

الرقم الترتيبي :

الرقم التسلسلي :

جامعة قاصدي مرباح ورقلة  
كلية الرياضيات وعلوم المادة  
قسم الفيزياء



أطروحة دكتوراه الطور الثالث - LMD -

الميدان: علوم المادة

الشعبة: فيزياء

التخصص: فيزياء المواد

من إعداد: بن عطاء الله نسبية

تحت عنوان:

المساهمة في دراسة الخصائص البنيوية، المرورية و التيرموديناميكية لأوكسيدي المغنيزيوم (MgO) و الكالسيوم (CaO) عند ضغوط النموذج PREM حتى الضغط 140 GPa.

نوقشت يوم : 26 / 06 / 2024 أمام اللجنة المناقشة المكونة من:

رئيساً	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	الرتبة: أستاذ تعليم عال	دويـس سعيد
مشرفاً	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	الرتبة: أستاذ محاضر أ	تليلي صالح
مساعد مشرف	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	الرتبة: أستاذ تعليم عال	عاشوري عبد الرحيم
مناقشاً	مركز البحث علم الفلك و الفيزياء الفلكية و الجيوفيزياء	مدير بحث	راضي زهير
مناقشاً	مركز البحث علم الفلك و الفيزياء الفلكية و الجيوفيزياء	أستاذ باحث أ	العيادي خليصة
مناقشاً	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	الرتبة: أستاذ محاضر أ	بن بلقاسم خلف الله

السنة الجامعية: 2024/2023

# إهداء

بسم الله، اللهم لك الحمد ولك الشكر كما ينبغي لجلال وجهك وعظيم سلطانك، والصلاة والسلام على خير خلق الله  
محمد المبعوث رحمة للعالمين أما بعد:

أهدي هذا العمل المتواضع الذي هو ثمرة جهدي

إلى التي حملتني تسعا، وسهرت لأجلي فكانت لي نبراسا ينير دربي ومنبع الحنان ورمز العطاء، ومنبع طموجي أمي  
الحبيبة حفظها الله.

إلى من كان حبه وإهتمامه قوام عزيمتي، إلى ضياء حياتي أبي الغالي حفظه الله.

إلى زوجي الغالي الذي كان لي دعما في مواصلة إنجاز هذه الرسالة وإلى فلذة كبدي ونور حياتي أولادي مصعب، سراج  
الدين وأحمد وسيم، وإلى كل إخوتي وأخواتي الأعتزاء وإلى كافة العائلة كبيرا وصغيرا، وإلى كل الأصدقاء.

إلى الأستاذ المشرف الدكتور تليبي صالح، إلى أساتذتي الكرام الذين أناروا دروبنا بالعلم والمعرفة.

وإلى كل من يقتنع بفكرة فيدعو إليها ويعمل على تحقيقها، لا يبغى بها إلا وجه الله ومنفعة الناس.

# تشكرات

إن الشكر والحمد لله أحمده حمدا كثيرا طيبا مباركا فيه.

أتقدم بالشكر الجزيل إلى كل من ساهم من قريب أو بعيد في إنجاز هذه الرسالة المتواضعة، وأخص بالذكر الأستاذ الدكتور تليلي صالح، أستاذ محاضر أ بجامعة قاصدي مرياح ورقلة على إشرافه وتبعه المستمر لنا ونصائحه القيمة في سبيل تقديم هذه الرسالة. وكذلك معونته المطلقة لنا، وإرادته وحبه الفياض للعمل، وصبره وجهاده المستمر من أجل إرساء قواعد متينة لبناء جزائر العلم والمعرفة.

كما أتوجه بتشكراتي إلى الأستاذ الدكتور عاشوري عبد الرحيم، أستاذ تعليم عال بجامعة قاصدي مرياح ورقلة على مساعدته لنا طيلة هذا البحث.

كما أتوجه بالشكر إلى الأستاذ الدكتور دويس سعيد، أستاذ تعليم عال بجامعة قاصدي مرياح ورقلة على تفضله برئاسة لجنة المناقشة. وإلى الأساتذة أعضاء لجنة الممتحنين وهم: الأستاذ خلف الله بالقاسم، أستاذ محاضر أ بجامعة قاصدي مرياح ورقلة، والأستاذ زهير راضي، مدير بحث بمركز البحث علم الفلك والفيزياء الفلكية والجيوفيزياء، والأستاذة العيادي خليصة، أستاذة باحثة أ بمركز البحث علم الفلك والفيزياء الفلكية والجيوفيزياء.

كما لا يفوتني أن أتوجه بالشكر إلى كل أساتذتي الكرام بكلية علوم المادة بجامعة قاصدي مرياح ورقلة.

# الفهرس

الصفحة

إهداء

التشكرات

I

الفهرس

V

قائمة الأشكال

IX

قائمة الجداول

X

المقدمة العامة

الفصل الأول

## علم الزلازل الكوني

01

1-I مقدمة

01

2-I علم الزلازل

01

1-2-I مفهوم علم الزلازل

01

2-2-I فروع علم الزلازل

02

3-2-I المحاور الأساسية لعلم الزلازل

03

3-I علم الزلازل الكوني

03

1-3-I الطريقة العكسية

09

3-1-3-I الضغط في باطن الأرض

09

4-1-3-I توزيع درجة الحرارة في باطن الأرض

11

2-3-I الطريقة المباشرة

12

خلاصة الفصل الأول

12

مراجع الفصل الأول

## الفصل الثاني

### عموميات و دراسات سابقة حول $\text{CaO}$ و $\text{MgO}$

14 1-II مقدمة

14 2-II أكسيد المغنيزيوم

14 1-2-II خصائص عامة حول أكسيد المغنيزيوم

15 2-2-II الهياكل البلورية لأكسيد المغنيزيوم

16 3-2-II الأعمال الخاصة بأكسيد المغنيزيوم

24 3-II أكسيد الكالسيوم

24 1-3-II خصائص عامة حول أكسيد الكالسيوم

24 2-3-II الهياكل البلورية لأكسيد الكالسيوم

25 3-3-II الأعمال الخاصة بأكسيد الكالسيوم

29 خلاصة الفصل الثاني

30 مراجع الفصل الثاني

## الفصل الثالث

### دراسة الخصائص البنيوية لـ $\text{CaO}$ و $\text{MgO}$

35 1-III مقدمة

35 2-III طريقة حساب الخصائص البنيوية

35 1-2-III تحديد الخصائص البنيوية الأولية

35 1-1-2-III برنامج الحساب

36 2-1-2-III نظرية دالة الكثافة الوظيفية

37 3-1-2-III تقريب التدرج المعم

37 4-1-2-III الوظيفة GGA-PBEsol

37 5-1-2-III المعاملات الأولية

38	III-2-2 تحديد الخصائص البنيوية البينية
40	III-2-3 تحديد الخصائص البنيوية التكميلية
40	III-3 دراسة نتائج حساب الخصائص البنيوية
40	III-3-1 دراسة التحول الطوري و الأطوار المستقرة
43	III-3-2 دراسة نتائج حساب الخصائص البنيوية
43	III-3-2-1 دراسة نتائج التغيرات البنيوية و دالة الحالة
47	III-3-2-2 دراسة نتائج تغيرات الكثافة
50	خلاصة الفصل الثالث
50	مراجع الفصل الثالث

## الفصل الرابع

### دراسة الخصائص المرورية لـ MgO و CaO

54	IV-1 مقدمة
54	IV-2 طريقة حساب الخصائص المرورية
54	IV-2-1 تحديد الخصائص المرورية الأولية
54	IV-2-1-1 تحديد ثوابت المرورية
56	IV-2-1-2 تحديد معاملي المرورية
57	IV-2-2 تحديد الخصائص المرورية التكميلية
57	IV-2-2-1 تحديد معاملي المرورية الخاصة بالنموذج PREM
57	IV-2-2-2 تحديد السرعات الموجية
57	IV-3-2 تحديد الخصائص المرورية البينية
58	IV-3 دراسة نتائج حساب الخصائص المرورية
58	IV-3-1 دراسة نتائج حساب ثوابت المرورية
62	IV-3-2 دراسة نتائج حساب معاملي المرورية
66	IV-3-3 دراسة نتائج حساب السرعات الموجية
72	خلاصة الفصل الرابع
72	مراجع الفصل الرابع

الفصل الخامس

دراسة الخصائص التيرمودناميكية لـ  $\text{CaO}$  و  $\text{MgO}$

75	1-IV مقدمة
75	2-IV طريقة حساب الخصائص التيرمودناميكية
75	1-2-IV تحديد الخصائص التيرمودناميكية الأولية
76	2-2-IV تحديد الخصائص التيرمودناميكية التكميلية
77	3-2-IV تحديد الخصائص التيرمودناميكية البينية
77	3-IV دراسة نتائج حساب الخصائص التيرمودناميكية
77	1-3-IV دراسة نتائج حساب درجة حرارة ديباي
79	2-3-IV دراسة نتائج حساب الخصائص التيرمودناميكية
79	1-2-3-IV الطاقة الداخلية
82	1-2-3-IV السعة الحرارية بثبوت الحجم
85	1-2-3-IV الطاقة الأنتروبي
89	1-2-3-IV الطاقة الحرة
93	خلاصة الفصل الخامس
93	مراجع الفصل الخامس

95	الخلاصة العامة
	الملخص

# قائمة الأشكال

## الأشكال

### الصفحة

- 4 الشكل (I-1): حركة الجسيمات أثناء مرور الموجة P و الموجة S .
- 5 الشكل (I-2): حركة الجسيمات أثناء مرور موجة لوف وموجة رايلي.
- 5 الشكل (I-3): إنعكاس و إنكسار الأمواج الزلزالية.
- 6 الشكل (I-4): يمثل إنتشار الموجات الزلزالية من مركز الإنفجار.
- 8 الشكل (I-5): نموذج PREM وفقا للعمق و طبقات الأرض المقابلة.
- 10 الشكل (I-6): الضغط على أعماق مختلفة في باطن الأرض.
- 10 الشكل (I-7): إختلاف درجات الحرارة داخل الأرض .
- 11 الشكل (I-8): باطن الأرض كما يراه الجيوفيزيائي من حيث الهندسة، الضغط و درجة الحرارة، الحالة الفيزيائية، و تركيب الأرض .
- 16 الشكل (II-1): البنى البلورية الممكنة للأكسيدات (أكسيد المغنيزيوم و أكسيد الكالسيوم) المعدة بواسطة برنامج VESTA ، حيث تمثل الكرات كبيرة الحجم و ذهبية اللون شوارد  $Mg^{2+}$  أو  $Ca^{2+}$ ، أما الكرات صغيرة الحجم و حمراء اللون شوارد  $O^{2-}$
- 41 الشكل (III-1): تغير أنتالي التشكيل لطورين B1 و B2 لأكسيد المنغنيز بتغير الضغط.
- 41 الشكل (III-2): تغير أنتالي التشكيل لطورين B1 و B2 لأكسيد الكالسيوم بتغير الضغط.
- 42 الشكل (III-3): تغيرات الفارق في المحتوى الحراري لبنيتي MgO و CaO في طوريهما B1 و B2 بتغير الضغط.
- 44 الشكل (III-4): تغيرات في قيم ثابت الشبكة؛ المحسوب باستخدام برنامج CASTEP، المحسوبة عند ضغوط النموذج PREM و كثيرات حدود الفلتر (Fitting) المناسب لبنيتي MgO و CaO في طوريه B1 و B2 بتغير الضغط.
- 45 الشكل (III-5): تغيرات في قيم حجم الخلية الأولية؛ المحسوب باستخدام برنامج CASTEP، المحسوبة عند ضغوط النموذج PREM و كثيرات حدود الفلتر (Fitting) المناسب لبنيتي MgO و CaO في طوريه B1 و B2 بتغير الضغط.



- 45 الشكل(III-6): تغيرات في قيم نسبة الحجم؛ المحسوب باستخدام برنامج CASTEP، المحسوبة عند ضغوط النموذج PREM و كثيرات حدود الفلتره (Fitting) المناسب لبنيتي MgO و CaO في طوريه B1 و B2 بتغير الضغط.
- 48 الشكل(III-7): تغيرات في قيم الكثافة؛ المحسوب باستخدام برنامج CASTEP، المحسوبة عند ضغوط النموذج PREM، و المحددة من النموذج PREM و كثيرات حدود الفلتره (Fitting) المناسب لبنيتي MgO و CaO في طوريه B1 و B2 بتغير الضغط.
- 59 الشكل(IV-1): تغيرات في قيم ثابت المرونه  $C_{11}$ ؛ المحسوب باستخدام برنامج CASTEP، المحسوبة عند ضغوط PREM و كثيرات حدود الفلتره (Fitting) لبنيتي MgO و CaO في طوريه B1 و B2 بتغير الضغط.
- 59 الشكل(IV-2): تغيرات في قيم ثابت المرونه  $C_{12}$ ؛ المحسوب باستخدام برنامج CASTEP، المحسوبة عند ضغوط PREM و كثيرات حدود الفلتره (Fitting) لبنيتي MgO و CaO في طوريه B1 و B2 بتغير الضغط.
- 60 الشكل(IV-3): تغيرات في قيم ثابت المرونه  $C_{44}$ ؛ المحسوب باستخدام برنامج CASTEP، المحسوبة عند ضغوط PREM و كثيرات حدود الفلتره (Fitting) لبنيتي MgO و CaO في طوريه B1 و B2 بتغير الضغط.
- 60 الشكل(IV-4): تغيرات في قيم شروط الاستقرار؛ المحسوب باستخدام برنامج CASTEP، المحسوبة عند ضغوط PREM لبنية MgO بتغير الضغط.
- 61 الشكل(IV-5): تغيرات في قيم شروط الاستقرار؛ المحسوب باستخدام برنامج CASTEP، المحسوبة عند ضغوط PREM لبنية CaO في طوره B1 بتغير الضغط.
- 61 الشكل(IV-6): تغيرات في قيم شروط الاستقرار؛ المحسوب باستخدام برنامج CASTEP، المحسوبة عند ضغوط PREM لبنية CaO في طوره B2 بتغير الضغط.
- 64 الشكل(IV-7): تغيرات في قيم معامل الانضغاط الحجمي؛ المحسوب باستخدام برنامج CASTEP، المحسوبة عند ضغوط النموذج PREM، و المحددة من النموذج PREM و كثيرات حدود الفلتره (Fitting) المناسب لبنيتي MgO و CaO في طوريه B1 و B2 بتغير الضغط.

- 64 الشكل(8-IV): تغيرات في قيم معامل القص؛ المحسوب باستخدام برنامج CASTEP، المحسوبة عند ضغوط النموذج PREM، و المحددة من النموذج PREM و كثيرات حدود الفلترية (Fitting) المناسب لبنيتي MgO و CaO في طوريه B1 و B2 بتغير الضغط.
- 68 الشكل(9-IV): تغيرات في قيم سرعة الموجة الطولية؛ المحسوب باستخدام برنامج CASTEP، المحسوبة عند ضغوط النموذج PREM، و المحددة من النموذج PREM و كثيرات حدود الفلترية (Fitting) المناسب لبنيتي MgO و CaO في طوريه B1 و B2 بتغير الضغط.
- 68 الشكل(10-IV): تغيرات في قيم سرعة الموجة العرضية؛ المحسوب باستخدام برنامج CASTEP، المحسوبة عند ضغوط النموذج PREM، و المحددة من النموذج PREM و كثيرات حدود الفلترية (Fitting) المناسب لبنيتي MgO و CaO في طوريه B1 و B2 بتغير الضغط.
- 69 الشكل(11-IV): تغيرات في قيم سرعة موجة الانضغاط الصوتي؛ المحسوب باستخدام برنامج CASTEP، المحسوبة عند ضغوط النموذج PREM، و المحددة من النموذج PREM و كثيرات حدود الفلترية (Fitting) المناسب لبنيتي MgO و CaO في طوريه B1 و B2 بتغير الضغط.
- 78 الشكل(1-V): تغيرات درجة حرارة ديباي ل MgO و CaO بتغير الضغط.
- 80 الشكل(2-V): تغيرات الطاقة الداخلية ل MgO و CaO بتغير درجة الحرارة و ضغط حدود القشرة الأرضية.
- 80 الشكل(3-V): تغيرات الطاقة الداخلية ل MgO و CaO بتغير درجة الحرارة و ضغط حدود الوشاح الأرضي العلوي.
- 81 الشكل(4-V): تغيرات الطاقة الداخلية ل MgO و CaO بتغير درجة الحرارة و ضغط حدود الوشاح السفلي حتى ضغط تحول الطوري ل CaO.
- 81 الشكل(5-V): تغيرات الطاقة الداخلية ل MgO و CaO بتغير درجة الحرارة و ضغط حدود الوشاح السفلي بداية من ضغط تحول الطوري ل CaO.
- 83 الشكل(6-V): تغيرات السعة الحرارية بثبوت الحجم ل MgO و CaO بتغير درجة الحرارة و ضغط حدود القشرة الأرضية.
- 83 الشكل(7-V): تغيرات السعة الحرارية بثبوت الحجم بتغير ل MgO و CaO درجة الحرارة و ضغط حدود الوشاح الأرضي العلوي.

- 84 الشكل(8-V): تغيرات السعة الحرارية بثبوت الحجم لـ MgO و CaO بتغير درجة الحرارة و ضغط حدود الوشاح السفلي حتى ضغط تحول الطوري لـ CaO.
- 84 الشكل(9-V): تغيرات السعة الحرارية بثبوت الحجم لـ MgO و CaO بتغير درجة الحرارة و ضغط حدود الوشاح السفلي بداية من ضغط تحول الطوري لـ CaO.
- 87 الشكل(10-V): تغيرات الانتروبي لـ MgO و CaO بتغير درجة الحرارة و ضغط حدود القشرة الأرضية.
- 87 الشكل(11-V): تغيرات الانتروبي لـ MgO و CaO بتغير درجة الحرارة و ضغط حدود الوشاح الأرضي العلوي.
- 88 الشكل(12-V): تغيرات الانتروبي لـ MgO و CaO بتغير درجة الحرارة و ضغط حدود الوشاح السفلي حتى ضغط تحول الطوري لـ CaO.
- 88 الشكل(13-V): تغيرات الانتروبي بتغير درجة الحرارة و ضغط حدود الوشاح السفلي بداية من ضغط تحول الطوري لـ CaO.
- 90 الشكل(14-V): تغيرات الطاقة الحرة لـ MgO و CaO بتغير درجة الحرارة و ضغط حدود القشرة الأرضية.
- 90 الشكل(15-V): تغيرات الطاقة الحرة لـ MgO و CaO بتغير درجة الحرارة و ضغط حدود الوشاح الأرضي العلوي.
- 91 الشكل(16-V): تغيرات الطاقة الحرة لـ MgO و CaO بتغير درجة الحرارة و ضغط حدود الوشاح السفلي حتى ضغط تحول الطوري لـ CaO.
- 91 الشكل(17-V): تغيرات الطاقة الحرة لـ MgO و CaO بتغير درجة الحرارة و ضغط حدود الوشاح السفلي بداية من ضغط تحول الطوري لـ CaO.

# قائمة الجداول

## الجداول

## الصفحة

- 07 الجدول(1-I): يمثل التركيب الداخلي للأرض.
- 07 الجدول(2-I): يمثل قيم العمق، الضغط، درجة الحرارة، الكثافة و سرعة الموجتين الطولية و العرضية و سرعة موجة الانضغاط الصوتي عند حدود أهم التقسيمات الأرضية حسب النموذج PREM.
- 09 الجدول(3-I): نسب الأكاسيد MgO و CaO في كل من القشرة و الوشاح العلوي.
- 15 الجدول(1-II): الخصائص البنيوية المحتملة لأكسيد المغنيزيوم، و الظروف الديناميكية الحرارية المقابلة.
- 23 الجدول(2-II): ملخص للدراسات المختلفة التي أجريت على MgO.
- 53 الجدول(1-III): قيم معاملات كثيرات الحدود المناسبة لتغيرات كل من ثابت الشبكة، حجم الخلية الأولية و الكثافة لـ MgO و CaO بتغير الضغط.
- 54 الجدول(2-III): قيم المعاملات المدروسة عند ضغوط التقطعات الأساسية لباطن الأرض
- 75 الجدول(1-IV): قيم معاملات كثيرات الحدود المناسبة لتغيرات كل من ثابت الشبكة، حجم الخلية الأولية، الكثافة، ثوابت و معاملات المرونة و السرعة الموجية الطولية، العرضية و الانضغاط الصوتي لـ MgO و CaO بتغير الضغط.
- 76 الجدول(2-IV): قيم المعاملات المدروسة عند ضغوط التقطعات الأساسية لباطن الأرض حتى منطقة غوتنبرغ، بالإضافة لقيمتها عند الضغوط 59، 60 و 140 GPa لكل من MgO و CaO.
- 84 الجدول(1-V): قيم معاملات كثيرات الحدود المناسبة لتغيرات الخاصة بدرجة حرارة ديباي لـ MgO و CaO بتغير الضغط.
- 97 الجدول(2-V): قيم المعاملات المدروسة عند ضغوط التقطعات الأساسية لباطن الأرض حتى منطقة غوتنبرغ لكل من MgO و CaO.

## المقدمة العامة

منذ القدم إهتم العلماء في التعرف على خبايا السطح و الباطن الأرضيين. لذلك فتح المجال للعديد من العلوم التي تعرف غالبا بعلوم الأرض، من بينها الجيولوجيا، الجيوفيزياء وغيرها. لكل منها تخصص و فروع متعددة، فعلم الزلازل و إن اعتبر واحد من فروع الجيوفيزياء، له فروع متعددة كذلك. احدها علم الزلازل الكوني الذي يختص بدراسة الباطن الأرضي و الكواكب المشابهة، بطرق مختلفة يعتمد البعض منها على فيزياء الأجسام الصلبة. حيث يمكن التعرف على انتشار الأمواج الزلزالية أو المرورية، على اعتبار تكوين التجويف الداخلي يتكون من مينييرالات هي في الحقيقة مواد صلبة بلورية. هذه المينييرالات تتكون في الغالب من أكاسيد أو ما يسمى أقطاب نقية، مثل اكسيدي المنغنيزيوم و الكالسيوم [01-04] ، هذه الأكاسيد يمكن أن تكون حرة غير مندمجة في تلك المينييرالات [05].

العديد من الأبحاث تطرقت لدراسة الأكاسيدين سابقا الذكر كما في [06-07]، إذ يعود اهتمام الباحثين بدراستهما بصفة خاصة لتعدد أهميتهما، فهي كثيرة الاستعمال في مجالات مختلفة. من بينها ما ذكرناه أعلاه فهما يعتبران من المكونات الأساسية للباطن الأرضي، هذه الدراسات سواء كانت تجريبية أو حسابية، تضمنت نقائص كثيرة في دراسة هذين الأكاسيدين. بالأخص من منظور علم الزلازل فهي تفتقد للدقة، حيث درس تغير خصائصها البنيوية و المرورية بتغير الضغط عند قيم للضغط بعيدة عن ضغوط النموذج PREM ( Preliminary Reference Earth 1981 Model, ) (Dziewonski & Anderson) الذي يعتبر ممثلا للمادة الأرضية. بالإضافة لعدم تطرق للخصائص التيرموديناميكية بشكل الدقيق. هذه الدراسات كذلك لم تحدد قيم كل المعاملات المدروسة لهذين الأكاسيدين، بالأخص عند أهم الفواصل الحدودية في الباطن الأرضي على الأقل حتى حدود النواة الأرضية.

من أجل كل ذلك تهدف دراستنا إلى استدراك لكل تلك النقائص، إذ يكون ذلك باستخدام العديد من الطرق الحسابية، تعتمد أولها على برنامج CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) المتضمن لطريقة نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (The Density Functional Theory) DFT بإستعمال تقريب التدرج المعمم GGA بالضبط الوظيفية (Perdew-Burke-Ernzerhof GGA) PBEsol لتحديد قيم المعاملات الخاصة بالخصائص البنيوية و المرورية عند ضغوط محددة من 0 حتى 140 GPa. ثاني طريقة تعتمد على البرمجة لتحديد قيم تلك المعاملات عند ضغوط النموذج المذكور أعلاه، لبحث عن توابع تتحكم في تغير تلك المعاملات بتغير الضغط. و أخيرا بواسطة البرمجة يتم حساب الخصائص التيرموديناميكية للأكاسيدين، لان البرنامج المستخدم لا يحسب قيم هذه الخصائص.

لتحقيق هذه الدراسة رأينا من المناسب تقسيم هذا العمل الى خمس فصول:

في الفصل الأول تطرقنا لعلم الزلازل؛ مفهومه، فروع و محاوره. وتم التركيز على علم الزلازل الكوني أكثر من خلال تعريفه، و تقديم مختلف الطرق المستخدمة في الدراسة فيه. كما نعرض أهم الموجات الزلزالية و نماذج البنى

المقترحة عن طريق تحليل هذه الموجات عموماً و نموذج PREM خصوصاً، و التعرف على أهم أقسام الطبقات الأرضية و مكوناتها، التي يقدمها هذا النموذج.

أما في الفصل الثاني ينصب الاهتمام على دراسة الأكسيدين، حيث نشير لعموميات حولهما و تراكيبهما البنيوية الممكنة، أخيراً نذكر بالدراسات السابقة لكل منهما. من أجل التعرف؛ على طرق الدراسة المعتمدة. المعاملات المدروسة و النتائج المتوصل إليها، للوصول للنقائص الكامنة فيها.

في الفصول الثلاثة الموالية، نقدم طرق الحساب، حيث نقدم تصنيفاً للمعاملات المدروسة و قوانين حسابها. وصولاً لعرض النتائج و مناقشتها، حيث:

يتناول الفصل الثالث الخصائص البنيوية و المتمثلة في المعاملات التالية انتالي التشكل، ثابت الشبكة البلورية، حجم الخلية الأولية، نسبة الحجم و كثافة المادة.

بينما يتضمن الفصل الرابع الخصائص المرنة و المتمثلة في و ثوابت المرونة، معاملي الانضغاط الحجمي و القص و سرعات الموجات الطولية، العرضية و موجة الانضغاط الصوتي.

و أخيراً الفصل الخامس الخاص بالخصائص التيرموديناميكية التي تتمثل في درجة حرارة ديباي، الطاقة الداخلية، السعة الحرارية بثبوت الحجم، الانتروبي و الطاقة الحرة

أخيراً نقدم خلاصة تختصر طريقة العمل و أهم النتائج المحصل عليها، كما نقدم من خلالها أفاق و مقترحات أعمال المستقبلية.

## مراجع المقدمة:

[01] L. völgyesi and M. moser, The Inner Structure Of The Earth, Periodica Polytechnica Chemical Engineering · January 1982.

[02] Karki, B. B., Stixrude, L., & Wentzcovitch, R. M. (2001). High-pressure elastic properties of major materials of Earth's mantle from first principles. Reviews of Geophysics, 39(4), 507-534.

[03] Jeanloz, R., & Knittle, E. (1989). Density and composition of the lower mantle. Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences, 328(1599), 377-389.

[04] Ita, J., & Stixrude, L. (1992). Petrology, elasticity, and composition of the mantle transition zone. Journal of Geophysical Research: Solid Earth, 97(B5), 6849-6866.

[05] Jackson, I. (Ed.). (2000). The Earth's mantle: composition, structure, and evolution. Cambridge University Press.

[06] Cohen, Alan J., and Roy G. Gordon. "Modified electron-gas study of the stability, elastic properties, and high-pressure behavior of MgO and CaO crystals." Physical Review B 14.10 (1976): 4593.

[07] Bukowinsky, M.S.T., 1985. First principles equations of state of MgO and CaO. Geophys. Res. Lett., 12: 536—539.

## الفصل الأول

# علم الزلازل الكوني

### 1-I مقدمة:

في هذا الفصل، سوف نهتم بعلم الزلازل؛ مفهومه، فروعته و محاوره. أين نركز على مختلف النظريات الضرورية المرتبطة بعلم الزلازل الكوني، إنطلاقاً من تعريفه و تقديم مختلف الطرق المستخدمة في الدراسة فيه، كما نعرض أهم الموجات الزلزالية و نماذج البنية المقترحة عن طريق تحليل هذه الموجات عموماً و نموذج PREM خصوصاً.

### 2-I علم الزلازل:

#### 1-2-I مفهوم علم الزلازل:

ترجع كلمة سيسمولوجيا (seismology) إلى أصل يوناني قديم، تنقسم الكلمة إلى مقطعين الأول (seismos) بمعنى زلزال أو هزة أرضية، و الثاني (logos) تعني علم [01].

يعتبر علم الهزات الأرضية (السيسمولوجيا) جزءاً من علم آخر أعم و أشمل؛ هو علم الجيوفيزياء (Geophysics) الذي يتناول بالدراسة الظواهر الفيزيائية المختلفة المرتبطة بالأرض بجزأها الصلب و المائع. المصطلح اليوناني يعني في مجمله علم دراسة الهزات الأرضية، قد يبدو للوهلة الأولى أنه علم دراسة الزلازل فقط و لكنه في الحقيقة أعم من هذا [01].

#### 2-2-I فروع علم الزلازل:

وعلى الرغم من أن دراسة الزلازل تمثل الركن الأساسي لهذا العلم، فهو يشمل أيضاً فروعاً أخرى تختص بالهزات الأرضية بشكل عام [01].

يمكن حصر الفروع المختلفة لعلم السيسمولوجيا (الهزات الأرضية) في الآتي:

1- علم دراسة الزلازل.

2- دراسة الأنواع المختلفة من الموجات الزلزالية من حيث طبيعة انتشارها و مساراتها في الطبقات المختلفة المكونة لباطن الأرض و قشرتها.



3- دراسة مصدر الموجات الزلزالية.

4- تسجيل الهزات الأرضية، تحليل و تفسير هذه التسجيلات.

5- المسح الزلزالي بنوعيه الضحل و العميق (السيسمولوجيا التطبيقية (Applied Seismology أو سيسمولوجيا الإستكشاف).

6- السيسمولوجيا الهندسية (Engineering Seismology) و الذي يمكن أن يندرج تحت إطار علم السيسمولوجيا التطبيقية. و يختص بدراسة الخواص الاهتزازية للتربة في مواقع المنشآت. و يستعمل مهندسو الإنشاءات نتائج هذه الدراسات في وضع تصميمات المنشآت المقاومة لقوى الزلازل.

7- علم الزلازل الكوني هذا الفرع الذي نهتم به، و ما سوف نتطرق إليه لاحقاً.

### I-2-3 المحاور الأساسية لعلم الزلازل:

يتم تناول علم السيسمولوجيا بالدراسة من خلال ثلاثة محاور أساسية: من خلال عمليات الرصد للموجات السيزمية (الزلزالية) على سطح الأرض، و التجارب المعملية (المختبرية) و كذلك بواسطة التحليلات و البحوث الرياضية النظرية.

يلاقي الباحث في أحد هذه المحاور الثلاثة صعوبات كثيرة حيث الهدف من الدراسة هو باطن الأرض الذي يصعب اختراقه و دراسته بشكل مباشر.

على الرغم من هذا فإن تسجيلات الزلازل بموجاتها ذات المسارات المختلفة قد أتاحت لنا التوصل إلى كثير من الخواص الطبيعية لصخور باطن الأرض، و كذلك فإن الدراسات المختبرية يمكن أن تؤدي إلى دراسة الخواص المرنة لعينات مختلفة من الصخور تحت الضغوط المختلفة.

إلا أنه يصعب في المختبر محاكاة الظروف الطبيعية في باطن الأرض من ضغوط و حرارة و محاليل، و مع هذا فإن الدراسات المعملية تتميز بالقدرة على التغيير و التحكم في قيمة الضغوط التي يمكن أن تتعرض لها عينات الصخور.

تعتبر الدراسات النظرية الرياضية هي الدراسات التي مهدت لظهور علم السيسمولوجيا باعتباره علماً منفصلاً. فقد مثلت نظرية الخواص المرنة للصخور (Theory of Elasticity of Rocks) التي تبلورت في النصف الأول من القرن التاسع) الأساس النظري الذي مهد لظهور السيسمولوجيا كعلم مستقل.

أصبحت المحاور الثلاثة التي تتناول هذا العلم متلازمة و مترابطة منذ نهاية القرن التاسع عشر.

و كان لظهور أجهزة تسجيل الهزات الأرضية فضل كبير في ربط الأساس النظري بتحليلات تسجيلات الزلازل، و في ضوء ذلك تم التعرف على التركيب الداخلي لباطن الأرض من خلال هذه التسجيلات دون الحاجة إلى الاختراق المباشر الذي يبدو مستحيلاً.

### I-3 علم الزلازل الكوني:

علم الزلازل الكوني (the globe Seismologie)، هو الفرع الذي يدرس أعماق الأرض من حيث تكوينها و تركيبها، من خلال معطيات ناتجة عن الزلازل. و قد إقترح علماءه لدراسة الطبقات الداخلية طريقتين [02]، أولها (الطريقة العكسية REVERSE) أما الثانية (الطريقة المباشرة DIRECTLY).

#### I-3-1 الطريقة العكسية:

تنطلق هذه الطريقة من تحليل الطيف الناتج عن السيسموغراف بطرق خاصة و متعددة، و نتائج هذا التحليل تقترح المكونات المادية لكل طبقة. هذه الأطياف تتكون من مجموعة من إشارات لأمواف مختلفة، و من بين نتائجها النموذج PREM [03].

لكن دعونا أولاً نعرض الأنواع المختلفة من الموجات الزلزالية الناتجة عن الزلازل.

#### I-3-1-1 أنواع الأمواف الزلزالية:

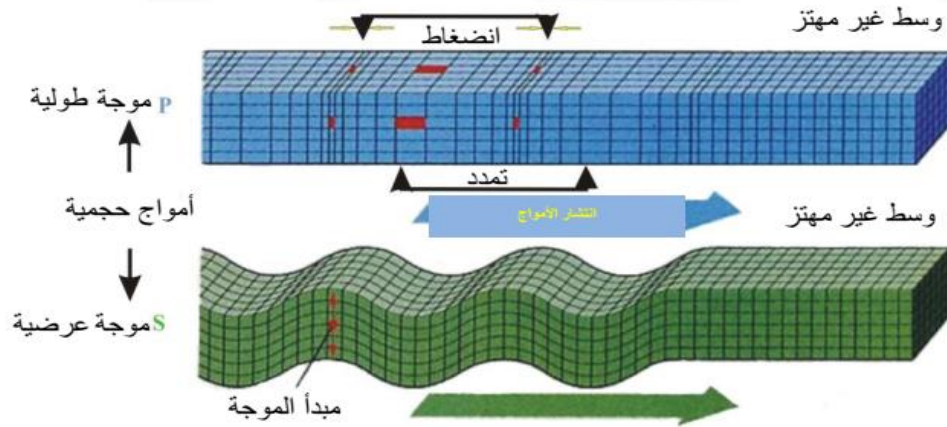
قد كشف تحليل التسجيلات الزلزالية عن وجود نوعين رئيسيين من الأمواف [04]: أمواف حجمية تمر عبر الأرض و أمواف سطحية تنتشر على سطحها. إن مراقبة هذه التسجيلات تسمح لنا بملاحظة أن هذه الموجات تتبع بعضها البعض أو تتراكب وأن سرعة إنتشارها وكذلك إتساعها حساسة لطبيعة البنى الجيولوجية التي تمر عبرها، و لهذا السبب فإن الإشارات المسجلة هي مزيج من الأثار المرتبطة بالمصدر و الوسائط المتقاطعة و أدوات القياس.

#### أ- الأمواف الحجمية:

تنتشر هذه الأمواف داخل الكرة الأرضية بسرعة تعتمد على الوسط المتقاطع و التي تزداد عموماً مع العمق، لأن المادة المتقاطعة تصبح أكثر كثافة. كان عالم الزلازل Richard Dixon Oldham هو من حدد الأمواف P و S في عام 1906 من خلال دراسة زلزال آسام عام 1897، حيث ميز نوعين من الأمواف في مخططاته الزلزالية. و إستنتج وجود بنية متميزة لوشاح الأرض، و هي النواة السائلة [05]. و هذه الأمواف نوعين هما:

1- الأمواف P: تسمى أيضا الأمواف الأولية، أو أمواف الضغط أو الأمواف الطولية. تتم حركة جزيئات التربة، التي تصاحب مرورها عن طريق تمددات و إنضغاطات متتالية موازية لإتجاه إنتشار الموجة. تنتشر في جميع البيئات حتى في باطن الأرض، هي الأسرع مقارنة ببقية الأمواف السطحية، لذلك فهم أول ما تم تمييزه في مخططات الزلازل.

2- الأمواج S: تسمى أيضا بالأمواج الثانوية أو موجات القص (بالتالي الأمواج S)، أو الأمواج المستعرضة. أثناء مرورها، تحدث حركات أرضية بشكل عمودي على اتجاه إنتشار الموجة. لا تنتشر هذه الأمواج في الوسائط السائلة، بل يتم إيقافها بواسطة النواة الخارجية للأرض، تظهر في المرتبة الثانية في مخططات الزلازل.



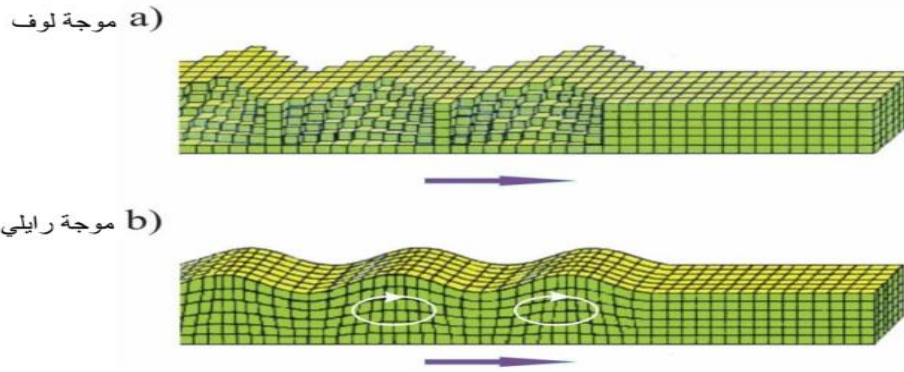
الشكل (1-1): يمثل حركة الجسيمات أثناء مرور الموجة P و الموجة S [05]

### ب- الأمواج السطحية:

تنتشر هذه الأمواج عبر سطح الأرض، لها تأثير مماثل للأمواج التي تتشكل على سطح الماء. سرعتها أقل من سرعة الأمواج الحجمية. لكن إتساعها أقوى بشكل عام، لكنها تتناقص بسرعة مع المسافة من السطح الذي يوجهها. هناك نوعان من الأمواج السطحية [06]:

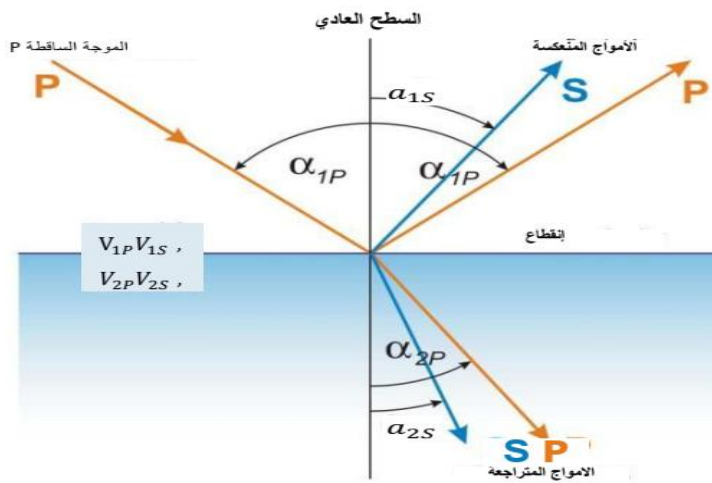
1- موجة لوف Love: أكتشفت من طرف الإنجليزي Augustus Edward Hough Love عام 1911. حركتها تشبه حركة الأمواج S دون الحركة العمودية. تتسبب أمواج لوف في حدوث إهتزاز أفقي مما يتسبب في حدوث أضرار جسيمة لأساسات المباني.

2- موجة رايلي Rayleigh: إكتشفها John William Strutt Rayleigh عام 1885. حركتها معقدة، تشكل حركة أفقية ورأسية.



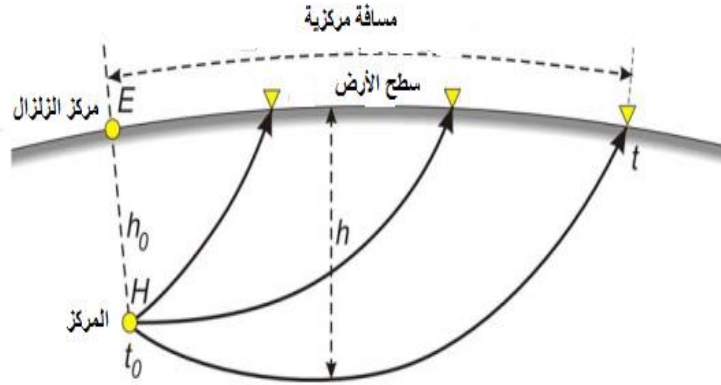
الشكل (I-2): يمثل حركة الجسيمات أثناء مرور موجة لوف وموجة رايلي [05]

في الوسط المتجانس الخواص، تنتشر الأمواج المرنة التي تبدأ من نقطة واحدة بطريقة متناحية متجانسة. لكن عندما تصل إلى حدود وسطين مختلفين فإنها تنعكس، يخلق كل منهما الآخر وفقاً لقانون ديكرت. كما هو موضح في الشكل (I-3). إن الأمواج الطولية هي فقط التي تصل إلى الحد المعطى، بالإضافة إلى هذه الأمواج الطولية، تنعكس الأمواج المستعرضة من الحد وتولد في الوسط الآخر [07].



الشكل (I-3): يمثل إنعكاس و إنكسار الأمواج الزلزالية [07]

عندما يحدث زلزال ذو طاقة كافية في المركز السفلي للزلزال، سيتم تسجيل الأمواج الزلزالية المنافسة بعد فترة زمنية معينة في محطات رصد الزلازل الموجودة في نقاط مختلفة من الأرض. يمكن رؤيته في الشكل (I-4). إن الأمواج الناشئة عن مسافات مركزية أكبر تجلب المعلومات من الأجزاء العميقة من الأرض [07].



الشكل (I-4): يمثل إنتشار الموجات الزلزالية من مركز الانفجار [07]

### I-3-1-2 نموذج PREM:

كما ذكرنا من قبل، فإن تحليل التسجيلات الزلزالية يسمح لنا برسم الأشعة الزلزالية و هي منحنيات تشير إلى وقت وصول كل موجة (معرفة مركز الزلزال ولحظة حدوثه) كدالة لمسافة مركز الزلزال. من خلال الطريقة العكسية يمكننا بعد ذلك العودة إلى سرعة الموجتين P و S و الكثافة كدالة للعمق و ملاحظة الإنقطاعات التي تعكس المرور من وسط إلى آخر و تحديد النموذج لأنه يجب ملاحظة أن هذه الإنقطاعات تفسر بتعديل التركيب الكيميائي و بالتالي تعديل خصائص الوسط. و هكذا تم إقتراح النموذج الأول من قبل Jeffreys Bullen (1939)، و يتم تحديده من خلال عكس المسافات الزاوية [08] و اليوم هناك العديد من النماذج الأخرى المختلفة قليلا و التي تستخدم أيضا مثل IASP91 (1991) و AK135 (1995) [09]، و لكن النموذج الأكثر إستخداما هو نموذج PREM (Preliminary Reference Earth Model) [10] لأنه يعطي مقارنة جيدة للبنية و التركيب الداخلي للأرض (أنظر الشكل (I-5)).

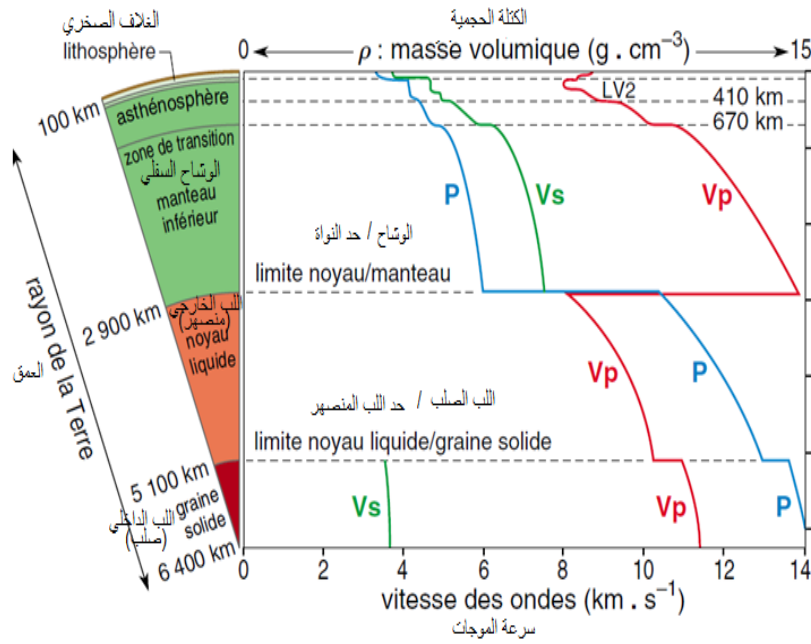
من خلال PREM وجد أن الأرض تتكون من طبقات متعددة، متراكبة موحدة المركز، هي [11]:

- 1- القشرة: هي محيطية، ويبلغ سمكها من 10 إلى 15 كيلو مترا تحت المحيطات، أو قارية، يتراوح سمكها من 30 إلى 50 كيلو مترا تقريبا، وقد تصل في بعض مناطق التقارب إلى 80 كيلومترا.
- 2- الوشاح: يفصله عن القشرة إنقطاع موهوروفيتشي (موهو) ويمتد إلى عمق 2900 كم.
- 3- النواة: موجودة في مركز الأرض، تفصلها عن الوشاح طبقة D (إنقطاع غوتنبرغ (Gutenberg)، تمتاز بعدم التجانس خاصة في جزئها السائل (النواة الخارجية) أما الداخلية فهي صلبة .  
تتلخص خصائص هذه الوحدات في الجدول (1-I) و الشكل (5-I).
- كما نقدم في الجدول (2-I) قيم كل من العمق، الضغط، درجة الحرارة، الكثافة و سرعة الموجتين الطولية ، العرضية و سرعة موجة الانضغاط الصوتي عند حدود أهم التقسيمات الأرضية حسب النموذج PREM.
- الجدول (1-I): يمثل التركيب الداخلي للأرض [11].

المنطقة	العمق (Km)	كتلة / جزء الأرض
القشرة المحيطية	15-0	0.00099
القشرة القارية	50-0	0.00374
الوشاح العلوي	400-10	0.103
المنطقة الإنتقالية	650-400	0.075
الوشاح السفلي	2890-650	0.492
اللب الخارجي	5150-2890	0.308
اللب الداخلي	6370-5150	0.017

الجدول (2-I): يمثل قيم العمق، الضغط، درجة الحرارة، الكثافة و سرعة الموجتين الطولية و العرضية و سرعة موجة الانضغاط الصوتي عند حدود أهم التقسيمات الأرضية حسب النموذج PREM [12].

	العمق (Km)	الضغط (GPa)	درجة الحرارة (K)	الكثافة (g/cm <sup>3</sup> )	سرعة الموجة الطولية (km/s)	سرعة الموجة العرضية (km/s)	سرعة موجة الانضغاط الصوتي (km/s)
القشرة	0	0	300	1,02	1,45	0	1,45
	80	2,4539	1000	3,38	8,07	4,46	6,21
الوشاح الأرضي العلوي	80	2,4546	1000	3,38	8	4,38	6,2
	670	23,8334	1600	3,99	10,22	5,5	8
الوشاح الأرضي السفلي	670	23,8342	1600	4,38	10,73	5,91	8,28
	2891	135,7509	4700	5,57	13,69	7,23	10,85



الشكل (5-1): نموذج PREM وفقا للعمق و طبقات الأرض المقابلة [12]

مع ذلك، تشمل هذه الوحدات تقسيمات فرعية مهمة أخرى تتميز بالإنقطاعات [11]:

- على عمق يتراوح بين 100 و 200 كيلو متر، تنخفض السرعات  $V_p$  و  $V_s$  بسبب انخفاض الصلابة (مادة أقل لزوجة)؛ تسمى هذه المنطقة LVZ (منطقة السرعة المنخفضة). يسمى الجزء المغطى من الغلاف الصخري. (و بالتالي فهو يحتوي على القشرة و الجزء العلوي من الوشاح)، فهو صلب، الجزء السفلي من LVZ أكثر ليونة.

- على عمق 400 و 670 كيلومترا، تؤدي الزيادة في السرعات الزلزالية إلى تحويل الأطوار إلى مواد أكثر كثافة. و يتكون الوشاح ككل من صخور السيليكات: يصل عمقها إلى 400 كيلومتر و تتكون بشكل رئيسي من بريدوتيت و Péridotites، و الصخور التي المعادن الأساسية فيها هي Olivine و Pyroxène. و تمثل المنطقة الإنتقالية التي يبلغ طولها 400 كم الإنتقال من مرحلة أوليفين إلى مرحلة الإسبنيل بينما عند 670 كم، يتحول الأخير إلى تجمع بروفيسكيت (Pérovskite) و ماغنيزيوستيت (magnésiowüstite). و هو يشير إلى الحد الفاصل بين الوشاح العلوي و الوشاح السفلي.

ينقسم اللب أيضا إلى قسمين يفصل بينهما إنقطاع ليمان على عمق 5100 كم: اللب الخارجي السائل يتكون بشكل رئيسي من الحديد و بنسبة أقل من النيكل و العناصر الخفيفة (الأكسجين و الكبريت). و يتكون اللب الداخلي أساسا من الحديد الصلب.

نلخص في الجدول (3-I) المكونات المينيرالوجية لكل من القشرة و الوشاح العلوي مع تحديد نسب الأكاسيد CaO و MgO.

الجدول (3-I): نسب الأكاسيد MgO و CaO في كل من القشرة و الوشاح العلوي [07].

الطبقة	المينيرالات	نسبة MgO	نسبة CaO
القشرة	Diorite	4.17 %	6.74 %
	Gabbro	7.51 %	10.99 %
	Plateau-	4.89 %	8.09 %
الوشاح العلوي	Dunite	46.32 %	0.70 %
	Peridotite	36.81 %	3.57 %

### 3-1-3-I الضغط في باطن الأرض:

يمكن تحديد الضغط في باطن الأرض بمعرفة توزيع الكثافة و دالة الجاذبية-عمق من خلال تطبيق العلاقة

[13]:

$$\rho = \int_R^r g \vartheta dr I \quad (1 - I)$$

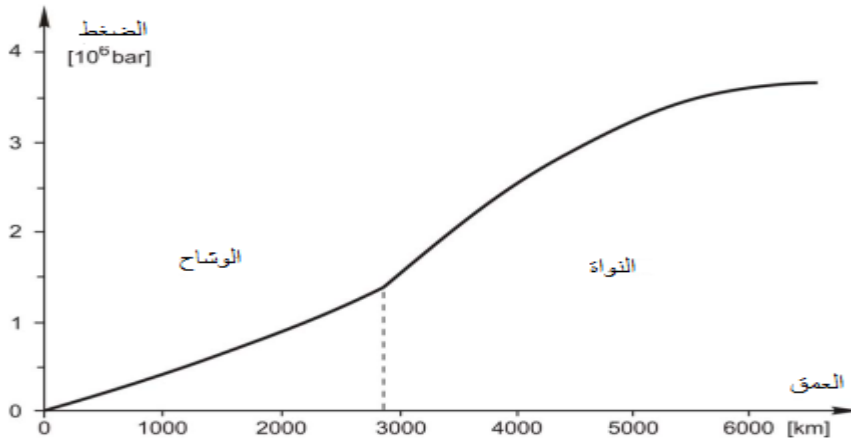
بما أن الضغط مضاف فإن قيمته تزداد بشكل طردي مع تزايد العمق، و يصل إلى قيمة قصوى في مركز الأرض (أنظر الشكل (6-I)). يبلغ حجم الضغط في باطن الأرض بضعة ملايين من الضغط في الغلاف الجوي، و يصل في المركز إلى قيمة قصوى تبلغ  $3.64 \cdot 10^{11} \text{ Nm}^{-2}$  أي ما يقارب 4 ملايين من الضغط الجوي [07].

### 4-1-3-I توزيع درجة الحرارة في باطن الأرض:

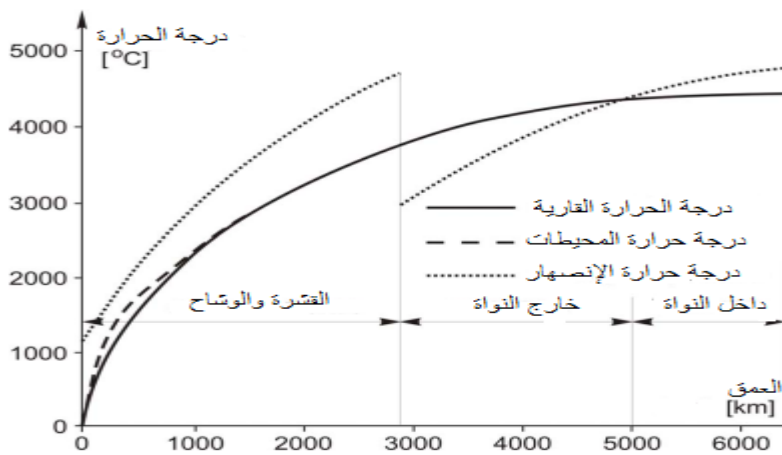
تم تقديم تفسير محتمل لتغيرات الحالات الموجودة في باطن الأرض، كما هو موضح في الشكل (8-I). إذا افترضنا أن المادة التي تتعرض للضغط الهائل السائد في باطن الأرض، تتصرف أيضا بطريقة مشابهة لتلك التي نختبرها في ظل الظروف السائدة على السطح، فقد نستنتج أن الحالة الشبيهة بالسائل في اللب الخارجي ترجع إلى درجة حرارة أعلى من نقطة إنصهار المادة الموجودة هناك. و تعتمد درجة الإنصهار بشكل كبير على جودة المادة و على الضغط، إذا قبلنا افتراض أن مادة لب الأرض تتكون بشكل أساسي من الحديد و النيكل مع بعض المعادن الأخرى الأخف (مثل السيلكون) في الجزء الخارجي، ثم مع الأخذ في الاعتبار قيم الضغط الموضحة في الشكل (7-I) دالة نقطة الإنصهار مقابل العمق الواردة في الشكل (8-I) سيتم الحصول عليها. تبين هذه الدالة أن منحني درجة الإنصهار يستمر في القشرة و في الوشاح



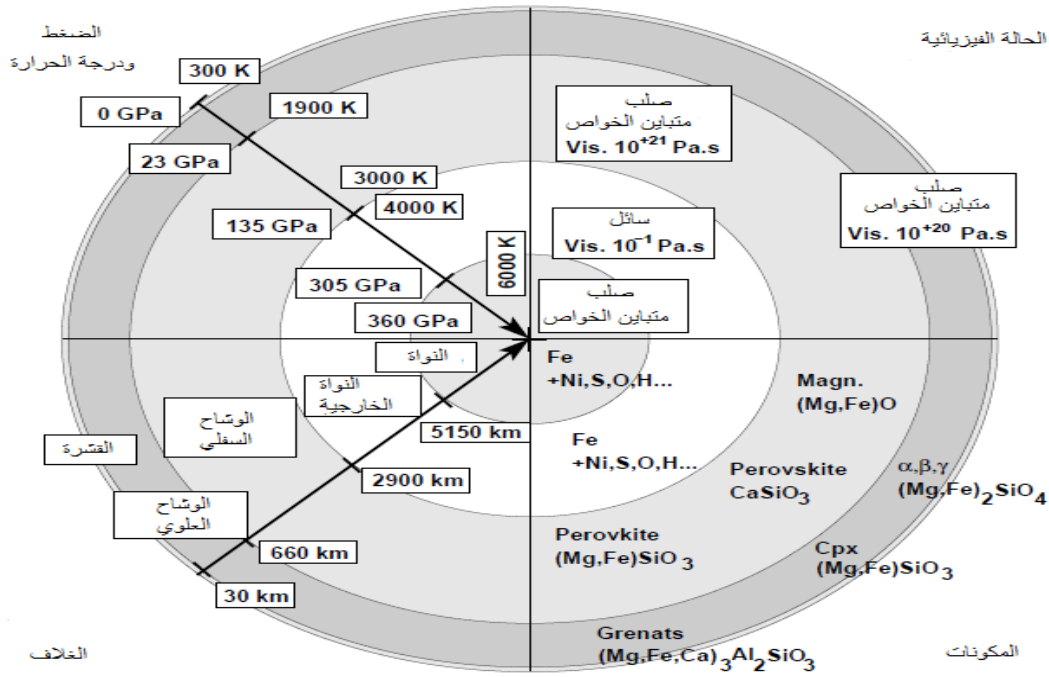
فوق منحنيات درجة الحرارة، فالمادة صلبة هنا و نظرا للتغير المحتمل في تركيبة المادة، يوجد فرق جوهري بين نقاط الإنصهار السائدة عند الحدود بين الوشاح و النواة. و في الجزء الخارجي من النواة تكون درجة الحرارة أعلى من نقطة الإنصهار، بتالي تكون المادة هنا في حالة شبه سائلة. يتقاطع المنحنيان عند حدود اللب الداخلي، و في اللب الداخلي تكون درجة الحرارة مرة أخرى أقل من تلك المطلوبة لصهر المادة [07].



الشكل(6-I): الضغط على أعماق مختلفة في باطن الأرض [07]



الشكل(7-I): إختلاف درجات الحرارة داخل الأرض [07]



الشكل (8-I): باطن الأرض كما يراه الجيوفيزيائي من حيث الهندسة، الضغط ودرجة الحرارة، الحالة الفيزيائية، و تركيب الأرض [13]

### I-3-2 الطريقة المباشرة:

تعد هذه الطريقة من بين الطرق الجديدة التي يستخدمها علماء الزلازل، لذلك تسمى أيضا علم الزلازل الحديث [14]. حيث يستخدم علماء الزلازل تقنيات تجريبية أو النظرية، عن طريق المحاكاة العددية لدراسة الطبقات العميقة [15]. بالنسبة للتقنيات التجريبية، فإن تجارب الضغط العالي ودرجة الحرارة المرتفعة، تجعل من الممكن إعادة خلق ظروف الضغط ودرجة حرارة في أعماق الأرض [16]. تتيح القياسات المخبرية دراسة مختلف الخصائص الفيزيائية للمعادن، فهي تشير إلى تجمعات المعادن التي من المحتمل أن تمثل عمق الأرض. هناك طريقتان لهذه التقنيات:

- الضغط الثابت باستخدام خلايا السندان الماسية (CED) (أنظر في الوصف [16]) ، المكابس متعددة السندان.

- التقنية الديناميكية أو الصوتية أو التحليل الطيفي Brillouin أو طريقة الموجات فوق الصوتية (أنظر في الوصف [17]).

يتمثل النهج التكميلي للتجارب في حساب الخصائص المرنة للمعادن من البيانات الفيزيائية. الطرق الأكثر استخدامًا، هي ما يسمى بطرق «ab-initio» القائمة على الديناميكيات الجزئية [18]، الطرق القائمة على الفيزياء الإحصائية (الطرق الاهتزازية) [15] و الطرق القائمة على الديناميكا الحرارية [19].

و من جانبنا، قمنا بتطبيق الطريقة المباشرة من العلاقة بين نموذج الأرض و إستنتاج التغير في الخصائص البنيوية و المرنة و الحرارية للوسط و التي ترتبط ارتباطًا وثيقًا بالتغيرات في السرعات الزلزالية.

### خلاصة الفصل الأول:

- من خلال إهتمامنا حول علم الزلازل الكوني وبحثنا حول ما يتعلق بتكوين طبقات باطن الأرض إستخلصنا:
- إمكانية تحديد فرع علم الزلازل الذي ننتمي إليه وإعتماده على فيزياء الأجسام الصلبة.
- تأكيد أهمية نموذج PREM في علم الزلازل الكوني.
- أهمية الأكاسيد في تكوين الطبقات الداخلية للأرض بالأخص الأكاسيد (أكسيد المغنيزيوم و أكسيد الكالسيوم).
- من بين أهمية الأكاسيد دخولها في تكوين مينييرالات متعددة تشكل المادة المحتواة في باطن الأرض.

### مراجع الفصل الأول:

- [01] Bolt B and B K. An introduction to the theory of seismology. Cambridge University Press, Cambridge U.K., 499 pp. 1985.
- [02] Poirier, J. P. (2000). Introduction to the Physics of the Earth's Interior. Cambridge University Press.
- [03] Baddari, K. (1994). Eléments de sismologie. OPU Alger 1994, 466 P.
- [04] Stein, C. A. (1991). The solid earth: an introduction to global geophysics.
- [05] Shearer, P. M. (2009). Introduction to Seismology, Cambridge University Press.
- [06] Radi Z. 2016. Étude de l'anisotropie sismique du Nord-Est de l'Algérie, thèse Doctorat, Université Ferhat Abbas Sétif 1.
- [07] Volgyesi, L., & Moser, M. (1982). The inner structure of the Earth. Periodica Polytechnica Chemical Engineering, 26(3).

- [08] Bolt, B. A. (1976). Nuclear explosions and earthquakes. The partedvail.
- [09] Kennett, B. L. N. (2006). On seismological reference models and the perceived nature of heterogeneity. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 159(3-4), 129-139.
- [10] Dziewonski, A. M., & Anderson, D. L. (1981). Preliminary reference Earth model. *Physics of the earth and planetary interiors*, 25(4), 297-356.
- [11] Anderson, D. (1989). *Theory of the earth black well scientific*. Mass, Boston.
- [12] Mattern, E. (2005). *Composition et température dans le manteau profond: interprétations minéralogiques des observations sismologiques (Doctoral dissertation, PhD thesis)*.
- [13] Merkel, S. (2002). *Elasticité et orientations préférentielles dans la terre profonde: approche expérimentale. Doctorat de Ecole normale supérieure de lyon. umr 5570 laboratoires des sciences de la terre (Doctoral dissertation, Thèse)*.
- [14] Jackson, I. (Ed.). (2000). *The Earth's mantle: composition, structure, and evolution*. Cambridge University Press.
- [15] Radovic, M., Lara-Curzio, E., & Riester, L. (2004). Comparison of different experimental techniques for determination of elastic properties of solids. *Materials Science and Engineering: A*, 368(1-2), 56-70.
- [16] Wang, S. F., Hsu, Y. F., Pu, J. C., Sung, J. C., & Hwa, L. G. (2004). Determination of acoustic wave velocities and elastic properties for diamond and other hard materials. *Materials Chemistry and Physics*, 85(2-3), 432-437.
- [17] Ulrich, T. J., McCall, K. R., & Guyer, R. A. (2002). Determination of elastic moduli of rock samples using resonant ultrasound spectroscopy. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 111(4), 1667-1674.
- [18] Marx, D., & Hutter, J. (2000). *Ab initio molecular dynamics: Theory and implementation*. *Modern methods and algorithms of quantum chemistry*, 1(301-449), 141.
- [19] Kumar, M. (2002). Application of high pressure–high temperature equation of state for elastic properties of solids. *Physica B: Condensed Matter*, 311(3-4), 340-347.

## الفصل الثاني

### عموميات ودراسات سابقة حول MgO و CaO

#### I-1 مقدمة:

كما جاء في الفصل السابق، إطلعنا على حول ما يتعلق بتكوين طبقات الأرض والتقسيمات المكونة لها، حيث هذه التقسيمات تتكون من منيرالات متعددة مثل Péridotites، Olivine، diopside، Pyroxène، Spinelle و Magnésioiwüstite. هذه المنيرالات تتكون بإندماج أكاسيد أو ما يسمى بالأقطاب النقية مثل؛ MgO، FeO، BaO، Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>،.... إلى آخره [04-01]، كما يمكن لهذه الأكاسيد أن تكون موجودة بشكل منفرد [05].

نهتم في هذا الفصل بدراسة بأكسيد المنغنيز الأحادي MgO أو ما يعرف بإسم البريكلاس Periclase، و أكسيد الكالسيوم CaO. الذين اهتم بدراستهما العديد من الدراسات سواء كانت تجريبية أو نظرية، و ذلك نظرا لأهميتهما الجوفيزيائية. لذلك من الضروري تقديم الخصائص العامة و التركيبات البلورية لهم، كما نطلع على الأعمال السابقة التي تم إجراؤها حتى الآن. لكي نتمكن من تحديد مشكلتنا و تحديد موقع عملنا بعد ذلك.

#### II-2 أكسيد المغنيزيوم:

##### II-2-1 الخصائص العامة حول أكسيد المغنيزيوم:

أكسيد المغنيزيوم (MgO) هو مادة صلبة أيونية يعتبر من أحد المعادن الرئيسية المكونة للوشاح السفلي للأرض [07-06]، يعرف أيضا بالإسم المعدني بريكلاز. البريكلاز يعتبر نادر نسبيا و يوجد أساسا في الرخام، و عادة ما يتشكل أثناء التحول التلامسي للدولوميت و المغنيسيت. MgO النقي عديم اللون و شفاف، و مع ذلك فإن البلورات الطبيعية عادة ما تكون صفراء بنية أو سوداء بسبب وجود الحديد. البريكلاز هو مادة صناعية مهمة، لأنه يتكون في الأسمنت و هو أساس العديد من السيراميك عالي الحرارة لمجموعة واسعة من التطبيقات [08]. يتميز الـ MgO بصلابة تقدر بـ 6 mohs و كثافة تصل إلى 3.5 g/cm<sup>3</sup>. تم إكتشاف الـ MgO من طرف العالم الإيطالي [05] Greek (1840).

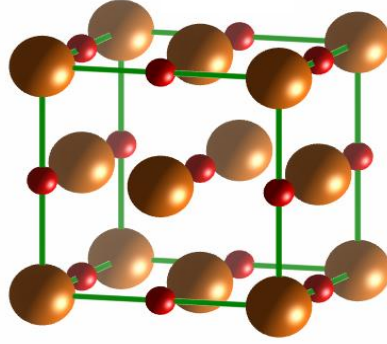
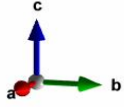
2-2-II الهياكل البلورية لأكسيد المغنيزيوم :

MgO عبارة عن بلورة أيونية بسيطة، تتبلور تحت الظروف المحيطة في الطور B1 (بنية كلوريد الصوديوم- الشكل(1-II))، يخضع لإنتقال طور إلى الطور B2 (بنية كلوريد السيزيوم CsCl-الشكل(2-II)) تحت تأثير الضغط الخارجي القوي [12-09]. لكل من هذه الهياكل البلورية التي يمر بها الأكسيد لها خصائصها و ظروفها الديناميكية الحرارية التي تظهر في الجدول(1-II).

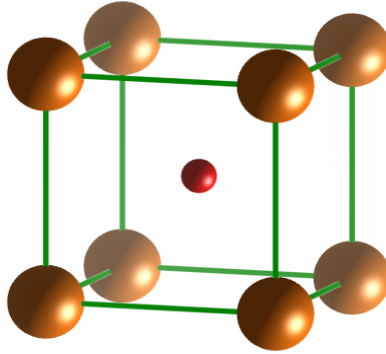
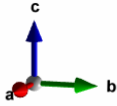
الجدول(1-II): الخصائص البنيوية المحتملة لأكسيد المغنيزيوم، و الظروف الديناميكية الحرارية المقابلة.

البنية	مكعب	
	NaCl (B1)	CsCl (B2)
S-C		
G-S	Fm-3m	Pm-3m
N-G-S	225	221
Z	8	8
a	4.326/4.2506	4.2/4.24
b	4.326/4.2506	4.2/4.24
c	4.326/4.2506	4.2/4.24
$\alpha(^{\circ})$	90	90
$\beta(^{\circ})$	90	90
$\gamma(^{\circ})$	90	90
coor	Ca/Mg(0.0.0) O(0.5,0.5,0.5)	Ca/Mg (0.0.0) O(0.5,0.5,0.5)
الإحداثيات		
Conditions	T=2980K,	
الشروط	P=1atm	

حيث S-C: التركيب البلوري. G-S: مجموعة الفضاء للبنية البلورية. N-G-S: رقم تصنيف المجموعة الفضائية للتركيب البلوري. c،b،a: تمثل الثوابت البلورية.  $\beta$ ، $\alpha$ ، $\gamma$ : تمثل زوايا الشبكة البلورية.



A



B

الشكل (1-II): يمثل البنى البلورية الممكنة للأكسيدات (أكسيد المغنيزيوم و أكسيد الكالسيوم) المعدة بواسطة برنامج VESTA، حيث تمثل الكرات كبيرة الحجم و ذهبية اللون شوارد  $Mg^{2+}$  أو  $Ca^{2+}$ ، أما الكرات صغيرة الحجم و حمراء اللون شوارد  $O^{2-}$

A- يمثل البنية المكعبة أو بنية ملح الطعام NaCl أو الطور B1 للأكسيدات.

B- يمثل البنية المكعبة أو بنية كلور السيزيوم CsCl أو الطور B2 للأكسيدات.

### 3-2-II الأعمال الخاصة بأكسيد المغنيزيوم:

#### 1- عمل Vassiliou, M. S و Thomas J. Ahrens [13]1981:

في هذا العمل، تشير بيانات موجة الصدمة الجديدة على الاتجاه {100} لبريكلاز أحادي البلورة في نطاق الضغط من 160 إلى 200 جيجا باسكال أي أن MgO موصوف بواسطة Hugoniot واحد يصل إلى 200 جيجا باسكال، مع عدم وجود إنتقالات طور لتغير الحجم من 1-1.5 لكل المائة. بالنسبة لإجهاد محدود من الدرجة الثالثة، مع تقييد  $K_0$  إلى قيمته المحددة بالموجات فوق الصوتية البالغة 162.7 GPa، فإن  $K_0$  الضمني البالغ  $4.27 \pm 0.24$  يتوافق مع القيمة المحددة بالموجات فوق الصوتية البالغة  $4.17 \pm 0.14$ . تشير البيانات الجديدة إلى وجود Hugoniot أكثر إنحدارا إلى حد من ذلك الذي إقترحته نتائج موجة الصدمة المنشورة مسبقا تحت 120 جيجا باسكال. تظهر النتيجة المنشورة مسبقا

عند 258 جيجا باسكال ضغطاً أكبر في ضوء البيانات الحالية مما هو متوقع لـ MgO في البنية B1، وقد تشير إلى بداية مرحلة إنتقالية، على الرغم من أننا لا نستطيع إجراء هذا التفسير بثقة، إذا كان MgO يشكل حلاً صلباً مثالياً مع Fe فإن بياناتنا لا تدعم حدوث تحول كبير في Magnesioiwüstite عند ضغوط الوشاح المنخفضة.

### 2- عمل [14]1985 Bukowski, M. S. T:

في هذه الدراسة تم إختبار قدرة نظرية الكثافة الوظيفية المحلية على التنبؤ بخصائص معادن الأكاسيد عند الضغوط العالية عن طريق حساب بعض الخواص الديناميكية الحرارية لـ MgO و CaO في الهياكل B1 (NaCl) و B2 (CsCl). و يتم حساب كل من المساهمات الساكنة والديناميكية في معادلات الحالة من البداية، مما يؤدي إلى تنبؤات مستقلة تماماً عن البيانات. بإستثناء المبالغة المحتملة في تقدير كثافة الأطوار B2، فإن متساوي الحرارة النظري لدرجة حرارة الغرفة وموجة الصدمة Hugoniots وكثافة الضغط الصفرية والمعلومات المرنة تتفق بشكل ممتاز مع البيانات. وجد أن ضغط التحول المتوقع من B1 و B2 لـ CaO هو 32 جيجا باسكال، مقارنة بالقيمة التجريبية البالغة 61 جيجا باسكال. كما أن الضغط المقابل لـ MgO هو 205 جيجا باسكال ويعتقد أنه الحد الأدنى لضغط التحويل الفعلي.

### 3- عمل [15]1986 Mehl, M:

في هذا العمل، تم تقديم النموذج الحر لمعلمة ثابتة المرنة وسلوك الضغط العالي للأكاسيد القلوية الأرضية CaO، MgO، SrO و BaO. ويعتمد هذا النموذج على حسابات من نوع جوردن - كيم للطاقة قصيرة المدى للبلورة. و تم دمج الإسترخاء المتناظر كروياً لكثافة الشحنة الأيونية إستجابةً لجهد مادلونج، و الذي يسمى (PIB)، في النموذج كدالة للإجهاد. كما يتم تحقيق إسترخاء الشحنة عن طريق إستخدام حساب واتسون- سفير للحصول على طاقة التفاعل بين أزواج الأيونات كدالة لكل من المسافة وإمكانات كولوم. بواسطة تأثير تقنية many-body والتي تعتبر ذات أهمية خاصة للتنبؤ بالمرنة البلورية. نجح النموذج في إعادة إنتاج كل من علامة وحجم الإنحراف ( $\Delta = C_{12} - C_{44}$ ) من علاقة كوشي المقاسة عند ضغط صفر للأكاسيد القلوية الترابية المكعبة. تم حساب ضغوط المرحلة الإنتقالية من B1 إلى B2 ضمن نموذج PIB لتكون (MgO) 251 GPa، (CaO) 55 GPa، (SrO) 36 GPa و (BaO) 21 GPa في توافق جيد مع البيانات التجريبية المتاحة لهذه المركبات.

### 4- عمل [16]1987 Lin-gun Liu و Ming Liu:

هذه الدراسة من بين الدراسات التي عالجت الأكسيدين معاً، وذلك باستخدام انعراج الأشعة السينية تحت درجة حرارة الغرفة و بتغيير للضغط إلى 83 GPa بواسطة خلايا الماس. حيث قدمت العديد من قيم كل من الكثافة و معامل الانضغاط الحجمي، كما قدمت تغير النسبة الحجمية بتغير الضغط حتى 90 GPa لكلا الأكسيدين.



## 5- عمل Akira Yoneda [1990]:[17]

في هذه الدراسة، تم تصميم جهاز ضغط هجين (صلب-سائل) على كل من MgO و  $MgAl_2O_4$  عند 8 جيجا باسكال. أيضا، تم تحسين إجراء تحليلي لمعالجة البيانات الصوتية و إقتراح صياغة لوصف ضغط العلاقة و الثوابت المرنة التي تم الحصول عليها عند الضغوط العالية عن طريق الإستقرار حيث تتم مناقشة العلاقة بين إنتقال الطور و تليين القص في MgO و  $MgAl_2O_4$ ، وفقا لمعيار Born. كما تم حساب الخصائص الفيزيائية (السعة الحرارية، ثابت Gruneisen، التمدد الحراري، الخ) ل MgO من خلال تعديل نموذج Kieffer وجدو أنه من المتوقع حدوث تمدد حراري سلبي ل MgO أكبر من 50 GPa.

## 6- عمل Chopelas, A [1996]:[18]

تم تقدير التمدد الحراري ل MgO و  $MgSiO$  و البيروفسكايت بإستخدام علاقة ماكسويل الحرارية و الأنتروپيا عند الضغوط العالية المشتقة بإستخدام الديناميكا الحرارية الإحصائية و البيانات الطيفية. و تم إستخدام البيانات الطيفية السابقة ل MgO إلى 37 جيجا باسكال والبيانات الطيفية الجديدة ل  $MgSiO$ ، البيروفسكايت لتقييد اعتماد الأنتروپيا على الضغط. بالنسبة إلى MgO، وجد أن التمددات الحرارية، معامل Griineisen، Anderson-G~neisen، كانت متفقة بشكل ممتاز مع الدراسات السابقة بطرق أخرى حول الضغط و درجة الحرارة.

## 7- عمل B. B. Karki ورفاقه [1997]:[19]

في هذا العمل، تم تحديد الثوابت المرنة لأكسيد المغنيزيوم (MgO) لنظام الضغط في الوشاح السفلي للأرض باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) بواسطة تقريب الكثافة المحلية (LDA). علاوة على ذلك، يتم الحفاظ على السرعات الزلزالية و تباين الخواص التي تنبأ بها الضغط المرتفع بإتجاه أسفل LM حتى 150 GPa. من بين الدراسات التي تستحضر هذا الأكسيد، يعتبر هذا بمثابة مرجع لأنه يتعامل مع غالبية الخصائص و تحت ظروف دراستنا. بالإضافة إلى ذلك، فإنه يقدم مقارنة مع الدراسات السابقة الواردة في الجدول (II-4) أدناه.

## 8- عمل L. Stixrude [1998]:[20]

إستعرض الطرق النظرية الرئيسية في حساب الخصائص المرنة، وهي نظرية الكثافة الوظيفية (DFT) بتقريب الكثافة المحلية (LDA) و كذلك طريقة des pseudo-potentiels. كما قارن نتائجه مع مكونات مختلفة بما في ذلك الـ MgO مع أعمال أخرى وكذلك النتائج التجريبية. فيما يتعلق بالبريكلاز، أنشأ منحنى الثوابت المرنة و سرعة الموجات الطولية عند الضغط 140 جيجا باسكال.

## 9- عمل [21]1998 Utsumi, W:

في هذا العمل، تم قياس وحدة حجم خلية البريكلاز (MgO) تحت ضغوط عالية و درجات حرارة عالية تصل إلى 10 جيجا باسكال و 1400 درجة مئوية. و تم إجراء القياس بواسطة تقنية حيود الأشعة السينية في الموقع باستخدام جهاز الضغط العالي متعدد السندانان من نوع DIA(SAM85). من أجل تجنب تأثير الإجهاد المجهرى، و تم استخدام قطعة من MgO ملبدة بجهاز أسطوانة مكبس للقياس. و تم إتخاذ عناية خاصة للحصول على أطيف خالية من الإجهاد؛ لقياس درجة حرارة الغرفة، و تم استخدام وسط ضغط سائل، و في تجارب درجات الحرارة المرتفعة، تم دائما التحقق من إسترخاء الإجهاد المنحرف عن طريق المعالجة الحرارية. و نتيجة لذلك، تم تحديد أحجام خلايا الوحدة الدقيقة جدا من MgO باستخدام قمم حيودها الستة إلى الثمانية. لم يظهر MgO أي تشوه بنيوي في ظروف P-T في هذه الدراسة.

## 10- عمل B. B. Karki ورفاقه [22]1999:

تعتبر هذه الدراسة مكتملة لـ B. B. Karki ورفاقه 1997، لكنهم أظهرت أن تأثيرات درجة الحرارة على الملاحظات الزلزالية (الكثافة، السرعات والتباين) تختفي بشكل رتيب مع زيادة الضغط وبالتالي في ظل ظروف LM الحقيقية، تظل سرعات الموجات المتناحية لـ MgO قابلة للمقارنة مع السرعات الزلزالية، كما لوحظ بالفعل في حسابات الضغط العالي

## 11- عمل Zha, C. S ورفاقه [23]2000:

قامو في هذا العمل بدراسة معادلة المرونة وكثافة الضغط لحالة MgO في الخلايا الماسية إلى 55 GPa و قامو بمضاعفة حد الضغط السابق لتحديدات المرونة الدقيقة للبلورات. و من خلال دمج بيانات السرعة البلورية المفردة من قياسات بريلوان و بيانات الكثافة من حيود الأشعة السينية متعددة البلورات. حصلوا على العناصر المرونية الرئيسية الثلاثة ( $C_{44}$ ،  $C_{11}$ ،  $C_{12}$ ) و معلمات المرونة الثانوية المختلفة، بما في ذلك التباين المرن البلوري الأحادي، علاقة كوشي، و السرعات الصوتية الكلية، ونسبة بواسون كدوال للضغط. كما توفر هذه الدراسة أيضا تحديدا مباشرا للضغط دون اللجوء إلى معيار ضغط سابق، و بالتالي إنشاء مقياس ضغط أولي. و تم تحسين مقياس ضغط روبي الفلوري شائع الاستخدام إلى دقة تصل إلى 1% بواسطة مقياس MgO الجديد.

## 12- عمل J. D. Bass و S. V. Sinogeikin [24]2000:

في هذه الدراسة، تم قياس خصائص مرونة البلورة المفردة للبيروب الإصطناعي (pyrope synthétique)  $Si_3O_{12}Mg_3Al_2$  و البريكلاز MgO عن طريق إنتشار بريليون في جهاز DAC عند 20 جيجا باسكال حيث تم استخدام خليط من ميثانول -إيثانول -ماء كوسيط نقل للضغط. فوق ضغط التجمد لهذا الوسط 14 جيجا باسكال، تنتج المعالجة الحرارية و ما يصاحبها من إسترخاء الإجهاد في ظروف شبه هيدروستاتيكية. يشير تحليل الأخطاء الهندسية المرتبطة بـ dac إلى أنه يقدم حالة عدم يقين إضافية لسرعة ترتيب 0.5 % مقارنة بالقياسات في الهواء. و خلصوا إلى أن نتائجهم الخاصة بـ MgO كانت في إتفاق ممتاز مع قياسات الموجات فوق الصوتية السابقة التي تم إجراؤها عند ضغوط

منخفضة و في توافق جيد مع قياسات الإنضغاط الأخيرة على البيروب عند ضغوط أكبر من 20 جيجا باسكال ، مما يشير إلى تشتت بريليون هو طريقة دقيقة لكثافة الضغط العالي وقياسات معامل المرونة . وجدوا أن البيروب كان متناحي الخواص تقريبا في الظروف المحيطة وبقى متناحا فوق نطاق الضغط المدروس . في المقابل، يتناقص التباين المرين ل MgO بشكل كبير مع زيادة الضغط ، ليصبح متناحي الخواص عند 21.5 جيجا باسكال .

#### 13- عمل Oganov ورفاقه 2003[25]:

بإستخدام نظرية الإضطراب الوظيفي للكثافة، قامو بدراسة ديناميكات الشبكة، والخصائص العازلة و الديناميكية الحرارية، و مجالات إستقرار P-T للمراحل الهيكلية B1 و B2 من MgO. تقارن النتائج بشكل جيد مع التجارب المتاحة و تحل الجدل بين الدراسات النظرية السابقة لمخطط الطور ل MgO. نتوقع أنه في جميع ظروف عباءة الأرض يكون الهيكل B1 مستقرا. تنبأ الحسابات الثابتة بأن التحول من B1 إلى B2 سيحدث عند 490 جيجا باسكال. و تنخفض إهتزازات نقطة الصفر هذا الضغط بمقدار 16 جيجا باسكال. المرحلة ذات البنية B2 غير مستقرة ديناميكيا عند الضغوط الأعلى. على العكس ذلك، فإن الطور B1 لا يعرض الأوضاع عند أي من الضغوط المدروسة. يظل MgO عازلا حتى الضغوط العالية جدا: نتوقع تعدين الطور B2 من MgO عند 20.7 طن باسكال.

#### 14- عمل Sun, X ورفاقه 2005[26]:

في هذه الدراسة، تم إجراء محاكاة للديناميكيات الجزئية (MD) لدراسة ذوبان المعادن الرئيسية المكونة للأرض: البريكلاز (MgO) عند درجات حرارة مرتفعة و ضغوط عالية، بناء على تحليل عدم الإستقرار الحراري. يتم إعتبار الكمون بين الذرات على أنها مجموع مضافات زوجية كولوم ، جاذبية فانديرفالس، و التفاعلات التنافرية. تم العثور على محاكاة (MD) مع معلمات محتملة لويس-كاتلو (LC) مختارة لتكون ناجحة جدا في وصف سلوك ذوبان MgO، من خلال الأخذ في الإعتبار إرتفاع درجة حرارة المادة الصلبة البلورية عند ضغط المحيط. تم تقدير منحنى الإنصهار الديناميكي الحراري على أساس محاكاة (MD) عدم الإستقرار الحراري و مقارنته بالبيانات التجريبية المتوفرة و النتائج النظرية الأخرى في نطاقات الضغط 0-150 GPa. يتوافق منحنى ذوبان MgO الخاص بهم مع النتائج التي تم الحصول عليها من معادلة ذوبان Lindemann و بيانات المحاكاة على المرحلتين عند ضغط ثابت بواسطة Belonoshko و Dubrovinsky في ضغط أقل من 20 GPa. تتوافق درجات حرارة الإنصهار المستقرة في الوشاح السفلي بشكل جيد مع النتائج التي تم الحصول عليها من نموذج وانغ التجريبي حتى 100 GPa. بالمقارنة مع القياسات التجريبية، فإن نتائجهم أعلى بكثير من تلك التي حددها Zerr و Bohler ، و يمكن تفسير التناقض بين درجات ذوبان DAC و MD جيدا بأليات ذوبان مختلفة. و في الوقت نفسه، فإن وظائف التوزيع الشعاعي (RDFs) لـ Mg-Mg. تم دراسة أزواج أيونات Mg-O و O-O من درجة حرارة الإنصهار.

## 15- عمل Yun-Dong Guo ورفاقه 2006[27]:

تم من خلال هذه الدراسة حساب ثوابت المرونة من B1 و B2 لـ MgO و SrO بواسطة طريقة المبادئ الأولى في الظروف المحيطية. بالنسبة إلى B1 لـ MgO و SrO، فإن اعتماد الثوابت المرونية، و المعامل الحجم B، معامل القص Cs و علاقة كوشي على الضغط المطبق أعيد تقديمها. تتفق النتائج المحسوبة بشكل جيد مع البيانات التجريبية القابلة للمقارنة وقيم الأعمال الأخرى. علاوة على ذلك، يتم تحقيق في الخصائص الديناميكية الحرارية (درجة حرارة ديباي و درجة حرارة الإنصهار) و السرعة الصوتية تحت ضغط مرتفع لأول مرة.

## 16- عمل Dorogokupets PI ورفاقه 2007[28]:

لقد قامو ببناء معادلات الحالة شبه تجريبية لـ Al، Au، Pt، Cu، Ta و w و التي توصف ضمن أشرطة الخطأ التجريبية بيانات موجة الصدمة والموجات فوق صوتية والأشعة السينية والكيميائية الحرارية المتاحة في نطاق درجات الحرارة من 10 إلى 20 K حتى درجة حرارة الإنصهار والضغط  $x = V/V_0 = 0.5 - 0.7$ . وجدوا أن مقارنة متساوي درجة الحرارة المحسوبة لدرجة حرارة الغرفة لهذه المعادن مع القياسات شبه الهيدروستاتيكية تدعم مقاييس الضغط المقترحة مؤخرًا. كما أنه يؤكد الفحص المتقاطع للبيانات المستقلة معادلات PVT الحالة التي تم الحصول عليها لـ Al، MgO، w، Ta، Pt، Cu، Au و الماس توفر معادلة الحالة هذه المواد التي تم الحصول عليها وسائل دقيقة و متعددة الإستخدامات لمعايرة الضغط عند جميع درجات الحرارة تحت نقطة الإنصهار. علاوة على ذلك، وجدوا أنه يمكن إستخدامها لتبويب دقيق للخصائص الديناميكية الحرارية (السعات الحرارية، و الأنتروبيا) لهذه المواد المرجعية في نطاق واسع من P-T.

## 17- عمل Wu, Z ورفاقه 2008[29]:

في هذا العمل قامو بتقديم معادلة حرارية جديدة للحالة (EOS) لـ MgO و التي يبدو أنها تنبؤية تصل إلى نطاق متعدد الميغابار و آلاف من درجات الكلفن. يتم الحصول عليه من خلال الجمع بين المبادئ الأولى لحسابات تقريب الكثافة المحلية شبه التوافقية (QHA) مع بيانات الضغط المنخفض التجريبية. وجدوا أنه تتوافق EOS هذه بشكل جيد مع بيانات ضغط الصدمات. وتم إعادة حساب حدود الطور postperovskite و postspinel باستخدام ملاحظتنا الزلزالية المطابقة لـ ESO.

## 18- عمل A. Hachemi ورفاقه 2009[30]:

قامو بدراسة حول تباين الضغط العالي لـ MgO بواسطة حسابات المبادئ الأولى على أساس نظرية الكثافة الوظيفية DFT بتقريب التدرج المعمم GGA. أظهرت نتائجهم أن اعتماد الضغط على معاملات المرونة للصلابة ومعلمات تباين الخواص، في المرحلتين B1 و B2، موجودان في الضغط الهيدروستاتيكي العالي، و إجهاد القص المفضل على طول المستوى (100) و إستجابة المادة للإجهاد والقص هو تقريبا نفس الشيء. وفقا لحساباتهم الخاصة بسرعات

إنتشار الموجة المرورية، يطور MgO تباينا مرنا ، و لاسيما في المرحلة B1. كما أنها تظهر الخصائص المرورية لمرحلة B2 تحت ضغط عال. يجب التأكيد أن أهمية هذا العمل لا تمثل فقط حساب معاملات المرورية عند الضغط العالي في المرحتين B1 و B2، و لكن أيضا في التنبؤ بالسلوك المرن للمرحلة B2 تحت ضغط عال للغاية ومعرفة تأثير المرحلة الإنتقالية على المرورية MgO. في الجدول (II-4)، ملخص الدراسات المختلفة التي أجريت على الـ MgO.

#### 19- عمل [31]2015 Atul Gour:

تم تطوير نهج نمودجي محتمل للتفاعل الواقعي من خلال تضمين تأثيرات درجة الحرارة لدراسة إنتقال الطور، الخصائص المرورية والخصائص الفيزيائية الحرارية في ضغوط و درجات حرارة عالية جدا. هذا النهج قادر بشكل فعال على شرح التفاعل بين ذرات في درجات الحرارة المرتفعة و الضغط المرتفع لأنه يتضمن تفاعلات الأجسام الثلاثة. لقد أغفلت الأعمال السابقة التفاعلات الثلاثية للجسم في درجات حرارة و ضغوط عالية. علاوة على ذلك، يتم حساب ضغوط المرحلة الإنتقالية لبلور الـ MgO في درجات حرارة عالية بما في ذلك تفاعل الأجسام الثلاثة لأول مرة. تم الإبلاغ أيضا عن السلوك المرن و العامل المتباين الخواص و درجة حرارة MgO ل Debye عند الضغط العالي و درجات الحرارة العالية.

#### 20- عمل Yurun Miao ورفاقه [32]2018:

في هذه الدراسة تم إستخدام المبادئ الأولى و نموذج ديبياي الشبه التوافقي لدراسة الخصائص الديناميكية، و المحتوى الحراري، و الخصائص الإلكترونية و البصرية لـ MgO في حدود لب الوشاح (CMB) عند الشروط (137 GPa و 3700K). يشمل حساب الخصائص الديناميكية الحرارية معامل التمدد الحراري و السعة، و التي تم دراستها حتى الضغط (137 GPa) و درجة حرارة (3700K) بواسطة نموذج ديبياي مع تقريب التدرج المعمم (GGA) و تقريب الكثافة المحلية (LDA). و تم إستخدام المبادئ الأولى للطريقة الوظيفية الهجينة (PBEO) لحساب الخصائص الإلكترونية و البصرية المتأخرة تحت الضغط يصل إلى 137 جيجا باسكال و 0 K. أظهرت نتائجهم أن نموذج ديبياي مع LDA و المبادئ الأولى مع PBEO يمكن أن توفر خصائص ديناميكية حرارية دقيقة، المحتوى الحراري و الخواص الإلكترونية و البصرية. وجدوا أن المحتوى الحراري يبين أن الـ MgO يحافظ على بنية كلوريد الصوديوم B1 حتى 137 جيجا باسكال . و MgO هو عازل ذو فجوة نطاق محسوبة 7.23 فولت. زادت فجوة الحزمة مع زيادة الضغط. قاموا بحساب أيضا كثافة الحالات (DOC) و خصائص النطاق البصري. و تم إستخدام المعادلات لتناسب العلاقات بين الضغط و فجوات الحزمة، معامل الإمتصاص  $(\alpha(w))$  لـ MgO. و يمكن إستخدام المعادلات لتقييم الضغط بعد المعايرة الدقيقة. لا يمكن إستخدام حساباتهم فقط لتحديد بعض العمليات الجيولوجية، و لكن أيضا توفر مرجعا لتطبيقات MgO المستقبل.

21- عمل Jianbing Gu ورفاقه [33]2019 :

نادرا ما تم التحقق من الثوابت المرنة ذات الضغط العالي من الرتبة الثالثة للمواد بشكل تجريبي و نظري حتى الآن، لذا فإن القدرة التنبؤية لطريقة حفظ الحجم، يتم إختبار التشوهات المتجانسة على أساس المبادئ الكلية الأولى – حسابات الطاقة لأول مرة في هذا العمل. بإستخدام هذا النهج، الثوابت المرنة ذات الضغط العالي من الدرجة الثالثة،  $C_{111}-3C_{112}+2C_{123}$ ,  $C_{111}/2+3C_{112}+C_{123}$ ,  $C_{144}-C_{155}$ ، تم الحصول على  $C_{456}$  من البلورة المفردة MgO بنجاح كامل. و في الوقت نفسه، يتم التحقق أيضا من موثوقية هذه الطريقة من خلال مقارنة الخصائص البنيوية المحسوبة و الثوابت المرنة عالية الضغط من الدرجة الثانية لبلورة MgO الأحادية مع النتائج التجريبية المتاحة و التنبؤات النظرية الأخرى. لا تشير نتائجهم فقط إلى دقة حساباتهم و لكنها تكشف أيضا عن جدوى طريقة النظرية الحالية.

22- عمل Ho Khac Hieu ورفاقه [34]2019:

في هذا العمل تمت دراسة تأثيرات الضغط على درجة حرارة الإنصهار و معامل القص لـ MgO بناء على المنهج الشبه التجريبي في نموذج ديبياي. و تم إجراء حسابات عديدة حتى 350 جيجا باسكال . تساهم نتائجهم في قاعدة بيانات الذوبان عالي الضغط. من المتوقع أن تكون نقاط إنصهار MgO عند ضغط حدود لب الوشاح (135 جيجا باسكال) و حدود اللب الداخلي (330 جيجا باسكال)، على التوالي حوالي 6950 و 10000 كلفن.

الجدول (II-2): يقدم ملخص أهم قيم معاملات الخصائص المدروسة لأكسيد المغنيزيوم أو MgO بالأخص عند الضغط 0 GPa

	a(A)	الكثافة (g/cm <sup>3</sup> )	K(GPa)	G(GPa)
1. Anderson et andreach (1966)		3.583	159.8	0
2. Anderson et al. (1968)		3.580	160.1	
3. Chang and Barsch (1969)		3.579	159.7	
4. Spetzler (1970)		3.583	160.5	
5. Mao and Bell (1979)		3.582	156	
6. Ming Liu et Lin-gun Liu (1987)			160.0	
7. Akira Yoneda 1990	4.212	3.584	162.7	
8. Chang and Cohen (1984)	4.191		146	
9. Bukowinski (1985)	4.221		155	
10. Mehl and Cohen (1988)	4.167		172	
11. Isaak et al. (1990)	4.191		181.9	
12. Fei (unpublished)			160.03	
13. Carter et al. (1971)	4.2112		157	
14. Jackson and Niesler (1982)			162.5	130.9
15. Duffy and Ahrens (1995)			162.5	130.8
16. Chopelas (1996)			162	130.9
17. Lars stixrude (1998)				
18. S. V. Sinogeikin et J. D. Bass (1998)			163.2(10)	130.2(10)
19. B. B. Karki et al. (1999)			162	128
20. S. V. Sinogeikin et J. D. Bass (2004)			163.2(10)	130.2(10)
21. A. Hachemi et al. (2011)		3.570		

**II-3-3 أكسيد الكالسيوم:****II-3-3-1 خصائص عامة لأكسيد الكالسيوم:**

أكسيد الكالسيوم CaO هو مركب غير عضوي حيث يحتوي على الكالسيوم والأكسجين في شكل أيوني، و هو من بين الأكاسيد الأرض القلوية التي تتكون منها القشرة الأرضية، و التي تعتبر من المكونات المهمة في الوشاح السفلي للأرض [35-37]. يتواجد هذا الأكسيد على شكل مادة صلبة بلورية بيضاء، عديمة الرائحة وذات تفاعلات إلكتروستاتيكية قوية، و هي المسؤولة على نقاط إنصهاره العالية (2572 درجة مئوية)، نقطة غليانه (2850 درجة مئوية) و له وزن جزيئي يبلغ 55958 g/mol، و يتميز بكثافة تساوي  $3.3 \text{ g/cm}^3$  و قساوة تتراوح ما بين 2 و 3 على سلم موهو [38].

**II-3-3-2 الهياكل البلورية لأكسيد الكالسيوم:**

يأخذ أكسيد الكالسيوم CaO في الشروط الإعتيادية بنية كلوريد الصوديوم ذات الطور B1 ذات مجموعة الفضاء  $Fm\bar{3}m$  (الشكل (A-1-II))، و يخضع لإنتقال طور B2 ذات البنية كلوريد السيزيوم و مجموعة الفضاء  $Pm\bar{3}m$  (الشكل (B-1-II)) [39].

**II-3-3-3 الأعمال الخاصة بأكسيد الكالسيوم:****1- عمل Son, P ورفاقه 1972 [40]:**

تم الحصول على قيم ثوابت المرونة لـ CaO و SrO عند درجة حرارة الغرفة بإستخدام تقنية نبض الموجات فوق صوتية. تم دمج نتائجهم مع بيانات مماثلة لـ MgO و تم إجراء مقارنة تفصيلية بين الخصائص المرونية من سلسلة MgO-CaO-SrO و سلسلة الهاليدات القلوية المماثلة NaF-KF-RbF. تم إختيار نموذج بسيط (التنافر بين أقرب الجوار فقط) لطاقة التماسك في كلا سلسلي المركبات و وجد أنه أقل قبولاً للأكاسيد. و تم أخذ تأثيرات تعديل هذا النموذج عن طريق إضافة تنافر الجوار الأقرب و بتغيير الشحنة الأيونية.

**2- عمل RAYMOND JEANLOZ ورفاقه 1979 [41]:**

توضح هذه الدراسة أن الحجم و البيانات الهيكلية التي تم الحصول عليها بواسطة تقنيات موجة الصدمة و خلايا الماس أن أكسيد الكالسيوم يتحول من B1 (نوع كلوريد الصوديوم) إلى بنية B2 (نوع كلوريد السيزيوم) عند 60 إلى 70 جيجا باسكال مع إنخفاض في الحجم بنسبة 11 بالمئة. يؤكد التوافق بين نتائج موجة الصدمة (shock-wave) و نتائج خلايا الماس بشكل مستقل أن مقياس الضغط الفلوري يصل إلى حوالي 65 GPa. تتوافق بيانات موجة الصدمة بشكل وثيق مع القياسات فوق صوتية في الطور B1 و تتفق أيضا بشكل مقنع مع معادلات الحالة للكالسيوم بشكل كبير في الوشاح السفلي للأرض. و هو ما يتوافق مع نظريات التراكم الغير متجانسة.

## 3- عمل [42]1981 Mammone, J. F:

تتوافق بيانات الضغط العالي الثابت التجريبية حول حجم معادلة الحالة للمرحلتين B1 و B2 ل CaO في النطاق من 1 bar إلى 650 kbar مع بيانات الضغط المنخفض ومع معادلة الحالة المحسوبة من تجارب الصدمة. كثافة الطور B2 قريبة من كثافة الوشاح السفلي، لذلك يمكن أن تكون خصائص CaO متوافقة مع نظريات تكوين الأرض عن طريق التراكم الغير المتجانس.

## 4- عمل [43]1988 R. E. COHEN و M. J. MEHL:

درسوا التحول في الطور ل CaO و ذلك بإستخدام طريقة LAPW ضمن تقريب LDA. حيث إستخدموا CaO له معادلة حالة معروفة وإنتقال B2-B1 لإختبار دقة طريقة LAPW ضمن تقريب LDA في حساب الخصائص الفيزيائية لأكسيد القلوي الأرضي CaO. أثبتت حساباتهم أنها متوافقة بشكل معقول مع التجربة، نظرا لأن حساباتهم لثابت الشبكة، معامل الحجم، معادلة الحالة، و ضغط الإنتقال كانت بشكل صحيح. حيث تبين لهم أن CaO يتحول من B1 إلى الطور B2 عند الضغط 54 GPa.

## 5- عمل [44]1988 P. Richet ورفاقه:

في هذه الدراسة، تم قياس الضغط الثابت ل CaO في درجة حرارة الغرفة في خلية سندان ماسية إلى 1.35 ملي بار. وجدوا أن ضغط المرحلة B1 و تغير الحجم عند الإنتقال من B1 إلى B2 يتفقان مع نتائج الخلايا الماسية السابقة. وقد لوحظ أن الطور B2 يصل إلى 527 كيلوبار ويبدو أكثر قابلية للإنضغاط عند درجة حرارة الغرفة مما تم إستنتاجه من تجارب موجة الصدمة. المعادلات Eulerian و شبه التجريبية للحالة تمثل جيدا البيانات و تنتج معامل إنضغاط مماثل لكلا المرحلتين كدالة للضغط. معلمات معادلة الحالة هي:

$$K_0 = 1.11 \pm 0.01 \text{ و } 1.3 \pm 0.2 \text{ و } K_0 = 2.4 \pm 0.2 \text{ و } 3.5 \pm 0.5$$

للمرحلتين B1 و ل B2 على التوالي، و  $V_0 = 14.8 \pm 0.2 \text{ cm}^3/\text{mol}$  للمرحلة B2. بالنسبة لضغط قدره 550 كيلو بار، و الذي لايتطلب عنده أي إستقرار للبيانات، وجدوا أن  $K=3.04$  و  $K=2.96$  ميلي بار مع قيم  $K'=3.0$  و  $K'=2.5$  للمرحلتين B1 و B2 على التوالي. و تتنبأ حسابات البنية النظرية الحديثة بإنضغاطات درجة حرارة الغرفة بما يتوافق بشكل عادل مع النتائج الثابتة.

## 6- عمل [45]1992 Oda, H:

في هذا العمل، يتم قياس معاملات المرونة لأكسيد الكالسيوم أحادي البلورة، في نطاق درجة حرارة من 300 إلى 1200K (1.8 مرة من درجة حرارة ديباي) بواسطة تقنية كرة الرنين (RST). و تم تحديد أقل من 18 وضعا في نطاق التردد من 0.6 إلى 1.4 MHz للعينة الكروية المهتزة، والتي يبلغ قطرها 5.6564 mm و كثافة  $3.3493 \text{ g/cm}^3$  عند درجة حرارة



الغرفة، و يتم تتبع ترددات الرنين كدالة لدرجة الحرارة. يتم تحديد معاملات المرونة الأديباتيكية من ترددات المرصودة عن طريق حسابات الإنعكاس في نطاق درجة حرارة الحاضرة. معظم معاملات المرونة، بإستثناء معامل  $C_{12}$ ، تتناقص مع زيادة درجة الحرارة. تتقاطع منحنيات درجة الحرارة لمعامل  $C_s$  و  $C_{44}$  عند 372 K. و هذا يعني أن عينة CaO تتمتع بمرونة متناحية عند درجة الحرارة.

#### 7- عمل Jason Crain و Bijaya B. Karki [1998]:[46]

يقومون في هذا العمل بالتحقق في الخصائص المرونية والبنوية لـ CaO حتى 140 GPa بإستخدام طريقة الموجة المستوية ضمن تقريب الكثافة المحلية (LDA). حيث تشير مقارنة الطاقة الحرة إلى أن الإنتقال من كلوريد الصوديوم منخفض الضغط (B1) إلى كلوريد السيزيوم عالي الضغط (B2) في CaO يحدث عند 58 GPa، و التي تقع ضمن النطاق التجريبي من 53-70 جيجا باسكال. تقارن قيم الضغط الصفري و الإعتماد على الضغط الأولي لمعاملات المرونة الحرارية المحسوبة بشكل إيجابي مع التجارب. نجد أن الخصائص المرونية للمرحلتين تختلف بإختلاف الضغط. درجة تباين الخواص تزداد بقوة مع الضغط في الطور B1 (بسبب تليين  $C_{44}$ ). بينما يتناقص بشدة في المرحلة B2. و مع ذلك، إنتشار الموجة القصوى تضل دون التغيير مع الضغط. كل من سرعات الموجات الإنضغاطية و القصية لـ CaO أقل بكثير من السرعات الزلزالية في جميع أنحاء الجزء السفلي من الأرض، مما يشير إلى أنه من غير المحتمل أن يكون CaO موجودا في الوشاح بكميات كبيرة.

#### 8- عمل H. Baltache ورفاقه [2004]:[47]

تم تقديم دراسة نظرية للخصائص البنيوية والإلكترونية لـ CaO بإستخدام طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطيا والكمون الكامل (FP-LAPW) بتقريب الكثافة المحلية (LDA). تم إعطاء النتائج لثابت الشبكة، معامل الحجم، ومشتق الضغط في كل من الهياكل NaCl (B1) و CsCl (B2). يتم أيضا إعطاء بنية النطاق، وكثافة الحالات و معاملات الضغط فجوة الطاقة في الطور NaCl (B1). وتمت مقارنة النتائج مع الحسابات السابقة والقياسات التجريبية. لكن هذه الدراسة لم تنفرد بأكسيد الكالسيوم، بل تطرقت كذلك لأكسدي القصدير و المنغنيز.

#### 9- عمل L.Louail ورفاقه [2006]:[37]

قاموا بإجراء حسابات ab initio بإستخدام طريقة الموجة المستوية للتحقيق في الإنتقال الطوري لأكسيد القلوي الأرضي CaO من بنية NaCl (B1) إلى بنية من نوع CsCl (B2). وتم تحديد ثوابت المرونة لهذه المادة في نطاق الضغط 0-140 جيجا باسكال. كما تمت دراسة تأثير الضغط الهيدروستاتيكي على موجات الإنتشار المرونية. حيث وجدوا أن ثوابت المرونة المحددة، معامل الحجم و سرعات الموجة التي قاموا بحسابها لكل من الهياكل من النوع B1 و B2 تتوافق بشكل جيد مع بيانات التجربة المتاحة.

## 10- عمل Sadhna Singh و Purvee Bhardwaj [2010]48]:

في هذا البحث ركزوا على الخصائص المرئية والترموديناميكية للمرحلة B1 من CaO باستخدام نموذج TBP (three body potential) المعدل، بما في ذلك دور درجة الحرارة. ولقد نجحوا في الحصول على ضغط إنتقال الطور وتغير الحجم عند درجات حرارة مختلفة. بالإضافة إلى ذلك، تمت مناقشة الثوابت المرئية ومعامل الحجم لمرحلة B1 ل CaO عند درجات حرارة مختلفة. نتائجهم قابلة للمقارنة مع النتائج السابقة في درجات الحرارة والضغط العالية. كما تم توقع الخصائص الترموديناميكية لمرحلة B1 ل CaO.

## 11- عمل A.Jemmy Cinthia ورفاقه [2014]49]:

في هذا العمل، تمت دراسة الخواص البنيوية، الإلكترونية والميكانيكية لأكاسيد الفلزات القلوية الترابية MO (M=Be, Mg, Ca, Sr, Ba) في الأطوار المكعبة (B1 و B3 و B2) و في طور wurtzite (B4) باستخدام DFT الحسابات تم تنفيذها في كود VASP. يتم حساب ثوابت الشبكة، طاقة التماسك، معامل الكتلة، هياكل النطاق و كثافة الحالات. إن معاملات الشبكة المحسوبة تتفق بشكل جيد مع النتائج التجريبية والنظرية الأخرى المتوفرة. يكشف الهيكل الإلكتروني أن جميع أكاسيد الفلزات القلوية الأرضية الخمسة تظهر سلوكا شبه موصل عند ضغط صفر فجوات النطاق المقدر لمرحلة wurtzite المستقرة ل BeO هي 7.2 eV و لطور B1 المستقر ل MgO و CaO و SrO و BaO هي 4.436eV، 4.166 eV، 4.013 eV و 2.274 eV على التوالي. يحدث إنتقال الطور الهيكلي الناجم عن الضغط من الطور wurtzite (B4) إلى الطور B1 في BeO عند 112.1 GPa و من B1 إلى B2 في MgO عند 514.9 GPa ، CaO عند 61.3GPa، في SrO عند 42 GPa و في BaO عند 14.5 GPa. و تم حساب الثوابت المرئية عند الصفر و الضغط المرتفعة للمرحلتين B4 و B1 ل CaO و للمرحلتين B1 و B2 في حالة الأكاسيد الأخرى من أجل التحقق من ثباتها الميكانيكي و تباينها وصلابتها. و تم حساب سرعات الصوت ودرجة حرارة ديباي لجميع الأكاسيد باستخدام الثوابت المرئية المحسوبة.

## 12- عمل S. Labidi ورفاقه [2017]50]:

بواسطة التقريبات التالية؛ EVGGA، MBJGGA، GGA، LDA المحتواة ضمن الطريقة FP-LAPW، درس هذا البحث الخصائص البنيوية و الإلكترونية و البصرية لأكاسيد الأرض القلوية MgO، CaO، SrO في الوضع العادي وتحت الضغط. و من إستنتاجاتهم وجدوا خصائص الحالة الأرضية المحسوبة مثل معامل الشبكة ومعامل الحجم تتفق بشكل جيد مع النتائج التجريبية والنظرية المتاحة. كما بينت الدراسة أن مخطط Becke-Johnson المعدل سمح لنا بالحصول على فجوة طاقة، تتوافق جيد جدا مع القياس التجريبي. وجدوا أن هناك إنخفاض في فجوة الطاقة من CaO و SrO و الزيادة التالية في فجوة الطاقة من MgO تحت الضغط.

## 13- عمل Cihan KÜRKCÜ ورفاقه [51]2018:

تمت دراسة التركيب البلوري لمركب CaO حتى 300 GPa تحت الضغط الهيدروستاتيكي العالي باستخدام نظرية الكثافة الوظيفية DFT مع تقريب التدرج المعمم GGA. يتم فحص علاقات الضغط و الحجم و التحولات البنيوية و الخصائص الإلكترونية في المركب CaO باستخدام طريقة Siesta. وجد أن CaO يتبلور في بنية كلوريد الصوديوم B1 (مجموعة الفضاء:  $Fm\bar{3}m$ ) في الظروف المحيطة. و يتحول CaO من هذا الهيكل إلى هيكل من النوع CsCl B2 (مجموعة الفضاء:  $Pm\bar{3}m$ ) عند ضغط مرتفع. يعتمد هذا التحول على حالة وسيطة مع مجموعة الفضاء  $R\bar{3}m$ . علاوة على ذلك، تم حساب بنية النطاق الإلكتروني للمهاكل B1 و B2 من CaO وفقا لهذا الحساب، تتوافق قيم فجوة النطاق التي تم الحصول عليها مع القيم الواردة.

## 14- عمل N.Hammou ورفاقه [52]2020:

يستخدم حسابات الطاقة الإجمالية ab initio والخوارزمية التطورية، إستكشفوا المكونات المستقرة والغير مستقرة في نظام Ca-O في الظروف المحيطة. بالإضافة إلى مرحلة الملح الصخري المعروفة جيدا لـ CaO فقد إكتشفوا طورا سداسيا مستقرا ديناميكيا حراريا (P63/mmm-Symmetry)، و المرحلة التجريبية المقترحة المثيرة للجدل كبريد الكالسيوم رباعي الزوايا، والتي وجدت غير مستقرة تيرموديناميكيا. علاوة على ذلك، تم العثور على الأطوار الصخرية والسداسية ورباعية الزوايا من CaO مستقرة ميكانيكيا. يتم توقع إستقرار البنية المحلية (عدم الإستقرار) عبر حسابات الفونون لمراحل الملح الصخري، ومراحل سداسية (رباعي الزوايا) بغياب (وجود) أوضاع الفونون. و تم فحص الخصائص الإلكترونية و الميكانيكية و الديناميكية لمراحل الملح الصخري و السداسية و الرباعية لمركب أكسيد الكالسيوم فيما يتعلق بـ CaO متعدد الأشكال.

## 15- عمل Pooja Vyas ورفاقه [35]2021:

تم إجراء دراسة ab initio للخصائص المرئية المعتمدة على درجة الحرارة لـ CaO ضمن التقريب شبه ثابت . تستخدم نظرية الكثافة الوظيفية DFT ضمن تقريب التدرج المعمم GGA لإجراء الحساب. و تم حساب الخواص المرئية مثل الثوابت المرئية  $C_{ij}$ ، والتمدد الحراري للحجم (B)، ثابت الحرارة و معامل الحجم متساوي الحرارة (Bs) و (Bt). بالإضافة إلى ذلك، قدموا أيضا معامل يونغ (Y)، عامل التباين (A)، درجة تباين المرنة ( $A^*$ ) و نسبة بواسون (V) يصل إلى 1200 K. لوحظ إنخفاض ملحوظ في  $C_{11}$  و Y مقارنة بـ  $C_{12}$  و  $C_{44}$  عند إقترابهما من درجة حرارة أعلى. عند درجات الحرارة المرتفعة، تكتسب معاملات المرنة خطية قابلة للتولين بسبب التمدد الحراري، و مع ذلك، فإن البيانات التي تم الحصول عليها تتوافق جيدا مع النتائج التجريبية. و يضل التمدد الحراري (B) مبالغا فيه مقارنة بنتائج البيانات التجريبية التي تشير إلى عدم كفاية التقريب شبه ثابت عند درجات الحرارة العالية لحساب الخواص الميكانيكية. يتوافق ثابت الحرارة ومعامل الحجم متساوي الحرارة بشكل معقول مع النتائج المتاحة. لاحظوا حدوث زيادة في  $A^*$  و A

مع درجة الحرارة بينما تتناقص V مع درجة الحرارة . و مع ذلك لوحظ إرتفاع في V بعد 1000 K. القيم المبالغة في تقدير B هي العامل الرئيسي المسؤول عن التناقض الملحوظ في الخصائص المرورية، و الطريقة الوحيدة للتغلب على هذا التناقض هي تضمين مكون إهتزازي غير متناسق للطاقة الحرة، حيث يصبح التناظر هو المهيمن في درجات الحرارة وعند الذوبان.

### خلاصة الفصل الثاني:

ختاماً لما تطرقنا إليه سابقاً، يمكننا القول أن أهمية المعادن في تكوين الطبقات الداخلية للأرض قد أدت إلى ظهور العديد من الدراسات حول هذه المعادن ، بما في ذلك الأكسيدات (أكسيد المغنيزيوم و أكسيد الكالسيوم) اللذان يعتبران أقطاب نقية في علم الزلازل الكوني. و من خلال إطلاعنا على مختلف هذه الدراسات وجدنا:

- تأكيد أهمية الأكسيدات و المينيرالات المشكلة منهما .

- الإطلاع على أهم طرق الدراسة و مدى إمكانية تعاملنا مع إحداها.

- من أجل إقتراح دراستنا الجديدة رأينا أن هذه الطرق قديمة يمكن إعتداد الأحدث منها بالأخص في حساب الأكسيدات MgO و CaO.

- معظم هذه الدراسات تناولت الخصائص البنيوية، المرورية و التيرموديناميكية لكن كان ذلك بأشكال متفاوتة، فقد تطرق البعض لخصائص دون الأخرى ضمن شروط من الضغط و درجة حرارة متباينة. لذا في بحثنا هذا سوف نقوم حسابياً بإعادة دراسة مختلف هذه الخصائص التي سنتطرق إليها في الفصول القادمة.

- لم نتطرق معظم هذه الدراسات لحساب قيمها عند ضغوط النموذج PERM الذي سوف نعتمدها في دراستنا هذه.

### مراجع الفصل الثاني:

[01] völgyesi, L. and M. moser, The Inner Structure Of The Earth, Periodica Polytechnica Chemical Engineering · January 1982.

[02] Karki, B. B., Stixrude, L., & Wentzcovitch, R. M. (2001). High-pressure elastic properties of major materials of Earth's mantle from first principles. Reviews of Geophysics, 39(4), 507-534.

- [03] Jeanloz, R., & Knittle, E. (1989). Density and composition of the lower mantle. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 328(1599), 377-389.
- [04] Ita, J., & Stixrude, L. (1992). Petrology, elasticity, and composition of the mantle transition zone. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 97(B5), 6849-6866.
- [05] Jackson, I. (Ed.). (2000). *The Earth's mantle: composition, structure, and evolution*. Cambridge University Press.
- [06] Belmonte, D. (2017). First principles thermodynamics of minerals at HP–HT conditions: MgO as a prototypical material. *Minerals*, 7(10), 183.
- [07] Kimura, T., Ohfuji, H., Nishi, M., & Irifune, T. (2017). Melting temperatures of MgO under high pressure by micro-texture analysis. *Nature communications*, 8(1), 15735.
- [08] Cornell, R. M., & Schwertmann, U. (2003). *The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences, and uses (Vol. 664)*. Weinheim: Wiley-vch.
- [09] Weaver, C. W., & Paterson, M. S. (1969). Deformation of cube-oriented MgO crystals under pressure. *Journal of the American Ceramic Society*, 52(6), 293-302.
- [10] Hachemi, A., Saoudi, A., Louail, L., Maouche, D., & Bouguerra, A. (2009). Elasticity of the B2 phase and the effect of the B1–B2 phase transition on the elasticity of MgO. *Phase Transitions*, 82(1), 87-97.
- [11] Stixrude, L. (1998). Elastic constants and anisotropy of  $\text{MgSiO}_3$  perovskite, periclase, and  $\text{SiO}_2$  at high pressure. *The Core-Mantle Boundary Region*, 28, 83-96.
- [12] Saoudi, A. (2018). Étude de l'élasticité de Mgo par le calcul des constantes élastique sous pression (Doctoral dissertation).
- [13] Vassiliou, M. S., and Thomas J. Ahrens. "Hugoniot equation of state of periclase to 200 GPa." *Geophysical Research Letters* 8.7 (1981): 729-732.
- [14] Bukowinski, M. S. T 1985
- [15] Mehl, M. J., R. J. Hemley, and L. L. Boyer. "Potential-induced breathing model for the elastic moduli and high-pressure behavior of the cubic alkaline-earth oxides." *Physical Review B* 33.12 (1986): 8685.
- [16] Liu, M., & Liu, L. G. (1987). Bulk moduli of wüstite and periclase: a comparative study. *Physics of the earth and planetary interiors*, 45(3), 273-279.
- [17] Yoneda, A. (1990). Pressure derivatives of elastic constants of single crystal MgO and  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . *Journal of Physics of the Earth*, 38(1), 19-55.
- [18] Chopelas, A. "Thermal expansivity of lower mantle phases MgO and  $\text{MgSiO}_3$  perovskite at high pressure derived from vibrational spectroscopy." *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 98.1-2 (1996): 3-15.

- [19] Karki, B. B., Stixrude, L., Clark, S. J., Warren, M. C., Ackland, G. J., & Crain, J. (1997). Structure and elasticity of MgO at high pressure. *American Mineralogist*, 82(1-2), 51-60.
- [20] Utsumi, W.; Weidner, D.J.; Liebermann, R.C. Volume measurement of MgO at high pressures and high temperatures. In *Properties of Earth and Planetary Materials at High Pressure and Temperature*. Geophysical Monograph Series; Manghnani, M.H., Yagi, T., Eds.; American Geophysical Union: Washington, DC, USA, 1998; Volume 101, pp. 327–333.
- [21] Karki, B. B., Wentzcovitch, R. D., De Gironcoli, S., & Baroni, S. (1999). First-principles determination of elastic anisotropy and wave velocities of MgO at lower mantle conditions. *Science*, 286(5445), 1705-1707.
- [22] Zha, C. S., Mao, H. K., & Hemley, R. J. (2000). Elasticity of MgO and a primary pressure scale to 55 GPa. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 97(25), 13494-13499.
- [23] Sinogeikin, S. V., & Bass, J. D. (2000). Single-crystal elasticity of pyrope and MgO to 20 GPa by Brillouin scattering in the diamond cell. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 120(1-2), 43-62.
- [24] Oganov, Artem R., Michael J. Gillan, and G. David Price. "Ab initio lattice dynamics and structural stability of MgO." *The Journal of chemical physics* 118.22 (2003): 10174-10182.
- [25] Sun, X., Chen, Q., Chu, Y., & Wang, C. (2005). Properties of MgO at high pressures: Shell-model molecular dynamics simulation. *Physica B: Condensed Matter*, 370(1-4), 186-194.
- [26] Yun-Dong Guo, Xin-Lu Cheng, Li-Ping Zhou, Zi-Jiang Liu, Xaing-Dong Yang, *Physica B* 373 (2006) 334-340.
- [27] Dorogokupets PI, Oganov AR. Ruby, metals, and MgO as alternative pressure scales: A semi empirical description of shock-wave, ultrasonic, x-ray, and thermochemical data at high temperatures and pressures. *Phys Rev B*.2007;75:024115\_024131.
- [28] Wu, Z., Wentzcovitch, R. M., Umemoto, K., Li, B., Hirose, K., & Zheng, J. C. (2008). Pressure-volume-temperature relations in MgO: An ultrahigh pressure-temperature scale for planetary sciences applications. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 113(B6).
- [29] Hachemi, A., Saoudi, A., Louail, L., Maouche, D., & Bouguerra, A. (2009). Elasticity of the B2 phase and the effect of the B1–B2 phase transition on the elasticity of MgO. *Phase Transitions*, 82(1), 87-97.
- [30] Gour, A., Shareef M, F., & Singh, S. (2015). Pressure-induced phase transition and structural behavior of MgO at high temperatures: a model study. *Phase Transitions*, 88(1), 1-15.

- [31] Miao, Y., Li, H., Wang, H., He, K., & Wang, Q. (2018). First principles and Debye model study of the thermodynamic, electronic and optical properties of MgO under high-temperature and pressure. *International Journal of Modern Physics B*, 32(05), 1850047.
- [32] Gu, J., Wang, C., Sun, B., Zhang, W., & Liu, D. (2019). High-pressure third-order elastic constants of MgO single crystal: First-principles investigation. *Zeitschrift für Naturforschung A*, 74(5), 447-456.
- [33] Hieu, H. K., Hong, N. T., & Khoa, D. Q. (2019). Melting temperature and shear modulus of MgO under high pressure. *Journal of the Physical Society of Japan*, 88(10), 105002.
- [34] Vyas, P., Bhatt, N. K., & Vyas, P. R. (2021, August). Study of temperature dependent elastic properties of CaO. In *AIP Conference Proceedings* (Vol. 2352, No. 1). AIP Publishing.
- [35] Wu, X., Liu, L., Li, W., Wang, R., & Liu, Q. (2014). Effect of temperature on elastic constants, generalized stacking fault energy and dislocation cores in MgO and CaO. *Computational Condensed Matter*, 1, 38-44.
- [36] Louail, L., Krachni, O., Bouguerra, A., & Sahraoui, F. A. (2006). Effect of pressure on structural and elastic properties of alkaline-earth oxide CaO. *Materials Letters*, 60(25-26), 3153-3155.
- [37] Lahaye, D., Strauss, P., Schalenbourg, J., & Dondeyne, F. (1987). Etude de la fonction pulmonaire de travailleurs exposés aux poussières de chaux vive. *Arch. Belg. Med. Soc. Hyg. Med. Trav. Med. Leg.*, 45, 144-153.
- [38] Kürkçü, C., Merdan, Z., & Yamçıçier, Ç. (2018). Structural phase transition and electronic properties of CaO under high pressure. *Materials Research Express*, 5(12), 125903.
- [39] Son, P. R., and R. A. Barreals, CaO and SrO single crystal elastic constants and their pressure derivatives, *J. Phys. Chem. Solids*, 33, 819-828, 1972.
- [40] Jeanloz, R., Ahrens, T. J., Mao, H. K., & Bell, P. M. (1979). B1-B2 transition in calcium oxide from shock-wave and diamond-cell experiments. *Science*, 206(4420), 829-830.
- [41] Mammone, J. F., H. K. Mao, and P.M. Bell, Equation of state of CaO under static pressure conditions, *Geophys. Res. Lett.*, 8, 140-142, 1981
- [42] Mehl, M. J., Cohen, R. E., & Krakauer, H. (1988). Linearized augmented plane wave electronic structure calculations for MgO and CaO. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 93(B7), 8009-8022.
- [43] P. Richet, H.K. Mao, P.M. Bell, *J. Geophys. Res.* 93 (1988) 15279.
- [44] Oda, H., O. L. Anderson, D.G. Isaak, and I. Suzuki, Measurement of elastic properties of single-crystal CaO up to 1200 K, *Phys. Chem. Miner.*, 19, 96-105, 1992.
- [45] Karki, B. B., & Crain, J. (1998). Structure and elasticity of CaO at high pressure. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 103(B6), 12405-12411.

- [46] Baltache, H., Khenata, R., Sahnoun, M., Driz, M., Abbar, B., & Bouhafs, B. (2004). Full potential calculation of structural, electronic and elastic properties of alkaline earth oxides MgO, CaO and SrO. *Physica B: Condensed Matter*, 344(1-4), 334-342.
- [47] Bhardwaj, P., & Singh, S. (2010). Role of temperature in the numerical analysis of CaO under high pressure. *Open Chemistry*, 8(1), 126-133.
- [48] A.Jemmy Cinthia, G. Sudha Priyanga, R. Rajeswarapalanichamy, K. Iyakutti. Structural, Electronic and Mechanical Properties of Alkaline Earth Metal Oxides MO (M=Be, Mg, Ca, Sr, Ba). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpccs.2014.10.021>, *Journal of Physical and Chemistry of Solids*
- [49] Labidi, S., Zeroual, J., Labidi, M., Klaa, K., & Bensalem, R. (2017). Structural electronic and optical properties of MgO, CaO and SrO binary compounds: comparison study. *Solid State Phenomena*, 257, 123-126.
- [50] Kürkçü, C., Merdan, Z., & Yamçıçier, Ç. (2018). Structural phase transition and electronic properties of CaO under high pressure. *Materials Research Express*, 5(12), 125903.
- [51] Hammou, N., Zaoui, A., & Ferhat, M. (2020). Polytypism in calcium oxide compound: Mechanical and dynamical evidence of structural stability. *Journal of Alloys and Compounds*, 815, 152424.
- [52] Lin, J. F., Speziale, S., Mao, Z., & Marquardt, H. (2013). Effects of the electronic spin transitions of iron in lower mantle minerals: Implications for deep mantle geophysics and geochemistry. *Reviews of Geophysics*, 51(2), 244-275.



## الفصل الثالث

### دراسة الخصائص البنيوية لـ MgO و CaO

#### III-1 مقدمة:

بناء على ما تقدم في الفصل السابق فإن الطرق الحسابية المعتمدة على طريقة DFT بشتى تقريباتها و توابع تلك التقريبات، تعد الأكثر وفرة لسهولة إستخدامها في التعرف و لو بصورة عامة على الخصائص الفيزيائية للمواد الصلبة بالأخص تحت الضغوط العالية.

في هذا الفصل و بإتباع خطة أو طريقة لدراسة واحدة من أهم هذه الخصائص و المتمثلة في الخصائص البنيوية، إذ نقوم بحساب هذه الخصائص للأكسيدات MgO و CaO في حدود الضغط من 0 إلى 140 GPa بخطوة محددة لتسريع الحساب. و ذلك بالتركيز على المعاملات التالية انتالي التشكل، ثابت الشبكة البلورية، حجم الخلية الأولية، نسبة الحجم و كثافة المادة. كما نذهب لتحديد قيم أغلب هذه المعاملات عند قيم أدق من الضغط و هي قيمه في النموذج الزلزالي PREM، للمقارنة بين قيمهما و تلك القيم المتوفرة في هذا النموذج إن وجدت. مع التركيز على تحديد قيم هذه معاملاتها عند الفواصل الحدودية للطبقات الأرضية، بداية من القشرة أين يقدر الضغط بـ 0.0 GPa. كما تتم مقارنة حساباتنا بنتائج الدراسات الأخرى، بالأخص تلك التي تتوافق معها.

#### III-2 طريقة حساب الخصائص البنيوية:

#### III-1-2 تحديد الخصائص البنيوية الأولية:

هذه الخصائص تتضمن معاملات و المتمثلة في ثوابت الشبكة و زواياها، حجم الخلية الأولية أو الإصطلاحية و الكثافة. و التي يقوم بحسابها برنامج CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) الذي نعتمده في دراستنا هذه، أي سوف نعتمد نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT) بالضبط تقريب التدرج المعمم (GGA) التي لها توابع متعددة، من بينها PBEsol المستعمل في عملنا.

#### III-1-2-1 برنامج الحساب:

يعد برنامج CASTEP (Cambridge Serial Total Energy Package) [03,01]، هو برنامج يعتمد على أحد المبادئ الأولى لوحدة ميكانيكا الكم لإجراء حسابات البنية الإلكترونية. ضمن الدالة الوظيفية للكثافة يمكن إستخدامه

لمحاكاة مجموعة واسعة من المواد بما في ذلك المواد الصلبة البلورية و الأسطح و الجزيئات و السوائل و المواد الغير متبلورة. يمكن حساب خصائص أي مادة يمكن إعتبارها مجموعة من النوى و الإلكترونات مع القيد الوحيد و هو السرعة المحدودة و ذاكرة أجهزة الحاسوب المستخدمة. يعد هذا النهج في المحاكاة طموحا للغاية، نظرا لأن الهدف هو عدم إستخدام أي بيانات تجريبية، بل الإعتماد بشكل كلي على ميكانيكا الكم [03]. و تم تطويره بواسطة باين وزملائه في أواخر الثمانينيات و أوائل التسعينيات [03].

### III-2-1-2 نظرية دالة الكثافة الوظيفية:

نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (The Density Functional Theory) DFT هي أحد أهم الطرق المستعملة في الفيزياء و الكيمياء النظريين و بواسطتهما نستطيع أن نحدد خصائص نظام متعدد الجسيمات، الطاقة الكلية للنظام، الكثافة الإلكترونية للمدارات، المعاملات الفيزيائية و الضوئية للمادة.....(الخ)، و هي واحدة من أكثر الطرق استخداما في العمليات الحسابية الكمومية لحل معادلة شرودنجر بسبب إمكانية تطبيقها على أنظمة متنوعة (متعددة المتغيرات) [04].

و المفهوم الأساسي لهذه النظرية هو أنه يمكن التعبير عن طاقة نظام إلكتروني بدلالة كثافته. و لحساب الطاقة الكلية E للنظام، يتم إختيار الكمون و دالة الموجة، و هذا في جميع طرق حساب بنية عصابات الطاقة، و نستخدم عنصر الكثافة الإلكترونية  $\rho(r)$  لكتابة هذه المؤثرات و التي تكون كدالة للإحداثيات  $(x,y,z)$  [05] فنكتب الطاقة الكلية للنظام على الشكل [06]:

$$E = E(\rho) \quad (1 - III)$$

- مبدأ نظرية DFT هو إعادة صياغة المسألة الكمومية و تحويلها من مسألة نظام متعدد الجسيمات إلى مسألة أحادية الجسيمة عن طريق التخلي عن التعامل مع دالة الموجة و الإستعانة بدالية الكثافة الإلكترونية التي يمكن قياسها مخبريا ذات 3 متغيرات فقط و جعلها كقاعدة للحساب، والدافع وراء هذا هو تقليل عدد المتغيرات التي تدخل في الحساب [07].

- الهدف الرئيسي لنظرية دالية الكثافة هو التنبؤ بطاقات الإرتباط الموجودة بين الذرات بالإعتماد على مبادئ ميكانيكا الكم [07].

- ظهرت الفكرة الأساسية لهذه النظرية عام 1927 على يد العالمان (توماس و فيرمي)، حيث تعتمد طريقة توماس فيرمي على نموذج إحصائي لتقريب التوزيع الإلكتروني حول الذرات، هذا النموذج أعطى صورة عن إمكانية الإعتماد على الكثافة الإلكترونية لحساب الطاقة الحركية، لكن هذا النموذج أعطى نتائج ضعيفة لأنهما أهملتا الارتباط بين الإلكترونات [08].

في عام 1964 قام كل من العالمان هوهنبارغ (Hohenberg) و كوهن (Kohn) بوضع القاعدة الأساسية للنظرية من خلال نظريتهما التي أثبتت إمكانية إستغلال الكثافة في حساب خصائص النظام، لكنها بقيت من غير تطبيق إلى أن أكمل العالم كوهن ما بدأ به و أوجد تطبيقا لها.

### III-2-1-3 تقريب التدرج المعمم:

GGA (Approximation of the Generalized Gradient): تعاد ترجمة النتائج المتحصل عليها في تقريب كثافة الموضوع (the local density approximation) LDA على شكل سلسلة لمنشور تايلور في تقريب التدرج المعمم (GGA) [09, 06-05] و عليه تأخذ صيغة طاقة (تبادل -إرتباط) الشكل الآتي [10]:

$$E_{XC}^{GGA}(\rho \uparrow (r), \rho \downarrow (r)) = \int (f(\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla \rho \uparrow, \nabla \rho \downarrow)) dr^3 \quad (2 - III)$$

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

هناك عدد من النسخ (أو الوظائف) لتقريب GGA، نذكر منها؛ تلك المقترحة من طرف بيك (Becke)، و التي يرمز لها بـ B88 [11]. بارديو ونغ (Perdew and Wang)، و التي يرمز لها بـ GGA-PW أو GGA91 [12]. بارديو وبيرك و أرزروهوف (Perdew, Burke and Ernzerhof)، و التي يرمز لها بـ GGA-PBE أو GGA96 [13]. هامر و مساعدوه (Hummer et al)، و التي يرمز لها بـ GGA-RPBE [14]. وو و كون (Wu and Cohen)، و التي يرمز لها بـ GGA-WC أو GGA06 [15]. أما آخر وظيفة و التي نستخدمها في هذه الدراسة هي:

### III-2-1-4 الوظيفة GGA-PBEsol:

اقترحت من طرف بارديو و مساعدوه (Perdew et al) سنة 2008 و أعطت نتائج جد مرضية، يرمز لها بـ GGA-PBEsol أو GGA08 [16]. Perdew-Burke-Ernzerhof GGA) PBEsol) المعدل الذي يعمل على تحسين خصائص التوازن للمواد الصلبة ذات الكثافة العالية و أسطحها، و تكون دقيقة بالنسبة للغاز الموحد و دقيقة للغاية بالنسبة لمجموعات الهلام الكبيرة، سواءا متوسطة أو عالية الكثافة. لكن PBEsol دقيقا أيضا بالنسبة للمواد الصلبة تحت ضغط شديد، حيث تصبح المواد الصلبة الحقيقية و وجوها السطحية متغيرة ببطء حقا، و يهيمن التبادل على الإرتباط [16].

### III-2-1-5 المعاملات الأولية:

البرنامج المستخدم يقوم بحساب العديد من المعاملات، أهمها:

- التغير في الطاقة الحرة  $\Delta G$  لتشكيل البلور التي تكون مساوية للمحتوى الحراري H أو الأنتالي التشكيل عند

الصفير المطلق، حيث:

$$\Delta G = H + TS = H + (0)S = H \quad (3 - III)$$

أين T درجة الحرارة و S انتروبي التشكيل.

- يحسب ثابت الشبكة و حجم الخلية الأولية.

- كذلك من بين المعاملات التي يقدمها البرنامج المستخدم في حساباتنا مباشرة الكثافة أو الكتلة الحجمية، وهي

التي تحسب في الأكاسيد الأحادية كالتالي:

في حالة بنية NaCl يكون ذلك بإستعمال العلاقة التالية:

$$\rho = 6.64 \frac{M_0 + M_x}{V_c} \quad (4 - III)$$

أما في حالة بنية CsCl يكون ذلك بإستعمال العلاقة التالية:

$$\rho = 1.66 \frac{M_0 + M_x}{V_c} \quad (5 - III)$$

حيث:  $V_c$  حجم الخلية الاصطلاحية مأخوذة بوحدة السنتمتر المكعب،  $M_x$  و  $M_0$  كتلة المولية لكل من الشاردة

الموجبة و شاردة الأكسجين على التوالي مأخوذتين بوحدة الغرام.

### III-2-2 تحديد الخصائص البنيوية البيئية:

القيم البيئية بصفة عامة هي تلك القيم غير المحددة عن طريق الحساب بواسطة شيفرة البرنامج المستخدم،

أي تلك القيم التي نستعمل لحسابها طرق رياضية خاصة كتحديد الخصائص البنيوية عند ضغوط النموذج PREM.

تنقسم الطرق الرياضية إلى قسمين، هما:

أ- الطرق النظرية:

رياضيا يمكن تعويض أو تقريب أي تابع في مجال معين إلى تابع آخر، إذ تعتبر كثيرات الحدود من بين التتابع

المستعملة بكثرة. وهي التي تكتب كالتالي:

$$P(x) = \sum_{i=0}^n a_i x^i \quad (6 - III)$$

لتحديد قيم المعاملات  $a_i$  رياضيا هناك طرق متعددة لتحديد تقريب التتابع، لكن يمكن تقسيم هذه الطرق إلى

نمطين أساسيين و هما:

النمط الأول: يكون فيه التابع الأصلي معلوم الصيغة التحليلية، إذ يكون الغرض من التقريب هنا هو أن كثيرات الحدود عبارة عن توابع بسيطة تسمح بإجراء مختلف العمليات الحسابية (التكامل، الاشتقاق الخ...). يتضمن هذا النمط العديد من الطرق و هي: التقريب بواسطة سلسلة تايلور، التقريب بالوسط التربيعي، التقريب باستعمال طريقة اقل التريبعات،

النمط الثاني: لا تعرف فيه لتابع صيغة تحليلية إنما قيما (تجريبية) و ذلك في عدد محدود من النقاط، و هذا النمط يعرف غالبا بالتوليد أو الاستقطاب. و يضم كذلك العديد من الطرق و هي: طريقة لاغرانج، طريقة الفروق المنتهية، طريقة نيوتن، طريقة الفروق المقسمة، طريقة غوص، طريقة لستيرليق، طريقة بيسل، طريقة الاستقطاب العكسي في حالي نقاط منتظمة و غير منتظمة.

#### ب- الطرق العملية:

من اجل تحديد كثيرات الحدود الأنسب لتغيرات تابع ما، و نظرا لطول الحسابات، كثراتها و تعقيدها يستعمل في الوقت الحالي الحاسوب لتسهيل ذلك و تسريعه. حيث يمكن استعمال الحاسوب حسب إمكانياته المتوفرة فيه بطريقتين و هما:

- باستعمال برمجيات معدة سلفا: توجد العديد من البرامج المتوفرة لتحديد مثل كثيرات الحدود هذه أو غيرها من التوابع، إذا تكون هذه العملية متضمنة في هذه البرامج و تسمى الفلترة. نذكر من بين هذه البرنامج على سبيل المثال لا الحصر:

1- برنامج اكسل: بالأخص النسخ الحديثة من ميكروسوفت أوفيس، غالبا ابتداء من النسخة 2013.

2- برنامج أورجين: بالأخص النسخ الحديثة، غالبا ابتداء من النسخة التاسعة.

3- بيانات التطوير: مثل ماتلاب و التي تستدعي منه أداة عن طريق الأمر cftool، غالبا ابتداء من النسخة السابعة.

- باستعمال البرمجة: يمكن برمجة الحاسوب بكل سهولة للقيام بأي عمليات حسابية لحل مسألة ما، و التي من بينها مسألة تحديد كثيرات الحدود هذه. ذلك باستخدام:

1- لغات البرمجة، مثل: باسكال، فورترن، C أو ++C، JAVA، BASIC... و غيرها.

2- البرمجة باستخدام الواجهات الرسومية، مثل: دالفى، ++C، Builder، Script JAVA، BASIC، Vusial، الواجهات الرسومية من ماتلاب أو غيره من بيانات التطوير... و غيرها.

3- بيانات التطوير، مثل: ماتلاب، سيلاب و بايثون، ... و غيرها.

## 3-2-III تحديد الخصائص البنيوية التكميلية:

تعتبر النسبة الحجمية، أي قسمة الحجم عند ضغط ما على قيمة هذا الحجم عند الضغط المعلوم من أهم المعاملات غير المحسوبة بواسطة البرنامج المستخدم، لذلك تعتبر هي المعامل التكميلي الوحيد ضمن الخصائص البنيوية.

تغير الضغط بدلالة هذا المعامل يقدم معادلة الحالة، التي أهمها تلك المعتمدة على تعريف المطاوعة لبرخ-مركهان [17] [23] و المقدمة كالتالي:

$$P = \frac{3B_0}{2} \left[ \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{7}{3}} - \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{5}{3}} \right] \left[ 1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) \left( \left( \frac{V}{V_0} \right)^{-\frac{2}{3}} - 1 \right) \right] \quad (7 - III)$$

يمكن هذه المعادلة من تحديد قيمة معامل الانضغاط الحجمي B و مشتقه  $B' = dB/dP$  عند الضغط المعلوم.

## 3-III دراسة نتائج حساب الخصائص البنيوية:

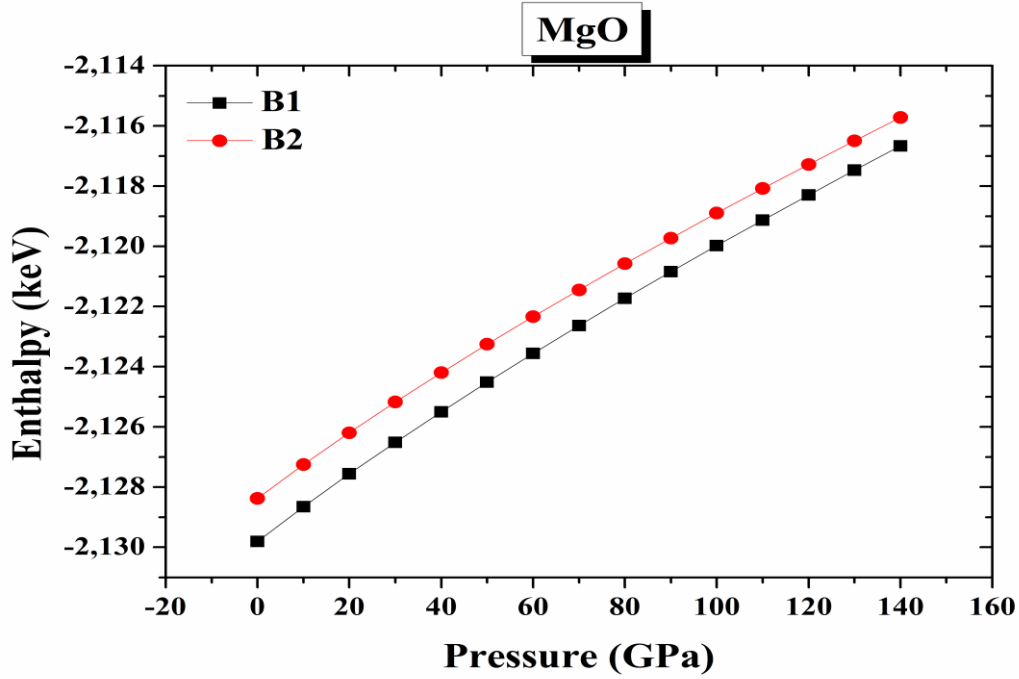
قبل دراسة الخصائص البنيوية يجب التعرف على إمكانية استقرار البلور و التحول الطوري الممكن و الذي يحدد عن طريق CASTEP في أول مراحل الحساب التي تسمى التحسين الهندسي، و التي تحدد كذلك الخصائص البنيوية لهذه الأطوار.

## 1-3-III دراسة التحول الطوري و الأطوار المستقرة:

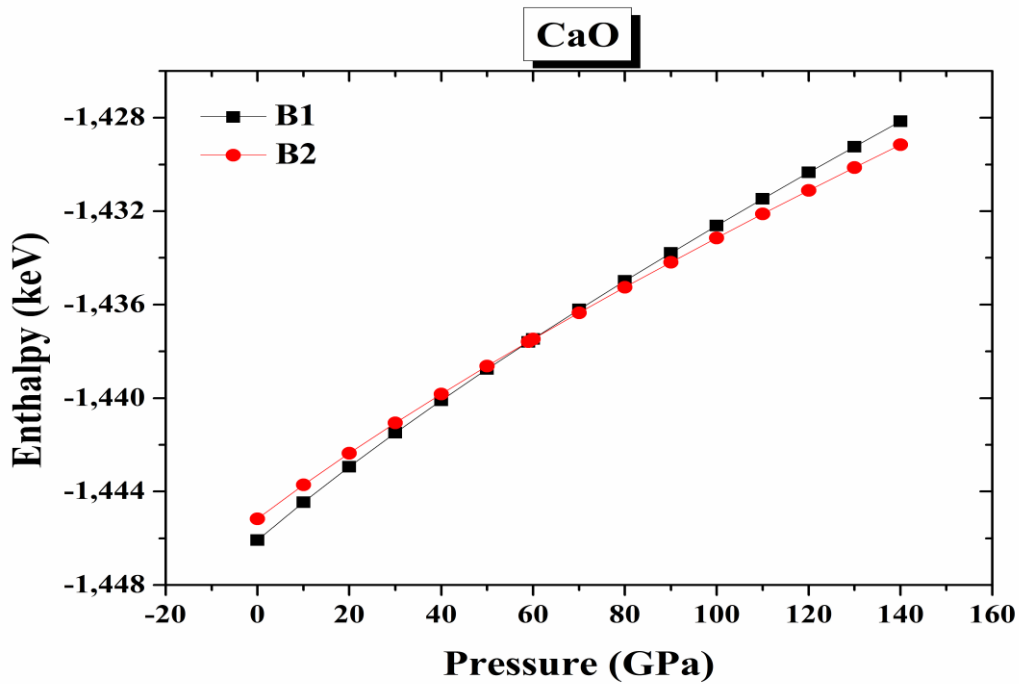
تؤكد العلاقة (3-III) صحة اعتمادنا في الحساب على المحتوى الحراري، الذي يحسب في بنيتي الطورين B1 و B2 لكل من CaO و MgO في مجال هذه الدراسة بين 0 و 140 GPa.

انتالي التشكيل الناتج عن هذا الحساب يكون متزايد خطيا بالتقريب في جميع الأطوار لكلا الأكسجين الشكليين (1-III) و (2-III) [17]، لكنه يتزايد بسرعه مختلفة. إذا يكون هذا الانتالي محصور بين 13.15 eV و 12.45 eV لطورى الأكسيد الأول على التوالي، بينما يكون محصور بين 16.31 eV و 14.56 eV لطورى الأكسيد الثاني على التوالي أيضا (انظر لقيم السطر الأول من الجدول (2-III)).

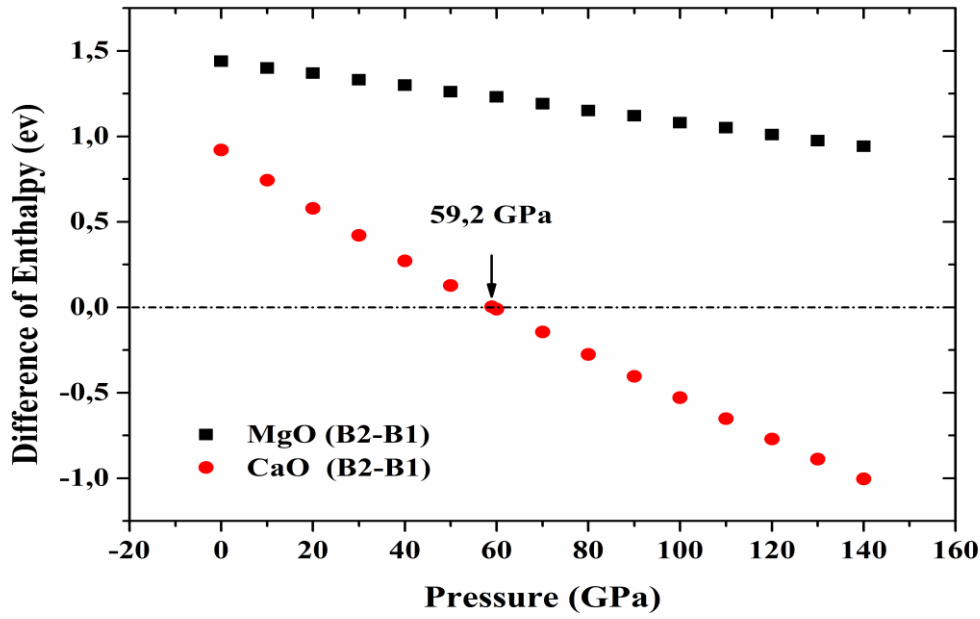
علاوة على ذلك و بالتعامل مع الفرق في قيم هذا الأنتالي بين الطورين لكل أكسيد، حيث تكون قيمته في الطور الأول هي المرجع أي هي القيم الصفرية. هذا الفارق و الموضح تغيره بتغير الضغط في الشكل (3-III)، يكون أيضا متناقص خطيا بالتقريب مع الزيادة في الضغط.



الشكل (1-III): تغير أنتالبي التشكيل لطورين B1 و B2 لأكسيد المغنيزيوم بتغير الضغط [17]



الشكل (2-III): تغير أنتالبي التشكيل لطورين B1 و B2 لأكسيد الكالسيوم بتغير الضغط [17]



الشكل(III-3): تغيرات الفارق في المحتوى الحراري لبنييتي MgO و CaO في طوريهما B1 و B2 بتغير الضغط

من اجل أكسيد المغنيزيوم و حسب نفس الشكل التناقص يكون بطئ مقارنة بالأكسيد الأخر، مما يجعل قيمة الفارق دوما موجبة. هذا يتوافق مع كل الدراسات السابقة، بالأخص عمل [19] الذي قرر تجريبا أن التحول الطوري يكون عند الضغط 205 GPa تقريبا أو العمل النظري لـ [20] الذي وجد أن التحول الطوري يكون عند حوالي 202 GPa. هذه النتيجة تؤكد استقرار MgO في طوره الأول في كامل مجال الدراسة، أي أن هذا الأكسيد حتى حدود النواة الخارجية الأرضية يبقى مستقر في هذه البنية.

أما من اجل CaO تناقص يكون أسرع، كما يظهر في الشكل(III-3) دوما. هذه السرعة في التناقص تؤدي إلى تغير إشارة الفارق من اجل هذا الأكسيد بين الضغطين 50 و 60 GPa، مما يعني أن هناك تحول طوري في هذا النطاق. و بحساب رياضي بسيط وجدنا أن التحول بدقة أكثر يقع بين 59 و 60 GPa، لذلك كنا مضطرين لإعادة الحساب من اجل القيمة 59 GPa من الضغط. عند هذا الضغط وجدنا أن هذا الفارق موجب بقيمة جد صغيرة مقدرة بـ 2.86 meV، أي أن بنية ملح الطعام لأكسيد الكالسيوم مزالست مستقرة عند هذا الضغط. و بعد إدخال النتائج عند هذا الضغط في الحساب الرياضي البسيط، يظهر أن التحول الطوري بدقة أكثر يحدث عند الضغط 59.2 GPa. هذه النتيجة قريبة جدا إلى درجة التوافق مما وجد تجريبا في عمل [21]، إذ تقل عن ما تقرر في هذه الدراسة بـ 0.8 GPa. انطلاقا من علاقة الضغط بالعمق الأرضي يمكن القول أن التحول الطوري لهذا الأكسيد يكون عند العمق 1435 km من القشرة الأرضية،



أي في الوشاح السفلي الأرضي على بعد 1456 km من منطقة إنقطاع Gutenberg الممثل للفواصل الحدودي بين هذا الجزء من الوشاح و النواة الخارجية.

### III-2-3 دراسة الخصائص البنيوية:

#### III-2-3-1 دراسة التغيرات البنيوية و دالة الحالة:

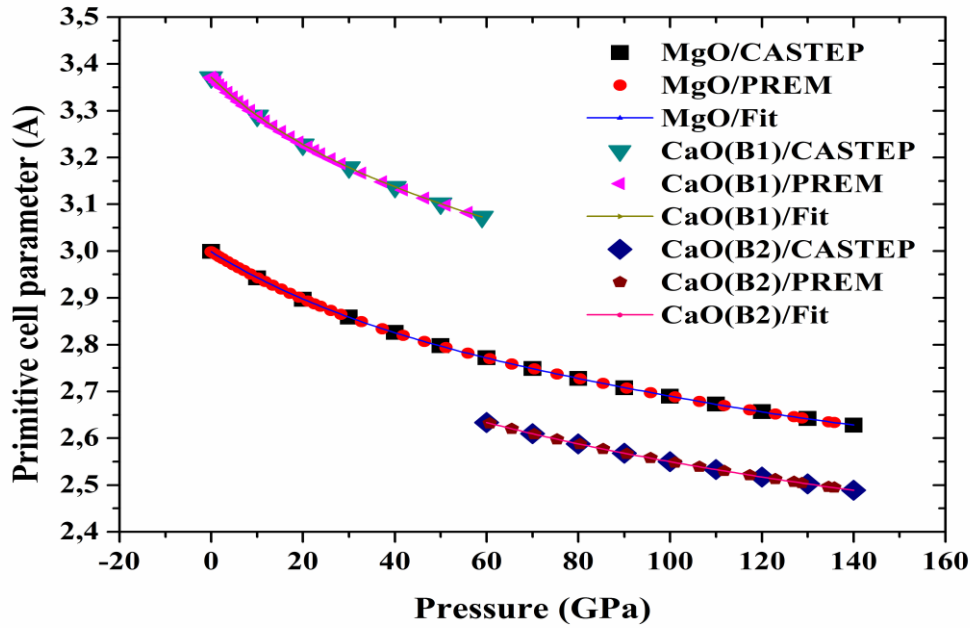
من خلال الأشكال (III-4)، (III-5) و (III-6) الممثلة لتغيرات كل من ثابت شبكة البلور، حجمها و نسبة هذا الحجم بتغير الضغط على التوالي. عند ضغط البلور هيدروستاتيكيا فإن كل من هذه المنحنيات تتناقص، إذ من الملاحظ أيضا و من اجل كل هذه المعاملات أنه في مجال استقرار الطور الأول لأكسيد الكالسيوم يكون هذا التناقص أسرع من اجل كلا الأكسجينين. يمكن تأكيد ذلك من خلال القيم المعروضة في الجدول (III-2) و كذلك بتناول قيم الفروق في قيم هذه المعاملات، فباعتبار نفس الترتيب سواء في المعاملات أو من اجل الأكسجينين هذه الفروق تكون؛ في المجال بين 0 و 60 (MgO) 60 GPa أو (CaO) 59 GPa؛  $0.23 A^3$ ،  $4.02 A^3$ ،  $0.21$  و  $0.30 A$ ،  $6.58 A^3$ ،  $0.24$ . أما في المجال بين 60 و 140 GPa فتكون؛  $0.14 A$ ،  $2.23 A^3$ ،  $0.12$  و  $0.15 A$ ،  $2.86 A^3$ ،  $0.11$ .

عند 0 GPa مثلا تزيد قيمة ثابت الشبكة للخلية الاصطلاحية لأكسيد المغنيزيوم المحسوبة هنا عن تلك الحاصل في دراسة [20] بالقيمة  $0.008 A$ ، أي أن هناك توافق كبير بين القيمتين. لكن من أجل الأكسيد الثاني مثلا كذلك و عند نفس الضغط قيمة هذا الثابت المحسوبة هنا تقل عن مثيلتها و الناتجة في الورقة البحثية لـ [22] بالقيمة  $0.06 A$ ، هناك أيضا توافق كبير لكن اقل مما نتج عن الأكسيد الأول. عند هذا الضغط تكون قيمة هذا الثابت الخاصة بأكسيد الكالسيوم أعلى بحوالي  $0.4 A$  من تلك الخاصة بالأكسيد الآخر، بزيادة الضغط حتى ضغط التحول الطوري يتناقص الفارق بشكل بطئ جدا. لكن بعد ضغط التحول تكون قيمه لأكسيد المغنيزيوم أقل بحوالي  $0.14 A$ ، هذا الفارق بالتقريب ثابت عند كل ضغوط هذا الطور. ثابت الشبكة يتغير بشكل كثير حدود من الدرجة الرابعة (انظر الجدول III-1) مع الضغط سواء من اجل طوري أكسيد الكالسيوم أو أكسيد المغنيزيوم، هذا التقريب يمكننا من تحديد قيمه عند كل أعماق الباطن الأرضي أي عند ضغوط النموذج PREM بالأخص عند أهم الفواصل بين الطبقات الأرضية الداخلية كما هو مقدم في الجدول (III-2).

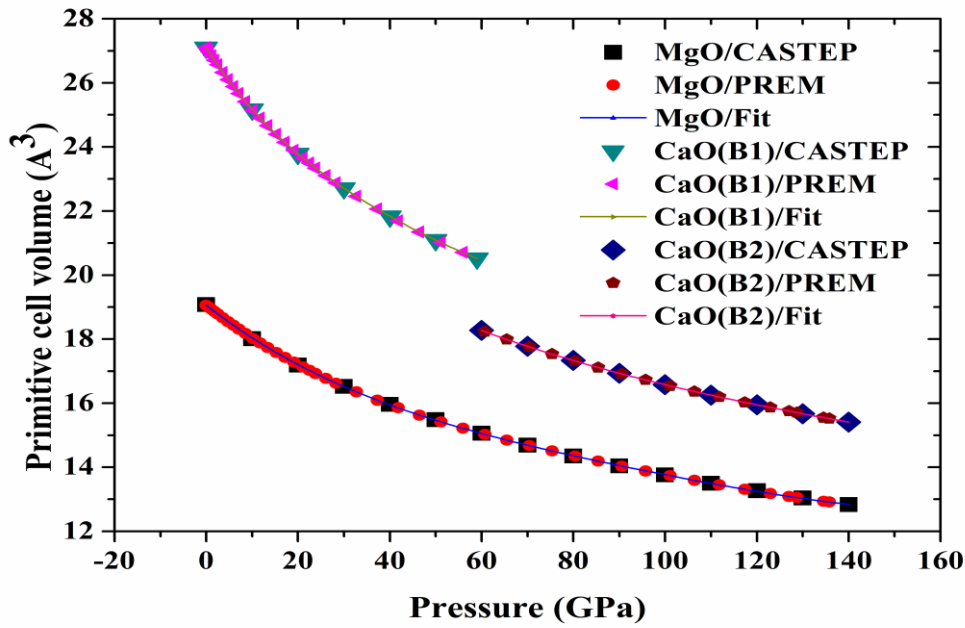
في نفس الجدول (III-2) كذلك يمكن تقديم قيم حجم الخلية الأولية لبني الأكسجينين عند أهم الفواصل بين الطبقات الأرضية الداخلية، إذ بعد تحديد قيم معاملات كثير الحدود المعبر عن تغير هذا الحجم بتغير الضغط، يمكن بسهولة حساب قيم هذا الحجم عند قيم ضغوط النموذج PREM. كثيرات الحدود هذه قيم معاملات مدرجة في الجدول (III-1)، حيث درجاتها هي؛ السادسة من اجل MgO و الرابعة من اجل كل طور من طوري CaO. قيم هذا الحجم و الخاصة بأكسيد الكالسيوم هي الأعلى دوما، لكن الفارق بين قيم الأكسجينين تماثل تلك الناتجة عن ثابت الشبكة، حيث؛ عند الضغط المعدوم يقدر هذا الفارق بـ  $8.02 A^3$  و عند الضغط 140 GPa فيقدر بـ  $2.58 A^3$ . علاوة

على ذلك عند هذا الضغط تقل قيمة هذا الحجم عن تلك المقرر في عمل [22] بـ  $0.56 \text{ \AA}^3$ ، أي بخطأ نسبي يقارب % 3.63 أي أن هناك توافق جيد لحد ما.

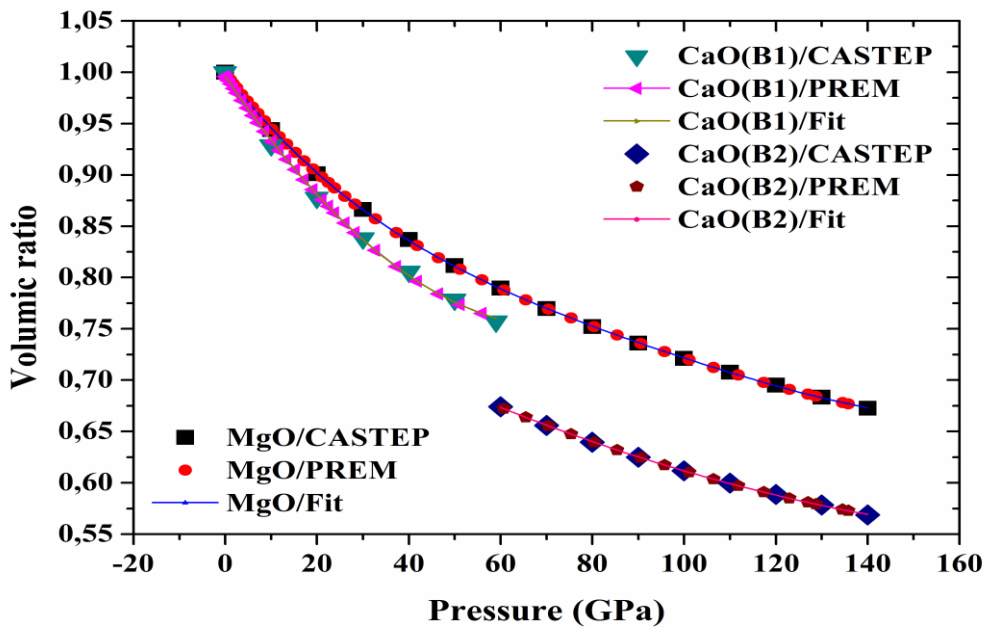
أما بالنسبة لنسبة الحجمية التي تأخذ القيمة واحد عند 0 GPa، حيث تنتج من حاصل قسمة كل الحجم المحسوبة عند الضغوط المختلفة على قيمة الحجم عند هذا الضغط  $V_0$ . بعد هذا الضغط فإن هذه النسبة الخاصة بأكسيد المغنيزيوم تكون أعلى دائماً من تلك الخاصة بالأكسيد الثاني، بالأخص في طوره الثاني أين الفارق يكون أكبر بكثير رغم تناقصه بزيادة الضغط. لتأكيد ذلك فإن هذا الفارق يأخذ القيم التالية: 0.03، 0.12 و 0.10 على التوالي عند الضغوط التالية: 50، 60 و 140 GPa. يمكن التعرف على قيم هذه النسبة في كامل الأعماق الأرضية و التي تمثلها قيم الضغط في النموذج PREM، التي منها ما هو مدرج في الجدول (III-2) الخاص بقيم هذه النسبة عند أهم الفواصل بين الطبقات الأرضية الداخلية. يكون هذا بطبيعة الحال بعد تحديد معاملات كثيرات الحدود (انظر الجدول (III-1)) المعبرة عن تغير هذا المعامل بتغير الضغط، التي درجاتها هي الدرجة الثانية بالنسبة لجميع أطوار أكسيد الكالسيوم و الدرجة الرابعة من أجل أكسيد المغنيزيوم.



الشكل (III-4): تغيرات في قيم ثابت الشبكة؛ المحسوب باستخدام برنامج CASTEP، المحسوبة عند ضغوط النموذج PREM و كثيرات حدود الفلتر (Fitting) المناسب لبنيتي MgO و CaO في طوريه B1 و B2 بتغير الضغط



الشكل (III-5): تغيرات في قيم حجم الخلية الأولية؛ المحسوب باستخدام برنامج CASTEP، المحسوبة عند ضغوط النموذج PREM و كثرات حدود الفلتر (Fitting) المناسب لبنيتي MgO و CaO في طوريه B1 و B2 بتغير الضغط



الشكل (III-6): تغيرات في قيم نسبة الحجم؛ المحسوب باستخدام برنامج CASTEP، المحسوبة عند ضغوط النموذج PREM و كثرات حدود الفلتر (Fitting) المناسب لبنيتي MgO و CaO في طوريه B1 و B2 بتغير الضغط

بعد حساب معادلة الحالة و باستعمال القيم المحسوبة بواسطة البرنامج وجدنا أن قيم كل من معامل الانضغاط الحجمي و مشتقته على التوالي هي؛ 156.2 GPa و 4.08 بالنسبة لـ MgO، و 115.5 GPa و 4.34 بالنسبة لـ CaO في طوره الأول و أخيرا 50 GPa و 5.75 بالنسبة لنفس الأكسيد في طوره الثاني. لكن قيمها عند استعمال القيم المحسوبة عند ضغوط النموذج PREM فهي تزيد من أجل معامل الانضغاط الحجمي، بينما تقل من أجل مشتقه. فبأخذ نفس التتالي السابق فإن مقادير الزيادة و النقصان تكون كالتالي؛ 0.8 GPa و 0.4 و 7.3 GPa و 0.59 و 0.8 GPa و 0.09. من خلال هذه المقارنة يظهر أن كثير الحدود المختار لحساب القيم عند ضغوط النموذج PREM في حالة أكسيد المغنيزيوم تكون أكثر صدقية، بينما في حالة أكسيد الكالسيوم في طوره الأول أقل صدقية.

بمقارنة نتائج حساباتنا بواسطة البرنامج بالدراسات السابقة، فإنه في حالة أكسيد المغنيزيوم فإن قيمة معامل انضغاط المذكورة أعلاه تفوق بالقيمتين 2.02 GPa و 3.2 GPa على التوالي عن القيمة المتضمنة من خلال عمل الحسابي [17] و العمل التجريبي [25]، إلا أنها تكون أقل بالقيمة 3.8 GPa عن تلك القيمة الموجود في النشرتين التاليتين [26] و [27] التجريبية و الحسابية على التوالي. أما قيمة مشتقه فهي تتطابق مع تلك المنشورة من قبل العاملين الحسابيين لكل من [28] و [27]، بينما تنحصر هذه القيمة بين تلك المعروضة من خلال الدراستين التجريبيتين التاليتين؛ [29] و [30]، ذلك بين القيمتين 0.6 و 0.01. فقط للملاحظة القيم المحسوبة عند ضغوط النموذج PREM تبقى في نفس نطاق هذه الدراسات، لأن قيم هذا المعامل و مشتقه بالنسبة للضغط جد متقاربة.

أما في حالة أكسيد الكالسيوم في طوره الثاني لا يمكن مقارنة حساباتنا ببقية الأعمال، ذلك نظرا لأننا قمنا بالحساب فقط في حدود استقرار هذا الطور أي بين 60 و 140 GPa.

فمن أجل طوره الأول فإن: قيمة معامل انضغاط المحسوبة باستعمال البرنامج أو تلك المحسوبة عند ضغوط النموذج PREM المذكورتين أعلاه فهي تقتربان بالتفوق مع تلك المحسوبة في عملي [31] و [28]، ذلك على التوالي بالقيمتين 0.5 GPa و 0.8 GPa. من جهة أخرى تقترهاتين القيمتين من تلك المقاسة تجريبيا ضمن عملي [32] و [33]، أين تفوق هذه القيمة المقاسة في العمل الأول تلك المحسوبة باستعمال البرنامج بالمقدار 0.5 GPa و تقل تلك القيمة المقاسة في العمل الثاني عن تلك المحسوبة عند ضغوط النموذج PREM بالمقدار 6.7 GPa.

أما قيمة مشتقة هذا المعامل بالنسبة للضغط فهي من أجل تلك المحسوبة باستعمال البرنامج قريبة جدا بتفوق من تلك القيمة المحددة في الدراسة النظرية المعدة من طرف [34] و ذلك بالمقدار 0.01، بينما تقترب قيمتها المحسوبة عند ضغوط النموذج PREM بتفوق أيضا بالمقدار 0.15 عن تلك القيمة المثبتة نظريا في دراسة [35]. علاوة على ذلك و مقارنة بالأعمال التجريبية نجد قيمة مشتقة هذا المعامل بالنسبة للضغط متوافقة بتفوق مقدرا بـ 0.08 عن عمل [21] من اجل القيمة المحسوبة بواسطة البرنامج، كما نجدها متوافقة و بقله عن عمل [32] من اجل القيمة المحسوبة عند ضغوط النموذج PREM بالمقدار 0.35.

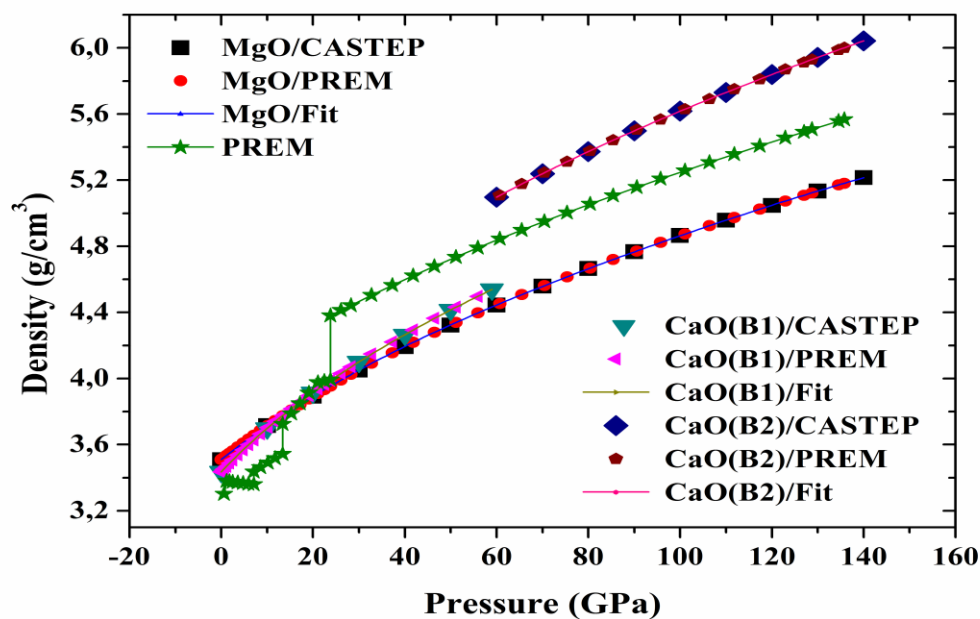
## III-2-3-2 دراسة تغيرات الكثافة:

من المنطقي أن يكون تغير قيم الكثافة معاكس تماما لحجم الخلية سواء كانت الأساسية أو الاصطلاحية، بالإضافة لتأثيرها بالاختلاف في كتلة المولية الشاردة الموجبة غير المتغيرة بتغير الضغط، لذلك فهي حتما متزايدة دوما كلما زاد الضغط، أي كل ما توغلنا في باطن الأرض. هذا مؤكد مما نتج عن حساباتنا، كما يوضح في الشكل (III-7) الممثل لتغير الكثافة للأكسيدات بتغير الضغط. من خلال هذه الحسابات و في مجالات استقرار أطوار الأكسيدات نجد أن قيم الكثافة تتغير في مجالات عرضها 1.71، 1.10 و  $0.95 \text{ g/cm}^3$  بالنسبة لـ MgO و CaO في طوريه الأول و الثاني على التوالي. كما يمكن و بكل سهول إثبات أنه و على كامل مجال الدراسة من الضغط يكون مجال تغير هذه الكثافة بالنسبة لأكسيد الكالسيوم أكبر تقريبا بـ  $0.9 \text{ g/cm}^3$  من مثيله و الخاص بأكسيد المغنيزيوم. تكون قيمة الكثافة الخاصة بأكسيد المغنيزيوم أعلى من مثيلتها و الخاصة بأكسيد الكالسيوم بفارق يقدر بـ  $0.07 \text{ g/cm}^3$  عند الضغط المعدوم، أي في حدود سطح القشرة الأرضية. هذا الفارق و بداية من هذا الضغط يبدأ في التناقص حتى ضغط ما يقع بين القيمي الضغط 10 و 20 GPa، أي عند عمق من أعماق الوشاح العلوي الأرضي. بعد الضغط الأخير ينعكس الوضع لتصبح قيمة الكثافة الخاصة بالأكسيد الأول أقل دوما، بفارق متزايد دوما كذلك من المقدار 0.02 عند الضغط 20 GPa حتى المقدار 0.09 عند الضغط 50 GPa من أجل الطور الأول، و من المقدار 0.65 عند الضغط 60 GPa حتى المقدار 0.83 عند الضغط 140 GPa من أجل الطور الآخر. كل هذا يفيد أن تزايد الكثافة لأكسيد الكالسيوم أسرع من تزايد مثيلتها و الخاصة بالأكسيد الثاني هذا من جهة، و من جهة أخرى تطور هذا المعامل يكون في الطور الأول لهذا الأكسيد أسرع من مثيلتها في طوره الثاني.

إن مقارنة قيم حساباتنا عند الضغط المعدوم، و الخاصة بكثافة أكسيد المغنيزيوم و بتلك الناتجة عن حساب العمل [36]، وجدنا أنها متقاربة بدرجة كبيرة بتفوق حيث الفارق يقدر بـ  $0.02 \text{ g/cm}^3$ . كذلك الحال بالنسبة للأكسيد الثاني أين تتم المقارنة بتلك القيمة المقرر في عمل [37]، حيث الفارق يقدر بـ  $0.24 \text{ g/cm}^3$  أي التوافق أقل في هذه الحالة. لكن من من المؤسف عدم توفر قيم تجريبية بنفس الشروط على الأقل للمقارنة، و هذا بالنسبة للأكسيدات.

لتحديد قيم الكثافة لكل أكسيد عند ضغوط النموذج PREM، تم تقدير الدرجة الرابعة لكل كثيرات الحدود لتغيرها بتغير الضغط (أنظر الجدول (III-1)).

من خلال هذا التحديد تم إيجاد المجال الذي يمكن أن تنطبق فيه قيمتي الكثافة الخاصة بالأكسيدات، بدقة أحسن من تلك المحددة سابقا باستعمال القيم المحسوبة بواسطة البرنامج. إذ وجدنا أن العمق الذي يمكن أن يحدث عنده هذا التطابق يقع بين الضغطين (355 km, 11.7702 GPa) و (400 km, 13.352 GPa)، أي بالتقريب يكون ذلك في منتصف الوشاح العلوي الأرضي. علاوة على ذلك أصبح بالإمكان تحديد قيم هذه الكثافة عند أهم التقاطعات الداخلية الأرضية، و هو المحدد في الجدول (III-2).



الشكل (7-III): تغيرات في قيم الكثافة؛ المحسوب باستخدام برنامج CASTEP، المحسوبة عند ضغوط النموذج PREM، و المحددة من النموذج PREM و كثيرات حدود الفلتر (Fitting) المناسب لبنيتي MgO و CaO في طوريه B2 و B1 بتغير الضغط.

الجدول (1-III): قيم معاملات كثيرات الحدود المناسبة لتغيرات كل من ثابت الشبكة، حجم الخلية الأولية، النسبة الحجمية و الكثافة لـ MgO و CaO بتغير الضغط.

	درجة كثير الحدود	معاملات كثير الحدود							
		a6	a5	a4	a3	a2	a1	a0	
ثابت الشبكة (A)	MgO	4	/	/	8,04E-10	-3,21E-07	5,29E-05	-59,71E-04	3,00
	CaO/B1	4	/	/	9,06E-09	-1,71E-06	14,32E-05	-94,34E-04	3,37
	CaO/B2	4	/	/	2,05E-10	-1,20E-07	3,051E-05	-50,67E-05	2,85
حجم الخلية الأولية (A <sup>3</sup> )	MgO	6	1,54E-12	-8,09E-10	1,76E-07	-2,13E-05	17,02E-04	-12,11E-02	19,08
	CaO/B1	4	/	/	2,57E-07	-4,77E-05	38,58E-04	-22,60E-02	27,10
	CaO/B2	4	/	/	5,55E-09	-3,18E-06	77,40E-05	-11,59E-02	23,05
V/V <sub>0</sub>	MgO	4	/	/	9,20E-10	-3,62E-07	5,80E-05	-58,74E-04	1,00
	CaO/B1	2	/	/	/	/	4,51E-05	-66,55E-04	1,00
	CaO/B2	2	/	/	/	/	6,04E-06	-25,11E-04	0,80
الكثافة (g/cm <sup>3</sup> )	MgO	4	/	/	-1,99E-09	8,09E-07	-14,15E-05	21,58E-03	3,51
	CaO/B1	4	/	/	-1,82E-08	3,56E-06	-32,42E-05	29,15E-03	3,44
	CaO/B2	4	/	/	-5,87E-10	3,75E-07	-10,57E-05	23,84E-03	3,97

الجدول (III-2): قيم المعاملات المدروسة عند ضغوط التقطعات الأساسية لباطن الأرض حتى منطقة غوتنبرغ، بالإضافة لقيمتها عند الضغوط 59، 60 و 140 GPa لكل من MgO و CaO.

		القشرة الأرضية		الوشاح العلوي الأرضي		الوشاح السفلي الأرضي				
العمق (Km)		0	80	80	670	670	/	/	2891	/
الضغط (GPa)		0	2,4539	2,4546	23,8334	23,8342	59	60	135,7509	140
انتاليبي النهائي (keV)	MgO	-2.13	-2.13	-2.13	-2.13	-2.13	/	-2.123	-2.12	-2.12
	CaO	-1.44	-1.44	-1.44	-1.44	-1.44	-1.43	-1.44	-1.43	-1.43
ثابت الشبكة (Å)	MgO	3	2.98	2.98	2.88	2.88	/	2.73	2.63	2.63
	CaO	3.37	3.35	3.35	3.21	3.21	3.07	2.63	2.49	2.49
حجم الخلية الأولية	MgO	19.08	18.78	18.78	16.92	16.92	/	14.35	12.92	12.83
	CaO	27.10	26.57	26.57	23.34	23.34	20.52	18.27	15.52	15.41
V/V <sub>0</sub>	MgO	1	0.98	0.98	0.89	0.89	/	0.79	0.68	0.67
	CaO	1	0.98	0.98	0.89	0.89	0.76	0.67	0.57	0.57
الكثافة (g/cm <sup>3</sup> )	MgO	3.51	3.56	3.56	3.95	3.95	/	4.44	5.18	5.22
	CaO	3.44	3.51	3.51	3.99	3.99	4.54	5.10	6.00	6.04
	PREM	1,02	3,38	3,38	3,99	4,38	/	/	5,57	/

تعتبر دراسة الكثافة أول قراءة في الملاحظات الزلزالية، لذلك فإن تحديد قيمها عند ضغوط النموذج PREM ضروري حتى تكون المقارنة بينها وبين تلك المتوفرة في نفس النموذج دقيقة أي قيمة لي قيمة. إذا تمثل الكثافة في هذا النموذج كثافة المادة الأرضية، بمعنى آخر هذه المقارنة تتم ما المحتوى المادي لباطن الأرض.

بنظرة عامة غير دقيقة قيم كثافة المادة الأرضية تكون أقل من مثيلتها للأكسجين، ذلك بداية من سطح القشرة الأرضية حتى يحدث تساوي في القيم. هذا يظهر بالنسبة لأكسيد المغنيزيوم بين الضغطين (40 km, 1.1239 GPa) و (450 km, 15.2251 GPa) و (500 km, 17.1311 GPa)، بفارق متناقص حتى الضغط (40 km, 1.1239 GPa) و (550 km, 19.0703 GPa)، بفارق متناقص كذلك في مجالين أولهما نفس المجال السابق لصالح الأكسيد الآخر، ثانيهما يكون من بداية الوشاح السفلي الأرض أي من الضغط (670 km, 23.8342 GPa). كثافة هذا الأكسيد على كامل طوره الثاني تكون أعلى قيمة من مثيلتها و الخاصة بالمادة الأرضية، و ذلك بفارق متزايد. قيم الكثافة بالنسبة للأكسيد الثاني في الوشاح الأرضي السفلي تكون أقل من تلك الخاصة بالمادة الأرضية مع فارق يكون متناقص حتى الضغط (2671 km, 122.9719 GPa)، أين يبدأ الفارق بالتزايد الطفيف حتى حدود النواة الخارجية الأرضية.

## خلاصة الفصل الثالث:

باستخدام التابع PBEsol من تقريب GGA طريقة DFT، الذي ظهر سنة 2008. قمنا بدراسة التحسين الهندسي لكل من أكسيد المغنيزيوم و الكالسيوم بتغير الضغط في مجال من 0 حتى 140 GPa بالخطوة 10 GPa، بالتالي تحصلنا على قيم أهم للخصائص البنيوية و المثلثة في الثابت الشبكة، حجم الخلية الأولية، النسبة الحجمية و الكثافة. حيث:

- تم تأكيد استقرار أكسيد المغنيزيوم في طوره الأول B1 في هذا المجال، بينما أكدنا حدوث التحول الطوري من الطور B1 نحو الطور الثاني B2 لأكسيد الكالسيوم عند ضغط دقيق جدا و المقدر بـ 59.2 GPa موافق لدراسات حسابية و أخرى تجريبية.

- نتائج حساباتنا من أجل المعاملات المدروسة كانت متوافقة أيضا مع الدراسات السابقة، سواء كانت هذه الأعمال تجريبية أم حسابية أيضا.

- باستخدام الاستقطاب الرياضي إستطعنا اختيار كثيرات حدود لتغير هذه المعاملات بتغير الضغط، بحساب ثوابت هذه التوابع.

- هذا الاختيار مكننا من تحديد قيم تلك المعاملات عند ضغوط النموذج PREM، الممثل للمادة الأرضية.

- يدقق هذا الاختيار تحديد الأعماق التي تتقارب عندها أو تنطبق عندها قيم الأكسيدين من جهة، و من جهة أخرى بين كل أكسيد و المادة الأرضية.

## مراجع الفصل الثالث:

[01] Segall, M. D., Lindan, P. J., Probert, M. A., Pickard, C. J., Hasnip, P. J., Clark, S. J., & Payne, M. C. (2002). First-principles simulation: ideas, illustrations and the CASTEP code. *Journal of physics: condensed matter*, 14(11), 2717.

[02] Payne, M. C., Teter, M. P., Allan, D. C., Arias, T. A., & Joannopoulos, A. J. (1992). Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. *Reviews of modern physics*, 64(4), 1045.

[03] Clark, S. J., Segall, M. D., Pickard, C. J., Hasnip, P. J., Probert, M. I., Refson, K., & Payne, M. C. (2005). First principles methods using CASTEP. *Zeitschrift für kristallographie-crystalline materials*, 220(5-6), 567-570.

[04] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* 136 (1964) 864.

[05] بن كريمة يمينة. " دراسة الخصائص البنيوية و الإلكترونية لعناقيد المعادن النبيلة Agn و (n=2-9) Aun المتوضعة على سطح نصف ناقل ZnO"، جامعة قاصدي مرباح ورقلة (رسالة دكتوراه 2011).



- [06] بري السعدي. (2019)، " مساهمة في دراسة الخصائص الفيزيائية لـ  $\text{X}_2\text{GdIn}$  (X= Au, Ag, Cu) "، جامعة فرحات عباس سطيف 1 (رسالة دكتوراه 2019).
- [07] Weis, J., Schäfer, H., & Schön, G. (1976). Neueternäre Telluride und Selenide der Alkali metalle mit Elementen der 3. Hauptgruppe.
- [08] Isaenko, L. I., & Vasilyeva, I. G. (2008). Nonlinear LiBiIIICyI2 crystals for mid-IR and far-IR: Novel aspects in crystal growth. *Journal of Crystal Growth*, 310(7-9), 1954-1960.
- [09] علالي جمال، " المساهمة في دراسة الخواص البنيوية، الإلكترونية، الضوئية، المرئية و الترموديناميكية للمواد السبينية  $\text{SnX}_2\text{O}_4$  (X = Mg, Zn, Cd) "، جامعة فرحات عباس سطيف 1 (رسالة دكتوراه 2017).
- [10] Zeng, H. Y., Zheng, F. K., Chen, R. P., Dong, Z. C., Guo, G. C., & Huang, J. S. (2007). Reactive flux syntheses, crystal structures and band gaps of  $\text{AInS}_2$  (A= Rb, Cs). *Journal of alloys and compounds*, 432(1-2), 69-73.
- [11] Becke, A. D., & Roussel, M. R. (1989). Exchange holes in inhomogeneous systems: A coordinate-space model. *Physical Review A*, 39(8), 3761.
- [12] Perdew, J. P., & Wang, Y. (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical review B*, 45(23), 13244.
- [13] Perdew, J. P., Burke, K., & Ernzerhof, M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865.
- [14] Hammer, B. H. L. B., Hansen, L. B., & Nørskov, J. K. (1999). Improved adsorption energetics within density-functional theory using revised Perdew-Burke-Ernzerhof functionals. *Physical review B*, 59(11), 7413.
- [15] Wu, Z., & Cohen, R. E. (2006). More accurate generalized gradient approximation for solids. *Physical Review B*, 73(23), 235116.
- [16] Perdew, J. P., Ruzsinszky, A., Csonka, G. I., Vydrov, O. A., Scuseria, G. E., Constantin, L. A., ... & Burke, K. (2008). Restoring the density-gradient expansion for exchange in solids and surfaces. *Physical review letters*, 100(13), 136406.
- [17] Oganov, Artem R., Michael J. Gillan, and G. David Price. "Ab initio lattice dynamics and structural stability of  $\text{MgO}$ ." *The Journal of chemical physics* 118.22 (2003): 10174-10182.
- [18] Achouri, A., Tlili, S., Kaddour, A., Nassiba, B., Nadjimi, M. S., Meddah, M. D., & Nassira, M. (2023). A study assessment of the thermodynamic properties of  $\text{MgO}$  and  $\text{CaO}$  at PREM pressures up to the outer core's limits of the Earth. *NeuroQuantology*, 21(7), 624.
- [19] Vassiliou, M. S., and Thomas J. Ahrens. "Hugoniot equation of state of periclase to 200 GPa." *Geophysical Research Letters* 8.7 (1981): 729-732.
- [20] Bukowinski, M. S. T. (1985). First principles equations of state of  $\text{MgO}$  and  $\text{CaO}$ . *Geophysical Research Letters*, 12(8), 536-539.

- [21] P. Richet, H.K. Mao, P.M. Bell, *J. Geophys. Res.* 93 (1988) 15279.
- [22] Wyckoff, R. W. G. (1963). *Crystal structure descriptions. New York: Wiley, 1, 28.*
- [23] Louail, L., Krachni, O., Bouguerra, A., & Sahraoui, F. A. (2006). Effect of pressure on structural and elastic properties of alkaline-earth oxide  $\text{CaO}$ . *Materials Letters*, 60(25-26), 3153-3155.
- [24] F. Birch, *J. Geophys. Res.* 83 (1978) 1257.
- [25] Utsumi, W.; Weidner, D.J.; Liebermann, R.C. Volume measurement of  $\text{MgO}$  at high pressures and high temperatures. In *Properties of Earth and Planetary Materials at High Pressure and Temperature. Geophysical Monograph Series; Manghnani, M.H., Yagi, T., Eds.; American Geophysical Union: Washington, DC, USA, 1998; Volume 101, pp. 327–333.*
- [26] Chopelas, A. "Thermal expansivity of lower mantle phases  $\text{MgO}$  and  $\text{MgSiO}_3$  perovskite at high pressure derived from vibrational spectroscopy." *Physics of the Earth and Planetary Interiors* 98.1-2 (1996): 3-15.
- [27] Wu, Z., Wentzcovitch, R. M., Umemoto, K., Li, B., Hirose, K., & Zheng, J. C. (2008). Pressure-volume-temperature relations in  $\text{MgO}$ : An ultrahigh pressure-temperature scale for planetary sciences applications. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 113(B6).
- [28] Mehl, M. J., Cohen, R. E., & Krakauer, H. (1988). Linearized augmented plane wave electronic structure calculations for  $\text{MgO}$  and  $\text{CaO}$ . *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 93(B7), 8009-8022.
- [29] Zha, C. S., Mao, H. K., & Hemley, R. J. (2000). Elasticity of  $\text{MgO}$  and a primary pressure scale to 55 GPa. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 97(25), 13494-13499.
- [30] Fei, Y. Effects of temperature and composition on the bulk modulus of  $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ . *Am. Mineral.* 1999, 84, 272–276.
- [31] Labidi, S., Zeroual, J., Labidi, M., Klaa, K., & Bensalem, R. (2017). Structural electronic and optical properties of  $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$  and  $\text{SrO}$  binary compounds: comparison study. *Solid State Phenomena*, 257, 123-126.
- [32] Mammone, J. F., H. K. Mao, and P.M. Bell, Equation of state of  $\text{CaO}$  under static pressure conditions, *Geophys. Res. Lett.*, 8, 140-142, 1981
- [33] Oda, H., O. L. Anderson, D.G. Isaak, and I. Suzuki, Measurement of elastic properties of single-crystal  $\text{CaO}$  up to 1200 K, *Phys. Chem. Miner.*, 19, 96-105, 1992.
- [34] Mehl, M. J., R. J. Hemley, and L. L. Boyer. "Potential-induced breathing model for the elastic moduli and high-pressure behavior of the cubic alkaline-earth oxides." *Physical Review B* 33.12 (1986): 8685.

[35] Yun-Dong Guo, Xin-Lu Cheng, Li-Ping Zhou, Zi-Jiang Liu, Xaing-Dong Yang, *Physica B* 373 (2006) 334-340.

[36] Karki, B. B., Stixrude, L., Clark, S. J., Warren, M. C., Ackland, G. J., & Crain, J. (1997). Structure and elasticity of MgO at high pressure. *American Mineralogist*, 82(1-2), 51-60.

[37] A. Jemmy Cinthia, G. Sudha Priyanga, R. Rajeswarapalanichamy, K. Iyakutti.. (2015). Structural, Electronic and Mechanical Properties of Alkaline Earth Metal Oxides MO (M=Be, Mg, Ca, Sr, Ba). *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 79, 23-42.

## الفصل الرابع

### دراسة الخصائص المرورية لـ MgO و CaO

#### 1-IV مقدمة:

بعد حساب الخصائص البنيوية التي تمت في الفصل السابق، و نظرا للأهمية البالغة لدراسة الخصائص المرورية في علم الزلازل الكوني. سوف نتطرق في هذا الفصل لهذه الخصائص، حيث نتعرف على كيفية حسابها و نناقش نتائج الحساب. كما نحدد درجات و قيم معاملات كثيرات الحدود لكل معامل متناول بتغير الضغط، من اجل ايجاد قيم هذه المعاملات عند ضغوط النموذج PREM.

#### 2-IV طريقة حساب الخصائص المرورية:

تعتمد طريقة تحديد الخصائص المرورية على:

#### 1-2-IV تحديد الخصائص المرورية الأولية:

#### 1-1-2-IV تحديد ثوابت المرورية:

توفر الثوابت المرورية للمواد رابطا بين السلوك الميكانيكي والديناميكي للبلورات، وتعطي معلومات مهمة تتعلق بطبيعة القوى المؤثرة في المواد الصلبة [01]. بعد معرفة مجموع البنى الحاضرة عند تغيير الضغط يمكننا معرفة ثوابت المرورية  $C_{ij}$  حيث لكل بنية بلورية ثوابت خاصة كما هو معروف في فيزياء الأجسام الصلبة. في الوسط المرن المتجانس ومن أجل تشوهات لانهائية، الإجهادات و التشوهات تكون مرتبطة خطيا حسب قانون هوك. في الحالة العامة تعطى في شكل مؤثري:

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \cdot \epsilon_{kl} \quad (1 - IV)$$

يمكن تعريف علاقة عكسية:

$$\epsilon_{ij} = S_{ijkl} \sigma_{kl} \quad (2 - IV)$$

أين:  $\sigma_{ij}$  و  $\epsilon_{ij}$  هي مؤثرات الإجهاد والتشوه، و  $C_{ijkl}$  و  $S_{ijkl}$  هي على التوالي ثوابت المرورية مؤثرات من الرتبة 4 لمعاملي المرورية ومؤثر التشوهات [02-04].

الجمع بين قانون هوك (1-IV) مع العلاقة الأساسية للديناميك:

$$\frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j} = \rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} \quad (3 - IV)$$

حيث  $\rho$  هي الكثافة و  $u_i$  هو الإنسحاب، نحصل على معادلة الموجة:

$$C_{ijkl} \frac{\partial^2 u_l}{\partial x_j \partial x_k} = \rho \frac{\partial^2 u_i}{\partial t^2} \quad (4 - IV)$$

الموجة المستقطبة  $u^0$  تنتشر في اتجاه  $n$  مع سرعة الطور  $V$  تصبح المعادلة التي يتعين حلها:

$$C_{ijkl} n_j n_k u^0_l = \rho v^2 u^0_i \quad (5 - IV)$$

$\Gamma_{il} = C_{ijkl} n_j n_k$  مؤثر كريستوفيل حيث:  $\Gamma_{il}$  أين

فنحصل على معادلة كريستوفيل:

$$\Gamma_{il} u^0_l = \rho v^2 u^0_i \quad (6 - IV)$$

وهذه المعادلة الأخيرة هي معادلة القيمة الذاتية التي تعطي إتجاهات الإستقطاب للموجات وسرعتها الموجية على التوالي. هذا الحل ينتج الإتجاهات المستقطبة التي لا تكون في الحالة العامة، موازي أو عمودي. و يمكن القول أشباه الموجات الطولية  $P$  و أشباه القصية  $S$  [05].

و لأسباب التناظر، يمكن تخفيض عدد المعاملات المستقلة للمؤثر  $C_{ijkl}$  من 81 إلى 21 و يضع في شكل مؤثر متماثل من الرتبة 2 بإستخدام مؤشرات جديدة (notation de Voigt) [06]:

ij (kl)	11	22	33	23(32)	13(31)	12(21)
I(j)	1	2	3	4	5	6

مؤثر المرنة يعطى بـ [07]:

$$C_{ij} = \begin{pmatrix} C_{11} & \dots & C_{16} \\ \dots & \dots & \dots \\ C_{16} & \dots & C_{66} \end{pmatrix} \quad (7 - IV)$$

- الثوابت قطرية  $C_{ii}$  مع  $i \leq 3$  يمكن تسميتها بثوابت المرنة الطولية.
- $C_{ii}$  مع  $i \geq 4$  تسمى ثوابت المرنة القصية.
- $C_{ij}$  مع  $i \neq j < 3$  تسمى ثوابت الخارج القطرية.
- الثوابت  $C_{ij}$  مع  $i \leq 3$  و  $j > 3$  التي تقيس إجهاد القص الناتج عن إنضغاط طولي تسمى ثوابت المرنة المختلطة [08].

بالنسبة لتناظر المكعب، تحدد الثوابت الثلاثة  $C_{11}$  و  $C_{12}$  و  $C_{44}$  جميع الثوابت ذات الطبيعة نفسها حيث:

$$C_{44} = C_{55} = C_{66} \text{ و } C_{12} = C_{21} = C_{13} = C_{31}, C_{11} = C_{22} = C_{33}$$

من بين الفوائد المتعددة العائدة من الحساب ثوابت المرئية، نجد حساب شروط تأكيد استقرار البلور من عدمه. هذه الشروط تعطى في حالة النظام البلوري المكعبي بالعلاقات التالية [09]:

$$\text{Condition1} = C_{11} + 2C_{12} + P \quad (8 - IV)$$

$$\text{Condition2} = C_{44} - P \quad (9 - IV)$$

$$\text{Condition3} = C_{11} - C_{12} - 2P \quad (10 - IV)$$

2-1-2-IV تحديد معاملي المرئية:

يعرف معامل المرئية الحجمي بأنه مقياس لمقاومة المادة للإنضغاط عند تسليط ضغط خارجي على تلك المادة. ويعرف كذلك بأنه العلاقة العكسية للإنضغاطية. يحسب بالعلاقة الرياضية التالية [10]:

$$B = -\nu \left( \frac{\Delta P}{\Delta v} \right) \quad (11 - IV)$$

حيث  $\nu$  حجم المادة المضغوطة إلى الحجم  $\Delta v - \nu$  تحت تأثير ضغط  $\Delta P$ . الإشارة (-) هي إصطلاح تعبر على تعرض المادة إلى إنضغاط بزيادة الضغط أو تمدد عند نقصان الضغط. هذا المعامل وحدته ناتجة عن قوة مطبقة على سطح أي:  $ML^{-1}T^{-2}$ . في حال الصخور الأرضية يكون مقدار هذا المعامل في درجات 100 GPa [08]. و يحسب كذلك بالعلاقة التالية [11, 12]:

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

لكن برنامج CASTEP يقدم قيم معامل الانضغاط الحجمي B مباشرة.

معامل القص و يسمى أيضا معامل الإلتواء (Shear modulus) و يرمز له بـ G. و يتم تعريفه من خلال التجارب التي لا تتضمن تغير في الحجم، بل تغييرا في الشكل يتوافق مع القص و الإلتواء و الدوران التفاضلي و ما إلى ذلك. للأجسام البسيطة مثل الحديد والنحاس و القصدير و الرصاص و غيرها. هناك قانون تجريبي وضعه Sutherland ينص؛ على أنه عند الإقتراب من نقطة الإنصهار مثل هذه المادة، فإن معامل الصلابة يميل نحو الصفر وفقا للقانون التربيعي [13]. تتميز حالة السوائل بمعامل صلابة صفر ( $G=0$ ). توجد طريقتين لحساب هذا المعامل إنطلاقا من الثوابت المرئية و معامل الإنضغاط الحجمي، بطريقة Voigt & Russ [14, 15] و يحسب المتوسط بطريقة Hill [16]. هذه الطريقة هي المعتمدة في برنامج CASTEP و هي المعتمدة في هذا البحث. حيث يحسب معامل القص G إنطلاقا من الثوابت المرئية على النحو التالي:

$$G = \frac{G_V + G_R}{2} \quad (13 - IV)$$

حيث:

$$G_V = C_{44} + 2\left(\frac{5}{C_s - C_{44}} + \frac{18(B + 2C_{44})}{5C_{44}(3B + 4C_{44})}\right) \quad (14 - IV)$$

$$G_R = C_s + 3\left(\frac{5}{C_{44} - C_s} + \frac{12(B + 2C_s)}{5C_s(3B + 4C_s)}\right) \quad (15 - IV)$$

$$C_s = \frac{C_{11} - C_{12}}{2} \quad (16 - IV)$$

2-2-IV تحديد الخصائص المرنة التكميلية:

1-2-2-IV تحديد معاملي المرونة الخاصة بالنموذج PREM:

بالإمكان مقارنة نتائج دراستنا بقيم المعاملين بتلك الخاصة بالمادة الأرضية بدقة أعلى، إذا تحسب انطلاقا من علاقتها بسرعي الموجية الطولية  $V_p$  و العرضية  $V_s$  و كثافة المادة  $\rho$ ، المتوفر قيمها في عمل [09]. و ذلك حسب العلاقات التالية:

$$G = \rho \cdot V_s^2 \quad (17 - IV)$$

$$B = \rho \cdot V_p^2 - \frac{4}{3} \rho \cdot V_s^2 \quad (18 - IV)$$

2-2-2-IV تحديد السرعات الموجية:

يمكن استنتاج العلاقة التي تحسب بها كل من سرعي الموجة الطولية و العرضية باستخدام العلاقة (17-IV) و (18-IV) سالفتي الذكر، كما يمكن استنتاج سرعة موجة الانضغاط الصوتي من معرفة قيم الكثافة و معامل الانضغاط الحجمي و التي عبارتها تكتب كالتالي:

$$V_\phi^2 = \frac{B}{\rho} \quad (19 - IV)$$

كما يمكن حسابها انطلاقا من معرفة قيم سرعي الموجة الطولية و العرضية، هذا من خلال العلاقة التالية:

$$V_\phi^2 = V_p^2 - \frac{4}{3} V_s^2 \quad (20 - IV)$$

3-2-IV تحديد الخصائص المرنة البينية:

كما سبق ذكره في الفصل السابق، هذه قيم تحدد بالأخص عند ضغوط النموذج PREM. إذ يكون ذلك بنفس الطريقة المتناولة في ذلك الفصل.

3-IV دراسة نتائج حساب الخصائص المرنة:

1-3-IV دراسة نتائج حساب ثوابت المرونة:

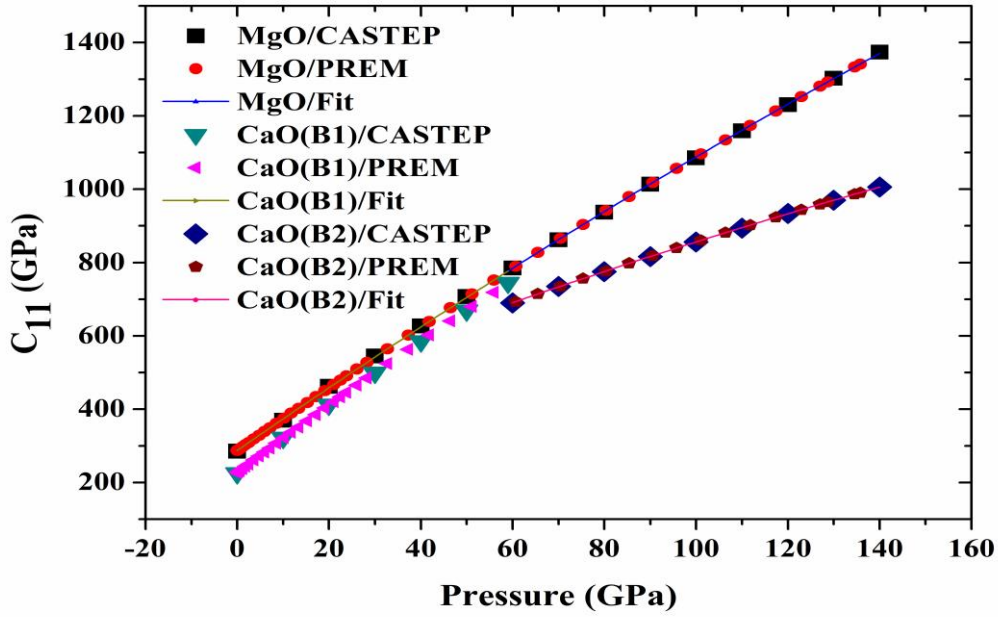
يتبين من الأشكال (3,1-IV) أن قيم ثوابت المرونة  $C_{11}$ ،  $C_{12}$  و  $C_{44}$  تتغير في مجالات عرضها على التوالي: 1088.79، 180.41 و 56.32 GPa من أجل أكسيد المغنيزيوم، 519.39، 84.13 و 14.70 GPa من أجل أكسيد الكالسيوم في الطور B1، 316.45، 244.03 و 139.19 GPa من أجل أكسيد الكالسيوم في طوره B2. حيث الأشكال (3,1-IV) يمثل تغيرات كل ثوابت المرونة  $C_{11}$ ،  $C_{12}$  و  $C_{44}$  بتغير الضغط من أجل الأكسيدات. ضمن هذه المجالات كل هذه الثوابت متزايد مع زيادة الضغط، ماعدا قيم ثابت المرونة  $C_{44}$  في الطور الأول لأكسيد الكالسيوم. كذلك يمكن ملاحظة أن قيم هذه الثوابت من أجل أكسيد المغنيزيوم تكون ذات قيم أكبر من مثيلتها الخاصة بالأكسيد الأخر، باستثناء قيم الثابتين  $C_{12}$  و  $C_{44}$  على التوالي في كامل مجال ظهور الطور الثاني لأكسيد الكالسيوم و بعد الضغط 110 GPa. هذا بين أن هناك تطابق في قيم الثابت للأكسيدات بين الضغطين 110 و 120 GPa، لاحقا يمكن تحديد هذا المجال بأكثر دقة. حيث هذا التزايد في القيم يكون بفروق متباينة، فهو متزايد من أجل الثوابت  $C_{11}$ ،  $C_{12}$  و  $C_{44}$  في نطاق الطور الثاني لأكسيد الكالسيوم بالنسبة للثابتين الأولين و كذلك بين قيمتي الضغط 10 و 20 GPa بالنسبة للثابت الأول، و في نطاق الطور الأول لنفس الأكسيد بين الضغطين 120 و 140 GPa بالنسبة لثابت الأخير. هذا الفارق يكون متناقص ضمن المجالات التالية: بالنسبة للثابت  $C_{11}$  يكون بين الضغطين 0 و 10 GPa و بين الضغطين 20 و 59 GPa، و بالنسبة للثابت  $C_{44}$  يكون بين الضغطين 60 و 110 GPa. كما أن هذا الفارق يكون متذبذب، إذ يكون تقريبا ثابت بالنسبة للثابت  $C_{12}$  في نطاق الطور الأول لأكسيد الكالسيوم.

عند مقارنة نتائج حساباتنا بنتائج دراسات الأخرى بالأخص عند 0 GPa، فإننا نجد؛

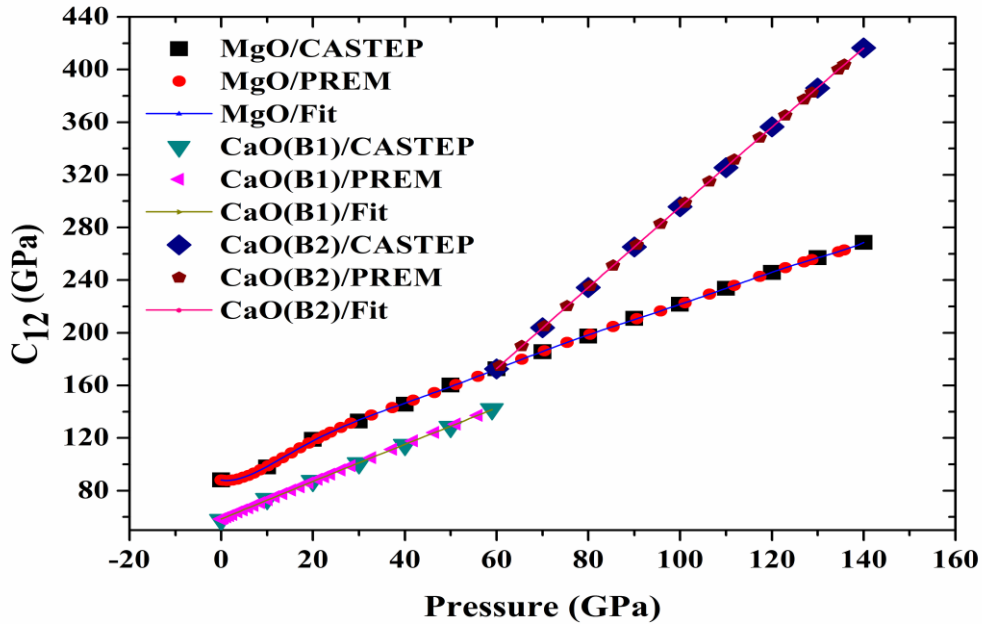
من أجل MgO على العموم تحصلنا على قيم لثوابت المرونة أقل من أغلب الدراسات السابقة مع توافق في الغالب جيد، حيث بالمقارنة مع الدراسات الحسابية يكون التوافق أحسن من نظيرتها التجريبية. فعلى سبيل المثال، تقل قيمة كل من  $C_{11}$ ،  $C_{12}$  و  $C_{44}$  التي وجدناها عن تلك المحسوبة في عمل [02] بالمقادير التالية: 5.78، 2.87 و 0.41 GPa على الترتيب. يقدر الفارق في قيم كل من  $C_{11}$  و  $C_{12}$  الناتج و تلك الناتجة عن قيم العمل التجريبي لـ [18] و على التوالي بـ 8.78 و 4.87 GPa، بينما يقدر الفارق من أجل  $C_{11}$ ،  $C_{12}$  مقارنة العمل التجريبي لـ [25] بـ 15.81 GPa.

بنفس الترتيب السابق دوما في الثوابت الثلاث و بمقارنة قيمها الخاصة بـ CaO الناتجة عن حساباتنا بتلك المقررة في العمل التجريبي لـ [18]، وجدنا أنها متوافقة بالفارق يقدر بـ 4.71، 0.81 و 2.76 GPa، مع تفوقها فقط من أجل  $C_{44}$ . كذلك هو الحال عند مقارنة قيمة هذا الأخير و  $C_{11}$  و الناتجة عن حساباتنا بتلك الناتجة عن حساب [20] و [21] على التوالي، حيث يظهر الفارق بقيمة تقدر بـ 1.66 و 1.50 GPa. على العكس تقل قيمة  $C_{12}$  الناتجة عن حساباتنا مع توافق جيد عن تلك القيمة الناتجة عن حساب [22]، بفارق مقدر بـ 3.81 GPa.

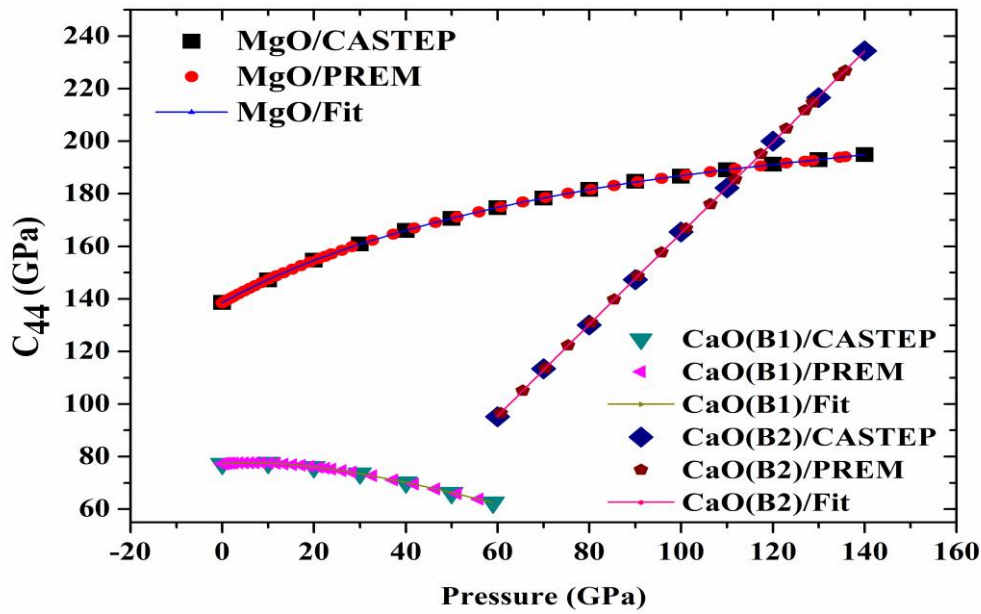




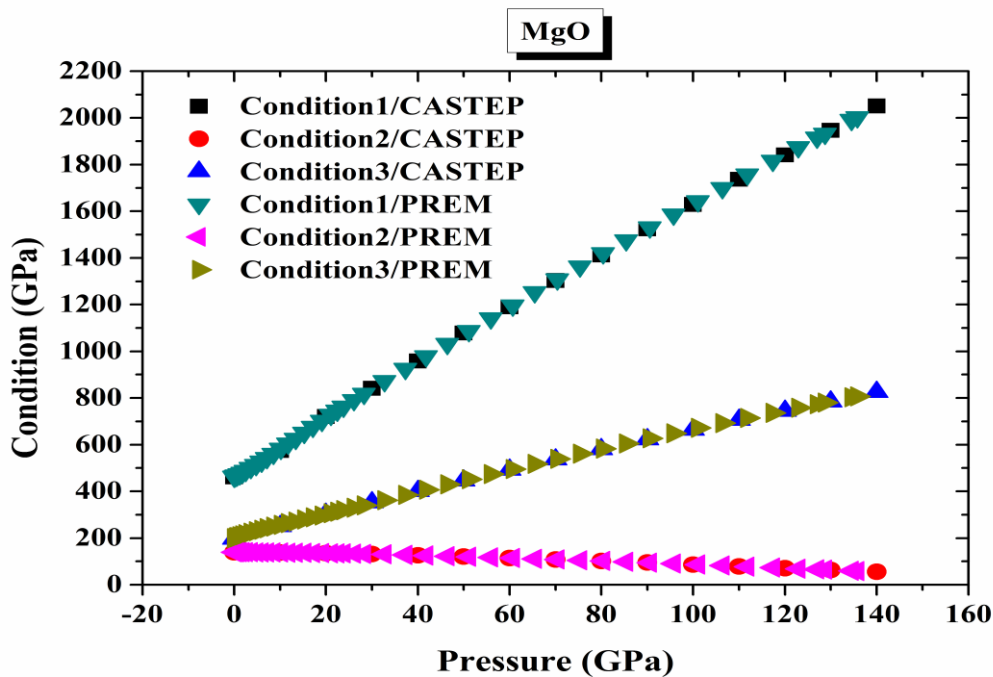
الشكل (1-IV): تغيرات في قيم ثابت المرئية  $C_{11}$ : المحسوب باستخدام برنامج CASTEP، المحسوبة عند ضغوط PREM و كثيرات حدود الفلتر (Fitting) لبنيتي MgO و CaO في طوريه B1 و B2 بتغير الضغط



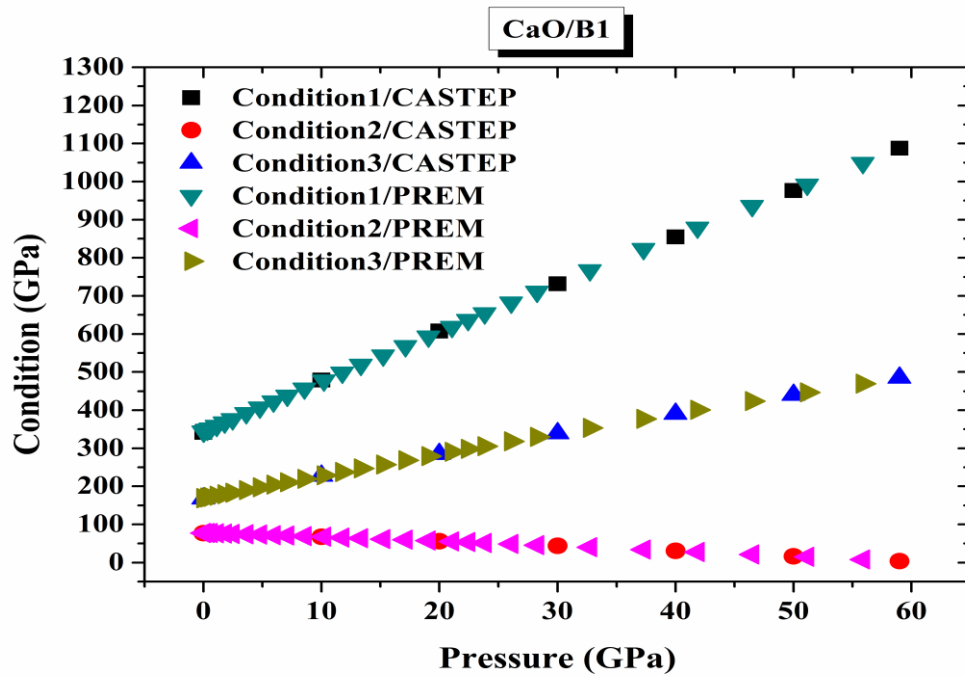
الشكل (2-IV): تغيرات في قيم ثابت المرئية  $C_{12}$ : المحسوب باستخدام برنامج CASTEP، المحسوبة عند ضغوط PREM و كثيرات حدود الفلتر (Fitting) لبنيتي MgO و CaO في طوريه B1 و B2 بتغير الضغط



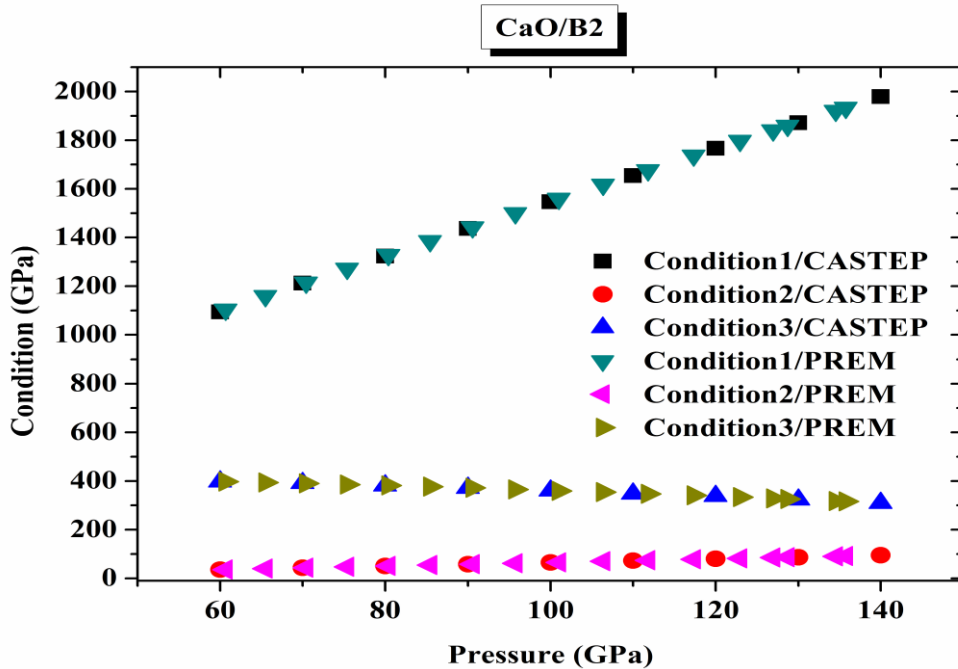
الشكل (3-IV): تغيرات في قيم ثابت المرنة  $C_{44}$ : المحسوب باستخدام برنامج CASTEP، المحسوبة عند ضغوط PREM و كثيرات حدود الفلتر (Fitting) لبنيتي MgO و CaO في طوريه B2 و B1 بتغير الضغط



الشكل (4-IV): تغيرات في قيم شروط الاستقرار: المحسوب باستخدام برنامج CASTEP، المحسوبة عند ضغوط PREM لبنية MgO بتغير الضغط



الشكل (5-IV): تغيرات في قيم شروط الاستقرار؛ المحسوب باستخدام برنامج CASTEP، المحسوبة عند ضغوط PREM لبنية  $\text{CaO}$  في طوره B1 بتغير الضغط



الشكل (6-IV): تغيرات في قيم شروط الاستقرار؛ المحسوب باستخدام برنامج CASTEP، المحسوبة عند ضغوط PREM لبنية  $\text{CaO}$  في طوره B2 بتغير الضغط

حتى يمكن تحديد قيم ثوابت المرئية الثلاث عند ضغوط النموذج PREM، و التي تم إدراج البعض منها في الجدول (2-IV) و هي تلك التي تظهر عند أهم الفواصل الحدودية بداية من القشرة حتى حدود النواة الخارجية الأرضية. قمنا هنا أيضا بتقريب تغير هذه الثوابت بتغير الضغط إلى كثيرات حدود مناسبة بشكل جيد، و التي معاملاتها متضمنة في الجدول (1-IV)، فوجدنا التالي:

بالنسبة لـ MgO كثيرات الحدود المناسب تكون من الدرجة الثانية، الثامنة و التاسعة لكل من  $C_{11}$ ،  $C_{12}$  و  $C_{44}$  على التوالي. أما بالنسبة لـ CaO في الطور من النوع NaCl كثيرات الحدود المناسب تكون من الدرجة الثانية لكل من  $C_{11}$  و  $C_{12}$ ، و السادسة لـ  $C_{44}$  على التوالي. و أخيرا في طوره الأخر كثيرات الحدود المناسب كلها و من اجل الثوابت الثلاث تكون من الدرجة الثانية. كما يمكن الاستفادة من خلال هذا التحديد و بكل سهولة إيجاد مجال أدق مما عرض أعلاه لإمكانية تطابق قيمتي الثابت  $C_{44}$  بين الأكسيدين، ذلك يكون بين الضغطين (2471.4 km, 111.8207 GPa) و (2571.8 km, 117.3465 GPa).

الأشكال (6,4-IV) تمثل تغيرات هذه الشروط مع تغير الضغط من اجل أكسيد المغنيزيوم و أكسيد الكالسيوم في طوريه على التوالي، سواء كانت القيم محسوبة مباشرة بواسطة البرنامج أو تلك المحسوبة عند ضغوط النموذج PREM.

إذ يتبين من خلالها أن تغير الشروط الثلاث متشابه بين MgO و CaO في طوره الأول، إذ تزايد الشرط الأول بسرعة كبيرة مع تزايد الضغط مقارنة بالشرط الثالث. مع تناقص بطئ في الشرط الثاني، حيث ينعدم تقريبا عند الضغط 59 GPa. هذا يؤكد اتجاه بلوريتين نحو عدم الاستقرار، خاصة بلورة أكسيد الكالسيوم. بينما في طور الثاني لهذا الأكسيد من الملاحظ احتفاظ الشرط الأول بتزايد السريعة مع تزايد الضغط مقارنة بالشرط الثالث، أما الشرط الثاني فيتزايد ببطئ. هذا يقر أكثر زيادة الاستقرار للأكسيد في هذا الطور.

### 2-3-IV دراسة نتائج حساب معاملي المرئية:

بعد إلقاء نظرة على نتائج حساباتنا و التي نعرض جزءا منها في الجدول (2-IV) يمكن ملاحظة أن معاملي المرئية الانضغاط الحجمي (الشكل (7-IV)) و معامل القص (الشكل (8-IV)) تتغير قيمها مع تغير الضغط ضمن نطاقات عرضها على التوالي: 483.2 و 179.64 GPa من اجل أكسيد المغنيزيوم، أين يتغير الضغط بين 0 و 140 GPa. أما بالنسبة لأكسيد الكالسيوم في طوره الأول أين يتغير الضغط بين 0 و 59 GPa، فيكون عرض هذه النطاقات على التوالي: 229.22 و 45 GPa. بالنسبة لنفس الأكسيد في طوره الثاني أين يتغير الضغط بين 60 و 140 GPa، عرض هذه النطاقات يكون على التوالي دوما: 268.17 و 112.95 GPa.

من خلال الشكلين (8,7-IV) دائما من الواضح أن هناك تزايد في قيم كلا المعاملين بزيادة الضغط، لكن هذا التزايد يكون بسرعه متفاوتة. إذ يتبين أن مقاومة المادة لأكسيد المغنيزيوم ابطء بقليل مع تفوق بسيط في قيمه من مثيلتها

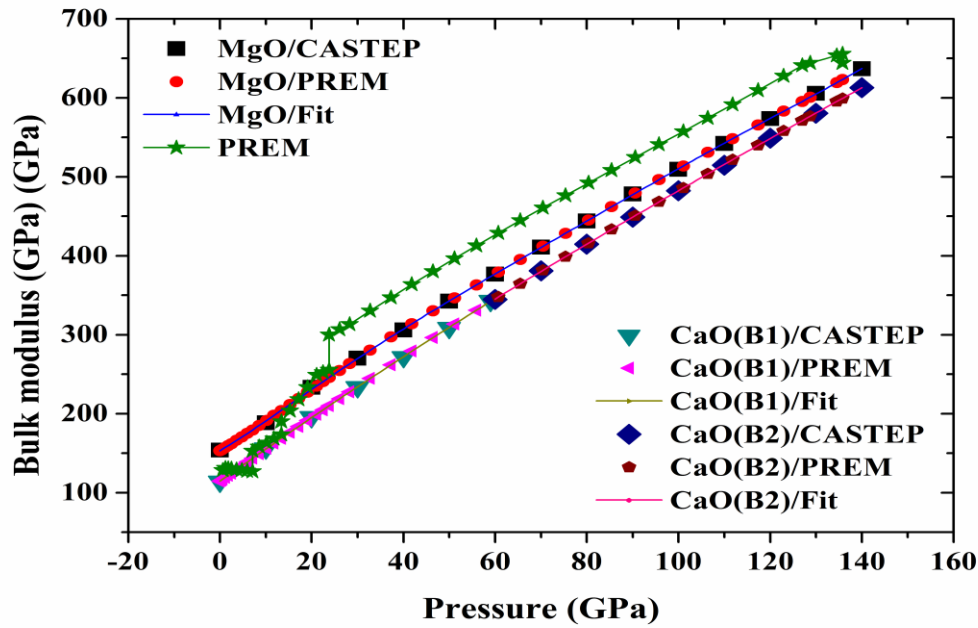
و الخاصة بالأكسيد الأخر، مما يجعل الفارق بينهما صغيراً مع زيادة الضغط. قيم هذا الفارق عند الضغوط 0، 50، 60 و 140 GPa تكون على التوالي؛ 33.85، 40.05، 31.83 و 24.02 GPa. قيم مقاومة أكسيد المغنيزيوم للقص تتفوق عن مثيلتها لأكسيد الكالسيوم، حيث تتغير بشكل أسرع عنها فقط في طور الأول للأكسيد الثاني والعكس تماماً في طوره الثاني. هذا يجعل الفارق في القيم بينهما يكون متزايد في طور الأول، أين يأخذ القيم 41.04 و 84.90 GPa عند الضغطين 0 و 50 GPa. أما في طوره الثاني فإن الفارق متناقص، يأخذ القيم 75.20 و 43.66 GPa عند الضغطين 60 و 140 GPa.

قيمة معامل الانضغاط الحجمي المحسوبة من خلال دالة الحالة المقدمة أعلاه، أعلى بفارق طفيف من قيمتها المحسوبة فعلياً بواسطة البرنامج، يقدر هذا الفارق بالمقادير التالية؛ 2.38 و 1.72 GPa على ترتيب خاصة لكل من أكسيد المغنيزيوم و أكسيد الكالسيوم. لذلك فالمقارنة بقيم هذا المعامل عند الضغط المعدوم و الناتج عن دراستنا ببقية الدراسات، يبقى نفس المقارنة السابقة.

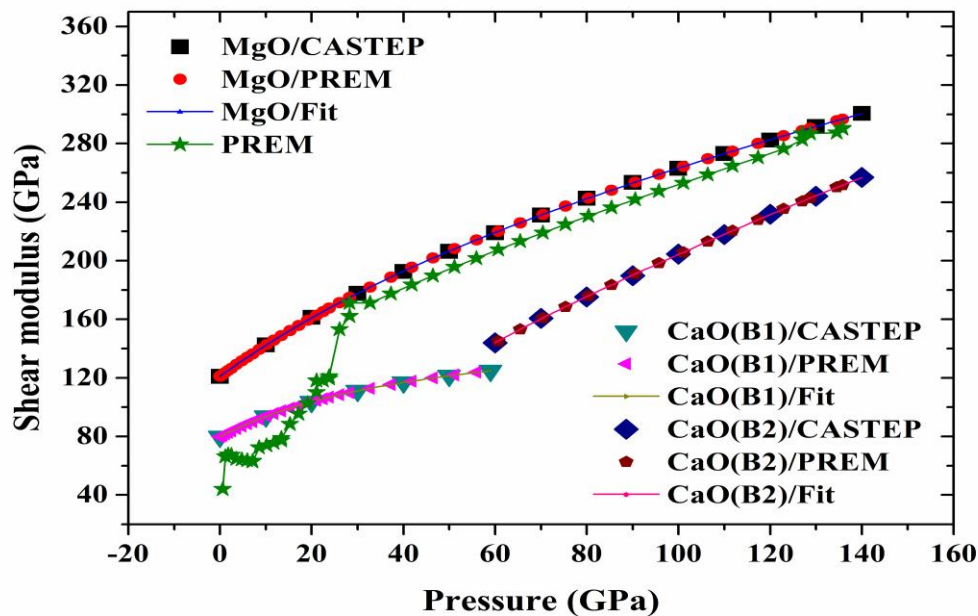
أما مقارنة قيم معامل القص و عند الضغط المعدوم دوماً، فنتائج حساباتنا تتوافق بشكل كبير بالدراسات السابقة سواء كانت تجريبية أو حسابية من أجل كلا الأكسيدين. إذ تكون القيم الناتجة عن دراستنا أقل من تلك المقررة في كل من الدراسة التجريبية لـ [23] الخاصة بأكسيد الكالسيوم بفارق مقدر بـ 1.24 GPa، و عن الدراستين الحسابيتين [02] و [24] الخاصة بنفس الأكسيد و الأكسيد الثاني على التوالي، و بفارق هو على التوالي كذلك مقدر بـ 0.61 و 3.74 GPa. بينما تكون قيمة هذا المعامل و الناتجة عن حساباتنا و الخاصة بأكسيد المغنيزيوم أعلى من تلك المنشورة في العمل التجريبي لـ [25]، بفارق يقدر بـ 0.89 GPa.

من الشكل (7-IV) من الملاحظ أن؛ قيم مقاومة المادة الأرضية للانضغاط تكون أعلى من نظيرتها الخاصة بأكسيد المغنيزيوم عند آخر منطقة الوشاح العلوي عند حدود الضغط 20 GPa، بفارق متناقص بداية الوشاح السفلي الأرضي. بينما تكون هذه المقاومة للمادة الأرضية أعلى من تلك الخاصة بأكسيد الكالسيوم بداية من الضغط 10 GPa، إذ قبله الصورة غير واضحة تماماً لوجود انطبقات متعددة.

أما مقاومة القص للمادة الأرضية و من خلال الشكل (8-IV) من الجلي أنها دوماً أقل من مثيلتها الخاصة بأكسيد المغنيزيوم، لكن مع فارق ضعيف جداً على كامل الوشاح السفلي الأرضي، المتناقص بدايةً ضواحي منتصف الوشاح العلوي الأرضي أي بدايةً من الضغط 10 GPa. أما بالنسبة للأكسيد الثاني فهذه المقاومة و الخاصة به تكون أقل من تلك الخاصة بالمادة الأرضية على كامل الوشاح السفلي، أين على حدودها يحدث تطابق لقيمتها. ذلك يكون بفارق متذبذب في النطاقين الآخرين، و متزايد انطلاقاً من ضغط الانطباق حتى نهاية الطور الأول لهذا الأكسيد و متناقص في طوره الأخر.



الشكل (7-IV): تغيرات في قيم معامل الانضغاط الحجمي: المحسوب باستخدام برنامج CASTEP، المحسوبة عند ضغوط النموذج PREM، و المحددة من النموذج PREM و كثيرات حدود الفلتر (Fitting) المناسب لبنيتي MgO و CaO في طوريه B2 و B1 بتغير الضغط



الشكل (8-IV): تغيرات في قيم معامل القص: المحسوب باستخدام برنامج CASTEP، المحسوبة عند ضغوط النموذج PREM، و المحددة من النموذج PREM و كثيرات حدود الفلتر (Fitting) المناسب لبنيتي MgO و CaO في طوريه B2 و B1 بتغير الضغط

كما هو موضح في الجدول (2-IV) تمكنا من تحديد قيم معاملي المرورية عند الأعماق الحدودية بين أهم الطبقات الأرضية الداخلية بالأخص حتى النواة الأرضية الخارجية. وهو الأمر الذي حدث بعد التمكن من تحديد قيم المعاملين عند ضغوط النموذج PREM، ذلك بتقريب تغيرهما بتغير الضغط إلى كثيرات حدود مناسبة. وهي كثيرات الحدود التي دونت معاملاتهما في الجدول (1-IV) كما هو مبين، حيث وجدنا أن كثيرات الحدود من لدرجة الرابعة هي الأنسب لتغير معامل القص من اجل كلا الأكسجينين، بالإضافة لتغير معامل الانضغاط الحججي في حالة أكسيد الكالسيوم عند استقراره الطور الأول، أما في طوره الثاني فان تغير هذا المعامل يأخذ شكل كثير حدود من الدرجة الثانية، أما من اجل أكسيد المغنيزيوم فان تغير هذا المعامل دوما يأخذ شكل كثير حدود من الدرجة السادسة.

رغم هذا تحسين النتائج بعد هذا الاختيار لكثيرات حدود تغير المعاملين بتغير الضغط، إلا انه لم يقدم شيء يذكر عن قيمة تطور الفرق بين الأكسجينين.

بعد تحديد قيم المعاملين من النموذج PREM بذلك نحصل على بقية المنحنيات في الشكلين (8,7-IV)، الذي يلاحظ من خلالهما أن:

انه بخصوص مقاومة المادة الأرضية للانضغاط تنطبق مع نظيرتها الخاصة بأكسيد المغنيزيوم عند ضغط الواقع بين القيمتين (500 km, 17.1311 GPa) و (550 km, 19.0703 GPa)، أين الفارق عندهما يكون صغير جدا و مقدر بـ 1.22 و 6.10 GPa على الترتيب. و هو المتناقص في نطاقات سبعة أغلبها في بين القشرة و الوشاح العلوي، و مجالين فقط في الوشاح السفلي الأرضي. إذ اقل فارق يظهر عند الضغط (500 km, 17.1311 GPa) بمقدار 6.10 GPa، أما الأعلى فيظهر عند الضغط (22.34 km, 0.604 GPa) و مقداره يكون 80. أما بالنسبة لمقاومة القص فالفرق بين قيمها الخاصة بالمادة الأرضية و نظيرتها الخاصة بهذا الأكسيد فهو متناقص في نطاقات خمسة، إذ يظهر التناقص فقط في نطاق وحيد في الوشاح السفلي الأرضي. إذ اقل فارق يكون عند الضغط عند (771 km, 28.2928 GPa) و مقداره يكون 3.81 GPa، بينما الأعلى يظهر عند الضغط (15 km, 0.3364 GPa) و المقدر بـ 95.40 GPa.

تكون مقاومة المادة الأرضية للانضغاط اقل من تلك الخاصة بأكسيد الكالسيوم من سطح القشرة الأرضية حتى الضغط (24.4 km, 0.604 GPa)، الذي يحدث بعده الانطباق الأول في قيمهما. هذا التفوق يكون أيضا بين الضغطين (115 km, 3.6183 GPa) و (220 km, 7.1108 GPa)، إذ يظهر اقل قيمة للفارق عند الضغط الأول و هو المقدر بـ 0.13 GPa. أما أعلى فارق على الإطلاق فيظهر عند الضغط (670 km, 28.8342 GPa) أي عند بداية الوشاح السفلي الأرضي، حيث تقدر قيمته بـ 89.73 GPa. هذا الفارق يكون متناقص في سبعة نطاقات مختلفة، أغلبها بين القشرة الأرضية و الوشاح العلوي الأرضي و أطولها يكون في الوشاح السفلي الأرضي. نفس الشيء بالنسبة للفارق بين قيمتي مقاومة القص للمادة الأرضية و مثيلتها لهذا الأكسيد، حيث اغلب مجالات التناقص يكون في نفس المنطقتين و أطول مجال تناقص يكون في نفس منطقة أيضا. لكن عدد هذه المجالات يقل بواحد عما سبق، اقل مقدار له يقدر بـ 3.88

GPa و يظهر عند الضغط (450 km, 15.2251 GPa). بين هذا الضغط و (500 km, 17.1311 GPa) يحدث تطابق في قيمة مقاومة القص بين المادتين، أي في حدود نهاية الوشاح العلوي الأرضي. أعلى قيمة لهذا الفارق تكون في حدود نهاية الطور الأول لهذا الأكسيد أي عند الضغط (1371 km, 55.8991 GPa)، إذا تكون قيمة هذا الفارق هي 83.85 GPa.

#### 3-3-IV دراسة نتائج حساب السرعات الموجية:

الأشكال (11,9-IV) تغير سرعات الموجات الطولية، العرضية و الانضغاط الصوتي بتغير الضغط، التي و من خلال قيم الجدول (2-IV) كذلك تتغير في مجالات عرضها على التوالي؛ 3.73، 1.72 و 3.17 km/s بالنسبة لأكسيد المغنيزيوم، أما بالنسبة لأكسيد الكالسيوم في طوره الأول هي؛ 1.15، 0.42 و 1.06 km/s و أخيرا و بالنسبة لطوره الأخر فتكون؛ 2.40، 1.21 و 1.95 km/s.

تكون قيم هذه السرعة متزايدة دوما بزيادة الضغط بشكل غير خطي، التغير يكون أسرع في حالة أكسيد الكالسيوم في طوره الثاني، الأبطئ في حالة طوره الأول. في الحالة الأخير و حالة أكسيد المغنيزيوم تزداد شدة التباطئ عند الضغوط الأخيرة. الفارق بين قيم السرعة الثلاث للأكسجين ضمن مجال الطور الأول لأكسيد الكالسيوم متزايد، حيث قيمه عند الضغط المعدوم هي على نفس التوالي دوما؛ 1.95، 1.05 و 1.53 km/s و تكون قيمه عند الضغط 50 GPa هي؛ 3.05، 1.66 و 2.38 km/s. بينما هذا الفارق يكون متناقص ضمن المجال الثاني للأكسيد الكالسيوم، حيث قيمه عند الضغط 60 GPa هي على نفس التوالي دوما؛ 3.19، 1.71 و 2.51 km/s و تكون قيمه عند الضغط 140 GPa هي؛ 2.56، 1.64 و 1.07 km/s.

عند الضغط الصفري، بالنسبة لأكسيد المغنيزيوم و من اجل قيمة سرعة الموجة الطولية نتيجة حسابنا تتوافق بتفوق بتلك النتيجة المقدمة خلال عمل [02]، بينما تتوافق بتفوق أيضا بتلك التجريبية بفارق مقدر بـ 1.61 km/s و المقررة في عمل [26]. أما من اجل قيمة سرعة الموجة العرضية نتيجة حسابنا تطابق لحد كبير تلك الناتجة عن الحساب في [09]، بينما تتوافق بتدني بتلك التجريبية مع فارق مقدر بـ 0.16 km/s و المقررة في عمل [26]. و أخيرا بالنسبة لسرعة موجة الانضغاط الصوتي فهي الأقل اهتماما بدراستها في معظم الدراسات السابقة، حتى أنها لم تحدد تجريبيا. أما حسابيا فقد أشير إليها فقط من خلال عمل [02]، أين وجدنا أن قيمة حسابنا أقل توافقا بتفوق و ذلك بالفارق المقدر بـ 2.26 km/s.

بالنسبة لأكسيد الكالسيوم وعند الضغط الصفري، من المؤسف أن حساب أو قياس قيمة سرعة موجة الانضغاط الصوتي لم يؤخذ بعين الاعتبار في الدراسات السابقة. بينما يظهر أن قيم السرعتين الموجيتين سواء الطولية أو العرضية المحسوبة في عمل [27] تتقارب بشكل كبير من نتائج دراستنا، هذا التقارب شبه متطابق بالنسبة للموجة الأولى. قيم حساباتنا بالنسبة لسرعة الموجة الأولى تتوافق بشكل كبير مع تدني بتلك الناتجة تجريبيا في عمل [23] و ذلك



بفارق يقدر بـ 1.6 km/s، بينما العكس بالنسبة لسرعة الموجة الثانية أين التوافق كذلك جيد مع تفوق نتيجة العمل التجريبي لـ [28] بفارق يقدر بـ 0.1 km/s.

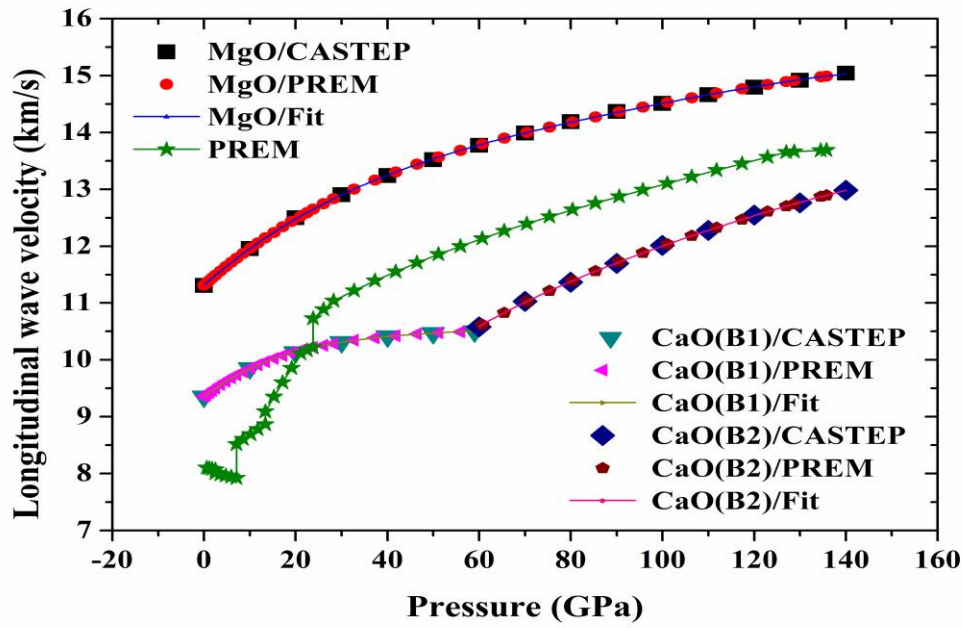
تعتبر دراسة سرع هذه الموجات ثاني قراءة في الملاحظات الزلزالية، لذلك من الضروري تحديد قيمها عند ضغوط النموذج PREM حتى تكون المقارنة بينها وبين تلك المتوفرة في نفس النموذج دقيقة أي قيمة لي قيمة. إذا تمثلت سرع الموجات في هذا النموذج سرعتها في المادة الأرضية، بمعنى آخر هذه المقارنة تتم ما المحتوى المادي لباطن الأرض.

من نفس الأشكال دوماً من الملاحظ أن سرعات الموجات الثلاث و الخاصة بالنموذج PREM تتغير ضمن نطاقات هي على التوالي؛ 5.77، 2.90 و 4.71 km/s. هذه السرعات متزايدة دوماً، بداية من الضغط 7.1108 GPa، أي بداية من العمق المقدر بـ 220 km. تقع قيم هذه السرعات و الخاصة بهذا النموذج بين قيم الأكسيدات. هذا بداية ضغوط معينة تكون في الغالب من بداية الوشاح الأرضي السفلي، علاوة على هذا من الظاهر أن قيم سرعات الموجية الطولية و الانضغاط الصوتي تتقارب من مثيلتها و الخاصة بأكسيد الكالسيوم في طوره الثاني، بالأخص تلك الخاصة بهذه الأخير أين التقارب يكون لحد كبير. بينما تكون قيم السرعات الموجية العرضية أكثر تقارباً من قيمها و الخاصة بأكسيد المغنيزيوم.

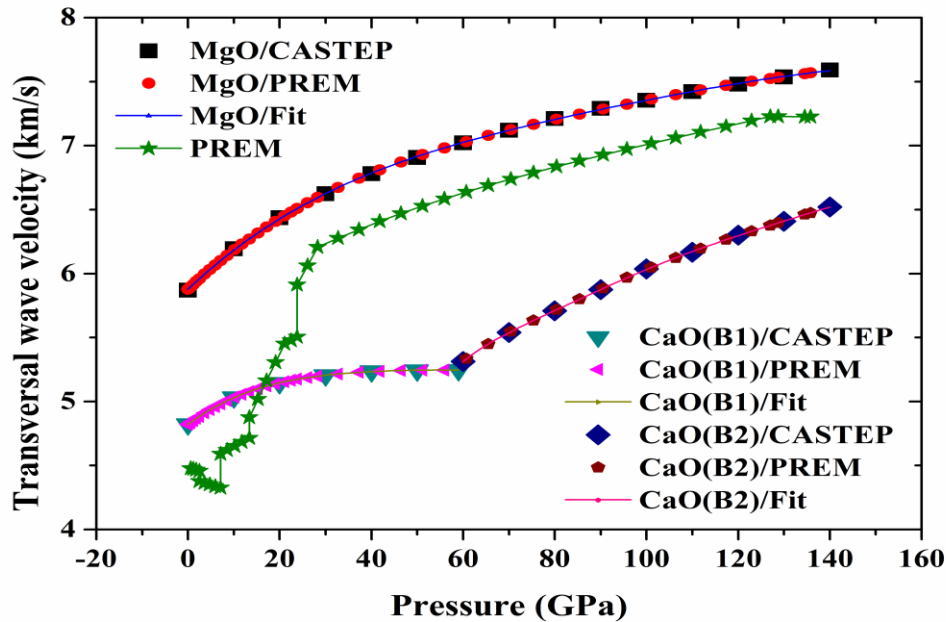
بعد الحساب وجدنا أن درجات كثيرات الحدود الأنسب لتغير قيم هذه السرعات بتغير الضغط، هي؛ الرابعة من اجل الموجة الطولية من اجل جميع الحالات، و الخامسة، الرابعة و السادسة من أجل أكسيد المغنيزيوم و أكسيد الكالسيوم في طوريه الأول و الثاني على التوالي.

تمكن هذه النتيجة من تحديد قيم هذه السرعات عند ضغوط النموذج PREM، رغم عن ذلك هي لا تعتبر ذات أهمية، لأنها لا تضيف شيئاً عن الفارق بين قيمها للأكسيدات ما عدا التعرف على دقة هذا الفارق خاصة عند التقطعات المهمة في باطن الأرض حتى حدود النواة الخارجية. لكنها تعتبر نتيجة مهمة جداً لكونها تمكن من تحديد تغيرات الفارق بين قيم السرعات الخاصة بهذا النموذج و تلك الخاصة بالأكسيدات، حيث:

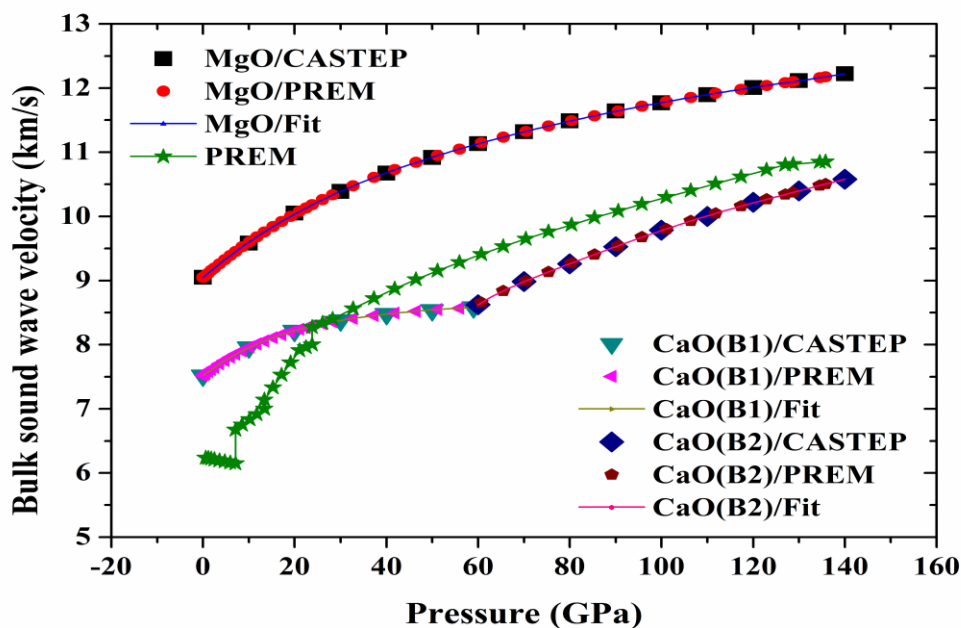
بين قيمه و قيم أكسيد المغنيزيوم الخاصة بسرعتي الموجة الطولية و موجة الانضغاط الصوتي، هناك تزايد في الفارق في مجالات ثمانية أغلبها بين القشرة و الوشاح العلوي. إذ ثلاث مجالات منها تكون متطابقة بالأخص في المنطقة الأولى بالكامل و حتى الضغط أو العمق (24.4 km, 0.604 GPa) في المنطقة الثانية، بينما يكون هذا الفارق متزايد في مجال وحيد انطلاقاً من الضغط أو العمق (2741 km, 126.9741 GPa) أي في نهاية الوشاح السفلي الأرضي. أما تلك الخاصة بسرعة الصوت العرضية فان هذا الفارق يكون متزايد في مجالات سبعة فقط، اثنين فقط منها في الوشاح السفلي الأرضي. إذ بالإضافة للمجال المذكور سابقاً و الذي يقع في آخر هذا الوشاح، فإن المجال الثاني يقع بين (971 km, 37.2852 GPa) و (1171 km, 46.4882 GPa).



الشكل (9-IV): تغيرات في قيم سرعة الموجة الطولية: المحسوب باستخدام برنامج CASTEP، المحسوبة عند ضغوط النموذج PREM، و المحددة من النموذج PREM و كثيرات حدود الفلتر (Fitting) المناسب لبنيتي MgO و CaO في طوريه B1 و B2 بتغير الضغط



الشكل (10-IV): تغيرات في قيم سرعة الموجة العرضية: المحسوب باستخدام برنامج CASTEP، المحسوبة عند ضغوط النموذج PREM، و المحددة من النموذج PREM و كثيرات حدود الفلتر (Fitting) المناسب لبنيتي MgO و CaO في طوريه B1 و B2 بتغير الضغط



الشكل (IV-11): تغيرات في قيم سرعة موجة الانضغاط الصوتي: المحسوب باستخدام برنامج CASTEP، المحسوبة عند ضغوط النموذج PREM، و المحددة من النموذج PREM و كثيرات حدود الفلتر (Fitting) المناسب لبنيتي MgO و CaO في طوريه B2 و B1 بتغير الضغط

يظهر الفارق الأقل دوما عند الضغط أو العمق (2741 km, 126.9741 GPa) حيث قيمه هي 1.24 km بالنسبة لسرعة الموجة الطولية، 0.30 km بالنسبة لسرعة الموجة العرضية و 1.28 km بالنسبة لسرعة الموجة الانضغاط الصوتي. بينما يظهر الفارق الأعلى دوما عند الضغط أو العمق (3 km, 0.0299 GPa) حيث قيمه هي 9.87 km بالنسبة لسرعة الموجة الطولية، 5.88 km بالنسبة لسرعة الموجة العرضية و 7.60 km بالنسبة لسرعة الموجة الانضغاط الصوتي.

بين القيم الخاصة بالنموذج و قيم أكسيد الكالسيوم الخاصة بسرعات الموجة الطولية، العرضية و الانضغاط الصوتي يتزايد الفارق في مجالات خمسة تقع أغلبها أيضا بين القشرة و الوشاح العلوي. إذ أربع مجالات منها تكون متطابقة بالأخص في المنطقة الأولى بالكامل، حتى الضغط أو العمق (220 km, 7.1108 GPa) الواقع في المنطقة الثانية.

الجدول (IV-1): قيم معاملات كثيرات الحدود المناسبة لتغيرات كل من ثوابت و معاملات المرنة ، السرع الموجية الطولية، العرضية و الانضغاط الصوتي لـ MgO و CaO بتغير الضغط.

	درجة كثير الحدود	معاملات كثير الحدود									
		a8	a7	a6	a5	a4	a3	a2	a1	a0	
C <sub>11</sub> (GPa)	MgO	2	/	/	/	/	/	-6,84E-03	8,69	287,41	
	CaO/B1	2	/	/	/	/	/	-1,17E-02	9,45	226,93	
	CaO/B2	2	/	/	/	/	/	-5,08E-03	4,96	411,31	
C <sub>12</sub> (GPa)	MgO	8	2,02E-13	-1,21E-10	2,98E-08	-3,89E-06	2,88E-04	-1,20E-02	0,25	-0,53	88,03
	CaO/B1	2	/	/	/	/	/	-6,05E-04	1,44	58,44	
	CaO/B2	2	/	/	/	/	/	-6,97E-04	3,18	-15,9	
C <sub>44</sub> (GPa)	MgO	6	/	/	-2,09E-12	2,24E-09	-6,89E-07	1,03E-04	-1,04E-02	0,98	138,54
	CaO/B1	4	/	/	/	/	-3,90E-07	1,01E-04	-1,09E-02	0,12	77,26
	CaO/B2	2	/	/	/	/	/	-3,96E-03	2,04	-16,86	
معامل الانضغاط الحجمي (GPa)	MgO	6	/	/	2,25E-10	-9,94E-08	1,66E-05	-1,28E-03	3,98E-02	3,48	153,17
	CaO/B1	4	/	/	/	/	-4,95E-08	2,28E-05	-4,31E-03	4,11	114,6
	CaO/B2	2	/	/	/	/	/	-2,16E-03	3,78	126,5	
معامل القص (GPa)	MgO	4	/	/	/	/	-1,78E-07	7,63E-05	-1,41E-02	2,25	121,13
	CaO/B1	4	/	/	/	/	-1,06E-06	2,48E-04	-2,52E-02	1,6	79,87
	CaO/B2	4	/	/	/	/	-4,01E-07	1,68E-04	-2,82E-02	3,58	-0,74
سرعة الموجة الطولية (km/s)	MgO	4	/	/	/	/	-1,12E-08	4,52E-06	-7,30E-4	07,10E-2	11,32
	CaO/B1	4	/	/	/	/	-9,93E-08	1,91E-05	-1,52E-3	6,28E-2	9,35
	CaO/B2	4	/	/	/	/	-1,84E-08	8,17E-06	-1,46E-3	0,15	5,42
سرعة الموجة العرضية (km/s)	MgO	5	/	/	/	-8,60E-11	-5,91E-09	2,33E-06	-3,65E-04	3,39E-02	5,88
	CaO/B1	4	/	/	/	/	-4,53E-08	8,80E-06	-6,99E-04	2,71E-02	4,82
	CaO/B2	6	/	/	-2,12E-11	1,35E-08	-3,52E-06	4,84E-4	-3,68E-2	1,49	-19,98
سرعة موجة الانضغاط الصوتي (km/s)	MgO	5	/	/	/	3,87E-13	-1,01E-08	5,06E-06	-7,00E-04	6,15E-02	9,05
	CaO/B1	4	/	/	/	/	-8,51E-08	1,62E-05	-1,29E-03	5,50E-02	7,52
	CaO/B2	6	/	/	-3,01E-11	1,92E-08	-5,04E-06	6,93E-4	-5,29E-2	2,15	-28,09

بينما هذا الفارق يكون متزايد في مجال وحيد بالنسبة لسرعات الموجتين الأولتين و بنفس التتابع انطلاقا من الضغط أو العمق (670 km, 23.8334 GPa) و (500 km, 17.1311 GPa)، اللذان يقعان في المنطقة الثانية أيضا. لكن بالنسبة لسرعة الموجة الثالثة فيبدأ المجال من الضغط أو العمق و (721 km, 26.0783 GPa)، الذي يقع في الوشاح السفلي الأرضي. هذا المجال ينتهي بالنسبة لسرعة الموجتين الأولى و الثالثة عند بداية الطور الثاني لأكسيد الكالسيوم أي عند الضغط أو العمق (1471 km, 60.683 GPa)، و بالنسبة لسرعة الموجة الثانية فينتهي عند نهاية الطور الأول لأكسيد الكالسيوم أي عند الضغط أو العمق (1371 km, 55.8991 GPa). هذا الفارق تكون قيمته القصوى عند الضغط أو العمق (3 km, 0.0299 GPa) حيث قيمه هي و على نفس التوالي دوما 7.90، 4.82 و 6.07 km. بينما تختلف قيم الضغوط أو الأعماق التي تظهر عندها القيمة الدنيا لهذا الفارق إذ تكون بالنسبة لسرعات الموجتين الأولتين واقعة في نهاية الوشاح العلوي الأرضي أي عند (670 km, 23.8334 GPa)، تقدر قيمه على التوالي بـ 0.00095 و 0.33 km، أما

بالنسبة لسرعة الموجة الثالثة فان اقل فارق يظهر عند الضغط أو العمق (721 km, 26.0783 GPa) أي تقريبا عند بداية الوشاح السفلي الأرضي، قيمة هذا الفارق تكون 0.013 km.

الجدول (2-IV): قيم المعاملات المدروسة عند ضغوط التقطعات الأساسية لباطن الأرض حتى منطقة غوتنبرغ، بالإضافة لقيمها عند الضغوط 59، 60 و 140 GPa لكل من MgO و CaO.

		القشرة الارضية		الوشاح العلوي الأرضي		الوشاح السفلي الأرضي				
العمق (Km)		0	80	80	670	670	/	/	2891	/
الضغط (GPa)		0	2,4539	2,4546	23,8334	23,8342	59	60	135,7509	140
C <sub>11</sub> (GPa)	MgO	285.21	308.71	308.71	490.72	490.72	/	785.09	1341.44	1374.00
	CaO	225.71	250.06	250.07	445.58	445.58	745.09	689.44	990.70	1005.88
C <sub>12</sub> (GPa)	MgO	88.13	88.08	88.08	124.39	124.39	/	172.45	262.98	268.53
	CaO	57.81	61.97	61.97	92.47	92.47	141.95	172.53	403.61	416.56
C <sub>44</sub> (GPa)	MgO	138.59	140.87	140.87	157.12	157.12	/	174.66	194.08	194.91
	CaO	77.24	77.49	77.49	75.21	75.21	62.54	95.18	226.89	234.37
معامل الانضغاط الحجمي (GPa)	MgO	153.82	161.93	161.93	245.98	245.98	/	376.67	623.13	637.02
	CaO	113.78	124.67	124.67	210.17	210.17	343	344.83	599.31	613.00
معامل القص (GPa)	PREM	2.14	130.48	129.86	255.82	10,73	/	/	300.3	/
	MgO	120.89	126.55	126.55	167.61	167.61	/	219.12	296.73	300.53
	CaO	79.86	83.66	83.66	106.77	106.77	124.87	143.93	251.61	256.87
سرعة الموجة الطولية (km/s)	PREM	0	67.23	64.84	120.7	152.99	/	/	291.16	/
	MgO	11.31	11.49	11.49	12.65	12.65	/	13.77	14.99	15.04
	CaO	9.35	9.50	9.50	10.22	10.22	10.50	10.58	12.90	12.98
سرعة الموجة العرضية (km/s)	PREM	1,45	8,07	8	10,22	10,73	/	/	13,69	/
	MgO	5.87	5.96	5.96	6.51	6.51	/	7.02	7.57	7.59
	CaO	4.82	4.88	4.88	5.17	5.17	5.25	5.13	6.47	6.52
سرعة موجة الانضغاط الصوتي (km/s)	PREM	0	4,46	4,38	5,5	5,91	/	/	7,23	/
	MgO	9.05	9.19	9.19	10.18	10.18	/	11.13	12.18	12.22
	CaO	7.52	7.64	7.64	8.29	8.29	8.58	8.62	10.50	10.58
PREM	1,45	6,21	6,2	8	8,28	/	/	10,85	/	

هذه النتيجة كذلك تمكن من تحديد الضغوط أو الأعماق التي يمكن أن تتطابق عندها قيم السرعات الثلاث بمثلتها و الخاصة بالنموذج PREM، و التي تمت الإشارة لها سابقا دون تحديدها بمثل هذه الدقة. فبأخذ نفس ترتيب

الموجات السابق فإن هذه المواقع تكون محصورة في النطاقات التي تبدأ بـ (635 km, 22.4364 GPa)، (450 km, 15.2251 GPa) و (670 km, 23.8334 GPa)، و تنتهي بـ (670 km, 23.8334 GPa) و (500 km, 17.1311 GPa) و (670 km, 23.8342 GPa).

### الخلاصة :

- نتائج حساباتنا من أجل كل معاملات المدروسة متوافقة أيضا مع الدراسات السابقة، سواء كانت هذه الأعمال تجريبية أم حسابية أيضا.
- استطعنا اختيار كثيرات الحدود لتغير هذه المعاملات بتغير الضغط، بحساب ثوابت هذه التوابع.
- هذا الاختيار مكننا من تحديد قيم المعاملات عند ضغوط النموذج PREM، الممثل للمادة الأرضية.
- يدقق هذا الاختيار تحديد الأعماق التي تتقارب عندها أو تنطبق عندها قيم الأكسيدين من جهة، و من جهة أخرى بين كل أكسيد و المادة الأرضية.

### المراجع:

- [01] Sahraoui, F. A., Arab, F., Zerroug, S., & Louail, L. (2008). First-principles study of structural and elastic properties of MgSe under hydrostatic pressure. Computational materials science, 41(4), 538-541.
- [02] Karki, B. B., Stixrude, L., Clark, S. J., Warren, M. C., Ackland, G. J., & Crain, J. (1997). Structure and elasticity of MgO at high pressure. American Mineralogist, 82(1-2), 51-60.
- [03] Mehl, M. J., Barry, B. M., Papa constant opoulos, D. A., & Westbrook, J. H. (1995). Intermetallic Compounds: Principle and Practice. Volume I: Principles.
- [04] Schreiber, E., Anderson, O. L., Soga, N., & Bell, J. F. (1975). Elastic constants and their measurement.
- [05] Ravindran, P., Fast, L., Korzhavyi, P. A., Johansson, B., Wills, J., & Eriksson, O. (1998). Density functional theory for calculation of elastic properties of orthorhombic crystals: Application to TiSi<sub>2</sub>. Journal of Applied Physics, 84(9), 4891-4904.
- [06] Christy, R. W. (1962). Solid State Physics, Vol. 12: Advances in Research and Applications. American Journal of Physics, 30(12), 936-937.
- [07] Kittel, C., & Holcomb, D. F. (1967). Introduction to solid state physics. American Journal of Physics, 35(6), 547-548.

- [08] Galperin, Y. M. (2002). Introduction to modern solid state physics. PO Box, 1048, 181-206.
- [09] Hachemi, A., Saoudi, A., Louail, L., Maouche, D., & Bouguerra, A. (2009). Elasticity of the B2 phase and the effect of the B1–B2 phase transition on the elasticity of MgO. *Phase Transitions*, 82(1), 87-97.
- [10] Ahmad, J. F., & Mhmood, Z. R. (2020). Study the Effect of High Pressure and High Temperature on the Properties of NaCl-B1. *Journal of Education and Science*, 29(2), 101-117.
- [11] Sobolev, S. V., & Babeyko, A. Y. (1994). Modeling of mineralogical composition, density and elastic wave velocities in anhydrous magmatic rocks. *Surveys in geophysics*, 15, 515-544.
- [12] Karki, B. B., Stixrude, L., & Wentzcovitch, R. M. (2001). High-pressure elastic properties of major materials of Earth's mantle from first principles. *Reviews of Geophysics*, 39(4), 507-534.
- [13] Jeanloz, R., & Knittle, E. (1989). Density and composition of the lower mantle. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, 328(1599), 377-389.
- [14] W. Voigt, *Lehrbuch de Kristallphysik* (Terubner, Leipzig, 1928).
- [15] A. Reuss, *Z. Angew. Math. Mech.* 9 (1929) 49.
- [16] Hill, R., The elastic behaviour of a crystalline aggregate, *Proc. Phys. Soc. Lond.*, 65A, 349-354, 1952.
- [17] Dziewonski, A. M., & Anderson, D. L. (1981). Preliminary reference Earth model. *Physics of the earth and planetary interiors*, 25(4), 297-356.
- [18] Sun, X., Chen, Q., Chu, Y., & Wang, C. (2005). Properties of MgO at high pressures: Shell-model molecular dynamics simulation. *Physica B: Condensed Matter*, 370(1-4), 186-194.
- [19] H. Zang and M. S. T. Bukowinsky, *Phys. Rev. B* 44 (1991) 2495.
- [20] Yun-Dong Guo, Xin-Lu Cheng, Li-Ping Zhou, Zi-Jiang Liu, Xiang-Dong Yang, *Physica B* 373 (2006) 334-340.
- [21] A. Jemmy Cinthia, G. Sudha Priyanga, R. Rajeswarapalanichamy, K. Iyakutti. Structural, Electronic and Mechanical Properties of Alkaline Earth Metal Oxides MO (M=Be, Mg, Ca, Sr, Ba). <http://dx.doi.org/10.1016/j.jpccs.2014.10.021>, *Journal of Physical and Chemistry of Solids*

- [22] Baltache, H., Khenata, R., Sahnoun, M., Driz, M., Abbar, B., & Bouhafs, B. (2004). Full potential calculation of structural, electronic and elastic properties of alkaline earth oxides MgO, CaO and SrO. *Physica B: Condensed Matter*, 344(1-4), 334-342.
- [23] Son, P. R., and R. A. Barreals, CaO and SrO single crystal elastic constants and their pressure derivatives, *J. Phys. Chem. Solids*, 33, 819-828, 1972.
- [24] Karki, B. B., & Crain, J. (1998). Structure and elasticity of CaO at high pressure. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*, 103(B6), 12405-12411.
- [25] Dorogokupets PI, Oganov AR. Ruby, metals, and MgO as alternative pressure scales: A semiempirical description of shock-wave, ultrasonic, x-ray, and thermochemical data at high temperatures and pressures. *Phys Rev B*. 2007;75:024115\_024131.
- [26] Sinogeikin, S. V., & Bass, J. D. (2000). Single-crystal elasticity of pyrope and MgO to 20 GPa by Brillouin scattering in the diamond cell. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 120(1-2), 43-62.
- [27] Louail, L., Krachni, O., Bouguerra, A., & Sahraoui, F. A. (2006). Effect of pressure on structural and elastic properties of alkaline-earth oxide CaO. *Materials Letters*, 60(25-26), 3153-3155.
- [28] Mehl, M. J., R. J. Hemley, and L. L. Boyer. "Potential-induced breathing model for the elastic moduli and high-pressure behavior of the cubic alkaline-earth oxides." *Physical Review B* 33.12 (1986): 8685.



## الفصل الخامس

### دراسة الخصائص التيرموديناميكية لـ MgO و CaO

#### 1-V مقدمة:

في هذا الفصل سوف نستدرك جزء من النقائص الحاصلة عن الدراسات السابقة حول أكسيدين، و المتمثلة في تحديد قيم درجة حرارة ديباي. و بالتالي نحدد قيم بعض معاملات الخصائص التيرموديناميكية، هذه المعاملات متمثلة في الطاقتين الداخلية و الحرة، السعة الحرارية عند ثبوت الحجم و الانتروبي. فبالانطلاق من نتائج حساب درجة حرارة ديباي التي تمت بإستخدام برنامج CASTEP عند الضغوط المعتمدة في تلك الدراسة أو تلك المحسوبة عند ضغوط النموذج PREM المحددة بنفس الطريقة المذكورة في الفصل الثالث. لذلك فحساب المعاملات التيرموديناميكية بالإضافة لتغيرها بدرجة الحرارة، سوف يتم عند ضغوط محددة. كل هذا يكون بعرض طريقة حساب هذه الخصائص في مثل هذه الدراسات، يليه تفسير النتائج و مناقشتها. كل هذا دخل ضمن مساهمتنا في العمل الذي قدمه عاشوري و زملاءه 2023 [01].

#### 2-V طريقة حساب الخصائص التيرموديناميكية:

تعتمد طريقة تحديد الخصائص التيرموديناميكية بالحساب على الخطوات التالية:

#### 1-2-V تحديد الخصائص التيرموديناميكية الأولية:

تتمثل هذه المعاملات فقط في درجة حرارة ديباي، التي معظم المراجع تعتبرها واحدة من معاملات المرنة، يرجع هذا لإعتماد حسابها على سرعتي الموجتين الطولية و العرضية (أو معاملي المرنة)، بالإضافة لمعرفة قيمة الكثافة. حيث كيفية حسابها بأكثر دقة موصوفة في المرجع [02]، كما يمكن استخدام العلاقة التالية:

$$\theta_D = \frac{h}{k_B} \left[ \frac{9nN_A\rho}{4\pi M \left( \frac{1}{V_P^2} + \frac{2}{V_S^2} \right)} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (1 - V)$$

حيث  $h$  ثابت بلانك،  $k_B$  ثابت بولتزمان و  $N_A$  ثابت أفوغادروا، بينما  $n$  هو عدد الذرات في الخلية الأولية للبلور

حيث تقدر هنا بـ 2،  $M$  الكتلة المولية للأكسيد.

درجة حرارة ديباي الناتجة في دراستنا محسوبة بواسطة النسخة الحديثة من برنامج CASTEP، إذ اعتبرناها واحدة من معاملات الخصائص التيرموديناميكية.

### 2-2-V تحديد الخصائص التيرموديناميكية التكميلية:

أصبح بالإمكان حساب قيم بعض معاملات الخصائص التيرموديناميكية بتغيرها بدرجة الحرارة، التي لحسابها يلزم استعمال البرمجة، نظراً لحساب التكاملات الداخلة ضمن حساباتها. التي لحسابها تتوفر طرق عديدة متنوعة تعتمد على تكرار عمليات معينة، من بينها طريقة أشباه المنحرفات و التي طورت إلى طريقة رومبرغ (Romberg). هذه الأخيرة تتميز بعدد اقل من التكرار و الدقة العالية [03]. من بين أهم المعاملات و التي تم التطرق لها في دراستنا:

1-2-2-V الطاقة الداخلية: في الحقيقة الطاقة الداخلية للبلورة هي مجموع الطاقات الانتقالية، الدورانية و الاهتزازية. هذه الأخيرة (طاقة اهتزاز الذرات  $E$ ) مهمة جداً في احتساب الحرارة النوعية للمواد الصلبة، إذ تعد الجزء الأساسي في الطاقات التي يمتلكها النظام. و لقد افترض ديباي في نظريته للحرارة النوعية للمواد الصلبة أن الذرات المادة الصلبة تتذبذب تذبذباً جماعياً، أي اعتبر حركة الشبكة ككل، بدلاً من اعتبار كلذرة تذبذب بصورة مستقلة عن بعضها البعض كما افترضها أينشتاين في نظريته. حيث تحسب من العلاقة التالية [04]:

$$E = 9Nk_B T \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{x_D} \frac{x^3}{e^x - 1} dx \quad (2 - V)$$

و

$$x_D = \frac{\hbar \omega_D}{k_B T} = \frac{\theta_D}{T} \quad (3 - V)$$

$N$  عدد الجزيئات،  $k_B$  ثابت بلتزمان،  $T$  درجة الحرارة،  $\hbar$  ثابت بلانك و  $\omega_D$  تردد الاهتزاز.

2-2-2-V السعة الحرارية بثبوت الحجم: عرف السعة الحرارية للجسم الصلب عند حجم ثابت  $C_V$ ، بأنها التغير في الطاقة الحرارية للجسم الصلب الناتج عن تغير درجة حرارة الصلب بمقدار درجة واحدة [05]. حيث:

$$C_V = \frac{dE}{dT} \quad (4 - V)$$

و طبقاً لقانون ديباي، يمكن كتابة الصيغة الرياضية للسعة الحرارية على الصورة التالي:

$$C_V = \frac{3V\hbar^2}{2\pi^2 v_s^3} \int_0^{\omega_D} \frac{\omega^4 e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}}}{\left( e^{\frac{\hbar\omega}{k_B T}} - 1 \right)^2} d\omega \quad (5 - V)$$

بالتعويض في هذه المعادلة عن سرعة الصوت من العلاقة  $\omega_D = v_s \left( \frac{6\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}$ ، و إدخال مفهوم درجة حرارة ديبياي، حيث R ثابت الغازات نحصل على:

$$C_V = 9R \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (6 - V)$$

$$C_V = \frac{dE}{dT} = 9R \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (7 - V)$$

3-2-2-V الانتروبي: يحسب انطلاقا من المبدأ الثاني لتيرموديناميك بالعلاقة التالية [02]:

$$S = \int \frac{\delta Q}{T} = \int c_v \frac{dT}{T} = 9RZ \frac{\theta_D}{T} \int x^3 \left[ \frac{1}{e^{\frac{\theta_D}{T}x} - 1} - \ln \left( 1 - e^{-\frac{\theta_D}{T}x} \right) \right] dx \quad (8 - V)$$

4-2-2-V الطاقة الحرة: تحسب حسب العلاقة [06]:

$$F = 9RZT \int x^2 \ln \left( 1 - e^{-\frac{\theta_D}{T}x} \right) dx \quad (9 - V)$$

3-2-V تحديد معاملات التيرموديناميكية البينية:

كما ذكر في الفصل السابق، المعاملات البينية هي تلك التي تحسب بعد تحديد كثير الحدود المناسب لتغير المعاملات بتغير الضغط. هذا بهدف تحديد قيمها عند ضغوط النموذج PREM، الذي لتحقيقه نتبع نفس الطريقة المتناولة أيضا في نفس الفصل. في هذا الجزء المعامل الذي تحدد قيمه البينية، هو درجة حرارة ديبياي فقط.

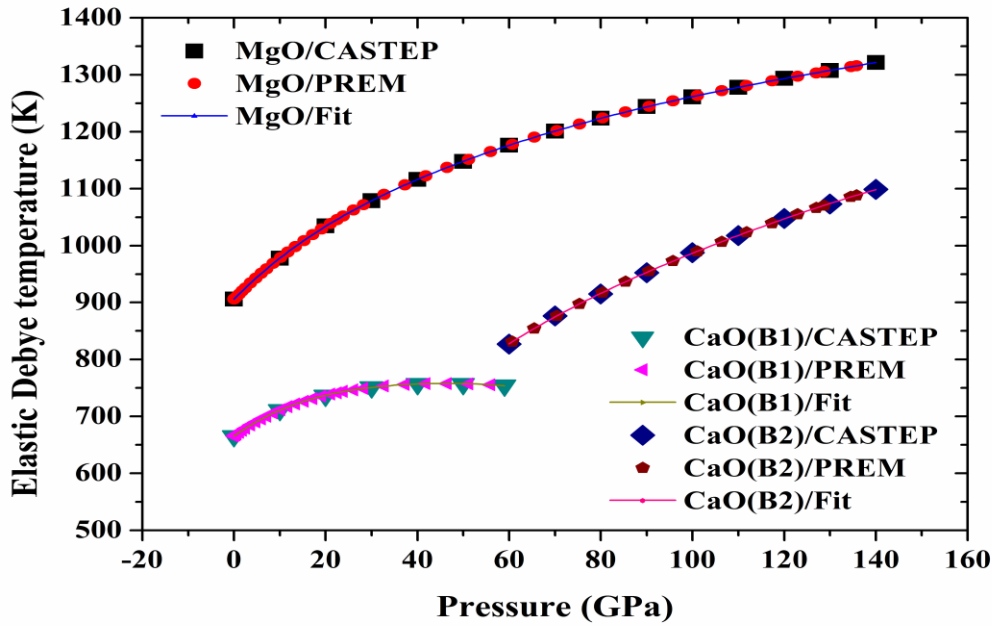
3-V دراسة نتائج حساب الخصائص التيرموديناميكية:

1-3-V دراسة نتائج حساب درجة حرارة ديبياي:

يعرض في الشكل (1-V) تغير قيمها بتغير الضغط لكل من الأكسيدين عند الضغوط المستعملة في الحساب بواسطة البرنامج، عند ضغوط النموذج PREM و أخيرا تلك الممثلة لكثير الحدود المقرب لتغيرها.

من خلال هذا الشكل يتضح أن هناك تزايد لقيم هذا المعامل من أجل كلا الأكسيدين، لكن هذا التزايد يكون بسرعات مختلفة. أين أسرع زيادة تظهر من أجل قيمها الخاصة بالطور B2 لأكسيد الكالسيوم، بينما الأبطأ يظهر في الطور الآخر لهذا الأكسيد أيضا. هذا مؤكد من خلال حساب مجال الزيادة أو مجال قيم هذا المعامل باستخدام القيم المدونة في الجدول (1)، هذه القيم هي: 415.40، 91.75 و 271.42 K الخاصة بكل من أكسيد المغنيزيوم في طوره المستقر، أكسيد الكالسيوم في الطور B2 و أخيرا في طوره الثاني.

من خلال نفس الشكل و القيم من نفس الجدول بالإمكان ملاحظة أن درجة حرارة ديباي لأكسيد الكالسيوم دوما أقل من مثيلتها الخاصة بأكسيد المغنيزيوم، بل أكثر من ذلك في طور الأول لأكسيد الكالسيوم قيمها اقل من مثيلتها في طوره الثاني. كل هذا يجعل الفارق بين قيم الأكسيدين متزايد من اجل استقرار الطور B1 لأكسيد الكالسيوم، على عكس الفارق من اجل استقرار طوره B2. هذا الفارق قيمه عند الضغوط 0، 50، 60 و 140 GPa تقدر على التوالي بـ 240.60، 390.65، 348.86 و 222.86 K.



الشكل (1-5): تغيرات درجة حرارة ديباي لـ MgO و CaO بتغير الضغط.

عند الضغط المعدوم قيمة درجة حرارة ديباي لأكسيد المغنيزيوم الخاصة بعمل [07] النظري أعلى بمقدار 3.97 K من قيمتنا، و هي القيمة التي تقل بمقدار 30 K عن العمل التجريبي [08]. و عند مقارنة قيمة هذه الدرجة الناتجة عن عمل [09] الحسابي الخاص بأكسيد الكالسيوم فهي أعلى من قيمة نتائجنا بمقدار 25.57 K، بينما قيمة العمل التجريبي لـ [10] فهي اقل بالمقدار 60.43 K. هذه النتائج توضح أن قيم أكسيد المغنيزيوم أكثر توافقاً، على الرغم من ذلك فإن التوافق حتى بالنسبة لأكسيد الكالسيوم حاضر.

بعد تحديد كثيرات الحدود المناسبة لتغير درجة حرارة ديباي بتغير الضغط، وجدنا أنها ذات درجات و هي؛ السادسة من أجل أكسيد المغنيزيوم و الرابعة من أجل كلا طوري أكسيد الكالسيوم. هذه النتيجة كفيلة بتحديد قيم

هذا المعامل من اجل أي قيم للضغط، بالأخص تلك التي تمثل أعماق مهمة في الأرض الباطنية كتلك المناطق الحدودية بين أهم أقسامها كما هو مدون في الجدول (2-V).

هذه النتيجة أيضا تمكننا من تحديد قيم الخصائص الحرارية بدقة كبيرة جدا، كما تساعدنا في تبسيط الدراسة المتبقية.

الجدول (1-V): قيم معاملات كثيرات الحدود المناسبة لتغيرات الخاصة بدرجة حرارة ديباي لـ MgO و CaO بتغير الضغط.

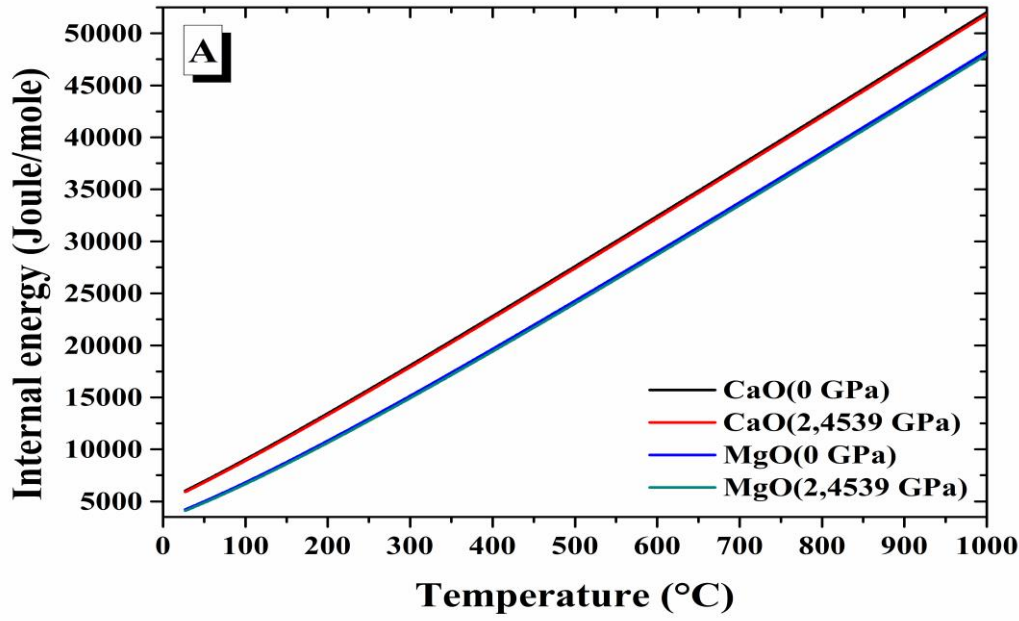
	درجة كثير الحدود	معاملات كثيرات الحدود							
		a6	a5	a4	a3	a2	a1	a0	
درجة حرارة	MgO	6	-7.75E-11	4.55E-08	-10.83E-06	13.95E-04	-11.57E-02	8.23	905.93
ديباي	CaO/B1	4			-8.44E-06	16.13E-04	-13.81E-02	5.77	665.41
(K)	CaO/B2	4			-1.72E-06	78.28E-05	-14.35E-02	15.34	277

### 2-3-V دراسة نتائج حساب الخصائص التيرموديناميكية:

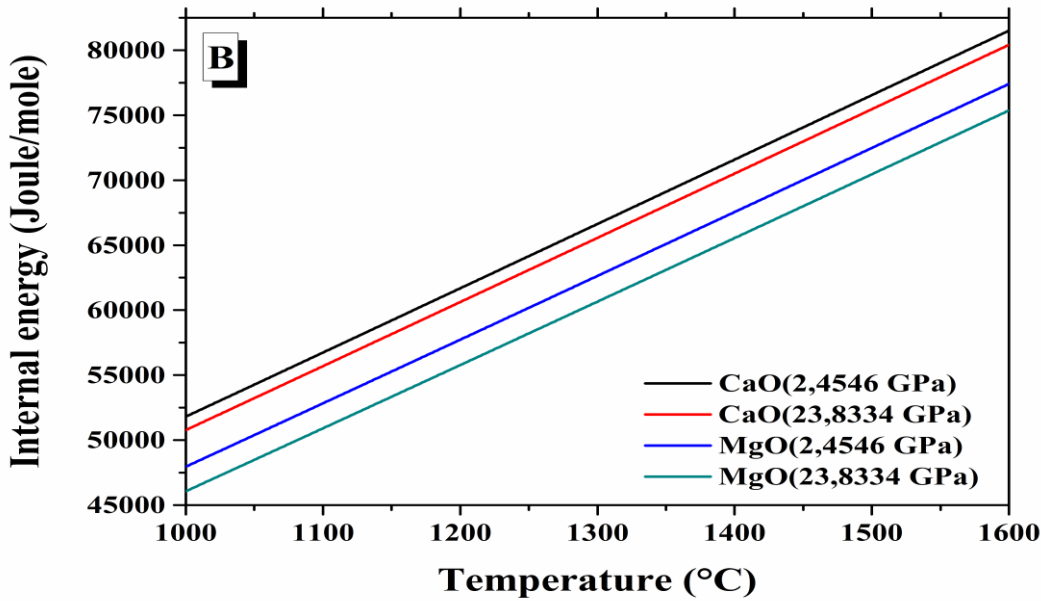
#### 1-2-3-V الطاقة الداخلية:

من خلال الأشكال (5,2-V) و الجدول (2-V) يمكن ملاحظة أن الطاقة الداخلية للأكسيد الكالسيوم تنحصر في مجالات أطولها يكون من أجل الضغط 60.683 GPa؛ الذي يقدر بـ 103.71 kJoule/mole، و أضيقتها يكون من أجل الضغط 23.8334 GPa؛ الذي يقدر بـ 29.64 kJoule/mole. أما بالنسبة لأكسيد المغنيزيوم فتتبع في مجالات أطولها يقدر بـ 103.46 kJoule/mole و أضيقتها يقدر بـ 29.30 kJoule/mole، و هي التي تكون من اجل نفس الضغوط السابقة و على التوالي. لكن الحصر الحقيقي لقيم هذه الطاقة و بالنسبة لأكسيد الكالسيوم يكون في مجالات أطولها المقدر بـ 99.14 kJoule/mole، بينما أضيقتها فيقدر بـ 28.61 kJoule/mole. و بالنسبة للأكسيد الثاني فيقدران على التوالي بـ 101.05 و 27.41 kJoule/mole. هذين المجالين يظهران في نفس المنطقة لكلا الأكسيدين، و ذلك يكون و على التوالي في مجال ظهور الطور الثاني لأكسيد الكالسيوم و في الوشاح العلوي الأرضي. قيم هذه الطاقة تتغير عكسيا مع تغير الضغط، إذ من أجل القيم الدنيا للضغط تكون قيمها أعلى في نفس الطبقة.

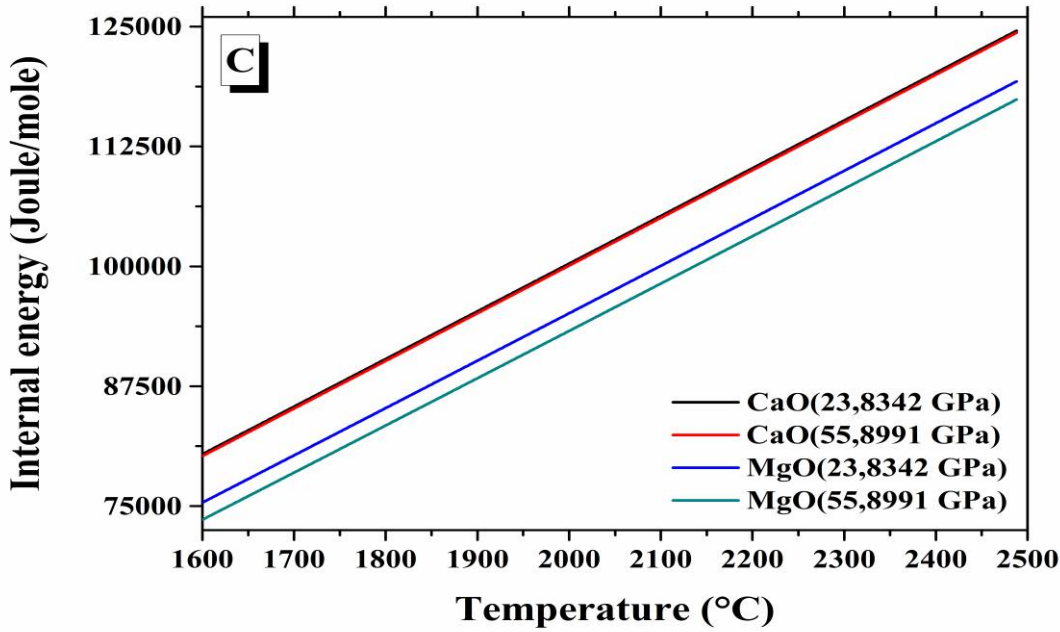
من أجل كل الضغوط و كلا الأكسيدين قيم هذه الطاقة متزايدة خطيا مع زيادة درجة الحرارة و بميول جد متقاربة، إذ أن الفارق في الميول لا يزيد عن 2.67 joule/mole. لذلك نجد أن قيم الفارق بين قيمها متقاربة جدا في القشرة الأرضية، إذ يظهر متطابق في الشكل (2-V) و هو الأقل فارق من اجل الأكسيدين و هو المقدر على التوالي بـ 174.31، 218.90 joule/mole عند 300 °C و بـ 215.07، 296.62 joule/mole عند 1000 °C.



الشكل (2-V): تغيرات الطاقة الداخلية لـ CaO و MgO بتغير درجة الحرارة و ضغط حدود القشرة الأرضية

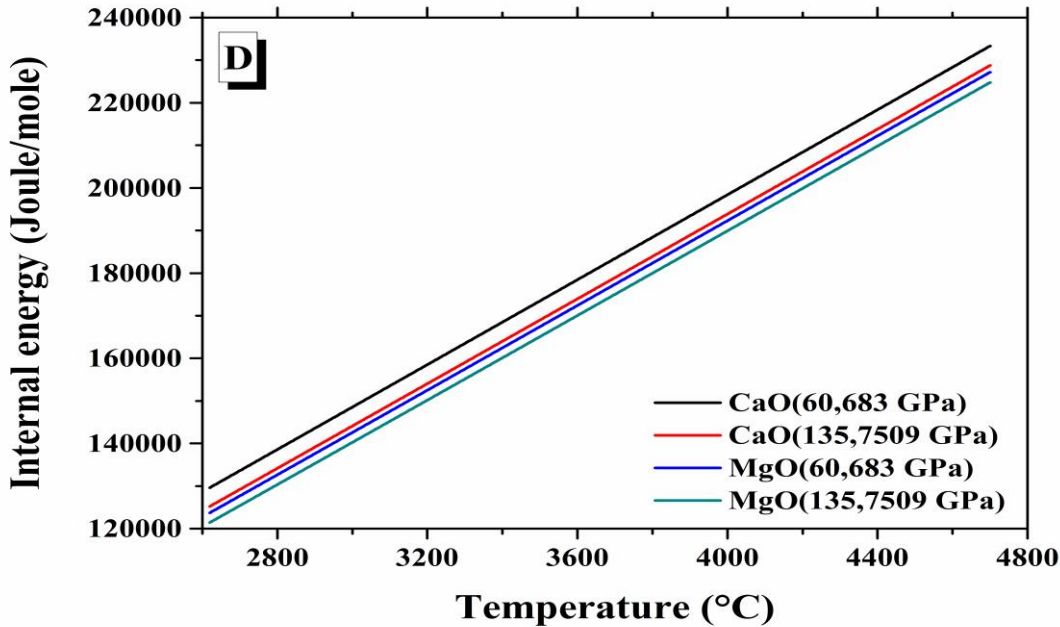


الشكل (3-V): تغيرات الطاقة الداخلية لـ CaO و MgO بتغير درجة الحرارة و ضغط حدود الوشاح الأرضي العلوي



الشكل (4-V): تغيرات الطاقة الداخلية لـ CaO و MgO بتغير درجة الحرارة و ضغط حدود الوشاح السفلي حتى ضغط تحول الطوري

CaO ↓



الشكل (5-V): تغيرات الطاقة الداخلية لـ CaO و MgO بتغير درجة الحرارة و ضغط حدود الوشاح السفلي بداية من ضغط تحول الطوري

CaO ↓

يكون هذا الفارق كذلك جد متقارب و شبه منطبق من أجل أكسيد الكالسيوم في طوره الأول من الوشاح السفلي الأرضي (انظر الشكل (4-V))، إذ يقدر هذا الفارق بـ 201.90، 209.59 joule/mole على التوالي من درجتي الحرارة °C 1600 و 2488 درجة مئوية. هذا الفارق يأخذ تقريبا نفس القيم بداية من الوشاح العلوي الأرضي (انظر الشكل (3-V)) حتى حدود التحول الطوري للأكسيد الأخر من الوشاح السفلي الأرضي (انظر الشكل (4-V))، هذا يكون على التوالي؛ بقيم تقدر بـ 1889.54، 2024.29 joule/mole من أجل 1000 و °C 1600 على التتابع. كما يأخذ القيم تقدر بـ 1783.42، 1888.83 joule/mole من أجل 1600 و °C 2488 على التتابع أيضا. أعلى قيم للفارق تظهر في آخر الوشاح السفلي الأرضي، إذ عند °C 2620 قيمه بنفس ترتيب الأكسيدين هي 4395.41، 2286.40 joule/mole، أما إذ عند °C 4700 قيمه بنفس ترتيب الأكسيدين دوما هي 4572.85، 2409.43 joule/mole (انظر الشكل (5-V)).

قيم هذه الطاقة عند الحدود الفاصلة بين الطبقات هي تقريبا متساوية، إذ يكون الفارق بين حدود منطقة موهوسفيتش مقدرا بـ 0.06 joule/mole بالنسبة لأكسيد الكالسيوم و بـ 0.08 joule/mole بالنسبة لأكسيد المغنيزيوم، بينما يقدر بـ 0.02، 0.06 joule/mole بالنسبة للأكسيدين و بنفس التوالي بين حدود المنطقة الفاصلة بين طبقتي الوشاح.

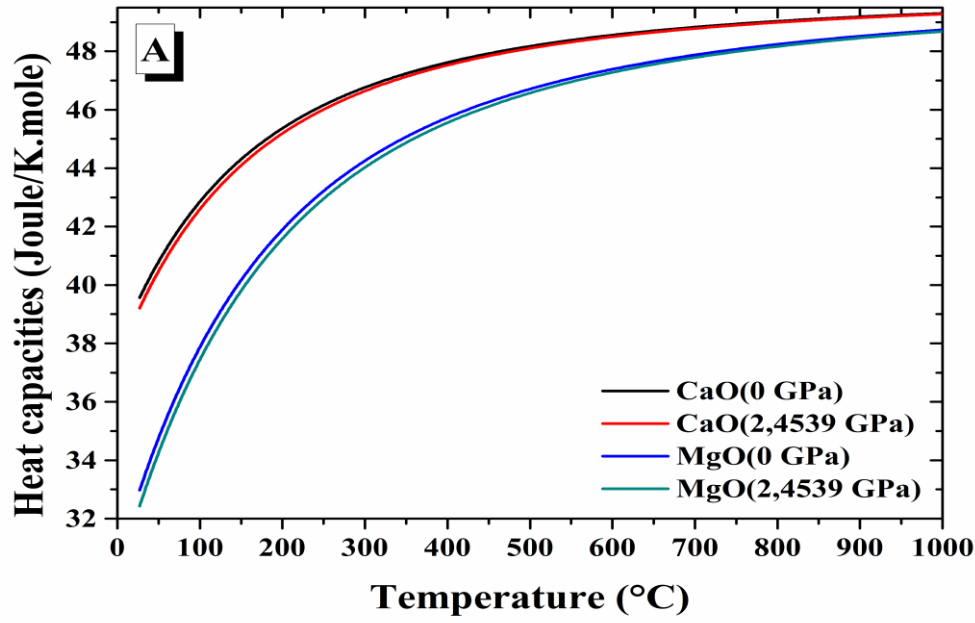
لكن مع الأسف لا تتوفر أي دراسات سابقة أشارت لهذه الطاقة، حتى يمكن المقارنة معها.

### 2-2-3-V السعة الحرارية بثبوت الحجم:

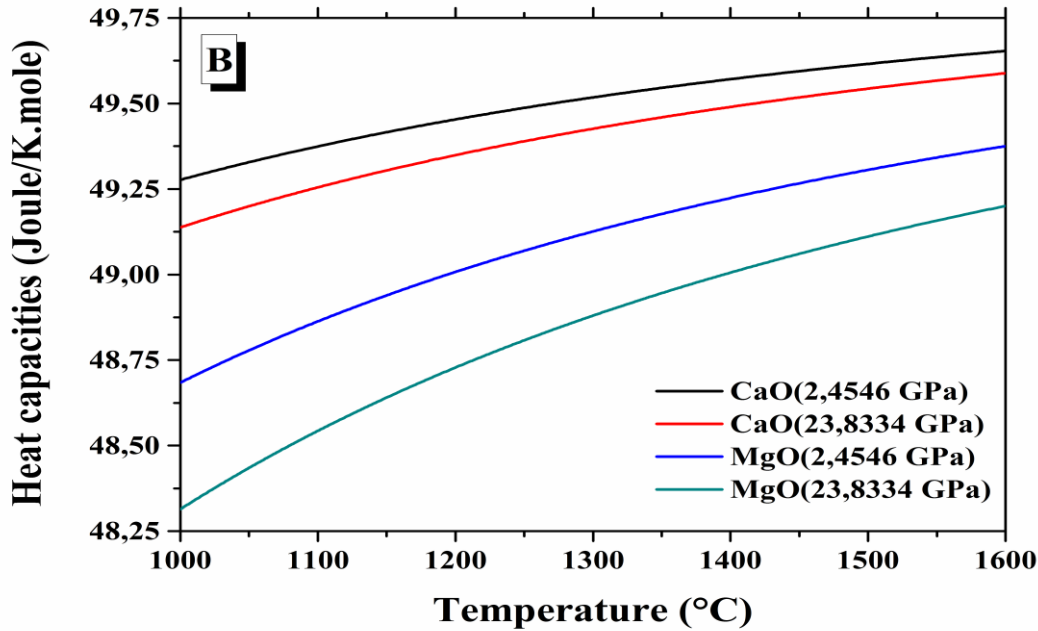
من خلال الجدول (3) و الأشكال (6-V، 9) من الملاحظ أن السعة الحرارية عند ثبوت الحجم للأكسيد الكالسيوم و أكسيد المغنيزيوم تنحصر في مجالات أضيقتها يكون من أجل الضغط 60.683 GPa و هي المقدر بـ 0.14 و 0.27 joule/mole.K على التوالي، و أطولها يكون من أجل الضغط 2.4539 GPa التي تقدر بـ 10.07 و 16.25 joule/mole.K على التوالي أيضا. لكن الحصر الفعلي لقيم هذه السعة و بالنسبة لأكسيد الكالسيوم يكون في مجالات أطولها المقدر بـ 9.71 joule/mole.K، بينما أضيقتها فيقدر بـ 0.09 joule/mole.K. و بالنسبة للأكسيد الثاني فيقدران على التوالي بـ 15.71 joule/mole.K و 0.24 joule/mole.K. هذين المجالين يظهران في نفس المنطقة لكلا الأكسيدين، و ذلك يكون و على التوالي في القشرة الأرضية و مجال ظهور الطور الثاني لأكسيد الكالسيوم. قيم هذه السعة تتغير عكسيا مع تغير الضغط، إذ من أجل القيم الدنيا للضغط تكون قيمها أعلى في نفس الطبقة.

قيم هذه السعة متزايدة بشكل غير خطي مع زيادة درجة الحرارة و هذا من أجل كل الضغوط و كلا الأكسيدين، إذ يكون أسرع في القشرة الأرضية مع تباطئه في بقية الطبقات. كذلك من الملاحظ أن قيم الفارق بين قيمها متقاربة جدا في القشرة الأرضية، و هو المتناقص دوما بزيادة درجة الحرارة. إذ يظهر متطابق في الشكل (6-V) عند درجات العلياء أي عند °C 1000، و هو الأقل فارق من أجل الأكسيدين و هو المقدر على التوالي بـ 0.03 و 0.05 joule/mole.K.

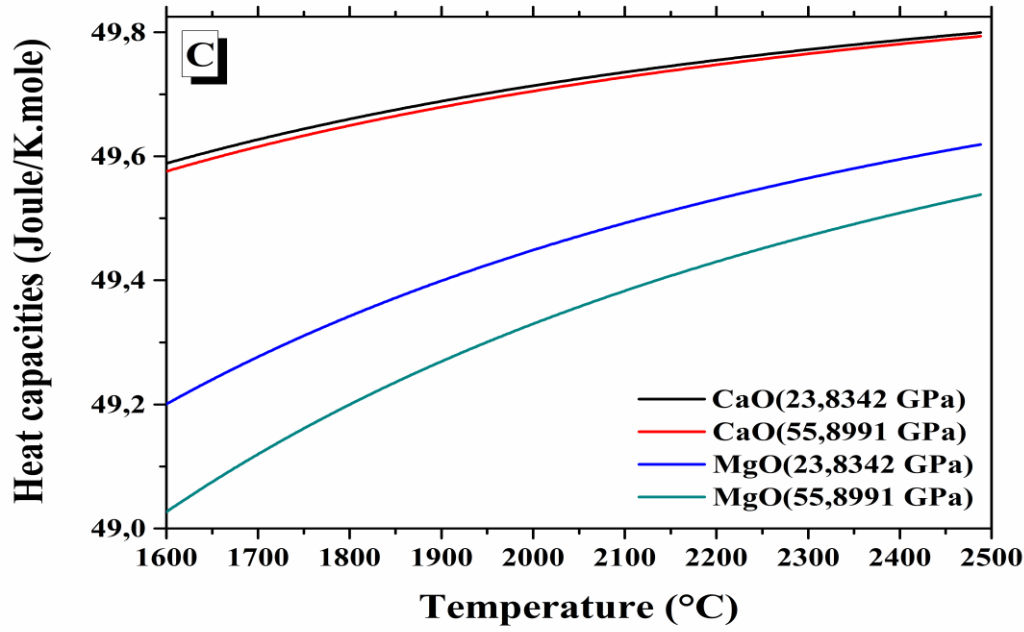




الشكل (6-V): تغيرات السعة الحرارية بثبوت الحجم لـ CaO و MgO بتغير درجة الحرارة و ضغط حدود القشرة الأرضية

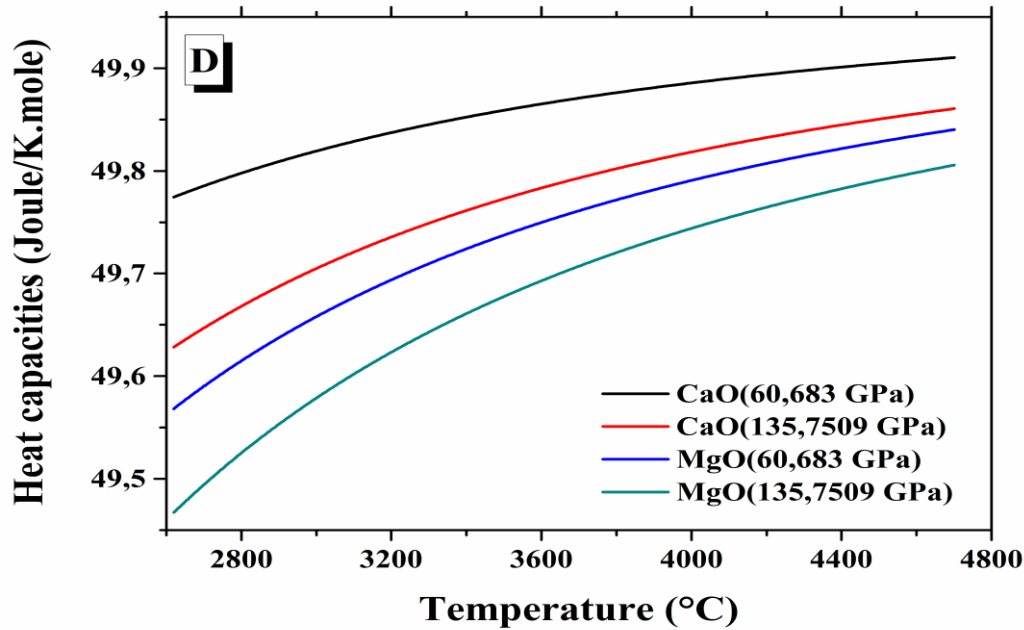


الشكل (7-V): تغيرات السعة الحرارية بثبوت الحجم بتغير لـ CaO و MgO درجة الحرارة و ضغط حدود الوشاح الأرضي العلوي



الشكل (8-V): تغيرات السعة الحرارية بثبوت الحجم لـ MgO و CaO بتغير درجة الحرارة و ضغط حدود الوشاح السفلي حتى ضغط تحول

الطوري لـ CaO



الشكل (9-V): تغيرات السعة الحرارية بثبوت الحجم لـ MgO و CaO بتغير درجة الحرارة و ضغط حدود الوشاح السفلي بداية من ضغط

تحول الطوري لـ CaO

بينما عند  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  فتكون على التوالي أيضا  $0.12$  و  $0.23\text{ joule/mole.K}$ ، إذ من واضح أنها أعلى. أما من خلال الشكل (8-V) يتضح أن هذا الفارق يكون ثابت و كذلك جد متقارب و شبه منطبق من أجل أكسيد الكالسيوم في طوره الأول من الوشاح السفلي الأرضي، إذ تقدر قيمته بـ  $0.01\text{ joule/mole.K}$  عند درجتي الحرارة  $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$  و  $2488\text{ }^{\circ}\text{C}$ . في نفس المنطقة (الشكل (8-V)) و بداية من الوشاح العلوي الأرضي (الشكل (7-V)) و بالنسبة لأكسيد المغنيزيوم هذا الفارق يأخذ تقريبا نفس القيمة و المقدرة بـ  $0.17$  عند درجة الحرارة  $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، أما عند  $1000$  و  $2488\text{ }^{\circ}\text{C}$  فيقدر على التوالي بـ  $0.08$  و  $0.37\text{ joule/mole.K}$  عند  $2620$  و  $4700\text{ }^{\circ}\text{C}$  يقدر الفارق على التتابع لأكسيد المغنيزيوم بـ  $0.10$  و  $0.03\text{ joule/mole.K}$  و لأكسيد الكالسيوم بـ  $0.15$  و  $0.05\text{ joule/mole.K}$ . هذا الفارق و الخاص بأكسيد الكالسيوم يزيد عن قيمته عند درجة الحرارة  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$  و هذا بداية من الوشاح العلوي الأرضي (الشكل (7-V)) بـ  $0.05\text{ joule/mole.K}$ ، بينما يقل بنفس المقدار عند درجة الحرارة  $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$  و في نفس المنطقة.

قيم هذه السعة عند الحدود الفاصلة بين الطبقات متساوية، إذا الفارق يكون معدوم. القيمة الناتجة عن دراستنا عند درجة حرارة الغرفة تزيد بحوالي  $3\text{ joule/mole.K}$  عن تلك القيمة الناتجة سواء عن العمل الحسابي [10]، أو العمل التجريبي [11]. ليبقى مقارنة قيم حساباتنا و الخاصة بالأكسيد الثاني بقيم نتائج دراسات أخرى غير ممكن، هذا يرجع لعدم توفرها.

### 3-2-3-V الأنتروبي:

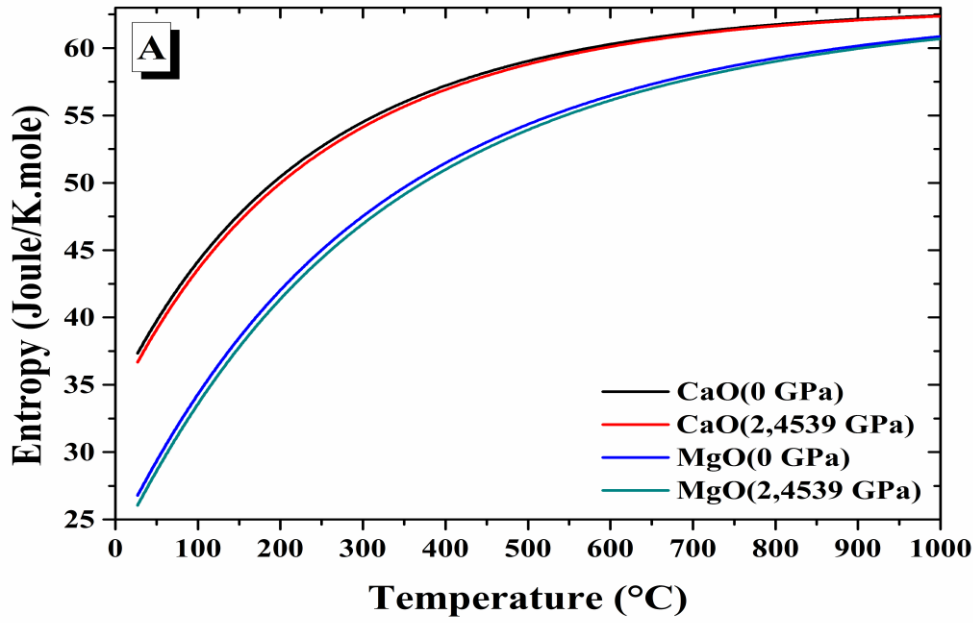
من الواضح من خلال الشكل (10-V) و الجدول (2-V) دائما أن تغير الانتروبي بتغير درجة الحرارة لكلا الأكسيدين تتوافق ما جاء عن تغير السعة الحرارية بتغير درجة الحرارة، حيث قيم هذا الانتروبي متزايدة بشكل غير خطي أيضا و هذا فقط في القشرة الأرضية. أين تنحصر قيم هذا الانتروبي ضمن مجالات عرضها  $25.08$  و  $34.08\text{ joule/mole.K}$  من أجل الضغط  $0\text{ GPa}$  و هذا من أجل أكسيد الكالسيوم و أكسيد المغنيزيوم على التوالي، أما من أجل الضغط  $2.4539\text{ GPa}$  فعرض هذه المجالات بنفس توالي الأكسيدين يقدر بـ  $25.69$  و  $34.64\text{ joule/mole.K}$ . لكن عرض المجالات الحقيقية فهي و على نفس التوالي مقدرة بـ  $25.03$  و  $33.91\text{ joule/mole.K}$ ، إذ يعتبر هذين المجالين الأطول على الإطلاق. كما من الملاحظ أن قيم الفارق بين قيمها متقاربة جدا في القشرة الأرضية، و هو المتناقص دوما بزيادة درجة الحرارة. إذ يظهر متطابق كذلك عند درجات العليا أي عند  $1000\text{ K}$ ، و هو الأقل فارق من أجل الأكسيدين و هو المقدر على التوالي بـ  $0.06$  و  $0.17\text{ joule/mole.K}$ . بينما عند  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  فتكون على التوالي أيضا  $0.66$  و  $0.73\text{ joule/mole.K}$ ، إذ من واضح أنها أعلى.

أما في الوشاح العلوي الأرضي فيوضح الشكل (11-V) و قيم في الجدول (2-V) أن عرض المجالات التي تنحصر ضمنها قيم السعة لكل أكسيد و على التوالي هي  $0.25$  و  $1.86\text{ joule/mole.K}$  عند  $1000\text{ }^{\circ}\text{C}$ ، هي  $0.66$  و  $2.70\text{ joule/mole.K}$  عند  $1600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . لكن عرض المجالات الحقيقية فيقدر بـ  $0.33$  و  $1.50\text{ joule/mole.K}$ ، من أجل نفس

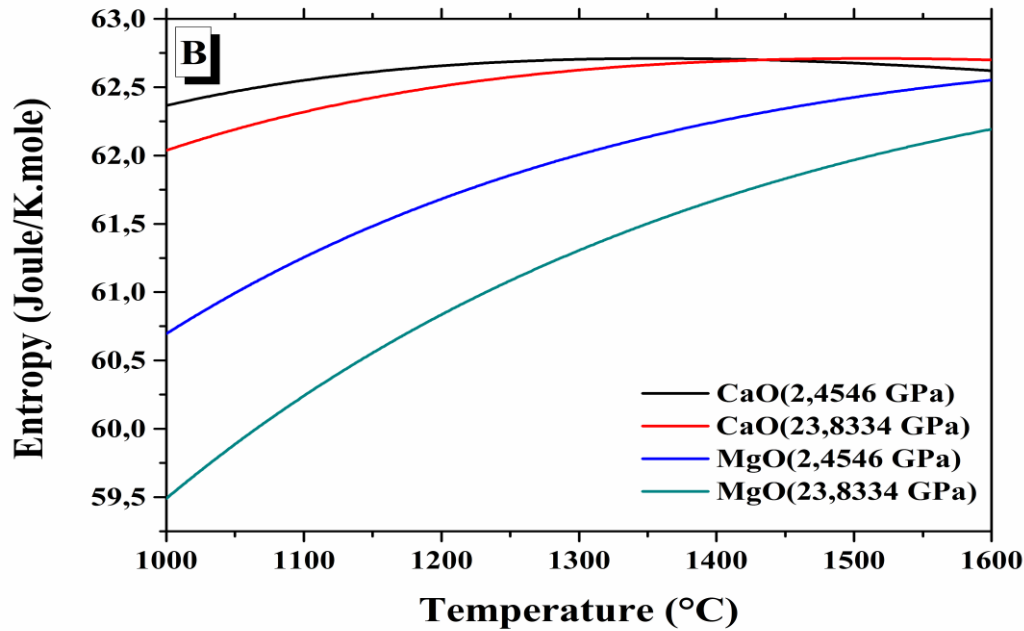
ترتيب الأكسيدين دوما. كذلك تستمر قيم هذا الأنثروبي بالزيادة مع درجة الحرارة، باستثناء القيم الخاصة بأكسيد الكالسيوم الخاص بالضغط 23.8334 GPa التي تثبت عند درجات الحرارة العالية. أما القيم الخاصة بنفس الأكسيد و الخاصة بالضغط 2.4546 GPa، فهي تتزايد حتى درجة الحرارة  $1440^{\circ}\text{C}$  تقريبا تصل إلى أعلى قيمة للأنثروبي، ثم تبدأ في التناقص بعد هذه الدرجة. لذلك فالفارق متناقص بالنسبة لأكسيد المغنيزيوم حيث مقاديره عند  $1000^{\circ}\text{C}$  هي 1.21 joule/mole.K، أما عند  $1600^{\circ}\text{C}$  فهي 0.36 joule/mole.K. أما بالنسبة لأكسيد الكالسيوم فالفارق يقدر عند  $1000^{\circ}\text{C}$  هي 0.33 joule/mole.K، إذا يتناقص هذا الفارق حتى درجة الحرارة  $1440^{\circ}\text{C}$  التي تتساوى عندها قيمة الأنثروبي بين الضغطين 2.4546 GPa و 23.8334 GPa. ليتزايد هذا الفارق ليصل عند  $1600^{\circ}\text{C}$  فهي 0.08 joule/mole.K.

في الوشاح السفلي الأرضي في جزءه الأول، حيث أكسيد الكالسيوم في طوره الأول يظهر من خلال الشكل-12 (V و قيم في الجدول (2-V) أن عرض المجالات التي تنحصر ضمنها قيم السعة لهذا الأكسيد هي 0.75 joule/K عند  $1600^{\circ}\text{C}$  ، 0.71 joule/mole.K عند 2488 K. لكن عرض المجالات الحقيقية فيقدر بـ 0.70 joule/mole.K، مع تناقص مستمر لقيم الأنثروبي و بفارق متزايد. هذا الفارق الصغير جدا في البداية أين يقدر بـ 0.01 joule/mole.K، بينما في النهاية فيقدر بـ 0.05 joule/mole.K. أما بالنسبة لأكسيد المغنيزيوم فان عرض مجال تغير الأنثروبي هنا يكون 0.48 joule/mole.K عند  $1600^{\circ}\text{C}$  و 0.97 joule/mole.K عند  $2488^{\circ}\text{C}$  ، لكن عرض المجال الحقيقي لهذا التغير فيقدر بـ 0.55 joule/mole.K تقريبا. إذ قيم هذا المعامل تتزايد دوما من اجل تغيرها بزيادة درجة الحرارة و هي الخاصة بقيمة الضغط 55.8991 GPa، بينما تلك الخاصة بقيمة الضغط 23.8342 GPa فتتزايد حتى درجة الحرارة المقدرتها تقريبا بـ  $1600^{\circ}\text{C}$ . هذه الدرجة تمثل درجة حرارة تطابق الأنثروبي لقيمتي الضغط، و التي منها تبدأ قيمه في التناقص. هذا يجعل الفارق في القيم هنا متناقص قبل هذه الدرجة، اين قيمته في البداية تقدر بـ 0.46 joule/mole.K. و متزايد لتصل قيمته إلى 0.04 joule/mole.K، و هذا في أعلى درجة حرارة.

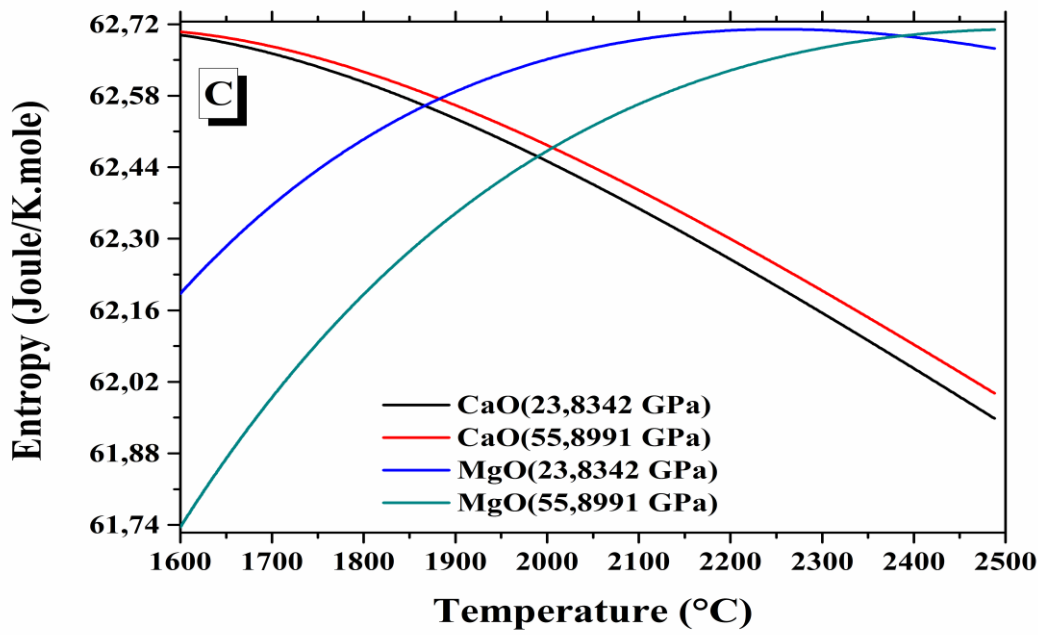
في القسم الثاني من الوشاح السفلي الأرضي، أي في الطور الثاني لأكسيد الكالسيوم فيظهر من الشكل-13 (V و قيم في الجدول (2-V) فإن مجالات قيم تغير الأنثروبي لهذا الأكسيد و الأكسيد الثاني هي على التوالي؛ 2.03 و 1.19 joule/mole.K عند  $2620^{\circ}\text{C}$  ، هي 1.44 و 0.78 joule/mole.K عند  $4700^{\circ}\text{C}$ . أما عرض مجالات التغير الحقيقي لقيم الأنثروبي لكل منهما و على التوالي أيضا 0.92 و 0.82 joule/mole.K. قيم هذا المعامل متناقصة مع الزيادة في درجة الحرارة و الأكسيد الثاني لقيمة الضغط 60.683 GPa، مع فارق متزايد من أجل الأكسيد الأول حيث قيم الفارق عند درجات الحرارة الدنيا هي 0.52 joule/mole.K، أما عند درجات الحرارة العليا هي 1.12 joule/mole.K. أما بالنسبة لأكسيد المغنيزيوم فتتزايد قيم هذا المعامل من اجل الضغط 60.683 GPa حتى درجة الحرارة  $3000^{\circ}\text{C}$  ، و انطلاقا منها تبدأ قيم الأنثروبي تتناقص كالبقية. لكن هناك درجة حرارة أقل يحدث عندها انطباق القيم بين الأنثروبي من اجل الضغطين، درجة الحرارة هذه تقدر بـ  $2760^{\circ}\text{C}$ .



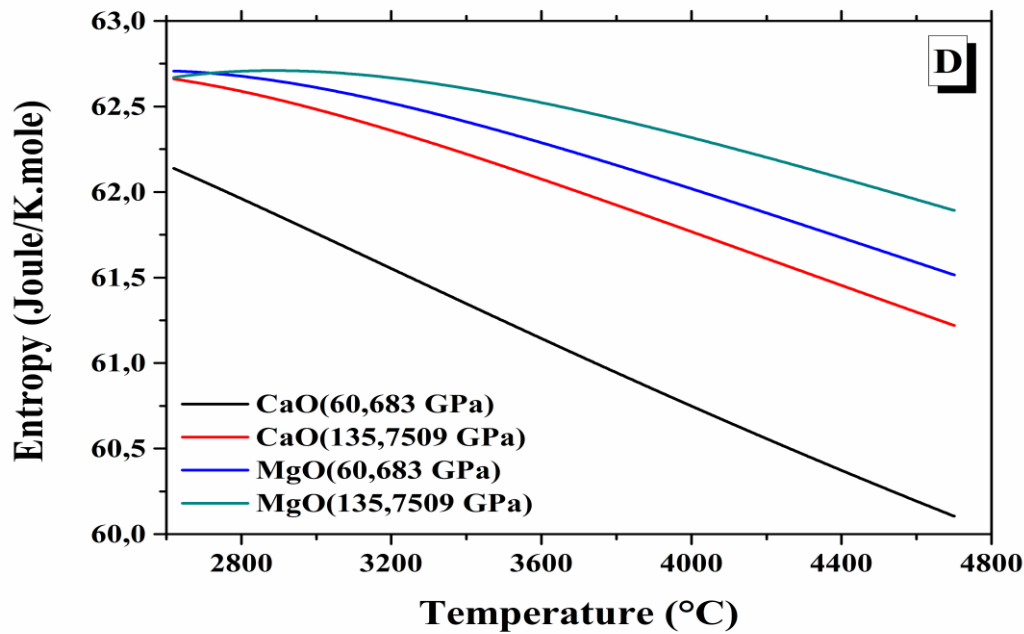
الشكل(10-V): تغيرات الانتروبي لـ  $\text{CaO}$  و  $\text{MgO}$  بتغير درجة الحرارة و ضغط حدود القشرة الأرضية



الشكل(11-V): تغيرات الانتروبي لـ  $\text{CaO}$  و  $\text{MgO}$  بتغير درجة الحرارة و ضغط حدود الوشاح الأرضي العلوي



الشكل (12-V): تغيرات الانتروبي لـ CaO و MgO بتغير درجة الحرارة و ضغط حدود الوشاح السفلي حتى ضغط تحول الطوري لـ CaO



الشكل (13-V): تغيرات الانتروبي بتغير درجة الحرارة و ضغط حدود الوشاح السفلي بداية من ضغط تحول الطوري لـ CaO

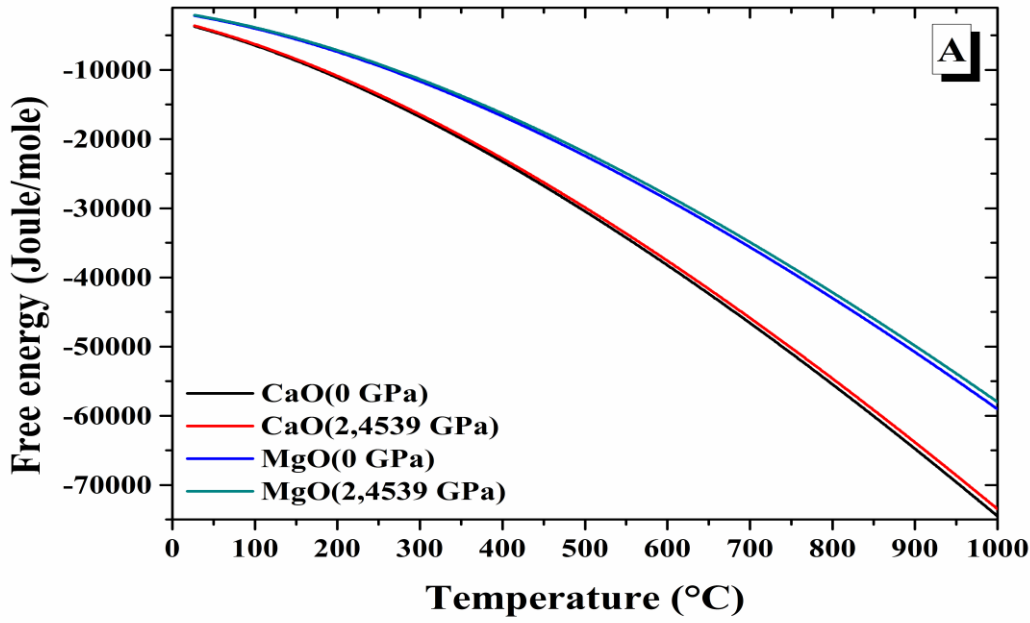
إذ الفارق يكون متناقص قبل هذا الدرجة و متزايد بعدها، حيث قيمه عند درجات الحرارة الدنيا 0.04 joule/mole.K، أما قيمه عند درجات الحرارة العليا هي 0.38 joule/mole.K.

قيم الانتروبي عند الحدود الفاصلة بين الطبقات متساوية، إذا الفارق يكون معدوم. بمقارنة نتائج حساباتنا الخاصة بأكسيد المغنيزيوم بالقيمة الناتجة عن الدراسة الحسابية [12] أو [13]، وجدنا أن الفارق و المقدر بـ 20 joule/K كبير لحد كبير أي أن التوافق غائب هنا. لكن مقارنة قيم حساباتنا و الخاصة بالأكسيد الثاني بقيم نتائج دراسات أخرى غير ممكن، هذا يرجع لعدم توفرها.

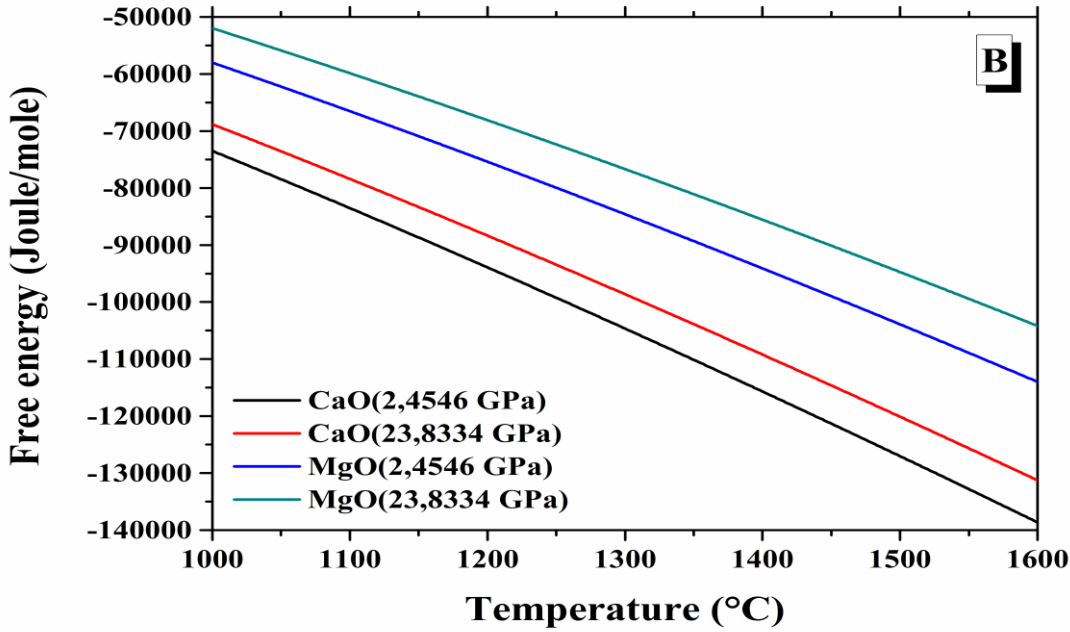
### 4-2-3-V الطاقة الحرة:

من خلال الأشكال (14-V, 17) و القيم المدونة في الجدول (2-V) يمكن ملاحظة أن تغير الطاقة الحرة بتغير درجة الحرارة في جميع الضغوط و بالنسبة لكلا الأكسيدين يوافق تغير الطاقة الداخلية، لكن بقيم متناقصة بشكل غير خطي و بفارق متزايد دوما. حيث أعلى قيمة لعرض مجالات التغير لكلا الأكسيدين تظهر عند ضغط بداية الوشاح السفلي الأرضي في القسم الأول، أين يكون أكسيد الكالسيوم مستقر في طوره الأول، إذ قيمها لهذا الأكسيد و الأكسيد الآخر على الترتيب هي؛ 299.10 و 271.16 kJoule/mole. أما أقلها فيظهر عند ضغط نهاية الوشاح العلوي الأرضي، حيث قيمها هي؛ 62.44 و 52.21 kJoule/mole. أما عرض مجالات التغير الحقيقية فيظهر الأعلى منها في نفس المكان السابق و هذا بالقيم 236.78 و 237.98 kJoule/mole، بينما يختلف مكان ظهور قيمه الأقل، حيث تظهر في بداية الوشاح العلوي الأرضي و تأخذ القيم 40.50 و 35.37 kJoule/mole.

أن قيم الفارق بين قيمها متقاربة جدا في القشرة الأرضية، إذ يظهر متطابق في الشكل (14-V) و هو الأقل فارق من أجل الأكسيدين و هو المقدر على التوالي بـ 356.99، 320.59 joule/mole عند 300 °C و بـ 1030.46، 1025.83 joule/mole عند 1000 °C. يكون هذا الفارق كذلك جد متقارب و شبه منطبق من أجل أكسيد الكالسيوم في طوره الأول من الوشاح السفلي الأرضي (انظر الشكل (16-V))، إذ يقدر هذا الفارق بـ 27.078، 42.363 kJoule/mole على التوالي من درجتي الحرارة 1600 °C و 2488 °C. هذا الفارق يأخذ تقريبا نفس القيم بداية من الوشاح العلوي الأرضي (انظر الشكل (15-V)) حتى حدود التحول الطوري للأكسيد الآخر من الوشاح السفلي الأرضي (انظر الشكل (16-V))، هذا يكون على التوالي؛ بقيم تقدر بـ 16.842، 27.078 kJoule/mole من أجل 1000 °C و 1600 °C على التتابع. كما يأخذ القيم تقدر بـ 33.373، 52.416 kJoule/mole من أجل 1600 °C و 2488 °C على التتابع أيضا. أعلى قيم للفارق تظهر في آخر الوشاح السفلي الأرضي، إذ عند 2620 °C قيمه بنفس ترتيب الأكسيدين هي 34.382، 13.559 kJoule/mole، أما إذ عند 4700 °C قيمه بنفس ترتيب الأكسيدين دوما هي 62.324، 24.995 kJoule/mole (انظر الشكل (17-V)).

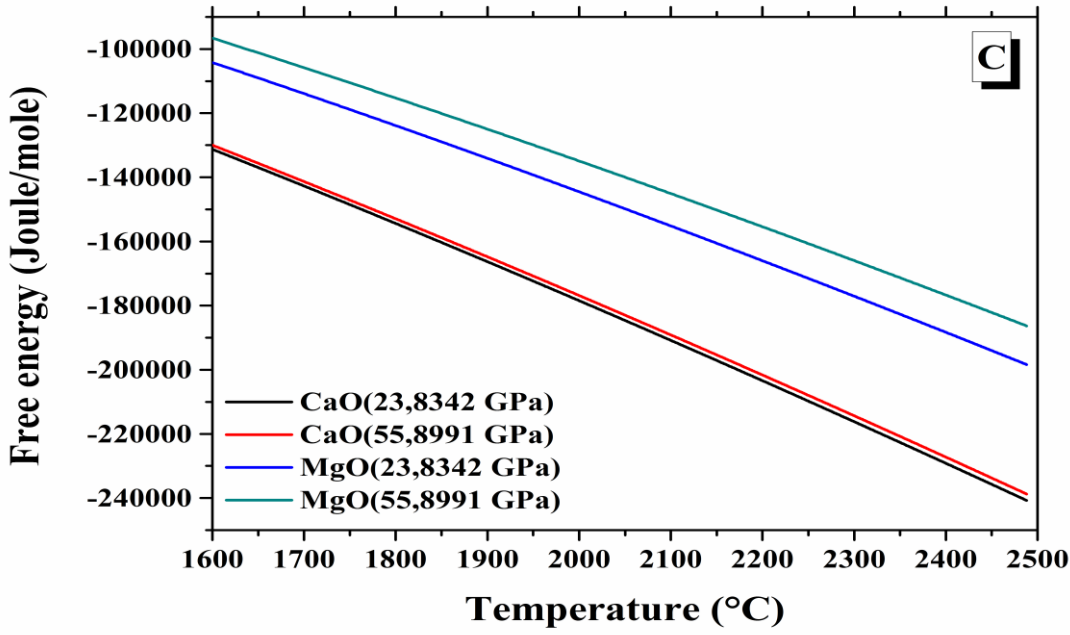


الشكل (14-V): تغيرات الطاقة الحرة لـ CaO و MgO بتغير درجة الحرارة و ضغط حدود القشرة الأرضية

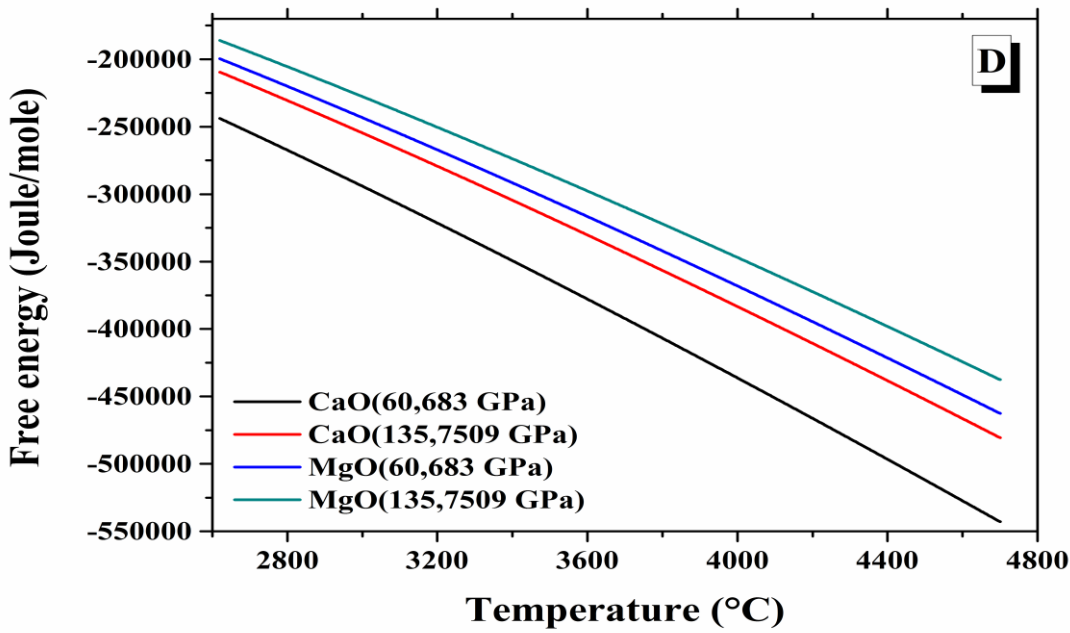


الشكل (15-V): تغيرات الطاقة الحرة لـ CaO و MgO بتغير درجة الحرارة و ضغط حدود الوشاح الأرضي العلوي





الشكل (V-16): تغيرات الطاقة الحرة لـ CaO و MgO بتغير درجة الحرارة و ضغط حدود الوشاح السفلي حتى ضغط تحول الطوري لـ CaO



الشكل (V-17): تغيرات الطاقة الحرة لـ CaO و MgO بتغير درجة الحرارة و ضغط حدود الوشاح السفلي بداية من ضغط تحول الطوري

لـ CaO

تعتبر قيم هذه الطاقة عند الحدود الفاصلة بين الطبقات هي تقريبا متساوية، ذلك فقط من اجل أكسيد الكالسيوم على حدود منطقة موهوسفيتش وهو المقدر بـ 0.27 joule/mole. على نفس الحدود و بالنسبة لأكسيد المغنيزيوم هذا الفارق يكون مقدرا بـ 10.809 kjoule/mole، أما على حدود المنطقة الفاصلة بين طبقتي الوشاح والفارق الخاص بنفس الأكسيد يقدر بـ 25.786 kjoule/mole و بالنسبة لأكسيد الكالسيوم و فيقدر بـ 17.275 kjoule/mole.

كذلك للأسف لم تشر أي من دراسات سابقة قيم هذه الطاقة، حتى يمكن المقارنة معها.

الجدول (2-V): قيم المعاملات المدروسة عند ضغوط التقطعات الأساسية لباطن الأرض حتى منطقة غوتنبرغ لكل من CaO و MgO.

	الضغط (GPa)	الأكسيد	درجة حرارة ديباي (K)	درجة الحرارة (K)	الطاقة الداخلية (Joule)	السعة الحرارية بثبوت الحجم (Joule/K.mole)	الانتروبي (Joule/K)	الطاقة الحرة (Joule)
القشرة الأرضية	0	CaO	665,51	300	18073,54	46,77	54,51	-16784,04
				1000	52025,25	49,30	62,42	-74527,54
		MgO	905,93	300	15143,34	44,25	47,52	-11650,18
				1000	48254,07	48,74	60,86	-59040,43
الوشاح الأرضي العلوي	2,4539	CaO	678,86	300	17899,23	46,64	54,13	-16427,05
				1000	51810,18	49,28	62,37	-73497,08
		MgO	925,45	300	14924,44	44,03	46,95	-11329,59
				1000	47957,45	48,68	60,70	-58014,60
الوشاح الأرضي السفلي قبل التحول الطوري لـ CaO	2,4546	CaO	678,86	1000	51810,12	49,28	62,37	-73496,80
				1600	81510,52	49,65	62,62	-138644,00
		MgO	925,46	1000	47957,37	48,68	60,70	-68823,14
				1600	77414,10	49,38	62,55	-131267,00
الوشاح الأرضي السفلي قبل التحول الطوري لـ CaO	23,8334	CaO	743,61	1000	50775,96	49,14	62,04	-58014,32
				1600	80419,35	49,59	62,70	-113992,09
		MgO	1052,14	1000	46067,83	48,31	59,49	-51981,10
				1600	75371,81	49,20	62,19	-104189,24
الوشاح الأرضي السفلي قبل التحول الطوري لـ CaO	23,8342	CaO	743,61	1600	80419,33	49,59	62,70	-131266,87
				2488	124565,3	49,80	61,95	-240730,70
		MgO	1052,14	1600	75371,75	49,20	62,19	-129975,36
				2488	119282,8	49,62	62,67	-238729,39
الوشاح الأرضي السفلي بعد التحول الطوري لـ CaO	55,8991	CaO	755,67	1600	80217,43	49,58	62,71	-104188,98
				2488	124355,7	49,79	62,00	-198367,57
		MgO	1164,95	1600	73588,33	49,03	61,74	-96601,84
				2488	117394,0	49,54	62,71	-186313,23
الوشاح الأرضي السفلي بعد التحول الطوري لـ CaO	60,683	CaO	831,07	2620	129619,5	49,77	62,14	-243850,39
				4700	233329,1	49,91	60,10	-542950,65
		MgO	1177,85	2620	123719,9	49,57	62,71	-199622,21
				4700	227179,1	49,84	61,52	-462593,70
الوشاح الأرضي السفلي بعد التحول الطوري لـ CaO	135,7509	CaO	1088,27	2620	125224,1	49,63	62,66	-209468,79
				4700	228756,2	49,86	61,22	-480626,98
		MgO	1315,60	2620	121433,5	49,47	62,67	-186063,09
				4700	224769,7	49,81	61,89	-437598,45

## خلاصة الفصل الخامس:

- نتائج حساباتنا من أجل كل درجة حرارة ديباي كانت متوافقة أيضا مع الدراسات السابقة، سواء كانت هذه الأعمال تجريبية أم حسابية أيضا.
- تم تحديد قيم درجة حرارة ديباي لكلا الأكسيدين عند ضغوط النموذج PREM الممثل للمادة الأرضية، هذا بعد اختيار كثيرات حدود لتغير هذه المعامل بتغير الضغط، بحساب ثوابت هذه التوابع.
- هذا التحديد مكننا من حساب تغير كل من الطاقتين الداخلية، الحرة، الانتروبي و السعة الحرارية بتغير درجة الحرارة عند الضغوط الحدودية للطبقات المتضمنة حدود الدراسة.
- عند 300 مطلقه هناك توافق جيد جدا بين نتائج حساباتنا و تلك الخاصة بالدراسات السابقة التي كان موضوعها أكسيد المغنيزيوم بالأخص قيمة الانتروبي، بينما التوافق ليس بتلك القوة و الخاصة بقيمة السعة الحرارية بثبوت الحجم.

## مراجع الفصل الخامس:

- [01] Achouri, A., Tlili, S., Kaddour, A., Nassiba, B., Nadjimi, M. S., Meddah, M. D., & Nassira, M. (2023). A study assessment of the thermodynamic properties of MgO and CaO at PREM pressures up to the outer core's limits of the Earth. *NeuroQuantology*, 21(7), 624.
- [02] Lu, L. Y., Cheng, Y., Chen, X. R., & Zhu, J. (2005). Thermodynamic properties of MgO under high pressure from first-principles calculations. *Physica B: Condensed Matter*, 370(1-4), 236-24
- [03] L.Fox, Romberg Integration for a class of singular integrands, The computer Journals, Oxford computing Laboratory 1967.
- [04] E. Tuncel, K. Colakoglu, E. Deligoz, Y.O. Ciftci, J. Phys. Chem. Solids 70 (2009) 371.
- [05] Hai-jun, H., & Fan-jie, K. (2011). The structural, elastic and thermodynamical properties of zinc-blende BeTe from first-principles. *Computational Materials Science*, 50(4), 1437-1441.
- [06] Hai-jun, H., & Fan-jie, K. (2011). The structural, elastic and thermodynamical properties of zinc-blende BeTe from first-principles. *Computational Materials Science*, 50(4), 1437-1441.
- [07] Sinogeikin, S. V., & Bass, J. D. (2000). Single-crystal elasticity of pyrope and MgO to 20 GPa by Brillouin scattering in the diamond cell. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 120(1-2), 43-62.

- [08] Cinthia, A. J., Priyanga, G. S., Rajeswarapalanichamy, R., &Iyakutti, K. (2015). Structural, electronic and mechanical properties of alkaline earth metal oxides MO (M= Be, Mg, Ca, Sr, Ba). *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 79, 23-42.
- [09] Vassiliou, M. S., & Ahrens, T. J. (1981). Hugoniot equation of state of periclase to 200 GPa. *Geophysical Research Letters*, 8(7), 729-732.
- [10] Karki, B. B., Wentzcovitch, R. M., De Gironcoli, S., &Baroni, S. (2000). High-pressure lattice dynamics and thermoelasticity of MgO. *Physical Review B*, 61(13), 8793.
- [11] R. A. Robie and B. S. Hemingway, U.S. Geological Survey Bulletin No. 2131, Washington, 1995.
- [12] Belmonte, D. (2017). First principles thermodynamics of minerals at HP–HT conditions: MgO as a prototypical material. *Minerals*, 7(10), 183.
- [13] Chopelas, A. (1990). Thermal expansion, heat capacity, and entropy of MgO at mantle pressures. *Physics and Chemistry of Minerals*, 17(2), 142-148.

## الخلاصة العامة

بعد التعرف على علم الزلازل الكوني و كيفية تقسيم الباطن الأرضي المقترح في النموذج PREM للطبقات المتمايزة، ذات الأبعاد و الضغوط و درجات الحرارة الجذ محددة. بالإضافة لمكوناتها المختلفة، التي منها الأكاسيد أو الأقطاب النقية مثل أكسيدي المنغنيزيوم و الكالسيوم. من جهة أخرى بينا العلاقة الوطيدة بين هذا العلم و فيزياء الأجسام الصلبة، الذي تستعمل مفاهيمه في البحث المعمق في التكوين الداخلي للكوكب.

بعد إهتمامنا بالتعرف على أكسيدي المنغنيزيوم و الكالسيوم، بالأخص بناءهما البلورية الممكنة و الدراسات السابقة التي اهتمت بهما. وجدنا أن الطرق الحسابية التي إستعملت في هذه الدراسات طرق قديمة، كما أن تناولها للخصائص البنيوية، المرونية و التيرموديناميكية كان بأشكال متفاوتة، إذ تطرق البعض لخصائص دون الأخرى ضمن شروط من الضغط و درجة حرارة متباينة.

لذا إستهدفنا في عملنا هذا إعادة دراسة مختلف هذه الخصائص حسابيا ، بتغير الضغط بالتحديد عند ضغوط النموذج PREM الممثل للمادة الأرضية، الذي افتقرت له معظم الدراسات السابقة. من أجل هذا الهدف استخدمنا الوظيفة PBEsol من تقريب GGA طريقة DFT التي ظهر سنة 2008 المتضمنة في برنامج CASTEP، إذ قمنا بحساب بعض من معاملات الخصائص البنيوية و المرونية لكل من أكسيدين بتغير الضغط في مجال من 0 حتى 140 GPa. فوجدنا:

- تأكيذا لإستقرار أكسيد المنغنيز في طوره الأول B1 في هذا المجال، بينما أكدنا حدوث التحول الطوري من الطور B1 نحو الطور الثاني B2 لأكسيد الكالسيوم عند ضغط دقيق جدا و المقدر بـ 59.2 GPa موافق لدراسات حسابية و أخرى تجريبية.

- أعطى الحساب معاملات كثيرة، و هي التي اعتبرناها كمعاملات أولية و المتمثلة في؛ ثابت البلور، حجم الخلية الأولية و الكثافة كخصائص بنيوية. و ثوابت المرونة و معاملي الإنضغاط الحجمي و القصي و درجة حرارة ديباي كجزء من الخصائص المرونية.

- أما النسبة الحجمية كأخر معامل بنيوي و سرع الموجات المرونية أو الزلزالية كجزء متبقي من الخصائص المرونية، فهي التي اعتبرناها معاملات تكميلية، لانها تحسب بالاعتماد على قوانين يمكن برمجتها بكل سهولة.

- و باستعمال الاستقطاب الرياضي، بتقريب تغير كل تلك المعاملات بتغير الضغط لتوايح كثيرات حدود استطعنا تحديد درجاتها و معاملاتهما. و بالتالي حددنا القيم البينية لكل معامل، و هي تلك التي تكون عند قيم النموذج .PERM

- دقق هذا الاختيار لتحديد الأعماق التي تتقارب عندها أو تنطبق عندها قيم الأكسيدين من جهة، و من جهة أخرى بين كل أكسيد و المادة الأرضية.
- كما حدد هذا التدقيق قيم كل هذه المعاملات عند حدود بين الطبقات الأرضية، أي أهم الفواصل بينها.
- هذا التحديد بالأخص للقيم البيئية لدرجة حرارة ديباي و بالاستعانة ببرمجة التكامل العددي لي ريدبرغ ، مكننا من حساب تغير كل من الطاقتين الداخلية، الحرة، الانتروبي و السعة الحرارية بثبوت الحجم بتغير درجة الحرارة عند الضغوط الحدودية للطبقات المتضمنة حدود الدراسة.
- نتائج حساباتنا من أجل كل المعاملات المحسوبة كانت متوافقة أيضا مع الدراسات السابقة، سواء كانت هذه الأعمال تجريبية أم حسابية أيضا.
- عند 300 مطلقة هناك توافق جيد جدا بين نتائج حساباتنا و تلك الخاصة بالدراسات السابقة التي كان موضوعها أكسيد المنغنيزيوم بالأخص قيمة الانتروبي، بينما التوافق ليس بتلك القوة و الخاصة بقيمة السعة الحرارية بثبوت الحجم.
- بالإمكان و في المستقبل اقتراح عدد توجهات البحث، التي تدخل في هذا النطاق دوما و هي:
  - استثمار نتائج هذه الدراسة لحساب معاملات أخرى، معامل يونغ، ثابت بواسون ... الخ كثوابت مرونة.
  - أيضا يمكن إتمام الدراسة لتشمل خصائص أخرى تتعلق بالمعاملات المدروسة هنا، كالخصائص التيرموديناميكية.
  - استثمار نتائج هذه الدراسة لحساب معاملات أخرى، السعة الحرارية بثبوت الضغط، التمددية الحرارية، الناقلية الحرارية ... الخ.
  - يمكن إعادة نفس خطوات الدراسة على العديد من المواد الأخرى.

## ملخص:

قمنا في عملنا هذا بدراسة بعض المعاملات للخصائص البنيوية، المرونية و التيوموديناميكية لأوكسيد المغنيزيوم (MgO) و الكالسيوم (CaO) عند ضغوط النموذج PREM. بواسطة الحساب مستخدمين نظرية الدالة الوظيفية للكثافة (DFT) بتقريب التدرج المعمم (GGA)، إذ اخترنا من بين توابع المتعددة التابع الحديث PBEsol. و بداية بالتحسين الهندسي أكدنا ان التحول الطوري لأوكسيد الكالسيوم من الطور B1 نحو الطور B2 يحدث عند 59.2 GPa، بينما يبقى أكسيد المغنيزيوم مستقر في طوره الأول B1. و على الرغم من الاختلاف الطفيف في نتائجنا عن الدراسات السابقة سواءا كانت تجريبية أم حسابية بالأخص عند الضغط الصفري، إلا انه التوافق يؤكد صدقية هذه النتائج. كذلك بعد إختيارنا درجة كثيرات الحدود الأنسب لتغير هذه المعاملات بتغير الضغط، تمكننا من المقارنة الدقيقة بين معاملات هذين الأوكسيدين و بينهما و بين ما يوفره النموذج PREM، بالإضافة تحديد قيم هذه المعاملات عند التقطعات الأساسية في الباطن الأرضي للمساهمة في قاعدة المعطيات العالمية. التوافق كذلك واضح من اجل قيم درجة حرارة ديباي لكلا الأوكسيدين، و قيم كل من السعة الحرارة بثبوت الحجم و الانتروبي عند 300 K الخاصتين بأوكسيد المغنيزيوم. بينما لم نستطع مقارنة نتائج حساباتنا الخاصة بكل من الطاقة الداخلية و الحرة للأوكسيدين و المعاملين الآخرين و الخاصين بأوكسيد الكالسيوم بنتائج الدراسات السابقة لعدم توفر قيمهما.

الكلمات المفتاحية: الخصائص البنيوية، الخصائص المرونية، الخصائص التيوموديناميكية، MgO، CaO، النموذج PREM

## Abstract:

In our work, we studied some parameters of the structural, elastic and tyodynamic properties of magnesium oxide (MgO) and calcium (CaO) at pressures of the PREM model. By calculation using density functional theory (DFT) with the generalized gradient approximation (GGA), as we chose from among several functions the modern function PBEsol. Starting with geometric optimization, we confirmed that the phase transformation of calcium oxide from phase B1 to B2 occurs at 59.2 GPa, while manganese oxide remains stable in its first phase, B1. Despite the slight difference in our results from the previous study, whether experimental or computational, especially at zero pressure, the agreement confirms the validity of these results. Also, after we chose the degree of the polynomials most appropriate to the change of these parameters with changes in pressure, we were able to accurately compare the parameters of these two oxides and between them and what is provided by the PREM model, in addition to determining the values of these parameters at the basic discontinuities in the subsurface to contribute to the global data base. The agreement is also clear for the Debye temperature of both oxides, and the values of both the heat capacity with constant volume and the entropy at 300 K for magnesium oxide. While we were not able to compare the results of our calculation for both internal and free energy of oxides and the tow thermodynamic parameters for calcium oxide with the results of previous studies because they are not available.

**Keywords:** structural properties, elastic properties, thermodynamic properties, MgO, CaO, PREM model