METHOD

إن هذه الطريقة هي من أوائل الطرائق شبه التجريبية و يرمز لها إختصاراً (CNDO)، إذ أُعتبرت أن الذرة مكونة من جزئين أحدهما صلب يمثل اللب و الاخر تمثله الكترونات التكافؤ، و إن الالكترونات التي تنتمي الى الذرة نفسها لا تتداخل مع بعضها البعض حيث يسمى هذا الاقتراح بالتداخل التفاضلي الصفري. و عليه فإن (المعادلة (٤١-١)) إما تساوي (١) في حالة نفس المدار أو تساوي (٠) في الحالات الاخرى، و (المعادلة (٤٦-١)) تصبح بالشكل الآتي:

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = (\mu\mu|\lambda\lambda)\delta_{\mu\nu}\delta_{\lambda\sigma} \quad (1-2)$$

$$(\mu\mu|\lambda\lambda) = \gamma_{AB} \quad (2-2)$$

$$S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu} \quad (3-2)$$

حيث γ_{AB} هو معدل التناثر الكهروستاتيكي، و $\delta_{\mu\nu}$ هي دالة كرونكر.

و الإقتراح الرئيس الآخر هو الفصل التام لمدارات الالكترونات بحيث تصبح مدارات الكترونات موجودة بصورة مطلقة على ذراتها الخاصة، و هذا ما يسمى بالإهمال التام للتداخل التفاضلي، و نتيجته أن تصبح الالكترونات موصوفة بدلالة دوال موجية جديدة هي

$$(\kappa\xi|\gamma\delta) = \gamma_{AB}\delta_{\kappa\xi}\delta_{\gamma\delta} \quad (4-2)$$

حيث ξ و κ هما مدارين على الذرة A بصورة تامة، و كل من γ و δ هما مدارين على الذرة B بصورة تامة أيضاً. باستعمال هذه التقريبات فان (معادلة روثان- هال (1-39)) و عناصر مصفوفة فوك تصبح بالشكل

$$\sum_{\bar{\nu}} F_{\mu\bar{\nu}} C_{\bar{\nu}i} = \varepsilon_i C_{\bar{\nu}i} \quad (5-2)$$

$$F_{\mu\mu} = H_{\mu\mu} - \frac{1}{2} P_{\mu\mu} (\mu\mu|\mu\mu) + \sum_{\lambda} P_{\lambda\lambda} (\mu\mu|\lambda\lambda) \quad (6-2)$$

$$F_{\mu\bar{\nu}} = H_{\mu\bar{\nu}} - \frac{1}{2} P_{\mu\bar{\nu}} (\mu\mu|\bar{\nu}\bar{\nu}) \quad (7-2)$$

حيث

$$H_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - \sum_{B(\neq A)} V_{AB} \quad (8-2)$$

$$U_{\mu\mu} = -\frac{1}{2}(I_{\mu} + A_{\mu}) + (\frac{1}{2} - Z_A)\gamma_{AA} \quad (9-2)$$

$$V_{AB} = Z_B \gamma_{AB} \quad (10-2)$$

$$H_{\mu\bar{\nu}} = \beta_{AB}^o S_{\mu\bar{\nu}} \quad (11-2)$$

تمثل \bar{r} مداراً على الذرة B. من خلال إستثمار المعادلات أعلاه يتكون لدينا المعادلات النهائية لعناصر مصفوفة فوك و الطاقة الكلية ضمن هذه الطريقة:

$$F_{\mu\mu} = -\frac{1}{2}(I_{\mu} + A_{\mu}) + [(P_{AA} - Z_A) - \frac{1}{2}(P_{\mu\mu} - 1)] \gamma_{AA} + \sum_{B(\neq A)} (P_{BB} - Z_B) \gamma_{AB} \quad (12-2)$$

$$F_{\mu\bar{\nu}} = \beta_{AB}^o S_{\mu\bar{\nu}} - \frac{1}{2} P_{\mu\bar{\nu}} \gamma_{AB} \quad (13-2)$$

$$E = \frac{1}{2} \sum_{\mu\bar{\nu}} [P_{\mu\bar{\nu}} (H_{\mu\bar{\nu}} + F_{\mu\bar{\nu}})] + \sum_{A<B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (14-2)$$

حيث I_{μ} جهد التأين، و A_{μ} الألفة الالكترونية الذرية، و β_{AB}^o هو مؤثر الترابط، و V_{AB} هو تكامل الجهد، و الذي يعني التفاعل بين لب الذرة B مع أي الكترون تكافوي للذرة A، و R_{AB} هي المسافة الفاصلة بين أنوية الذرتين A و B [3].

٣-٢ / اختيار الأعلامات PARAMETERS CHOICE

إن الوظيفة الرئيسة للأعلامات هي محاولة جعل البيانات المستعملة في تقنية الحسابات مطابقة للمعلومات العملية للنظام، بينما قيم هذه المعلامات تكون تجريبية وكما موضحة بالجدول (١-٢) [٥٩]، و تسمى عملية الوصول بها لمطابقة النتائج التجريبية بالمعلمية (Parameterization) [3]. علماً أن قيم الاعلامات المستعملة في البحث الحالي و الموضحة بالجدول (١-٢) كانت من اجل دراسة تأثير الضغط و درجة الحرارة في الخواص، أما بقية قيم المصادر الاخرى فكانت لمجرد دراسة تركيب المادة و هذا ما أدى الى ظهور فارق كبير بين قيم (EES و EEP) بين البحث الحالي و بقية البحوث.

هذه الأعلامات هي معلم الربط (B)، و معلم الأس الفراغي (Z)، و معلم الكهروسالبية للمدار (s) (وهو (EES)، و معلم الكهروسالبية للمدار (p) و هو (EEP) [3].

$$EES = \frac{1}{2}(I_s + A_s) \quad (15-2)$$

$$EEP = \frac{1}{2}(I_p + A_p) \quad (16-2)$$

جدول (١-٢) يوضح قيم الالومات المستعملة في البحث الحالي مقارنةً مع القيم المناظرة لباحثين آخرين.

الخواص	$-\beta$ (eV)		ζ (a.u.)		EES (eV)		EEP (eV)	
	B	N	B	N	B	N	B	N
المصدر [٦٧]	٧.٤٥٢	١٣.٩٥	١.٥٣١	١.٩٥٧	٥.٠	٩.١٥٨	٤.١٢٨	٧.٥١١
[٣]	١٧	٢٥	١.٣	١.٩٥	٩.٥٤٩	١٩.٣١٦	٤.٠٠١	٧.٣٧٥
العمل الحالي	٨.٤٥٥	١١.٩٥	١.٥٣	١.٩٥	٢٨.٤١٦	٣٤.٧٦٦	١٤.٦٦٦	٢٢.٧٢٨

٤-٢ / تقنية خلية الوحدة الكبيرة

LARGE UNIT CELL (LUC) TECHNIQUE

إن الحجم الحقيقي المتمثل و الدوري في الفضاء الحقيقي للمواد الصلبة يمتلك نقاطاً خاصة ذات تناظر معين في الفضاء ثلاثي الابعاد [٢٩]. نفس الشيء ينطبق على فضاء الطور (k) والذي تمثل مناطق بريليون فيه حجماً متماثلاً [٦]، و هذه المناطق تمتلك نقاطاً خاصة توفر معلومات هامة مثل الصفات العيانية للمادة [٧٠]، كثافة الشحنة و الطاقة، لذا فإن هذه النقاط تكون ذات دور مهم إذا ما علمنا أن مناطق بريليون هي دورية في كل الاتجاهات [٧١].

هذه الاقتراحات تمثل تقريب وحدة الخلية الكبيرة الذي يمتلك نتائج ذات توافق جيد مع المعطيات التجريبية، كما أنه يمكن صياغته للانظمة المغلقة القشور و مع تقريبات هار تري- فوك كما في المعادلات الآتية:

$$\Psi_c(k, r) = \sum_p^{cells} C_{cp}(k) \psi_p(k, r) \quad (١٧-٢)$$

$$\psi_p(k, r) = X^{-1/2} \sum_j^{basis} \exp(ikR_j) \phi_{pj}(r) \quad (١٨-٢)$$

$$\Psi_c(k, r) = \Psi_c(k, r + X) \quad (١٩-٢)$$

يمثل x عدداً محدوداً من وحدات الخلايا الكبيرة، و تمثل $C_{cp}(k)$ معاملات تراكم المدار البلوري. إن هذه المعادلات الثلاثة تمثل الصياغة لتقريب وحدة الخلية الكبيرة حيث:

١. (المعادلة (١٧-٢)) تمثل الاقتراح بان المدارات البلورية $\Psi_c(k, r)$ ، هي مفكوك خطي للمدارات الجزيئية للإلكترون.
٢. بينما (المعادلة (١٨-٢)) تجعل المدارات الجزيئية للإلكترون بدورها كمفكوك خطي للمدارات الذرية مع دالة بلوخ لضمان الدورية.
٣. (معادلة (١٩-٢)) هي إستعمال لشرط (Born-von Kármán) للحدود الدورية، و هذه المعادلة هي التي تضمن الدورية لوحدة الخلية الكبيرة. بدأ يصبح المدار البلوري الكلي بالصيغة الآتية:

$$\Psi_c(k, r) = N^{-1/2} \sum_p \sum_j^{cells\ basis} C_{cp}(k) \exp(ikR_j) \phi_{pj}(r) \quad (٢٠-٢)$$

و تصبح معادلة روثان- هال بالشكل الآتي:

$$\sum_p^{cells} F_{qp}(k) C_{cp}(k) = E_c(k) \sum_p^{cells} S_{qp}(k) C_{cp}(k) \quad (٢١-٢)$$

إن (المعادلة (٢١-٢)) تسمى معادلة روثان- هارتري- فوك للمادة الصلبة، حيث يكون كلاً من مصفوفة فوك F_{qp} و مصفوفة التداخل S_{pq} بالصيغتين الآتيتين:

$$F_{qp}(k) = \sum_j^{basis} F_{oq,jp} \exp(ikR_j) \quad (٢٢-٢)$$

$$S_{qp}(k) = \sum_j^{basis} S_{oq,jp} \exp(ikR_j) \quad (٢٣-٢)$$

و عناصر المصفوفة $F_{oq,jp}$ تكتب بالصيغة الآتية:

$$F_{oq,jp} = H_{oq,jp} + G_{oq,jp} \quad (٢٤-٢)$$

يمثل $H_{oq,jp}$ عناصر مصفوفة هاملتون القطرية للبلورة [٧٢]، و هو بالصيغة الآتية:

$$H_{oq,jp} = \langle \phi_q^o(i) | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_A Z_A r_{ic}^{-1} | \phi_p^j(i) \rangle \quad (٢٥-٢)$$

كما يمثل $G_{oq,jp}$ عناصر مصفوفة هاملتون ثنائية الالكترون للبلورة [٧٣]، و هو كالاتي:

$$G_{oq,jp} = \sum_{d,f}^{cells} \sum_{t,s}^{basis} P_{rs}^{vz} [(\phi_q^o \phi_p^j | \phi_t^d \phi_s^f) - (1/2)(\phi_q^o \phi_t^d | \phi_s^f \phi_p^j)] \quad (٢٦-٢)$$

و من [٧٢] فإن:

$$\phi_q^o \equiv \phi_q(r - R_o) \quad (٢٧-٢)$$

حيث (*cells*) تمثل كل وحدات الخلايا الكبيرة، بينما (*basis*) تمثل كل الدوال الاساسية في وحدة الخلية الكبيرة، و ϕ_q^o تمثل الدالة الأساس في وحدة الخلية الكبير.

٢-٥ / إختيار وحدة الخلية الكبيرة

LUC CHOICE

إن وحدة الخلية الكبيرة تمثل امتداداً ثلاثي الأبعاد لوحدة الخلية الأصلية من خلال ضرب متجهاتها الانتقالية بثابت C_{luc} وهو ثابت وحدة الخلية الكبيرة [٥٩]. و كلما زاد حجم وحدة الخلية الكبيرة كلما قل حجم منطقة بريليون و التي تسمى عندها منطقة بريليون المختزلة [٧٤،٧٣]، الامر الذي يفرض عدداً اقل من نقاط الشبيكة المقلوية [٧٢] وعدد اكبر من النقاط عالية التناظر. و الجدول (٢-٢) يمثل هذه النقاط و مواقعها [٧٥].

من خلال النقاط عالية التناظر و غيرها من الانواع يمكن الحصول على صفات البلورة [٧٦،٧٠] و بدقة عالية، منها على سبيل المثال الكثافة الكلية للشحنة الالكترونية [٧٧].

جدول (٢-٢) يوضح النقاط عالية التناظر ومواقعها في فضاء الطور بوحدات (π/a_o) [٧٥].

متجه الموجة k	النقاط عالية التناظر
$(0,0,0)$	Γ
$(1/2,0,0)$	Δ
$(1/2,1/2,0)$	Σ
$(1/2,1/2,1/2)$	L
$(1,0,0)$	X

W	(1, 1/2, 0)
K	(3/4, 3/4, 0)

إن وحدة الخلية بدورها يمكن أن تكون ابتدائية بمصفوفة المتجهات الانتقالية A_D حسب (المعادلة (٢٨-٢))، أو برافيزية بمصفوفة المتجهات الانتقالية B_D حسب (المعادلة (٢٩-٢))، كما يمكن التحويل من الشبكة الابتدائية إلى الشبكة البرافيزية باستعمال (المعادلة (٣٠-٢))، علماً أن a_o هو ثابت الشبكة [٤٣]، و حسب الآتي:

$$A_D = \frac{a_o}{2} \begin{bmatrix} 1 & 1 & 0 \\ 0 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (٢٨-٢)$$

$$B_D = a_o \begin{bmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \quad (٢٩-٢)$$

$$B_D = \begin{bmatrix} 1 & 1 & -1 \\ 1 & -1 & 1 \\ -1 & 1 & 1 \end{bmatrix} \times A_D \quad (٣٠-٢)$$

و للتحويل من الخلية الابتدائية إلى الشبكة المقلوبة (منطقة بريليون) نستعمل (المعادلة (٣١-٢)) للحصول على مصفوفة الشبكة المقلوبة (R_{LUC}) [٦] و هي كالآتي:

$$R_{LUC} = \frac{2\pi}{a_o} \begin{bmatrix} -1 & 1 & 1 \\ 1 & -1 & 1 \\ 1 & 1 & -1 \end{bmatrix} \times A_D \quad (٣١-٢)$$

٦-٢ / وحدة الخلية الكبيرة ضمن الإهمال التام للتداخل التفاضلي LUC

IN CNDO

باستعمال تقريب التداخل التفاضلي الصفري و الكترونات التكافؤ فقط و تكاملات كولوم و إهمال تكاملات التداخل كتقريبات للتكاملات الثنائية – الالكترون [٧٢] كما في

$$S_{oq,jp} = \delta_{oj} \delta_{qp} \quad (٣٢-٢)$$

$$(\phi_q^o \phi_p^j | \phi_t^d \phi_s^f) = \delta_{oj} \delta_{qp} \delta_{df} \delta_{ts} \gamma_{AB}^{od} \quad (٣٣-٢)$$

و بالتالي فإن (المعادلتين (٢٥-٢) و (٢٦-٢)) تصبحان بالصيغ الآتية:

$$H_{oq,jp} = \beta_{AB}^o S_{oq,jp} \quad (٣٤-٢)$$

$$\beta_{AB}^o = \frac{1}{2}(\beta_A + \beta_B) \quad (٣٥-٢)$$

$$G_{oq,jp} = -\frac{1}{2} P_{qp}^{oj} \gamma_{AB}^{oj} \quad (٣٦-٢)$$

و عناصر مصفوفة هاملتون القطرية للـ هي كالاتي:

$$H_{oq,op} = -\frac{1}{2}(I_q^A + A_q^A) + \frac{1}{2} \gamma_{AA}^{oo} - \sum_{\beta,v} Z_B \gamma_{AB}^{od} \quad (٣٧-٢)$$

$$G_{oq,oq} = \sum_{t,d} P_{tt}^{dd} \gamma_{AB}^{od} - \frac{1}{2} P_{qq}^{oo} \gamma_{AA}^{oo} \quad (٣٨-٢)$$

باستعمال خواص التناظر للنقطة (Γ_0) ($k=0$) في منطقة بريليون المختزلة والتي تكافئ النقطة (Γ) ($k=0$) في منطقة بريليون الاعتيادية، نحصل على الصورة النهائية لمصفوفة فوك و بالشكل الآتي:

$$F_{pp}(0) = -\frac{1}{2}[I_q^A + A_q^A] + \frac{1}{2} \gamma_{AA}^{oo} + \sum_{\beta} (P(0) - Z_B) \sum_d \gamma_{AB}^{od} + \sum_d \beta_{AA}^o (S_{oq,vq} - \delta_{od}) - \frac{1}{2} \sum_d P_{pp}(0) \gamma_{AA}^{oo} \quad (٣٩-٢)$$

$$F_{qp}(0) = \beta_{AB}^o \sum_d S_{oq,vp} - \frac{1}{2} P_{qp}(0) \sum_d \gamma_{AB}^{od} \quad (٤٠-٢)$$

هذه الطريقة هي إحدى الطرائق المستعملة لدراسة تركيب حزم الطاقة [٧٨] و حساب الطاقة الكلية [٧٩] و كذلك خواص أخرى مثل العزم المغناطيسي، و طاقة الربط، و القوة بين الذرات في حالتها الأرضية.

طريقة الترابط الوثيق تأتي من أساس و هو التراكم الخطي للمدارات الذرية [٨٠]، حيث تتداخل المدارات الذرية [٦] لتكوين مدارات جزيئية ترابطية وأضداد الترابطية [٧٨] و بالتالي حزم طاقة ناتجة من إنشطار هذه المدارات الذرية، و السر وراء هذا التصرف هو تفاعل كولوم بين الإلكترونات و القلوب الذرية [٦].

إن الجزء الأكثر بساطة في هذا الموضوع موضح في الفقرة (١-٥-٦) لروثان و كذلك نوقش ببعض التفاصيل في الفقرة (٢-٤).

الفصل الثالث

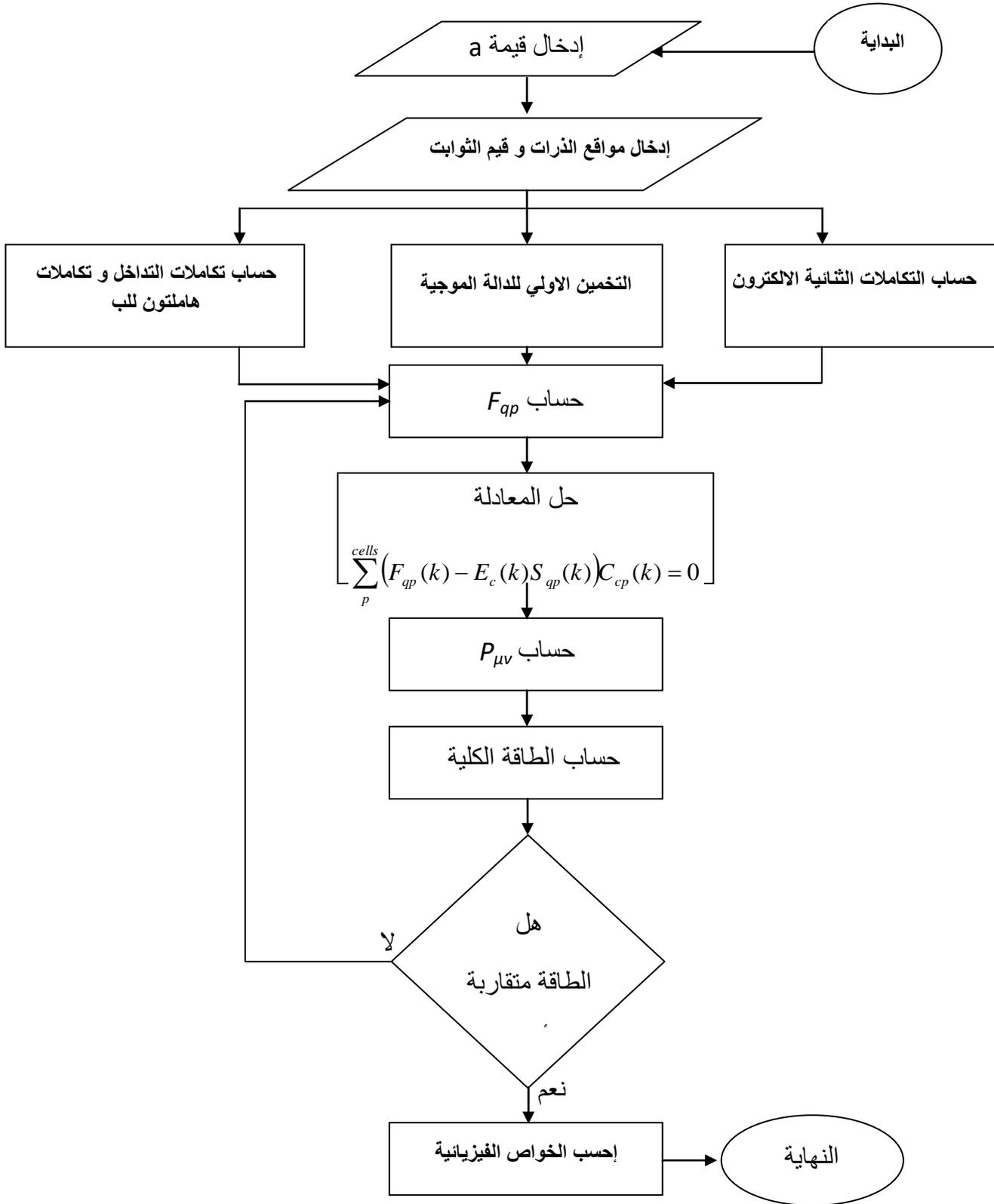
الحسابات

والنتائج

عند إستعمال ٢٧ وحدة خلية لكل منها ٨ ذرات لتكوين وحدة خلية كبيرة [٦٧] ذات ضلع طوله (٣a)، يتوفر لدينا ٢١٦ ذرة فيها ٢١٦ نواة و ٨٦٤ الكترونات لهذا المكعب الكامل [٤٣]. بالتالي و من النظرة الأولية لهذه الارقام يمكن استنتاج الكم الهائل من الحسابات الرياضية الواجب اجراؤها، و التي من الممكن تسهيل تنفيذها من خلال وضعها بشكل برنامج حاسوبي بلغات عدة مثل (Moviemol) و (Matlab) و (Gaussian ٩٨) [٨١] و قد استعملت لغة فورتران ٩٠ في هذا البحث الذي اعتمد على برامج موضوعة من قبل الباحث مضر أحمد عبد الستار و تنفيذها على حاسوب ذي معالج من نوع (P٤). و الشكل (٣-١) يوضح المخطط الانسيابي لهذا البرنامج الكلي كما و ان النقاط الآتية توضح الخطوات الرئيسية فيه

١. ادخال طول ثابت الشبكة.
٢. ادخال مواقع الذرات و قيم الثوابت الموضحة في الجدول (٢-١).
٣. حساب مصفوفة هاملتون و مصفوفة التداخل و التكاملات الثنائية الالكترون.
٤. حساب مصفوفة فوك- هاملتون (F_{qp}) للدالة الموجية الاولية.
٥. حساب مصفوفة الكثافة ($P_{\mu\nu}$) من خلال جعل مصفوفة (F_{qp}) قطرية.
٦. حساب الطاقة الكلية من خلال ($P_{\mu\nu}$).
٧. حساب مصفوفة فوك الجديدة من خلال القيم الذاتية الجديدة.
٨. تعاد الخطواتان الخامسة و السادسة لحين الوصول الى التوافق الذاتي.
٩. إذا كان فرق الطاقة الكلية بين القراءتين الاخيرتين اكبر من سماحية التقارب (Convergence tolerance) تعاد الخطوات الخامسة و السادسة و السابعة، و إذا كان الفرق أقل من سماحية التقارب تثبت عندها قيم الطاقة الكلية و ثابت الشبكة.

١٠ . بعد تثبيت النتائج في الخطوة التاسعة يتم حساب الخواص الفيزيائية للبلورة.



الشكل (١-٣) يوضح المخطط الإنسيابي للبرنامج.

٢- خواص بلورة نتريد البورون المكعبة في الظروف الإعتيادية

PROPERTIES OF CUBIC BORON NITRIDE CRYSTAL AT

NORMAL CONDITIONS

الفقرة السابقة توضح ان الطاقة الكلية تحسب من خلال مصفوفة الكثافة ($P_{\mu\nu}$)، و تثبت عندما يكون الفرق بين القراءتين الاخيرتين في دورة التكرار أقل من ثابت المقارنة الذي يساوي (eV ٠.٠١٣٦) و يبين الجدول (١-٣) عدد التكرارات و قيمة الطاقة الكلية المحسوبة مقابل كل قراءة، عند درجة حرارة (٠ K) و ضغط (٠ GPa).

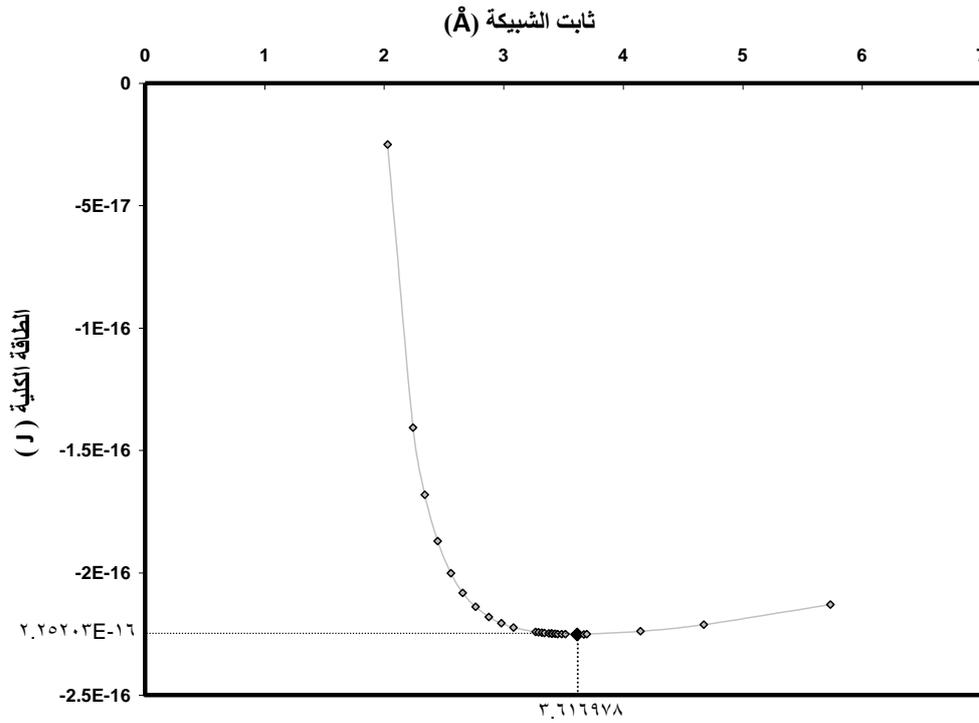
جدول (١-٣) يوضح رقم التكرار و القيمة المقابلة للطاقة الكلية للشبيكة.

تسلسل القراءة	الطاقة الكلية المقابلة (eV)
١	١٣٦٩.٠٩٤٨-
٢	١٤٠٣.٠١٢٤-
٣	١٤٠٧.١٧٠١-
٤	١٤٠٧.٥٢٢٢-
٥	١٤٠٧.٥٢٠٠-

إضافة إلى ذلك فإن الطاقة الكلية المحسوبة قد رسمت كدالة لثابت شبيكة وحدة الخلية، و هذا موضح بالشكل (٢-٣) الذي تمت مطابقته مع دالة (Brich-Murnaghan) [٨٢] الآتية:

$$E = E_o + \frac{B_o V}{B'_o} \left[\frac{(V_o / V)^{B'_o}}{B'_o - 1} + 1 \right] - \frac{B_o V_o}{B'_o - 1} \quad (١-٣)$$

حيث (E_0) الطاقة الكلية عند نقطة الاستقرار، و (V) حجم وحدة الخلية، و (V_0) الحجم عند نقطة الاستقرار و يساوي (47.11269 \AA^3)، و (B'_0) هو ثابت بدون وحدات يساوي (3.79) [٦٦] بالنسبة لتتريد البورون المكعب و هو يمثل مشتقة معامل المرونة الحجمي بالنسبة للضغط، و (B_0) معامل المرونة الحجمي عند ضغط يساوي صفر.



الشكل (٢-٣) يوضح تغير الطاقة الكلية المحسوبة مع ثابت الشبكة لوحدة خلية تتريد البورون المكعب.

كذلك تم حساب ثابت الشبكة (a_0)، و معامل المرونة الحجمي (B_0)، و طاقة الربط (E_{coh})، و فجوتي الطاقة المباشرة (DBG) و غير المباشرة (IBG)، و عرض حزمي التكافؤ (VBW) و التوصيل (CBW)، و الموضحة في الجدول (٢-٣)، عند ضغط (0 GPa) و درجة حرارة (300 K)، و ذلك لمقارنتها مع نتائج الدراسات السابقة التي تكون تحت نفس الظروف.

جدول (٣-٢) الخواص التركيبية لتبريد البورون الماسي المحسوبة في ضغط صفر و درجة حرارة (٣٠٠ K) و مقارنتها مع نتائج آخرين.

الخواص	الحالي	التجريبي	[٦٧]	[٨٣]	[٨٤]	[٣٤]	[٣٦]
a_o (A)	٣.٦١٩٢	[٥١]٣.٦١٧	٣.٦	٣.٥٨	٣.٦٢٣	٣.٦٣	٣.٦٠٦
B_o (GPa)	٣٦٧.٧٣	[٥١]٣٦٨	١١٣٢	٤١٢	٣٦٥.٣	٣٦٠	٣٦٧
$-E_{coh}$ (eV)	١٣.٢١	[٣٠]١٣.٢	٨.١٣١	١٥.٨	٦.٧١١	١٣.٩	١٤.٣
IBG(eV)	٢١.٩٤٩	[٣٥]<٦,٦.٤	١٢.٣٤				٤.٢
DBG(eV)	٢٣.٩٢٩	[٤٩]١٤.٥	١٦.٠١				٨.٦
VBW(eV)	٢٠.١٢١	[٤٩]٢٠.٦	٢١.٧٨				٢٠.٣
CBW(eV)	١٤.٠٥						

٣-٣ / تأثير إجهاد الكبس و إجهاد السحب في خواص البلورة

EFFECT OF COMPRESIVE STRESS AND TENSILE STRESS ON THE CRYSTAL PROPERTIES

لقد تم حساب تأثير الضغط عند درجة حرارة (٠ K) في بعض الخواص التركيبية و الالكترونية لبلورة تبريد البورون المكعبة و هي:

THE VOLUME

٣-٣-١ / الحجم

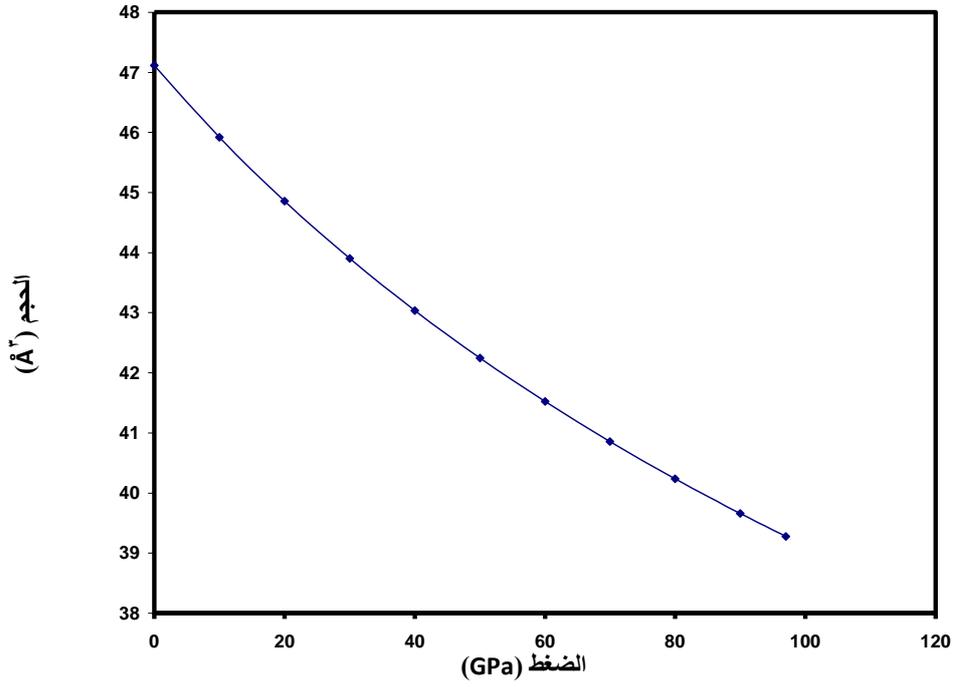
لقد تم حساب تأثير الضغط في حجم وحدة الخلية في حالة الكبس شكل (٣-٣) و حالة السحب شكل (٣-٣) باستعمال الرتبة الاولى [٨٥] لمعادلة الحالة لـ (Murnaghan) و هي كالآتي:

$$V = V_o \left[1 + B'_o \frac{P}{B_o} \right]^{-\frac{1}{B'_o}} \quad (٢-٣)$$

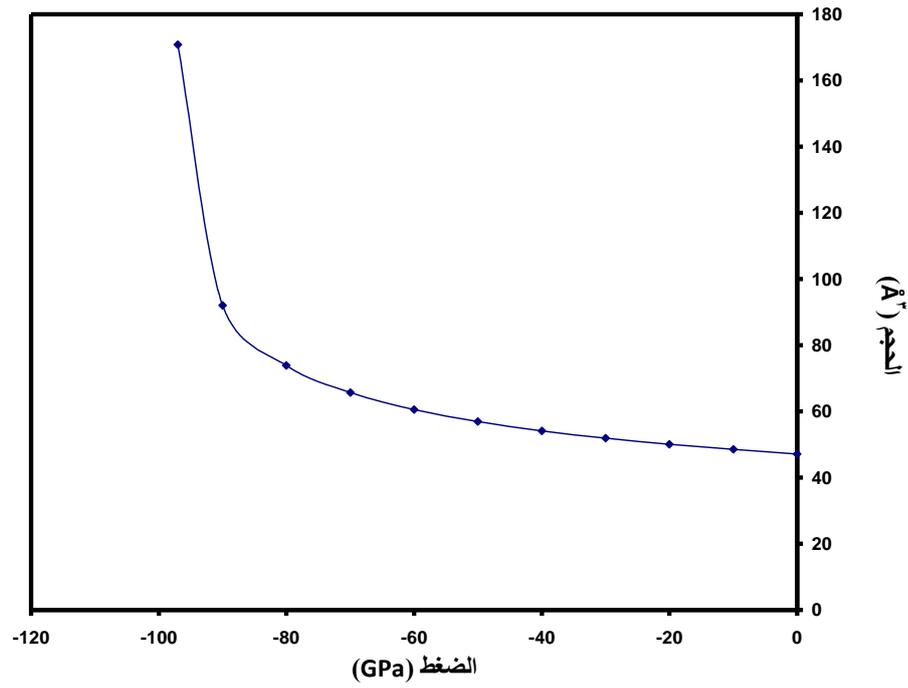
حيث B_o يساوي (٣٧٠.٤٣٩٤ GPa) و يحسب من المعادلة الآتية:

$$B_o = 1772 \times d_b^{-3.5} \quad (٣-٣)$$

المعادلة الاخيرة تمثل علاقة تجريبية للمواد المتبلورة بنظام (Zinc-Blende) [٦٦] و فيها d_b يمثل طول الأصرة و يساوي (1.0639 \AA) [٣٦].



الشكل (٣-٣) يوضح تغير حجم وحدة الخلية مع إجهاد الكبس.



الشكل (٣-٣) يوضح تغير حجم وحدة الخلية مع إجهاد السحب.

THE BULK MODULUS

٣-٣-٢ / معامل المرونة الحجمي

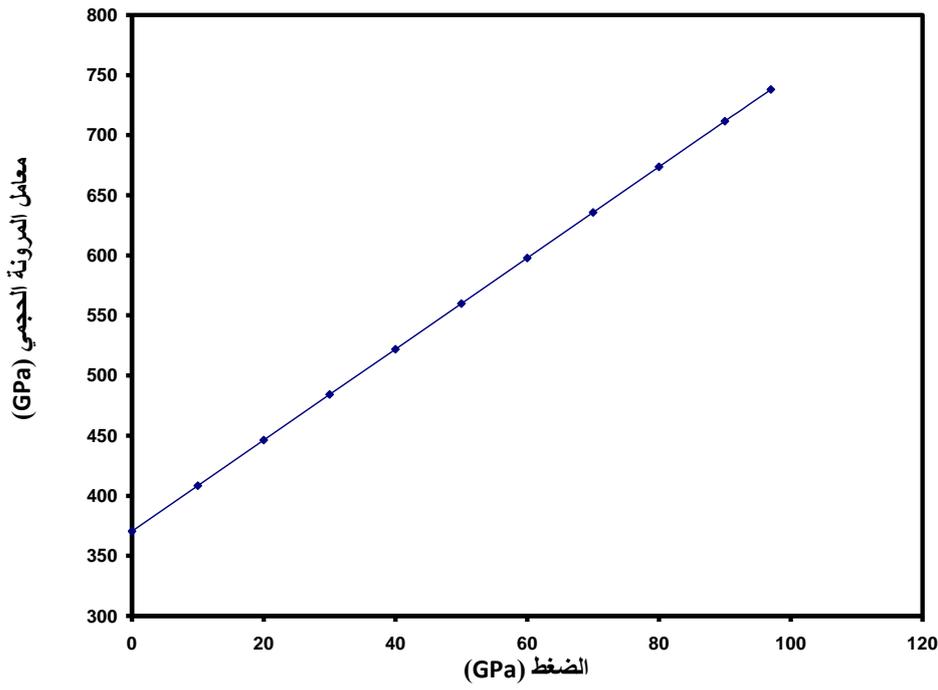
لقد تم حساب تغير معامل المرونة الحجمي (B) مع الضغط، باستعمال معادلة الحالة لـ (Brich-

Murnaghan) و حسب الآتي [٨٧]:

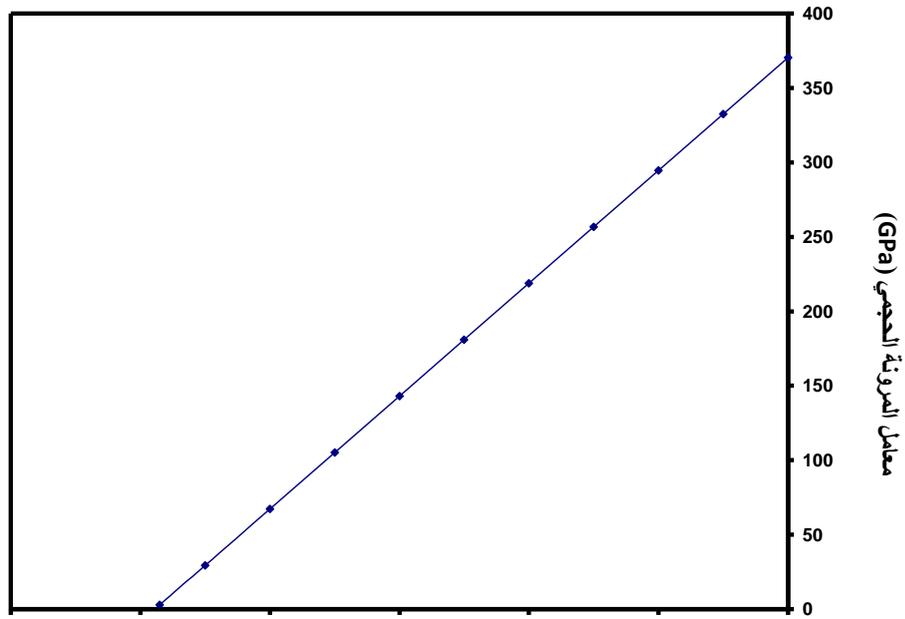
$$B = B_o + B'_o P$$

(٤-٣)

كل من الشكلين (٤-٣ أ و ٤-٣ ب) يمثلان تغير معامل المرونة الحجمي مع إجهاد الكبس و السحب على التوالي.



شكل (٤-٣ أ) يوضح تغير معامل المرونة الحجمي مع إجهاد الكبس.



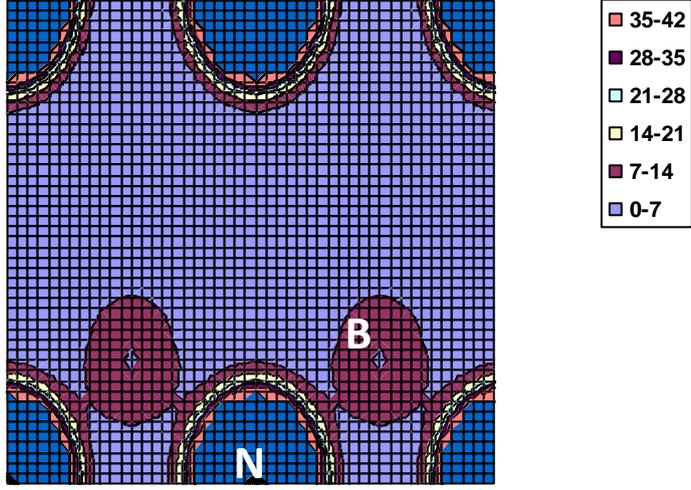
٣-٣-٣ / توزيع شحنة التكافؤ VALENCE CHARGE DISTRIBUTION

إن توزيع شحنة التكافؤ عند أي نقطة يمكن حسابه من المعادلة

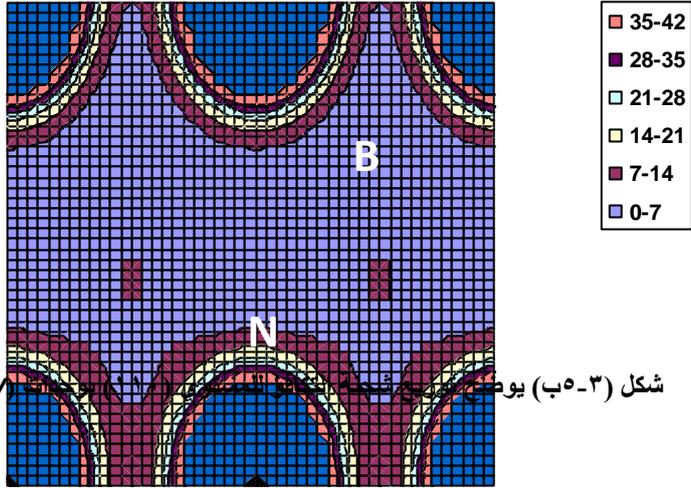
$$\rho(r) = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \phi_{\mu}(r) \phi_{\nu}(r) \quad (٥-٣)$$

حيث $\rho(r)$ توزيع الشحنة الالكترونية [٣, ١٨]، و الاشكال التي توضح تأثير الضغط في توزيع الكثافة بوحدات الكترون لكل حجم وحدة خلية، قسمت الى ثلاث مجاميع هي:

١. مجموعة الاشكال (٣-٥أ و ٣-٥ب و ٣-٥ج) توضح تأثير ضغط السحب (٩٧ GPa -) و ضغط (٠ GPa) و ضغط الكبس (٩٧ GPa) في توزيع الشحنة للمستوي (١١٠) على التوالي، ينبغي ان نشير هنا الى ان كثافة شحنة التكافؤ للنيتروجين عند ضغط (٩٧ GPa -) تأخذ المدى (٠-١٠٠٠ e/V) ، بينما عند ضغوط (٠ GPa و ٩٧ GPa) تمتد الكثافة الى (٢٥٠ e/V)، و لم يتم إدراجها ضمن المخطط من أجل الحفاظ على وضوح الصورة له و كذلك إجراء المقارنة بشكل منطقي.
٢. مجموعة الاشكال (٣-٦أ و ٣-٦ب و ٣-٦ج) توضح تأثير ضغط السحب (٩٧ GPa -) و ضغط (٠ GPa) و ضغط الكبس (٩٧ GPa) في توزيع الشحنة للمستوي (٠٠١) على التوالي.
٣. مجموعة الاشكال (٣-٧أ و ٣-٧ب و ٣-٧ج) توضح تأثير ضغط السحب (٩٧ GPa -) و ضغط (٠ GPa) و ضغط الكبس (٩٧ GPa) في توزيع الشحنة للمستوي (٤٠٠) على التوالي.

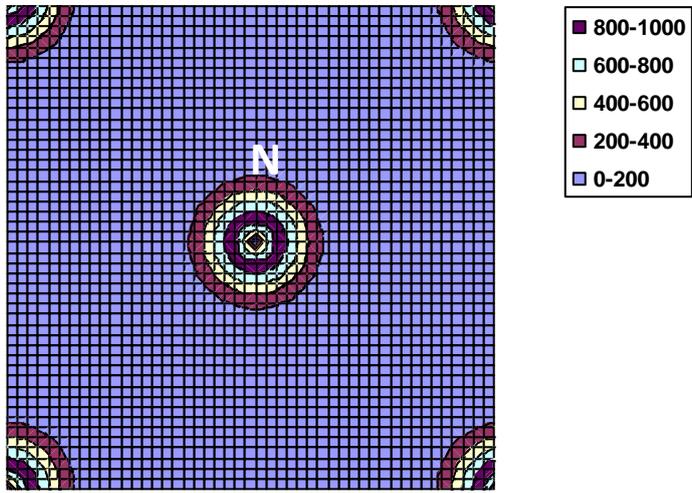
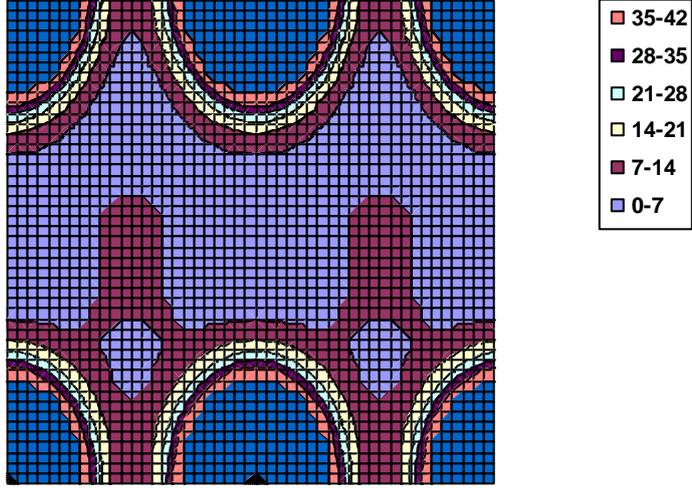


شكل (٣-١٥) يوضح توزيع شحنة التكافؤ للمستوي (١١٠) بوحدة (e/V) عند ضغط (97 GPa-).

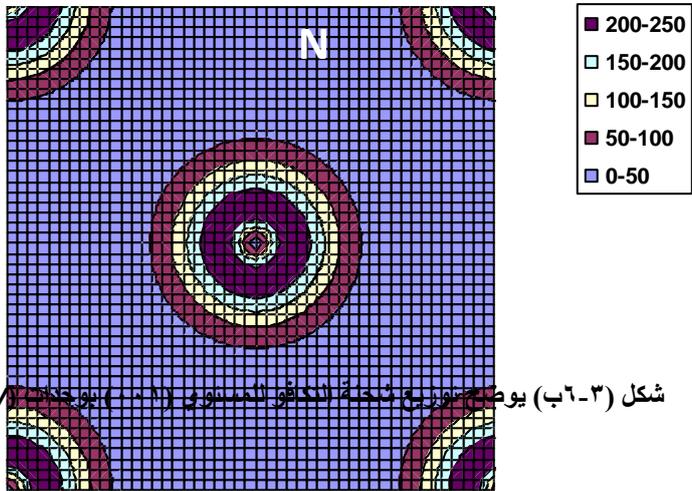


شكل (٣-١٥ب) يوضح توزيع شحنة التكافؤ للمستوي (١١٠) بوحدة (e/V) عند ضغط (0 GPa).

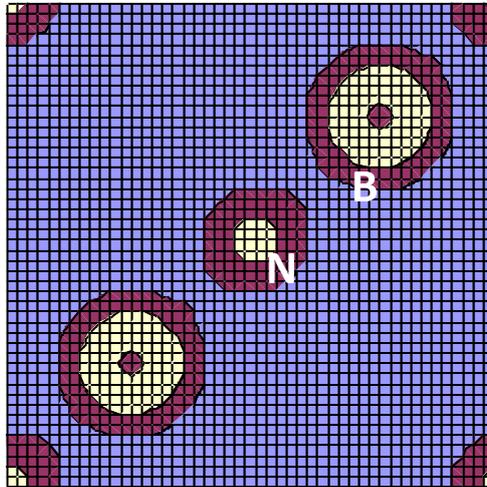
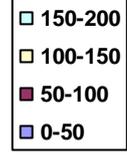
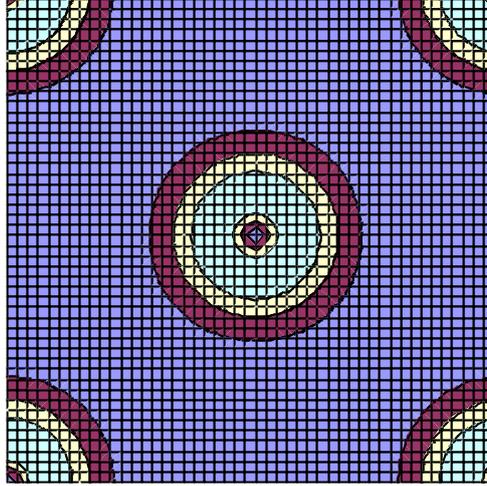
شكل (٣-١٥ج) يوضح توزيع شحنة التكافؤ للمستوي (١١٠) بوحدة (e/V) عند ضغط (97 GPa).



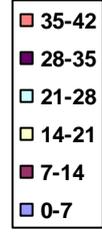
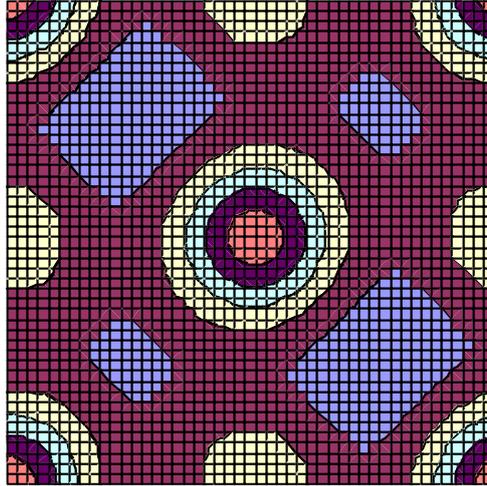
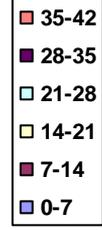
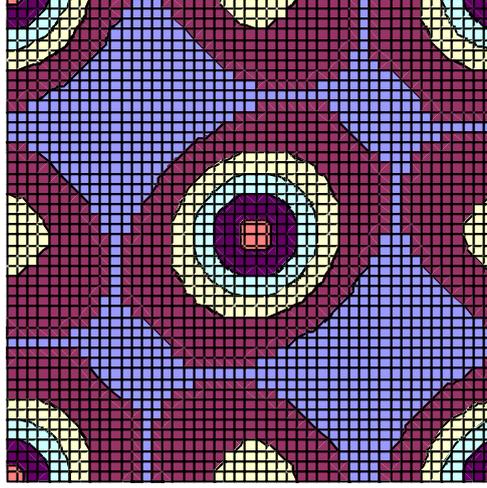
شكل (٣-١٦) يوضح توزيع شحنة التكافؤ للمستوي (٠٠١) بوحدات (e/V) عند ضغط (97 Pa-).



شكل (٣-١٦ب) يوضح توزيع شحنة التكافؤ للمستوي (٠٠١) بوحدات (e/V) عند ضغط (0 Pa).



شكل (٣-١٧) يوضح توزيع شحنة التكافؤ للمستوي (٤٠٠) بوحدة (e/V) عند ضغط (٩٧ GPa).-



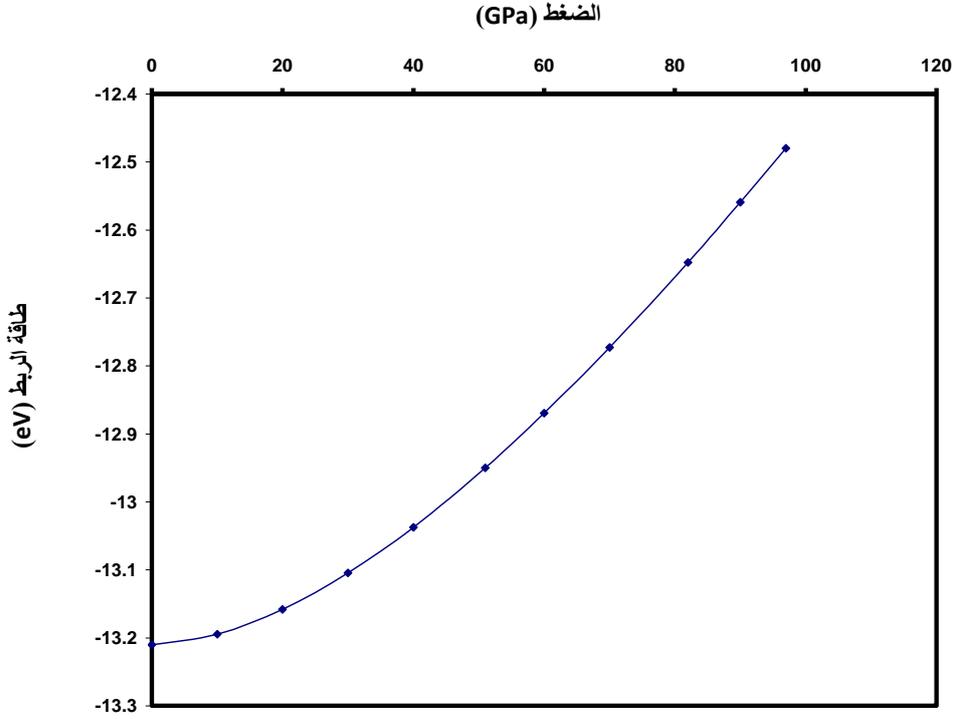
COHESIVE ENERGY

٣-٣-٤ / طاقة الربط

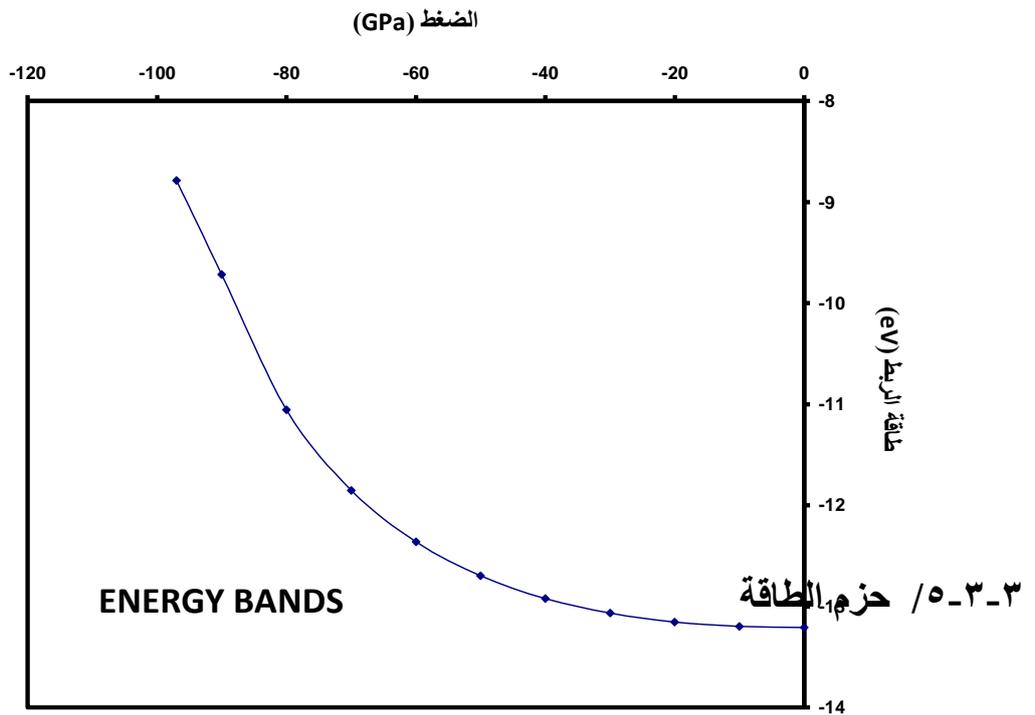
يتم حساب طاقة الربط (E_{coh}) من الطاقة الكلية لخلية الوحدة الكبيرة و حسب [٤٣]

$$E_{coh} = \frac{E_{tot}}{8} - E_{free} - E_{zp} \quad (٧-٣)$$

حيث E_{free} هي طاقة المدارين (sp) للذرات الحرة و تساوي (١٦٩.١٦٤ eV) [٨٨] و E_{zp} تساوي (٠.١٦٥ eV) [٣٦،٣٥،٣٤]. إن الشكل (٣-٨) يوضح تغير طاقة الربط مع إجهاد الكبس، و الشكل (٣-٨ب) يوضح تغير طاقة الربط مع إجهاد السحب.



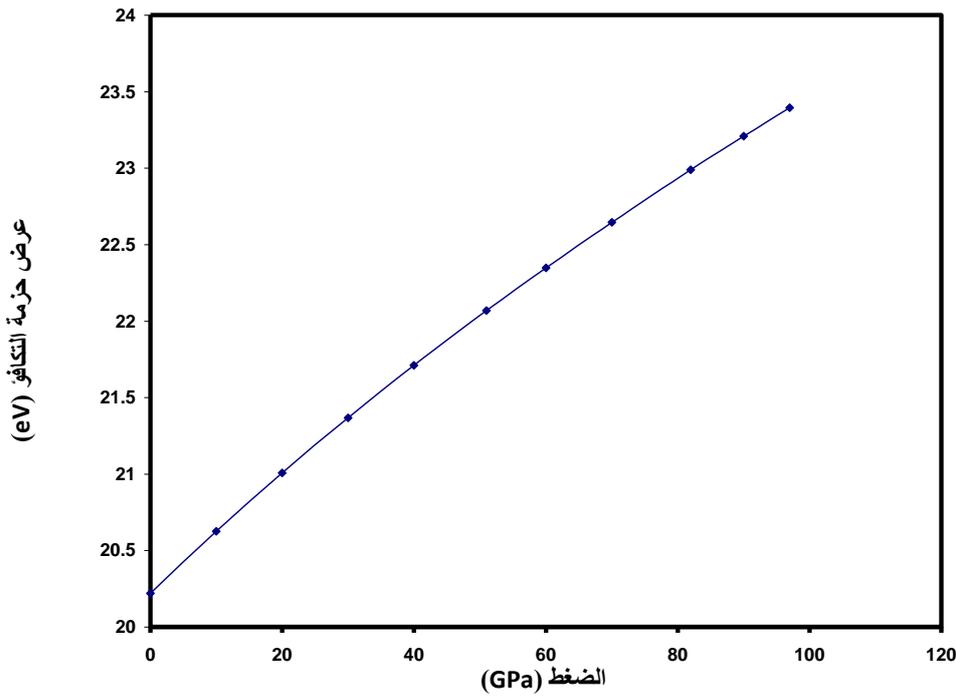
الشكل (٣-٨أ) يوضح تغير طاقة الربط مع إجهاد الكبس.



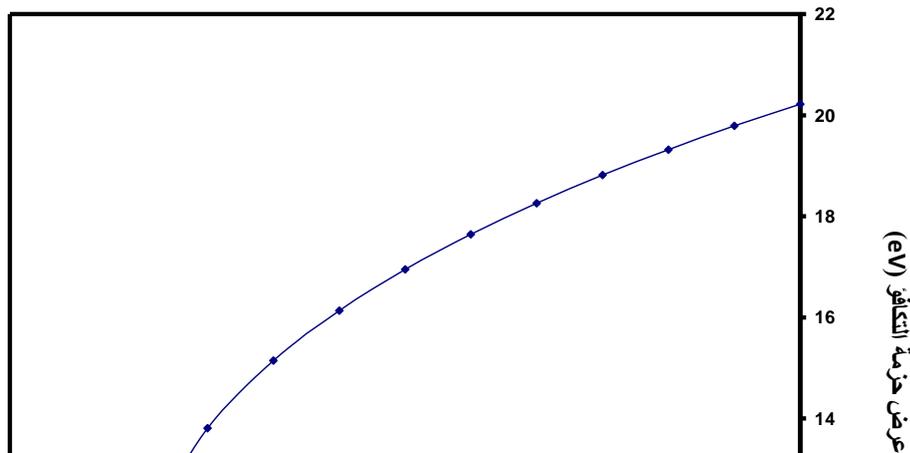
الشكل (٣-٨ب) يوضح تغير طاقة الربط مع إجهاد السحب.

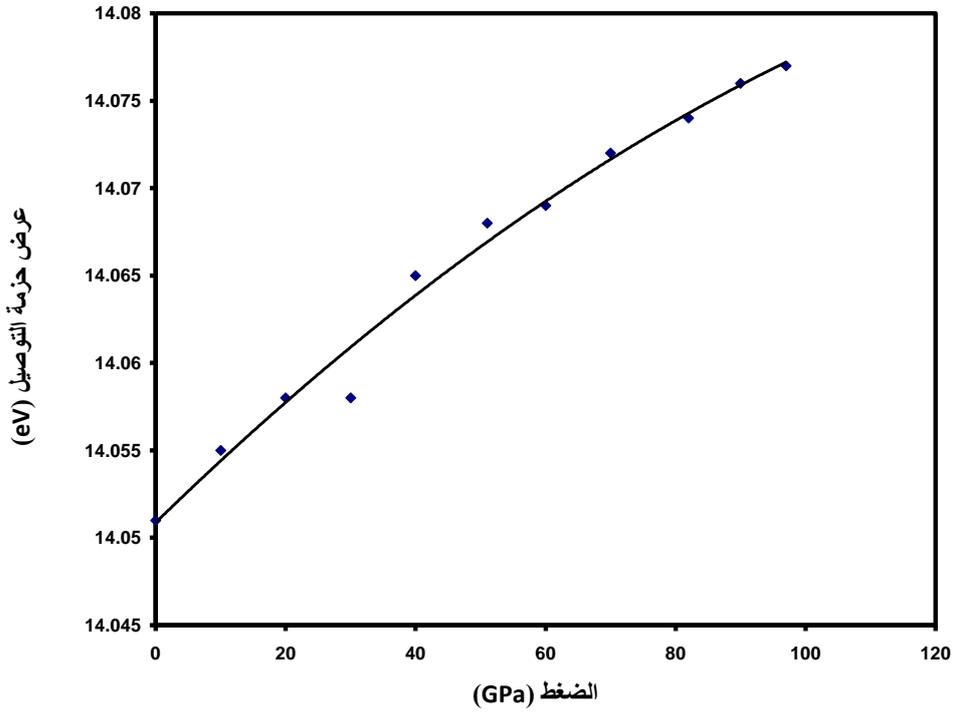
يتم حساب عرض حزم الطاقة من خلال إيجاد الفرق بين قيم الطاقة لنقاط التناظر، حيث يحسب عرض حزمة التكافؤ من الفرق بين طاقة النقطتين $(\Gamma_{20V}-\Gamma_{1V})$ [٨٩،٦٧،٥٨]، و فجوة الطاقة غير المباشرة من $(X_{1C}-\Gamma_{20V})$ ، و فجوة الطاقة المباشرة $(\Gamma_{10C}-\Gamma_{20V})$ [٦٧،٣٦]، و عرض حزمة التوصيل من $(X_{0C}-X_{1C})$ [٩١،٩٠]، و الاشكال قسمت الى مجموعات هي

١. الشكلان (٩-٣ أ و ٩-٣ ب) يوضحان تأثير حزمة التكافؤ بالكبس و السحب على التوالي.
٢. الشكلان (١٠-٣ أ و ١٠-٣ ب) يوضحان تأثير حزمة التوصيل بالكبس و السحب على التوالي.
٣. الشكلان (١١-٣ أ و ١١-٣ ب) يوضحان تأثير عرض فجوة الطاقة المباشرة بالكبس و السحب على التوالي.
٤. الشكلان (١٢-٣ أ و ١٢-٣ ب) يوضحان تأثير عرض فجوة الطاقة غير المباشرة بالكبس و السحب على التوالي.

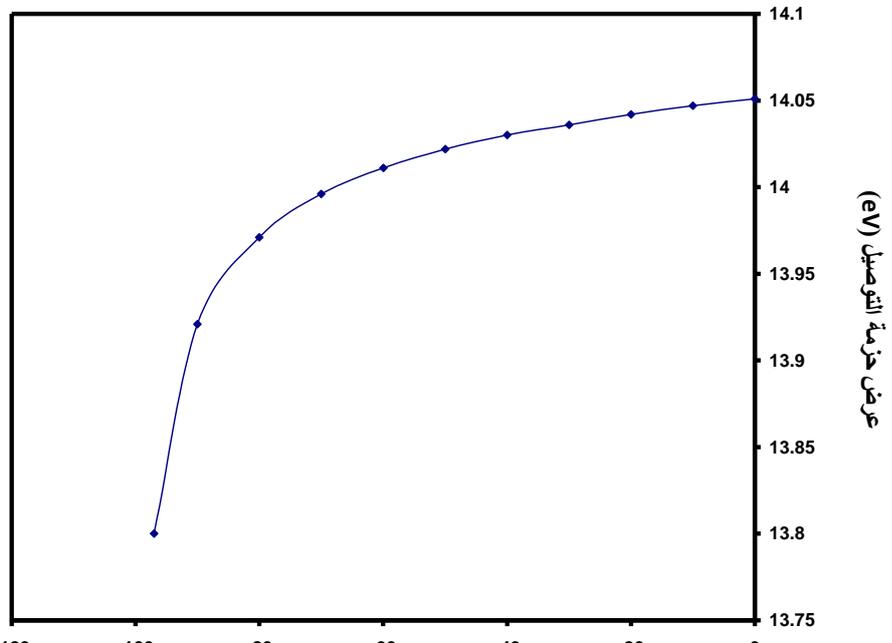


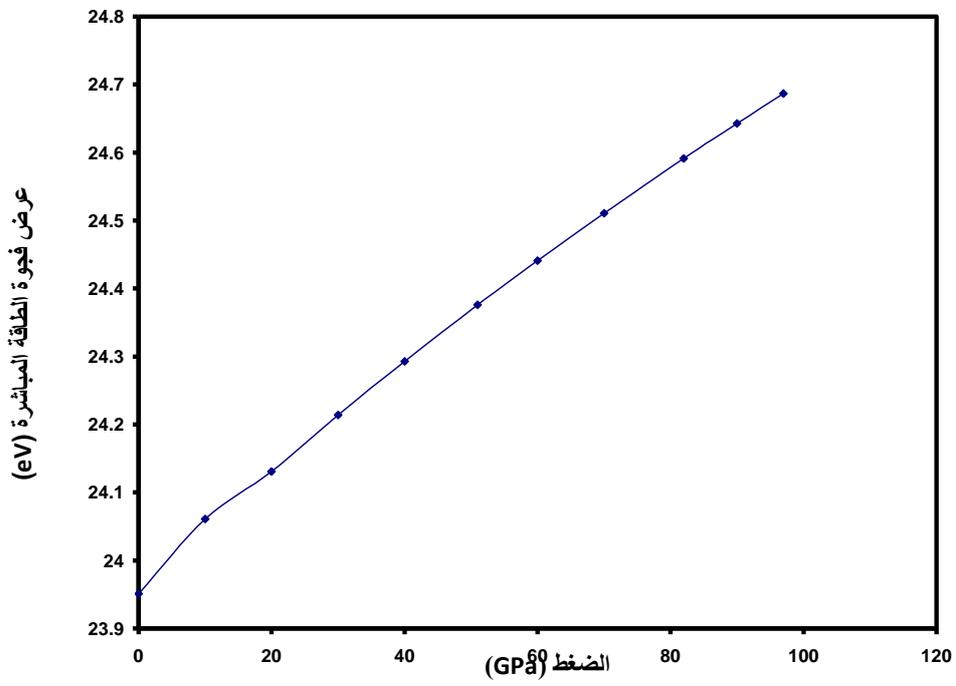
شكل (٩-٣) يوضح تغير عرض حزمة التكافؤ مع إجهاد الكبس.





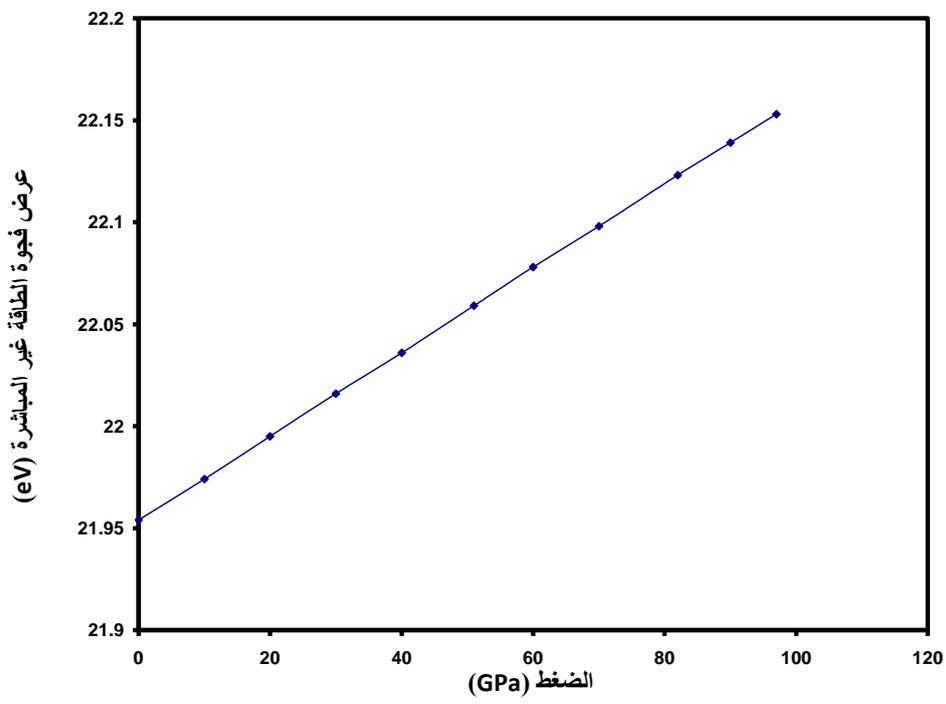
شكل (٣-١٠ أ) يوضح تغير عرض حزمة التوصيل مع إجهاد الكبس.





شكل (١١-٣) يوضح تغير عرض فجوة الطاقة المباشرة مع إجهاد الكبس.





شكل (٣-١١) يوضح تغير عرض فجوة الطاقة غير المباشرة مع إجهاد الكبس.



٤-٣ / تأثير درجة الحرارة في خواص البلورة

EFFECT OF TEMPERATURE ON THE CRYSTAL PROPERTIES

تم حساب تأثير درجة الحرارة في بعض الخواص التركيبية و الالكترونية لتبريد البورون الماسي عند ضغط (٠ GPa) و هي كالآتي:

THE VOLUME

٣-٤-١ / الحجم

لقد وجد بأن حاصل ضرب معامل التمدد الحراري الخطي (α_L) مع درجة حرارة الانصهار ($T_m=3003\text{ K}$) مقدار ثابت هو ($0.021 \approx$), كما في المعادلة الآتية [٩٢]:

$$\alpha_L \times T_m \cong 0.021 \quad (٨-٣)$$

و من خلال العلاقة بين معامل التمدد الحراري الخطي و درجة الحرارة T_e [٩٣]

$$\alpha_L = \frac{1}{a_o} \frac{a - a_o}{T_e - T_o} \quad (٩-٣)$$

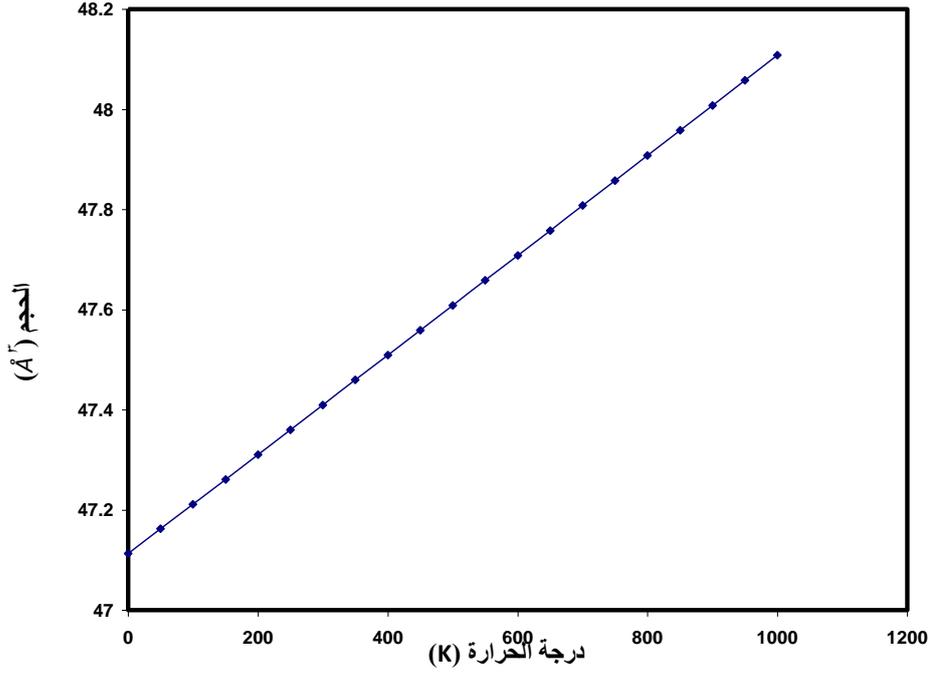
حيث ($T_o=0\text{ K}$). بتعويض المعادلة (٨-٣) و قيمة (T_m و T_o) في (معادلة (٩-٣)) نجد

$$a = a_o [1 + 7T_e \times 10^{-6}] \quad (١٠-٣)$$

و إن علاقة ثابت الشبيكة (a) مع حجم وحدة الخلية (V) موضحة بالعلاقة الآتية:

$$V = a^3 \quad (١١-٣)$$

و الشكل (١٣-٣) يوضح تأثير درجة الحرارة في حجم وحدة الخلية لتبريد البورون الماسي.



شكل (١٣-٣) يوضح تغير حجم وحدة الخلية مع درجة الحرارة.

BULK MODULUS

٣-٤-٢ / معامل المرونة الحجمي

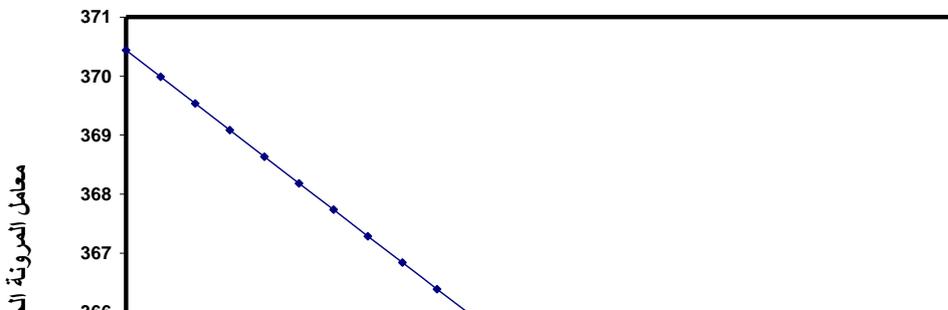
تم حساب تغير معامل المرونة الحجمي مع درجة الحرارة والموضح بالشكل (٣-٤-١)، من خلال التعويض عن قيمة a من (المعادلة ٣-١٠) في المعادلة الآتية:

$$d_b = 0.433 \times a \quad (٣-١٢)$$

و تعويض (المعادلة ٣-١٢) في (المعادلة ٣-٣) نحصل على المعادلة الآتية:

$$B_o(T_e) = B_o [1 + T_e \times 6.993 \times 10^{-6}]^{-3.5} \quad (٣-١٣)$$

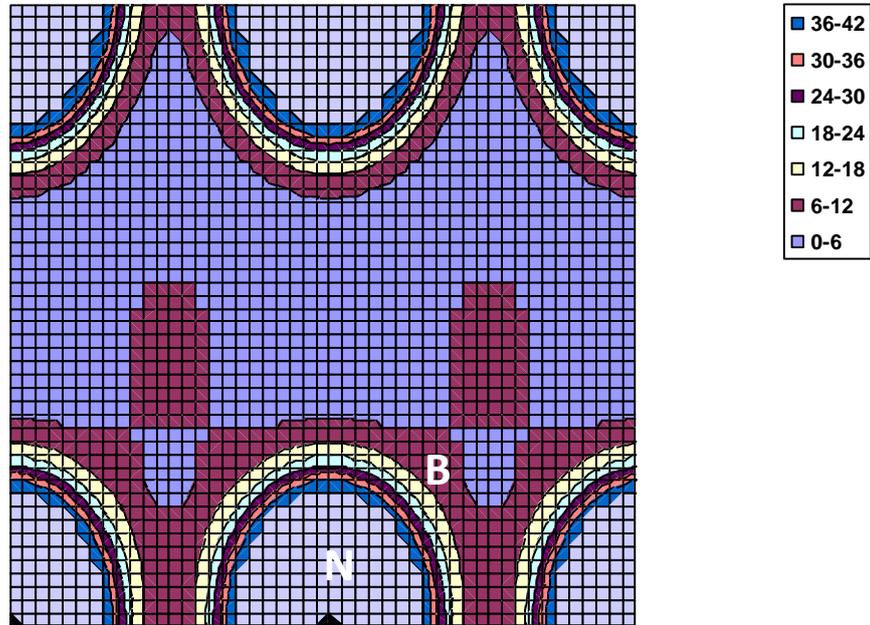
حيث $B_o(T_e)$ هو معامل المرونة الحجمي عند أية درجة حرارة.



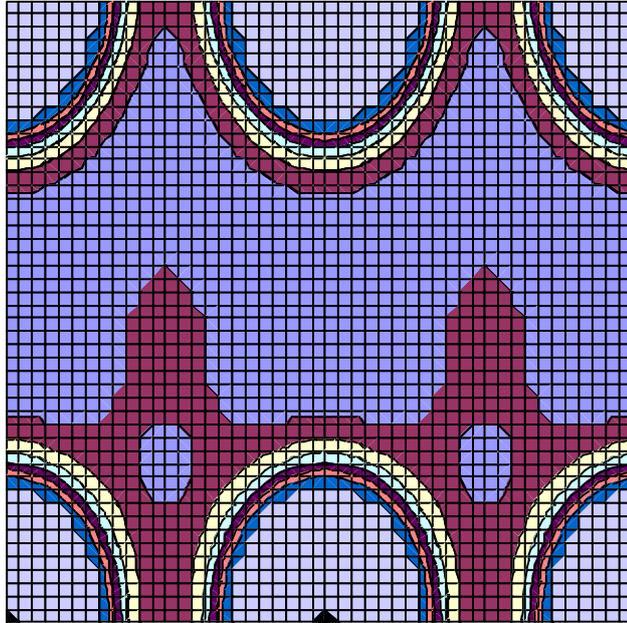
٣-٤-٣ / توزيع شحنة التكافؤ VALENCE CHARGE DISTRIBUTION

الاشكال التالية توضح تأثير توزيع شحنة التكافؤ للمستويات البلورية بدرجة الحرارة و التي قسمت إلى ثلاث مجموعات كما هو الحال في الفقرة (٣-٣-٣) و هي

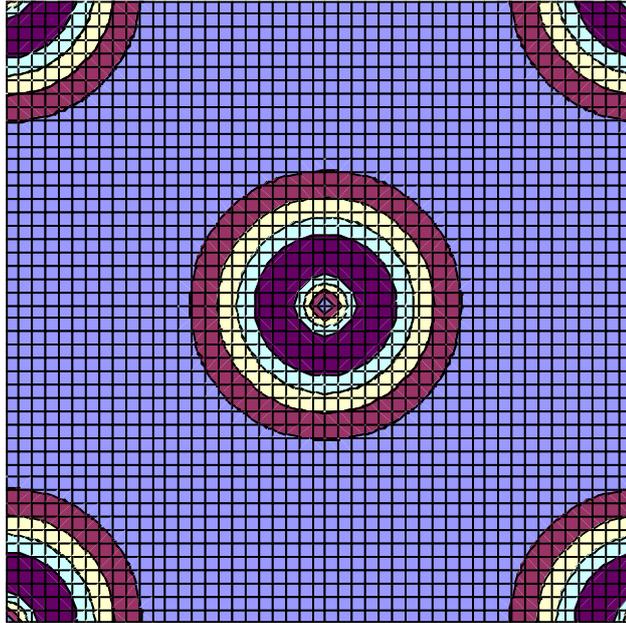
١. الشكلان (٣-١١٥ و ٣-١٥٥) يوضحان تأثير درجة الحرارة في توزيع شحنة التكافؤ للمستوي (١١٠) عند درجة حرارة (٠ K) و درجة حرارة (١٠٠٠ K) على التوالي، علماً ان كثافة الشحنة لذرات النيتروجين تأخذ المدى (٠-٢٥٠ e/V).
٢. الشكلان (٣-١١٦ و ٣-١٦٦) يوضحان تأثير درجة الحرارة في توزيع شحنة التكافؤ للمستوي (٠٠١) عند درجة حرارة (٠ K) و درجة حرارة (١٠٠٠ K) على التوالي.
٣. الشكلان (٣-١١٧ و ٣-١٧٧) يوضحان تأثير درجة الحرارة في توزيع شحنة التكافؤ للمستوي (٤٠٠) عند درجة حرارة (٠ K) و درجة حرارة (١٠٠٠ K) على التوالي.



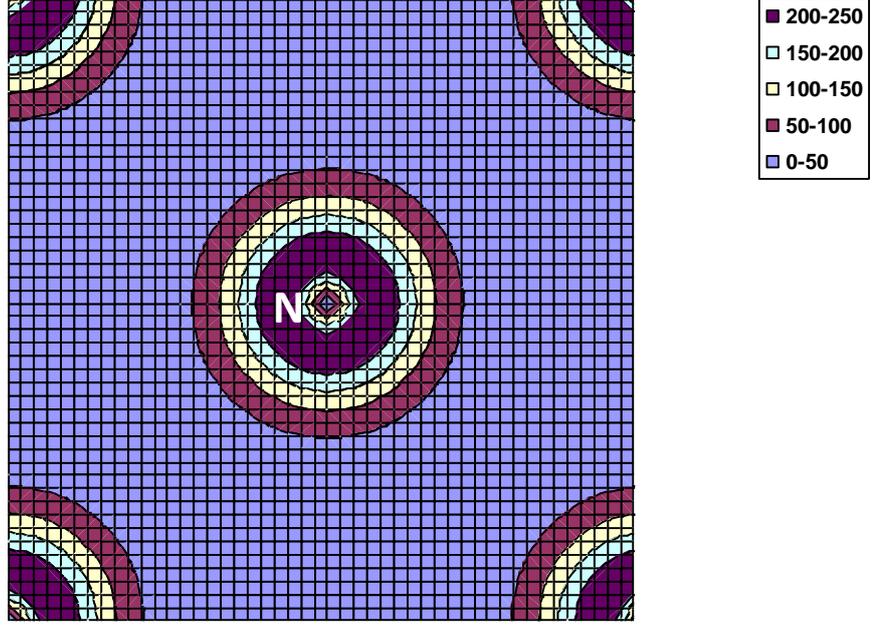
شكل (٣-١١٥) يوضح توزيع شحنة التكافؤ للمستوي (١١٠) بوحدات (e/V) عند درجة حرارة (٠ K).



- 36-42
- 30-36
- 24-30
- 18-24
- 12-18
- 6-12
- 0-6

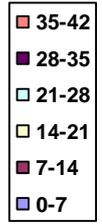
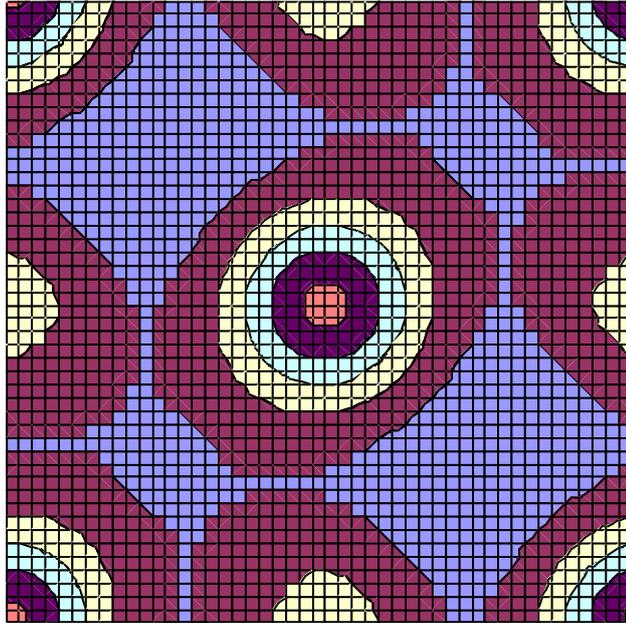


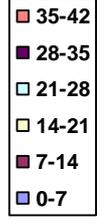
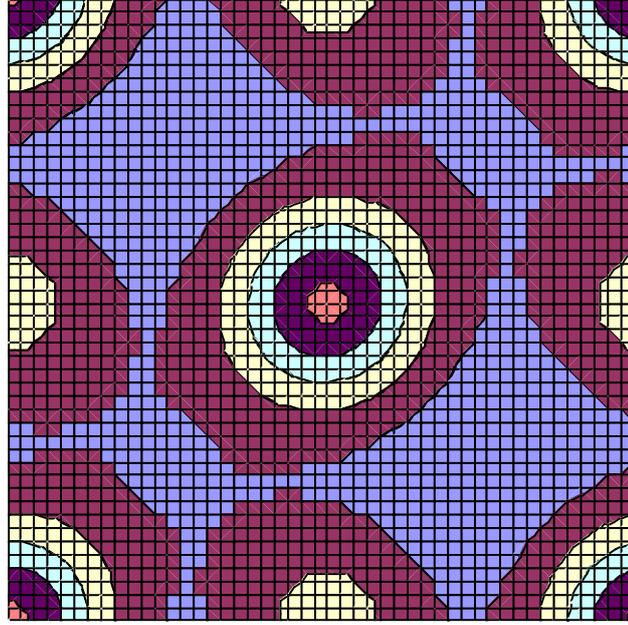
- 200-250
- 150-200
- 100-150
- 50-100
- 0-50



شكل (٣-٦ ب) يوضح توزيع شحنة التكافؤ للمستوي (٠٠١) بوحدات (e/V) عند درجة حرارة (1000 K).

شكل (٣-٧ أ) يوضح توزيع شحنة التكافؤ للمستوي (٤٠٠) بوحدات (e/V) عند درجة حرارة (0 K).

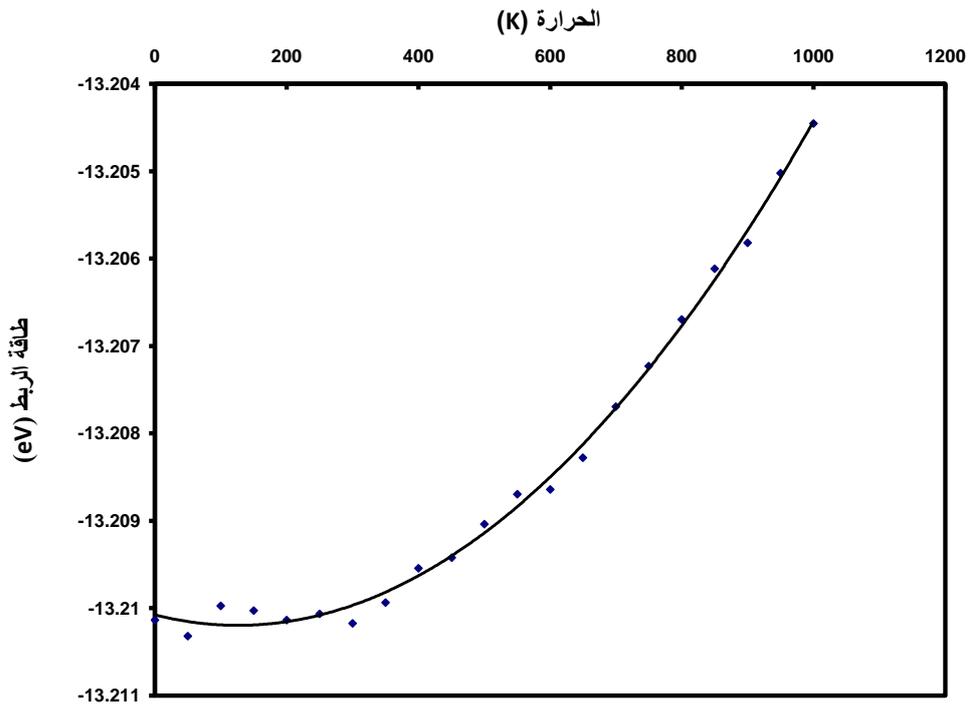




COHESIVE ENERGY

٣-٤-٤ / طاقة الربط

إن الشكل (٣-٨) يوضح تغير طاقة الربط مع درجة الحرارة من خلال (المعادلة (٣-٧)).

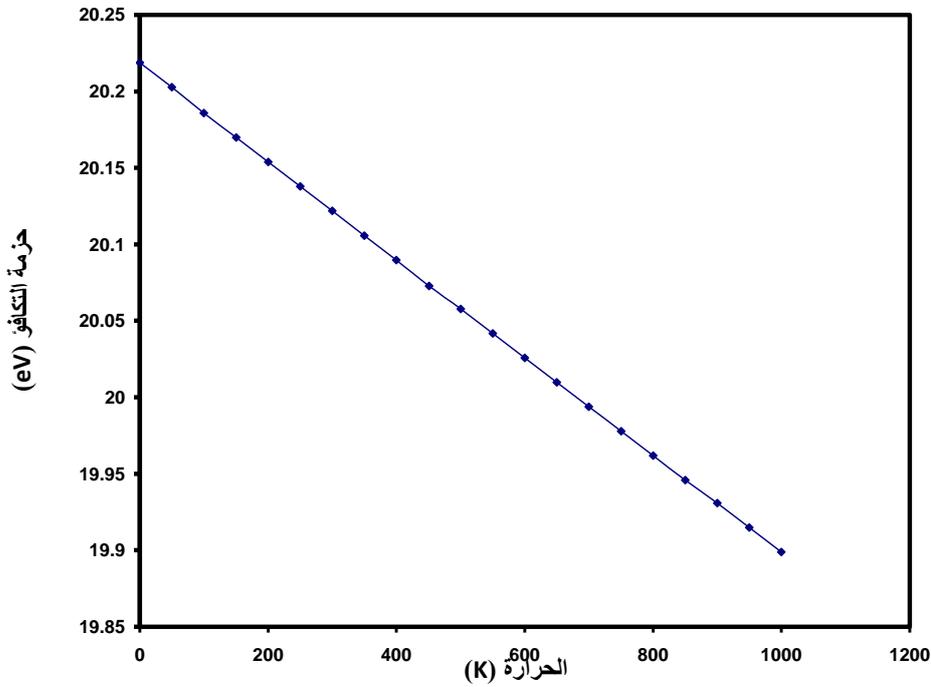


الشكل (٣-٨) يوضح تغير طاقة الربط مع درجة الحرارة.

ENERGY BANDS

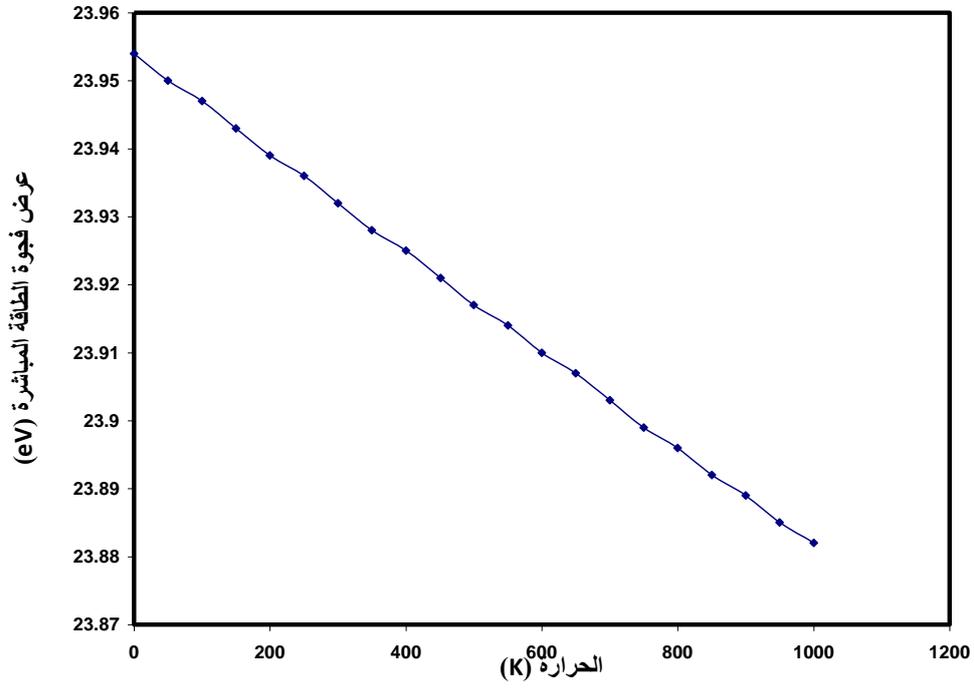
٣-٤-٥ / حزم الطاقة

إن تأثير درجة الحرارة في حزمي التكافؤ و التوصيل و فجوتي الطاقة المباشرة و غير المباشرة موضح بالاشكال (٣-١٩ و ٣-٢٠ و ٣-٢١ و ٣-٢٢) على التوالي.

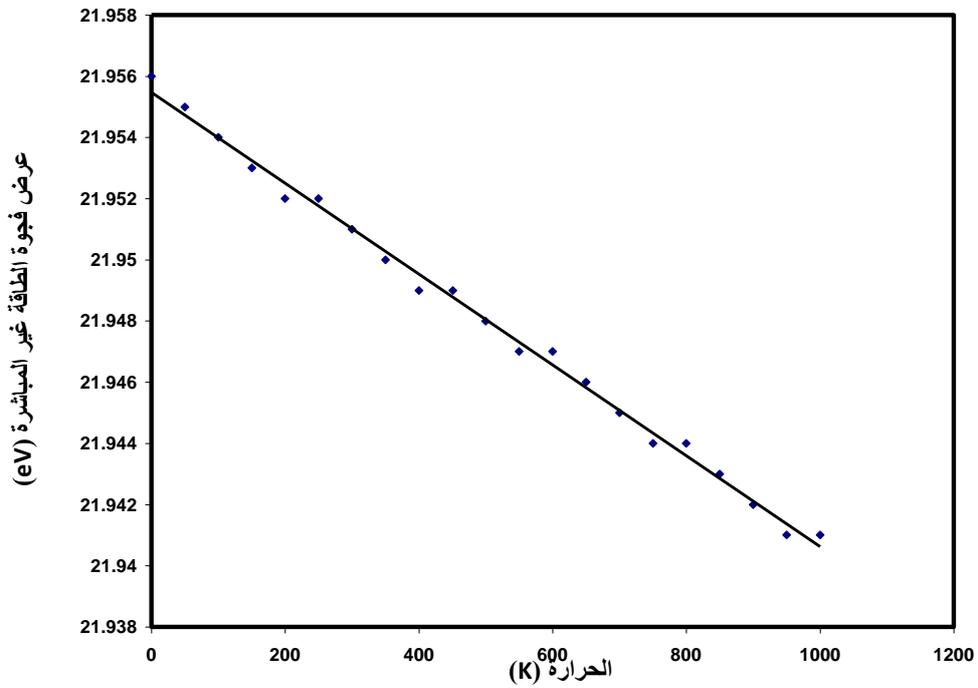


شكل (٣-١٩) يوضح تغير عرض حزمة التكافؤ مع درجة الحرارة.





شكل (٢١-٣) يوضح تغير عرض فجوة الطاقة المباشرة مع درجة الحرارة.



شكل (٢٢-٣) يوضح تغير عرض فجوة الطاقة غير المباشرة مع درجة الحرارة.

الفصل الرابع

المناقشة و

الاستنتاجات

إن الطاقة الكلية لأي نظام مكونة من طاقته الحركية وطاقته الكامنة [٩٤]، ولما كانت الحسابات للطاقة الكلية قد تمت تحت ضغط (٠ GPa) ودرجة حرارة (٠ K)، فإن الطاقة الحركية للنظام تقتصر على طاقة نقطة الصفر التي تعتبر كمية ثابتة لكل مادة، الأمر الذي يمكننا من اعتبار تصرف الطاقة الكلية تحت هذه الشروط هو انعكاس للطاقة الكامنة. بذلك فإن الشكل (٣-٢) للطاقة الكلية يوضح من ناحية أخرى منحنى الطاقة الكامنة للنظام و الذي أهم ما يميزه هو النقطتين الآتيتين:

النقطة الأولى: المنحنى يمتلك نقطة نهاية صغيرة [٩٥] عند (E_0, a_0) التي تساوي (3.619 \AA) ، (175.94 Ve/otam) على التوالي، وهي النقطة التي تم عندها حساب الخواص و المسماة نقطة الاستقرار.

إن وجود هذه النقطة (E_0) لمنحنى الطاقة الكلية يمثل حالة توازن بين قوى الجذب و التنافر، إذ أن الأولى تكون بين الإلكترونات الخارجية [١٠] و النوى، بينما الأخيرة تكون بين الإلكترونات مع بعضها و النوى مع بعضها، و هذه الطاقة تسمى أيضاً بطاقة تفكك الصلب.

النقطة الثانية: إشارة قيمة الطاقة عند نقطة الاستقرار هي سالبة.

هذا يشير إلى الحالة المستقرة و التي تأخذ أقصى قيمة لها عند (a_0) [٩٦،٣٢].

أما من ناحية سلوك المنحنى فهو يستند على ما يأتي:

عندما تقترب الذرات من بعضها تظهر قوى الجذب بينها [٩٧] فتتداخل مداراتها الذرية لتكوين الأواصر [٤٦]، إن هذا التداخل يولد حالتين في كليهما يمكن أن يتواجد إلكترون ذرة حول ذرة أخرى أو

أن الإلكترونات التساهمية تقضي وقتاً جوار إحدى الذرات أكبر من الأخرى، هذا التصرف ذو أهمية مباشرة في الحالات المنبثقة من التداخل و هي:

١. الحالة الأولى؛ عندما يكون ثابت الشبكة أكبر من (a_0) فإن قوى التجاذب تكون أكبر من قوى التنافر بسبب وجود الإلكترونات في المنطقة بين الذرات.
٢. الحالة الثانية؛ عندما يكون ثابت الشبكة أقل من (a_0) فإن قوى التنافر تكون هي المتغلبة إذ يزداد التنافر بين الإلكترونات من جهة و بين الانوية من جهة أخرى، بالإضافة إلى أن مبدأ الإستبعاد لپاولي يلعب دوراً مهماً في منع تقارب الذرات لمسافات صغيرة تجعل من ثابت الشبكة أقل من (a_0) [١٠].

٤-٢ / تأثير الحجم بالضغط و درجة الحرارة

AFFECTION OF VOLUME BY PRESSURE AND TEMPERATURE

إن أهم النقاط التي تلاحظ في تأثير الضغط و درجة الحرارة في الحجم هي ما يأتي:

١. تغير الحجم مع الضغط و الذي يظهر على شكل منحنى، كما هو موضح بالشكلين (٣-١٣) و (٣-٣ ب).

إن تماثل الاواصر و ثابت الشبكة في وحدة الخلية لتتريد البورون الماسي يؤدي الى إنضغاطية محورية متماثلة و بالتالي تغير خطي للحجم مع الضغط المسلط [٩٨]، لكن و بسبب قوة المرونة فإن الذرات تبدي مقاومة لهذا الإجهاد المسلط و بالتالي الحد من تأثيره نوعاً ما. كما إن نتائج إجهاد الكبس تتوافق مع ما توصل إليه (Solozhenko) و جماعته لبلورة (c-BN) [٩٩]، إضافة الى ذلك فإن هذا التصرف يلاحظ أيضاً في كبريتيد الزنك (ZnS) [٤٧] و الماس [٩٣] و كليهما ذي تركيب زنك- بلند.

٢. تأثير الحجم بالسحب أكبر من تأثيره بالكبس.

إن تركيب (c-BN) يمكن تشبيهه بنابض مضغوط، إذ تزداد طاقة مرونته بزيادة القوة المسلطة عليه. حالة الاستقرار هذه بين القوى تستمر إلى الحد الذي يصبح فيه ثابت الشبكة غير قادر على تحمل الإجهاد المسلط، فتدمر حالة التوازن و تتحرر الطاقة المخزونة لتظهر على شكل تشوه دائمي [٨٦] أو تشوه بالأواصر [٩٤] أو تحول بالطاقة. إن هذا التغير أو التشوه يبدأ عند مقادير محددة من الضغط تسمى بالنقاط الحرجة، وقد تم حسابها و تساوي (127.74 GPa) لـ (c-BN) عند درجة حرارة (394 K)، لكن هذا التشوه يستمر ليأخذ مدى معين من الضغوط [٨٦].

نتيجة للكبس، فإن المسافة بين الذرات تقل، فيزداد عدد الذرات المتقاربة و يزداد أيضاً تردد الفونونات المتهيجة [١٠٠] و يقل عددها [٩٤]، فتقل الانضغاطية و بالتالي تزداد المقاومة لتأثير الكبس. من ناحية أخرى لم يتم العثور على نقطة حرجة [٨٦] و لكن حسب الدراسات النظرية فإن طور (الزنك-بلند) لتبريد البورون يتحول إلى تركيب الأملاح الصخرية (Rock Salt) عند ضغط (394 GPa أو 850 GPa) [٨٤]، مع العلم بأنه لا يوجد تجريبياً أية قيمة لهذا التحول.

أما نتيجة السحب فهي معاكسة تماماً، إذ أن المسافة بين الذرات تزداد [٩٧]، فيقل بذلك عدد الذرات المتقاربة و يقل تردد الفونونات [٩٤]، و تزداد الانضغاطية و بالتالي تقل المقاومة لتأثير السحب و يقل معامل المرونة الحجمي.

من الفقرتين الأخيرتين يتضح أن نتائج تأثير الكبس تمثل عوامل مثبطة له، بينما الحالة معكوسة لتأثير السحب، إذ تصبح نتائجه من العوامل المساعدة في زيادة تأثيره.

٣. التزايد الكبير للحجم عند إجهاد سحب عالي (90 GPa) .

إن إجهاد السحب العالي يجعل المادة تصل إلى النقطة الحرجة التي يتلاشى عندها معامل المرونة الحجمي و يصبح صفراً و تنهار بعدها الشبكة. فيصبح التزايد كبير في الحجم.

٤. التزايد الخطي للحجم واضح و كبير مع زيادة درجة الحرارة و الموضح بالشكل (٣-١٣).

أما تأثير درجة الحرارة في الحجم و الذي يظهر بشكل خطي، فيعزى إلى أن الذرة و من خلال نظرة مبسطة تتفاعل مع جاراتها فقط [١٠١]، لذا فعند زيادة درجة الحرارة تزداد الطاقة الحركية للذرة (E_K) و ذلك حسب المعادلة الآتية [١٠٢]:

$$E_K = \frac{3}{2} k_B T_e \quad (1-4)$$

حسب نظرية (Born-von Kármán) لحركية البلورات، التي تعتبر الشبيكة عبارة عن مجموعة من المتذبذبات التوافقية المزدوجة [١٠٣]، و بالتالي يمكن كتابة الطاقة الحركية للذرة بالعلاقة التالية [٦]:

$$E_K = \frac{1}{2} C \langle u^2 \rangle \quad (٢-٤)$$

حيث C يمثل ثابت القوة، و $\langle u^2 \rangle$ معدل مربع الازاحة التي تقطعها الذرة. إن هذه المعادلة الأخيرة أيضاً طاقة معدل الجهد الحراري للمتذبذب [٦]. و من خلال التعويض عن الطاقة الحركية من (المعادلة ١-٤) بالمعادلة (٢-٤)، ينتج لدينا معادلة الازاحة و بالشكل الآتي:

$$\langle u^2 \rangle = \frac{3k_B T_e}{C} \quad (٣-٤)$$

أي أن زيادة درجة الحرارة تؤدي الى زيادة سعة التذبذب للذرة، الامر الذي يجعل الأصرة اقل قوة [١٠٤] بسبب زيادة عدد الذرات المتفاعلة مع بعضها البعض [١٠٢] فيقل تأثير قوة المرونة، هذا من ناحية و من ناحية أخرى فإن المسافة التي توجد بها الذرة لنفسها تزداد، و لما كانت الاواصر و المحاور متماثلة فإن الحجم بالنتيجة يزداد خطياً.

٣-٤ / تأثير معامل المرونة الحجمي بالضغط و درجة الحرارة

AFFECTION OF BULK MODULUS BY PRESSURE AND

TEMPERATURE

الصلابة هي مقاومة المواد للتشوه [١٠٥] و يمثل معامل المرونة الحجمي مقياساً لها [٩٨]، إذ يحدد قابليتها لمقاومة التغير بالحجم الحاصل بسبب الضغط [٨٧]. و هو بذلك يعتمد على طول الأصرة [١٠٥] التي تكون قصيرة و قوية في مادة الـ (C-BN) و التي تتميز بصلابتها العالية جداً [١٠٦]. إن تأثير معامل المرونة الحجمي بالكبس و الشد و الحرارة موضح في الاشكال و (٣-٤أ و ٣-٤ب و ٣-٤ج) على التوالي، هذه الاشكال تظهر النقاط الآتية:

١. علاقة معامل المرونة الحجمي الطردية مع إجهاد الكبس و العكسية مع إجهاد السحب.

حسب نظرية الذرات داخل الجزيئات فإن النظام الكلي يمكن تجزئته الى عدة انظمة ثانوية تخضع لنفس القوانين [١٠٧، ١٠٨]، و بهذا فإن معامل المرونة الحجمي للمادة ينتج من مجموع معاملات المرونة

المتركزة لكل ذرة من ذرات المادة و التي تمثل مقاومة هذه الذرات للتشوه داخل المادة [١٠٩]، لذا و من الفقرة السابقة، فان زيادة الضغط تؤدي الى نقصان في الحجم فتزداد بذلك كثافة المادة [١١٠]، و بذلك تزداد مقاومة الذرات للتشوه و يزداد بذلك معامل المرونة الحجمي [٨٣]، و الحالة معكوسة عند السحب الذي يؤدي الى زيادة في الحجم و بالتالي نقصان في الكثافة و يقل تبعاً لذلك معامل المرونة الحجمي إلى أن يصل الى الصفر و هذا يعني حصول إنهييار للبلورة [٨٦].

٢. نقصان معامل المرونة الحجمي مع زيادة درجة الحرارة.

إن زيادة درجة الحرارة تؤدي الى زيادة في الحجم و الطاقة الحركية للذرات [١٠٢] فيزداد عدد الفونونات [٤٥] مما يؤدي بالنتيجة الى نقصان بالكثافة و بالتالي مقاومة أقل للتشوه تبديه الذرات و المحصلة معامل مرونة حجمي أقل، كما إن هذا التصرف يلاحظ أيضاً لبعض العناصر الانتقالية ذات وحدة الخلية من نوع متمركزة الوجوه و التي قام (Baria) [١١١] بدراستها.

٣. التغير الخطي بين معامل المرونة الحجمي و كل من الضغط و درجة الحرارة.

إن تماثل المحاور و أواصر وحدة الخلية في الاتجاهات الثلاثة يعتبر السبب الرئيسي في التغير الخطي للحجم و الكثافة مع الضغط و درجة الحرارة ، إذ أن أية زيادة تحدث في إتجاه معين يصاحبها إزدياد متزامن و متساوي بالإتجاهين الآخرين. إن تصرف معامل المرونة الحجمي تحت تأثير إجهاد الكبس يوافق ما توصل اليه الباحث (Wang) و جماعته [٨٦] لبلورة (c-BN). أما تصرف معامل المرونة تحت تأثير درجة الحرارة فقد لوحظ تصرف مماثل له في كل من السيليكون [١١٢] و الماس [١٠١].

٤-٤ / تأثير توزيع شحنة التكافؤ بالضغط و درجة الحرارة

AFFECTION OF VALENCE CHARGE DISTRIBUTION BY PRESSURE AND TEMPERATURE

قبل الدخول في مناقشة النتائج يجب اولاً توضيح تأثير التقريبات المستعملة في طريقة الاهمال التام للتداخل التفاضلي و التي تبرز بشكل جلي في هذا النوع من الحسابات، و هذه التقريبات هي:

١. إعتقاد تقريب التداخل الصفري الذي يهمل تكاملات التناظر والتداخل بين الالكترونات على الذرة نفسها، و ما يتسبب ذلك من إنتشار أو إنحسار لتوزيع الشحنة التي تتأثر بشكل رئيسي بجهد كولوم [١١٣].

٢. قيم (EES) و (EEP) المستعملة في الحسابات كبيرة، و كلاهما يمثلان بصورة عامة الكهروسالبية التي تعرف بانها ميل الذرة في الجزيئة لإجتذاب الالكترون، و هي بذلك تحدد قطبية الأصرة [٢].

٣. عدم إدخال تصحيحات الترابط في الحسابات.

إن مقارنة نتائج تأثير الضغط و درجة الحرارة في توزيع كثافة شحنة التكافؤ للمستويات الذرية و الموضحة في مجاميع الاشكال (٣-٥ و ٣-٦ و ٣-٧ و ٣-١٥ و ٣-١٦ و ٣-١٧) تفرز مجموعة من الملاحظات هي:

١. من مجاميع الاشكال (٣-٥ و ٣-٧ و ٣-١٥ و ٣-١٧) يظهر ان كثافة الشحنة تكون عالية جداً عند ذرات النيتروجين و قليلة عند ذرات البورون.

إن عدد الكترونات التكافؤ لجزيئة ($c-BN$) هو ثمان الكترونات لكل زوج من الذرات [١١٤] أي اربعة الكترونات لكل ذرة، و بالتالي توزيع متساوي للكثافة، لكن النتائج توضح صورة مغايرة. هذا التصرف ناجم و كما مر في الفقرة (٤-١) أنه بإمكان الالكترون أن يبقى جوار إحدى الذرات فترة أطول من الأخرى و بالنتيجة فان هذا يؤدي الى انتقال بالشحنة. إن معامل إنتقال الشحنة (c_i) (كمية بدون وحدات) يمثل ميل الذرة لخسارة الكتروناتها إما لذرة أخرى أو بقاء هذه الالكترونات ضمن المسافة بين الذرتين و هذه الحالة تظهر بوضوح في المركبات القطبية و أحدها هو ($c-BN$) الذي يمتلك ($c_i=0.8$) [١١٥]، كذلك فان هذا الفارق الكبير في الشحنة نتيجة سحب الالكترونات من البورون الى النيتروجين [١١٦] يعزى الى الفارق الكبير في الكهروسالبية بينهما [١١٧] و الموضحة بالجدول (٢-١).

٢. عند إجهاد السحب (97 GPa) توضح الاشكال (٣-١٥ و ٣-١٦ و ٣-١٧) زيادة في تمركز الشحنة عند الذرات، كما أن الشكلين (٣-١٥ و ٣-١٧) يوضحان ظهور الذرات بشكل منفرد و شحة في كثافة الشحنة الموجودة بين الذرات.

إن إجهاد السحب يؤدي بالنتيجة الى تباعد الذرات عن بعضها، و بالتالي تقل الكثافة في المنطقة بين الذرات التي يزداد تمركز الشحنة حولها نتيجة محاولتها العودة الى حالتها المنفردة.

٣. عند إجهاد الكبس (97 GPa) توضح الاشكال (٣-٥ ج و ٣-٦ ج و ٣-٧ ج) زيادة في كثافة الشحنة عند الذرات عموماً، و خصوصاً حول ذرة البورون كما في الشكلين (٣-٥ ج و ٣-٧ ج)، اللذان يوضحان كذلك زيادة في كثافة الشحنة الموجودة بين الذرات.

إن إجهاد الكبس يؤدي الى نقصان المسافة بين الذرات فيزداد بذلك تداخل المدارات [٩٠] فتزداد كثافة الشحنة ضمن المسافة البينية، و في الوقت نفسه تقل القطبية بين الذرات [٦٥،١٠٠] و يزداد التنافر بين الالكترونات داخل هذه المسافة، فتحاول الالكترونات الابتعاد عن بعضها البعض بالبقاء فترة أطول حول الذرات التي تزداد إحتماالية بقاء الشحنات حولها فتزداد كثافة الشحنة عندها، و من ناحية أخرى فإن الكهروسالبية لذرة البورون تزداد عند زيادة الضغط، فيزداد بذلك إنتقال الشحنة إليها [١١٨].

٤. عند درجة حرارة (١٠٠٠ K) توضح الاشكال (٣-١٥ ج و ٣-١٦ ج و ٣-١٧ ج) زيادة في تمركز الشحنة عند الذرات، كما أن الشكلين (٣-١٥ ج و ٣-١٧ ج) يوضحان نقصان في الكثافة بين الذرات. إن زيادة درجة الحرارة تؤدي الى زيادة المسافة بين الذرات و بذلك تحاول الانفصال عن بعضها و العودة الى الحالة المنفردة كما في حالة إجهاد السحب.

٥. تأثير الضغط أوضح من تأثير درجة الحرارة.

إن مدى الضغط المستعمل يؤدي الى تغير بالحجم أي تغير في المسافة بين الذرات يزيد على (١٧ %) حسب الشكلين (٣-١٣) و (٣-٣ب)، في حين أن مدى درجات الحرارة المدروسة يؤدي الى تغير بالحجم و بالتالي المسافة بين الذرات بحدود (٢ %) حسب الشكل (٣-١٣). و هذا بدوره يفسر أن تأثير كثافة شحنة التكافؤ بالضغط ضمن المدى المدروس هو أكثر من تأثير كثافة شحنة التكافؤ بدرجات الحرارة المدروسة.

٤-٥ / تأثير طاقة الربط بالضغط و درجة الحرارة

AFFECTION OF COHESIVE ENERGY BY PRESSURE AND TEMPERATURE

أولاً: إن طاقة الربط تحسب قيمتها من (المعادلة (٣-٧)) و هذه المعادلة يوجد فيها متغير واحد فقط هو قيمة الطاقة الكلية، و بالتالي فان قيمة طاقة الربط تعتمد فقط على قيمة الطاقة الكلية، لذا فهي تعتبر صورة مصغرة للطاقة الكلية.

ثانياً: من أجل حساب قيمة الطاقة الكلية عند نقطة الاستقرار، تم حسابها عند قيم مختلفة لثابت الشبكة، أكبر و أقل من قيمته عند نقطة الاستقرار، باعتبار هذه الطاقة هي دالة للحجم.

ثالثاً: أن التأثير الاساسي لإجهادي السحب و الكبس هو التغير في حجم وحدة الخلية.

بالنتيجة و من النقطتين الثانية و الثالثة فان الحسابات التي اجريت للطاقة الكلية هي نفسها كما لو أن السحب أو الكبس قد أثر على وحدة الخلية، و بالتالي فان تفسير الطاقة الكلية عند قيم أكبر و أقل لثابت الشبكة من قيمتها عند نقطة النهاية الصغرى و هو نفس التفسير لتأثر طاقة الربط بالكبس و السحب.

العامل الاهم هنا هو زيادة الحجم و بالتالي زيادة المسافة بين الذرات بزيادة درجة الحرارة و هذا يؤدي الى نقصان بالطاقة الكلية حسب الشكل (٣-٢) الذي يوضح تغير الطاقة الكلية المحسوبة مع ثابت الشبكة.

٤-٦ / تأثير حزم الطاقة بالضغط و درجة الحرارة

AFFECTION OF ENERGY BANDS BY PRESSURE AND

TEMPERATURE

إن الجدول (٣-٢) و مجاميع الاشكال (٣-٩ و ٣-١٠ و ٣-١١ و ٣-١٢ و ٣-١٩ و ٣-٢٠ و ٣-٢١ و ٣-٢٢) توضح النقاط الآتية:

١. حسب الجدول (٣-٢) فإن قيمتي فجوتي الطاقة المحسوبة أكبر من القيمتين العمليتين لهما. إن هذا الفرق الكبير بين القيم العملية و المحسوبة لفجوتي الطاقة يلاحظ أيضاً في معظم الحسابات التي تعتمد على طريقة هارترى-فوك [٦٣، ٦٠، ٥٦]، و الناتجة عن التقريبات الموجودة في هذه الطريقة، إضافة الى تقريبات الاهمال التام للتداخل التفاضلي و المتضمنة تقريب وحدة الخلية الكبيرة، و هذه التقريبات هي كالتالي:

- ١ استعمال مجموعة الدوال الأساسية المحجمة و المتضمنة المدارين (s, p) فقط و اللذين يعطيان وصفاً دقيقاً لحزمتي التكافؤ و التوصيل، و هذا ما تم الحصول عليه فعلاً في الحسابات، و عدم الأخذ بالحسبان تأثير المدارات العليا على الحسابات الذي يؤدي إلى خفض في قيمة فجوة الطاقة [١١٩].
- ٢ عدم إدخال تصحيحات الترابط التي تؤدي إلى خفض كبير في قيمة فجوة الطاقة غير المباشرة [٥٦].

③ اعتماد قيم متساوية لكل من (β, ξ) للمدارين (s, p) لكل ذرة، إذ أن الفرق بين الحالة التأصيرية و الحالة ضد التأصيرية تعتمد بصورة مباشرة على (β) .

④ إهمال حالات اللب و بالتالي إهمال تأثيرها على توزيع الكترونات التكافؤ الخارجية [٤٣].

٢. يزداد عرض حزمي التكافؤ و التوصيل و فجوتي الطاقة المباشرة و غير المباشرة عند زيادة إجهاد الكبس.

إن زيادة إجهاد الكبس يؤدي إلى نقصان المسافة بين الذرات فيزداد تداخل المدارات [٩٠] و يزداد أيضاً التناظر بين المدارات (s, p) للنيتروجين و مدارات (s, p) للبورون [٦٥] فترتفع بذلك طاقة المدار ضد التأصيري و تقل طاقة المدار التأصيري [١٢٠، ١٢١].

إن نقاط التناظر هي عبارة عن تراكب للمدارات الذرية لتكوين إما مدار تأصيري أو مدار ضد تأصيري، و النقاط الرئيسية موضحة بالجدول (٤-١)، إذ تم الحصول عليها من خلال المقارنة بين البحث الذي قدمه (Freeman و Zunger) [٥٥] و البحث الذي قدمه (Ferhat) و جماعته [٦٥]، الذان يوضحان تكوين هذه النقاط.

بما أن عرض حزم الطاقة و قيمها القسوى و الدنيا التي تحدد عرض فجوتي الطاقة تحسب من خلال نقاط التناظر، إذن هذه الحزم تتكون من تراكب للمدارات الذرية أيضاً، حيث تتركب حزمة التكافؤ بصورة تقريبية من مدارات $(\beta s, \beta p)$ للنيتروجين التأصيرية [١٢٢]، بينما حزمة التوصيل تتكون من مدارات $(\beta s, \beta p)$ للبورون ضد التأصيرية [٦٥، ٥٦]، و بالتالي فإن زيادة الفرق بين قيم الطاقات لهذه النقاط يؤدي إلى زيادة في عرض حزم و فجوات الطاقة و هذا ما تم التوصل إليه أيضاً من قبل الباحثين (Freeman و Zunger) [٥٥] و (Wintzcovitch) و جماعته [٣٦]، و (Onodera) و جماعته [١٢٣]، و (Kim) و جماعته [١٢٤] لـ (c-BN) و أيضاً (Mori) و جماعته [١٢٢] لمادة $(\beta\text{-FeSi}_2)$.

جدول (٤-١) يوضح القيم المحسوبة لبعض النقاط عالية التناظر و تركيبها بصورة تقريبية بوحدات (eV).

النقاط	تركيب النقطة تقريبياً	القيم المحسوبة مع التصحيحات النسبية	المصدر	القيم العملية
Γ_{1v}	من مدارات (s) التأصيرية للنيتروجين	٢٠.١٢١٨-	٢١.٧٨-	٢٠.٠٦-

-	١٦.٣٨	٣٥.٧٩٢	من مدارات (s) ضد التآصيرية للبورون	Γ_{1c}
-	١٠.٨٨-	١٣.٠٣١٩-	من مدارات (s) التآصيرية للنيتروجين	X_{1v}
٦	١٢.٣٤	٢١.٩٥١	من مدارات (s) ضد التآصيرية للبورون	X_{1c}
٠	٠	٠	من مدارات (p) التآصيرية للنيتروجين	$\Gamma_{1٥v}$
٨.١٩	١٦.٠١	٢٣.٩٣٢	من مدارات (p) ضد التآصيرية للبورون	$\Gamma_{1٥c}$

٣. يقل عرض حزمتي التكافؤ و التوصيل بصورة رتيبة عند زيادة إجهاد السحب إلى ان يصل الى القيمة (≈ 90 GPa) فيصبح التناقص حاداً.

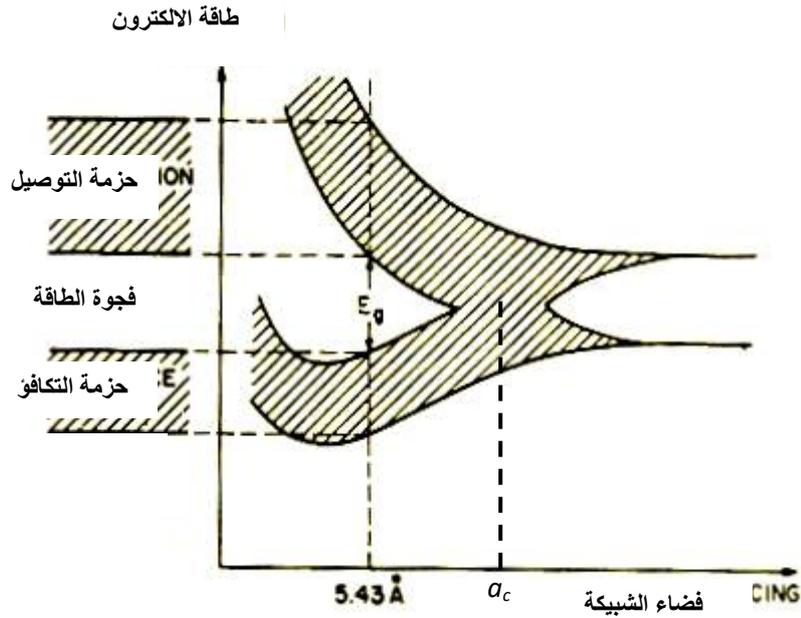
إن إجهاد السحب يؤدي إلى زيادة المسافة بين الذرات فيقل تداخل المدارات و يقل تأثير التناظر بين مدارات (s, p) للنيتروجين و البورون، فتقل الطاقة بين المدارات التآصيرية و ضد التآصيرية و بالتالي يقل عرض حزم الطاقة إلى أن تصل إلى المرحلة التي تنهار عندها البلورة، أو تحاول الذرات الانفصال عن بعضها، فتبدأ حزم الطاقة بالتلاشي الأمر الذي يؤدي إلى انحدار عالي ناجم عن فك الارتباط بين المدارات الجزيئية التي تكون حزم الطاقة و عودتها إلى مدارات ذرية منفردة.

٤. يقل عرض فجوتي الطاقة المباشرة و غير المباشرة مع زيادة إجهاد السحب و تكون أدنى قيمة لهما عند (≈ 90 GPa, ≈ 60 GPa) و على التوالي، ثم تبدأ كل من فجوة الطاقة المباشرة بالإزداد بعد إجهاد سحب (≈ 90 GPa)، بينما تبدأ فجوة الطاقة غير المباشرة بالازدياد التدريجي في المنطقة المحصورة بين (≈ 60 GPa) إلى (90 GPa) - ثم تبدأ الزيادة بشكل حاد بعد الضغط (≈ 90 GPa).

إن نتائج هذه النقطة تعزى إلى نفس أسباب النقطة السابقة، ما عدا الزيادة التي تحصل و الناجمة أيضاً عن تلاشي المدارات الجزيئية و عودتها إلى مدارات ذرية، و بالتالي فإن فجوة الطاقة تعود لتمثل الفجوة بين المدارات الذرية، و الشكل (٤-١) يوضح تكون حزم الطاقة و تلاشيها للسيليكون الماسي التركيب، وأهم ما يلاحظ فيه نشوء فجوة الطاقة من جديد عند الحد (a_c) بتأثير السحب. كما أن تأثر فجوة الطاقة بالشد و الكبس يوافق ما حصل عليه (Jain) و جماعته [١٢٥] للمواد شبه الموصلة من نوع (III-V)، إذ أن فجوة الطاقة تزداد بتأثير إجهاد الكبس و تقل بتأثير إجهاد السحب.

٥. يقل عرض حزمتي التكافؤ و التوصيل و فجوتي الطاقة المباشرة و غير المباشرة عند زيادة درجة الحرارة.

إن تأثير درجة الحرارة يمكن اعتباره إجهاد شد لكن حراري [١٢٥] لذا فان نتائجها يمكن أن تعلق بنفس أسباب إجهاد السحب، علماً بأن درجة الحرارة تؤثر بصورة مباشرة على فجوتي الطاقة المباشرة و غير المباشرة لهذه المواد [١٢٦]. إن النتائج التي تم الحصول عليها لفجوة الطاقة تتوافق مع ما توصل اليه كل من (Pässler) [١٢٧] لأغلب المواد شبه الموصلة، إذ تقل كلما زادت درجة الحرارة و العكس صحيح، و كذلك (Olgúin) و جماعته [١٢٨] لفجوة الطاقة المباشرة للمواد شبه الموصلة.



الشكل (١-٤) يوضح نشوء الحزم في مادة السيليكون الماسي التركيب نتيجة لتغير ثابت الشبكة [١١٠].

١. إن بلورة (c-BN) تتعرض الى إنهيار بلوري عند تعرضها لإجهاد سحب يتجاوز (٩٠ - GPa).
٢. إجهاد السحب يجعل مادة الـ (c-BN) أكثر توصيلية.
٣. عدم إدخال تصحيحات الترابط في الحسابات أثر بصورة مباشرة على نتائج فجوتي الطاقة و بصورة غير مباشرة على توزيع الشحنة و انتقالها.
٤. يمكن اعتبار طريقة (CNDO-LUC) طريقة جيدة الى حد ما، حيث كانت أغلب النتائج ذات توافق ممتاز مع القيم التجريبية.
٥. إن زيادة إجهاد الكبس تؤدي الى زيادة كل من طاقة الربط، و عرض حزمة التكافؤ، و عرض حزمة التوصيل، و فجوة الطاقة المباشرة، و فجوة الطاقة غير المباشرة، و معامل المرونة الحجمي، و كثافة الشحنة عند الذرات و كذلك ضمن المسافة البينية، في حين تؤدي الى نقصان في الحجم.
٦. إن زيادة إجهاد السحب تؤدي الى زيادة كل من الحجم، و طاقة الربط، و كثافة الشحنة عند الذرات، في حين تؤدي الى نقصان في كل من كثافة الشحنة ضمن المسافة البينية، و معامل المرونة الحجمي، و عرض حزمة التكافؤ، و عرض حزمة التوصيل، و فجوة الطاقة المباشرة، و فجوة الطاقة غير المباشرة.
٧. إن زيادة درجة الحرارة تؤدي الى زيادة كل من الحجم، و طاقة الربط، و كثافة الشحنة عند الذرات، في حين تؤدي الى نقصان في كل من كثافة الشحنة ضمن المسافة البينية، و معامل المرونة الحجمي، و عرض حزمة التكافؤ، و عرض حزمة التوصيل، و فجوة الطاقة المباشرة، و فجوة الطاقة غير المباشرة.

١. دراسة الخواص الكهربائية و تأثير الضغط و درجة الحرارة في هذه الخواص لبلورة نتريد البورن المكعب.
٢. دراسة تحولات الطور الناتجة بسبب الضغط على هذه المادة.
٣. دراسة تأثير تصحيحات الترابط في الخواص المحسوبة بطريقة (CNDO-LUC).
٤. إستعمال طريقة (CNDO-LUC) بوحدرة خلية كبيرة تحتوي على ١٦ أو ٦٤ ذرة لدراسة تأثير الضغط و درجة الحرارة في خواص هذه البلورة.

٥. إستعمال طرائق الحسابات الاولية مثل نظرية دالية الكثافة أو الفعالية الجزيئية لحساب تأثير الضغط و درجة الحرارة في خواص هذه البلورة.

REFERENCES

المصادر

١. David L. Adams, "Robert S. Mulliken", David L. Adams(٢٠٠٠).
٢. F. Albert Cotton and G. Wilkinson, "Basic Inorganic Chemistry", John Wiley & Sons (١٩٧٦).
٣. J. A. Pople and D. L. Beveridge, "Approximate Molecular Orbital Theory", McGraw-Hill, (١٩٧٠).
٤. B. Bransden, and C. J. Joachain, "Physics of Atoms and Molecules", Longman (١٩٨٤).
٥. G. Hunter, "Quantum Chemistry: Wave Mechanics Applied to Atoms and Molecules", www.yorku.ca/ghunter/eq-root.pdf, (٢٠٠١).
٦. C. Kittel, "Introduction to Solid State Physics", ٧th Edition, John Wiley and Sons(١٩٩٦).
٧. سالم حسن الشماع و أمجد عبد الرزاق كرجية، "أساسيات ميكانيك الكم"، جامعة الموصل(١٩٨٨).
٨. J. R. Chelikowsky and Y. Saad, "Electronic Structure of Clusters and Nanocrystals", University of Minnesota (٢٠٠٤).
٩. H. Dorestt and A. White, "Overview of Molecular Modeling and Ab initio Molecular Orbital Methods Suitable for Use with Energetic Materials", Defence Science and Technology Organization(٢٠٠٠).
١٠. آرثر بايرز، "مفاهيم الفيزياء الحديثة"، ترجمة منعم عبد المشكور و شاكر جابر شاكر، جامعة الموصل(١٩٨٠).
١١. V. A. Fock, "Fundamentals of Quantum Mechanics", Mir Publishers, (١٩٧٨).

12. R. J. Magyar, W. Terilla, and K. Bruke, *J. Chem. Phys.*, V119(2), 696-700(2003).
13. G. L. Yudin, S. Chelkowski, and A. B. Bandrauk, *J. Phys. B: Mol. Opt. Phys.*, V39, L17-L24(2006).
14. E. U. Condon and H. Odishaw, "Handbook of Physics", Mc Grew-Hill (1976).
15. J. E. Williams, H. C. Metcalfe, F. E. Trinklein, and R. W. Lefler, "Modern Physics", Holt, Rinehart and Winston.
16. J. S. Slater, *Phys. Rev.*, V30, 210, 1930.
17. H. Jónsson, "Electronic Wave functions of Molecules", University of Washington(2002).
18. W. J. Hehre, J. A. Pople, L. Radom and P. R. Schleyer, "Ab Initio Molecular Orbital Theory", John Wiley & Sons(1986).
19. C. D. Sherrill, "An Introduction to Hartree-Fock Molecular Orbital Theory", Georgia Institute of Technology (2000).
20. M. W. Hanna, "Quantum Mechanics in Chemistry", 2nd Edition, W. A. Benjamin (1969).
21. P. W. Atkins, "Molecular Quantum Mechanics", Part III, Oxford University Press (1970).
22. J. S. Slater, *Phys. Rev.*, 36, 07, (1930).
23. R. Daudal, G. Leroy, D. Peeters and M. Sana, " Quantum Chemistry", John Wiley and Sons(1983).
24. P. Knowles, M. Schütz, and H. J. Werner, *NIC Series V3*, 97(2000).
25. P. Hohenberg and W. Kohn, *Phys. Rev. B*, V136(3), 864(1964).
26. S. Ögüt, *Turk. J. Phys.*, 443(2003).
27. W. Kohn and L. J. Sham, *Phys. Rev. A*, V130(4), 1133(1960).

٢٨. K. Schwarz and P. Blaha, "Quantum Mechanical Computations at Atomic Scale for Material Sciences", Fifth World Congress on Computational Mechanics (٢٠٠٢).
٢٩. Y. Cong, "Introduction to Quantum Chemistry", The University of Texas, <http://biomacina.org/courses/modeling/١٢.html>.
٣٠. C. D. Sherrill, "An Introduction to Configuration Interaction Theory", Georgia Institute of Technology (١٩٩٥).
٣١. C. Møller and M. S. Plesset, Phys. Rev., ٧٤٦, ٦١٨(١٩٣٤).
٣٢. خالد عبد الله جاسم و عصام أحمد محمود، "الفيزياء الجزيئية"، جامعة الموصل (١٩٩٢).
٣٣. طالب ناهي الخفاجي و عباس حمادي و هرمز موشي، "الفيزياء الذرية"، الجزء الاول، وزارة التعليم العالي و البحث العلمي (١٩٨٠).
٣٤. S. H. Lee, J.H. Kang, and M. H. Kang, J. Koer. Phys. Soci., V (٣١), ٨١١-٨١٤(١٩٩٧).
٣٥. W. R. L. Lambrecht and B. Segall, Phys. Rev. B, ٧٤٠ (١٤), ٩٩٠٩(١٩٨٩).
٣٦. R. M. Wentzcovitch, K. J. Chang and M. L. Cohen, Phys. Rev. B, ٧٣٤(٢), ١٠٧١, ١٩٨٦.
٣٧. M. Reiher & B. Heß, NIC Series, ٧٣, ٤٧٩-٥٠٥(٢٠٠٠).
٣٨. A. G. Császár, J. S. Kain, O. L. Polyansky, N. F. Zobov, and J. Tennyson, Chem. Phys. Lett., ٧٢٩٣, ٣١٧-٣٢٣(١٩٩٨).
٣٩. R. E. Moss & L. Valenzano, Mol. Phys., ٧١٠٠(٥), ٦٤٩-٦٥٤(٢٠٠٢).
٤٠. E. F. Valeev & C. D. Sherrill, J. Chem. Phys., ٧١١٨(٩), ٣٩٢١-٣٩٢٧(٢٠٠٣).
٤١. P. C. Chow & L. Lui, Phys. Rev. A, ٧١٤٠(٥), ١٨١٧-١٨٢٦(١٩٦٥).
٤٢. A. Tomasula & M. V. Ramakrishna, J. Chem. Phys., ٧١٠٥ (٩), ٣٦١٢-٣٦٢٦(١٩٩٦).

٤٣. M. A. Abdulsattar, "Self Consistent Field Calculations of Covalent Semiconductors", Ph. D. Thesis, University of Baghdad (١٩٩٧).
٤٤. M. Dolg, NIC Series, V١, ٤٧٩-٥٠٨(٢٠٠٠).
٤٥. نجاح صادق جميل، " أسس علم البلورات"، جامعة الموصل(١٩٩٠).
٤٦. ف. م. لاد، " البنية والتآصر في كيمياء الحالة الصلبة"، ترجمة عصام جرجيس سلومي، جامعة الموصل (١٩٨٣).
٤٧. J. L. Solano, A. Muujica, P. R. Hernández, and A. Muñoz, Phys. Stat. Sol. B, V٢٣٥(٢), ٤٥٢-٤٥٥(٢٠٠٣).
٤٨. G. Chen, X. Zhang, B. Wang, X. Song, B. Cui, and H. Yan, Appl. Phys. Lett., V٧٥ (١), ١٠-١٢(١٩٩٩).
٤٩. D. N. Jayawardane, C. J. Pickard, L.M. Brown and M. C. Payne, Phys. Rev. B, V٦٤, ١١٥١٧, (٢٠٠١).
٥٠. K. Kádás, G. Kern and J. Hafner, Surface Science, ٤٩٤-٤٩٧, (٢٠٠٠).
٥١. A. Mujica, A. Rubio, A. Munoz and R.J. Need, Rev. Mod. Phys., V٧٥, ٨٦٣, (٢٠٠٣).
٥٢. J. Y. Huang and Y. T. Zhu, Chem. Material, ١٤, ١٨٧٣-١٨٧٨, (٢٠٠٢).
٥٣. B. Marlid," Theoretical Modeling of Thin Film Growth in the B-N System", Acta Universitatis Upsaliensis(٢٠٠١).
٥٤. P. B. Wheelock, B. C. Cook, J. H. Harringa, and A. M. Russel, J. Mat. Sci., ٣٩, ٣٤٣-٣٤٧(٢٠٠٤).
٥٥. A. Zunger and A. J. Freeman, Phys. Rev. B, V١٧(٤), ٢٠٣٠, (١٩٧٨).
٥٦. D. Yang, Z. Su, Y. Du, X. Ji, X. Yang, X. Gong, and T. Zhang, Chin. Phys. Lett., V٢٣(٥), ١٣٢٤-١٣٢٦(٢٠٠٦).
٥٧. I. Tomszkiewicz, Polish J. Chem., ٧٦, ١١٦٣, (٢٠٠٢).
٥٨. V. I. Levitas and L. K. Shvedov, Phys. Rev. B, V٦٥, ١٠٤١٠٩(٢٠٠٢).
٥٩. A. H. Harker and F. P. Larkins, J. Phys. C: Solid State Physics, V١٢, ٢٤٩٧(١٩٧٧).

٦٠. L. Kleinman, and J. C. Phillips, Phys. Rev., V١١٧(٢), ٤٦٠-٤٦٤(١٩٦٠).
٦١. J. A. Van Vechten, and J. C. Phillips, Phys. Rev. B, V٢(٦), ٢١٦٠-٢١٦٧(١٩٧٠).
٦٢. L. A. Hemstreet, and C. Y. Fong, Phys. Rev. B, V٦(٤), ١٤٦٤-١٤٨٠(١٩٧٢).
٦٣. R. Dovesi, C. Pisani, C. Roetti and P. Dellarole, Phys. Rev. B, V٢٤(٨), ٤١٧٠, (١٩٨١).
٦٤. S. Horiuchi , J. Y. Huang , L. L. He , J. F. Mao and T. Taniguchi, Philosophical Magazine, V٧٨(٥), ١٠٦٥-١٠٧٢, (١٩٩٨).
٦٥. M. Ferhat, B. Bouhafs, A. Zaoui and H. Aourage, J. Phys. : Condense Matter, ١٠, ٧٩٩٥-٨٠٠٦, (١٩٩٨).
٦٦. J. C. Zheng, C. H. A. Huan, A. T. S. Wee, R. Z. Wang and Y. M. Zheng, J. Phys. :Condense Matter ١١, ٩٢٧-٩٣٥(١٩٩٩).
٦٧. I. Z. Hassan, "Semiempirical Self-Consistent Field Calculations of III-V Zinc-Blende Semiconductors", Ph. D. Thesis, University of Al-Nahrain (٢٠٠١).
٦٨. Y. Liu, Y. Kang, and N. Chen, Journal of Alloys and Compounds, ١ (Article in Press)(٢٠٠٢).
٦٩. W. Thiel, NIC Series V٣, ٢٦١(٢٠٠٠).
٧٠. J. Rogan and M. Lagos, Phil. Mag. B, V٨١(٦), ٥٥١(٢٠٠١).
٧١. D. J. Chadi and M. L. Cohen, Phys. Rev. B, V٨(١٢), ٥٧٤٧(١٩٧٣).
٧٢. A. H. Harker and F. P. Larkins, J. Phys. C: Solid State Physics, V١٢, ٢٤٨٧(١٩٧٧).
٧٣. R. A. Evarestov and V. A. Lovchinkov, Phys. Stat. Sol. B, V٧٩, ٧٤٣(١٩٧٧).
٧٤. F. Chiker, B. Abbar, and P. Ruterana, Phys. Stat. Sol. B, V٢٤١(٢), ٣٠٥-٣١٦(٢٠٠٤).

٧٥. محمود مسافر عبيس الحلو، "دراسة تأثير الضغط في خواص بلورة السيليكون باستعمال طريقة شبه تجريبية"، أطروحة ماجستير، جامعة بابل (٢٠٠٤).
٧٦. A. Baldereschi, Phys. Rev. B, ٧٧(١٢), ٥٢١٢(١٩٧٣).
٧٧. D. J. Chadi and M. L. Cohen, Phys. Rev. B, ٧٧(٢), ٦٩٢(١٩٧٣).
٧٨. D. S. Tang, Phys. Rev. B, ٧٣٨(١٧), ١٢٤٨٧(١٩٨٨).
٧٩. Z. M. Khakimov, J. Phys.: Conf. Ser., ٢٩, ١٧٧-١٨٠(٢٠٠٦).
٨٠. O. K. Andersen, Phys. Rev. B, ٧١٢(٨), ٣٠٦٠(١٩٧٥).
٨١. P. Norman and L. Ojamäe, "Laborations in Quantum Chemistry", Linköping University (٢٠٠٤).
٨٢. F. D. Murnaghan, Proceedings of the National Academy of Science, ٧٣٠, ٢٤٤(١٩٤٤).
٨٣. H. Sun, S. H. Jhy, D Roundy, M. L. Cohen and S. G. Louie, Phys. Rev. B, ٧٦٤, ٠٩٤١٨٠(٢٠٠١).
٨٤. W. Sekkal, B. Bouhaf, H. Aourag, and M. Certier, J. Phys. Cond. Matt., ٧١٠, ٤٩٧٥(١٩٩٨).
٨٥. J. Tang, L. Qin, A. Matsushita, Y. Takano, K. Togano, H. Kito, and H. Ihara, Phys. Rev. B, ٧٦٤, ١٣٢٥٠٩(٢٠٠١).
٨٦. S. Q. Wang, H. Q. Ye, and S. Yip, J. Phys.: Cond. Matt., ٧١٨, ٣٩٥-٤٠٩(٢٠٠٦).
٨٧. S. Q. Wang and H. Q. Ye, Phys. Rev. B, ٧٦٦, ٢٣٥١١١(٢٠٠٢).
٨٨. C. Allen, "Astrophysical Quantities", Athlone Press(١٩٧٦).
٨٩. G. Calzaferri, and R. Rytz, J. Phys. Chem., ٧١٠٠, ١١١٢٢-١١١٢٤(١٩٩٦).
٩٠. إبتسام عمران راضي، "تأثير الضغط و الحرارة في بعض خواص بلورة الماس باستعمال طريقة هارترى- فوك"، أطروحة ماجستير، جامعة بابل (٢٠٠٥).

٩١. M. G. Merdan, "Self-Consistent Field Calculations of the Effect of Pressure and Temperature on Some Properties of Grey Tin Crystal", M. Sc. Thesis, Babylon University (٢٠٠٥).
٩٢. V. Kumar and B. S. R. Sastry, *Crys. Res. Technol.*, V(٣٦), ٥٦٥-٥٦٩(٢٠٠١).
٩٣. J. Xie, S. P. Chen, J. S. Tse, S. de Gironcoli, and S. Baroni, *Phys. Rev. B*, V٦٠(١٣), ٩٤٤٤-٩٤٤٩(١٩٩٩).
٩٤. J. Xie, S. de Gironcoli, S. Baroni, and M. Scheffler, *Phys. Rev. B*, V٥٩(٢), ٩٦٥-٩٦٩(١٩٩٩).
٩٥. فرانك أيرز، " حساب التفاضل و التكامل"، دار ماكجرو هيل للنشر (١٩٨٨).
٩٦. طالب ناهي الخفاجي و عباس حمادي و هرمز موثي، "الفيزياء الذرية"، الجزء الثاني، وزارة التعليم العالي و البحث العلمي (١٩٨٠).
٩٧. ج. ن. ميريل، و س. ق. أ. كيتيل، و ج. م. تيدر، " الأصرة الكيميائية"، ترجمة مهدي ناجي الزكوم، جامعة البصرة (١٩٨٣).
٩٨. D. Olgúin, A. Cantarero, C. Ulrich, and K. Syassen, *Phys. Stat. Sol. B*, V٢٣٥(٢), ٤٥٦-٤٦٣(٢٠٠٣).
٩٩. V. L. Solozhenko, D. Häusermann, M. Mezouar, and M. Kunz, *Appl. Phys. Lett.*, V٧٢(١٤), ١٦٩١-١٦٩٣(١٩٩٨).
١٠٠. J. A. Sanjurjo, E. López-Cruz, P. Volg, and M. Cardona, *Phys. Rev. B*, V٢٨(٨), ٤٥٧٩-٤٥٨٤(١٩٨٣).
١٠١. C. M. Adamska, P. Sloma, and J. Tomaszewski, *J. Phys.: Cond. Matt.*, V١٨, ٧٥١-٧٥٨(٢٠٠٦).
١٠٢. G. J. Sibona, S. Schreiber, R. H. W. Hoppe, B. Strizker, and A. Revnic, *Mat. Sci. Semi. Proce.*, V٦, ٧١-٧٦(٢٠٠٣).
١٠٣. J. C. Phillips, *Phys. Rev.*, V١٠٤(٥). ١٢٦٣-١٢٧٧(١٩٥٦).
١٠٤. V. M. Glazov and O. D. Shchelikov, *Semi.*, V٣٢(٤), ٣٨٢-٣٨٤(١٩٩٨).

١٠٥. M. Mattesini and S. F. Matar, Computational Materials Science, ٢٠, ١٠٧-١١٩(٢٠٠١).
١٠٦. M. Audronis, A. V. Valiulis, and P. Silickas, Mat. Sci. (MEDŽIAGOTYRA), ٧١٠(٢), ١٥٢-١٥٦(٢٠٠٤).
١٠٧. A. Martín Pendás, J. Chem. Phys., ٧١١٧(٣), ٩٦٥-٩٧٩(٢٠٠٢).
١٠٨. V. Luaña, A. Costales, P. M. Sánchez, and A. M. Pendás, J. Phys. Chem. B, ٧١٠٧, ٤٩١٢-٤٩٢١(٢٠٠٣).
١٠٩. A. M. Pendás, A. Costales, M. A. Blanco, J. M. Recio, and V. Luaña, Phys. Rev. B, ٧٦٢(٢١), ١٣٩٧٠-١٣٩٧٨(٢٠٠٠).
١١٠. س. م. زي، "نبائط أشباه الموصلات، فيزياء و تقنية"، تعريب فهر غالب حياتي و حسين علي أحمد، جامعة الموصل (١٩٩٠).
١١١. J. K. Baria, Chin. J. Phys., ٧٤٢(٣), ٢٨٧-٣٠٦(٢٠٠٤).
١١٢. V. V. Hung, K. M. Jindo, and P. T. M. Haun, J. Phys.: Cond. Matt., ٧١٨, ٢٨٣-٢٩٣ (٢٠٠٦).
١١٣. D. Raczkowski, A. Canning, and L. W. Wang, Phys. Rev. B, ٧٤٦, ١٢١١٠١(R)(٢٠٠١).
١١٤. J. C. Phillips and J. A. Van Vechten, Phys. Rev. B, ٧٢(٦), ٢١٤٧-٢١٦٠(١٩٧٠).
١١٥. P. M. Sánchez, A. M. Pendás, and V. Luaña, J. Am. Soc., ٧١٢٤, ١٤٧٢١-١٤٧٢٣(٢٠٠٢).
١١٦. B. Bouhafs, H. Aourag, and M. Certier, J. Phys.: Cond. Matt., ٧١٢, ٥٦٥٥-٥٦٦٨ (٢٠٠٠).
١١٧. R. Q. Wu, G. W. Peng, L. Lui, and Y. P. Feng, J. Phys.: Cond. Matt., ٧١٨, ٥٦٩-٥٧٥(٢٠٠٦).
١١٨. P. M. Sánchez, A. M. Pendás, and V. Luaña, Phys. Rev. B, ٧٦٣, ١٢٥١٠٣(٢٠٠١).
١١٩. D. J. Chadi, Phys. Rev. B, ٧١٦(٨), ٣٥٧٢-٣٥٧٨(١٩٧٧).

120. N. Ooi, A. Raikar, L. Lindsley, and J. B. Adams, *J. Phys.: Cond. Matt.*, **V18**, 97-110(2006).
121. N. Ooi, V. Rajan, J. Gottlieb, Y. Catherine, and J. B. Adams, *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, **14**, 010-030(2006).
122. Y. Mori, T. Ikai, R. Teranishi, and K. Takarabe, *Phys. Stat. Sol. B*, **V230**(2), 302-306(2003).
123. A. Onodera, M. Nakatani, M. Kobayashi, Y. Nisida, O. Mishima, *Phys. Rev. B*, **V48**(4), 2777-2780(1993).
124. K. Kim, W.R.L. Lambrecht, and B. Segall, *Phys. Rev. B*, **V53**(24), 16310-16326(1996).
125. S. C. Jain, M. Willander, and H. Maes, *Semi. Sci. Tech.*, **V11**, 641-671(1996).
126. I. Vurgaftmana, J. R. Meyer, and L. R. R. Mohan, *J. Appl. Phys.*, **V89**(11), 0810-0870(2001).
127. R. Pässler, *Phys. Stat. Sol. B*, **V216**, 970-1007(1999).
128. D. Olgúin, A. Cantarero, and M Cardona, *Phys. Stat. Sol. B*, **V220**, 33-39(2000).