

جامعة قاصدي مرباح ورقلة
كلية الرياضيات وعلوم المادة
قسم الفيزياء



مذكرة : ماستر أكاديمي
الميدان: علوم المادة
تخصص : فيزياء إشعاعية
من إعداد الطالبة : صندالي زهية
الموضوع:

دراسة الخصائص البنيوية و الإلكترونية لعناقيد الذهب Au_n و
البلاتينيوم Pt_n ($n=2-10$)

نوقشت يوم: 04/06/2018

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

عاشوري عبد الرحيم	أستاذ محاضر.أ.	جامعة قاصدي مرباح ا ورقلة	رئيسا
بن مبروك لزه	أستاذ محاضر.أ.	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	مناقشا
بن طويلة عمر	أستاذ محاضر.أ.	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	مشرفا
بن كريمة يمينة			مساعد مشرفا

2017/2018

الإهداء

الحمد لله رب العلمين و الصلاة و السلام على خاتم الأنبياء و المرسلين

أهدي هذا العمل إلى:

إلى من أنار دربي و أعانني بالصلوات و الدعوات، و تعب في تعليمي و سندي

في الدنيا أغلى إنسان في الوجود أبي الحبيب محمد العيد.

إلى من سهرت و تعبت في تعليمي و أعانتي بدعواتها و صلواتها أمي الغالية

خيرة.

إلى من بهم أكبر و عليهم اعتمد و أمدوني بالعون و حفزوني لتقدم إخوتي

سمية، بلخير، إبراهيم، ميلود، غنية، عبد الغني و محبوبة قلبي كريمة

رعاكم الله ذخرا لي.

إلى كل الأصدقاء و الأحباب و أخص بالذكر رفيقات دربي فايزة، منصوره،

سليمة.

و إلى الصديق المخلص عقيل زهير والأستاذ صياد مصطفى و الأستاذ شعلان

وليد.

تشكرات

الحمد لله رب العلمين و الصلاة و السلام على قبلة القلوب سيدنا محمد و على اله و صحبه الغر الميامين و من سار على نهجه و اقتفى إلى يوم الدين و بعد:
و من حق النعمة الذكر، و أقل الجزاء للمعروف الشكر فبعد شكر المولى عز وجل المتفضل بجليل النعم و عظيم الجزاء يجدر بي أن أتقدم ببالغ الامتنان و جزيل العرفان إلى كل من وجهني و علمني و أخذ بيدي في سبيل إنجاز هذا العمل و أخص بالذكر الأستاذة الفاضلة : بن كريمة يمينة التي قومت، تابعت، صوبت بحسن إرشادها لي في كل مراحل العمل وفقها الله.

كما أتقدم بأسمى عبارات التقدير و الامتنان إلى مشرفي الأستاذ الفاضل : بن طويلة عمر على كل ما ممنحه لي من جهد و إرشاد و وقت في إنجاز هذا العمل وفقه الله.
كما أتقدم بجزيل الشكر و التقدير إلى أعضاء لجنة المناقشة المكونة من الأستاذ الفاضل عاشوري عبد الرحيم رئيسا والأستاذ الكريم بن مبروك لزهرة مناقشا لقبولهم مناقشة عملي و تصويبه أدام الله تألقهم .

كما أوجه جزيل الشكر إلى الوالدين الكريمين، كما أحمل الشكر و العرفان إلى كل من أمدني بالعلم و المعرفة، و أسد لي النصح و التوجيه في جميع مراحل تعليمي، و إلى كافة طلبة فيزياء إشعاعية دفعة 2018 و إلى كل من ساعدني في إنجاز هذا العمل من قريب أو بعيد.

الفهرس

الإهداء

تشكرات

المقدمة العامة

الفصل الأول: عموميات حول النانو و معدني الذهب و البلاينيوم

مقدمة

1.1 تعريف النانو (Nano):

2.1 تاريخ تقنية النانو:

3.1 تعريف علم تكنولوجيا النانو

4.1 تعريف تقنية النانو

5.1 مبدأ تقنية النانو

6.1 تعريف المواد النانوية

7.1 خواص المواد النانوية

1.7.1 الخواص الميكانيكية

2.7.1 درجة الانصهار

3.7.1 الخواص المغناطيسية

4.7.1 الخواص الكهربائية

5.7.1 الخواص الكيميائية

8.1 أشكال المواد النانوية

1.8.1 النقاط الكمية

2.8.1 الفولورين

3.8.1 الكرات النانوية

4.8.1 الأنابيب النانوية

5.8.1 الأسلاك النانوية

6.8.1 الألياف النانوية

7.8.1 تعريف الجسيمات النانوية

9.1 خصائص الجسيمات النانوية

1.9.1 الخصائص الفيزيائية

10.....	2.9.I الخصائص الكيميائية
10.....	3.9.I الخصائص الكهربائية
11.....	4.9.I الخصائص الحرارية
11.....	5.9.I الخصائص المغناطيسية
11.....	6.9.I الخصائص الضوئية
11.....	10. I تطبيقات تقنية النانو
11.....	1.10.I مجال الطب
11.....	2.10.I مجال الصناعة
12.....	3.10.I مجال الالكترونيات
12.....	4.10.I مجال الزراعة
12.....	5.10.I مجال الفضاء
12.....	11.I استخدامات تقنية النانو في المستقبل
13.....	12.I تعريف المعادن
13.....	13.I معدن الذهب (Aurum)
13.....	1.13.I تعريفه
14.....	2.13.I الذهب الأصفر
14.....	3.13.I الذهب الأبيض
14.....	14.I التركيب الكيميائي
14.....	15.I النظام البلوري
14.....	16.I الخصائص الفيزيائية
15.....	17.I تواجده في الطبيعة
15.....	18.I استخداماته
15.....	1.18.I مجال الصناعة
16.....	2.18.I مجال الطب
16.....	3.18.I مجال الفضاء
17.....	19.I معدن البلاتينيوم (Platinum)
17.....	1.19.I تعريفه
17.....	20.I تاريخ اكتشاف البلاتينيوم
17.....	21.I مجموعة فلزات البلاتينيوم

18.....	22.I التركيب الكيميائي
18.....	23.I النظام البلوري
18.....	24.I الخصائص الفيزيائية
18.....	25.I خواص عامة للبلاتينيوم
19.....	26.I إستخدامات البلاتينيوم
20.....	27.I العناقيد
20.....	1.27.I تعريفها
20.....	2.27.I دور العناقيد
21.....	مراجع الفصل الأول

الفصل الثاني: نظرية دالية الكثافة وبرنامج Siesta

22.....	مقدمة
22.....	1.II معادلة شرودينغر للبلورة:
24.....	1.1.II التقريب الأديباتيكي
24.....	2.1.II تقريب هارترى- فوك
25.....	1.2.1.II تقريب هارترى
26.....	2.2.1.II تقريب فوك
27.....	3.1.II نظرية دالية الكثافة DFT
28.....	1.3.1.II نظرية هوهنبارغ- كوهن
28.....	2.3.1.II مُعادلة كوهن- شام
29.....	3.3.1.II حلول مُعادلة كوهن- شام
31.....	4.3.1.II تقريب كثافة الموضع (LDA)
31.....	5.3.1.II تقريب التدرُّج المعمَّم (GGA)
32.....	2.II أقسام طرق الحساب
32.....	1.2.II طريقة شبه الكمون
32.....	2.2.II طريقة الكمون الكامل
32.....	3.II برنامج Siesta
33.....	1.3.II تعريف برنامج Siesta
33.....	2.3.II الخصائص الأساسية لبرنامج Siesta

33.....	3.3.II استخدامات برنامج Siesta
34.....	4.3.II طريقة الحساب باستعمال برنامج Siesta
35.....	4.II تطبيق محاكاة التلدين
35.....	1.4.II مبدأ تطبيق محاكاة التلدين
35.....	2.4.II طريقة تطبيق محاكاة التلدين
36.....	3.4.II المعايير المستخدمة في تطبيق محاكاة التلدين
37.....	مراجع الفصل الثاني

الفصل الثالث: النتائج و المناقشة

39.....	مقدمة
...39	1.III حساب الخصائص البنيوية والإلكترونية لعناقيد معدني الذهب (Au_n) و البلاتينيوم (Pt_n) ($n=2-10$)
39.....	1.1.III الخصائص البنيوية
39.....	1.1.1.III متوسط طول الرابطة (\bar{a})
41.....	2.1.1.III العناقيد المتوصل إليها لمعدني الذهب Au_n و البلاتينيوم Pt_n
42.....	2.1.III الخصائص الإلكترونية
42.....	1.2.1.III طاقة الربط E_{bin}
45.....	2.2.1.III التغير الثاني في طاقة الربط $E(n)$ Δ_2
46.....	3.2.1.III كمون التأين العمودي (PI_V)
49.....	4.2.1.III كثافة الحالات (DOS)
58.....	الخلاصة
59.....	مراجع الفصل الثالث

قائمة الأشكال

الفصل الأول

- 03 الشكل I-1: تمثل صورة للهيكل المشقي .
- 06 الشكل I-2: يمثل النقطة الكمية.
- 06 الشكل I-3: يمثل الفولورين.
- 07 الشكل I-4: يمثل كرات نانوية .
- 07 الشكل I-5: يمثل الأنابيب النانوية .
- 08 الشكل I-6: يمثل الأسلاك النانوية.
- 09 الشكل I-7: يمثل صورة الألياف النانوية .
- 10 الشكل I-8: يمثل صورة للحسيمات النانوية .
- 13 الشكل I-9: يمثل صورة لمظهر الذهب الأصفر .
- 17 الشكل I-10: يمثل صورة لمظهر البلاتينيوم.

الفصل الثاني

- 30 الشكل II-1: مخطط لنظرية دالية الكثافة.

الفصل الثالث

- 40 الشكل III-1: متوسط طول الرابطة للعناقيد Au_n و Pt_n بدلالة حجم العنقود.
- 41 الشكل III-2: العناقيد الأكثر استقرارا لمعدني الذهب Au_n و البلاتينيوم Pt_n .
- 44 الشكل III-3: طاقة الربط للعناقيد Au_n و Pt_n بدلالة حجم العنقود.
- 46 الشكل III-4: التغير الثاني في طاقة الربط للعناقيد Au_n و Pt_n بدلالة حجم العنقود.
- 48 الشكل III-5: كمون التآين العمودي للعناقيد Au_n و Pt_n بدلالة حجم العنقود.
- 49 الشكل III-6: كثافة الحالات للعنقودين Pt_2 و Au_2 .
- 50 الشكل III-7: كثافة الحالات للعنقودين Pt_3 و Au_3 .
- 51 الشكل III-8: كثافة الحالات للعنقودين Pt_4 و Au_4 .
- 52 الشكل III-9: كثافة الحالات للعنقودين Pt_5 و Au_5 .

- 53 الشكل **III-10**: كثافة الحالات للعتقودين Pt_6 و Au_6 .
- 54 الشكل **III-11**: كثافة الحالات للعتقودين Pt_7 و Au_7 .
- 55 الشكل **III-12**: كثافة الحالات للعتقودين Pt_8 و Au_8 .
- 56 الشكل **III-13**: كثافة الحالات للعتقودين Pt_9 و Au_9 .
- 57 الشكل **III-14**: كثافة الحالات للعتقودين Pt_{10} و Au_{10} .

قائمة الجداول

الفصل الأول

- 04 الجدول 1-I: يمثل أهم المبادئ المميزة لتقنية النانو و كيفية الاستفادة منها.
- 15 الجدول 2-I: يمثل بعض الخواص الفيزيائية لمعدن الذهب.
- 19 الجدول 3-I: يمثل بعض الخواص العامة لمعدن البلاتينيوم.

الفصل الثاني

- 27 الجدول 1-II: التطورات التي شهدتها نظرية دالية الكثافة (DFT).

الفصل الثالث

- 39 الجدول 1-III: متوسط طول الرابطة لعناقيد: معدني الذهب (Au_n) و البلاتينيوم (Pt_n).
- 43 الجدول 2-III: قيم الطاقة الكلية للعناقيد Au_n و Pt_n و كذا طاقة الربط.
- 45 الجدول 3-III: قيم التغير الثاني في طاقة الربط $\Delta_2 E(n)$ (ev).
- 47 الجدول 4-III: كمون التأين العمودي للعناقيد Au_n و Pt_n .

المقدمة العامة

المقدمة العامة

تلعب فيزياء المواد دورا مهما في التطبيقات التكنولوجية، بحيث تطورت في العديد من المجالات، و تعتبر المعادن النبيلة من بين أهم المواد التي حظيت باهتمام كبير في علوم الفيزياء والكيمياء. و قد تزايد هذا الاهتمام بشكل أكبر عند ظهور ما يسمى بتكنولوجيا النانو التي تقوم على استخدام عناقيد المعادن النبيلة في التقنيات الحديثة، و قد تمت بشكل مكثف في السنوات الأخيرة، نظرا لإمكانية تطبيقها بشكل كبير في عدة مجالات، و ذلك لما تنفرد به من خصائص بصرية، إلكترونية و مغناطيسية. من خلال هذا العمل سنسعى لدراسة نظرية لعناقيد المعادن النبيلة من بينها عناقيد الذهب و البلاتينيوم و ذلك انطلاقا من العنقود المتكون من ذرتين إلى غاية العنقود المتكون من عشرة ذرات، و هذا باستخدام برنامج المحاكاة *Siesta*، و الذي يعتبر من بين أهم برامج المحاكاة المستخدمة في فيزياء الجسم الصلب و الكيمياء الكمية. و الذي نهدف من خلاله إلى تحديد و دراسة الخصائص البنيوية و الإلكترونية لعناقيد المعادن النبيلة (الذهب و البلاتينيوم)، لذا ارتأينا أن تكون خطة دراستنا التي سنعتمد عليها تتضمن مقدمة عامة لتقديم العمل بالإضافة إلى ثلاثة فصول لنختتمها بخاتمة بمثابة خلاصة نبين من خلالها مختلف النتائج المتوصل إليها:

الفصل الأول: قمنا فيه بدراسة نظرية حول تكنولوجيا النانو بالإضافة إلى أهم تطبيقاتها و تقدم الآفاق المستقبلية لهذه التكنولوجيا زيادة إلى تقديم عموميات حول كل من معدني الذهب و البلاتينيوم و أهم تطبيقاتهم في معظم المجالات كما تطرقنا إلى التعريف على عناقيد المعادن النبيلة و الدور الذي تلعبه في معظم المجالات.

الفصل الثاني: وصف لنظرية دالية الكثافة و تطورها التاريخي و التعريف بمختلف طرق الحساب المستخدمة في برامج المحاكاة بالإضافة إلى التعريف بمحاكاة التلدين و كيفية استخدامها.

الفصل الثالث: تحليل النتائج المتحصل عليها و مناقشتها و تحديد الخصائص البنيوية (متوسط طول الرابطة و البنى الإلكترونية لعناقيد معدني الذهب و البلاتينيوم) و الإلكترونية مثل (طاقة الربط، التغير الثاني في طاقة الربط بالإضافة لكمون التأين العمودي و كثافة الحالات) لعناقيد معدني الذهب و البلاتينيوم.

**الفصل الأول:
عموميات حول النانو و معدني الذهب
و البلاتينيوم**

مقدمة

تعد تقنية تكنولوجيا النانو (التقنيات المتناهية في الصغر) من مجالات البحث الجديدة و السريعة جدا، حيث يؤكد العديد من العلماء العاملين في هذا المجال بأنها سوف تحدث ثورة صناعية جديدة في المستقبل القريب في معظم المجالات، إذ تقوم على استخدام عناقيد الذهب و البلاتينيوم في التقنيات الحديثة، و يتزايد الاهتمام أكثر بمعدني المعدنين لكونهما الأساس في معظم التطبيقات و من أهمها الصناعة.

من خلال هذا الفصل سنتطرق إلى التعريف بتكنولوجيا النانو ، و أهم خصائصه و تطبيقاته في معظم المجالات ، بالإضافة إلى التعريف بمعدني الذهب و البلاتينيوم و التذكير بأهم الخصائص الفيزيائية و الكيميائية المميزة لهم، و كذا تعريف بالعناقيد و الدور الذي تلعبه في العديد من التطبيقات الصناعية.

1.1 تعريف النانو (Nano):

هي كلمة من أصل يوناني و هي مشتقة من الكلمة الإغريقية نانوس و تعني القزم (Dwarf)، و يقصد بها كل ما هو متناهي في الصغر كما تستعمل النانو في الرياضيات للتعبير عن الجزء من المليار من وحدة القياس ، أي بمعنى آخر أن نانو مترا واحدا يساوي جزء من مليار جزء من المتر الواحد أي 10^{-9} متر، و هو ما يعادل قياس طول خمس ذرات إذا ما وضعت الواحدة تلو الأخرى [01-02].

2.1 تاريخ تقنية النانو:

تعتبر تقنية النانو من بين التقنيات المستخدمة قديما جدا، و يعود ذلك إلى الحضارة الإغريقية و الحضارة الصينية في صناعة الزجاج و يعد الإناء الإغريقي الشهير ليكوروجز و الذي يغير لونه تبعا لزواوية سقوط الضوء أحد أقدم التطبيقات لهذه التقنية حيث أستخدم في صناعته جسيمات نانوية من الذهب و قد تم خلطها بالزجاج.

و يعد السيف الدمشقي المعروف بصلابته و مرونته أحد أقدم التطبيقات لتقنية النانو، حيث صنع من فولاذ أطلق عليها اسم الـ ووترز (wootz) و هو فولاذ يصنع في الهند بطريقة خاصة، و قد درس الباحث الألماني صورا للسيف الدمشقي التقطها بالمجهر

الإلكتروني و عشر فريقه على تراكيب لأناييب بأحجام نانوية داخل هذا الفولاذ تشبه الأناييب الكربونية النانوية التي يوظفها المصممون في التقنيات الحديثة لصنع منتجات متينة تتصف بخفة وزنها [01].



الشكل I-1: تمثل صورة للسيف الدمشقي [01].

3.I تعريف علم تكنولوجيا النانو

هو علم حديث يبحث في تصميم أجهزة متناهية في الصغر، و يعتمد أساسا على تعديل البناء الجزيئي أو الذري للمادة بحيث يكون متوافقا مع قوانين الفيزياء و الكيمياء كما يتم من خلاله القدرة على رؤية و قياس و معالجة و إنتاج أشياء بمقياس واحد على مئة نانو متر [02].

4.I تعريف تقنية النانو

هي تقنية تقوم على بناء المادة و تركيبها انطلاقا من الذرة الواحدة، أي برصف ذرة إلى جانب ذرة للحصول على المادة المطلوبة، حيث يمكن ترتيب حوالي تسعة ذرات بجانب بعضها البعض على النانو متر الواحد ، و ذلك للحصول على منتجات متميزة و فريدة التوظيف في التطبيقات المختلفة [02].

5.I مبدأ تقنية النانو

يعتمد مبدأ هذه التقنية على التقاط ذرات متناهية الصغر لأي مادة و التلاعب بها و تحريكها من مواضعها الأصلية إلى مواضع أخرى، ثم دمجها مع ذرات مواد أخرى لتكوين شبكة بلورية لكي نحصل على مواد نانوية الأبعاد متميزة الخواص عالية الأداء. و يتواجد هناك العديد من المبادئ التي تميز هذه التقنية عن باقي التقنيات المعرفة لدينا و هي سبب اهتمام العلماء للوصول إلى هذا الحجم النانوي. و في هذا الجدول سنستعرض أهم هذه المبادئ و الفائدة منها [03]:

الجدول I-1: يمثل أهم المبادئ المميزة لتقنية النانو و كيفية الاستفادة منها [03].

الميزة	المبدأ
إمكانية بناء أي مادة في الكون لأن الذرة هي وحدة البناء لكل المواد.	إمكانية التحكم بتحريك ذرات منفردة و إعادة ترتيبها.
اكتشاف خصائص مميزة للمواد يستفاد منها في الكثير من الاختراعات و المجالات التطبيقية.	الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للمادة عند مقياس النانو تختلف عن الخصائص لنفس المادة في الحجم الطبيعي.
ترتبط العلوم و تشجع الجميع باختلاف تخصصاتهم العلمية على الدخول في مجالها و التعاون فيما بينهم.	تعتمد تقنية النانو على مبادئ الفيزياء و الكيمياء و الأحياء و الهندسة الكهربائية و الإلكترونيات.
تصبح خصائص المواد و الآلات أفضل، فهي أصغر و أخف و أقوى و أسرع و أقل استهلاكاً للطاقة.	إمكانية التحكم بالذرات في تصنيع المواد و الآلات و تنقيتها من الشوائب و تخليصها من العيوب.
تحول الخيال العلمي إلى واقع حقيقي.	تعتمد تقنية النانو على الأبحاث العلمية التي تتصف بإمكانية تطبيقها في اختراعات و استخدامات مفيدة.

6.I تعريف المواد النانوية

هي تلك الفئة المتميزة من المواد المتقدمة التي يمكن إنتاجها بحيث تتراوح مقاييس أبعادها أو أبعاد حبيباتها الداخلية بين 1 نانو متر و 100 نانو متر و قد أدى صغر هذه المواد إلى اختلاف صفاتها عن المواد الأكبر حجماً (أكبر من 100 نانو متر) [03].

7.I خواص المواد النانوية

تتميز هذه المواد بجملة من الخواص ومن أهمها:

1.7.I الخواص الميكانيكية

من خلال تصغير مقياس حبيبات المادة و التحكم في ترتيب ذراتها، ترتفع قيم الصلابة للمواد الفلزية و سبائكها و كذلك تزيد مقاومتها لمواجهة إجهادات الأحمال المختلفة الواقعة عليها [01].

2.7.I درجة الانصهار

تتأثر قيم درجات حرارة انصهار المادة بتصغير أبعاد مقاييس حبيباتها فمثلاً درجة انصهار الذهب هي 1064 درجة مئوية و إذا قمنا بإنقاص أقطار حبيبات الذهب فإن درجة الانصهار تنقص حوالي 500 درجة مئوية [01].

3.7.I الخواص المغناطيسية

كلما صغر حجم الجسيمات النانوية و تزايدت مساحة أسطحها الخارجية ، و وجود الذرات على تلك الأسطح كلما زادت قوة المغناطيس و شدته. و ذلك لأن قوة المغناطيس تعتمد اعتمادا كبيرا على مقياس أبعاد حبيبات المادة المصنوع منها [01].

4.7.I الخواص الكهربائية

تزداد قدرة المواد على توصيل التيار الكهربائي، كلما صغر أحجام حبيبات المواد النانوية حيث يؤثر إيجابيا على خواصها الكهربائية، كما تستخدم المواد النانوية في صناعة أجهزة الحساسات الدقيقة و الشرائح الإلكترونية في الأجهزة الحديثة [01].

5.7.I الخواص الكيميائية

يزداد تفاعل الجسيمات النانوية إذا كانت بنفس الحجم و متجانسة [01].

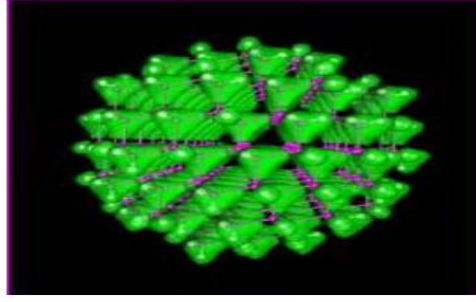
8.I أشكال المواد النانوية

تتخذ المواد النانوية أشكالا عدة، لكل منها تركيب و خصائص و مقياس لقطرها و طولها، و لكل منها استخدامات مميزة أيضا و يمكن تصنيفها حسب الشكل إلى [01]:

1.8.I النقاط الكمية

و هي عبارة عن تركيب نانوي شبه موصل، ثلاثي الأبعاد يتراوح بعدها بين 2 و 10 نانو متر، و هذا يقابل (10-50) ذرة في القطر الواحد، و (100-100000) ذرة في حجم النقطة الكمية الواحدة [01].

حيث عندما يكون قطر النقطة الكمية يساوي 10 نانو متر فإلغاه إذا رصفنا 3 ملايين نقطة كمية بجانب بعضها البعض نحصل على طول يساوي عرض إصبع إبهام الإنسان [01].



الشكل I-2: يمثل النقطة الكمية [02].

و من أهم خصائصها مايلي [02]:

- ✓ يتكيز حجمها على خصائصها الإلكترونية و الضوئية.
- ✓ تتأثر بالحصر الكمي الخاضع لميكانيك الكم.

2.8.I الفولورين

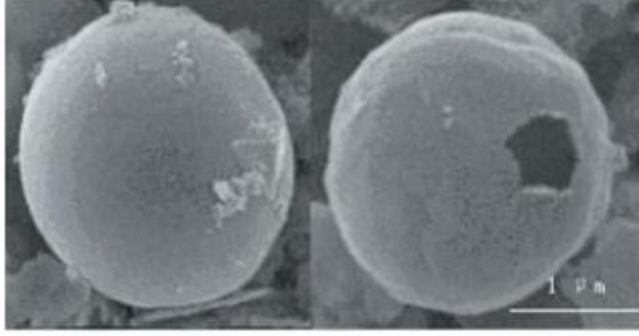
تركيب نانوي غريب آخر للكربون و هو عبارة عن جزيء مكون من 60 ذرة كربون ويرمز لها بالرمز C_{60} ، حيث يشبه كرة القدم و قد سمي بالفولورين نسبة للمخترع و المهندس المعماري "بكمينستر فولر" و قد تم اكتشافه عام 1985 م [02].



الشكل I-3: يمثل الفولورين [02].

3.8.I الكرات النانوية

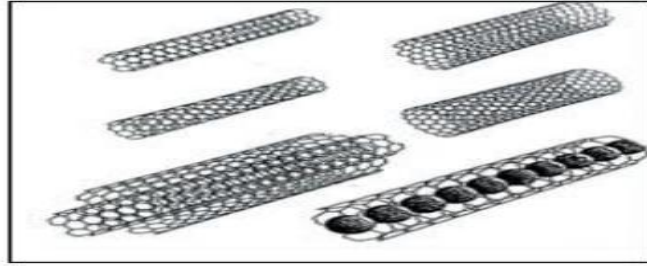
هي مواد نانوية كروية الشكل متعددة القشرة و خاوية المركز، حيث لا توجد فجوات على سطحها و يبلغ قطرها 500 نانومتر أو أكثر للكرة الواحدة، و أهمها كرات الكربون النانوية و تسمى الفلورين [02].



الشكل I-4: يمثل كرات نانوية [01].

I. 4.8. الأنابيب النانوية

هي شرائح تطوى بشكل اسطواني، و غالبتكون إحدى نهايتي الأنبوب مفتوحة و الأخرى مغلقة على شكل نصف كرة ، يبلغ قطرها أقل من 1 نانو متر إلى 100 نانو متر و طولها 100 مايكرو متر و من أهمها أنابيب الكربون النانوية و تكون على شكل إما مستقيمة، لولبية، متعرجة، خيزرانية، مخروطية [02].



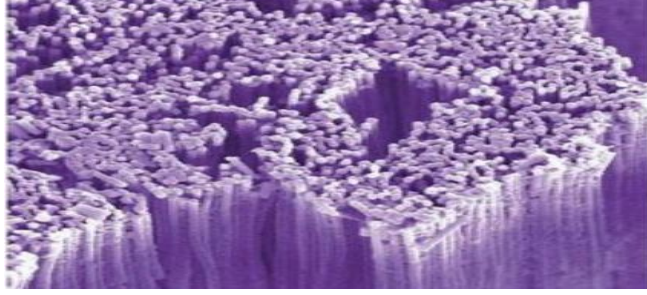
الشكل I-5: يمثل الأنابيب النانوية [02].

و من أهم خصائصها [03]:

- ✓ نسبة مساحة سطحها أكبر من حجمها (أي عدد ذرات السطح كبيرة مقارنة بعدد ذرات الحجم).
- ✓ تتميز بخصائص غير متوقعة كالقوة و الصلابة و التوصيل الكهربائي.
- ✓ يمكننا صنعها من مواد عضوية كالكربون أو غير عضوية كأكسيد الفلزات.
- ✓ بوجود تشابه في تركيب بين أنابيب أكاسيد الفلزات و أنابيب الكربون النانوية، حيث تختلف بأنها أثقل و أضعف من أنابيب الكربون.

5.8.I الأسلاك النانوية

هي مواد نانوية ذات بعد واحد تحضر في المختبر من مواد معدنية أو شبه موصلة أو عازلة، عضوية أو غير عضوية ، حيث يقل قطرها عن 1 نانو متر ولها أطوال مختلفة تصل إلى 100 ميكرومتر، كما لها أشكال مختلفة من بينها الحلزونية [03].



الشكل I-6: يمثل الأسلاك النانوية [01].

و من بين أهم خصائص الأسلاك النانوية [03]:

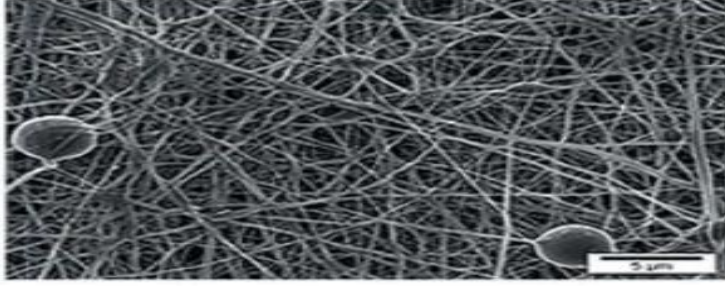
- ✓ نسبة بين طولها و عرضها تزيد عن 1000 مرة لذلك تسمى بالمواد ذات البعد الواحد.
- ✓ تتفوق على الأسلاك التقليدية ثلاثية الأبعاد.
- ✓ تخضع للحصر الكمي المبني على ميكانيك الكم.
- ✓ تتميز بتوصيلية كهربائية تأخذ قيما محددة.
- ✓ غير متواجدة في الطبيعة بل تحضر معمليا.

من أهم استخداماتها [03]:

- ✓ تستخدم في ربط مكونات إلكترونية دقيقة داخل دائرة صغيرة.
- ✓ تستخدم في عمل وصلات ثنائية و ترانزستورات معقدة.
- ✓ تستخدم في الحساسات الحيوية.
- ✓ قد تستخدم لصنع كمبيوتر رقمي.

6.8.I الألياف النانوية

هي عبارة على مواد نانوية بشكل ألياف ذات قطر أقل من 100 نانو متر و تتألف من عدة أشكال منها: ألياف سداسية أو حلزونية أو تكون بشكل حبة قمح [03].



الشكل I-7: يمثل صورة الألياف النانوية [03].

من أهم خصائصها مايلي [03]:

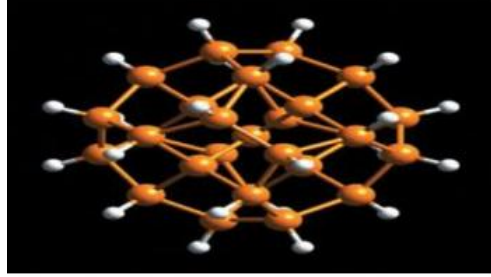
- ✓ نسبة مساحة سطحها كبيرة مقارنة مع حجمها، أي أن عدد ذرات السطح يفوق عدد ذرات الحجم.
- ✓ تتميز بخواص الصلابة و قوة الشد و غيرها.
- ✓ تتميز بصعوبة التحكم في استمراريتها و استقامتها و تراصفها.

من أهم استخداماتها [03]:

- ✓ تستخدم لنقل الأدوية داخل الجسم.
- ✓ تستخدم لتنقية السوائل و الغازات مثل ألياف الأمونيا الموجبة.
- ✓ تستخدم في الطب و زراعة الأعضاء كالمفاصل و التئام الجروح.
- ✓ تستخدم في التطبيقات العسكرية كتقليل مقاومة الهواء.

7.8.I تعريف الجسيمات النانوية

تعرف الجسيمات النانوية على أنها عبارة عن تجمع ذري أو جزئي ميكروسكوبي يتراوح عددها من بضع ذرات (جزئ) إلى مليون ذرة، حيث تكون مرتبطة مع بعضها البعض بشكل كروي تقريبا و نصف قطرها أقل من 100 نانو متر [01].



الشكل 8-I: يمثل صورة للجسيمات النانوية [01].

عندما يصل حجم الجسيم النانوي إلى مقياس النانو في بعد واحد فإنها تسمى البئر الكمي (quantum well)، بينما عندما يكون حجمها النانوي في بعدين فتسمى السلك الكمي (quantum wire)، و عندما يكون في ثلاثة أبعاد يدعى النقط الكمية (Quantum dots). و يؤدي ذلك إلى أن التغيير في الأبعاد النانوية في التركيبات الثلاثة السالفة الذكر و هذا سوف يؤثر على الخصائص الإلكترونية لها، مما يؤدي إلى حدوث تغيير كبير في الخصائص الضوئية للتركيبات النانوية [03].

9.I خصائص الجسيمات النانوية

تتميز الجسيمات النانوية بجملة من الخصائص من بينها [03]:

1.9.I الخصائص الفيزيائية

تتميز بعض الجسيمات النانوية بصلابة عالية مع قلة وزنها.

2.9.I الخصائص الكيميائية

إذا كانت الجسيمات النانوية متجانسة و بنفس الحجم فإذن تفاعلها يزداد.

3.9.I الخصائص الكهربائية

يمكن التحكم بالطاقة الكامنة للأيون بالتحكم بحجم الجسيم النانوي و طبيعته الكيميائية.

4.9.I الخصائص الحرارية

كلما قل حجم الجسم النانوي قلة درجة حرارة إذابته.

5.9.I الخصائص المغناطيسية

كلما صغر حجم الجسيمات النانوية زادت مغناطيسيتها.

6.9.I الخصائص الضوئية

إذا كان حجم الجسم النانوي أقل من الطول الموجي الحرج للضوء فإن الجسم يصبح شفافاً

10. I تطبيقات تقنية النانو

تعتبر تقنية النانو من بين التقنيات التي لها تطبيقات عديدة في معظم المجالات من بينها [1،2،4]:

1.10.I مجال الطب

- ✓ استخدام تقنية النانو في حاملات الدواء داخل الجسم (حاملات نانوية ذات أحجام تصل لمقياس النانو) تكون قادرة على استهداف خلايا مختلفة من الجسم.
- ✓ استخدام الأسلاك النانوية كمجسات حيوية نانوية و ذلك لحساسيتها و حجمها الصغير جداً للكشف على مختلف الأمراض.
- ✓ استخدام الأغلفة النانوية المطلية بالذهب لتدمير الخلايا السرطانية.

2.10.I مجال الصناعة

- ✓ استخدام تقنية النانو في صناعة الطائرات و السيارات.
- ✓ استخدامها أيضاً في زجاج بشكل عام و زجاج النوافذ بشكل خاص حيث يصبح عالي الشفافية ، حيث يحتوي هذا الأخير على أكسيد التيتان الذي يعمل مع ضوء الشمس على إذابة الأوساخ و توزيع الماء و ارتداده على الزجاج ، و يطلق على الزجاج بالاسم " زجاج ذاتي التنظيف ".
- ✓ يستخدم في صناعة النظارات الشمسية، و ذلك من خلال تصنيع طلاء بلاستيكي مقاوم للخدش و الانعكاس.

- ✓ يستخدم في صناعة الشاشات ، حيث تتميز بأنها توفر كثير من الطاقة التي تستهلك في تشغيلها بالإضافة إلى الوضوح ودقة العالية، كما تتميز بقلّة سماكتها و خفة وزنها.
- ✓ يستخدم في صناعة الثلجات و الغسالات.
- ✓ يستخدم في منقيات المياه (فلترات).
- ✓ يستخدم في مواد البناء كالإسمنت من خلال إضافة أنابيب الكربون النانوية ، حيث تقلل تكاليف البناء و تتحمل الظواهر البيئية.

3.10.I مجال الإلكترونيات

- ✓ تستخدم الأنابيب النانوية في تصغير حجم الأقراص المدججة بأنواعها و التي تستخدم حاليا في حفظ البيانات و المعلومات و زيادة قدرتها التخزينية بشكل كبير.
- ✓ تستخدم أيضا في المشغلات الرقمية.

4.10.I مجال الزراعة

- يتم استخدام تقنية النانو في تصنيع أدوات بموصفات خاصة تساعد على زيادة خصوبة التربة و رفع إنتاجية المحاصيل، كذلك في تصنيع أدوات صغيرة كما تستخدم في رش المخصبات الزراعية بمعدلات متقنة و بعناية فائقة.

5.10.I مجال الفضاء

- استخدام البلاستيك الذي يحتوي على جسيمات نانوية في صنع الصواريخ أرخص و أسهل من الهياكل المعدنية، حيث يتحمل برودة الفضاء و حرارة الاحتكاك مع الأرض.

11.I استخدامات تقنية النانو في المستقبل

- سيكون لتقنية النانو استخدامات واعدة في المستقبل في مختلف المجالات ، و التي ستؤثر في حياة الإنسان بشكل مباشر و معظم هذه الأهداف ملخصة في الجدول التالي [03]:

الأهداف المراد تحقيقها بتقنية النانو في مختلف مجالات من بينها [03]:

- ◆ تصنيع مواد و أدوات أكثر دقة و كفاءة بخواص مميزة.
- ◆ تصغير حجم الأجهزة و زيادة سرعتها و سعتها و زيادة الطاقة و تقليل طاقة تشغيلها.
- ◆ تطوير أجهزة تشخيصية و تحليلية و علاجية فائقة الدقة، السرعة و الكفاءة.
- ◆ تحسين الأدوية الحالية و إيجاد أدوية جديدة و أخف ضررا.
- ◆ تخفيف وزن الموصلات لتقليل صرفها للطاقة و تحسين الطرق و الجسور.
- ◆ تطوير مواد محفزة حسب الطلب لتسريع التفاعلات و زيادة المنتجات.
- ◆ إيجاد مصادر بديلة و متجددة للطاقة و تقليل استخدام البترول و الوقود.
- ◆ صنع مواد لا تصنع في الأرض و منع اختراق الأشعة للمركبات.

12.I تعريف المعادن

هي أجسام صلبة متجانسة تنشأ تحت ظروف طبيعية، فيزيائية أو كيميائية تتلوها عملية جيولوجية معينة و غالبا ما تكون هذه الأجسام ذات طبيعة غير عضوية، صلبة و بلورية [04].

13.I معدن الذهب (Aurum)

1.13.I تعريفه

الذهب هو معدن فلزي ذو لون أصفر براق، يكون على هيئة كتل بإمكانها عكس الضوء، كما أنه عنصر كيميائي يرمز له بالرمز

(Au) وعدده الذري $Z=79$ و يسمى بحالته الطبيعة قبل الضرب بالتبر [04].



الشكل I-9: يمثل صورة لمظهر الذهب الأصفر [04].

كما يوجد للذهب أكثر من لون، و سنذكر على سبيل المثال لونين من بين هذه الألوان [05]:

2.13.I الذهب الأصفر

هو الذهب الخالص، حيث ينتج عيارات الذهب صفراء اللون و يتم ذلك عن طريق خلط الذهب مع نسب متفاوتة من النحاس و الفضة و الزنك في بعض الأحيان.

3.13.I الذهب الأبيض

هو ذهب يتم مزجه بالبلاديوم أو القصدير ، و ذلك لكي يكتسب اللون الأبيض حيث كان هذا المعدن بديلا للبلاتين خلال القرن العشرين من القرون الماضية.

14.I التركيب الكيميائي

يعتبر الذهب من المعادن الخاملة جدا، فهو لا يتأثر بالهواء أو الحرارة أو الرطوبة حيث يحتوي معدن الذهب (Au) على كميات متفاوتة من العناصر الأخرى أهمها: الفضة (Ag) (التي ربما تصل إلى 40%) و الحديد و النحاس و البزموت و نتيجة لذلك يتفاوت وزنه النوعي الذي يتراوح بين (15.6 - 19.3)، كما أنه لا يذوب في الحوامض المركزة المعدنية المعروفة مثل حامض الهيدروكلوريك و الكبريتيك بالإضافة إلى الفوسفوريك و النتريك، و لكنه يذوب في الماء الملكي الذي يعد مزيجا من حامضي الهيدروكلوريك و النتريك المركزين حيث يتحرر الكلور حديث التولد فيذيب معدن الذهب [06].

15.I النظام البلوري

يتبلور الذهب في النظام المكعب كامل التماثل ، حيث تتواجد البلورات في هيئات مختلفة منها: المفلطح و الشجيرات المتشابهة و القشور و الصفائح أو في شكل حبيبات أو شكل كتل [06].

16.I الخصائص الفيزيائية

يعتبر الذهب الخالص من أكثر أنواع المعادن القابلة للطرق و السحب، كما أن الذهب واحد من بين المعادن التي تتميز بكونها ذات ملمس ناعم إذ تبلغ صلابته من (2.5-3) على مقياس الصلادة، كما أنه يعتبر موصل جيد للحرارة و الكهرباء، حيث لا

يفوقه في هذه الخاصية سوى الفضة و النحاس، لونه الأصفر الذهبي يميز له خصوصا أنه لا يتآكل و لا يصدا فيغير لون سطحه كما النحاس مثلا [06].

17.I تواجده في الطبيعة

يتواجد الذهب في الطبيعة غالبا على شكل مجاميع صفائحية غير منتظمة الشكل أو مجاميع على شكل أسلاك حيث البلورات المكتملة الشكل البلوري (المثالية) للذهب نادرة الوجود، و تواجده الأكثر شيوعا هو على شكل متضمنات (شوائب) في الخامات الكبريتيدية مثل البيريت (FeS_2) أو الأرسينوبيريت ($FeAs_2$) [06].

الجدول التالي يوضح أهم خواصه الفيزيائية [07]:

الجدول 2-I: يمثل بعض الخواص الفيزيائية لمعدن الذهب [07].

الخاصية	قيمتها
الكتلة الذرية	196.966569 g/mol
التوزيع الإلكتروني	$[Xe]; 4f^{14} 5d^{10} 6s^1$
الكثافة (عند درجة حرارة الغرفة)	19.30 g/cm ³
البعد المحوري (ثابت الخلية)	4.07 Å
نقطة الانصهار	1063°C
نقطة الغليان	2856°C
بعد الجوار الأقرب	2.88 Å

18.I استخداماته

يتمتع معدن الذهب بخصائص فريدة (مميزة) جعلته مناسباً للكثير من الأغراض في معظم المجالات نذكر منها [05]:

1.18.I مجال الصناعة

- ✓ يستخدم في صناعة الدوائر الكهربائية الرقمية.
- ✓ يستخدم في تغطية النوافذ الزجاجية مما يساعد في تخفيف و تقليل الأشعة تحت الحمراء في حين تسمح بدخول الضوء.
- ✓ يخلط مع فلزات أخرى كالنحاس أو الفضة أو النيكل للحصول على سبائك أكثر متانة.

- ✓ يمزج مع معدن البلاتينوم حيث يدخل في صنع الألياف الصناعية نظرا لكونها مقاومة جدا لفصل المواد الكيميائية
- ✓ يستخدم الذهب السائل في تزيين السيراميك و الزجاج.
- ✓ تستخدم السبائك الذهبية في معدات القياس و القياسات الحرارية.
- ✓ يستخدم الذهب كثيرا في الأجهزة كجهاز التموضع العالمي GPS و الآلات الحاسبة و الساعات المنبهة.
- ✓ يستخدم في الهواتف الخلوية الحديثة، حيث تصنع منه النواقل و المحولات و المرحلات مما يصون الهواتف من التآكل.
- ✓ يستخدم في مجوهرات الزينة.
- ✓ يستخدم على الأسطوانات الرقاقة كطبقة عاكسة.

2.18.I مجال الطب

- ✓ يستخدم في طب الأسنان نظرا لليوتته و مقاومته للتآكل في الفم.
- ✓ تزرع الجسيمات الدقيقة من الذهب المشع في الأنسجة لعلاجها من بعض الأورام السرطانية.
- ✓ يستخدم في المعدات الجراحية و ضابطة نبضات القلب بسبب طبيعته اللاتفاعلية التي يمكن الاعتماد عليها.
- ✓ يستخدم في الأشعة السينية و التخطيط فوق الصوتي و الرنين المغناطيسي.

3.18.I مجال الفضاء

- ✓ يستخدم الذهب في طلاء محركات الطائرات أو الصواريخ لأنه يتميز بثباته الكيميائي كما يساعد ذلك على عكس الحرارة.
- ✓ تستخدم الصفائح المطلوبة بالذهب كدرع واق من الإشعاع في الأقمار الصناعية و كذا بدلات رجال الفضاء.

19.I معدن البلاتينيوم (Platinum)

1.19.I تعريفه

هو فلز ثمين لونه رمادي فولاذي، و هو عنصر كيميائي يرمز له بالرمز Pt وعدده الذري $Z=78$ ، حيث أنه لا يتأكسد عند تعرضه للهواء و يرجع أصل تسميته بهذا الاسم إلى كلمة الإسبانية و هي (بلاتا) و تعني (الفضة الصغيرة)، حيث يتميز بأن له مرونة الذهب و قوة الحديد [04].



الشكل I-10: يمثل صورة لمظهر البلاتينيوم.

20.I تاريخ اكتشاف البلاتينيوم

تم اكتشاف البلاتينيوم عام 1557م لأول مرة على يد العالم الايطالي جوليوس سكاليجير، حيث كان سعره منخفض عند اكتشافه لعدم معرفة الناس لقيمته. و لكن بدأت قيمته في الارتفاع عندما أصبح العالم على علم باستخداماته و فوائده و أصبح ينافس معدن الذهب و الفضة [04].

21.I مجموعة فلزات البلاتينيوم

في الطبيعة نادرا ما يوجد البلاتينيوم على شكله الطبيعي، و لكنه غالبا ما يوجد ممزوجا بخمسة فلزات أخرى و هي: البالاديوم (Pd)، الاوزميوم (Os)، الاريزديوم (Ir)، الروثينيوم، الروديوم (Ru) و ذلك بنسب متفاوتة و تسمى هذه الفلزات عندما تجتمع مع بعض مجموعة فلزات البلاتينيوم [06].

22.I التركيب الكيميائي

يوجد البلاتينيوم في معظم الحالات في الهيئة العنصرية و نادرا ما يكون متحدا مع عنصر آخر، لكنه غالبا ما يحتوي على الحديد و ربما تصل نسبته إلى 20% و البلاد يوم (Pd) و الاريزديوم (Ir) و الروديوم (Ru) و الأوزميوم (Os) و النحاس في بعض الأحيان الذهب [06].

23.I النظام البلوري

يتبلور البلاتينيوم في النظام المكعي (سداسي، الثماني أوجه) ، و لكن البلورات المكعبة نادرة الوجود و غالبا ما يوجد في هيئة قشور أو حبيبات أو كتل غير منتظمة حيث يكون متبلور بتناظر عالي ، و ذراته المفردة تكون متراففة على هيئة كرات متلامسة مع بعضها البعض و بكثافة عالية ، ما يمنح هذا المعدن الناقلية العالية و الكثافة المرتفعة بالإضافة للسلوك الميكانيكي المميز [4-6].

24.I الخصائص الفيزيائية

تبلغ صلادة معدن البلاتينيوم حوالي (4-4.5) على مقياس الصلادة حيث لونه الأصلي فضي أو رصاصي ، كما له بريق فلزي ناصع و لكن يصبح معتما بعض الشيء عندما يحتوي على شوائب و هو قابل للطرق و السحب و ربما يكون مغناطيسا عندما يحوي قدرا عاليا من الحديد، و البلاتينيوم لا يذوب إلا في الماء الملكي و هو غير قابل للانصهار إلا في درجات حرارة عالية جدا لذلك يستعمل في أواني الأفران الحرارية [06].

25.I خواص عامة للبلاتينيوم

- ✓ يعتبر البلاتينيوم من المعادن القوية التي لا تتعرض للصدأ.
- ✓ لا يقل بريقه عند تعرضه للهواء.
- ✓ لا يتفاعل مع الأكسجين أو مركبات الكبريت الموجودة في الهواء.
- ✓ لا تؤثر فيه الحوامض التي تذيب المعادن الأخرى.
- ✓ يمكن الحصول على البلاتينيوم على هيئة مسحوق ذي دقائق صغيرة مما يجعله عامل حفاز نشط [04].

الجدول التالي يوضح بعض قيم الخواص العامة لمعدن البلاتين [07]:

الجدول 3-I: يمثل بعض الخواص العامة لمعدن البلاتينيوم [07].

الخاصية	قيمتها
الكتلة الذرية	195.084 g/mol
توزيع الكتروني	$[Xe] ; 4f^{14} 5d^9 6s^1$
الكثافة عند درجة حرارة الغرفة	g/cm^3 21.45
نقطة الانصهار	1768.3°C
نقطة الغليان	3825°C
حرارة الانصهار	22.17 kJ/mol
البعد المحوري (ثابت الخلية)	3.92 Å
بعد الجوار الأقرب	2.77 Å

26.I استخدامات البلاتينيوم

- 1- يستخدم البلاتينيوم في المختبرات الكيميائية لإذابة العينات بالأحماض المختلفة، و ذلك لأنه يقاوم الحرارة و التآكل.
- 2- يستخدم في عمل الألواح و الأسلاك الرقيقة و التي تستخدم في العديد من الأغراض.
- 3- يدخل في صناعة الحلي بشكل كبير لما يتميز به من قوة و صلابة و لون، بالإضافة لعدم تأثره بالمواد المزيلة للبريق.
- 4- يستخدم في صنع المغناطيس القوية عند مزجه مع الكوبالت.
- 5- يستخدم في صناعة أفضل المعدات الجراحية و أدوات المختبرات، كما يستخدم في طب الأسنان.
- 6- تلحم أسلاك البلاتينيوم داخل الزجاج لتنقل التيار الكهربائي إلى داخل الأنابيب الزجاجية و مصابيح الإضاءة لأنه عندما يسخن يصبح عامل تمدده مساويا لعامل تمدد الزجاج.
- 7- يستخدم في كثير من التوصيلات الكهربائية و في شموع الاحتراق داخل آلات الاحتراق الداخلي.
- 8- يستخدم أيضا في صناعة الزيت للمساعدة في تفكيك أجزاء النفط.
- 9- يستعمل في صناعة السيارات داخل خلية الوقود كوسيط لتوليد الكهرباء من التفاعلات الكيميائية.
- 10- يستخدم كذلك كحفاز في صناعة مواد كيميائية عديدة، مثل : حمض الخل و حمض النتريك [06].

27.I العناقيد

1.27.I تعريفها

تعرف العناقيد على أنها تجمعات صغيرة من الذرات تتميز بخصائص فيزيائية و كيميائية مختلفة تماما عن حالة العنصر في حالته الصلبة إذ تتغير هذه الخصائص بتغير حجم العنقود [08].

2.27.I دور العناقيد

تلعب العناقيد دور مهم في العديد من التطبيقات الصناعية ففي مجال الكيمياء نجد خاصية التحفيز و التي تلعب فيها عناقيد المعادن النبيلة دورا هاما، و بالتالي أصبحت موضوعا مهما جدا في علم الفيزياء و الكيمياء، و لاسيما في مجال المواد المكثفة، باعتبارها المحط الواصل بين الذرة و البلورة، و قد طورت تقنيات متقدمة جدا في السنوات الأخيرة لإنتاج و تحليل العناقيد لدراسة خصائصها البنيوية و الإلكترونية و المغناطيسية [08].

مراجع الفصل الأول

- [1] علي يوسف، النانو تكنولوجي وتطبيقاته، المركز الوطني للممتزين، (2015/2014).
- [2] منير نايفة، النانو تكنولوجي (مقدمة في فهم علم النانو تكنولوجي)، الدار العربية للعلوم لبنان، (2009/هـ1430م).
- [3] نهي علوي الحبشي، ماهي تقنية النانو (مقدمة مختصرة بشكل دروس مبسطة) ، وزارة الثقافة والإعلام في المملكة العربية السعودية، (2011-هـ1432م).
- [4] K.W.STRAUB ،K.MENGEL ، (علم المعادن) ، مقدمة في علم الجيولوجيا (علم المعادن).
- [5] عماد الدين أفندي، أطلس الصخور و المعادن، دار الشرق العربي، (2014).
- [6] إبراهيم مضوي بابكر، علم المعادن جزء الثاني ، مدرسة علوم الأرض التطبيقية كلية العلوم والثقافة جامعة النيلين، (2004 /هـ1425م).
- [7] فاروق كامل تقلا، مقدمة في فيزياء أشباه الموصلات، ديوان المطبوعات الجامعية، بن عكنون الجزائر.
- [8] S.MAHTOUT, théorie et calcul des propriétés des clusters, Université de Bejaia, (2007).



الفصل الثاني:
نظرية دالية الكثافة و برنامج
Siesta

مقدمة

تعرف المحاكاة على أنها نموذج لنظام أو مشكلة موجودة في الواقع، بحيث يرمج هذا الواقع داخل الحاسب الآلي على شكل معادلات تمثل بدقة العلاقة المتبادلة بين مكوناتها المختلفة، و بالتالي يصبح الحاسب مختبرا له القدرة الفائقة على التنوع في مجال التعليم المبني على التجريب. و تعتمد برامج المحاكاة على مجموعة من النظريات و طرق الحاسب بهدف تبسيط و تسهيل دراسة أي نظام. و من خلال هذا الفصل نستعرض في البداية وصف شامل لنظرية دالية الكثافة (DFT)، و التي تعتبر واحدة من بين أهم نظريات الحاسب المعتمدة لمختلف التقريبات و كذلك أهم طرق الحساب المدججة في برامج المحاكاة، كما سنتطرق في الأخير إلى وصف عام لبرنامج المحاكاة سيستا (Siesta)، الذي سنعتمد عليه في دراستنا بالإضافة إلى التعرف على كيفية استخدامه لحساب مختلف الخصائص الفيزيائية.

1.II معادلة شرودينغر للبلورة:

تعتبر معادلة شرودينغر الركيزة الأساسية للدراسات الكمية لأي نظام كوانتي للبلورات، حيث يتم وصف النظام المتكون من الجسيمات (أيونات و إلكترونات) و التي تتفاعل فيما بينها بمعادلة شرودينغر التالية [01]:

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

حيث:

H : الهاملتونيان.

ψ : دالة الموجة.

E : طاقة النظام.

حيث الهاملتونيان الكلي للحملة يكون مؤلف من الطاقة الحركية لكل الجسيمات مضافا إليها طاقة التفاعل فيما بينهما، و عند الضرورة طاقة التفاعل مع الوسط الخارجي، ليكتب بذلك الهاملتونيان عند غياب الحقل الخارجي بالشكل التالي:

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

حيث:

$$T_N : \text{الطاقة الحركية للأنوية.} \quad T_N = \sum_{\alpha} \frac{P_{\alpha}^2}{2M_{\alpha}} = \sum -\frac{\hbar^2}{2M} (\nabla^2_{\alpha})$$

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

طاقة تفاعل إلكترون - إلكترون.

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

طاقة تفاعل إلكترون - نواة.

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

طاقة تفاعل نواة - نواة.

M_j, m : كتل الإلكترونات و الأنوية على الترتيب.

$Z_\alpha e$: شحنة الأنوية.

$|R_\alpha - R_\beta|$: المسافة بين النواتين α و β .

$|r_i - R_\alpha|$: المسافة بين النواة α و الإلكترون i .

$|r_i - r_j|$: المسافة بين الإلكترونين i و j .

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

مؤثر لابلاس.

في حالة السكون معادلة شرودينجر تكون مستقلة عن الزمن وحينئذ تكتب المعادلة على الشكل التالي:

$$H\psi(r, R) = E\psi(r, R) \quad (3-II)$$

حيث يُعبّر ψ عن دالة الموجة و هي مُتعلقة بمواقع الجسيمات (إلكترونات+أنوية)، كما أنّ E تُعبّر عن القيمة الذاتية الموافقة.

و لقد توصل إلى أن معادلة شرودينجر للتركيب البلوري فيها مشكلة و المتمثلة في أنّ معادلة شرودينجر ل N ذرة تحوي

$3(Z+1)N$ مُتغير، فمثلا عندما تكون $Z=14$ في 1 سم^3 نجد حوالي 2.10^{24} مجهول، أي أنّ المعادلة تحوي على عدد

كبير من المجاهيل، الأمر الذي يجعلها مُستحيلة الحل، لذلك و ضعت عدّة تقريبات لتبسيط هذه المعادلة نذكر منها:

II.1.1. التقريب الأديابتيكي

يركز هذا التقريب على فصل حركة الإلكترونات على الأنوية، نظراً للاختلاف الكبير و الشاسع بين كتلة الإلكترونات و كتلة الأنوية، حيث أن كتلة الإلكترون أقل بكثير من كتلة النواة، في حين أن سرعة الإلكترونات أكبر بكثير من سرعة النواة، الأمر الذي يستدعي مَنّا إهمال الطاقة الحركية للنواة، فنعتبرها ساكنة مُقارنة بالإلكترونات مع أخذ بعين الاعتبار حدّ تفاعل الأنوية فيما بينها كمقدار ثابت أي [01]:

$$T_{NN} = 0 \quad , \quad V_{NN} = cte$$

حيث الهاملتونيان الكلي للحملة يتكون من هاملتونيان إلكتروني و هاملتونيان نووي على الشكل:

$$H = V_{NN} + H_e \quad (4-II)$$

حيث:

$$H_e = T_e + V_{ee} + V_{eN} \quad (5-II)$$

فيُطلق على H_e بهاملتونيان الإلكترونات.

لتكون بذلك مُعادلة شرودينغر للإلكترونات بالشكل التالي:

$$H_e \psi_e (r, R) = [T_e + V_{ee} + V_{eN}] \psi_e (r, R) \quad (6-II)$$

غير أنّ الشكل الجديد المتحصل عليه أيضاً لا يُمكن حله بالطرق الرياضية، لذلك وُجِب استخدام تقريب آخر يُسمى بتقريب

هارتري-فوك.

II.2.1. تقريب هارترى-فوك

على الرغم من التقريب الذي وضع من طرف بورن-أوبن هايمر إلا أن شكل المعادلة (6-II) يبقى غير قابل للحل الرياضي إلا

من أجل ذرة الهيدروجين و أشباه الهيدروجين. لذلك وضعت عدة تقريبات لتعويضه أهمها تقريب هارترى-فوك [02].

II.1.2.1. تقريب هارترى

يرتكز هذا التقريب على نموذج الإلكترون الحر، حيث أن كل الإلكترون يتحرك منفرد في الحقل المتوسط الناتج عن الأنوية و باقي الإلكترونات الأخرى، أي يتحول المشكل لدينا من عدد كبير من الإلكترونات إلى إلكترون وحيد، و بالتالي يتم إهمال حد التفاعل (إلكترون - إلكترون)، ليكتب بذلك الهاملتونيان الكلي للجظمة على النحو التالي [02]:

$$H = \sum_i H_i \quad (7-II)$$

حيث H_i تكتب على الشكل:

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (8-II)$$

$U_i(r_i)$: تمثل الطاقة الكامنة للإلكترون i في حقل الأنوية k و تكتب على الشكل:

$$U_i(r_i) = - \sum_k \frac{Z_k e^2}{4\pi |r_i - R_k^0|}$$

$V_i(r_i)$: تمثل الكُمون الفعلي لهارترى ويكتب كالتالي:

$$V_i(r_i) = -\frac{1}{2} \sum_j \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 |r_i - r_j|}$$

R_k^0 : تمثل موضع الأنوية.

و منه يكتب:

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + V(r) \quad (9-II)$$

و تُكتب دالة الموجة الكلية للنظام كجداً دوال الحالة لجميع الإلكترونات على الشكل:

$$\psi(r_1, r_2, \dots) = \prod_{i=1}^N \psi_i(r_i) \quad (10-II)$$

إذن يمكن كتابة الطاقة الكلية للنظام كمجموع الطاقات الموافقة لكل حالة الكترونية على النحو التالي:

$$E = \sum E_i \quad (11-II)$$

إذن مُعادلة شرودينغر للإلكترونات تُكتبُ على الشكل:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{\hbar^2}{m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \right] \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (12-II)$$

فالحلول الناتجة من معادلة شرودينغر تُمثل القيم المتوسطة للطاقة لاختيار كفي لـ ψ_i وذلك حسب مبدأ التغير و الذي يُنص على أن ψ_i المفضلة هي الموافقة لقيمة E الأصغرية.

II.2.2.1. تقريب فوك

أضاف فوك لمسة جديدة على تقريب هارترى، و ذلك من خلال قيامه ببعض التعديلات و التحسينات و المتمثلة في إدراج مبدأ السبين (spin) لنظام الإلكترونات، أي أنه يُوجد $N!$ احتمال لوضع N إلكترون على N موضع [02].

حيث نجد في أول مكانية:

$$\psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\psi_3(r_3) \dots \psi_N(r_N) \quad (13-II)$$

و نجد في ثاني إمكانية:

$$\psi_1(r_1)\psi_3(r_2)\psi_2(r_3) \dots \psi_N(r_N) \quad (14-II)$$

في حين عند مواصلة جميع التبديلات نحصل على $N!$ حد لنفس النوع.

و دالة الموجة هي مجموع كل الحدود مع الأخذ بعين الاعتبار الإشارتين الموجبة والسالبة (+) و (-) لتصبح بشكل

محدد يدعى محدد سلتر (Slater):

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \dots & \psi_N(r_1) \\ \psi_1(r_2) & \dots & \psi_N(r_2) \\ \psi_1(r_3) & \dots & \psi_N(r_3) \\ \dots & \dots & \dots \\ \psi_1(r_N) & \dots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (15-II)$$

حيث يسمى الثابت $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ بثابت النظامية.

يستخدم هذا التقريب على نطاق واسع في كيمياء الكم لدراسة الذرات و الجزيئات ، إلا أنه أقل دقة في فيزياء الجسم

الصلب ، حيث يتطلب تحديد الخصائص الإلكترونية لنظام مكون من N جسيم معرفة تابع الموجة متعدد الإلكترونات

لذلك وجدت طريقة حديثة و هي نظرية دالية الكثافة (DFT) و هي الأكثر دقة. $\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N)$

3.1.II. نظرية دالية الكثافة (DFT)

تعتبر هذه النظرية، أحد أهم الطرق المستخدمة في الفيزياء و الكيمياء، حيث نستطيع من خلالها تحديد خصائص نظام متعدد الجسيمات، و من بين هذه الخصائص الطاقة الكلية للنظام E ، و لحساب هذه الأخيرة يتم اختيار الكمون و دالة الموجة، و هذا في جميع طرق حساب بنية عصابات الطاقة، حيث نستخدم عنصر الكثافة الإلكترونية $\rho(r)$ لكتابة هذه المؤثرات و التي تكون كدالة للإحداثيات (x, y, z) ، فنكتب الطاقة الكلية للنظام على الشكل [3-4]:

$$E = E(\rho) \quad (13-II)$$

و قد شهدت هذه النظرية تطورات عبر التاريخ يمكن تلخيصها في الجدول التالي:

الجدول II-1: التطورات التي شهدتها نظرية دالية الكثافة (DFT) [3-4].

العلماء (الباحثون)	السنة	التطور في النظرية (DFT)
توماس وفيرمي	1927م	صاغ كل من توماس و فارمي الطاقة الكلية لغاز الإلكترونات اللامتناهية كدالة لكثافة الإلكترونات المعروفة لغاز متجانس، حيث تم تقسيم منطقة بريلوين إلى تقسيمات صغيرة جداً، مع اعتبار الكثافة الإلكترونية ثابتة في كل منطقة من المناطق المقسمة، و تعتبر هذه النظرية هي تقريب موضعيًا لكثافة الإلكترونات الذي لا يأخذ بعين الاعتبار ارتباط الإلكترونات.
ديراك	1930 م	انطلق من نموذج الغاز الإلكتروني المستقل، حيث أضاف فعل التبادل للتحسين في نظرية توماس - فيرمي. و العائق الرئيسي في هذا النموذج هو عدم قدرته على تكرار البنية الإلكترونية لطبقة من الذرات.
هوهنبارغ و كوهن	1964م	كانت البداية الحقيقية للنظرية و ذلك من خلال نظريتهم الأساسية، و المتمثلة في إيجاد علاقة تابعة بين الطاقة و الحالة الأساسية و كثافة إلكتروناتها.
ماكس بورن - روبرت أوبن هايمر	(1882م-1970م) (1904م -1967م)	اقترحوا تقريب لتبسيط معادلة شرودينغر، حيث اعتبر هذا التقريب مواضع الأنوية ثابتة لذا يمكن إهمال طاقتها الحركية و حد تفاعل الأنوية يكون ثابت.
كوهن و شام	1965م	معادلة كوهن و شام يجب أن تحل بطريقة ذاتية و ذلك لإيجاد كثافة الحالة و طاقة الارتباط.

II.1.3.1. نظرية هوهنبارغ- كوهن

تعتمد نظرية دالية الكثافة (DFT) على النظريتين المطروحتين من قبل هوهنبارغ و كوهن [5,6].

النظرية الأولى:

الطاقة الكلية لنظام l لإلكترونات المتفاعلة في كمون خارجي (كمون الأنوية) هو دالية وحيدة لكثافة $\rho(r)$ لإلكترونات

بحيث:

$$E = E(\rho) \quad (14-II)$$

النظرية الثانية:

برهن كل من هوهنبارغ و كوهن، أن كثافة الحالة الأساسية للجسيمات هي نفسها كثافة الحد الأدنى المعطاة، وأن كل خصائص

الحالة الأساسية هي دالية لكثافة الإلكترونات. و تكتب على الشكل:

$$E(\rho_0) = \text{Min } E(\rho) \quad (15-II)$$

حيث:

ρ_0 : كثافة الحالة الأساسية.

II.2.3.1. معادلة كوهن - شام

قام كل من كوهن و شام، في عام (1965م) بكتابة كثافة الإلكترونات كمجموعة لكثافة الجسيمات، و هذا بالاعتماد على

مبدأ التغير و ذلك للحصول على طاقة الحالة الأساسية، و تُعطى لذلك كثافة احتمال تواجد الشحنة بالشكل التالي [07]:

$$\rho(r) = \sum \psi_i^*(r)\psi_i(r) \quad (16-II)$$

الطاقة الكلية للإلكترونات هي:

$$E_e = T + V \quad (17-II)$$

طاقة هرتري-فوك:

$$E_{HF} = T_0 + (V_H + V_x) \quad (18-II)$$

حيث:

T : الطاقة الحركية للجسيمات في حالة التفاعل.

V : كمون التفاعل (إلكترون- إلكترون).

V_H : كُمون هارترى.

T_0 : الطاقة الحركية للإلكترونات الحرة.

V_x : كُمون تبادل الإلكترونات و المعروف بـ: $V_x = V - V_H$.

V_c : كُمون ارتباط الإلكترونات و المعروف بـ: $V_c = T - T_0$.

إذا الدالية $F_{H,K}$ هي:

$$F_{H,K} = T + V + T_0 - T_0 \quad (19-II)$$

$$= T_0 + V_H + (V_x + V_c)$$

$V_{xc} = V_x + V_c$: هو كُمون (تبادل-ارتباط).

أي أنّ دالية الطاقة الكلية هي:

$$E(\rho) = T_0(\rho) + V_H + V_{xc} + V_{ext}(\rho) \quad (20-II)$$

و منه تكون مُعادلة كوهن-شام بالشكل:

$$(T + V_{ei}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r))\phi_i(r) = \varepsilon_i \phi_i(r) \quad (21-II)$$

II.3.3.1. حلّ مُعادلة كوهن-شام

ترتكز جميع طُرق حساب بُنية عُصابات الطاقة مبدئياً على نظرية دالية الكثافة (DFT)، و تُرتَّب حسب استخدامها للكثافة،

للُكُمون و مدارات كوهن-شام، طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطياً تعتمد على مدارات كوهن-شام، و بالتالي دالة الموجة

الأساسية لها هي [05]:

$$\Psi_i(r) = \sum C_{i\alpha} \phi_\alpha(r) \quad (22-II)$$

بـحيث: $C_{i\alpha}$ هي مُعاملات النشر لدالة الموجة.

و لحساب المعاملات $C_{i\alpha}$ عملياً، وُجِبَ حلُّ المعادلات الأساسية بطريقة الدورات التكرارية الممثلة في الشكل (II-1)، بحيث

تأخذ طاقة النّظام القيمة الأصغر:

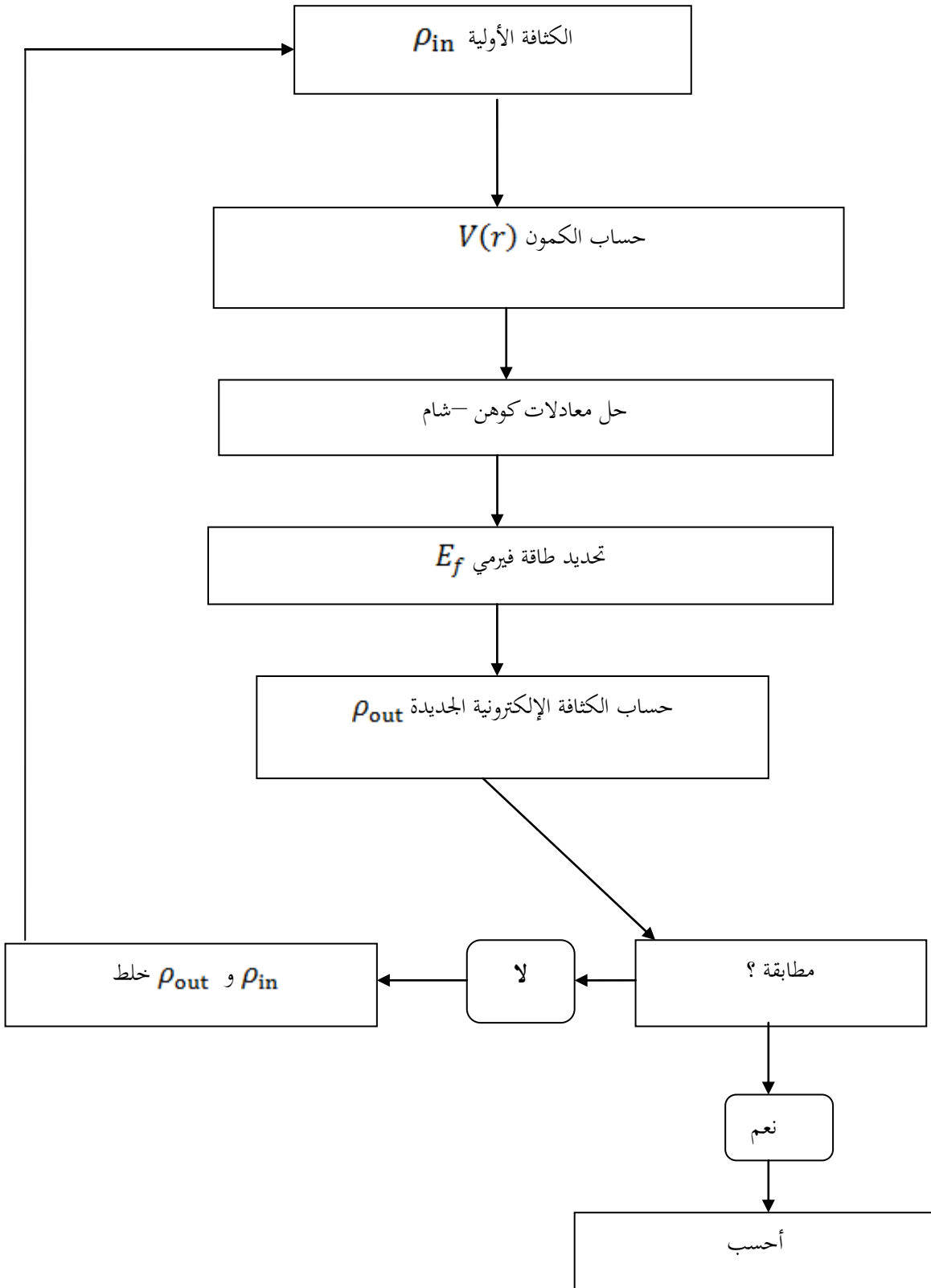
و عليه تكون حُلُول مُعادلة كوهن-شام بالشكل:

$$(H - \varepsilon_i O)C_i = 0 \quad (23-II)$$

بـحيث:

H : هاميلتونيان كوهن-شام.

O : مصفوفة التغطية.



الشكل II-1: مخطط لنظرية دالية الكثافة.

II.4.3.1. تقريـب كثافة الموضـع (LDA)

الفكرة الأساسية التي يتركز عليها هذا التقريب هي أنه يمكن تقدير طاقة (تبادل - الارتباط) لنظام إلكترونات غير متجانس باعتباره موضعياً متجانس، حيث يكون شكل الدالة كالتالي [6-9]:

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr^3 \quad (24-II)$$

من أجل الأنظمة المغناطيسية تقريـب كثافة الموضـع يجب أن يمتد إلى تقريـب كثافة الموضـع ل لسبين (LSDA) أي طاقة (التبادل-الارتباط) هي تابع إلى كل من كثافتي السبين الأعلى والأسفل و تكون عبارتها من الشكل (باستخدام مبدأ السبين):

$$E_{xc}^{LSDA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)) dr^3 \quad (25-II)$$

حيث يمكن تقسيمها إلى:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (26-II)$$

$$\varepsilon_x = \frac{-0.4585}{r_s} \quad \text{طاقة التبادل:}$$

$$\varepsilon_c = -\frac{0.44}{r_s + 7.8} \quad \text{طاقة الارتباط:}$$

و لحساب الكثافة الإلكترونية نقوم بعملية الجمع على كل المدارات المشغولة كالتالي:

$$\rho(r) = \sum \psi_i^*(r) \psi_i(r) \quad (27-II)$$

II.5.3.1. تقريـب التدرج المـعمّم (GGA)

نُعاد ترجمة النتائج المتحصل عليها في تقريـب كثافة الموضـع (LDA) على شكل سلسلة لمنشور تايلور في تقريـب

التدرج المـعمّم (GGA) [08]:

و عليه نأخذ صيغة طاقة (تبادل-ارتباط) الشكل الآتي:

$$E_{xc}^{GGA}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)) = \int (f(\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla \rho \uparrow, \nabla \rho \downarrow)) dr^3 \quad (28-II)$$

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

II.2. أقسام طرق الحساب

لحل معادلة كوهن – شام توجد عدة طرق يمكننا تصنيفها إلى فئتين و هذا على حسب التقريب المعتمد لدراسة الكثرونات البلور إما بشكل كامل أو جزئي. أي أنه يوجد طريقة شبه الكمون و طريقة الكمون الكامل [05].

II.2.1. طريقة شبه الكمون

من المعلوم في فيزياء الجوامد أن معظم الخصائص الفيزيائية و الكيميائية للمواد تعتمد على إلكترونات التكافؤ بشكل كبير أكثر منها الكثرونات القلب. و من ناحية أخرى الكثرونات القلب لا تشارك بشكل مباشر في الروابط الكيميائية و أيضا لا تتأثر بالتغيرات التي تطرأ في الوسط الذري. من هذا المنطلق تأسست الفكرة الأساسية لطريقة شبه الكمون و التي تتمثل في الحصول على حالات التكافؤ لنظام ذرة، جزئي، بلور دون اللجوء لحساب حالات القلب التي تعتبر ليس ضرورية من أجل وصف الخصائص الفيزيائية و من بين أهم البرامج التي تستند إلى تقريب شبه الكمون نذكر منها [08]:

- A B I N T
- V A S P
- S I E S T A

II.2.2. طريقة الكمون الكامل

على عكس طريقة شبه الكمون، فإذ طريقة الكمون الكامل تأخذ بعين الاعتبار كل الإلكترونات. و يفسر ذلك بالحاجة إلى المعلومات المحتواة حول منطقة النواة كالمعلومات المتعلقة بالحقول فائقة الدقة و إثارة مستويات القلب. و هناك عدة أنواع من كمون كل الإلكترونات نذكر منها [02]:

- الجمع الخطي للمدارات الذرية L C A O و تنفيذ هذه الطريقة في برنامج الحساب (CRYSTAL)
- الأمواج المستوية المتزايدة و تنفيذ هذه الطريقة في برنامج الحساب (wien2k).

II.3. برنامج Siesta

يعتبر مصطلح Siesta مختصر لـ:

ويعني SIESTA (Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thousands of Atoms)

المبادرة الإسبانية للمحاكاة الإلكترونية لآلاف من الذرات.

1.3.II. تعريف برنامج Siesta

هو برنامج يعمل تحت نظام التشغيل لينكس (LINUX)، و قد كتب بواسطة لغة الفورتون 90، حيث يستخدم لإجراء العمليات الحسابية للبنى الإلكترونية، كما أنه يعتمد على نظرية دالية الكثافة للتنبؤ بالخصائص الفيزيائية لمجموعات من المعادن [11،10].

2.3.II. الخصائص الأساسية لبرنامج Siesta

من بين أهم الخصائص المميزة للبرنامج نذكر منها [11،10]:

- ✓ يستعمل هذا البرنامج الكمون الزائف غير المحلي لـ: (Kleinman-Bylander) الذي تم إنشاؤه من قبل برنامج آخر يُدعى ATOM.
- ✓ يعتمد هذا البرنامج على الشروط الحدية الدورية.
- ✓ يركز على قاعدة (PAO) و هو كمون المدارات العددية الذرية.
- ✓ تتم الحسابات في هذا البرنامج وفقاً لمخطط كوهن-شام التابع لنظرية دالية الكثافة.
- ✓ من خلال هذا البرنامج يمكن تطبيق و إجراء حسابات إما على التوازي أو على التسلسل ضمن حواسيب لها قدرة كافية.

3.3.II. استخدامات برنامج Siesta

يمكن الاستفادة من هذا البرنامج في حساب مايلي [12]:

- حساب كثافة الحالات.
- حساب الطاقة الكلية للنظام المدروس.
- حساب مؤثر الإجهاد.
- حساب الكثافة الإلكترونية.
- حساب القوى الممارسة على ذرات النظام.

- القيام بعملية التحريك الجزئي عند درجة حرارة ثابتة.
- القيام بعملية التحريك الجزئي لثوابت الخلية الأولية.
- إجراء عمليات استرخاء للبنى، بهدف الحصول على البنى الأكثر استقراراً.
- القيام بالحسابات في حالة تواجد السبين (spin).
- حساب عزم ثنائي الأقطاب.
- حساب بنية عصابات الطاقة.

II.4.3. طريقة الحساب باستعمال برنامج Siesta

يحتاج برنامج Siesta كغيره من البرامج الحاسوبية الأخرى إلى إدخال معطيات ضرورية تتعلق بالنظام أو المشكل المطروح، و من بين هذه المعطيات مايلي [12]:

- التعريف بالخلية الأساسية المكونة للنظام و يتم ذلك من خلال الزوايا و أشعة الوحدة.
- إعطاء المواقع الذرية الابتدائية لذرات الخلية الأولية.
- عند دراسة العناقيد يتطلب ذلك وضعها داخل علبه محاكاة (خلية كبيرة) تجنباً للتفاعلات التي تحدث بين ذراتها و الذرات المجاورة لها.
- إدراج طاقة الشبكة (E_{mesh}) و المعرفة بالشعاع k في الموجة المستوية و ذلك لما تلعبه من دور كبير في دقة النتائج و مدة الوقت المستغرق للحساب.
- إدراج التقسيمات (النقاط) الموجودة ضمن منطقة بريلوين الأولى و التي تعطي حلاً لمعادلة كوهن – شام، حيث لها تأثير مباشر عن الحل.
- التقريب المستخدم في هذا البرنامج هو تقريب التدرج المعمم (GGA).
- يتم اختيار شبه الكمون المستخدم في إطار تقريب التدرج المعمم بهدف حساب الكثافة الإلكترونية عند نفس التقريب، في حين يمكن أيضاً إضافة العديد من المتغيرات للبرنامج قبل بدأ الحساب و ذلك بعد البحث عن القيم المثلى لها بغرض تحسين التقارب في حساب الكثافة الإلكترونية.

- في حين يتم اختيار شبه الكُمون المستعمل في إطار تقريب التدرُّج المعمَّم من أجل حساب الكثافة الإلكترونية عند نفس التقريب، و يُمكن أيضا إضافة العديد من المتغيرات للبرنامج قبل بدأ الحساب و ذلك بعد البحث عن القيم المثلى.

و من أجل عملية استرخاء البنى في جميع اتجاهات محاور الإحداثيات يتطلب منا البحث عن البنى التي تتميز بطاقة أقل، و التي تتم إمَّا بطرق ثابتة (statique) كطريقة التدرُّج المقارن (CG) أو بطرق ديناميكية مكئ (محاكاة التلدين... الخ)، كما يُوفر لنا هذا البرنامج إمكانية التَّحكم في بعض المواضيع الذرية، كأن نثبت البعض و نترك البعض الآخر في حالة استرخاء.

4.II. تطبيق محاكاة التلدين

من الصعب عدُّ تشكيلات العناقيد، نظرا لكون عدد العناقيد الممكن تشكيلها حسب عدد الذرات في تزايد أُسِّي ، الأمر الذي يستدعي تطبيق طريقة إحصائية فعَّالة للحصول على تشكيلات لها بحسب عدد الذرات ، و من بين أفضل الطرق و الأكثر تداولاً في دراسة العناقيد طريقة محاكاة التلدين.

تم اقتراح هذه الطريقة من طرف S. Kirkpatrick et al سنة (1982)، و التي تعتمد على خوارزمية مِتروبوليس (1953)، و التي تصف تطور نظام حراري للوصول إلى طاقة أقل [13].

1.4.II. مبدأ تطبيق محاكاة التلدين

يتركز فكرة تطبيق محاكاة التلدين بالدرجة الأولى على التغيير في درجة حرارة النظام المدروس، و مبدأ هذه الفكرة هو افتراض أنَّ النظام يتكون من N بُنية، مما يتطلب منا دراسة كل بُنية لهذا النظام للتوصُّل إلى طاقة دنيا لها، فهذا التطبيق يجعلنا نبحث مباشرة على التشكيلة الأمثل و التي تتميز بطاقة كَلِّية أقل [14].

2.4.II. طريقة تطبيق محاكاة التلدين

هي طريقة فيزيائية حرارية، مبدؤها عند تسخين معدن صلب إلى حدِّ تحوُّله إلى سائل (تحت درجة حرارة مُعينة)، تُصبح درجات حرية ذراته أكبر مما كانت عليه سابقاً، و على النقيض من ذلك فعند تعرُّض الذرات لدرجات حرارة مُنخفضة فإنَّ درجة الحرية لهاته الذرات ستُنخفض.

ففي حالة تعريض الذرات إلى درجات حرارة منخفضة يتم الحصول على نوعين من الجسم الصلب:

- في حالة الانخفاض الحاد لدرجات الحرارة، ينتج لنا هيكل ذا بنية غير مُتبلورة (لا بلوري) ذا طاقة محلية دنيا.

- في حالة الانخفاض التدريجي، فيتتم فيه الحصول على بنية مُتبلورة (معدن بلوري)، تكون طاقته الكلية أقل ما

يُمكن [14].

II.3.4. المعايير المستخدمة في تطبيق محاكاة التلدين

من بين المعايير التي يجب مراعاتها عند استخدام تطبيق محاكاة التلدين:

- أن تكون درجة الحرارة المعرض لها النظام في البداية عالية بما فيه الكفاية، وذلك للتغلب على الحواجز الطاقية لبنية هذا النظام، كما ينبغي وضع ذرات العناقيد ضمن غلبة محاكاة كبيرة بما فيه الكفاية لتجنب التفاعلات الممكنة حصولها مع الذرات المجاورة لها عند تطبيق الشروط الحدية الدورية.
- اختيار درجات الحرارة العالية شريطة أن لا تصل إلى حد تفكيك المعدن كلياً. ففي حالة البنى الجزئية الصغيرة تُصبح الدرجة هذه منخفضة نوعاً ما عن درجة حرارة المعدن.

فعند تطبيقنا لبرنامج محاكاة التلدين على النظام المدروس، حيث جميع الحسابات التي تم إجراؤها على عنقيد كل من معدني الذهب و البلاتينيوم و المتشكلة إنطلاقاً من العنقود الذي يحوي ذرتين إلى غاية العنقود الذي يحوي عشرة ذرات كانت باستخدام برنامج Siesta المعتمد على نظرية دالية الكثافة و التي يُستخدم خلالها تقريب التدرج المعمم (GGA)، أمّا بالنسبة لمعيار التقارب المأخوذ خلال الحسابات فهو: $5 \cdot 10^{-4}$ و ذلك خلال جميع مراحل الحساب، على أن يتم الحفاظ على غلبة المحاكاة لتجنب التفاعلات بين عنقيد كل خلية، حيث حجم الخلية المأخوذ هو 20 \AA .

و للإشارة فإنّ عنقيد معدني الذهب و البلاتينيوم سُسَخَّن إلى درجة حرارة 1000 K و ذلك في 1000 تكرارة ليتم تركها بعد ذلك تتوازن عند هذه الدرجة لحوالي 500 تكرارة، و في الأخير يتم تبريدها ببطء إلى درجة حرارة 0 K في 1000 تكرارة، لنتحصل في الأخير على المواقع النهائية للذرات العناقيد المتشكلة الأكثر استقراراً [14].

مراجع الفصل الثاني

- [1] ب.السعدي، مساهمة في دراسة الخصائص الفيزيائية لـ X_2GdIn (Ag, X=Au, Cu)، جامعة سطيف، 2013 .
- [2] M. Born and J. R. Oppenheimer ، ZurQuanttheorie der Moleculen. Ann. Phys. 87 (20) (1927).
- [3] K.Schwarz ، Density functional theory (DFT) an the concepts of the augmented plan – wave plus local orbital (L) APW+lo method ، Institute for material chemistry ، 2010
- [4] F.SOLTANI ، Investigation théorique des proprietés structurales et électroniques des systemsbinaries CeX ، LaX ، EuX (X=S ، Se ، Te) ، université de Batna ،2012.
- [5] S.Cottenier ،density functional théory the family of (L) APW-méthods : astep-by –step introduction ، 6 August 2004.
- [6] N.BOUDLIA ، Eude Ab- initio des propriétés structurales et électroniques des chalcogénures de béryllium BeX (X=S ، Se ، Te) ، unversité de Tlemcen ، 2012.
- [7] L. J. Sham and W. Kohn ، One-Particle Properties of an Inhomogeneous Interacting Electron Gas. Phys. Rev. 145 (2) (1966).
- [8] A.REGGAD ،Etude calcul Abinito des propriétés structurales et optoelectronique de Bismuthinite Bi_2S_3 ، université Ibn khaldoumtraret ، 2013.
- [9] P. Ordejón ، E. Artacho and J. M. Soler ، Self-consistent order-N density-functional calculations for very large systems. Phys. Rev. B53 (16) (1996).
- [10] J. M. Soler ، E.Artacho ، J. D. Gale ، A. García ، J. Junquera and P. Ordejón ، D. Sánchez-Portal ، the siesta method for ab ignition order –N materials simulation. J. Phys. Condens. Matter. **14** (11) (2002).
- [11] J. L. Rivail ، Elements de chimie quantique à l’usage des chimistes (InterEdition/CNRS Editions. Chap 4 (1994).
- [12] E.Artacho ، J.D.Gale ، A.Garcia ، J.Junquera ، P.O rdejón ، D.Sanchez –Portaland J.M Soler ، "USER’S Guide" .Siesta3.1 ، univeridad Autono na de Madrid ،1996-2011.
- [13] S. Kirkpatrick ، C. D. Gelatt and M. P. Vecchi ، Optimization by simulated annealing. Science. 220 (4598) (1983).
- [14] بن كريمة يمينة، دراسة الخصائص البنيوية و لالكترونية لعناقيد المعادن النبيلة Ag_n و Au_n (n=2-9) المتوضعة على سطح نصف ناقل ZnO، مذكرة دكتوراه، جامعة قاصدي مرباح ورقلة (2017).

الفصل الثالث: النتائج و المناقشة

مقدمة

من خلال هذا الفصل سنتطرق إلى حساب الخصائص البنيوية و الإلكترونية لعناقيد المعادن النبيلة من بينها الذهب و البلاتينيوم و هذا انطلاقا من العنقود المتكون من ذرتين إلى غاية العنقود المتكون من عشرة ذرات و ذلك باستعمال برنامج (siesta) و كذا تقريب التدرج المعمم (GGA).

1.III. حساب الخصائص البنيوية والإلكترونية لعناقيد معدني الذهب (Au_n) و

البلاتينيوم (Pt_n) ($n=2-10$)

1.1.III. الخصائص البنيوية

تمثل الخصائص البنيوية لعناقيد معدني الذهب و البلاتينيوم في متوسط طول الرابطة و بنى العناقيد المتوصل إليها لكلا المعدنين.

1.1.1.III. متوسط طول الرابطة (a_0 (Å))

يحسب متوسط طول الرابطة الموجود بين ذرات عناقيد كل معدن، من خلال عملية جمع جميع أطوال الروابط الموجودة بين ذرات العنقود و تقسيمها على عدد الروابط المكونة له.

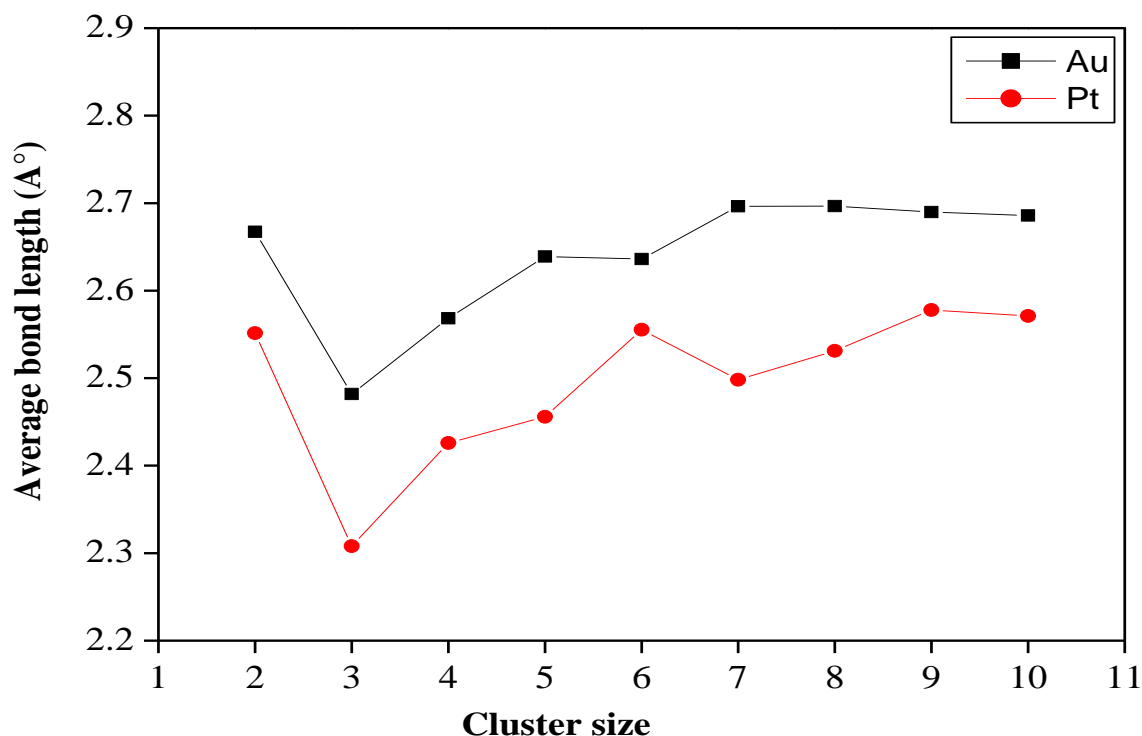
و قد تم استخراج متوسط طول الرابطة بين ذرات عناقيد معدني الذهب و البلاتينيوم انطلاقا من برنامج *XCRYSDEN* و

النتائج ممثلة في الجدول التالي:

الجدول 1-III: متوسط طول الرابطة لعناقيد: معدني الذهب (Au_n) و البلاتينيوم (Pt_n).

المقدار	العنقود (Kn)	2	3	4	5	6	7	8	9	10
متوسط طول الرابطة	الذهب	2.67	2.48	2.57	2.64	2.63	2.696	2.70	2.689	2.68
(Å)	البلاتينيوم	2.55	2.30	2.42	2.45	2.55	2.49	2.53	2.58	2.57

◆ تمثل قيم الجدول لمتوسط طول الرابطة في المنحنى البياني في الشكل (III-1) باستخدام برنامج Origin6:



الشكل III-1: متوسط طول الرابطة للعناقيد Au_n و Pt_n بدلالة حجم العنقود.

الملاحظ من خلال الشكل (III-1) و الذي يمثل منحنى بياني لمتوسط طول الرابطة لعناقيد معدني الذهب و البلاتينيوم بدلالة حجم العنقود أن متوسط طول الرابطة يزداد كلما زاد حجم العنقود ، و ذلك انطلاقا من العنقود المكون من ذرتين إلى غاية العنقود المكون من 10 ذرات حيث سجلنا أكبر قيمة لها عند كل من العناقيد Au_7 ، Au_8 على التوالي بقيمة تقدر بـ 2.70Å و 2.696Å ، أما بالنسبة لعناقيد معدن البلاتينيوم فقد سجلنا أكبر قيمة لها عند كل من Pt_6 ، Pt_{10} على التوالي بقيمة تقدر بـ 2.58Å و 2.57Å ، في حين تم تسجيل بعض الحالات الاستثنائية لانخفاض قيمة متوسط طول الرابطة و هذا عند كل من العناقيد Au_3 ، Au_4 ، Pt_3 و Pt_4 .

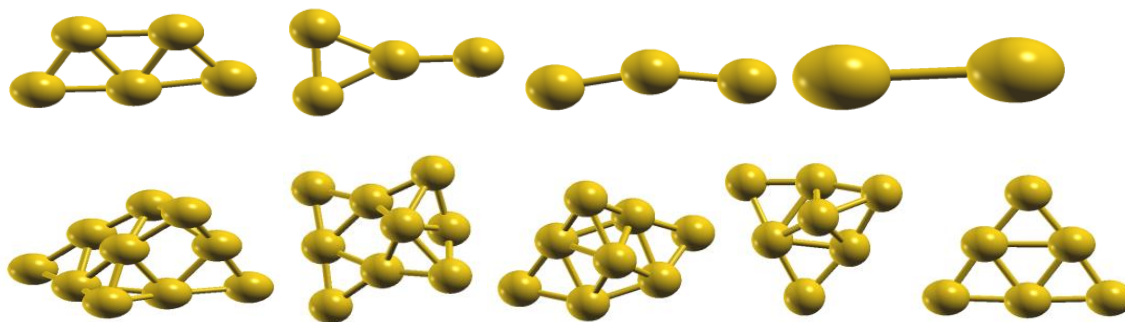
كنتيجة لتحليل المنحنى البياني نستنتج أنه كلما زاد متوسط طول الرابطة بين ذرات عناقيد كل معدن كلما كان النظام أكثر استقرارا، و منه فإن عناقيد معدن الذهب أكثر استقرارا من عناقيد معدن البلاتينيوم.

2.1.1.III. العناقيد المتوصل إليها لمعدني الذهب Au_n و البلاتينيوم Pt_n

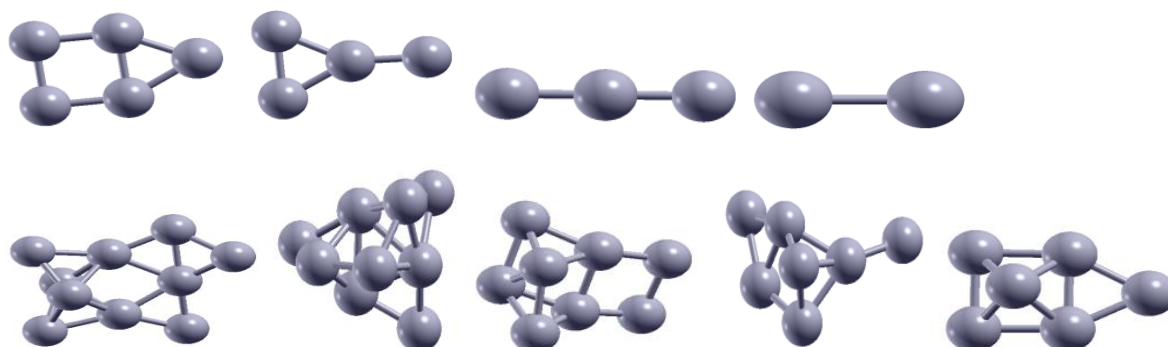
تم التوصل إلى البنى الإلكترونية لعناقيد المعادن النبيلة و ذلك انطلاقا من العنقود المتكون من ذرتين إلى غاية العنقود المتكون من

10 ذرات و هذا باستعمال تطبيق محاكاة التلدين (Simulated annealing).

• عناقيد معدن الذهب Au_n (n=2-10):



• عناقيد معدن البلاتينيوم Pt_n (n=2-10):



الشكل III-2: العناقيد الأكثر استقرارا لمعدني الذهب Au_n و البلاتينيوم Pt_n .

الملاحظ من خلال الشكل III-2 أن العناقيد المتكونة من ذرتين و ثلاثة ذرات عبارة عن سلاسل خطية مفتوحة، كما أنها تتمتع بمتوسط طول رابطة يقدر بـ 2.67Å ، 2.48Å ، 2.55Å ، 2.30Å لكل من Au_2 ، Au_3 ، Pt_2 ، Pt_3 على الترتيب، في حين البنى الأكثر استقرارا لعناقيد معدني الذهب و البلاتينيوم و المتكونة من أربعة و خمسة ذرات فقد تميزت بشكل شبه منحرف، حيث نجد أن العنقودان Au_4 و Pt_4 لهما متوسط طول رابطة مقدران بـ 2.57Å و 2.42Å على الترتيب.

III.2.1. الخصائص الإلكترونية

تم حساب الخصائص الإلكترونية و ذلك من خلال حساب طاقة الربط و التغير الثاني في طاقة الربط و كمون التأين العمودي بالإضافة إلى كثافة الحالات.

III.2.1.1. طاقة الربط E_{bin}

يتم حساب طاقة الربط بين ذرات عنقايد معدني الذهب و البلاتينيوم انطلاقا من معرفة الطاقة الكلية للعنقود و طاقة الذرة الواحدة و هي في حالة الحرة و ذلك حسب العلاقة التالية:

$$E_{bin}(kn) = E_{tot}(kn) - nE_{tot}(kn)/n \quad (1-III)$$

حيث تمثل:


n : عدد ذرات العنقود. E_{at} : طاقة ذرة واحدة وهي في الحالة الحرة.

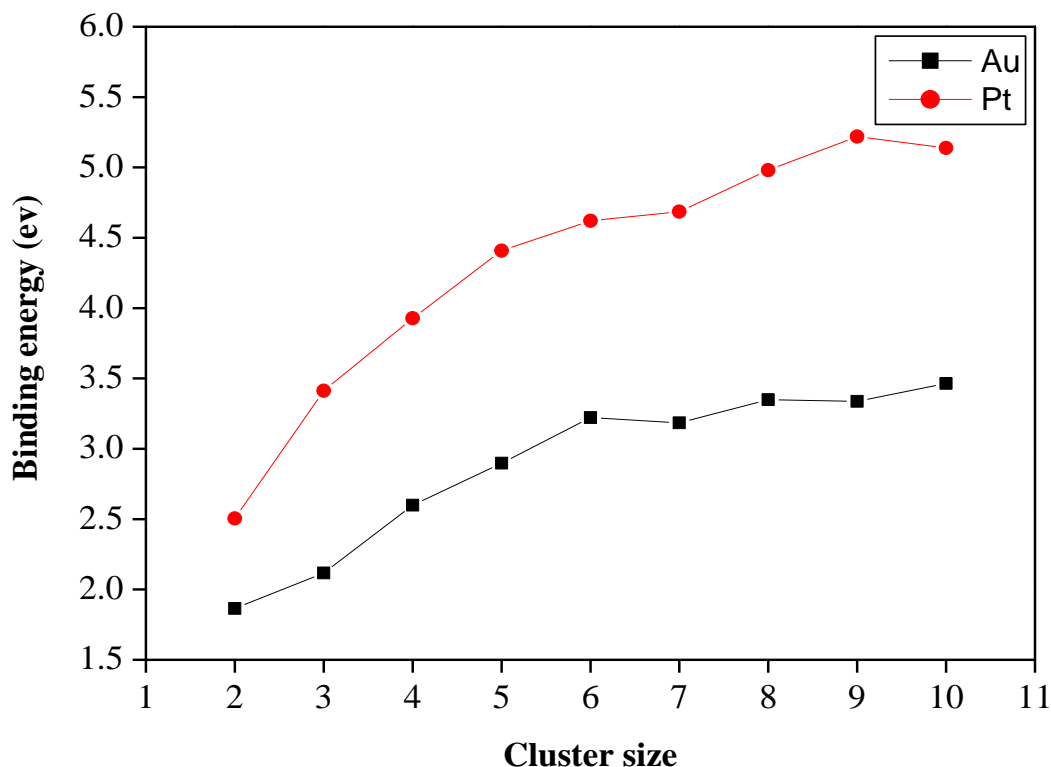
E_{tot} : الطاقة الكلية للعنقود. kn : رمز العنقود.

قيم الطاقة الكلية لكل من عنقايد معدني الذهب و البلاتينيوم و طاقة الربط ممثلة في الجدول التالي:

الجدول III-2: قيم الطاقة الكلية للعناقيد Au_n و Pt_n وكذا طاقة الربط.

عناقيد	عدد ذرات العنقود (Kn)	الطاقة الكلية للعنقود E_{tot} (ev)	$E_{bin}(ev)$ طاقة الربط
الذهب	Au_1	-892.798705	/
	Au_2	-1789.328687	-1.8656385
	Au_3	-2684.746478	-2.116787667
	Au_4	-3581.555359	-2.590134750
	Au_5	-4478.480502	-2.8973954
	Au_6	-5376.124365	-3.2220225
	Au_7	-6271.880354	-3.184202714
	Au_8	-7169.181664	-3.349003
	Au_9	-8065.227549	-3.337689333
	Au_{10}	-8962.630285	-3.4643235
البلاتينيوم	Pt_1	-703.665255	/
	Pt_2	-1412.339285	-2.5043875
	Pt_3	-2121.235392	-3.413209
	Pt_4	-2830.371144	-3.927531
	Pt_5	-3540.371194	-4.4089838
	Pt_6	-4249.712771	-4.620206833
	Pt_7	-4958.457453	-4.685809714
	Pt_8	-5669.170135	-4.981011875
	Pt_9	-6379.968356	-5.220117889
	Pt_{10}	-7088.037038	-5.1384488

تمثل قيم الجدول للطاقة الربط في المنحنى البياني التالي: 



الشكل III-3: طاقة الربط للعناقيد Au_n و Pt_n بدلالة حجم العنقود.

الملاحظ من خلال الشكل III-3 أن طاقة الربط لعناقيد معدني الذهب و البلاتينيوم في زيادة مقابل زيادة حجم العنقود، حيث نجد للعنقود Au_2 قيمة طاقة الربط تقدر بـ: 1.86 ev في حين كانت قيمة طاقة الربط بالنسبة للعنقود Au_{10} هي

3.46 ev، أما بالنسبة لعناقيد معدن البلاتينيوم فسجلنا نفس الملاحظة من حيث الزيادة في قيمة طاقة الربط. فعند العنقود

Pt_2 كانت قيمة طاقة الربط تقدر بـ 2.50 ev، أما بالنسبة للعنقود Pt_{10} فقد قدرت طاقة الربط بـ: 5.13 ev.

لدراسة إستقرارية عناقيد المعادن النبيلة من بينها الذهب و البلاتينيوم نقوم بحساب طاقة الربط، حيث نلاحظ وجود علاقة وطيدة

بين بنية العنقود و طاقة ربطه، لكون العنقود يبحث دوما على الاستقرار الأمثل له، و هنا نجد أن العناقيد الكبيرة هي الأكثر

استقرارا، كما أن عناقيد معدن البلاتينيوم هي الأكثر استقرارا مقارنة بعناقيد معدن الذهب لكونها تسجل قيم أكبر لطاقة الربط.

III.2.2.1. التغير الثاني في طاقة الربط $\Delta_2 E(n)$

و هو متغير جد مهم في مجال فيزياء العناقيد، حيث يوضح مدى استقرارية البنى الإلكترونية و يحسب انطلاقا من العلاقة التالية [02]:

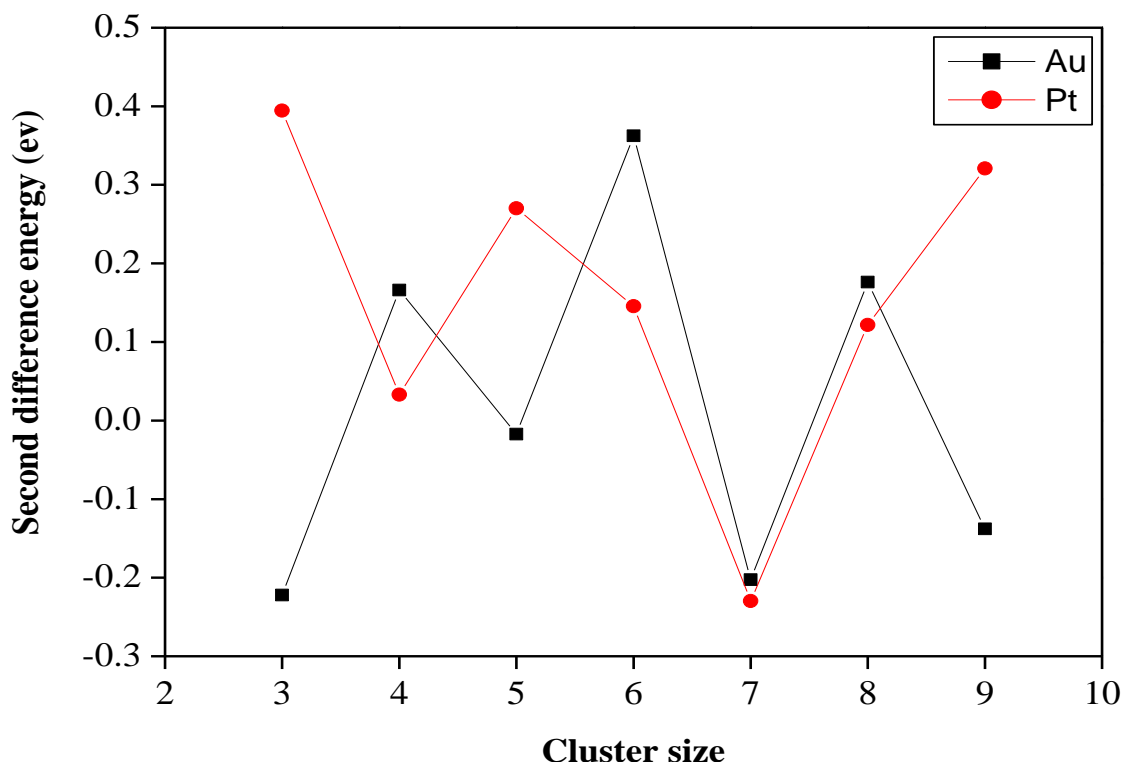
$$\Delta_2 E(n) = E(n+1) + E(n-1) - 2E(n) \quad (2-III)$$

قيم التغير الثاني في طاقة الربط $\Delta_2 E(n)$ ممثلة في الجدول التالي:

الجدول III-3: قيم التغير الثاني في طاقة الربط $\Delta_2 E(n)$ (ev).

التغير الثاني في طاقة الربط $\Delta_2 E(n)$ (ev)	عدد ذرات العنقود (kn)	عناقيد	
-0.222197916	Au ₃	الذهب	
0.166086433	Au ₄		
-0.01736645	Au ₅		
0.362446886	Au ₆		
-0.202620072	Au ₇		
0.176113953	Au ₈		
-0.137947834	Au ₉		
0.3944995	Pt ₃		البلاتينيوم
0.0328692	Pt ₄		
0.270229767	Pt ₅		
0.145620152	Pt ₆		
-0.22959928	Pt ₇		
0.121699028	Pt ₈		
0.320775103	Pt ₉		

◆ نتائج قيم التغير الثاني في طاقة الربط ممثلة في الشكل التالي:



الشكل III-4: التغير الثاني في طاقة الربط للعناقيد Au_n و Pt_n بدلالة حجم العنقود.

من خلال الشكل العام لمنحنيات التغير الثاني في طاقة الربط بدلالة حجم العناقيد، نلاحظ أن المنحنيات تظهر بشكل تذبذبات، فمن أجل عناقيد معدن الذهب Au_n وبالتحديد من أجل القيم ($n=4,8,6$) نجد أنها هي الأكثر استقرارا مقارنة بالعناقيد المجاورة لها في طرفيها، بينما عناقيد معدن البلاتينيوم Pt_n فتمتلك قيمة أكبر لقيمة التغير الثاني في طاقة الربط من أجل ($n=3,9,5$) وهذا مقارنة بالعناقيد المجاورة لها في طرفيها، أي أنها هي التي تتمتع باستقرار أكبر.

كنتيجة نجد أنه كلما كانت قيم التغير الثاني في طاقة الربط أكبر كلما كانت عناقيد المعدن أكثر استقرارا و منه فإن معدن البلاتينيوم هو الأكثر استقرارا مقارنة بعناقيد معدن الذهب.

III.3.2.1.3. كمون التأين العمودي (PI_V)

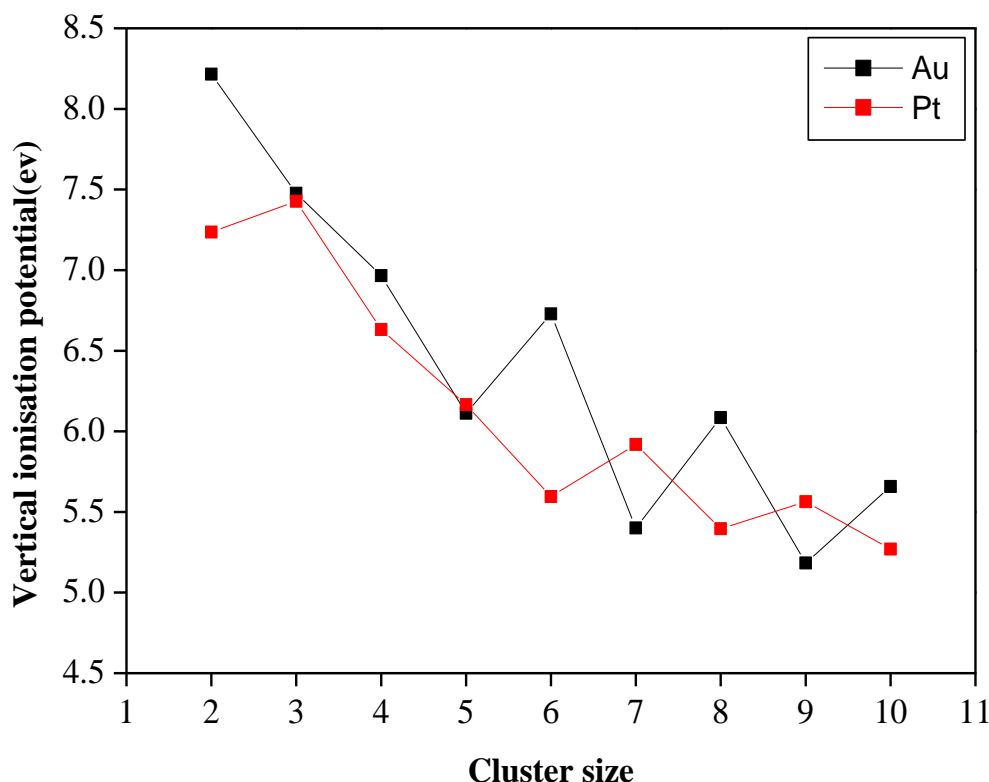
يحسب كمون التأين العمودي انطلاقا من الفرق بين طاقة الكاتيون و طاقة العنصر و ذلك من خلال العلاقة التالية:

$$PI_V = E(kn^*) - E(kn) \quad (3-III)$$

الجدول III-4: كمون التأين العمودي للعناقيد Au_n و Pt_n .

المعدن	عدد ذرات العنقود (Kn)	الطاقة الكلية للعنقود Etot(kn) (ev)	طاقة التأين لكل عنقود	كمون التأين العمودي $(PI_V)(ev)$
عناقيد الذهب	Au_2	-1789.328687	-1781.113394	8.215293
	Au_3	-2684.746478	-2677.270299	7.476179
	Au_4	-3581.555359	-3574.590053	6.965306
	Au_5	-4478.480502	-4472.367892	6.11261
	Au_6	-5376.124365	-5369.396256	6.728109
	Au_7	-6271.880354	-6266.479547	5.400807
	Au_8	-7169.181664	-7163.096094	6.08557
	Au_9	-8065.227549	-8060.044176	5.183373
	Au_{10}	-8962.630285	-8956.971934	5.658351
	عناقيد البلاتينيوم	Pt_2	-1412.339285	-1405.103061
Pt_3		-2121.235392	-2113.808277	7.427115
Pt_4		-2830.371144	-2823.738963	6.632181
Pt_5		-3540.371194	-3543.205321	6.165873
Pt_6		-4249.712771	-4244.117543	5.595228
Pt_7		-4958.457453	-4952.538754	5.918699
Pt_8		-5669.170135	-5663.773976	5.396159
Pt_9		-6379.968356	-6374.405173	5.563183
Pt_{10}		-7088.037038	-7082.767162	5.269876

نتائج قيم كمون التأين العمودي ممثلة في الشكل III-5:



الشكل III-5: كمون التأين العمودي للعناقيد Au_n و Pt_n بدلالة حجم العنقود.

الملاحظ من خلال الشكل III-5 تناقص قيم كمون التأين العمود كلما زاد حجم العنقود لكل من معدني الذهب و البلاتينيوم، حيث نجد أن أكبر قيمة له بالنسبة لعناقيد معدن الذهب سجلت عند العنقود Au_2 و التي قدرت بـ 8.21ev ، أما عند العنقود Au_9 فقيمة التأين العمودي قدرت بـ 5.65 ev ، في حين نسجل أكبر قيمة لكمون التأين العمودي بالنسبة لعناقيد معدن البلاتينيوم عند العنقود Pt_2 و التي قدرت بـ 7.23 ev ، أما عند العنقود Pt_{10} فقد تم تسجيل قيمة التأين العمودي و التي قدرت بـ 5.26 ev . كما نلاحظ أن هناك تطابق في قيمة كمون التأين العمودي و التي تقدر بـ 7.47 ev و 6.11 ev و 7.42 ev و 6.16 ev ، لعناقيد Au_3 ، Au_5 ، Pt_3 و Pt_5 على التوالي، في حين نسجل ارتفاع قيمة كمون التأين العمودي بالنسبة لعنقودي معدن البلاتينيوم Pt_7 و Pt_9 بقيمة تقدر بـ 5.91 ev و 5.56 ev على التوالي مقارنة بعنقودي معدن الذهب Au_7 و Au_9 و التي قدرت بـ 5.40ev و 5.18 ev على الترتيب.

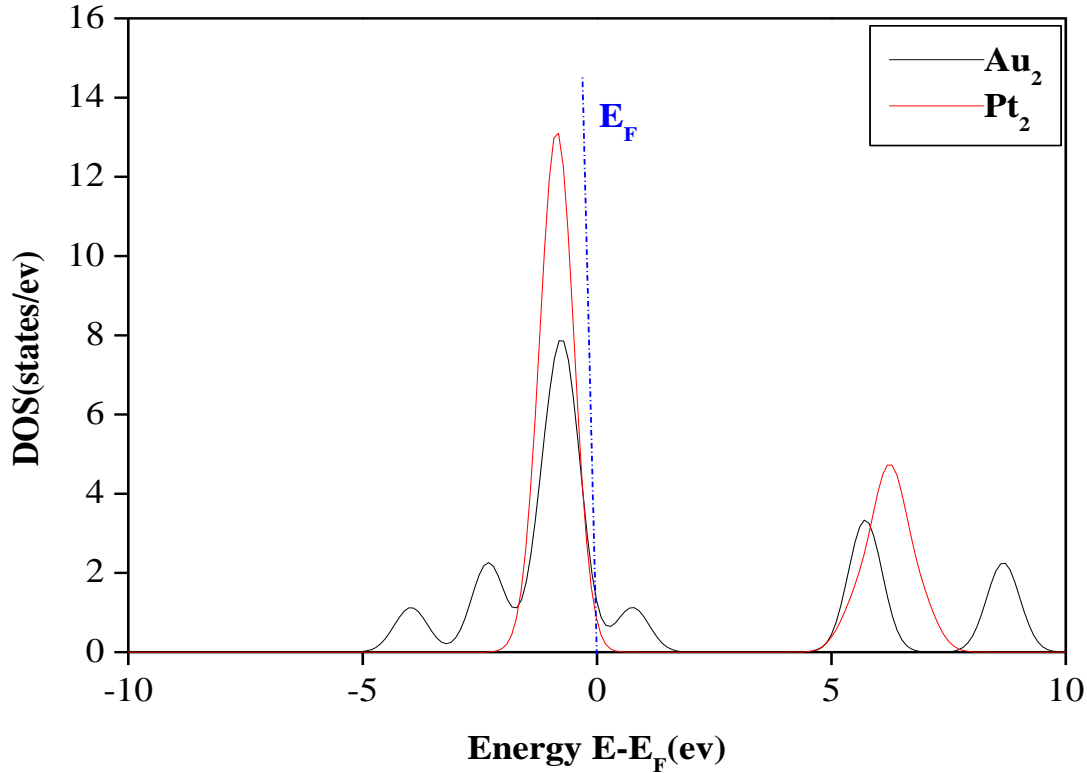
يعتبر كمون التأين العمودي من المتغيرات التي يبرز لنا مدى استقرارية العناصر، فنجد أنه كلما كانت قيمة التأين العمودي كبيرة دلت على استقرارية أكبر، و عند إجراء مقارنة بين عناقيد معدني الذهب و البلاتينوم، نجد أن عناقيد معدن الذهب هي التي تتميز بقيمة أكبر، لهذا يعتبر هو المعدن الأكثر استقرارا مقارنة بمعدن البلاتينوم.

III.4.2.1 كثافة الحالات (DOS)

يعود إختلاف الخصائص الإلكترونية و الضوئية إلى سبب رئيسي ألا و هو الإختلاف في عدد ذرات العناقيد و كذا طاقاتها. من خلال كثافة الحالات الإلكترونية (DOS) المحسوبة و المرتبطة بالبنى الأكثر استقرارا لعناقيد معدني الذهب و البلاتينوم المتحصل عليها بالإضافة إلى مستوى فيرمي (E_F)، حيث تم وضعه عند النقطة (0) و ذلك بإزاحة جميع كثافات الحالات الإلكترونية بالنسبة لقيمته.

نلاحظ من خلال الشكل III-6 و عند مقارنة نفس حجم العنقود لعناقيد معدني الذهب و البلاتينوم نجد أن:

* كثافة الحالات بالنسبة للعنقود المتكون من ذرتين:

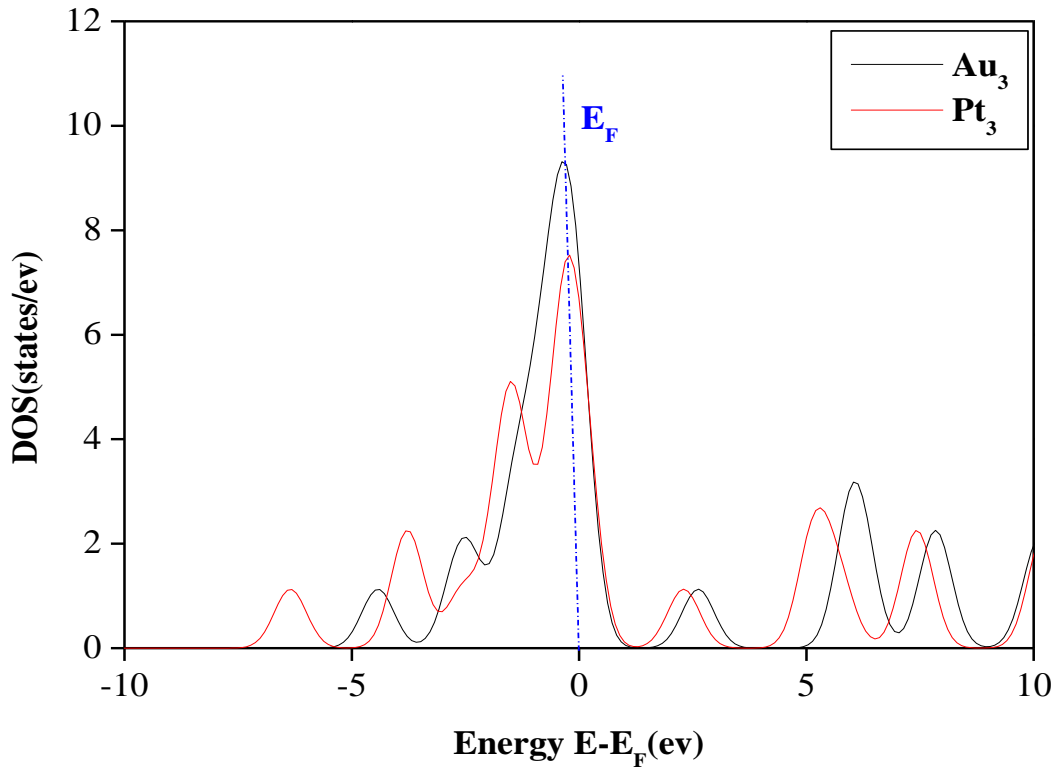


الشكل III-6: كثافة الحالات للعنقودين Pt_2 و Au_2 .

✓ العنقود المتكون من ذرتين : نلاحظ تسجيل قمة كبيرة لكثافة الحالات عند مستوى فيرمي لعنقود معدن البلاتينيوم، يليها تسجيل قمة صغيرة عند عنقود معدن الذهب ، و منه عنقود معدن البلاتينيوم هو الأكثر نشاطا كيميائيا مقارنة بعنقود معدن الذهب.

كما نشاهد تسجيل قمة أكبر لكثافة الحالات بالنسبة لعنقود معدن البلاتينيوم في مجال عصابة النقل، و هذا يدل على أنه يتميز بناقلية كهربائية عالية مقارنة بعنقود الذهب.

* كثافة الحالات بالنسبة للعنقود المتكون من 3 ذرات:

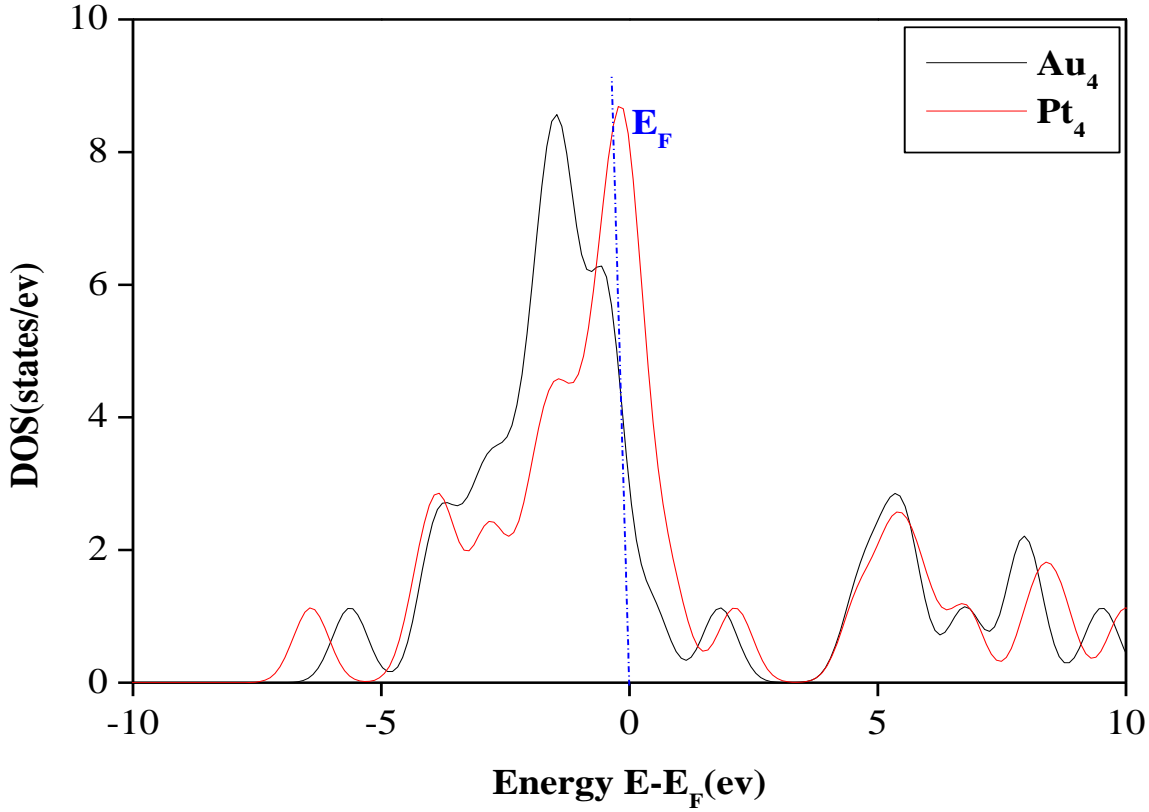


الشكل III-7: كثافة الحالات للعنقودين Au_3 و Pt_3 .

العنقود المتكون من 3 ذرات: نشاهد قمة كبيرة لكثافة الحالات عند عنقود معدن الذهب، في حين نشاهد قمة أقل منها عند عنقود البلاتينيوم، و منه عنقود معدن الذهب هو الأكثر نشاطا كيميائيا مقارنة بعنقود معدن البلاتينيوم.

✓ كما نلاحظ من خلال الشكل تسجيل قمة أكبر لكثافة الحالات عند عنقود معدن الذهب في مجال عصابة النقل و هذا ما يجعله أكثر ناقلية كهربائية مقارنة بعناقيد معدن البلاتينيوم.

* كثافة الحالات بالنسبة للعنقود المتكون من 4 ذرات:



الشكل III-8: كثافة الحالات للعنقودين Pt_4 و Au_4 .

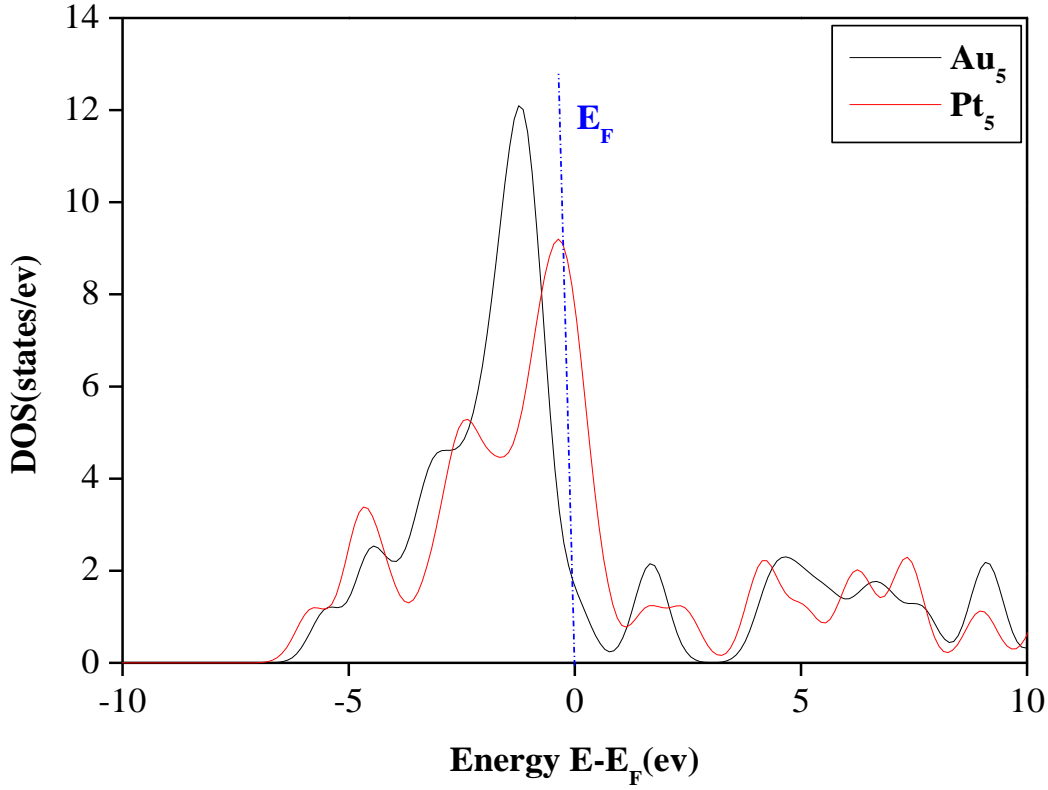
العنقود المتكون من 4 ذرات: نلاحظ وجود تقارب بين قمتي كثافة الحالات لعنقودي معدني الذهب و البلاتينيوم، في حين

نسجل زيادة طفيفة في قمة كثافة عنقود معدن البلاتينيوم، و منه عنقود معدن الذهب هو الأكثر نشاطا كيميائيا.

كما نشاهد تسجيل قمم بالنسبة لكلا عنقودي الذهب و البلاتينيوم عند عصابة النقل، حيث يسجل عنقود معدن الذهب

ارتفاعا محسوسا مقارنة بعنقود معدن البلاتينيوم، وهذا ما يدل على أنه أكثر ناقلية للكهرباء.

* كثافة الحالات بالنسبة للعنقود المتكون من 5 ذرات:



الشكل III-9: كثافة الحالات للعنقودين Pt₅ و Au₅.

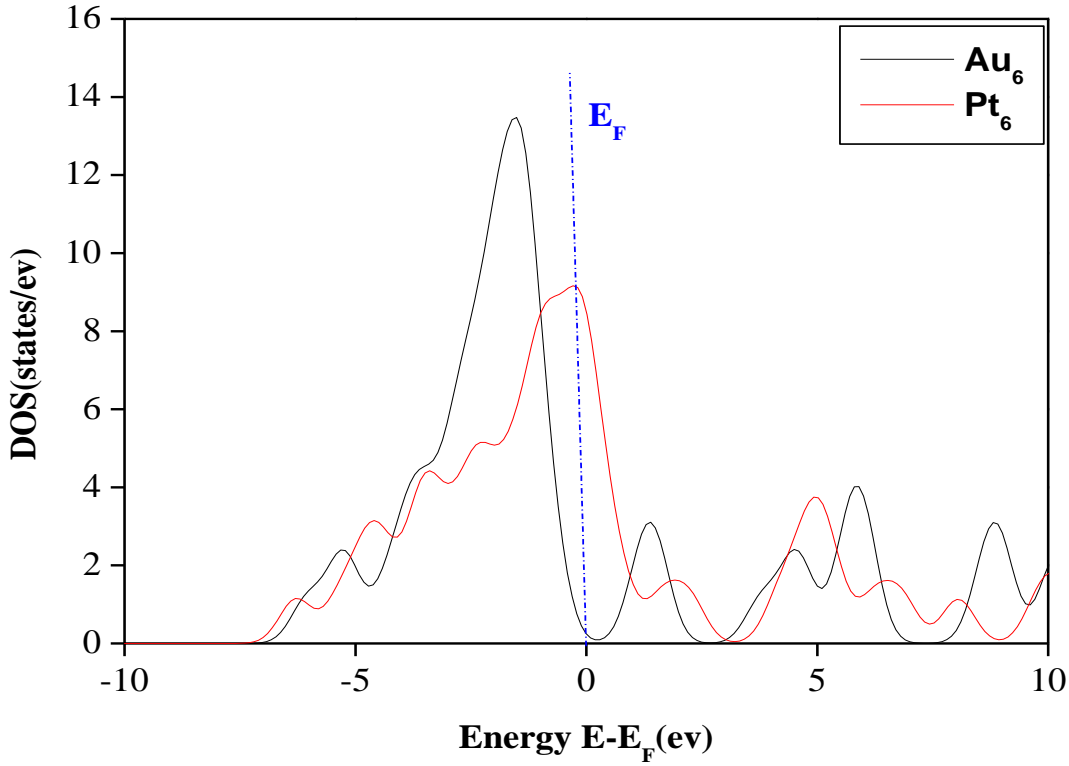
العنقود المتكون من 5 ذرات: الملاحظ أن القمة البارزة في هذه الحالة هي المتواجدة عند عنقود معدن الذهب، تليها عند عنقود

معدن البلاتينيوم، و منه عنقود معدن الذهب هو الأكثر نشاطا كيميائلي

✓ كما نلاحظ تسجيل قمم لكثافة الحالات في عصابة النقل لكلا العنقودين، حيث يسجل عنقود معدن الذهب ارتفاعا طفيفا

مقارنة بعنقود معدن البلاتينيوم و هذا ما يجعله أكثر ناقلية للكهرباء.

* كثافة الحالات بالنسبة للعنقود المتكون من 6 ذرات:

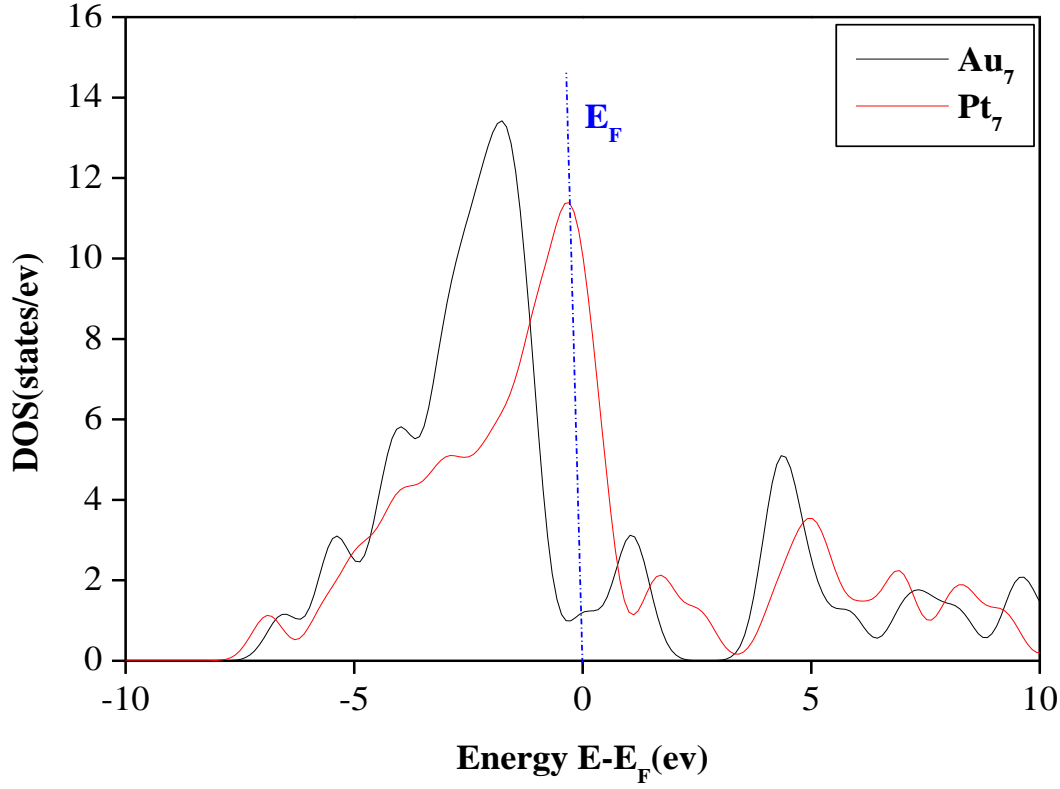


الشكل III-10: كثافة الحالات للعنقودين Au_6 و Pt_6 .

العنقود المتكون من 6 ذرات: يسجل عنقود معدن البلاتينيوم انخفاضاً في كثافة الحالات مقارنة بعنقود معدن الذهب، إذا عنقود معدن الذهب هو الأكثر نشاطاً كيميائياً مقارنة بعنقود معدن البلاتينيوم.

✓ كما نلاحظ تسجيل قيم لكثافة الحالات بالنسبة لكلا العنقودين في عصابة النقل، حيث يسجل عنقود معدن الذهب ارتفاعاً في كثافة الحالات وهذا ما يدل على أنه له ناقلية كهربائية عالية مقارنة بعنقود معدن البلاتينيوم.

* كثافة الحالات بالنسبة للعنقود المتكون من 7 ذرات:

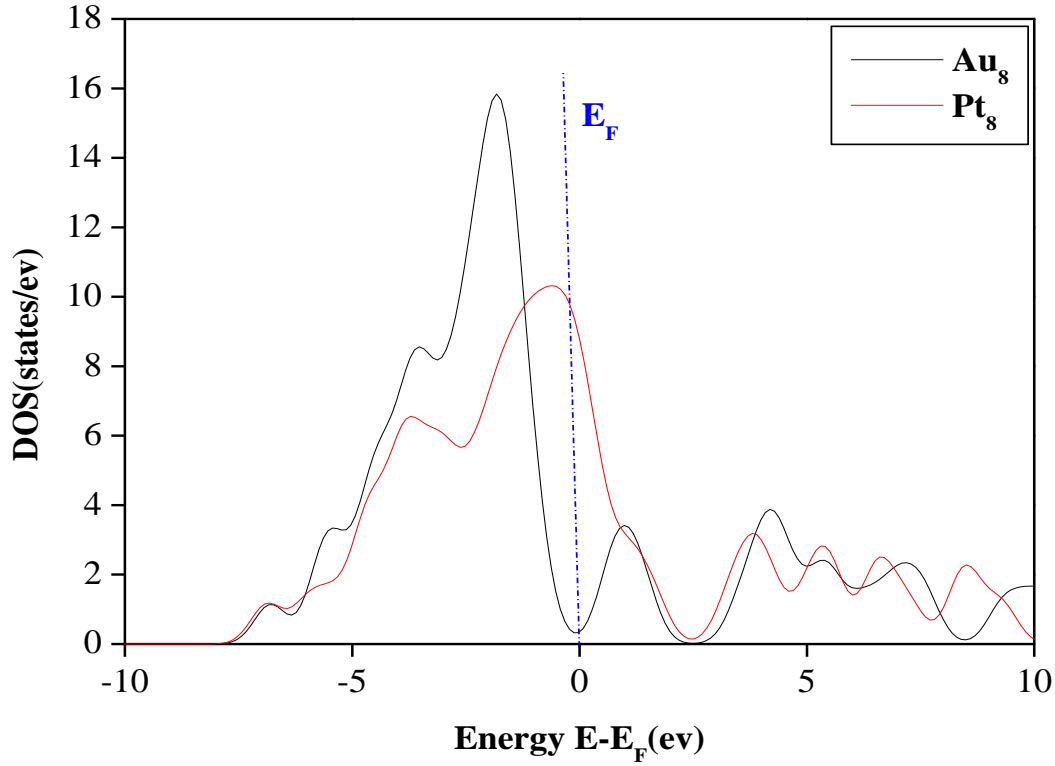


الشكل III-11: كثافة الحالات للعنقودين Au_7 و Pt_7 .

العنقود المتكون من 7 ذرات: يلاحظ تسجيل قمة أكبر لكثافة الحالات عند عنقود معدن الذهب، في حين يسجل عنقود معدن البلاتينيوم تناقص فيها، و منه عنقود معدن الذهب هو الأكثر نشاطا كيميائيا مقارنة بعنقود معدن البلاتينيوم.

كما نشاهد تسجيل قمم في كثافة الحالات لكلا العنقودين بالنسبة لعصابة النقل، حيث يسجل عنقود معدن الذهب ارتفاعا في كثافة الحالات مقارنة بعنقود معدن البلاتينيوم، إذا عنقود معدن الذهب أكثر ناقلية للكهرباء مقارنة بمعدن البلاتينيوم.

* كثافة الحالات بالنسبة للعنقود المتكون من 8 ذرات:



الشكل III-12: كثافة الحالات للعنقودين Au₈ و Pt₈.

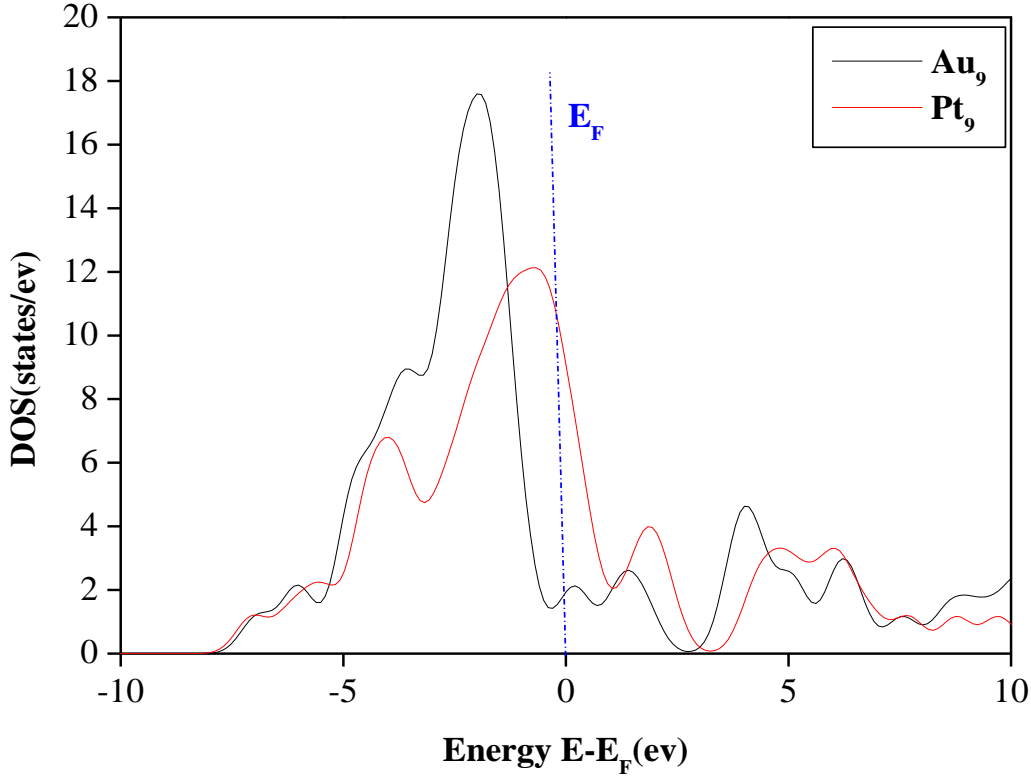
العنقود المتكون من 8 ذرات: نلاحظ تسجل قمة أكبر في كثافة الحالات عند عنقود معدن الذهب، في حين يسجل عنقود معدن

البلاتينيوم انخفاضاً في قيمتها، إذا عنقود معدن الذهب هو الأكثر نشاطاً كيميائياً مقارنة بعنقود معدن البلاتينيوم.

كما نلاحظ تسجيل و جود تذبذبات بالنسبة لكلا العنقودين في مجال عصابة النقل، حيث يسجل عنقود معدن الذهب ارتفاعاً

مقارنة بعنقود معدن الذهب.

* كثافة الحالات بالنسبة للعنقود المتكون من 9 ذرات:



الشكل III-13: كثافة الحالات للعنقودين Pt_9 و Au_9 .

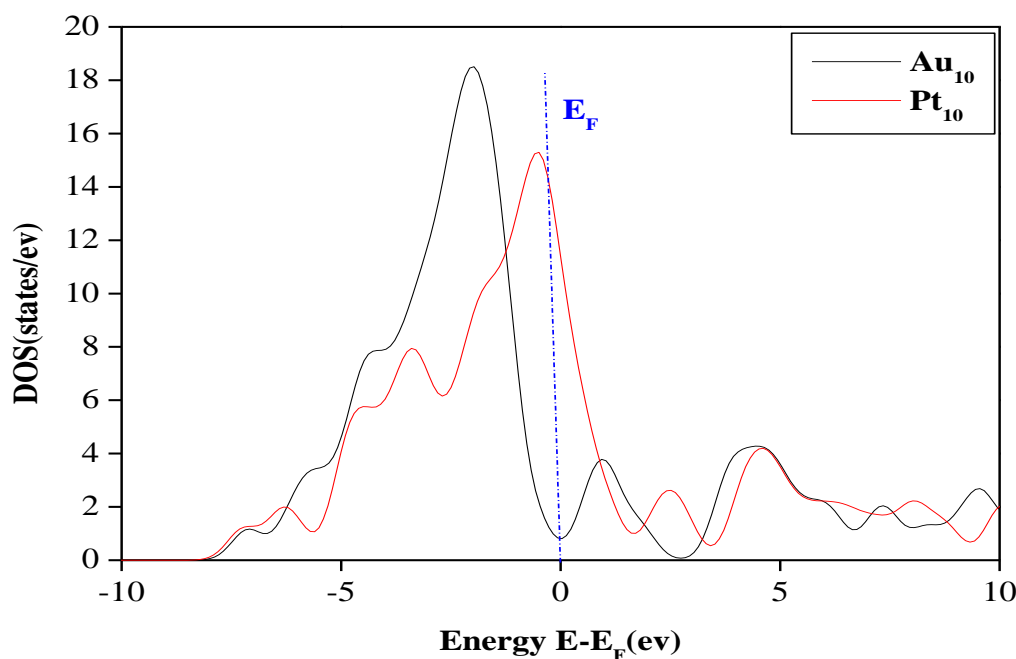
العنقود المتكون من ذرات 9: نفس الملاحظة المسجلة سابقا أي في حالة العنقود المتكون من 8 ذرات، حيث يحافظ كلا

العنقودين على نفس القيمة المسجلة بالنسبة لكثافة الحالات، و يبقى عنقود معدن الذهب يمتاز بنشاط كيميائي أكبر.

أما في عصابة النقل، فنسجل قمة أكبر لكثافة الحالات بالنسبة لعنقود معدن الذهب مقارنة بعنقود معدن البلاتينيوم، و هذا

ما يدل على ناقلية الكبيرة.

* كثافة الحالات بالنسبة للعنقود المتكون من 10 ذرات:



الشكل 14-III: كثافة الحالات للعنقودين Au_{10} و Pt_{10} .

العنقود المتكون من 10 ذرات: في هذه الحالة نسجل وجود قمة كبيرة لكثافة الحالات بالنسبة لعنقود معدن الذهب، في حين نسجل قمة أقل بالنسبة لعنقود معدن البلاتينيوم، و منه عنقود معدن الذهب هو الأكثر نشاطا كيميائيا. الملاحظ بالنسبة لعصابة النقل، تم تسجيل وجود قمم و هذا بالنسبة لكلا العنقودين، حيث يشاهد أن عنقود معدن الذهب يسجل ارتفاعا مقارنة بمعدن البلاتينيوم و هذا ما يدل على ناقلتيه الجيدة للكهرباء.

الملاحظ من خلال منحنيات كثافة الحالات، أن معظم عنقايد معدن البلاتينيوم حافظت على قيمة صغيرة من كثافة الحالات وذلك مهما تغير حجم عنقايدها، باستثناء بعض الحالات عند العنقايد Pt_2 و Pt_4 ، من هنا يمكن القول أن عنقايد معدن البلاتينيوم هي الأكثر استقرارا مقارنة بعنقايد معدن الذهب.

ومن ناحية النشاط الكيميائي الذي تقوم به العنقايد، نجد مرتبطة بكثافة الحالات الالكترونية المتواجدة بالقرب من مستوى فيرمي، و الملاحظ من خلال المنحنيات و بالنسبة لكل معدن، أنه كلما زاد حجم العنقود قلت كثافة الحالات بالقرب من مستوى فيرمي [03].

في حين تتمتع عنقايد معدن الذهب بتواجد كثافة الإلكترونات قريبة من مستوى فيرمي، مما يجعلها مؤهلة للنشاط و التفاعل الكيميائي من كما يجعلها مهمة جدا في مجال التحفيز.

كما نستنتج أن عنقايد معدن الذهب تمتاز بناقلية كهربائية جيدة مقارنة بعنقايد معدن البلاتينيوم.

الخاتمة العامة

في هذا العمل قمنا بدراسة نظرية لعناقيد المعادن النبيلة ومن بينها عناقيد الذهب والبلاتينيوم ، وذلك لتحديد الخصائص البنيوية والإلكترونية، حيث اعتمدنا في حساباتنا على برنامج *siesta* الذي يركز على نظرية دالية الكثافة معتمدين على تقريب التدرج المعمم GGA.

و النتائج المتحصل عليها يمكن تلخيصها فيما يلي :

أ- الخصائص البنيوية :

- وجود علاقة طردية بين حجم العنقود و متوسط طول الرابطة بين ذرات عناقيد كل من معدني الذهب و البلاتينيوم، حيث كلما زاد حجم العنقود كلما زاد متوسط طول الرابطة، و منه يمكن القول أن عناقيد معدن الذهب أكثر استقرارا من عناقيد معدن البلاتينيوم لكونها تمتاز بقيمة أكبر لهذا المقدار.
- إختلاف حجم العنقود يؤدي إلى إختلاف في البنى الإلكترونية لكل من عناقيد معدني الذهب و البلاتينيوم.

ب- الخصائص الإلكترونية:

- وجود علاقة طردية بين حجم العنقود و طاقة الربط، حيث أنه كلما زاد حجم العنقود كلما زادت طاقة ربطه. و كما هو معلوم أنه كلما زادت طاقة الربط زادت استقرارية النظام، و عليه فإن عناقيد معدن البلاتينيوم أكثر استقرارا من عناقيد معدن الذهب.
- كلما كانت قيمة التغير الثاني في طاقة الربط أكبر كلما كانت عناقيد المعدن أكثر استقرارا، من هنا نستنتجنا أن عناقيد معدن البلاتينيوم أكثر استقرارا من عناقيد معدن الذهب.
- وجود علاقة عكسية بين حجم العنقود لكلا المعدنين و قيم كمون التأين العمودي، حيث كلما زاد حجم العنقود تقل قيم كمون التأين العمودي، و منه نستنتج أن عناقيد معدن الذهب هي الأكثر استقرارا مقارنة بعناقيد معدن البلاتينيوم، في حين أن عناقيد معدن الذهب قليلة النشاط من الناحية الكيميائية.
- كثافة الحالات لعناقيد معدن الذهب أكبر من كثافة الحالات لعناقيد معدن البلاتينيوم، و منه هنا يمكن القول أن عناقيد معدن البلاتينيوم أكثر إستقرارا مقارنة بعناقيد معدن الذهب، في حين أن عناقيد معدن الذهب تمتاز بنشاط كيميائي عالي مما يجعلها مهمة جدا في مجال التحفيز.
- كما توصلنا إلى أن عناقيد معدن الذهب تتمتع بناقلية كهربائية جيدة مقارنة بعناقيد معدن البلاتينيوم.

مراجع الفصل الثالث

- [01] M.Sofiane ‘Théorie et calcul des propriétés Physiques des clusters .PhD Thesis ، unversity A/Mirade Bejaia (2007).
- [02] X.G.Gong ، Q.Q Zheng and Y.Z .He ‘ structural propretés of silicon clusters : an empirical potential study J.phys.condens .matter7(1995).
- [03] B.yamina and O.Abd elouahab ‘ Geometries and Electronic structures by DFTsimulated Anneling study of some Noble Metal small size clusters.Der pharma chemica.9(6) (2017).

ملخص

من خلال عملنا هذا و باستعمال برنامج (siesta) الذي يستخدم طريقة شبه الكمون و التي تتركز على نظرية دالية الكثافة (DFT)، قمنا بحساب الخصائص البنيوية و المتمثلة في متوسط طول الرابطة و الإلكترونية و المتمثلة في طاقة الربط (E_{bin}) و التغير الثاني في طاقة الربط $\Delta_2 E(n)$ بالإضافة إلى كمون التأين العمودي (PI_V) و كثافة الحالات (DOS) لعناقيد المعادن النبيلة (الذهب و البلاتينيوم) و هذا باستعمال تقريب التدرج المعمم (GGA).
الكلمات المفتاحية : DFT، الخصائص البنيوية و الإلكترونية، عناقيد المعادن النبيلة.

Résumé

D'après notre travail et par l'utilisation du programme (Siesta), qui utilise la méthode de pseudo-potential dans le cadre de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), nous avons fait calculer les propriétés structurales (la moyenne de longueur de la liaison), les propriétés électroniques (l'énergie de la liaison E_{bin} et le second changement de l'énergie de la liaison $\Delta_2 E(n)$), ainsi le potentiel de l'ionisation vertical PI_V , puis les densités d'états (DOS) du cluster de métaux nobles (l'or et Platinum), Ceci est fait en utilisant l'approximation du gradient généralisé (GGA).

Mots clés : DFT, les propriétés structurales et électroniques, cluster de métaux nobles.

Abstract

In our work and using the (Siesta) program, which uses the pseudo-potential method based in the density functional theory (DFT), we did calculate structural properties (the average length of the bond), the electronic properties (the energy of the bond E_{bin} and the second change of the energy of the bond $\Delta_2 E(n)$), as well the potential of the vertical ionization PI_V , then the density of states (DOS) of the cluster of noble metals (gold and Platinum), This is done using the generalized gradient approximation (GGA).

Key words: DFT, properties structural and electronic, cluster of noble metals.