



الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

جامعة قاصدي مرباح ورقلة

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الفيزياء

مذكرة تخرج لنيل شهادة ماستر أكاديمي

مجال: علوم المادة

فرع: فيزياء

تخصص: فيزياء المواد

الموضوع:

رقم الترتيب.....

رقم التسلسل.....

دراسة نظرية لعناقيد النحاس Cu بواسطة DFT

نوقشت يوم: 2020/ 09 /29

من إعداد الطالبتين:

بن كريمة مسعودة

عزري صورية

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

بن مبروك لزه	أستاذ محاضر قسم (أ)	جامعة ورقلة	رئيساً
عاشوري عبد الرحيم	أستاذ محاضر قسم (أ)	جامعة ورقلة	مناقشاً
بن كريمة يمينة	أستاذ محاضر قسم (ب)	المدرسة العليا للأساتذة بورقلة	مشرفاً
بن طويلة عمر	أستاذ محاضر قسم (أ)	جامعة ورقلة	مساعد مشرف

الموسم الجامعي: 2020/2019

شكر وإمتنان

بسم الله الرحمن الرحيم والصلاة والسلام على أشرف الخلق الله سيدنا محمد صلى الله عليه وسلم وعلى آله وصحبه أجمعين.

الشكر الأول لله تعالى خالق الإنسان وواهب العقل والبيان الذي من علينا من فضله ويسر لنا سبل النجاح وأخرجنا من ظلمات الجهل إلى نور العلم فله الحمد حتى يرضى وله الحمد بعد الرضا، أما بعد:

نتقدم بفائق الشكر والإمتنان إلى الأستاذة المشرفة "بن كريمة يمينة" على كل ما بذلته من جهد ونصح وتوجيه وحرص على تقديم البحث في أحسن ما يمكن، كما لاننسى الأستاذ المساعد "بن طويلة عمر".

وكذا الشكر العميق للأستاذ "بن مبروك لزهرة والأستاذ "عاشوري عبد الرحيم" على قبولهما مناقشة هذا العمل، كما نخص بالشكر الجزيل للأستاذ بوكراع عمر على مساعدته لنا، كما لاننسى أن نشكر جميع أساتذة قسم الفيزياء وكل من قدم لنا يد العون والمساعدة جعلها الله في ميزان حسناتهم جميعاً وجزاهم الله كل خير.

إهداء

أهدي ثمرة هذا العمل:

إلى الوالدين الكريمين أدامهما الله تاجًا فوق رأسي.

إلى شموع البيت المنيرة ورياحين حياتي وإخوتي وأخواتي الأعراف "أسماء، يونس، محمد الهاشمي، شيما".

إلى كل من تجمعني بهم صلة قرابة وأخص بالذكر خالتي "بن كريمة يمينة" التي أشرفت على هذا العمل.

إلى كل من علمني حرفًا أساتذتي الكرام.

إلى كافة الزملاء اللذين قاسموني مقاعد الدراسة.

إلى كل الصديقات اللواتي جمعني بهم القدر.

إلى كل من يعرفني من قريب أو من بعيد وومن لم أذكره فهو في القلب.

مسجودة

أهدي ثمرة هذا العمل:

إلى حكمتي وعلمي ... إلى أدبي وحلمي ... إلى طريقي المستقيم ... إلى طريق الهداية ... إلى من أروضتني
الحب والحنان ... إلى القلب الناصع بالبياض ... إلى ينبوع الصبر والتفاؤل والأمل.

إلى بسمة الحياة وسر الوجود ... إلى من كان دعائها سر نجاحي وحنانها بلسم جراحي إلى كل من في

الوجود بعد الله ورسوله ... إلى أغلى الحبايب ****أمي الحبيبة الغالية جميلة****

إلى من جرع الكأس فارغا ليسقيني قطرة حب ... إلى من كلت أنامله ليقدّم لنا لحظة سعادة .. إلى من حصد

الأشواك عند ربي ليمهد لي طريق العلم ... إلى القلب الكبير يا من أجمل اسمك بكل فخر الله يحفظك يا غالي

والدي العزيز بلخير

إلى رفيق دربي ورمز الإخلاص والوفاء والمحبة ****زوجي الكريم خالد**** .

إلى الشمعة التي تضيء حياتي هدية الرحمان ***** ابنتي الغالية حنين**** .

إلى روح الملائكة الطيبة التي رحلت ولم تكمل معي المشوار***ابنتي الغالية بسمة الإيمان رحمها الله***

إلى سندي وقوتي وملادي بعد الله ... إلى من أثروني على أنفسهم ... إلى من تذوقت معهم أجمل اللحظات إلى

من علموني علم الحياة ... إلى من أظهروا لي ما هو أجمل من الحياة

إخوتي رميسة، أسماء، وفاء، أية الرحمان، عبد الرحمان، هاجر

وإلى كل عائلتي الصغيرة بضياف وعائلتي الكبيرة عزري.

إلى من سأفقدتهم وأتمنى أن لا يفقدوني ... إلى من أتمنى أن أذكرهم إذا ذكروني ... إلى من أعرّفهم

ويعرفوني... إلى من أتمنى أن تبقى صورهم في عيوني... إلى من جعلهم لله أخوتي في الله ومن أحببتهم فيه.

أصدقائي وزملائي

إلى الأستاذة الفاضلة **بن كريمة يمينة** التي أشرفت على هذا العمل ، إلى من صنعوا بكل اقتدار خطوات

تعليمي أساتذتي الأجلاء، إلى كل من قاسمني مشوار دراستي وحياتي أصدقائي الأوفياء.

صورة

الفهرس

I	الفهرس
V	فهرس الأشكال
VII	فهرس الجداول
1	مقدمة عامة

الفصل الأول: عموميات حول عنصر النحاس والعناقيد الذرية

3	I- مقدمة
3	I-1- المعادن الانتقالية
3	I-1-1- تعريف المعدن
4	I-1-2- العناصر الانتقالية
4	I-1-2-1- العناصر الانتقالية الرئيسية
4	I-1-2-1-1- العناصر الانتقالية الداخلية
5	I-2- النحاس
5	I-2-1- لمحة تاريخية عن اكتشاف عنصر النحاس
5	I-2-2- تعريف النحاس
6	I-2-3- موقع النحاس في الجدول الدوري
6	I-2-3-1- حسب السلاسل الأفقية
7	I-2-3-2- حسب الأعمدة
7	I-2-4- خصائص النحاس
7	I-2-4-1- الخصائص الفيزيائية
8	I-2-4-2- الخصائص الميكانيكية
9	I-2-4-3- الخصائص الكهربائية

9	4-4-2-I الخصائص البنيوية والبلورية
10	5-4-2-I الخصائص الكيميائية
10	1-5-4-2-I النشاط الكيميائي
10	2-5-4-2-I التفاعلات الكيميائية
10	3-5-4-2-I حالات الأكسدة
11	5-2-I وجود النحاس في الطبيعة
11	6-2-I خامات النحاس
12	7-2-I تحضير النحاس
12	1-7-2-I استخلاص النحاس
13	2-7-2-I طرق تنقية النحاس
14	8-2-I تطبيقات النحاس
15	3-I مجموعات المعادن المتبلورة (Crystalline aggregates)
16	4-I العناقيد الذرية
16	1-4-I المعنى الكيميائي لكلمة العناقيد
16	2-4-I تصنيف العناقيد حسب أحجامها
17	3-4-I أنواع العناقيد
17	4-4-I العناقيد المعدنية
17	1-4-4-I مفهوم العناقيد المعدنية
18	2-4-4-I أنواع العناقيد المعدنية
19	5-4-I تشكيل العناقيد
19	6-4-I خواص العناقيد
19	7-4-I أهمية العناقيد
19	8-4-I مجالات استعمالها (تطبيقاتها)
20	مراجع الفصل الأول

الفصل الثاني: نظرية دالية الكثافة (DFT) وبرنامج الحساب

23	II- مقدمة
23	II-1- نظرية دالية الكثافة
23	II-1-1- معادلة شرودينغر للبلورة
25	II-1-2- التقريب الأديابتيكي
25	II-1-3- تقريب هارترى- فوك (Hartree- Fock)
25	II-1-3-1- تقريب هارترى (Hartree)
26	II-2-3-1- تقريب فوك (Fock)
27	II-4-1- نظرية دالية الكثافة (DFT)
27	II-5-1- نظرية توماس- فارمي (Tomas- Fermi)
28	II-1-5-1- فعل التبادل المقترح من طرف ديراك (Dirac)
28	II-2-5-1- فعل الارتباط المقترح من طرف فيغنر (Wigner)
28	II-6-1- نظرية هوهنبارغ- كوهن (Hohenberg- Kohn)
29	II-7-1- نظرية كوهن - شام (Kohn- Sham)
29	II-1-7-1- مبدأ كوهن- شام
29	II-2-7-1- معادلة كوهن- شام
30	II-3-7-1- حلول معادلة كوهن- شام
32	II-8-1- التقريبات
32	II-1-8-1- تقريب كثافة الموضع (LDA Approximation of Local Density)
32	II-2-8-1- تقريب التدرج المعمم (GGA Approximation of Generalized Gradation)
33	II-3-8-1- تقريب أنجل وفوسكو (Approximation GGA-EV)
33	II-9-1- طريقة شبه الكمون (pesudo-potentiel)
33	II-2- برنامج Siesta
34	II-1-2- تعريف برنامج Siesta

34Siesta	2-2-II	الخصائص الرئيسية لبرنامج
34Siesta	3-2-II	الاستخدامات المتوفرة في برنامج
35	4-2-II	طريقة العمل بالبرنامج
36	5-2-II	تنفيذ البرنامج
36(Simulated Annealing)	6-2-II	محاكاة التلدين
37	1-6-2-II	تعريف محاكاة التلدين
37	2-6-2-II	مبدأ تطبيق محاكاة التلدين
37	3-6-2-II	طريقة تطبيق محاكاة التلدين
38		مراجع الفصل الثاني

الفصل الثالث: النتائج والمناقشة

41	III	مقدمة
41	1-III	طريقة الحساب
42(n=2-10) (Cu _n)	2-III	دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية لعناقيد النحاس النقي
42	1-2-III	الخصائص البنيوية
42	1-1-2-III	البنى الهندسية
45(E _{b/n})	2-1-2-III	طاقة الربط لكل ذرة
47(r _{moy} Cu-Cu)	3-1-2-III	متوسط طول الرابطة
49	2-2-III	الخصائص الإلكترونية
49(HOMO-LUMO Gap)	1-2-2-III	فجوة الطاقة بين المستوى الأعلى والأدنى
51(Δ ₂ E)	2-2-2-III	الفرق الثاني في طاقة الربط
52(V _{IP})	3-2-2-III	كمون التأين العمودي
55(DOS)	4-2-2-III	كثافة الحالات الإلكترونية
61		مراجع الفصل الثالث
65		خاتمة

فهرس الأشكال

الفصل الأول: عموميات حول عنصر النحاس والعناقيد الذرية

- الشكل I-1: الجدول الدوري للعناصر الكيميائية.....5
- الشكل I-2: التوزيع الإلكتروني الذري للنحاس حسب مستويات الطاقة.....6
- الشكل I-3: شكل فلز النحاس.....6
- الشكل I-4: الكالكوبيريت $CuFeS_2$12
- الشكل I-5: الشالكوسيت CuS_212
- الشكل I-6: الكوبريت Cu_2O12
- الشكل I-7: الملاكيت $CuCO_3$, $Cu(H_2O)$12
- الشكل I-8: رسم تخطيطي لطريقة الأكسدة بالهواء الساخن.....13
- الشكل I-9: رسم تخطيطي لطريقة التحليل الكهربائي.....14
- الشكل I-10: رسم تخطيطي كيفي لعناقيد معدنية.....18

الفصل الثاني: نظرية دالية الكثافة (DFT) وبرنامج الحساب

- الشكل II-1: مخطط لنظرية دالية الكثافة.....31

الفصل الثالث: النتائج والمناقشة

- الشكل III-1: البنى الأكثر استقرارا للعناقيد Cu_n ($n=2-10$).....43
- الشكل III-2: التغيير في طاقة الربط للعناقيد Cu_n بدلالة حجم العنقود.....46
- الشكل III-3: التغيير في متوسط طول الرابطة للعناقيد Cu_n48
- الشكل III-4: التغيير في فجوة الطاقة بين المستوى الأدنى والأعلى للعناقيد Cu_n50
- الشكل III-5: التغيير في الفرق الثاني في طاقة الربط للعناقيد Cu_n51
- الشكل III-6: التغيير في كمون التأين العمودي للعناقيد Cu_n54

55	الشكل III-7: كثافة الحالات للعنقود Cu_2
56	الشكل III-8: كثافة الحالات للعنقود Cu_3
57	الشكل III-9: كثافة الحالات للعنقود Cu_4
57	الشكل III-10: كثافة الحالات للعنقود Cu_5
58	الشكل III-11: كثافة الحالات للعنقود Cu_6
58	الشكل III-12: كثافة الحالات للعنقود Cu_7
59	الشكل III-13: كثافة الحالات للعنقود Cu_8
59	الشكل III-14: كثافة الحالات للعنقود Cu_9
60	الشكل III-15: كثافة الحالات للعنقود Cu_{10}

فهرس الجداول

الفصل الأول: عموميات حول عنصر النحاس والعناقيد الذرية

- الجدول I-1: عناصر السلسلة الانتقالية الأولى المجاورة لعنصر النحاس.....7
- الجدول I-2: مجموعة النحاس.....7
- الجدول I-3: الخصائص الفيزيائية للنحاس.....8
- الجدول I-4: الخصائص الميكانيكية للنحاس.....8
- الجدول I-5: الخصائص الكهربائية للنحاس.....9
- الجدول I-6: الخصائص البنيوية والبلورية للنحاس.....9

الفصل الثالث: النتائج والمناقشة

- الجدول III-1: وصف الشكل الهندسي لبنى عناقيد النحاس النقي Cu_n ($n=2-10$) الأكثر استقرارا....44
- الجدول III-2: قيم طاقات الربط لعناقيد النحاس النقي المتحصل عليها لعلنا مع قيم لأعمال نظرية وتجريبية سابقة.....45
- الجدول III-3: قيم متوسط أطوال الروابط لعناقيد النحاس النقي المتحصل عليها لعلنا مع قيم لأعمال نظرية وتجريبية سابقة.....47
- الجدول III-4: قيم كمون التأين العمودي لعناقيد النحاس النقي المتحصل عليها لعلنا مع قيم لأعمال نظرية وتجريبية سابقة.....53

مقدمة عامة

مقدمة عامة

تلعب المادة دورًا رئيسيًا في حياتنا اليومية حيث لا يمكننا أبدأً الإستغناء عنها، منتقلين من مادة إلى أخرى، ومن إستعمال إلى آخر، وربما تكون المادة صاحبة الفضل الأكبر في إثراء التكنولوجيا التي نعيشها، وتتسابق اليوم المخابر العالمية لإنتاج مواد جديدة ومعرفة كيف تندخل للهيمنة على البنية الداخلية لها، لذا تم إدراك مدى الدور المهم الذي يؤديه هذا التدخل في تحسين خواص المادة وإيجاد آفاق تطبيقية جديدة ومبتكرة، وقد قاد التطور السريع في علم المواد إلى ميلاد عائلات جديدة من المواد اتسعت وتباينت رقعة تطبيقها فدفعت بالبشرية نحو تحقيق ثورتها الصناعية الكبرى، كتكنولوجيا المعلومات والاتصالات وتكنولوجيا النانو الذي يلعب به عصرنا هذا.

إن معالجة المادة على مقياس النانومتر عرف تقدمًا ملحوظًا بفضل الأساليب الجديدة المنفذة لذلك، حيث إزداد الإهتمام بالمواد النانوية بشكل مطرد على مدى السنوات العشرين الماضية نظرًا للدقة العالية لهذه المواد، فهذه الخاصية البعدية تكسب هذه المواد خصائص أو سلوكيات خاصة، مما جعلها تستغل في التطبيقات التكنولوجية الحديثة.

تختلف خصائص هذه المواد وفقًا لتركيبها الكيميائي أو حجمها المأخوذ أو سطحها المحدد أو حالة السطح أو حتى شكل الجسم النانوي المعترف.

في هذا المجال تعد عناقيد المعادن الإنتقالية إحدى أهم المواد النانوية التي حظيت بالإعتناء والدراسة على مدى العقود القليلة الماضية نظرًا لخصائصها الفيزيائية والكيميائية الفريدة، ونختص بالذكر عناقيد المعادن النبيلة، التي تضم كل من النحاس والذهب والفضة، حيث لا يزال تحديد بنيتها وخصائصها الإلكترونية والبصرية محط تركيز الأبحاث العلمية والتكنولوجية، ووُجد أن لها تطبيقات لا تعد ولا تحصى في مجال الطب والطاقة ومواد التصنيع والحفز وما إلى ذلك.

وفي الوقت الحاضر، هناك طلب متزايد على محفزات المعادن الثمينة بسبب كميتها المحدودة، وبما أن النحاس أكثر وفرة وأقل تكلفة مقارنة مع المعادن النبيلة الأخرى (الذهب والفضة) إضافة إلى امتلاكه خصائص مماثلة، من هنا برز النشاط التحفيزي للعناقيد النانوية النحاسية كواحد من المرشحين الواعدين في مختلف مجالات الاستشعار والحفز، هذا هو السبب الواضح في أن عناقيد النحاس هي من بين الموضوعات الساخنة في البحوث.

من بين النظريات التي ساهمت بشكل كبير في دراسة خصائص المواد النانوية يمكننا الاستشهاد بنظرية دالية الكثافة

(DFT)، وهي طريقة مناسبة لوصف وتحليل العديد من الخصائص البنيوية والإلكترونية لها.

في هذا العمل نعتمد إجراء دراسة حول الخصائص البنيوية والإلكترونية لعناقيد النحاس النقي Cu_n بأحجام متزايدة من

ذرتين إلى غاية 10 ذرات، وهذا على أساس نظرية دالية الكثافة (DFT) المطبقة على برنامج **Siesta**، ولتحقيق هذا العمل

اتبنا الخطة التالية:

الفصل الأول: خصصناه لتقديم معلومات نظرية حول المعدن المدروس "النحاس" إلى جانب "العناقيد الذرية".

الفصل الثاني: في الخطوة الأولى تم عرض السياق النظري لنظرية دالية الكثافة، والذي قدمنا من خلاله المبادئ الأساسية لهذه

النظرية مع التقريبات المختلفة المدخلة عليها، أما الخطوة الثانية فتمثلت في كشفنا لبرنامج **Siesta** المستخدم في عملية المحاكاة

لدينا، بالإضافة إلى تقنية التحسين المسماة "محاكاة التلدين" والتي سنستخدمها من أجل التحسين الهندسي.

الفصل الثالث: عرضنا فيه ما جاء في دراستنا النظرية لعناقيد النحاس النقي أين ابتدأنا بوصف البنى الهندسية الأكثر استقرارا التي

تحصلنا عليها، ومن ثم قدمنا نتائجنا الحسابية المتعلقة بطاقات ربطها ومتوسط أطوال روابطها، كما تم حساب كمون التأين

العمودي والفرق الثاني في طاقة الربط وفجوة الطاقة **Homo-Lumo** وكثافة الحالات الإلكترونية لها عند كل حجم مأخوذ مع

تحليلنا وتفسيرنا لهذه النتائج ومقارنتها مع ما تم التوصل إليه من عناصر مماثلة لدراسات سابقة.

تنتهي المذكرة باستنتاج عام، بتذكر النتائج الرئيسية التي تم الحصول عليها لهذه الدراسة البحثية وتقديم توقعاتنا لها.

الفصل الأول

عموميات حول عنصر

النحاس والعناقيد الذرية

I-مقدمة:

تحتل المعادن الانتقالية حاليًا مكانًا مهمًا في المجال التكنولوجي، فهي تستعمل بشكل كبير لتصنيع الموصلات الفائقة، وتشكيل السبائك، الموصلية العالية لهذه المواد تجعلها مناسبة للتطبيقات الكهروكيميائية، هذا يدفعنا نحو الحديث عن النحاس كأبرز معدن انتقالي يستغل في هذه التطبيقات [1].

فالنحاس يعد من أهم العناصر الكيميائية المتواجدة في الطبيعة، لكونه معدن صناعي له خصائص موصلية كهربائية وحرارية استثنائية، نتيجة لذلك فإنه يستخدم بشكل واسع في مختلف الصناعات الكهربائية وصناعة الراديو والمعدات وغيرها، غير أنه نادرا ما يستخدم بصفة إنشائية، فتستخدم سبائك النحاس في الصناعة بشكل كبير نذكر منها : البرونز والنحاس الأصفر، أما فيما يخص المجال الحراري فإنه يعتبر مادة مهمة لصهر السبائك، إذ يستخدم في أجهزة التسخين والأفران ذات المقاومة الكهربائية العالية وغيرها [2]، وعند دمج مع المعادن والعناصر الأخرى تتشكل خامات النحاس، وبما أن الحصول عليه انطلاقا من خاماته عملية معقدة وغالية الثمن فإن العلماء بحثوا عن استخدامات تكنولوجية جديدة لصهرها [1].

إن الاهتمام بدراسة العناقيد ناتج من مجالات تطبيقها المهمة، إذ أصبحت دراسة الخصائص الفيزيائية والكيميائية لعناقيد الذرات بكل أنواعها موضوعا مثير للاهتمام، وكرس العديد من العلماء جهودهم للكشف عن الخصائص المختلفة التي يمكن استخدامها في العديد من التطبيقات التكنولوجية الحديثة [3].

I-1-المعادن الانتقالية:

نعرف العناصر الكيميائية التي تمتاز بكونها معادن انتقالية كالاتي:

I-1-1-تعريف المعدن:

تطلق كلمة معدن على العنصر الذي يعطي إلكترون أو أكثر عندما يدخل في تفاعل كيميائي، أو عندما تأين أحد أملاحه في الماء، وهو يتحول في هذه الحالة إلى أيون يحمل شحنة موجبة، وأمثلة عن هذه المعادن : الصوديوم، النحاس، الفضة والذهب.... وغيرها، وكل المعادن عبارة عن مواد جامدة في درجات الحرارة العادية ما عدا فلز الزئبق فهو سائل عند درجة حرارة

الغرفة، وأغلب العادن موصلة جيدة للحرارة والكهرباء، وكثيرا منها يشبه الفضة أو الحديد في ألوانها، ولذلك يصعب وصف ألوانها أو التمييز بينها بالعين المجردة، ماعدا الذهب فهو أصفر اللون والنحاس أحمر اللون [4].

I-1-2-العناصر الانتقالية:

هي العناصر التي يكون فيها المدار **d** و **F** مملوء جزئيا في حالة من حالات أكسدها [5]، وتقع وسط الجدول الدوري للعناصر، تتكون هذه العناصر من 68 عنصر (الشكل I-1)، وتنقسم إلى قسمين رئيسيين هما:

I-1-2-1-العناصر الانتقالية الرئيسية:

تسمى بعناصر المجموعة **d**، وهي العناصر التي ينتهي توزيعها الإلكتروني لمجال التكافؤ (**d's**) وتتوزع على 3 سلاسل هي: 3d، 4d، 5d يحتوي كل منها على عشرة عناصر [6]، بالإضافة إلى وجود سلسلة رابعة والتي لها عناصر محضرة صناعياً، وبذلك يكون مجموع العناصر الانتقالية الرئيسية 40 عنصر (الشكل I-1) [7].

I-1-2-2-العناصر الانتقالية الداخلية:

تسمى بعناصر المجموعة **f**، وهي العناصر التي ينتهي توزيعها الإلكتروني لمجال التكافؤ (**d,f**)، وتشمل سلسلتين تقعان في الجزء السفلي من الجدول الدوري للعناصر، وتحتوي كل منها على أربعة عشر عنصراً [6،7]، ليكون مجموعهما 28 عنصر (الشكل I-1)، وهاتان السلسلتان هما:

- سلسلة اللانثانيدات.
- سلسلة الأكتينيدات.

Atomic masses in parentheses are those of the most stable or common isotope.

Note: The subgroup numbers 1-18 were adopted in 1954 by the International Union of Pure and Applied Chemistry. The names of elements 112-118 are the Latin equivalents of those numbers.

الشكل I-1: الجدول الدوري للعناصر الكيميائية [8].

I-2- النحاس:

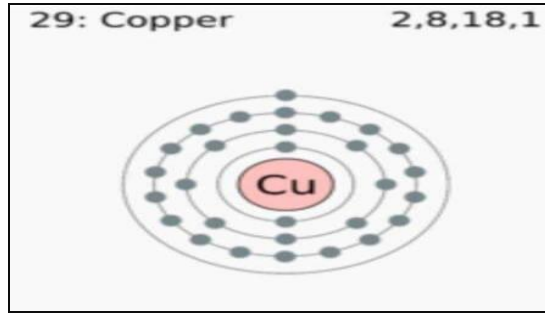
يعد أحد المعادن الأوسع استخداماً وأكثرها استعادة وإعادة تدوير، ويرجع ذلك إلى أسباب من بينها أنه يسهل استعادته نظراً للمظهر المميز له ولسبائكه.

I-2-1-لمحة تاريخية عن اكتشاف عنصر النحاس:

عرف الإنسان منذ القدم عنصر النحاس قبل حوالي 6000 سنة من الآن، وكان ذلك في عصر ما قبل الأسرات بمصر الحضارة الفرعونية، قام الإغريق والرومان بعدها باستغلاله على نطاق واسع، وتم العثور عليه في جزيرة قبرص بالبحر الأبيض المتوسط، سماه اللاتينيون بـ "كوبرم **cuprum**" والإنجليز بـ "كوبر **copper**" وذلك نسبة إلى جزيرة قبرص التي كان يستخرج منها، أما في اللغة العربية كلمة قبرص تعني أجود أنواع النحاس [9].

I-2-2-تعريف النحاس:

النحاس هو عنصر كيميائي من عناصر الجدول الدوري، وهو أول عنصر في مجموعته **IB** المسماة باسمه، عدده الذري هو: $Z=29$ ووزنه الذري: 63.546 g/mol والتوزيع الإلكتروني الخاص به: $\text{Cu} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$ [5]، يوضح الشكل I-2 التوزيع الإلكتروني لهذا العنصر حسب المستويات الطاقية الذرية لتواجد الإلكترونات.



الشكل I-2: التوزيع الإلكتروني الذري للنحاس حسب مستويات الطاقة [7].

فالنحاس عبارة عن معدن محمر اللون (الشكل I-3) [10]، ويتغير لونه عندما يتحد مع عناصر أخرى مشكلاً مركبات مختلفة، كما أنه يتواجد في الطبيعة في عدة صور إما منفردة أو متحدة منها على سبيل المثال: الأكاسيد، الخامات... وغيرها، فيتم الحصول على الجزء النقي بواسطة الكهربية أو التحليل الكهربائي، والنحاس مادة لينة قابلة للطرق والسحب، تتفاعل كيميائياً أو فيزيائياً مع المصدر الخارجي (الجو) مكونة الصدأ أو ما يعرف بأكسيد النحاس، ويعد النحاس ناقلاً جيداً للكهرباء [6]، والنحاس إضافة إلى الفضة والذهب هو المعدن الوحيد الملون ولذلك يلقب بالمعدن الأحمر [11].



الشكل I-3: شكل معدن النحاس [6].

I-2-3- موقع النحاس في الجدول الدوري:

I-2-3-1- حسب السلاسل الأفقية:

يتواجد النحاس ضمن السلسلة الانتقالية الأولى (الشكل I-1)، التي تقع في الدور الرابع للجدول الدوري بعد الكالسيوم

(Ca)، وتضم هذه السلسلة عشرة عناصر ابتداءً من عنصر السكندنيوم (Sc) وصولاً إلى عنصر الزنك (Zn) [5].

الرمز	العدد الذري	التوزيع الإلكتروني
Ni	28	[Ar] 3d ⁸ 4s ²
Cu	29	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹
Zn	30	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ²

الجدول 1-I: عناصر السلسلة الانتقالية الأولى المجاورة لعنصر النحاس [5].

2-3-2-I- حسب الأعمدة:

يتواجد النحاس ضمن العمود التاسع للجدول الدوري (الشكل 1-I)، أي العمود IB، ويضم هذا العمود ثلاثة عناصر يطلق عليها مجموعة لمعادن العملة، وذلك لإستخدامها لهذا الغرض، وهي: النحاس (Cu) والفضة (Ag) والذهب (Au) بالإضافة إلى عنصر الروجنتينيوم (Rg) الذي عدده الذري 111، ووزنه الذري 272، والتوزيع الإلكتروني الخاص به: $[Rn] 5f^{14} 6d^{10} 7s^1$ ، تتميز عناصر هذا العمود بترتيب إلكتروني خارجي شكله العام: $(n-1) d^{10} ns^1$ ، هذا يعني أن ذرات هذه العناصر تحتوي على إلكترون واحد في المدار الخارجي s مع إشباع المدارات d في الطبقات الداخلية، واعتمادا على هذا الترتيب يمكن أن تكون هذه العناصر أحادية التكافؤ كما هو الحال في عناصر المعادن القلوية [5].

العنصر	الرمز الكيميائي	العدد الذري	الترتيب الإلكتروني
النحاس	Cu	29	[Ar]3d ¹⁰ 4s ¹
الفضة	Ag	47	[Kr]4d ¹⁰ 5s ¹
الذهب	Au	79	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹

جدول 2-I: مجموعة النحاس [5].

2-I-4- خصائص النحاس:

2-I-4-1- الخصائص الفيزيائية:

يعرف فلز النحاس بلمعانه الشديد [5]، والجدول التالي يظهر مختلف الخصائص الفيزيائية للنحاس.

الخاصية	عنصر النحاس
العدد الذري	29
الكتلة المولية g/mol	63.546
الكتلة الحجمية g/cm ³	8.94
درجة حرارة الانصهار °C	1083
درجة حرارة التبخر °C	2562
نصف القطر الذري Å	1.28
معامل التمدد الحراري	16.5
الناقلية الحرارية عند 273.2 °K	403 Wm ⁻¹ /°K
اللمعان المعدني	عالي
اللون الطبيعي	احمر نحاسي
الحالة الفيزيائية	صلب

الجدول I-3: الخصائص الفيزيائية للنحاس [12،10،5].

I-2-4-2-الميكانيكية:

يعتبر النحاس فلز قابل للطرق والسحب [5]، إضافة إلى ذلك هناك خصائص أخرى مميزة له نذكرها في الجدول التالي.

الخاصية	النحاس
صلادة فيكترز MPa	359
صلادة برينل MPa	874
مقدار الاستطالة	30-35%
الخاصية المغناطيسية	معدن لا حديدي
القابلية المغناطيسية	-0.086
قابلية الشد	عالية
القساوة	2.5-3
التآكل	مقاوم للتآكل
اللدونة	مرتفعة

الجدول I-4: الخصائص الميكانيكية للنحاس [13،2،1].

I-2-4-3- الخصائص الكهربائية:

من أكثر الخواص التي ينفرد بها النحاس أنه موصل جيد للكهرباء والحرارة، حيث يعتبر من أشد المعادن توصيلاً للكهرباء بعد الفضة، وكثيراً ما يتم التعبير عن الموصلية الكهربائية للمعادن الأخرى بقيم منسوبة إلى موصلية النحاس [2]، يظهر الجدول الموالي بعض الخواص الكهربائية للنحاس.

الخاصية	النحاس
الموصلية الكهربائية عند 20°C	$0.596 (\mu\Omega.m)^{-1}$
السالبية الكهربائية بمقياس باولينغ	1.9
المقاومية الإلكترونية عند 20°C	$1.72 (\mu\Omega.cm)$

الجدول I-5: الخصائص الكهربائية للنحاس [6،5].

I-2-4-4- الخصائص البنوية والبلورية:

يعرف النحاس ببنيته البلورية المكعبة والمركزة الوجوه (fcc) [12]، الخصائص البلورية الأخرى المميزة للنحاس نظهرها

في ما يلي.

الخاصية	النحاس
نوع الشبكة البلورية	Fcc
عدد الجيران الأقرب	12
طول ثابت الشبكة	3.61\AA
مجموعة الفضاء التناظرية	Fm3m
نوع الرابطة	معدينية
خصائص الرابطة	طاقة الرابطة متغيرة
	صلابة الرابطة متغيرة
	رابطة موصلة
طاقة كسر الرابطة	$3.49 \text{ ev/atome} / 336 \text{ KJ/mol}$

الجدول I-6: الخصائص البنوية والبلورية للنحاس [2،12،14].

I-2-4-5- الخصائص الكيميائية:

I-2-4-5-1- النشاط الكيميائي:

يعتبر النحاس بطيء النشاط الكيميائي وهو من أول المعادن المكتشفة نظرا لقلّة نشاطه الكيميائي [11].

I-2-4-5-2- التفاعلات الكيميائية:

▪ التفاعل مع الهواء:

لا يتأثر النحاس بالهواء عند درجة الحرارة العادية، لكنه يتأكسد سطحيا في الهواء بعد التسخين، فعند تسخينه إلى 1000°C يتشكل الأكسيد Cu_2O الأحمر اللون، وعند تسخينه إلى 1100°C يتشكل الأكسيد CuO الأسود اللون [10,6].

▪ التفاعل مع الأحماض:

✦ مع الأحماض القوية والضعيفة: ينحل النحاس بسهولة في الأحماض الضعيفة وبصعوبة في الأحماض القوية [13].

✦ مع الأحماض المؤكسدة وغير المؤكسدة: يتفاعل النحاس مع الأحماض المؤكسدة لكنه لا يتأثر بالأحماض الغير

مؤكسدة [10].

▪ التفاعل مع الهالوجينات:

يتفاعل النحاس مع الهالوجينات بسهولة في درجة الحرارة العادية مكونا الهاليدات CuX_2 [6].

▪ التفاعل مع الكبريت:

يتفاعل النحاس مع الكبريت في درجة الحرارة العادية مشكلاً كبريتيد النحاس (CuS)، وعند التسخين يشكل المركب

Cu_2S [6].

I-2-4-5-3- حالات الأكسدة:

✦ حالة الأكسدة +1:

يشكل النحاس في حالة التأكسد +1 مركبات عديدة غير أن أغلبها مركبات غير ثابتة في الحالة السائلة وأكثرها استقراراً في الحالة الصلبة، ويوجد النحاس الأحادي (Cu^{+1}) في المحاليل بتركيزات منخفضة جداً، فأيون النحاس الأحادي (Cu^{+1}) يتفكك بسهولة في الماء ويتحول إلى أيون النحاس المائي (Cu^{+2}) [10،5].

✦ حالة الأكسدة +2:

يوجد النحاس في حالة التأكسد +2 في مركبات كثيرة تميزه عن عناصر مجموعته الأخرى (الفضة والذهب) [5]، ونظراً لكون أيون النحاس الثنائي أكثر الحالات استقراراً في المحلول المائي، فإن هذا ساهم في قابليته لتكوين مركبات بسيطة ومعقدة وكذلك أملاح كثيرة مع أيونات مختلفة [10،5].

✦ حالة الأكسدة +3:

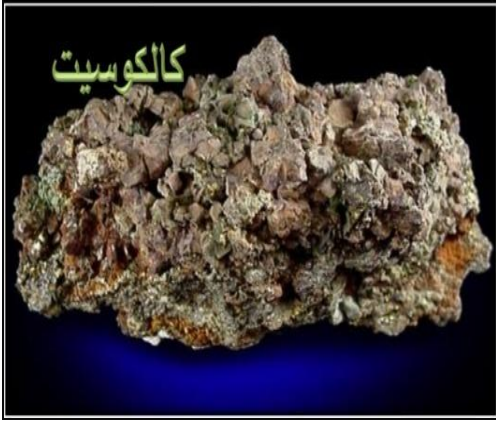
لم تعرف للنحاس مركبات بسيطة في الحالة التأكسدية +3، ويمكن أن تكتسب هذه الحالة التأكسدية للنحاس نوعاً ما من الاستقرار من خلال تكوين مجموعة من المعقدات الأيونية [10].

I-2-5- وجود النحاس في الطبيعة:

- ✓ يعتبر النحاس من المعادن المتوسطة الانتشار في الطبيعة حيث تبلغ نسبته %0.012 وزناً في القشرة الأرضية [6].
- ✓ يوجد النحاس الطبيعي النقي بجانب البحيرات لكن أكثره يوجد في بعض المناجم [6].
- ✓ كما أنه يوجد على هيئة خامات متحدة مع الكبريت والحديد، وتتواجد هذه الخامات في جميع أنواع الصخور [5].

I-2-6- خامات النحاس:

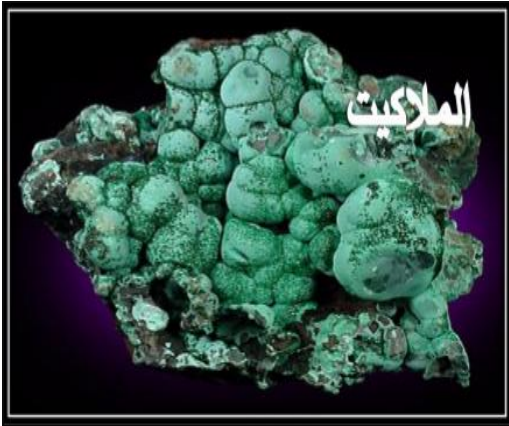
نبرز أهم خامات النحاس مع أشكالها وتركيبها الكيميائي كما يلي [15]:



الشكل I-5: الشالكوسيت Cu_2S .



الشكل I-4: الكالكوبيريت $CuFeS_2$.



الشكل I-7: الملاييت $Cu(H_2O)_2, CuCO_3$.

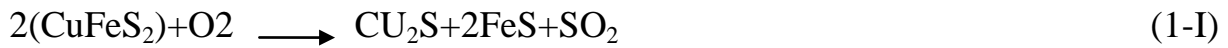


الشكل I-6: الكوبريت Cu_2O .

I-2-7-تحضير النحاس:

I-1-7-2-إستخلاص النحاس:

يمكن الحصول على النحاس بإختزال أكاسيده بالكربون أو بإستخلاصه من خام الكالكوبيريت $CuFeS_2$ المحتوي على الحديد والكبريت، وذلك بحرقه جزئياً لفصل الحديد على هيئة سليكات ثم فصل المزيج المتبقي فيتحول جزء من كبريتيد النحاس إلى أكسيد النحاس Cu_2O الذي يتفاعل مع الجزء المتبقي من كبريتيد النحاس [5،6]:



أما الحديد المصاحب للنحاس في خام الكالكوبيريت يتم تجنّبه على شكل أكسيد الحديد (FeO) وهذا بتحويله إلى سليكات الحديد بعد تفاعله مع أكسيد السليكون (SiO_2) :

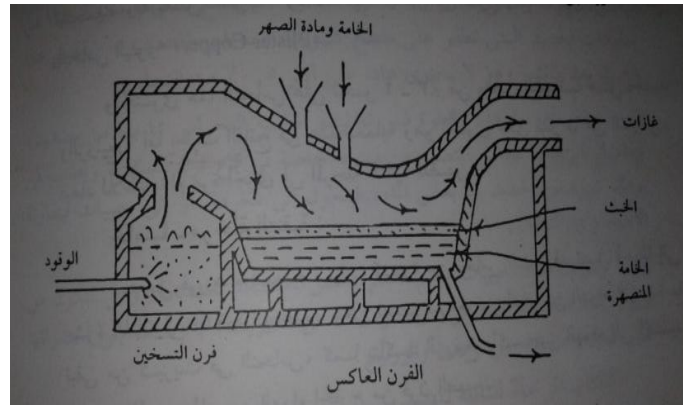


النحاس الذي تم الحصول عليه بهذه الطريقة تبلغ درجة نقاوته 97.94%، حيث يحتوي على بعض الشوائب وهي الزنك والرصاص والقصدير والحديد والنيكل والكبريت وبكمية نادرة يوجد فيه الذهب والفضة والبلاتين، ويمكن تنقية النحاس لنسبة 99.7% بإحدى الطرق التالية [16]:

I-2-7-2- طرق تنقية النحاس:

(أ)- طريقة الأكسدة بالهواء الساخن:

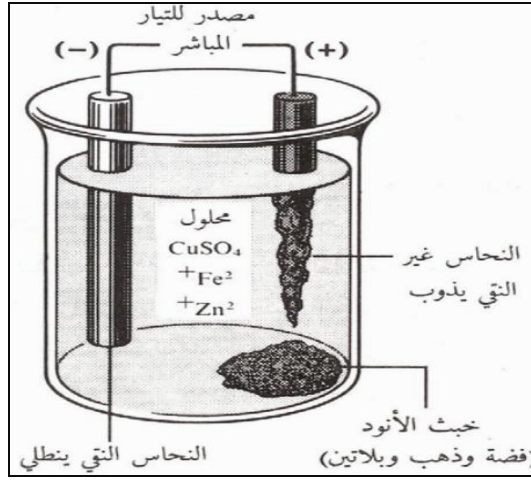
وذلك بصهر النحاس في فرن ثم يمرر عليه تيار هواء ساخن، فيتطاير الرصاص و الزنك والقصدير، ويتم التخلص من الكبريت بتفاعله مع أكسيد النحاس حيث يتطاير على شكل ثاني أكسيد الكبريت، ثم إضافة الرمل مع الهواء في الثنائية فيتكون خبث مع الحديد والنيكل ويفصل ما تبقى من أكسيد النحاس بفحم ساخن [16]، كما في الشكل I-8.



الشكل I-8: رسم تخطيطي لطريقة الأكسدة بالهواء الساخن [16].

(ب)- طريقة التحليل الكهربائي:

ويتم ذلك بالتحليل الكهربائي لمخول كبريتات النحاس، حيث يسكب محلول كبريتات النحاس في خلية كهربائية تحتوي على مصعد من النحاس غير النقي، بينما يكون المهبط من النحاس النقي، وعند قفل التيار ينتقل النحاس النقي من المصعد إلى المهبط بواسطة المعادلتين (6-I) و(7-I)، أما الشوائب الأخرى فتتجمع بالقرب من المصعد على هيئة رواسب [5]، الشكل الموالي يبين هذه الطريقة في رسم تخطيطي.



الشكل I-9: رسم تخطيطي لطريقة التحليل الكهربائي [17].

I-2-8- تطبيقات النحاس:

- صناعة الكهرباء: بما أن النحاس يتميز بتوصيل حراري وكهربائي فائق فإن صناعة الكهرباء تستهلك أكبر كمية من

النحاس لصناعة أسلاك المولدات الكهربائية والمعدات والبطاريات مع استعماله في البناء وأنابيب التدفئة والأجهزة

الحرارية [6].

- صناعة السبائك: حيث تستخدم كميات ضخمة من النحاس في صناعة سبائك النحاس من بينها [15]:

✓ البرونز (سبيكة من النحاس والقصدير).

✓ الفضة الألمانية (سبيكة من النحاس والنيكل والزنك).

✓ النحاس الأصفر (سبيكة من النحاس والزنك).

✓ الكوميت (سبيكة من النحاس والألمنيوم والحديد).

- اللحام: فهو مكون أساسي لعملية الصهر والصب لتلحيم أطراف المواد مع بعضها [6].

- الغذاء: يتواجد النحاس في العديد من أنواع الطعام وفي الماء، كما أننا نمتص كميات كبيرة من النحاس كل يوم في

الأكل والشرب [6].

I-3- مجموعات المعادن المتبلورة (Crystalline aggregates):

توجد كل المعادن في الطبيعة في هيئة مجموعات لوحدات (حبيبات)، لها بناء ذري منتظم ولكن ينقصها الأوجه البلورية، وعلى ذلك فإن هذه الكتل هي مجموعات معدنية متبلورة، وتأخذ هذه المجموعات في الطبيعة أشكال مختلفة (ولو أن الحبيبات المكونة ليس لها أي شكل بلوري خارجي)، ومن بين هذه الأشكال ما يلي [15]:

- **أليافية، إبرية، عمدانية:** عندما تكون حبيبات المعدن في هيئة ألياف أو إبر أو أعمدة.
- **صفائحية:** عندما تكون حبيبات المعدن مجموعة في هيئة صفائح.
- **ميكائنية:** بلورات المعدن مرصوفة في هيئة ألواح رقيقة جدًا.
- **كروية:** مجموعة حبيبات المعدن في شكل كرات صغيرة.
- **بطروخية:** عندما تكون كتلة المعدن مكونة من حبيبات مستديرة صغيرة في شكل يشبه البطارخ (بيض السمك).
- **باسلاتية:** عندما تكون في هيئة حبيبات البسلة.
- **حبيبية:** عندما تكون حبيبات المعدن في شكل حبيبات مستديرة كبيرة كانت أو صغيرة.
- **نتوءية:** عندما يغطي سطح المعدن بلورات دقيقة بارزة أو ناتئة عليه.
- **عنقودية:** مجموعة مكونة من كرات صغيرة ملتصقة ببعضها البعض وتشبه عنقود العنب.
- **كلوية:** كتل مستديرة من المعدن ملتصقة ببعضها البعض، كل واحدة منها تشبه الكلوية.
- **شجرية:** عندما تصبح المجموعة في شكل شجرة متفرعة.
- **مجمية أو شعاعية:** عندما تكون الوحدات المكونة للمجموعة في هيئة أشعة دائرية.
- **نصلية:** مجموعة من وحدات مبطة في شكل نصل سكين.
- **إستلاكتية:** هي كتل في هيئة مخروط أو أسطوانة.
- **كتلية:** المادة المكونة للمعدن في حالة مضغوطة أو مكبوسة بحيث كتل ليس لها شكل معين.
- **درنية:** عندما تتجمع حبيبات المعدن بالترسيب حول النواة لتكون كتل كروية الشكل تقريبا.

- **نرجليات:** عندما تبطن حبيبات المعدن إحدى الفجوات الكروية تقريبا من الداخل.
- **لوزية:** تكون كتلة في شكل لوزة، عندما تملأ حبيبات المعادن الفجوات اللوزية الشكل.
- **عدسية:** عندما تكون المجموعة في هيئة عدسة.
- **خيطية:** عندما تتكون المجموعة من أسلاك رقيقة، وعادة ما تكون منحنية أو منثنية الشكل.
- **شعرية:** عندما تتكون المجموعة من بلورات رقيقة جدا مثل الشعر.
- **معرفية أو شبكية:** عندما تتكون المجموعة من ألياف متشابكة في هيئة شبكة، مثل الفضة.

I-4-العناقيد الذرية:

يمكن التعامل مع العناقيد كفتة جديدة من المواد.

I-4-1-المعنى الكيميائي لكلمة العناقيد:

في الكيمياء التجميعية، تعني كلمة العناقيد التجمعات الصغيرة للذرات أو الجزيئات التي ترتبط فيما بينها بواسطة روابط قد تكون معدنية أو تساهمية أو أيونية ، حيث تحتوي هذه التجمعات على عدد من الذرات الذي يمكن أن يتراوح من بضع ذرات إلى بضع آلاف من الذرات [18،19].

I-4-2-تصنيف العناقيد حسب أحجامها:

يمكن تصنيف العناقيد حسب أحجامها على النحو التالي [20]:

- **العناقيد الدقيقة:** يتراوح عدد الذرات عندها من 2 إلى 13 ذرة، وقطرها أقل من 1 نانومتر، في هذا الصنف من العناقيد يكون التغير جذريا في الخصائص عند الانتقال من n إلى $n+1$.
- **العناقيد الصغيرة:** يتراوح عدد الذرات التي تتكون منها هذه العناقيد من 13 إلى 100 ذرة، و يتراوح حجمها بين 1 نانومتر و3 نانومتر.
- **العناقيد الكبيرة:** بالنسبة لهذا الصنف من العناقيد، يتراوح عدد الذرات بين 100 و2000 ذرة، مما يعطي حجما يتراوح بين 3 نانومتر و100 نانومتر تقريباً.

- **الجسيمات النانوية:** عندما يتجاوز عدد الذرات في العنقود 2000 ذرة، وتقترب خواص هذه الأخيرة من خواص المادة الصلبة، وبالتالي لن يتم معالجتها بعد ذلك كعنقود.

I-4-3- أنواع العناقيد :

تقسم العناقيد إلى خمسة فئات وفقاً لنوع الذرات المتكونة منها وطبيعة الرابطة، وهذه الفئات هي [18]:

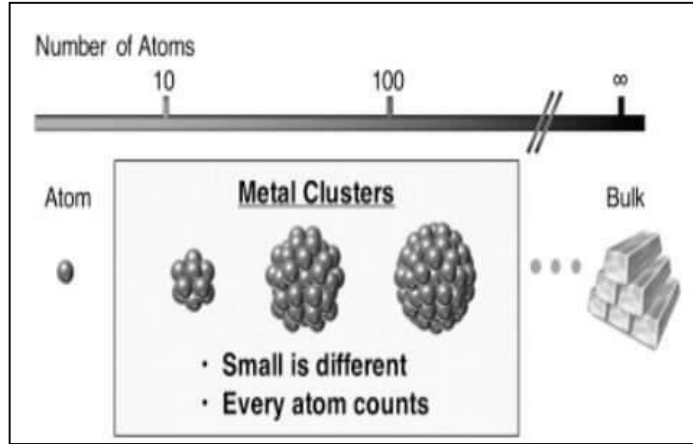
- ❖ **عناقيد المعادن:** تشكل العناصر المعدنية مجموعة متنوعة من العناقيد، حيث تكون رابقتها معدنية.
- ❖ **عناقيد أنصاف النواقل:** التي تتميز برابطة تساهمية حيث تؤدي روابط النوع sp إلى تنسيق رباعي السطوح.
- ❖ **العناقيد الأيونية:** وهي العناقيد المتحصل عليها من المادة الأيونية، بمعنى المركبات المكونة بين العناصر التي لها اختلاف كبير في الكهروسلبية، وتمتاز بالرابطة الأيونية.
- ❖ **عناقيد الغازات الخاملة:** تبقى العناقيد الأكثر دراسة بسبب سهولة إنتاجها وفعاليتها، ونوع الرابطة في هذه العناقيد هي رابطة بسيطة.
- ❖ **العناقيد الجزيئية:** هي عبارة عن مجاميع من الجزيئات، التي يمكن أن تكون من نفس النوع أو من أنواع مختلفة من الجزيئات، وترتبط هذه العناقيد فيما بينها برابطة هيدروجينية.

I-4-4- العناقيد المعدنية:

I-4-4-1- مفهوم العناقيد المعدنية:

يستخدم مصطلح العناقيد المعدنية بشكل متكرر على التركيبات التي تحتوي على عدد محدود من ذرات المعادن، بغض النظر عما إذ كانت هذه الذرات مرتبطة ببعضها البعض، أما استخدام المصطلح بمعناه الأصلي، فقد تم تقديمه بواسطة Cotton عام 1964 أي بالإشارة إلى الوحدات التي يشارك فيها فائض من إلكترونات التكافؤ المعدني في رابطة المعدن (M-M) [21]، ويمكن النظر إلى العناقيد على أنها مرحلة وسطية للمادة (الشكل I-15)، بحيث أن هذه العناقيد (التي تضم مجاميع من الذرات) كبيرة جداً مقارنة بالذرات والجزيئات، و صغيرة جداً مقارنة بالقطع الصغيرة من البلورات (المواد الصلبة البلورية)، تمت دراسة الذرات والجزيئات وكذلك المواد الصلبة منذ عدة سنوات من قبل الكيميائيين والفيزيائيين، وأصبحت خواصها مفهومة جداً، على

عكس العناقيد التي تقع في مجال بين هذين النقيضين، إذ ثبت أنها تظهر خصائص مختلفة وغير عادية [22]، ويمكن أن تتكون العناقيد المعدنية من عنصر معدني واحد أو أكثر مما يؤدي إلى ظهور فئة فرعية من العناقيد المعدنية تدعى بالسبائك النانوية، وغالبا ما تكون عناقيد المعادن كروية الشكل [23].



الشكل I-10: رسم تخطيطي كيفي لعناقيد معدنية [24].

I-4-4-2-أنواع العناقيد المعدنية:

✚ **عناقيد المعادن القلوية:** هي عناقيد العناصر الكيميائية المتواجدة في العمود الأول من الجدول الدوري، وتمتاز

بوجود إلكترون واحد في طبقة التكافؤ، الذي تفقده بسهولة لتشكيل كاتيون موجب (حالة أكسدة +1) [18].

✚ **عناقيد المعادن القلوية الأرضية:** تتواجد عناصرها الكيميائية في العمود الثاني من الجدول الدوري وعددها ستة

عناصر، كما يحتوي توزيعها الإلكتروني على طبقة فرعية مشبعة بإلكترونين، اللذان يمكن أن تفقدهما بسهولة لتشكيل

كاتيون ثنائي موجب (حالة أكسدة +2) [18].

✚ **عناقيد المعادن النبيلة:** تعد عناقيد المعادن النبيلة لكل من الذهب والنحاس والفضة أحادية التكافؤ مثل المعادن

القلوية، لكن بنيتها الإلكترونية مختلفة [18].

✚ **عناقيد المعادن الانتقالية:** تعتمد خصائص هذه العناقيد بشكل أساسي على مداراتها غير مشبعة، وبالتالي فإن

بنيتها الإلكترونية وخصائصها المغناطيسية مختلفة تماما عن الخصائص الموجودة في المعادن البسيطة [18].

I-4-5- تشكيل العناقيد:

تشكل العناقيد بتجميع الذرات مع بعضها لتشكيل كتلة، وهذا عن طريق التمازج التدريجي الذرات، وتلعب الطاقة النووية دورا مهما كذلك، كما يمكن تشكيل هذه العناقيد بدءًا من المادة الصلبة البلورية عن طريق تقليل أبعادها بطريقة ما وهو نهج من الأعلى إلى الأسفل [22].

I-4-6- خواص العناقيد:

إن أكثر ما يبرز عن العناقيد هو اختلاف خصائصها عن خصائص المادة الصلبة البلورية والمكثفة (the Bulk)، ومن بين هذه الاختلافات ما يلي:

- قد لا تحتاج العناقيد إلى إظهار سلوك يشبه سلوك المادة الصلبة البلورية [25]، نظرا لأن مساحة ذرات العناقيد مرتفعة عن حجمها، فيكون السطح هو المهيمن، وتؤثر ذرات السطح بشكل كبير على الخصائص الفيزيائية [22].
- تفتقر العناقيد للدورية فهي لا تحتوي على نفس التركيب أو الترتيبات الذرية مثل المادة الصلبة البلورية، ويمكنها تغيير هيكلها بإضافة ذرة واحدة أو عدد قليل من الذرات [23].
- لا يمكن للعناقيد أبداً أن تكون على حالة استقرار دائم، مثلما هو الحال عليه في المادة الصلبة البلورية [26].

I-4-7- أهمية العناقيد:

تظهر أهمية العناقيد في تطور خواصها وسلوكها مع زيادة حجم العنقود، مثل البنية والسلوك المغناطيسي وإمكانية التأين، فمعرفة هذا التطور قد يوفر لنا معلومات حول الانتقال من الذرة أو الجزيء إلى الحالة الصلبة [27].

I-4-8- مجالات إستعمالها (تطبيقاتها):

تشمل تطبيقات العناقيد الذرية مختلف التخصصات العلمية، بما في ذلك الكيمياء والفيزياء والبيولوجيا والطب البيولوجي وحتى الهندسة الإلكترونية، كما تشمل استخداماتها أجهزة الاستشعار الكيميائي [28]، والمحفزات الكيميائية [29]، ومواد التلامس الكهربائية [30]، الأجهزة الإلكترونية النانوية وأجهزة الكمبيوتر [31].

المراجع:

- [1] كوتشير دار، تكنولوجيا المعادن، موسكو (1987).
- [2] يولاختين، علم المعادن والمعاملات الحرارية للمعادن، الإتحاد السوفيتي (1983).
- [3] Somendu Datta, Mukkui Kabir, Tansusri sala-Dasgupta, Abhijit Mookerjee, "Structure, reactivity, and electronic properties of V-doped Co clusters", Physical Review, B80 (8) (2009), p: 85418-9.
- [4] د. أحمد مدحت إسلام، نحو موسوعة في العلوم الكيميائية، دار الفكر العربي بالقاهرة (2007).
- [5] عائض بن سعد مرزن الشهري، محمد علي خليفة الصالح، د. حسين محمد عبد الفتاح، كيمياء العناصر الإنتقالية، جامعة الملك سعود.
- [6] حسن بوزيان، دراسة كيميائية تحليلية مفصلة لعناصر الجدول الدوري، الجزء الأول، المدرسة العليا للأساتذة بالقبة، الجزائر (2017).
- [7] عبد العزيز إبراهيم واصل، معتصم إبراهيم الخليل، كيمياء اللانثانيدات والأكتينيدات، قسم الكيمياء بكلية العلوم، جامعة الملك سعود.
- [8] حسن خضر، الكيمياء اللاعضوية، سلسلة محاضرات، الجدول الدوري للعناصر.
- [9] د. علي السكري، إكتشاف العناصر الكيميائية، دار الكتاب الحديث بالقاهرة (2003).
- [10] محمد مجدي واصل، أسس كيمياء العناصر الإنتقالية، دار طيبة للنشر والتوزيع، جامعة الأزهر (2008).
- [11] Touri Farida, Synthèse de nouveaux matériaux moléculaires par phosphonylation des dérivés et aminés et étude de leur propriétés électrochimiques des complexantes, Mémoire de magister, Université Ferhat Abbas, Setif (2012) .
- [12] Sili Moncef, Contribution à l'études des couche mines anti-corrosives déposées par pulvérisation cathodique, Mémoire de magister, Université Mohamed Bougarra, Boumerdes (2006).

- [13] د. محمد غالب سيداء، علم الفلزات، ديوان المطبوعات الجامعية، بن عكنون الجزائر.
- [14] A Raskin, Rapples atomistique, structure des métaux, des alliages et des céramiques, Université Médical virtuelle Francophone (2009).
- [15] د. عماد محمد إبراهيم خليل، علم المعادن، كلية العلوم، جامعة الزقايق، جمهورية مصر العربية (2014).
- [16] أحمد مدحت إسلام، الصناعات الكيميائية، دار الفكر العربي بالقاهرة (1997).
- [17] عمر بن عبد الله الهزازي، الكيمياء الكهربائية، الخلايا الغلفانية.
- [18] Mouhssin Boulbazine, Réactivité et propriétés électronique des nanoclusters bimétalliques CuM (M=Ni et Mn), Thèse de doctorat, Université de 8 Mai 1945, Gualma (2018).
- [19] Luis Paddilla Compos, The interaction atomic oxygen with copper clusters. A theoretical approach, Journal of Chilean Chemical Society, 50 (4) (2005), p: 745-752.
- [20] Boudarbala Wissam, Etude des propriétés physico-chimique des clusters bimétallique à base de palladium, Thèse de doctorat, Université 8 Mai 1945 Galma (2015).
- [21] F. A. Cotton, Metal atom clusters in oxide systems, Inorganic Chemistry, 3 (9) (1964), p: 1217-1220.
- [22] Marvin L Cohen, and Walter D Knight, The physics of metal clusters, physics today, 43 (12) (1990), p: 42-50.
- [23] Jean Louis Marignier, Synthesis of metal nanoaggregates induced by ionizing radiation, structure and thermodynamical properties, Thesis of doctorat, Université de paris-sud, orsay (1987).
- [24] Katsuhiko Ariga, Masakazu Aono, Supra-Materials Nanoarchitectonic , Micro and Nano Technologies (2017).

- [25] Lucia Seminara, Implantation and electron emission polytechnique-surface collision, Thèse sciences école polytechnique fédérale de Lausanne, N°2931 (2004).
- [26] Hong-Ying Mao, Bao-Xing Li, Wang-Fang Ding, Tu-Hong Zhu, Xu-Xin yang, Chao-Yang Li, Gao-Xiang Ye, Theoretical Study on the Aggregation of Copper Clusters on a Liquide Surface, Journal Materials, 12 (23) (2019), p: 3877.
- [27] J. P. Neirotti, F. calvo, CEA Grenoble, David L. Freeman, J. D. Doll, phase changes in 38 atoms Lennard- Jones clusters. I: A parrallel tempring study in the canonical ensemble, J. Chem. Phys, 112 (23) (2000), p: 10340-10349.
- [28] Ly Yizhong, Wei Wentao, Chen Wei, copper nanoclusters : synthesis, characterisation and properties, Chinese Science Bulletin, 57 (1) (2012), p : 41-47.
- [29] Ana Martinez, Annick Goursot, Bernard Coq, Gérard Delahay, theoretical study of dissociation of N_2O in a transition metal ion-catalysed reaction, J. Phys. Chem, B 108 (2004), p: 8823-8829.
- [30] T. T. Li, C. He, W. X. Zhang, M. Cheng, Structural and melting properties of Cu-Ni clusters : A simulation study, J. Alloys Compounds, 752 (2018), p: 76-84.
- [31] M. C. Daneil, D. Astruc, Gold nanoparticles: properties, and application toward biologie, catalysis, and nanotechnology, J. Chem. Rev, 104 (1) (2004), p: 293-346.

الفصل الثاني

نظرية دالية الكثافة (DFT)

وبرنامج الحساب

II-مقدمة:

يتضمن فهم الخصائص الفيزيائية والكيميائية المختلفة للمواد دراسة نظام الإلكترونات التي تتفاعل مع بعضها البعض ومع الأيونات، ويعد حساب هذه الخصائص لنظام متعدد الأنوية والإلكترونات أمراً صعباً للغاية، لأن كل جسيم يتفاعل مع جميع الجسيمات الأخرى، مما يجعل من المستحيل حل معادلة شرودينغر مباشرة، ولذلك فإن إدخال نظرية دالية الكثافة (DFT) عليها يمثل خطوة مهمة في فهم الخصائص الفيزيائية والكيميائية [1].

فنظرية دالية الكثافة توضح لنا أنه من الممكن وصف التعقيد الكامل لمشكلة وجود عدد من الأجسام N من خلال وسيط نظام معطى بما هاميلتون كعامل وظيفي للكثافة الكلية مع فرضية كوهن وشام، كما أن هذه النظرية لا تعطينا شكل هذه الدالية وعملياً يجب أن نلجأ إلى التقريبات الأخرى [2].

II-1- نظرية دالية الكثافة:

II-1-1- معادلة شرودينغر للبلورة:

تتم فيزياء الكم بتطوير استخدام الطرق المعتمدة على حل معادلة شرودينغر [3]، التي تصف حركة الإلكترونات والنواة المكونة لأي نظام بلوري، وتكتب هذه المعادلة بالشكل:

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

حيث:

H : هاميلتونيان النظام

ψ : الدالة الموجية التي تصف حالة النظام.

E : الطاقة الكلية للنظام.

لنظام (ذرات في بلورة) له N نواة و e إلكترون، يمكن كتابة الهاملتونيان الكلي له على النحو التالي:

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

حيث:

$$T_e = \sum_i \frac{P_i^2}{2m_i} = \sum_i -\frac{\hbar^2}{2m} (\nabla^2_i) \quad \text{الطاقة الحركية للإلكترونات .}$$

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

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

$$V_{eN} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,\alpha} -\frac{e^2 z e}{|\vec{r}_i - \vec{R}_\alpha|} \quad \text{طاقة تفاعل إلكترون - نواة .}$$

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

حيث:

m و 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 والإلكترون i .

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

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

هذا الوصف يتضمن عددا كبيرا من درجات الحرية، وبالتالي يستحيل الحصول على حل دقيق لهذه المعادلة لأن المشكلة في

عدد الجسيمات ولا يتم حلها إلا من خلال عدد معين من التقريبات، نذكر منها ما يلي:

II-1-2- التقريب الأديابتيكي:

يعتبر هذا التقريب من أول التقريبات المستخدمة في حل معادلة شرودينغر للأنظمة المعقدة، وهو يستند على اعتبار أن حركة الإلكترونات تكون أسرع بكثير من حركة النواة، نظرًا لكون كتلة الإلكترون صغيرة جدًا مقارنة بكتلة النواة (كتلة النواة تعادل كتلة الإلكترون مضاعفة بـ 1836 مرة)، وعلى هذا الأساس تحمل الطاقة الحركية للنواة [4].

إن فرضية اعتبار أن حركة الإلكترونات مفصولة عن حركة النواة تؤدي إلى فصل الهاميلتون الكلي إلى جزأين، الأول يسمى

إلكتروني والثاني يسمى نووي:

$$H = V_{NN} + H_e \quad (3-II)$$

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

يعيدنا هذا التقريب إلى معادلات مستقلة، ويمكن كتابة معادلة شرودينغر للإلكترونات بالشكل :

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

هذا التقريب غير كافي لحل معادلة شرودينغر بسبب تعقيد التفاعلات بين الإلكترونات، ولهذا السبب يتم اللجوء إلى

استخدام تقريب آخر وهو تقريب هارترى- فوك.

II-1-3- تقريب هارترى - فوك (Hartree – Fock):

II-1-3-1- تقريب هارترى (Hartree):

يعتمد هذا التقريب على نموذج الإلكترون المستقل، أي أن كل إلكترون يتحرك منفردًا في الحقل المتوسط المتولد عن الأنوية

وباقى الإلكترونات الأخرى، وبالتالي يكتب الهاملتونيان للذرات المتعددة الإلكترونات على الشكل [5]:

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

$$H_i = \frac{-\hbar^2}{2m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \quad (7-II)$$

$U_i(r_i)$: تمثل الطاقة الكامنة للإلكترون i .

$V_i(r_i)$: تمثل الكمون الفعلي لهارترى.

وتكتب الدالة الموجية الكلية لنظام ذو N إلكترون كجداء لدوال الحالة على الشكل:

$$\psi (r_1, r_2, \dots) = \prod_{i=1}^N \psi_i (r_i) \quad (8-II)$$

أما الطاقة الكلية للنظام فيعبر عنها بمجموع الطاقات الموافقة لكل حالة إلكترونية كالتالي:

$$E = \sum E_i \quad (9-II)$$

إذن معادلة شرودينغر للإلكترونات تكتب على الشكل:

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{\nabla^2}{m} \Delta_i + U_i(r_i) + V_i(r_i) \right] \Psi_i(r) = \varepsilon_i \Psi_i(r) \quad (10-II)$$

II-3-1-2- تقريب فوك (Fock):

من أجل مراعاة مبدأ باولي الذي يفرض على دالة الموجة تغيير الإشارة عند التعميم على الإلكترونين المتعاكسين في السبين،

قام فوك (Fock) بتعميم هذا المفهوم من خلال إظهار أن الدالة الموجية المكتوبة في شكل محدد سلاتر (Slater) تحترم مبدأ

باولي، أي سيكون هناك $N!$ احتمال لوضع N إلكترون على N موضع [6].

فتكون أول إمكانية لذلك:

$$\psi_1(r_1)\psi_2(r_2)\psi_3(r_3) \dots \dots \dots \psi_N(r_N) \quad (11-II)$$

أما ثاني إمكانية فهي:

$$\psi_1(r_1)\psi_3(r_2)\psi_2(r_3) \dots \dots \dots \psi_N(r_N) \quad (12-II)$$

وعند تطبيق كل التباديلات المحتملة نحصل على $N!$ حد لنفس النوع.

تتمثل دالة الموجة في مجموع كل الحدود وذلك بأخذ الإشارتين (+) و (-) في عين الاعتبار، لتصبح بشكل محدد سلاتر الذي

يكتب على النحو التالي:

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \psi_1(r_1) & \dots & \psi_N(r_1) \\ \psi_1(r_N) & \dots & \psi_N(r_N) \end{vmatrix} \quad (13-II)$$

حيث يدعى المعامل $\frac{1}{\sqrt{N!}}$ بثابت النظامية.

II-1-4- نظرية دالية الكثافة (DFT):

تعتمد نظرية دالية الكثافة الوظيفية على وصف النظام بالكثافة الإلكترونية $\rho(r)$ ، التي تحل محل الدالة الموجية، فقد تم

إقتراح مفهوم النظرية من أجل التعبير عن طاقة النظام الإلكتروني كدالة لكثافة الإلكترون بالعلاقة التالية [7]:

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

II-1-5- نظرية توماس - فارمي (Tomas-Fermi):

لقد صاغ كل من توماس وفارمي سنة (1927) الطاقة الكلية لغاز الإلكترونات اللامتجانس وافترضوا على أن الكثافة

الإلكترونية لها عبارة عن غاز متجانس، وفقاً لمنظور أنه لا يمكن تحديد موقع الإلكترون كجسيم فردي، لكن يمكن تقدير احتمال

وجوده في عنصر الحجم ويتوافق هذا مع كثافة الإلكترون، أي ندخل نظرية غاز إلكترونات حر ومتجانس، لذا نعرف الطاقة

الكلية للنظام E على النحو التالي [9،8]:

$$E = \int \varepsilon_i [\rho(r)] dr \quad (15-II)$$

حيث أن الكثافة الإلكترونية للغاز المتجانس هي:

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} E_f^{3/2} \quad (16-II)$$

E_f : تمثل طاقة فارمي.

والطاقة الحركية لهذا الغاز هي:

$$T = \frac{3}{5} \rho E_f \quad (17-II)$$

من المعادلتين السابقتين نجد:

$$T = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} \rho^{5/3} \quad \text{و} \quad E_f = \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} \rho^{2/3} \quad (18-II)$$

إذن الطاقة الحركية لتوماس- فارمي هي:

$$T_{TF} = \int T dr \Rightarrow T_{TF} = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3} \quad (19-II)$$

فتصبح الطاقة الكلية للنظام ممثلة بالطاقة الحركية للإلكترونات مضافا إليها طاقة إرتباط الإلكترونات مع بعضها كالتالي:

$$E_{TF} = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3} dr + \int V(r) \rho(r) dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (20-II)$$

من بين التحسينات المدخلة على هذه النظرية:

II-1-5-1-1- فعل التبادل المقترح من طرف ديراك (Dirac):

$$E_{TFD} = E_{TF} - C_x \int \rho^{4/3} dr \quad (21-II)$$

II-2-5-1-1- فعل الارتباط المقترح من طرف فيغندر (Wigner):

$$E_c[\rho] = - \frac{0,056\rho^{4/3}}{0,079+\rho^{1/3}} \quad (22-II)$$

II-6-1-1- نظرية هوهنبارغ- كوهن (Hohenberg-Kohn):

لقد توصل كل من هوهنبارغ وكوهن إلى البرهان أن الطاقة الكلية للنظام في الحالة الأساسية هي أيضا دالة للكثافة الإلكترونية

الموافقة لأدنى قيمة للطاقة [10]:

$$E(\rho_0) = \text{Min } E(\rho) \quad (23-II)$$

فيمكن التعبير عن دالية الطاقة بالشكل التالي:

$$E(\rho) = \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (24-II)$$

ويكون:

$$F_{H.k}(\rho) = \langle \psi | T + U | \psi \rangle \quad (25-II)$$

حيث:

U : كُمون تفاعل الإلكترونات.

T : الطاقة الحركية للإلكترونات.

و يستخدم تقريب هارترى نجد أن:

$$F_{H.K}(\rho) = \frac{1}{2} \iint 2 \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + G(\rho) \quad (26-II)$$

حيث يمثل $G(\rho)$ الطاقة الحركية للإلكترونات مُضافاً إليها الفرق بين طاقة التفاعل الحقيقية وطاقة تفاعل هارترى.

وبهذا أظهر هوهنبارغ وكوهن أن الكثافة الحقيقية للحالة الأساسية هي تلك التي تقلل من الطاقة $E(\rho)$ ، حيث يتم تحديد

طاقة الحالة الأساسية للنظام الإلكتروني بطريقة التباينية.

II-7-1-1- نظرية كوهن - شام (Kohn-Sham):

II-7-1-1- مبدأ كوهن - شام:

تعتمد فكرة كوهن وشام على استخدام نظام وهمي للإلكترونات N الغير متفاعلة بنفس كثافة الإلكترونات في النظام التفاعلي، وهذا بناءً على دالة موجية مع إلكترونات N إلى أخرى بدوال موجية لموجات أحادية إلكترونية من أجل وصف الحالة الأساسية الإلكترونية، فإقترح لذلك كوهن وشام إستبدال دالية الطاقة لهوهنبارغ وكوهن بنظام من المعادلات المتعكسة ذاتيًا [11].

II-7-1-2- معادلة كوهن - شام:

قام كل من كوهن و شام بوضع طريقة للحصول على طاقة الحالة الأساسية، بحيث تطبق معادلة كوهن و شام مبدأ التباين لهارتري- فوك، وتعطى لذلك كثافة احتمال تواجد الشحنة بالشكل التالي:

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

الطاقة الكلية للإلكترونات هي:

$$E_e = T + V \quad (28-II)$$

أما طاقة هارتري- فوك فهي:

$$E_{HF} = T_0 + (V_H + V_x) \quad (29-II)$$

حيث أن:

T : الطاقة الحركية للجسيمات في حالة التفاعل.

V : كُمون التفاعل (إلكترون- إلكترون).

V_H : كُمون هارتري.

T_0 : الطاقة الحركية للإلكترونات الحرة.

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

V_C : كُمون ارتباط الإلكترونات و يعطى بـ: $V_C = T - T_0$.

وبالتالي الدالية $F_{H,K}$ هي:

$$F_{H.K} = T + V + T_0 - T_0 \quad (30-II)$$

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

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

أي أن الطاقة الكلية هي:

$$E(\rho) = T_0(\rho) + V_H + V_{xc} + V_{ext}(\rho) \quad (31-II)$$

فتكون معادلة كوهن و شام بالشكل التالي:

$$(T + V_{ei}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r))\phi_i(r) = \varepsilon_i\phi_i(r) \quad (32-II)$$

II-1-7-3- حلول معادلة كوهن - شام:

بواسطة معادلة كوهن و شام يمكن تقديم جميع شروط الطاقة والإمكانات المرتبطة بها، فهي تستخدم مدارات كوهن و شام

من أجل تطبيق طريقة الموجة المستوية المتزايدة [12]، وبالتالي دالة الموجة الأساسية لها هي:

$$\Psi_i(r) = \sum C_{i\alpha}\phi_\alpha(r) \quad (33-II)$$

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

- لإيجاد قيم المعاملات $C_{i\alpha}$ عمليا، يتوجب حل المعادلات الأساسية بطريقة الدورات التكرارية المثلثة في مخطط الشكل

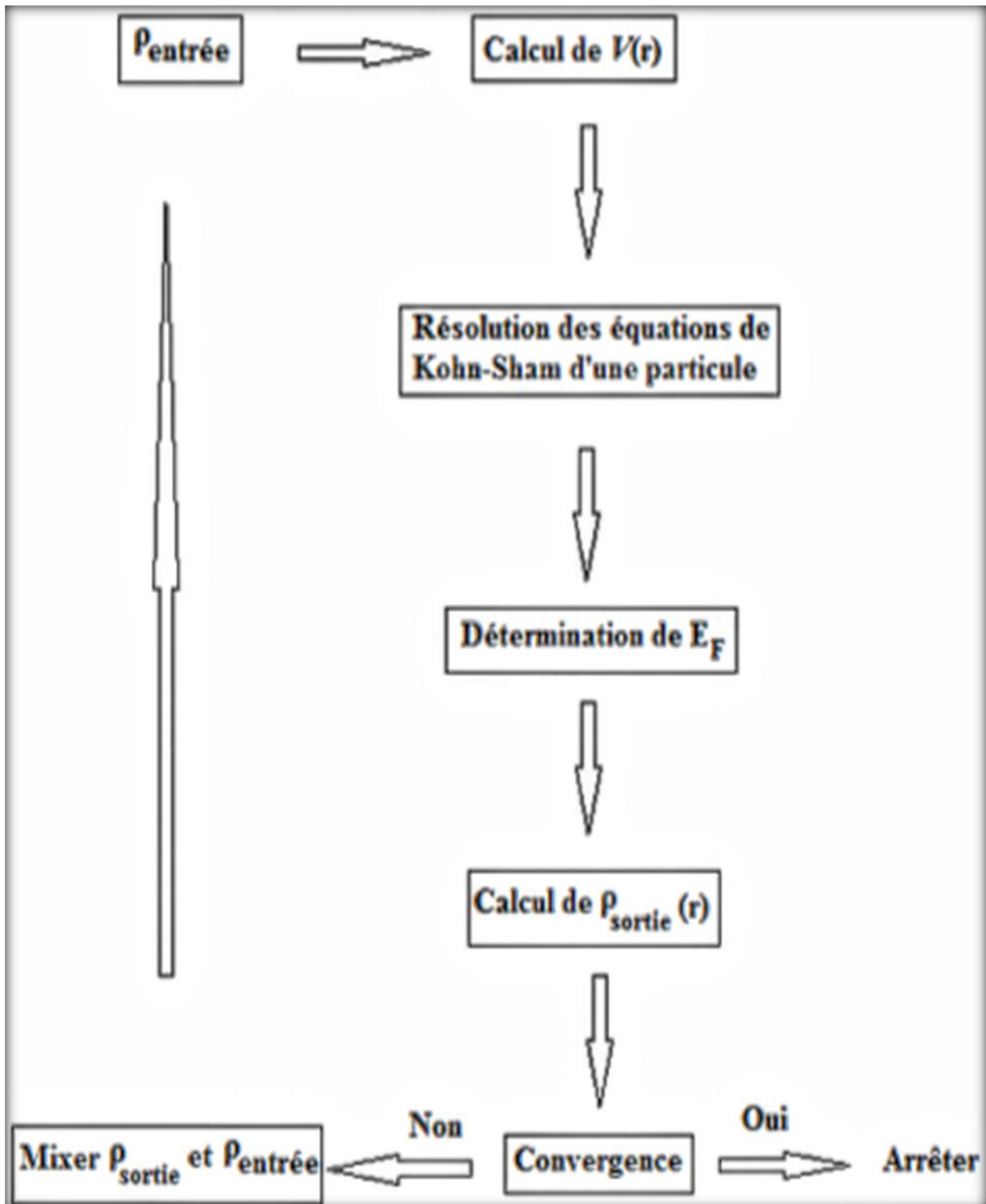
III 1، بحيث تأخذ طاقة النظام القيمة الأصغر، ومنه تكون حلول معادلة كوهن و شام بالشكل:

$$(H - \varepsilon_i O)C_i = 0 \quad (34-II)$$

حيث:

H : هاميلتونيان كوهن- شام.

O : مصفوفة التغطية.



الشكل II-1: مخطط لنظرية دالية الكثافة [2].

II-1-8-1- التقريبات :

II-1-8-1-1- تقريب كثافة الموضع (LDA Approximation of local Density):

يعد تقريب كثافة الموضع أحد أبسط التقريبات المستخدمة حاليًا وأكثرها انتشارًا، وتمثل فكرة هذا التقريب في استبدال كثافة الإلكترون لنظام حقيقي بكثافة غاز الإلكترون المتجانس. بمعنى آخر، من المفترض أن يكون لتوزيع شحنة غاز غير متجانس كثافة مماثلة لتوزيع شحنة غاز متجانس عند كل موضع [13]، لذا يمكننا تعريف طاقة (تبادل-ارتباط) بالشكل:

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr^3 \quad (35-II)$$

ويُدخل مبدأ السبين:

$$\rho = \rho \uparrow + \rho \downarrow \quad (36-II)$$

حيث تشير $\rho \uparrow$ و $\rho \downarrow$ إلى كثافة الإلكترون المرتبطة بحالات الدوران لأعلى ولأسفل على التوالي.

فحصل على تقريب كثافة الدوران الموضعي وتكتب لذلك طاقة (تبادل - ارتباط) بالشكل التالي:

$$E_{xc}^{LSDA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)) dr^3 \quad (37-II)$$

والتي يمكن أن تقسم إلى:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (38-II)$$

$$\varepsilon_x = \frac{-0,4585}{r_s} \quad \text{طاقة التبادل:}$$

$$\varepsilon_c = \frac{-0,44}{r_s+7,8} \quad \text{طاقة الارتباط:}$$

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

$$\rho(r) = \sum \psi_i^*(r) \psi_i(r) \quad (39-II)$$

II-2-8-1-1- تقريب التدرج المعمم (GGA Approximation of the Generalized):

:(Gradient)

تمثل هذه الطريقة في تقديم تدرج الكثافة لوصف تأثيرات التبادل والارتباط في حين أن أسلوب LDA موضعي بسبب

النظر في كثافة مكافئة لكثافة الغاز المتجانس، في الواقع يجعل تدرج الكثافة من الممكن مراعاة اختلاف الكثافة الإلكترونية عند

كل موضع، حيث تتم ترجمة النتائج المتحصل عليها في تقريب كثافة الموضع (LDA) على شكل سلسلة نشر تايلور في تقريب التدرج المعمم (GGA) [14،15]، فتكون صيغة طاقة (تبادل - إرتباط) على النحو الآتي:

$$E_{xc}^{GGA}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)) = \int (f(\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla \rho \uparrow, \nabla \rho \downarrow) dr^3 \quad (40-II)$$

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

II-1-8-3- تقريب أنجل وفوسكو (Approximation GGA-Ev):

بما أن كل من تقريب كثافة الموضع (LDA) وتقريب التدرج المعمم (GGA) يعطيان قيمة فاصل طاقي صغيرة جدًا يتحصل عليها تجريبيًا، إستنادًا إلى ذلك قام كل من فوسكو (Vosko) وأنجل (Angle) بالعمل على إيجاد أفضل صيغة لكمون (تبادل - إرتباط) والتي تكون فيها طاقة التبادل أقل [16].

II-1-9- طريقة شبه الكمون (Pesudo-Potential):

إستخدام شبه الكمون أو ما يعرف بالكمون الزائف يتطلب إعادة صياغة للطاقة الكلية للنظام، حيث قام كل من فيليب (philips) وهيلمان (Hellman) بتطبيق هذه الطريقة في الحسابات، والهدف من هذه الطريقة هو تقليل عدد المتغيرات والمعادلات التي يجب مراعاتها [17]، فالصيغة الخاصة بهذه الطريقة عبارة عن إعادة صياغة لنهج الموجة المستوية المتعامدة (OPW) التي إقترحها هيرينغ (Herring)، وتكون دالة موجة التكافؤ في هذه الطريقة متعامدة (بالنسبة إلى جسيم) مع الحالات القلبية [18]، أما معادلة شرودينغر التي يتعين حلها وفقا لفيليب وهيلمان فهي:

$$(H + V_R)\Phi_k^c = E_k \Phi_k^v \quad (41-II)$$

حيث: V_R كمون التنافر الموجب.

II-2- برنامج Siesta:

تعتبر كلمة (SIESTA) إحتصارًا باللغة الإنجليزية لعبارة "المبادرة الإسبانية للمحاكاة الإلكترونية لآلاف من الذرات".

II-2-1- تعريف برنامج Siesta:

هو البرنامج الحاسوبي المطور من طرف سولر وآخرون عام 2002، وقد تم تصميمه خصيصًا لمحاكاة الخصائص الفيزيائية

والكيميائية للمواد، وذلك من خلال إجرائه للحسابات المتعلقة بنياتها الإلكترونية [19].

II-2-2- الخصائص الرئيسية لبرنامج Siesta:

تتمثل أهم خصائص البرنامج بالنقاط التالية [20، 21]:

- يعتمد هذا البرنامج على الشروط الحدية الدورية.
- تتم الحسابات في هذا البرنامج وفقًا لمخطط كوهن وشام التابع لنظرية دالية الكثافة، ولهذا فهو يتعامل مع تقريب كثافة الموضع (LDA) أو تقريب التدرج المعمم (GGA).
- يركز هذا البرنامج المون الزائف غير المحلي ل: (Kleinman-Bylander) الذي يتم إنشاؤه من قبل برنامج آخر يدعى ATOM.
- يسمح هذا البرنامج باستخدام تركيبة خطية من المدارات الذرية (LCAO)، التي قد تكون خاضعة لتقسيم الأساس وإستقطاب المدارات.
- كما أنه يمكننا من إجراء الحسابات إما على التوازي أو التسلسل ضمن حواسيب لها سعة كافية.

II-2-3- الإستخدامات المتوفرة في برنامج Siesta:

يمكن أن نستفيد من هذا البرنامج في [20]:

- إجراء الاسترخاء الهندسي للبنى، وذلك من أجل الحصول على البنى الأكثر إستقرارًا.
- إجراء عمليات التحريك الجزئي التي تحدث في ثبوت درجة الحرارة.
- إجراء حسابات الدوران المستقطب.
- حساب الطاقة الكلية للنظام.
- حساب القوى المطبقة على الذرات.
- حساب موتر الإجهاد.

- حساب الكثافة الإلكترونية.
- حساب عزم ثنائي الأقطاب.
- حساب كثافة الحالات.
- حساب بنية عصابات الطاقة.
- حساب ثوابت الخلية الأولية.

II-2-4- طريقة العمل بالبرنامج:

لكي تتمكن من إجراء الحساب بواسطة هذا البرنامج سنحتاج إلى [20، 21]:

- (1) إدخال المعطيات المتعلقة بالنظام المدروس، وتتضمن هذه المعطيات: اسم النظام، العدد الكلي لذرات النظام، عدد الأنواع الذرية المختلفة، رموزها الكيميائية، وأعدادها الذرية.
- (2) التعريف بالخلية الأساسية المكونة للنظام، ويتم ذلك من خلال الزوايا وأشعة الوحدة.
- (3) تحديد المواقع الذرية الابتدائية لذرات الخلية الأولية.
- (4) إختيار القاعدة المتعلقة بكل مدار، والقواعد المحتملة لذلك هي:
 - **SZ**: القاعدة البسطة لزيثا.
 - **DZ**: القاعدة المزدوجة لزيثا.
 - **SZP**: القاعد البسيطة لزيثا بالمدارات المستقطبة.
 - **DZP**: القاعدة المزدوجة لزيثا بالمدارات المستقطبة.
- (5) إدراج طاقة الشبيكة (E_{mesh}) والمعرفة بالشعاع k في الموجة المستوية، وذلك لما تلعبه من دور كبير في دقة النتائج.
- (6) إدراج التقسيمات (النقاط) الموجودة ضمن منطقة برليون الأولى، والتي تعطي حلاً لمعادلة كوهن-شام.
- (7) تحديد نوع التقريب المستخدم في الحساب (LDA أو GGA).
- (8) إختيار شبه الكمون الموافق لنوع التقريب المستخدم في الحساب من أجل حساب الكثافة الإلكترونية عند ذلك التقريب.

II-2-5- تنفيذ البرنامج:

يحتوي برنامج Siesta على جزأين أساسيين من البيانات، يتمثل الجزء الأول في عدد من الملفات النموذجية ذات الامتداد "fdf" والتي تقدم أساساً محتملاً لإنشاء ملف الإدخال لأي محاكاة، أما الجزء الثاني من البيانات فهو الكمون الزائف المعطى في شكل ملف غير منسق بإمتداد "psf"، بعد إجراء حساب Siesta سيحدد المستخدم مجموعة من الملفات في مجلد التنفيذ الخاص به مثل [21]:

- النظام XV (يحتوي على المواضع والسرعات النهائية).
- النظام STRUCT_OUT (يحتوي على أشعة ومواضع الخلايا النهائية في التنسيق البلوري).
- النظام DM (يحتوي على مصفوفة الكثافة للسماح بإعادة الحساب).
- النظام ANI (يحتوي على إحداثيات جميع الخطوات الخاصة بإزاحة الذرات).
- النظام Fa (يحتوي على القوى المؤثرة على الذرات).
- النظام EIG (يحتوي على القيم الذاتية لهاملتونيان كوهن-شام).
- النظام out (ملف إخراج قياسي يحتوي على جميع نتائج الحساب).
- النظام ion (يحتوي على المعلومات الكاملة عن جميع الأنواع الموجودة في النظام).

هنا يشير مصطلح "النظام" إلى الاسم الذي اختاره المستخدم للنظام الذري أو الجزيئي، قد يتكون هذا النظام من نوع ذري واحد أو من عدة أنواع ذرية، وتكون هذه الأنواع مرتبة وفقاً لهندسة محددة مسبقاً من قبل المستخدم.

أثناء تنفيذ الحساب، يقوم هذا البرنامج بتغيير مواضع الذرات من أجل العثور على موضع الطاقة الدنيا للنظام، ويتم ذلك إما بطرق ثابتة كطريقة التدرج المقارن (CG) أو بطرق ديناميكية مثل طريقة محاكاة التلدين (SA).

II-2-6- محاكاة التلدين (Simulated Annealing):

تعتبر هذه الطريقة من أفضل الطرق المستخدمة في دراسة الأنظمة غير مستقرة البنية.

II-2-6-1- تعريف محاكاة التلدين:

هي عبارة عن طريقة احتمالية قدمها كل من Kirkpatrick و Gelatt و Vecchi عام 1983 [22]، وتستند هذه الطريقة إلى المفاهيم المستمدة من الميكانيكا الإحصائية، كما أنها مستوحاة من عملية التلدين الشهيرة التي يستخدمها علماء المعادن، ولكونها طريقة احتمالية فهي تستخدم خوارزمية إرشادية تسمى خوارزمية Metropolis، التي تصف تطور نظام حراري بشروط معينة للوصول إلى طاقة أقل، وهذا بناءً على مجموعة من المتغيرات المتعلقة بالنظام المدروس [23].

II-2-6-2- مبدأ تطبيق محاكاة التلدين:

تعتمد فكرة تطبيق محاكاة التلدين على التغيير في درجة حرارة النظام المدروس، ويقوم مبدأ هذه الفكرة على افتراض أن النظام يتألف من N بنية مختلفة، مما يستدعي دراسة كل بنية على حدة للتوصل إلى طاقة دنيا لها، فهذا التطبيق يجعلنا نبحث مباشرة عن التشكيلة الأمثل للنظام، والتي توافق أدنى قيمة لطاقتها [20].

II-2-6-3- طريقة تطبيق محاكاة التلدين:

ترتكز هذه الطريقة على عملية التلدين الفيزيائية، التي يتم من خلالها تبريد المعادن تدريجيًا بعد تحولها إلى مادة سائلة بالتسخين، فإنه ستبتاطأ حركة الذرات ضمن النظام الذري لهذه المعادن أثناء هذا التبريد، بحيث توزع الذرات بشكل عشوائي على مدى فترة زمنية أطول لزيادة حجم البلورات وتقليل العيوب، ومن بين المعايير التي يجب مراعاتها لهذه الطريقة [20]:

- أن تكون درجة الحرارة التي يتعرض لها النظام في البداية عالية بما فيه الكفاية، وذلك من أجل التغلب على الحواجز الطاقية لبنية هذا النظام.
- اختيار درجات الحرارة العالية شريطة أن لا تصل إلى حد تفكيك المعدن كليًا، ففي حالة البنى الجزئية الصغيرة تصبح هذه الدرجة منخفضة نوعًا ما من درجة حرارة المعدن.
- في حالة دراسة العناقيد، يجب أن توضع ذرات العناقيد في علبه محاكاة كبيرة بما فيه الكفاية لتفادي التفاعلات المحتملة بين عناقيد كل خلية عند تطبيق الشروط الحدية الدورية.

المراجع:

- [1] Yamina Chaballah, Etude «ab initio» des propriétés optiques et magnétique des surfaces des nitrures XN des métaux de transition, X= (Fe, Co, Ni, Cu), Thèse de doctorat, Université mouloud mammeri de Tizi Ouzou (2014).
- [2] Bioud Nadhira, Etude des propriétés structurales, élastique et thermodynamiques des halogénures à base de cuivre, Thèse de doctorat, Université de sétif 1 (2018).
- [3] بري السعدي، مساهمة في دراسة الخصائص الفيزيائية ل X_2GdIn (X= Au, Ag, Cu)، أطروحة دكتوراه، جامعة سطيف 1 (2013).
- [4] M. Born and J. R. Oppenheimer, Zur Quanttheorie der Moleculen, Ann. Phys, 87 (20) (1927), p: 457-484.
- [5] D. R. Hartree, The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods, Proc. Combridge philos. Soc, 24 (1) (1928), p : 89-110.
- [6] V. Fock, Naherungsmethode zur Losung des quantenmechanischen Mehrkorperproblems, Z. Phys. 61 (1-2) (1930), p: 126-148.
- [7] N. M. Harrison, An Introduction to density functional theory, CLRC. Daresbury laboratory. Daresbury warrington. WA4 4AD.
- [8] L. H. Thomas, The calculation of atomic fields, Proc. Cambridge Philos. Soc, 23 (5) (1927), p : 542-548.
- [9] E. Fermi, Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente, Z. Phys, 48 (1-2) (1928), p : 73-79.

- [10] P. Hohenberg and W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas, Phys. Rev, B136 (3B) (1964), p : 864-871.
- [11] L. J. Sham and W. Kohn, One-Particle Properties of an Inhomogeneous Interacting Electron Gas, Phys. Rev, 145 (2) (1966), p: 561-567.
- [12] S. Cottenier, Density Functional Theory and the Family of (L) APW-methods : a step-by-step introduction, August (2004).
- [13] J. P. Perdew and W. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy, Phys. Rev, B45 (23) (1992), p:13244-13249.
- [14] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple, Phys. Rev. Lett, 77 (18) (1996), p: 3865-3868.
- [15] Z. Wu and R. E. Cohen, More accurate generalized gradient approximation for solids, Phys. Rev, B73 (23) (2006), p: 235116-1 / 235116-6.
- [16] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, Accurat spin-dependant liquid correlation energies for local spin density calculation: a critical analysis, Canadien Journal of Physics, 58 (8) (1980), p: 1200-1211.
- [17] H. Hellmann and W. Kassatotschkin, Die metallische Bindung nach dem kombinierten Näherungsverfahren, Acta Physicochim, 5 (1936), p: 23-44.
- [18] C. Herring, A New Method for Calculating Wave Functions in Crystals, Phys. Rev. 57 (12) (1940), p: 1169.
- [19] José M. Soler, Emilio Artacho, Julian D. Gale, Alberto García, Javier Junquera, Pablo Ordejón and Daniel Sánchez-Portal, the Siesta method for ab initio order-N materials simulation, J. Phys. Condens. Matter, 14 (11) (2002) p : 2745-2779.

[20] بن كريمة يمينة، دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية لعناقيد المعادن النبيلة Au_n و Cu_n المتوضعة على سطح نصف ناقل (ZnO)، أطروحة دكتوراه، جامعة قاصدي مرباح ورقلة (2017).

[21] Emilio Artacho, José María Cela, Julian D. Gale, Alberto García, Javier Junquera, Richard M. Martin, Pablo Ordejón, Daniel Sánchez-Portal, José M. Soler, "User's Guide", Siesta 4.0, 1996-2016.

[22] S. Kirkpatrick, C. D. Gellat and M. P. Vecchi, optimization by simulated annealing, science, 220 (4598) (1983), page 671-680.

[23] N. Metropolis, A. Rosenbluth, M. Rosenbluth, A. Teller, E. Teller, Equation of state calculation by fast computing machines, J. Chem. Phys, 21 (6) (1953), p : 1087-1092.

الفصل الثالث

النتائج والمناقشة

III-مقدمة:

تشكل عناقيد الذرات الصغيرة الرابط بين سلوك الحالة الذرية والصلبة [1]، سنستدل بإحدى هذه العناقيد والمتمثلة في عناقيد النحاس الصغيرة، التي ثبت أن لها خصائص بنيوية وإلكترونية فريدة [2]، وهذا ما ساهم في جعل نشاطها السطحي مرتفع للغاية [3]، وأبرز أهميتها في مختلف العمليات التحفيزية [4]، فإنه لا غنى عن إجراء دراسة تفصيلية حول هذه الخصائص وعلى أحجام متتالية، من أجل سد فهمنا عن سلوكها وفهم مدى ارتباطها بخواص الحالة الصلبة.

تحقيقاً لهذه الأهداف، سنهتم من خلال هذا الفصل بدراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية لعناقيد النحاس النقي وهي في حالتها الأساسية وذلك بأحجام n (n=2-10)، حيث سنسعى لتحليل النتائج المتوصل إليها ومقارنتها بالنتائج المتاحة في الأعمال الأخرى، كما سنقدم تفسيراً علمياً لها، ولكي يتم إجراء هذه الدراسة سيكون علينا اختيار طريقة حساب مناسبة لها.

III-1- طريقة الحساب:

تم تنفيذ عملنا النظري في إطار نظرية دالية الكثافة (DFT) تحت تقريب كثافة الموضع (LDA) لتقدير طاقة (تبادل-إرتباط) المطورة من طرف (CA) Ceperley, Alder [5]، بمعيار تقارب 5.10^{-4} ، كما أجريت الحسابات باستعمال برنامج SIESTA الذي يندرج ضمن نظام التشغيل LINUX، حيث إستخدمنا من خلاله مجموعات سلاتر المدارية مع الأساس المزدوج لزيثا بالمدارات المستقطبة (DZP)، وهذا في جميع حسابات الإلكترون لذرات النحاس.

للتحسين الهندسي إستخدمنا خلايا محاكاة مكعبة ومفصولة عن بعضها بطول حرف 20\AA ، وقد أتاحت لنا هذه الخلايا أخذ عينات من منطقة برليون الأولى للشبكة بإستخدام النقاط Γ .

تم التحصل على البنى الأكثر إستقراراً للعناقيد بالإعتماد على محاكاة التلدين (SA)، التي مررنا من خلالها عبر المراحل

التالية:

- المرحلة الأولى: وضعنا مجموعة عشوائية مكونة من n ذرة في علبة المحاكاة لكل عنقود.
- المرحلة الثانية: قمنا برفع درجة حرارة النظام إلى $T=1000^{\circ}\text{K}$ وذلك في 1000 تكرارة.
- المرحلة الثالثة: هنا تمت موازنة النظام عند درجة الحرارة $T=1000^{\circ}\text{K}$ لحوالي 500 تكرارة.

- المرحلة الرابعة: وفيها خفضنا درجة حرارة النظام تدريجيًا إلى $T=0^\circ\text{K}$ في 1000 تكرارة.

لنتعرف في الأخير على البنيات الهندسية المرتبطة بالحد الأدنى لطاقة النظام والمميزة لكل عنقود، وذلك بعد تنفيذنا لعملية الاسترخاء الهيكلي، وتعتبر البنية محسنة بالكامل إذا كانت القوة المطبقة على كل ذرة أقل من $0,005 \text{ eV/\AA}$.

III-2- دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية لعناقيد النحاس النقي

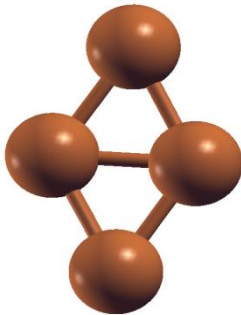
$(\text{Cu}_n) (n=2-10)$:

III-2-1- الخصائص البنيوية:

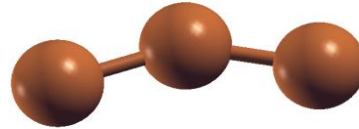
في فيزياء العناقيد تبدأ دراسة الخصائص المرتبطة بها دائما بتحليل هيكلي لهندستها، حيث تعتمد هذه الدراسة بشكل مباشر على بنية العناقيد ومواقع الذرات والمسافات الذرية البينية.

III-2-1-1- البنى الهندسية:

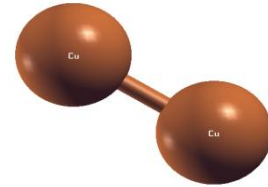
فيما يلي سنظهر البنى الهندسية للعناقيد المتوصل إليها بعد الحساب، ونقدم في هذه الدراسة الهياكل الأكثر استقرارا، التي تم الحصول عليها في تحاية محاكاة التلدين (SA) كما في الشكل III-1.



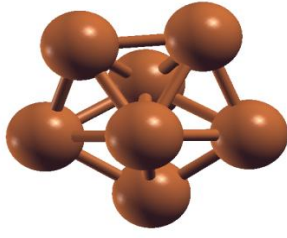
$n=2$



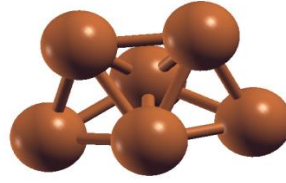
$n=3$



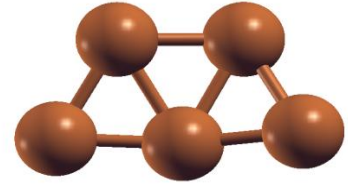
$n=4$



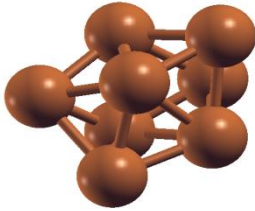
n= 5



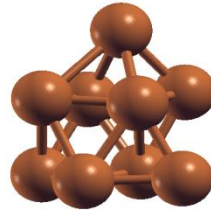
n=6



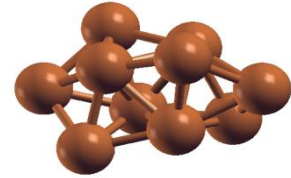
n=7



n=8



n=9



n=10

الشكل III-1: البنى الأكثر إستقرارًا للعناقيد Cu_n ($n=2-10$).

لقد لاحظنا أن البنيات الممثلة في الشكل III-1 التي توافق الأحجام $n=2,4,5,7,8$ على تطابق مع ما جاء في نتائج

الأعمال النظرية [6,7,8]، هذا يعني أن معظم المواقع الذرية لتوضع ذرات عنقيدنا المدروسة في إتفاق جيد مع ما وجد لتلك

الأعمال، وبالتالي تأكيدها على موثوقية هذه النتائج.

من خلال الجدول الموالي سنقدم وصفًا للبنيات التي تحصلنا عليها في حساباتنا لجميع عنقيد النحاس النقي.

وصف الشكل الهندسي لبنية العنقود	البعد المأخوذ	حجم العناقيد
تحتوي هذه البنية على ذرتين مرتبطتين بمسافة بينية f .	1D	$n=2$
يشكل عنقود النحاس Cu_3 سلسلة خطية منفرجة.	2D	$n=3$
للعنقود Cu_4 بنية معينة الشكل، تحتوي هذه البنية على رابطة إضافية في نصف قطرها الصغير.	2D	$n=4$
الشكل المأخوذ لهذه البنية هو شبه منحرف، تحتوي قاعدته الكبرى على قاعدتين أما القاعدة الصغرى له فهي تحتوي على رابطة واحدة.	2D	$n=5$
يشكل العنقود الموافق لهذا الحجم هرمًا مضاعف مع قاعدة رباعية غير منتظمة.	3D	$n=6$
يشكل عنقود النحاس Cu_7 هرمًا خماسيًا مضاعف متكون من عشرة مثلثات متساوية الأضلاع.	3D	$n=7$
يحتوي هذا العنقود على ذرات تشكل هرمًا خماسيًا مع ذرتين إضافيتين، إحداهما تقابل رأس الهرم والأخرى تقابل وجهه.	3D	$n=8$
تشكل بنية هذا العنقود مكعبًا مشوه (لا تتساوى جميع الحواف) مع وجود ذرة واحدة في أعلاه.	3D	$n=9$
في هذه الحالة، عنقود النحاس عبارة عن شكل مدمج (مضغوط) مع أسطح خارجية غير منتظمة.	3D	$n=10$

الجدول III-1: وصف الشكل الهندسي لبني عنقايد النحاس النقي Cu_n ($n=2-10$) الأكثر إستقرارًا.

والملاحظات المسجلة من خلال الشكل III-1 هي كالتالي:

✓ بنية العنقود Cu_2 هي أحادية البعد، والبنيات Cu_n ($n=3-5$) هي أنظمة ثنائية البعد، بينما البنيات

Cu_n ($n=6-10$) هي أنظمة ثلاثية البعد، فإن معظم الأشكال الهندسية المستقرة لهذه العناقيد هي بنيات

ثلاثية البعد.

✓ يتم الحصول على بنيات أكثر تراس عندما يتزايد حجم العناقيد وفي نفس الوقت تقترب هذه البنيات نحو تراس

البنية الصلبة البلورية (fcc).

✓ لا يوجد تغير هيكلية كبير عند الانتقال الحجمي من $n=6$ إلى $n=7$ ، ومن $n=7$ إلى $n=8$.

III-2-1-2- طاقة الربط لكل ذرة (E_b):

يمكن تعريف طاقة الربط على أنها الحد الأدنى من الطاقة اللازم لتفكيك العنقود، أي كمية الطاقة المخزنة لإنشاء عنقود

مترابط [9]، ويتم النظر إلى البنية الأكثر استقراراً قياساً على البنية التي لديها طاقة ربط أعلى (وجود ارتباط أكبر لذراتها)،

ولحساب هذه الخاصية على عنقايد النحاس النقي نستعمل الصيغة التالية [8]:

$$E_b = E_{\text{tot}}(\text{Cu}_n) - nE(\text{Cu})/n \quad (1\text{-III})$$

حيث:

n : عدد ذرات العنقود.

$E_{\text{tot}}(\text{Cu}_n)$: الطاقة الإجمالية لعنقايد الحجم n .

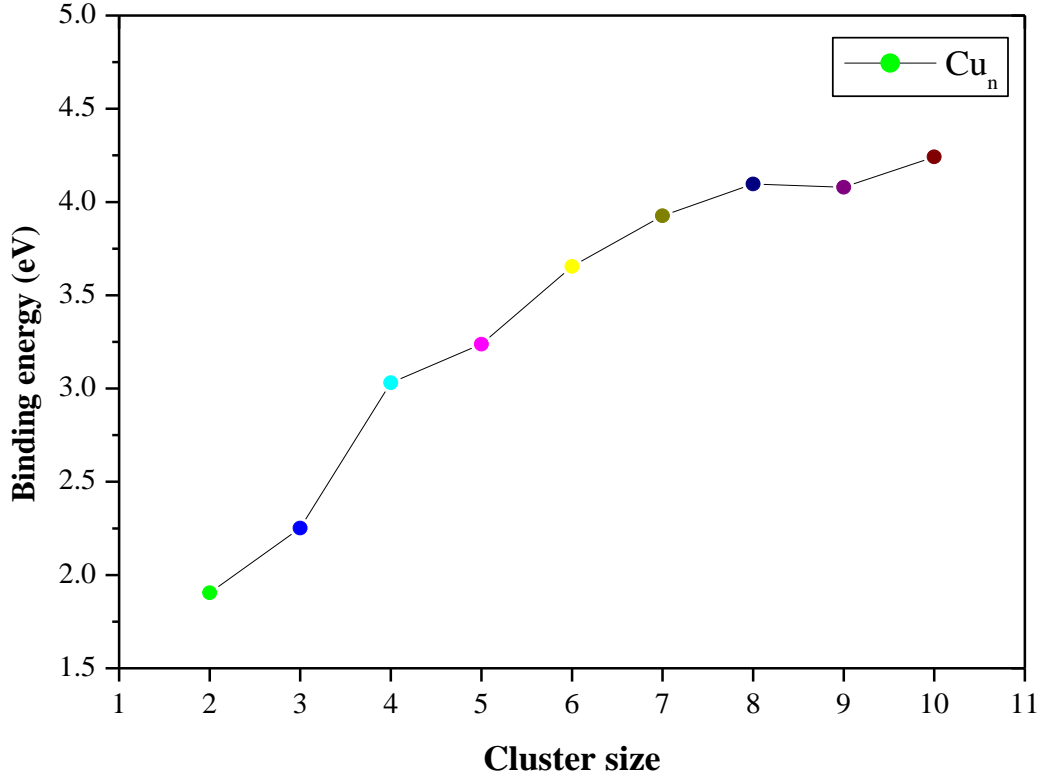
$E(\text{Cu})$: طاقة ذرة النحاس.

يتم إدراج قيم طاقات الربط المحبوبة للبنى الأكثر استقراراً في الجدول III-2 وتمثيلها كدالة لحجم العنقود في الشكل III-2.

الأعمال السابقة					عملنا النظري	E_b (eV) N
عمل تجريبي	عمل نظري 4	عمل نظري 3	عمل نظري 2	عمل نظري 1		
[14]	[13]	[12]	[11]	[10]		
1.02	-	0.29	1.130	1.47	1.905	2
1.07	0.35	0.58	1.257	1.60	2.252	3
1.48	0.48	0.87	1.623	2.00	3.031	4
1.56	0.57	1.06	1.708	2.19	3.238	5
1.73	0.64	1.26	1.870	2.40	3.654	6
1.86	0.69	1.38	2.084	2.65	3.926	7
2	0.74	1.49	2.001	2.73	4.096	8
-	0.75	-	-	2.8	4.079	9
-	0.82	-	-	-	4.242	10

الجدول III-2: قيم طاقات الربط لعنقايد النحاس النقي المتحصل عليها لعملنا مع قيم لأعمال نظرية وتجريبية سابقة.

بالمقارنة من خلال الجدول أعلاه نجد أن طاقات الربط المحسوبة لعملنا أعلى من النتائج الأخرى المدرجة في هذا الجدول وأقرب أيضاً إلى النتائج النظرية [10-11]، والنتائج الحالية قريبة أيضاً من النتيجة التجريبية [14]، وقريبة كذلك من النتائج المتحصل عليها في العمل النظري [15]، وبالتالي يمكن التعبير عن متوسط طاقة الربط لكل ذرة في العنقود كدالة لحجمه.



الشكل III-2: التغير في طاقة الربط لكل ذرة للعناقيد Cu_n بدلالة حجم العنقود.

يتضح من خلال الشكل III-2 أن طاقة الربط لكل ذرة لعناقيد النحاس تزداد بشكل رتيب مع زيادة حجم العنقود، هذا

يخبرنا عن الزيادة المتواصلة لاستقرارها أثناء عملية نمو حجمها.

كما أن قيم طاقات الربط لكل ذرة التي تم الحصول عليها تتراوح ما بين 1,905 eV و 2,242 eV.

III-2-1-3- متوسط طول الرابطة ($r_{\text{moy Cu-Cu}}$):

تمكننا من إستخراج أطوال الروابط الموجودة بين ذرات العناقيد بواسطة برنامج *Excrysden* وحساب متوسطها لكل

عنقود انطلاقا من العلاقة الحسابية التالية:

$$r_{\text{moy Cu-Cu}} = \sum r_{\text{Cu-Cu}} / n \quad (2\text{-III})$$

حيث:

n: عدد ذرات العنقود.

$r_{\text{Cu-Cu}}$: طول الرابطة بين ذرتي النحاس.

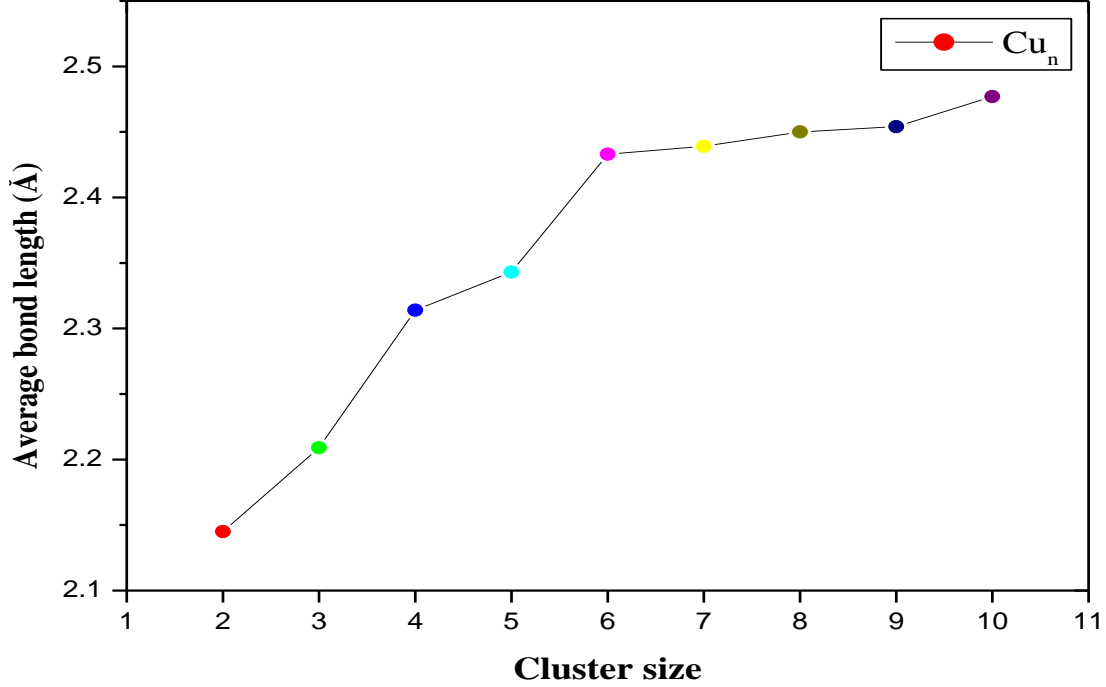
يتم إظهار القيم المحسوبة لمتوسط أطوال الروابط الخاصة بعناقيد النحاس النقي إلى جانب القيم النظرية الأخرى في الجدول

III-2-2 وتمثيلها كدالة لحجم العنقود في الشكل III-2.

الأعمال السابقة				عملنا النظري	$r_{\text{Cu-Cu}} (\text{Å})$
عمل نظري 4	عمل نظري 3	عمل نظري 2	عمل نظري 1		
[18]	[17]	[16]	[6]	n	
2.26	2.219	2.23	2.254	2.145	2
2.32	2.347	2.3	2.447	2.209	3
2.45	2.343	2.41	2.418	2.314	4
-	2.352	2.38	2.429	2.343	5
-	2.354	2.37	2.431	2.433	6
-	2.414	2.48	2.500	2.429	7
-	2.440	2.41	2.501	2.450	8
-	-	2.44	2.534	2.454	9
-	-	2.51	-	2.477	10

الجدول III-3: قيم متوسط أطوال الروابط لعناقيد النحاس النقي المتحصل عليها لعملنا مع قيم لأعمال نظرية سابقة.

نلاحظ من خلال الجدول 3-III أن القيم النظرية الأخرى متقاربة إلى حد بعيد مع القيم التي تحصلنا عليها لعملنا، وكذلك نتائجنا قريبة من النتائج المدرجة في المقالة [15]، فهذا يؤكد على دقة نتائجنا المحسوبة لمتوسط أطوال الروابط.



الشكل III-3: التغير في متوسط طول الرابطة للعناقيد Cu_n بدلالة حجم العنقود.

يظهر منحنى تغير $r_{moy}Cu-Cu$ بدلالة n أن هناك تزايد عالي لمتوسط طول الرابطة أثناء زيادة حجم العنقود في المجال $n=[2-6]$ ، في حين سجلنا تزايد بوتيرة أقل له بالنسبة للبنيات ذات البعد 3D، بالإضافة إلى ذلك من الواضح تمامًا أن طول الرابطة للعنقود يزداد باستمرار ويقترّب من المسافة التجريبية للنحاس الصلب (2.556 \AA)، ولتحقيق هذه المسافة سيكون من الضروري النظر في العناقيد أكبر حجمًا.

بالمقارنة بين منحنىي الشكلين 2-III و 3-III نجد سلوك مشترك لـ E_b/n و $r_{moy}Cu-Cu$ كدالة لحجم العنقود،

فيمكننا تفسير العلاقة بين هاتين الخاصيتين على النحو التالي:

في عنقود النحاس المعطى، يتم إعادة ترتيب ذرات عنقود الحجم n في الفضاء لتشكيل أكبر عدد من الروابط قصد تحقيق

أقصى قدر من الاستقرار، ونتيجة لذلك يتوقع المرء أن يرى المسافة بين ذرتي النحاس في تزايد.

III-2-2- الخواص الإلكترونية:

يلعب التوزيع الإلكتروني المميز لذرة النحاس ($3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^1$) دورًا مهمًا في تحديد الخواص الإلكترونية لعناقيد النحاس النقي، ومن ثم معرفة مدى إستقرارها، ولهذا السبب إهتمنا بدراستها في هذا الجزء.

III-2-2-1- فجوة الطاقة بين المستوى الأدنى والأعلى (HOMO-LUMO)

:(Gap)

أثبتت فجوات الطاقة أنها أداة قوية لتمثيل قدرة العنقود على تحقيق الإستقرار الكيميائي، وذلك من خلال معرفة درجة تفاعله مع إثارة الوسط الخارجي.

في إطار هذا العمل، سنعتمد على التعريف الأساسي للفجوة الذي ينص على أنه الحد الأدنى من الطاقة اللازمة لنقل الإلكترون من أعلى مستوى جزيئي مشغول HOMO إلى أدنى مستوى جزيئي غير مشغول LUMO، ويمكن حساب هذه الخاصية على أساس الصيغة التالية [19]:

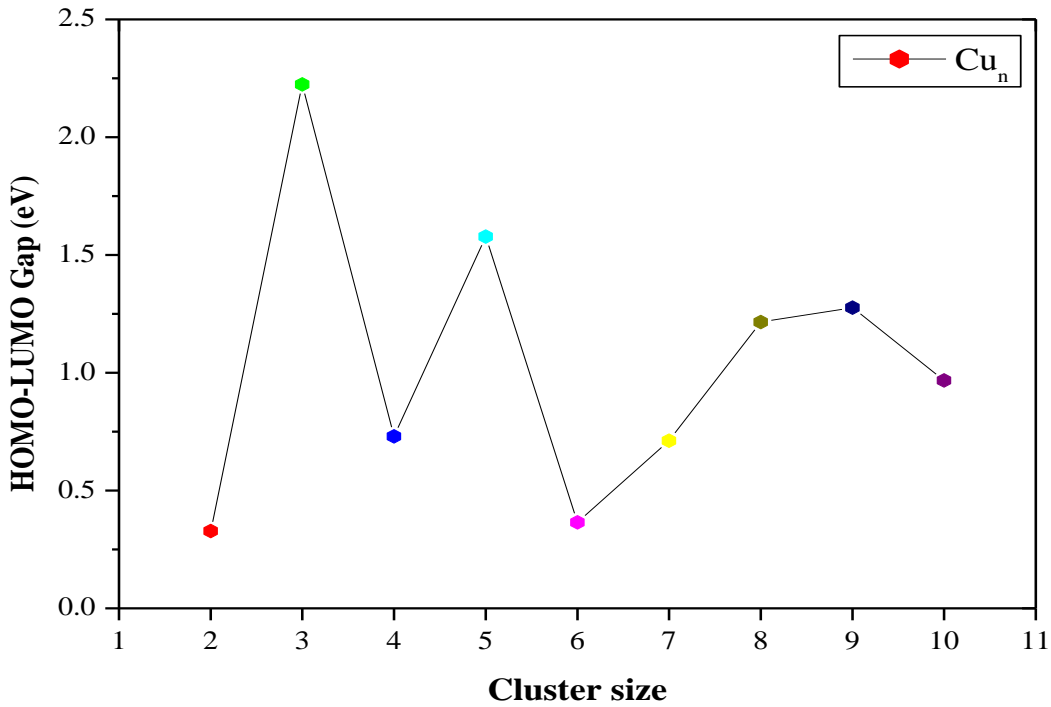
$$E_{\text{Gap}} = \epsilon_{\text{Homo}} - \epsilon_{\text{Lumo}} \quad (3\text{-III})$$

حيث:

ϵ_{Homo} : طاقة أعلى مستوى جزيئي مشغول بالإلكترونات (الحد العلوي لعصبة التكافؤ).

ϵ_{Lumo} : طاقة أخفض مستوى جزيئي غير مشغول بالإلكترونات (الحد السفلي لعصبة النقل).

تم حساب قيم فجوات Homo-Lumo وتمثيلها كدالة لحجم العنقود في الشكل III-4.



الشكل III-4: التغير في فجوة الطاقة بين المستوى الأدنى والأعلى للعناقيد Cu_n بدلالة حجم العنقود.

يتضح من خلال الشكل III-4 أن الفجوات الطاقية Homo-Lumo تقدم سلوك متذبذب على طول الحجم n ، فنجد أن القيم الكبرى لها مسجلة عند عنقايد الأحجام الفردية ذات الأرقام $n=3,5,9$ ، هذا يعني أن العناقيد الموافقة لها تظهر استقرار أكبر مقارنة بعناقيد الأحجام الزوجية، لأنه من الضروري في هذه الحالة توفير طاقة أكبر لاستخراج الإلكترون من مستوى Homo ونقله نحو المستوى Lumo، ويرجع ذلك إلى تواجد إلكترونات المستويات Homos على شكل أزواج (إقتران إلكترونين) أي مستويات Homos مشغولة بشكل مضاعف، وبالتالي فإن هذه العناقيد تقاوم التفاعل مع الذرات أو العناقيد الأخرى بشكل أكبر، وهو ما فسره Dong Die et al في عملهم النظري [20]، الذي أعطى نتائج حسابية مقارنة لهذه النتائج إلى حد بعيد فيما يتعلق بهذا المتغير.

كما يمكن رؤية أن قيم فجوات Homo-Lumo تميل عمومًا إلى الانخفاض عندما يزداد حجم العنقود، هذا يدل على أنها تقترب من اكتساب الطابع المعدني بزيادة حجم العنقود.

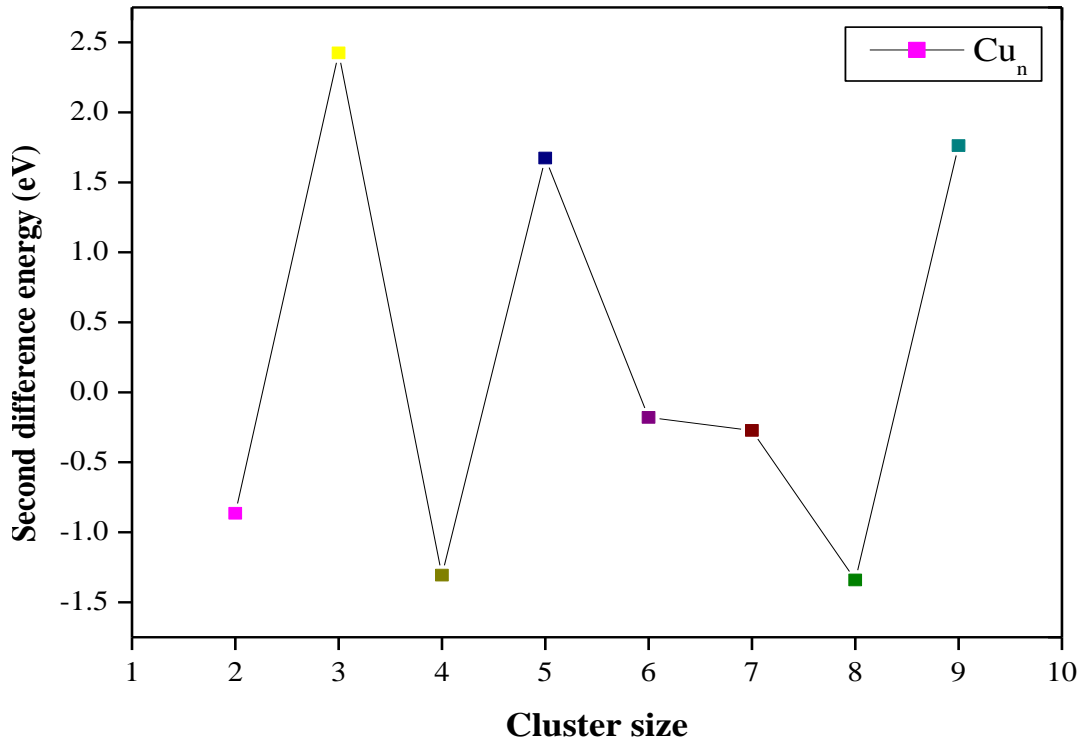
ففي العناقيد يؤدي تجميع الذرات إلى تداخل مستويات الطاقة، بما في ذلك مستويات Homo و Lumo ، وفي حالة المعدن الصلب يصبح هذا التداخل مرتفعًا للغاية، فينتج عن ذلك اختفاء للفجوة الطاقية أي انعدام الفرق في الطاقة بين المستويين Homo و Lumo.

III-2-2-2- الفرق الثاني في طاقة الربط ($\Delta_2 E$):

من أجل توضيح الثبات النسبي للعناقيد الأكثر إستقرارًا يتم حساب الفرق الثاني في طاقة الربط، وتمثل هذه الكمية طاقة الربط النسبية لعنقود متشكل من n ذرة بالنسبة لعنقودي الحجم $n-1$ و $n+1$ [6]، ولحسابها من أجل عناقيد النحاس النقي نستخدم العلاقة التالية :

$$\Delta_2 E = E(n+1) + E(n-1) - 2E(n) \quad (4-III)$$

حيث تمثل $E(n+1)$ و $E(n-1)$ و $E(n)$ طاقات الربط لكل ذرة الموافقة للأحجام $n+1$ و $n-1$ و n على الترتيب. والشكل الموالي يظهر قيم $\Delta_2 E$ المحسوبة لعملائنا كدالة لحجم العنقود.



الشكل III-5: التغير في الفرق الثاني في طاقة الربط للعناقيد Cu_n بدلالة حجم العنقود.

من خلال الشكل III-5 يمكننا ملاحظة السلوك المتذبذب لـ $\Delta_2 E$ وفقاً لعدد ذرات النحاس، كما تم الحصول على ثلاثة قيم لها كحد أقصى عند $n=3,5,9$ وهذا يشير إلى امتلاك العناقيد الموافقة لها طاقة ربط نسبية أعلى، مما يعني أنها الأكثر استقراراً مقارنة بالعناقيد الأخرى.

بالإضافة إلى ذلك، وجدنا أن الأحجام $n=3,5,9$ مماثلة للأحجام التي لوحظت في منحنى الشكل III-4 من ناحية كونها أحجام القيم القصوى، من هذا التوافق نكتشف أن هناك ارتباط بين الخاصيتين $\Delta_2 E$ و 'Homo-Lumo Gap'، فقد فسّر الباحثان Mukul Kabir و Abhijit Mookerjee ظهور القيم القصوى لـ $\Delta_2 E$ من حيث وجود الاقتران الإلكتروني في المستويات Homos، فإن طاقة ربط إلكترون التكافؤ مع الزوج الإلكتروني ستكون أكبر من طاقة ربطه مع إلكترون فردي، نظراً لتمتع الزوج الإلكتروني بكمون داخلي قوي [21]، وهذا ما وجدناه على صلة بالتفسير [20].

III-2-2-3- كمون التآين العمودي (V_{IP}):

يتم استخدام كمون التآين العمودي كخاصية مهمة تعكس تطور البنية الإلكترونية للعنقود، حيث تشير القيم العالية لها إلى استقراره الكبير، فهي تعني صعوبة فقدانه للإلكترونات، وتحسب هذه الخاصية على النحو التالي [22]:

$$V_{IP} = E_{Tot}^{(+)}(n) - E_{Tot}^{(0)}(n) \quad (4-III)$$

حيث:

$E_{Tot}^{(+)}(n)$: الطاقة الكلية للعنقود في حالته الكاتيونية مع إلكترون واحد تمت إزالته.

$E_{Tot}^{(0)}(n)$: الطاقة الكلية للعنقود في حالته الأساسية.

وترد قيم V_{IP} المحسوبة في إطار هذا العمل مع القيم النظرية والتجريبية الأخرى في الجدول III-4، وتمثل تطورها كدالة

لحجم العنقود في الشكل III-6.

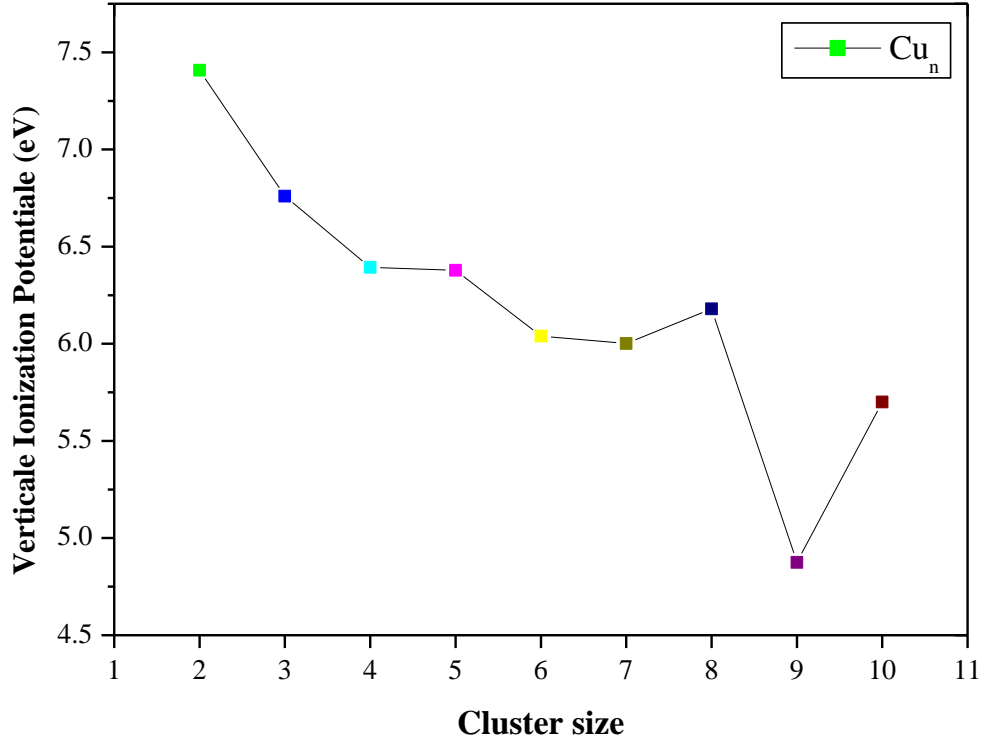
الأعمال السابقة					عملنا	V _{IP} (eV)
عمل تجريبي	عمل نظري 4	عمل نظري 3	عمل نظري 2	عمل نظري 1	النظري	
[24]	[23]	[22]	[20]	[6]		N
7.9	-	7.98	7.99	7.801	7.408	2
5.8	5.63	5.91	5.94	5.770	6.760	3
7.15	6.52	6.70	6.60	6.468	6.393	4
6.30	6.31	6.33	6.24	6.162	6.378	5
7.15	7.45	-	7.17	7.057	6.044	6
6.30	5.95	-	6.04	5.967	6.001	7
7.15	7.27	-	6.98	6.635	6.180	8
5.36	6.16	-	5.27	5.337	6.875	9
6.07	6.01	-	5.95	-	5.700	10

الجدول III-4: قيم كمون التأين العمودي لعناقيد النحاس النقي المتحصل عليها لعمالنا مع قيم لأعمال نظرية وتجريبية

سابقة.

نلاحظ من خلال هذا الجدول وجود توافق لقيم V_{IP} المحسوبة لعمالنا مع القيم المحسوبة سابقاً، وتتوافق أيضاً مع نتائج

المقالة [15]، وبالتالي نتأجنا الحسابية موثوقة ويمكن الإعتماد عليها.



الشكل III-6: التغير في كمون التأين العمودي للعناقيد Cu_n بدلالة حجم العنقود.

يلاحظ بوضوح في هذا المنحنى الانخفاض التدريجي لكمون التأين العمودي كلما زاد حجم العنقود باستثناء الأحجام

$n=8-10$ ، هذا يدل على أنه كلما زاد حجم العنقود سهل استخراج الإلكترون منه وقل استقراره.

كذلك لاحظنا وجود ذروات لكمون التأين العمودي عند الأحجام $n=2,8$ ، مما يعني أن العناقيد Cu_2 و Cu_8 هي

الأكثر إستقرارًا على الإطلاق، فإن الإستقرار الذي تظهره هذه العناقيد يرجع إلى بنيتها الإلكترونية المغلقة، وذلك نتيجة لمساهمة

إلكترونات التكافؤ الحرة في ملئ مداراتها الفرعية.

ومن المهم الإشارة إلى أن تسجيل هذه النتيجة على الأحجام $n=2,8$ يتوافق مع الأحجام السحرية لعناقيد المعادن النبيلة

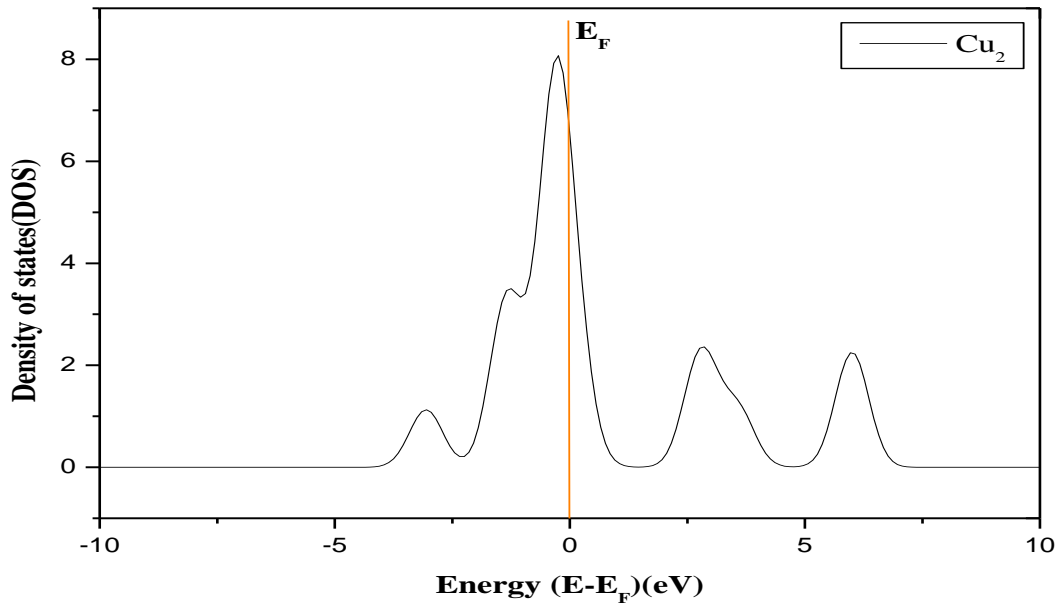
$n=2,8,20,34,58,92\dots$ ، التي لوحظت لنموذج جيلوم (الفرضية الكيميائية لحالات الإغلاق الإلكتروني) [25].

III-2-2-4- كثافة الحالات الإلكترونية (DOS):

لقد سمحت كثافة الحالات الإلكترونية بالتأكيد على أهميتها في ضبط الخصائص التحفيزية والإلكترونية للعناقيد، فنجد أن اقتراب هذه الأخيرة من مستوى فيرمي هو المسؤول عن ظهور نشاطها الكيميائي [26]، كما أن تواجدها في المستويات الأعلى من مستوى فيرمي مؤشر جيد على ناقليتها الكهربائية [27].

وقد تمكننا من رسم هذا المتغير بالنسبة للبنى الأكثر إستقرارًا التي تحصلنا عليها إنطلاقًا من التوزيع المنفصل لمستويات الطاقة، أين قمنا بوضع مستوى فيرمي (E_F) عند نقطة الصفر (0)، وذلك بإزاحة جميع كثافات الحالات بالنسبة لقيمتها، والأشكال المولدة تعرض تغيرات كثافة الحالات الإلكترونية لكل عنقود وفقًا للمستويات الطاقة.

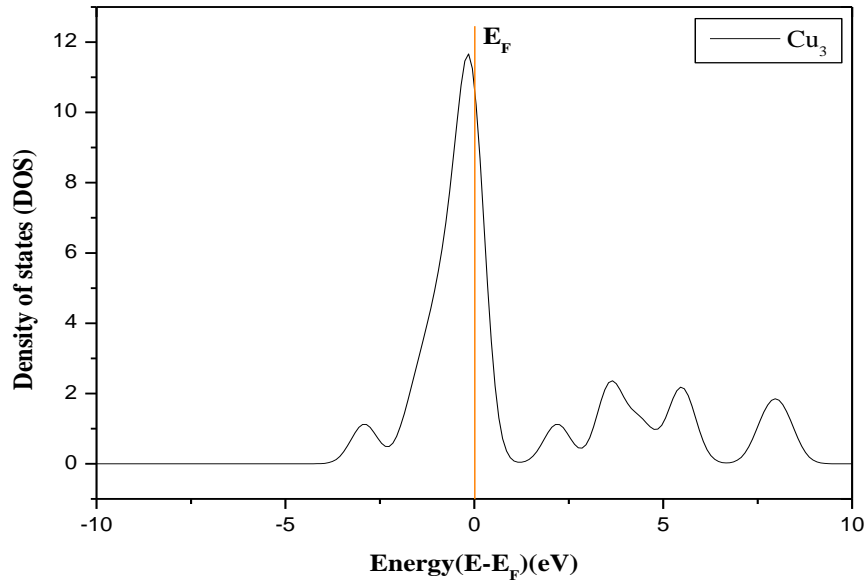
➤ كثافة الحالات للعنقود المتكون من ذرتين:



الشكل III-7: كثافة الحالات للعنقود Cu_2 .

يبين الشكل III-7 تواجد أكبر قمة لكثافة الحالات بالقرب من سطح فيرمي، أي أن العنقود Cu_2 نشط كيميائيًا. كما تم تسجيل قمم عالية أخرى لكثافة الحالات في المستويات الطاقة لعصبة النقل، وهذا يدل على تمتع العنقود Cu_2 بتوصيلية كهربائية مرتفعة.

➤ كثافة الحالات للعنقود المتكون من 3 ذرات:

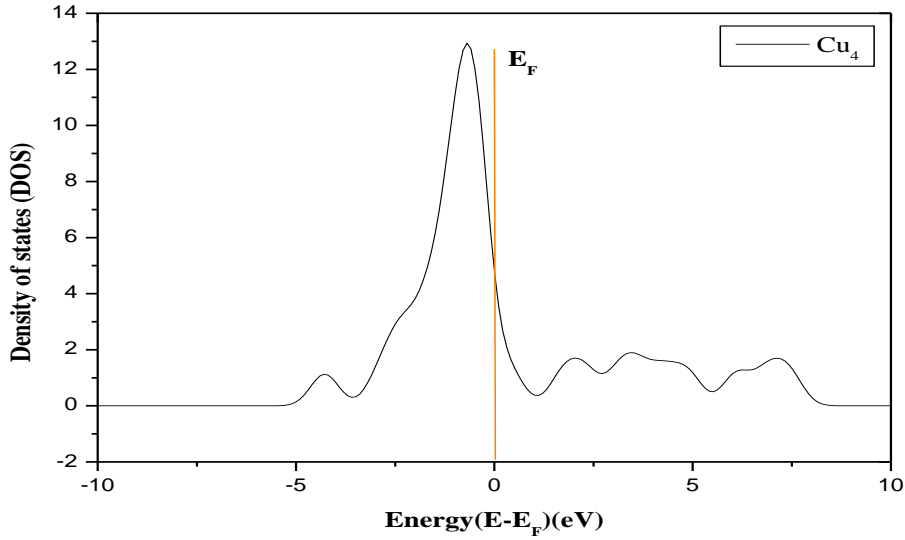


الشكل III-8: كثافة الحالات للعنقود Cu_3 .

أما هنا فنلاحظ وجود أكبر قمة لكثافة الحالات عند نفس الموقع السابق لكن بارتفاع أعلى، ومنه العنقود Cu_3 أقل إستقرارًا من العنقود الأول.

بالإضافة إلى ذلك نلاحظ أن لجميع القمم المسجلة في المستويات الأعلى من مستوى فيرمي مجال كبير من المستويات الطاقية، والذي يتكون بشكل أساسي من مدارات التوصيل للذرات المكونة.

➤ كثافة الحالات للعنقود المتكون من 4 ذرات:

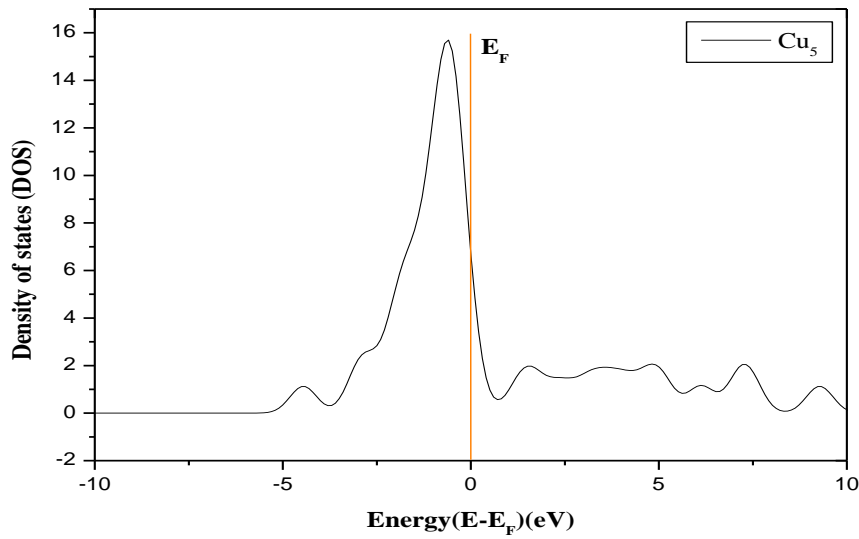


الشكل III-9: كثافة الحالات للعنقود Cu_4 .

يظهر هنا زيادة في ارتفاع أكبر قمة قريبة من مستوى فيرمي عن قيمتها في الشكلين السابقين مع إزاحة لها بمقدار صغير نحو

عصبة التكافؤ، وهذا يدل على أن العنقود Cu_4 أقل إستقرارًا من العنقودين السابقين.

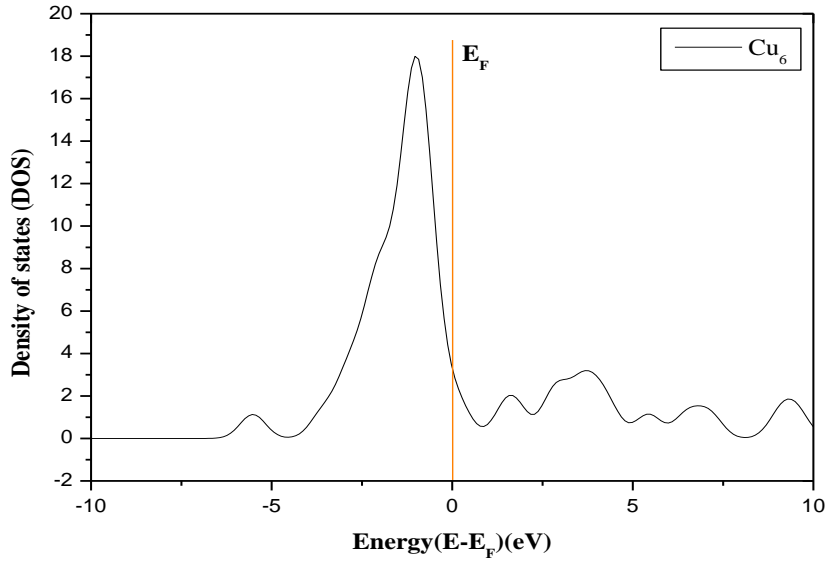
➤ كثافة الحالات للعنقود المتكون من 5 ذرات:



الشكل III-10: كثافة الحالات للعنقود Cu_5 .

تسجل هنا أيضاً زيادة في ارتفاع أكبر قمة قريبة من مستوى فيرمي، ونفس النتيجة تسقط على العنقود Cu_5 .

➤ كثافة الحالات للعنقود المتكون من 6 ذرات:

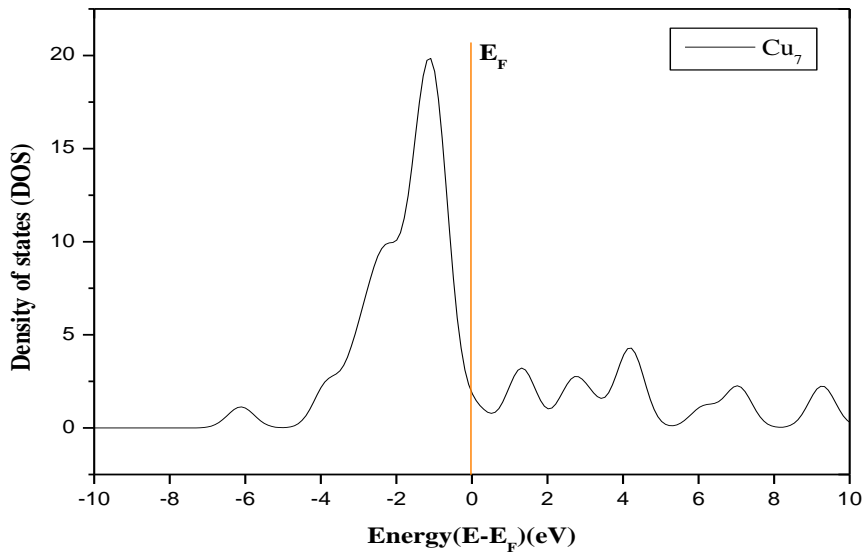


الشكل III-11: كثافة الحالات للعنقود Cu_6 .

في هذه الحالة هناك زيادة في الإرتفاع مع إزاحة أخرى لأكبر قمة قريبة من مستوى فيرمي، وهي نفس الملاحظة المسجلة في

الشكل III-9.

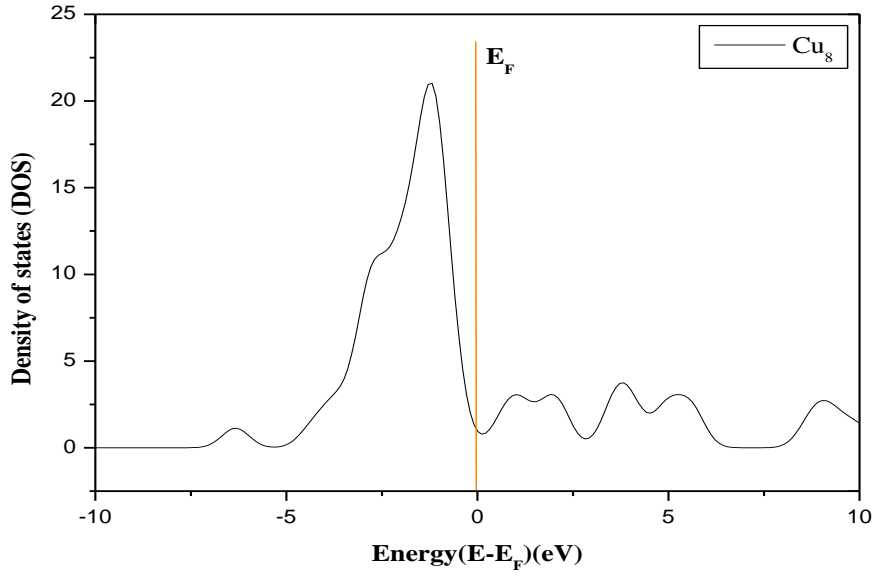
➤ كثافة الحالات للعنقود المتكون من 7 ذرات:



الشكل III-12: كثافة الحالات للعنقود Cu_7 .

يظهر في هذا الشكل نفس التغير الحاصل في الشكل III-10، إلا أن مقدار الزيادة يختلف.

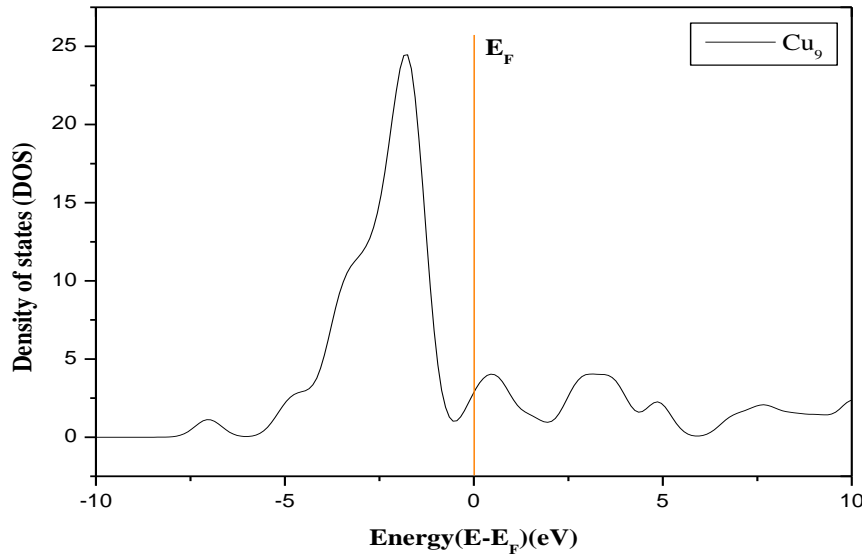
➤ كثافة الحالات للعنقود المتكون من 8 ذرات:



الشكل III-13: كثافة الحالات للعنقود Cu_8 .

نلاحظ هنا وجود زيادة طفيفة في إرتفاع أكبر قمة قريبة من مستوى فيرمي عن الإرتفاع المسجل في الشكل III-12.

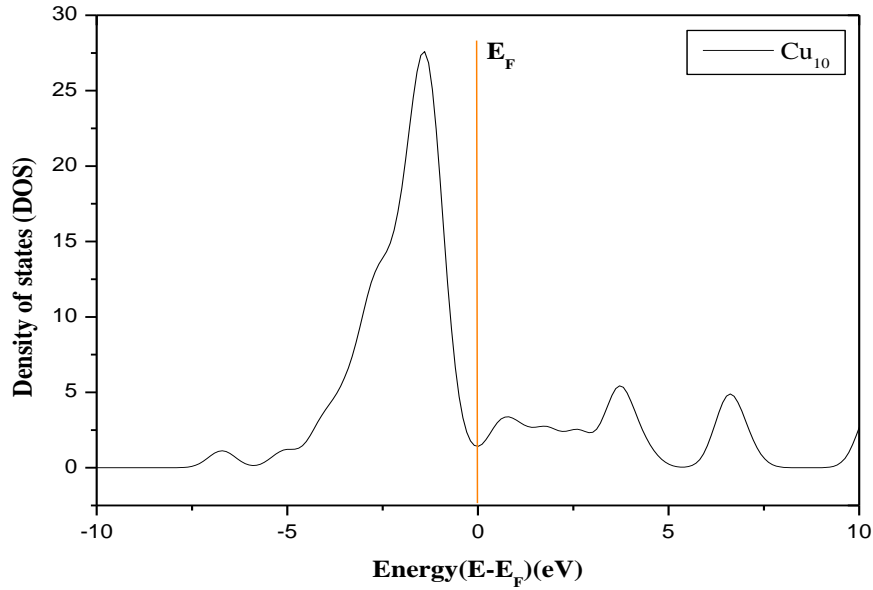
➤ كثافة الحالات للعنقود المتكون من 9 ذرات:



الشكل III-14: كثافة الحالات للعنقود Cu_9 .

يظهر هذا الشكل نفس الملاحظة المسجلة في الشكلين III-9 و III-11.

➤ كثافة الحالات للعنقود المتكون من 10 ذرات:



الشكل III-15: كثافة الحالات للعنقود Cu_{10} .

نلاحظ من خلال هذا الشكل وجود زيادة في ارتفاع أكبر قمة قريبة من مستوى فيرمي لهذا العنقود عن كل قيمها المتعلقة بالعناقيد الأخرى، لكن في هذه المرة سجلت إزاحة لقمتها نحو مستوى فيرمي، ومنه يمكن القول أن العنقود Cu_{10} هو أكثر العناقيد تفاعلاً وأقلها إستقراراً.

وبالتالي نستنتج من تحليلنا لهذه الأشكال أن زيادة حجم العنقود تساهم في زيادة كثافة حالاته الإلكترونية المتواجدة بالقرب من مستوى فيرمي فيظهر إستقرار أقل له.

أما فيما يخص القمم الأخرى فقد سجلنا أكثر عدد لقمم كثافات الحالات في مجال عصابة النقل وذلك عند كل عنقود، وتشير هذه النتيجة إلى انتقال الإلكترونات من مداراتها الأصلية لذرة النحاس نحو الذرات الأخرى.

لقد توصلنا في هذا الجزء إلى أن البنية الإلكترونية لهذه العناقيد تتدرج مع عدد الإلكترونات الحرة، مما يشير بوضوح إلى إعتدال التحولات القوية للخصائص الإلكترونية على صدى الإلكترون الحر.

المراجع:

- [1] Rémi Marchal, Philippe Carbonnière, Claude Pouchan, A global search algorithm of minima exploration for the investigation of low lying isomers of clusters from density functional theory-based potential energy surfaces : The example of Si_n ($n=3-15$) as a test case, *J. Chem. Phys.*, 131 (11) (2009).
- [2] Ly Y Z, Wei W T, Chen W, copper nanoclusters : synthesis, characterization and properties, *Chin. Sci. Bull.*, 57 (01) (2012), p: 41-47.
- [3] Shaochen Zhou, Fu Wang, and Chauny Wang, Recent progress in the synthesis of luminescent copper clusters, *Advance in Nano Reasearch*, 4 (2) (2016), p: 113-128
- [4] Zhao M Q, Sun L, Crooks R M, preparation of Cu nanoclusters within dendrimer templates, *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998), p: 4877-4878.
- [5] D. M. Ceperley, B. J. Alder, Ground state of the electron gaz by a stochastic method, *phys. Rev. Lett.*, 45 (7) (1980), p: 566-569.
- [6] Pablo Jaque and Alejandro Toro-Labbé, characterisation of copper clusters throught the use of density theory reactivity descriptors, *J. Chem. Phys.*, 117 (7) (2002).
- [7] Pablo Jaque and Alejandro Toro-Labbé, polarisation of neutral copper clusters, *Journal of Molecular Modeling*, 20 (9) (2014).
- [8] Yuhong Zhou and Zhi Zeng, A time-dependent density functional theory on the absorption spectra of Cu_n clusters, *J. Nanoscience and Nanotechnology*, 10 (8) (2010), p: 5404-5407.

- [9] Mouhssin Boulbazine, Réactivité et propriétés électronique des nanoclusters bimétalliques CuM (M=Ni et Mn), Thèse de doctorat, Université de 8 Mai 1945, Gualma (2018).
- [10] Mukul Kabir, Abhijit Mookerjee, Radhika Prosad Datt, Amitava Banergera, A. K. Battacharya, study of small metallic nanoparticles : an ab-initio full-potential muffin-tin orbitals based molecular dynamics study of small Cu clusters, J. Modern physics B, 17 (10) (2003), p: 2061-2075.
- [11] Messaoudi Nadir, Etude des propriétés physiques des nano-structures des métaux transition: Cu_nNi_m, Mémoire de master, Université A. Mira. Béjayaia (2014).
- [12] Mustafa Böyükata, Jadson C. Belchior, structural and energetic analysis of copper clusters : MD study of Cu_n (n=2-45), J. Braz. Chem. Soc, 19 (5) (2008).
- [13] Zuhier El-Bayyari, Hüseyin Oymak, Hatice Hökten, On the structural and energetic features of small metal clusters: Ni_n, Cu_n, Pd_n and Pd_n; n=3-13, J. Int. Mod. Phys C, 15 (06) (2004), p: 917-930.
- [14] Vassil A. Spasov, Taek-Hong Lee, and Kent M. Ervin, Threshold collision-induced dissociation of anionic copper clusters and copper clusters monocarbonyls, J. Chem. Phys, 112 (4) (2000).
- [15] Benkrima Yamina, Ouahad abdelouahad, Geometries and Electronic Structures by DFT Simulated Annealing Study of Noble Metal Small Size Clusters, Der Pharma chemical, 9 (6) (2017), p:62-67.
- [16] Miguel Reina, Ana Martinez, Free radicals interacting with Cu, Ag and Au clusters, computational and Theoretical Chemistry, 1120 (2017), p : 24-33.
- [17] Francisco E. Jorge, Igor B. Ferreira, Danilo D. Soprani and Thieberson Gomes, Estimation the impact of ann all-electron basis set and scalar relativistic

effects on the structure, stability, and reactivity of small copper clusters, J. Braz. Chem. Soc, 27 (01) (2016), p: 127-135.

[18] Ana Martinez, Bonding of metal clusters [M_n (M=Cu, Ag, Au ; n=1-4)] with ammonia, J. Braz. Chem. Soc, 16 (3A) (2005), p: 337-344.

[19] A. Kodlaa, and J. Sattouf, Quntum-Chemical Study of Structural and Thermodynamic Properties of Free Small Tin Clusters, Jordan Journal of Chemistry, 1 (2) (2006), p : 183-197.

[20] Dong Die, Ben-Xia Zheng, Lan-Qiong Zhao, Qi-Wen Zhu, and Zheng-Quan Zhao, Insights into the structural, electronic and magnetic properties of V-dopped copper clusters : comparison with pure copper clusters, Sci. Rep, 6. (2016), p : 31978.

[21] Mukul Kabir, Abhijit Mookerjee, A. K. Battacharya, Structure and stability of copper clusters : A tight-binding molecular dynamics study, Phys. Rev. A, 69 (4) (2004).

[22] D. A. Kilmis, and D. G. Papageorgiou, Structural and electronic properties of small bimetallic Ag-Cu clusters, The European Physical Journal D, 56 (2010), p : 189-197.

[23] Raman K. Singht, Takeshi Iwasa, and Tetsuya Taketsugu, Insight into geometries, stabilities, electronic structures, reactivity descriptors, and magnetic properties of bimetallic Ni_mCu_{n-m} (m=1,2 ; n=3-13) clusters : comparison with pure copper clusters, Journal of Computational Chemistry, 39 (23) (2018), p : 1878-1889.

[24] Knickelbein. M. B, Electronic shell structure in the ionization of copper clusters, Chem. Phys. Lett, 192 (1) (1992), p : 129-134.

[25] Brack. M, The physics of simple metal clusters : self-consistent Jellium model and semiclassical approaches, Rev. Mod. Phys, 65 (3) (1993), p : 677-732.

[26] بن كريمة يمينة، دراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية لعناقيد المعادن النبيلة Au_n و Cu_n المتوضعة على سطح نصف ناقل (ZnO)، أطروحة دكتوراه، جامعة قاصدي مرباح ورقلة (2017).

[27] Nguyen Thi Thu Ha, Van Thi Minh Hue, Bui Cong Trinh, Nguyen Ngoc Ha, and Le minh Cam, Study on the adsorption and activation behaviours of carbon dioxide over copper clusters (Cu_4) and alumina- supported copper catalyst (Cu/Al_2O_3) by mean of density functional theory, Journal of Chemistry, 2019 (2019), p: 4341056-10.

خلاصة عامة

خلاصة عامة

في هذا العمل قمنا بدراسة الخصائص البنيوية والإلكترونية لعناقيد النحاس الصغيرة ($n=2-10$)، وهذا بناءً على حسابات DFT-LDA المنفذة على برنامج Siesta، والنتائج المتوصل إليها متمثلة في النقاط التالية:

■ إكتشفنا أن خصائص العنقود حساسة جدًا لعدد الذرات، والتي يمكن أن تتغير بشكل كبير مع إزالة أو إضافة ذرة واحدة.

الخصائص البنيوية:

- تختلف جميع البنيات الهندسية المتحصل عليها للعناقيد الأكثر إستقرارًا عن بنية الحالة الصلبة.
- يتم الحصول على بنية جديدة لكل حجم عنقود.
- تتطور هذه البنيات بزيادة حجم العنقود نحو تكوينات ذات طابع معدني.
- تفضل عناقيد النحاس الصغيرة جدًا ($n \leq 5$) البنيات المستوية بينما تميل العناقيد ($n \geq 5$) Cu_n إلى تكوين بنيات ثلاثية البعد.
- تزداد طاقة الربط لكل ذرة مع نمو حجم العناقيد باستمرار مما يشير إلى أن إضافة ذرة Cu إلى العنقود Cu_n تزيد من إستقراره.
- يزداد أيضًا متوسط أطوال الروابط $Cu-Cu$ مع نمو حجم العناقيد ويقترّب من مسافة النحاس الصلب التجريبية.

الخصائص الإلكترونية:

- تبين قيم فجوات الطاقة Homo-Lumo أن هناك دائمًا فجوة بين المستويات الجزيئية الأعلى المشغولة والمستويات الجزيئية الأدنى غير المشغولة في العناقيد الصغيرة الحجم.
- تقدم هذه الفجوات سلوك متذبذب يشير إلى أن العناقيد ذات الأحجام الفردية هي التي تحافظ على إستقرار أكبر.
- التذبذب للفرق الثاني في طاقة الربط يشبه النمط الموجود في فجوات الطاقة Homo-Lumo أي أنه يؤكد الإستقرار الأكبر للعناقيد ذات الأحجام الفردية.
- على النقيض من ذلك يتوقع أن تكون عناقيد الأحجام الزوجية هي العناقيد الأكثر تفاعلاً.

خلاصة عامة

- يظهر تحليل كمون التآين العمودي بشكل عام أن زيادة حجم العنقود تساهم في تسهيل فقدانه للإلكترونات.
 - بالإضافة إلى أن الاتجاه Cu_2 Cu_8 إتبع الإتجاهات التي تنبأ بها جيليوم.
 - تشير كثافة الحالات الإلكترونية إلى أن إضافة ذرة Cu إلى العنقود Cu_n تزيد من نشاطه الكيميائي.
 - وبفضل تواجد أكبر عدد لها في عصابة النقل توصلنا إلى معرفة أن عناقيد النحاس الصغيرة هي ناقل جيد للكهرباء.
- وفي الأخير نتمنى أن يكون هذا العمل مفيداً لفهم تأثير البنية المادية على خصائصها، ويمكن له أن يوفر إرشادات عملية للبحوث التجريبية المقبلة، ولولا الظروف وفيروس كورونا المستجد لكان الموضوع أشمل وأعمق وعلى نطاق أوسع من هذا العمل.

ملخص:

تقدم هذه المذكرة دراسة نظرية حول الخصائص البنيوية والإلكترونية لعناقيد نحاسية صغيرة Cu_n ($n=2-10$) في الحالة الأساسية، نذكر أنه تم العمل في إطار نظرية دالية الكثافة (DFT) لتقريب كثافة الموضع (LDA) المنفذة على برنامج Siesta.

وقد إشمتمت الخصائص المدروسة على: البنى الهندسية، طاقات الربط، متوسط أطوال الروابط، فجوات الطاقة Homo-Lumo، الفروق الثانية في طاقات الربط، كمونات التأين العمودية، كثافات الحالات الإلكترونية.

وجدت معظم نتائجنا على إتفاق جيد مع النتائج النظرية والتجريبية الأخرى، فهي قد أكدت على أن إجراء الحسابات على مستوى DFT-LDA وسيلة مناسبة للتنبؤ الصحيح.

الكلمات المفتاحية: Cu_n ، DFT، LDA، Siesta، الخصائص البنيوية والإلكترونية.

Abstract:

This not present a systemic study of the structural and electronic properties of small copper clusters Cu_n ($n=2-10$) in the basic cas, we mention that the work was done in the framework of the functional density theory (DFT) for locational density approximation (LDA) implemented on the Siesta program.

The studies properties included: geometric structures, binding energies, average bonds lengths, the second differences of binding energies, vertical ionization potentials, densities of states electronic.

Most of our results found her to be in good agreement with other theoretical and experimental result; it has confirmed that performing the calculations at the level of DFT-LDA is a suitable method for correct prediction.

Key words: Cu_n , DFT, LDA, Siesta, structural and electronic properties.