



الرقم الترتيبي:

الرقم التسلسلي:

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة قاصدي مرباح - ورقلة -

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الفيزياء

أطروحة دكتوراه الطور الثالث - LMD -

الميدان: علوم المادة

الشعبة: فيزياء

التخصص: فيزياء الإشعاع والمادة

إعداد الطالبة: بن عيدة مريم

العنوان:

## دراسة نظرية لخصائص عناقيد Ge و Ge المطعمة

( B, As, Ru, Rh )

نوقشت يوم: 2021/07/13 أمام لجنة المناقشة المكونة من:

رئيسا	جامعة ورقلة	أستاذ	خلفاوي فتحي
مشرفا ومقررا	جامعة ورقلة	أستاذ	عيادي كمال الدين
مناقشا	جامعة ورقلة	أستاذ	بوكراع عمار
مناقشا	جامعة الوادي	أستاذ	رحومة فرحات
مناقشا	جامعة غرداية	أستاذ	داودي باحمد
مناقشا	جامعة ورقلة	أستاذ محاضر "أ"	عاشوري عبد الرحيم
مدعو	جامعة ورقلة	أستاذ محاضر "أ"	بن طويلة عمر
مدعو	جامعة بجاية	أستاذ	محتوت سفيان

السنة الجامعية: 2021/2020



الرقم الترتيبي:

الرقم التسلسلي:

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة قاصدي مرباح - ورقلة -

كلية الرياضيات وعلوم المادة

قسم الفيزياء

أطروحة دكتوراه الطور الثالث - LMD -

الميدان: علوم المادة

الشعبة: فيزياء

التخصص: فيزياء الإشعاع والمادة

إعداد الطالبة: بن عيدة مريم

العنوان:

## دراسة نظرية لخصائص عناقيد Ge و Ge المطعمة

( B, As, Ru, Rh )

نوقشت يوم: 2021/07/13 أمام لجنة المناقشة المكونة من:

رئيسا	جامعة ورقلة	أستاذ	خلفاوي فتحي
مشرفا ومقررا	جامعة ورقلة	أستاذ	عيادي كمال الدين
مناقشا	جامعة ورقلة	أستاذ	بوكراع عمار
مناقشا	جامعة الوادي	أستاذ	رحومة فرحات
مناقشا	جامعة غرداية	أستاذ	داودي باحمد
مناقشا	جامعة ورقلة	أستاذ محاضر "أ"	عاشوري عبد الرحيم
مدعو	جامعة ورقلة	أستاذ محاضر "أ"	بن طويلة عمر
مدعو	جامعة بجاية	أستاذ	محتوت سفيان

السنة الجامعية: 2021/2020

# الإهداء

إلى من كنت أرى التفاؤل بعينيه... إلى شمسي... قمري ومن به أنارت

دنياي... من تجرع الكأس فارغاً ليسقيني قطرة حب... من كلت أنامله

ليقدم لي لحظة السعادة... وصد الأشواك عن دربي ليمهد لي

طريق العلم... صاحب القلب الطيب والنوايا الصادقة... إلى روح روجي

... أبي الغالي لخصر رحمته الواسعة الموسعة وجعل رسولنا

ونبينا وحبيبنا وشفيعنا محمداً صل اللهم عليه وعلى اله وصحبه وسلم

شفيعاً ومؤنساً لروحه الطيبة الزكية وسائر موتى العالمين.

إلى شفاء روجي... وبلسم قلبي أُمِّي الغالية... حفظها الله من كل سوء

وأطال فيي عمرها.

إلى كل من صادفت وعرفت وتعلقت... من هم معي ومن قد فقدتهم

أسأل الله لهم الرحمة والمغفرة...

## شكر وتقدير

الحمد لله رب العالمين والصلاة والسلام على قبلة القلوب سيدنا ومولانا **محمد** وعلى اله وصحبه الغر الميامين ومن سار على نهجه وإقتفى أثره إلى يوم الدين وبعد:

من حق النعمة الذكر، وأقل جزاء للمعروف الشكر... فبعد شكر المولى عز وجل المتفضل بجليل النعم وعظيم الجزاء ...

يجدر بي أن أتقدم بأسمى وأرقى عبارات الشكر وجزيل العرفان إلى من وجهي وعلمي ... إلى أبي الروحي ومشرقي البروفيسور: **مهايدي كمال الدين** الذي قوم وتابع وصوب بحسن إرشاده لي في كل مراحل هذا العمل، والذي وجدت فيه توجيهات وحرص الأب والمعلم التي تؤتي ثمارها الطيبة بإذن الله ... حفظه الله من كل سوء وأدام تميزه...

مني كل الشكر والعرفان والتقدير إلى كل من: البروفيسور **مختوم سفيان** الملاك البشري الذي لم يبخلنا لا بجهده ولا وقته فلطالما كان خير سند لنا بمساعداته وتوجيهاته القيمة والمؤثرة... فكل كلمات الثناء لا تفي حقه... والدكتور

**بن طويلة عمر** الذي أرشدنا وأعاننا في كل مراحل عملنا هذا... حفظهما الله وأدام تألقهما...

كما أتقدم بخالص الشكر والتقدير إلى البروفيسور: **خلفاوي فتحي** لقبوله تقييم هذا العمل ورئاسة لجنة المناقشة، وله مني خالص الثناء والعرفان على كل ما قدمه وأنارنا به في مراحل دراستنا ... وفقه الله وأدام نوره...

كما أشكر كل أعضاء اللجنة: البروفيسور **بوكرام عمار** و**رحومة فرحات** و**حداودي بلحم** و الدكتور **مهاوري محمد الرحيم** لقبولهم تقييم ومناقشة وتصويب هذا العمل... أعانهم الله وسدد خطاهم...

أتقدم كذلك بالشكر الجزيل لكل أعضاء المخبر الذي أنتهي إليه: مخبر تطوير الطاقات الجديدة والمتجددة في المناطق الجافة والصحراوية LENREZA بجامعة ورقلة.

كل الشكر والعرفان إلى الأساتذة: **مهايط زمية**، **مامانو محمد اللطيف**، **باحيو محمد الأمين**، **بن مبروك لزهر** بجامعة ورقلة و**سويقات محمد القادر** بالمدرسة العليا للأساتذة بورقلة و**فنايد فارس** بجامعة الأغواط و**جلول محمد القادر** أستاذ باحث في مركز الأبحاث في تكنولوجيا أشباه الموصلات للطاقة (CRTSE) بالجزائر العاصمة و**حربو مصعب** بجامعة الملك عبد الله بالسعودية و **Ari Paavo Seitsonen** بالمدرسة العليا قسم الكيمياء بباريس-فرنسا على كل نصائحهم وتوجيهاتهم القيمة.

كما أتوجه بالشكر إلى كل من ساندني بدعواته الصادقة وتمنياته المخلصة ... وإلى كل من أمدني بالعلم والمعرفة، وأسدى لي النصيح والتوجيه في جميع مراحل تعليمي...

تربليون ديشلي شكرًا لكم جميعاً فجزاكم الله خيراً الجزاء ... وأتمنى من الله عز وجل أن يجعل ذلك في موازين حسناتكم...

## قائمة المحتويات

I	الإهداء
II	شكر وتقدير
III	قائمة المحتويات
VII	قائمة الأشكال
XI	قائمة الجداول
XII	قائمة أهم المصطلحات
1	المقدمة العامة
6	مراجع المقدمة العامة
الفصل الأول: عموميات	
8	1.1.I. الجرمانيوم وأهم خصائصه
8	1.1.1.I. الجرمانيوم
9	2.1.I. خصائص الجرمانيوم
9	1.2.1.I. الخصائص البنيوية
10	2.2.1.I. الخصائص الإلكترونية والكهربائية
13	3.2.1.I. الخصائص المغناطيسية
13	4.2.1.I. الخصائص الضوئية
14	2. I. أهم تطبيقات الجرمانيوم
17	3. I. تكنولوجيا النانو
18	4. I. العناقيد
18	1.4. I. تعريف العناقيد
19	2.4. I. أصناف العناقيد
20	5. I. عناقيد الجرمانيوم النقية والمطعمة
20	1.5. I. تعريف التطعيم في حالة العناقيد
21	2.5. I. الدراسات السابقة لعناقيد الجرمانيوم
24	6. I. أهم خصائص ذرات التطعيم المستخدمة
24	1.6. I. البورون
27	2.6. I. الزرنيخ
28	3.6. I. الروثينيوم
30	4.6. I. الروديوم
32	7. I. دافع الدراسة
33	مراجع الفصل الأول

الفصل الثاني: نظريات وبرامج الحساب

41	II. 1. نظرة عامة حول النماذج النظرية
41	II. 1.1. معادلة شرودينغر
42	II. 2.1. تقريب بورن أوبن هايمر "Born Oppenheimer"
43	II. 3.1. تقريب هارتري-فوك "Hartree – Fock"
43	II. 2. نظرية الكثافة التابعية <i>DFT</i>
44	II. 1.2. نظريتا هوهانبرغ وكوهن <i>Hohenberg and Kohn</i>
45	II. 2.2. معادلة كوهن – شام <i>Kohan – Sham</i>
46	II. 3. مختلف التقريبات.
46	II. 1.3. تقريب الكثافة المحلية
47	II. 2.3. تقريب التدرج المعمم
47	II. 4. أقسام طرق الحساب
47	II. 1.4. طريقة كمون كل الإلكترونات <i>all – electrons</i>
48	II. 2.4. طريقة الكمون الزائف "pseudopotensial"
48	II. 1.2.4. تعريف طريقة الكمون الزائف
48	II. 2.2.4. بناء الكمون الزائف <i>Construction of a Pseudopotential</i>
49	➤ الكمون الزائف بمعيار محفوظ أو طويلة محفوظة <i>normes conservées</i>
50	➤ الكمون الزائف الفائق الليونة لفاندريليت <i>ultra soft – Vanderbilt</i>
50	➤ تصحيح الكمون الزائف بمعيار غير محفوظ <i>Non – linear heart</i>
50	II. 5. الديناميكا الجزيئية
51	II. 1.5. الديناميكا الجزيئية من البدء <i>ab – initio</i>
53	II. 6. تحسين الهندسة
53	II. 1.6. محاكاة التدرج المقارن <i>conjugate gradient</i>
54	II. 2.6. محاكاة التلدين <i>simulated annealing</i>
55	II. 7. برامج الحساب
56	II. 1.7. برنامج <i>SIESTA</i>
56	II. 1.1.7. تعريف برنامج <i>SIESTA</i>
57	II. 2.1.7. الميزات الأساسية لبرنامج <i>SIESTA</i>
57	II. 3.1.7. إستخدامات برنامج <i>SIESTA</i>
58	II. 7.1.4. تعريف القواعد
59	II. 5.1.7. التعامل مع الكمونات الزائفة
59	II. 6.1.7. الحساب ببرنامج <i>SIESTA</i>
61	II. 2.7. برنامج <i>Quantum Espresso</i>
61	II. 1.2.7. تعريف برنامج <i>Quantum Espresso</i>
62	II. 2.2.7. الميزات الأساسية <i>Quantum Espresso</i>
62	II. 3.2.7. إستخدامات برنامج <i>Quantum Espresso</i>
63	II. 7.4.2. برنامج محاكاة الأطياف الجزيئية باستخدام مقارنة ليوفيل-لانكروس لنظرية الإضطراب

	للكتافة التابعة المتعلقة بالزمن "turbo TDDFT"
64	5.2.7.II. طريقة الحساب
67	مراجع الفصل الثاني
<b>الفصل الثالث : دراسة خصائص عناقيد الجرمانيوم النقية <math>Ge_n (n = 2 - 30)</math></b>	
72	1.III. طريقة الحساب
74	2. III. النتائج والمناقشة
74	1.2.III. الخصائص البنيوية
86	2.2.III. الخصائص الطاقوية – الإستقرار النسبي-
86	1.2.2.III. طاقة الربط لكل ذرة <i>Binding Energy</i>
87	2.2.2.III. طاقة التشطبي <i>Fragmentation energy</i>
88	3.2.2.III. فرق الطاقة من الدرجة الثانية <i>Order Second Difference</i>
90	3.2.III. الخصائص الإلكترونية
90	1.3.2.III. فجوة الطاقة <i>HOMO – LUMO</i>
91	2.3.2.III. كمون التأين العمودي <i>VIP</i> والألفة الإلكترونية العمودية <i>VEA</i>
94	3.3.2.III. الصلابة الكيميائية $\eta$
95	4.2.III. السلوك المغناطيسي
96	3.III. أهم ما يستخلص
99	مراجع الفصل الثالث
<b>الفصل الرابع: دراسة خصائص عناقيد الجرمانيوم المطعمة <math>MGe_n (M = B, As, Ru, Rh / n = 2 - 20)</math></b>	
103	1.IV. طريقة الحساب
105	2.IV. النتائج والمناقشة
105	1.2.IV. عناقيد الجرمانيوم المطعمة بالبورون
105	1.1.2.IV. الخصائص البنيوية
110	2.1.2.IV. الخصائص الطاقوية – الإستقرار النسبي-
113	3.1.2.IV. الخصائص الإلكترونية
117	4.1.2.IV. الخصائص المغناطيسية
119	2.2.IV. عناقيد الجرمانيوم المطعمة بالزرنيخ
119	1.2.2.IV. الخصائص البنيوية
122	2.2.2.IV. الخصائص الطاقوية – الإستقرار النسبي-
125	3.2.2.IV. الخصائص الإلكترونية
129	4.2.2.IV. الخصائص المغناطيسية
131	3.2.IV. عناقيد الجرمانيوم المطعمة بالروثينيوم
131	1.3.2.IV. الخصائص البنيوية
136	2.3.2.IV. الخصائص الطاقوية – الإستقرار النسبي-
139	3.3.2.IV. الخصائص الإلكترونية
142	4.3.2.IV. الخصائص المغناطيسية
144	4.2.IV. عناقيد الجرمانيوم المطعمة بالروديوم

144	1.4.2.IV الخصائص البنيوية
149	2.4.2.IV الخصائص الطاقوية – الإستقرار النسبي-
152	3.4.2.IV الخصائص الإلكترونية
156	4.4.2.IV الخصائص المغناطيسية
158	3.IV أهم ما يستخلص
161	مراجع الفصل الرابع
<b>الفصل الخامس: دراسة الخصائص الضوئية لعناقيد الجرمانيوم النقية <math>Ge_n (n = 2 - 20)</math></b>	
163	1.V طريقة الحساب
164	2.V النتائج والمناقشة
172	3.V أهم ما يستخلص
174	مراجع الفصل الخامس
176	الخلاصة العامة
الملخص	



## قائمة الأشكال

رقم الصفحة	العنوان	الشكل
<b>الفصل الأول: عموميات</b>		
13	البنية البلورية للجرمانيوم	(1.I)
13	مخطط عصابات الطاقة لشبه ناقل	(2.I)
14	العصابة الممنوعة المباشرة وغير المباشرة	(3.I)
15	تغيرات عرض الفاصل الطاقي بدلالة تغير درجة الحرارة	(4.I)
15	مخطط عصابات الطاقة للجرمانيوم	(5.I)
16	تغير تركيز حاملات الشحنة الذاتية بدلالة درجة الحرارة للجرمانيوم	(6.I)
23	مختلف أشكال العناقيد	(7.I)
<b>الفصل الثاني: نظريات وبرامج الحساب</b>		
48	خوارزمية حل معادلة كوهن-شام	(1.II)
55	مبدأ الديناميكا الجزيئية لتحديد حالة التوازن الأكثر إستقرارا	(2.II)
56	تمثيل مسار تقليل الطاقة	(3.II)
<b>الفصل الثالث: دراسة خصائص عناقيد الجرمانيوم النقية <math>Ge_n^q (n = 2 - 30, q = 0, \pm 1)</math></b>		
80	البنية الهندسية للعنقود $Ge_2$	(1.III)
80	البنية الهندسية للعنقود $Ge_3$ الأكثر إستقرار وإيزوميراته المقابلة	(2.III)
80	البنية الهندسية للعنقود $Ge_4$ الأكثر إستقرار وإيزوميراته المقابلة	(3.III)
81	البنية الهندسية للعنقود $Ge_5$ الأكثر إستقرار وإيزوميراته المقابلة	(4.III)
81	البنية الهندسية للعنقود $Ge_6$ الأكثر إستقرار وإيزوميراته المقابلة	(5.III)
82	البنية الهندسية للعنقود $Ge_7$ الأكثر إستقرار وإيزوميراته المقابلة	(6.III)
82	البنية الهندسية للعنقود $Ge_8$ الأكثر إستقرار وإيزوميراته المقابلة	(7.III)
83	البنية الهندسية للعنقود $Ge_9$ الأكثر إستقرار وإيزوميراته المقابلة	(8.III)
83	البنية الهندسية للعنقود $Ge_{10}$ الأكثر إستقرار وإيزوميراته المقابلة	(9.III)
84	البنية الهندسية للعنقود $Ge_{11}$ الأكثر إستقرار وإيزوميراته المقابلة	(10.III)
84	البنية الهندسية للعنقود $Ge_{12}$ و $Ge_{13}$ الأكثر إستقرار وإيزوميراته المقابلة	(11.III)
85	البنية الهندسية للعنقود $Ge_{14}$ الأكثر إستقرار وإيزوميراته المقابلة	(12.III)
85	البنية الهندسية للعنقود $Ge_{15}$ و $Ge_{16}$ الأكثر إستقرار وإيزوميراته المقابلة	(13.III)
86	البنية الهندسية للعنقود $Ge_{17}$ الأكثر إستقرار وإيزوميراته المقابلة	(14.III)
86	البنية الهندسية للعنقود $Ge_{18}$ الأكثر إستقرار وإيزوميراته المقابلة	(15.III)
87	البنية الهندسية للعنقود $Ge_n (n = 19 - 28)$ الأكثر إستقرار وإيزوميراته المقابلة	(16.III)
88	البنية الهندسية للعنقود $Ge_{29}$ الأكثر إستقرار وإيزوميراته المقابلة	(17.III)
88	البنية الهندسية للعنقود $Ge_{30}$ الأكثر إستقرار وإيزوميراته المقابلة	(18.III)

90	تغيرات طاقة الربط $E_{b/atom}$ لعناقيد الجرمانيوم النقية الأكثر إستقرار $Ge_n$ ( $n = 2 - 30$ ) بدلالة تغير حجم العنقود $n$	(19.III)
91	تغيرات طاقة التشظي $E_f$ لعناقيد الجرمانيوم النقية الأكثر إستقرار $Ge_n$ ( $n = 2 - 30$ ) بدلالة تغير حجم العنقود $n$	(20.III)
92	تغيرات فرق الطاقة من الدرجة الثانية $\Delta_2 E$ لعناقيد الجرمانيوم النقية الأكثر إستقرار $Ge_n$ ( $n = 2 - 30$ ) بدلالة تغير حجم العنقود $n$	(21.III)
94	تغيرات قيم فجوة $HOMO - LUMO$ لعناقيد الجرمانيوم النقية الأكثر الإستقرار $Ge_n$ ( $n = 2 - 30$ ) بدلالة تغير حجم العنقود $n$	(22.III)
96	تغيرات قيم كمون التآين العمودي $VIP$ لعناقيد الجرمانيوم النقية الأكثر إستقرار $Ge_n$ ( $n = 2 - 30$ ) بدلالة تغير حجم العنقود $n$	(23.III)
97	تغيرات قيم الألفة الإلكترونية العمودية $VEA$ لعناقيد الجرمانيوم النقية الأكثر إستقرار $Ge_n$ ( $n = 2 - 30$ ) بدلالة تغير حجم العنقود $n$	(24.III)
98	تغيرات قيم الصلابة الكيميائية لعناقيد الجرمانيوم النقية الأكثر إستقرار $Ge_n$ ( $n = 2 - 30$ ) بدلالة تغير حجم العنقود $n$	(25.III)
99	مخطط كثافة الحالات للمدارات الكلية $DOS$ والجزئية $PDOS$ للعنقود $Ge_3$ و $Ge_2$	(26.III)
<b>الفصل الرابع: دراسة خصائص عناقيد الجرمانيوم المطعمة <math>MGe_n</math> (<math>M = B, As, Ru, Rh; n = 1 - 20</math>)</b>		
106	البنى الهندسية الأكثر إستقرار لعناقيد الجرمانيوم المطعمة بالبورون $BGe_n$ ( $n = 1 - 20$ ) وإيزوميراتها المقابلة	(1.IV)
111	تغيرات طاقة الربط لكل ذرة لعناقيد $Ge_{n+1}$ و $BGe_n$ ( $n = 1 - 20$ ) الأكثر إستقرار بدلالة تغير حجم العنقود $n$	(2.IV)
112	تغيرات طاقة التشظي لعناقيد $Ge_{n+1}$ و $BGe_n$ ( $n = 1 - 20$ ) الأكثر إستقرار بدلالة تغير حجم العنقود $n$	(3.IV)
113	تغيرات فرق طاقة من الدرجة الثانية لعناقيد $Ge_{n+1}$ و $BGe_n$ ( $n = 1 - 20$ ) الأكثر إستقرار بدلالة تغير حجم العنقود $n$	(4.IV)
114	تغيرات قيم فجوة الطاقة $HOMO - LUMO$ لعناقيد $Ge_{n+1}$ و $BGe_n$ ( $n = 1 - 20$ ) الأكثر إستقرار بدلالة تغير حجم العنقود $n$	(5.IV)
115	تغيرات قيم كمون التآين العمودي $VIP$ لعناقيد $Ge_{n+1}$ و $BGe_n$ ( $n = 1 - 20$ ) الأكثر إستقرار ثبات بدلالة تغير حجم العنقود $n$	(6.IV)
116	تغيرات قيم الألفة الإلكترونية العمودية $VEA$ لعناقيد $Ge_{n+1}$ و $BGe_n$ ( $n = 1 - 20$ ) الأكثر إستقرار بدلالة تغير حجم العنقود $n$	(7.IV)
117	تغيرات قيم الصلابة الكيميائية لعناقيد $Ge_{n+1}$ و $BGe_n$ ( $n = 1 - 20$ ) الأكثر إستقرار بدلالة تغير حجم العنقود $n$	(8.IV)
118	كثافة الحالات الكلية $DOS$ والجزئية $PDOS$ للعنقود $BGe$	(9.IV)
118	كثافة الحالات الكلية $DOS$ والجزئية $PDOS$ للعنقود $BGe_3$	(10.IV)
119	البنى الهندسية الأكثر إستقرار لعناقيد الجرمانيوم المطعمة بالزرنيخ $AsGe_n$ ( $n = 1 - 20$ ) وإيزوميراتها المقابلة	(11.IV)

123	تغيرات طاقة الربط لكل ذرة لعناقيد $Ge_{n+1}$ و $AsGe_n$ ( $n = 1 - 20$ ) الأكثر إستقرار بدلالة تغير حجم العنقود $n$	(12.IV)
124	تغيرات طاقة التشظي لعناقيد $Ge_{n+1}$ و $AsGe_n$ ( $n = 1 - 20$ ) الأكثر إستقرار بدلالة تغير حجم العنقود $n$	(13.IV)
128	تغيرات فرق طاقة من الدرجة الثانية لعناقيد $Ge_{n+1}$ و $AsGe_n$ ( $n = 1 - 20$ ) الأكثر إستقرار بدلالة تغير حجم العنقود $n$	(14.IV)
126	تغيرات فجوة $HOMO - LUMO$ لعناقيد $Ge_{n+1}$ و $AsGe_n$ ( $n = 1 - 20$ ) الأكثر إستقرار بدلالة تغير حجم العنقود $n$	(15.IV)
127	تغيرات قيم كمون التآين العمودي $VIP$ لعناقيد $Ge_{n+1}$ و $AsGe_n$ ( $n = 1 - 20$ ) الأكثر إستقرار بدلالة تغير حجم العنقود $n$	(16.IV)
128	تغيرات قيم الألفة الإلكترونية العمودية $VEA$ لعناقيد $Ge_{n+1}$ و $AsGe_n$ ( $n = 1 - 20$ ) الأكثر إستقرار بدلالة تغير حجم العنقود $n$	(17.IV)
129	تغيرات قيم الصلابة الكيميائية لعناقيد $Ge_{n+1}$ و $AsGe_n$ ( $n = 1 - 20$ ) الأكثر إستقرار بدلالة تغير حجم العنقود $n$	(18.IV)
130	كثافة الحالات الكلية $DOS$ للعنقود $AsGe$	(19.IV)
130	كثافة الحالات الجزئية $PDOS$ للذرتين $As$ و $Ge$ للعنقود $AsGe$	(20.IV)
132	البنى الهندسية الأكثر إستقرارا لعناقيد الجرمانيوم المطعم بالروثينيوم $RuGe_n$ ( $n = 1 - 20$ ) وإيزوميراتها المقابلة	(21.IV)
136	تغيرات طاقة الربط لكل ذرة لعناقيد $Ge_{n+1}$ و $RuGe_n$ ( $n = 1 - 20$ ) الأكثر إستقرار بدلالة تغير حجم العنقود $n$	(22.IV)
137	تغيرات طاقة التشظي لعناقيد $Ge_{n+1}$ و $RuGe_n$ ( $n = 1 - 20$ ) الأكثر إستقرار بدلالة تغير حجم العنقود $n$	(23.IV)
138	تغيرات فرق طاقة من الدرجة الثانية لعناقيد $Ge_{n+1}$ و $RuGe_n$ ( $n = 1 - 20$ ) الأكثر إستقرار بدلالة تغير حجم العنقود $n$	(24.IV)
139	تغيرات فجوة $HOMO - LUMO$ لعناقيد $Ge_{n+1}$ و $RuGe_n$ ( $n = 1 - 20$ ) الأكثر إستقرار بدلالة تغير حجم العنقود $n$	(25.IV)
140	تغيرات قيم كمون التآين العمودي $VIP$ لعناقيد $Ge_{n+1}$ و $RuGe_n$ ( $n = 1 - 20$ ) الأكثر إستقرار بدلالة تغير حجم العنقود $n$	(26.IV)
141	تغيرات قيم الألفة الإلكترونية العمودية $VEA$ لعناقيد $Ge_{n+1}$ و $RuGe_n$ ( $n = 1 - 20$ ) الأكثر إستقرار بدلالة تغير حجم العنقود $n$	(27.IV)
142	تغيرات قيم الصلابة الكيميائية لعناقيد $Ge_{n+1}$ و $RuGe_n$ ( $n = 1 - 20$ ) الأكثر إستقرار بدلالة تغير حجم العنقود $n$	(28.IV)
143	كثافة الحالات الكلية $DOS$ والجزئية $PDOS$ للعنقود $RuGe$	(29.IV)
144	كثافة الحالات الكلية $DOS$ والجزئية $PDOS$ للعنقود $RuGe_6$	(30.IV)
145	البنى الهندسية الأكثر إستقرارا لعناقيد الجرمانيوم المطعم بالروديوم $RhGe_n$ ( $n = 1 - 20$ ) وإيزوميراتها المقابلة	(31.IV)

149	تغيرات طاقة الربط لكل ذرة لعناقيد $Ge_{n+1}$ و $RhGe_n$ ( $n = 1 - 20$ ) الأكثر إستقرار بدلالة تغير حجم العنقود $n$	(32.IV)
151	تغيرات طاقة التشظي لعناقيد $Ge_{n+1}$ و $RhGe_n$ ( $n = 1 - 20$ ) الأكثر إستقرار بدلالة تغير حجم العنقود $n$	(33.IV)
152	تغيرات فرق طاقة من الدرجة الثانية لعناقيد $Ge_{n+1}$ و $RhGe_n$ ( $n = 1 - 20$ ) الأكثر إستقرار بدلالة تغير حجم العنقود $n$	(34.IV)
153	تغيرات فجوة $HOMO - LUMO$ لعناقيد $Ge_{n+1}$ و $RhGe_n$ ( $n = 1 - 20$ ) الأكثر إستقرار بدلالة تغير حجم العنقود $n$	(35.IV)
154	تغيرات قيم كمون التأيين العمودي $VIP$ لعناقيد $Ge_{n+1}$ و $RhGe_n$ ( $n = 1 - 20$ ) الأكثر إستقرار بدلالة تغير حجم العنقود $n$	(36.IV)
155	تغيرات قيم الألفة الإلكترونية العمودية $VEA$ لعناقيد $Ge_{n+1}$ و $RhGe_n$ ( $n = 1 - 20$ ) الأكثر إستقرار بدلالة تغير حجم العنقود $n$	(37.IV)
156	تغيرات قيم الصلابة الكيميائية لعناقيد $Ge_{n+1}$ و $RhGe_n$ ( $n = 1 - 20$ ) الأكثر إستقرار بدلالة تغير حجم العنقود $n$	(38.IV)
157	كثافة الحالات الكلية $DOS$ والجزئية $PDOS$ للعنقود $RhGe$	(39.IV)
157	كثافة الحالات الكلية $DOS$ والجزئية $PDOS$ للعنقود $RhGe_2$	(40.IV)
<b>الفصل الخامس: دراسة الخصائص الضوئية لعناقيد الجرمانيوم النقية <math>Ge_n</math> (<math>n = 2 - 20</math>)</b>		
167	أطياف الإمتصاص الضوئي لعناقيد الجرمانيوم النقية $Ge_n$ ( $n = 2 - 20$ ) في المجال الطاقي $[0eV - 10eV]$	(1-V)

## قائمة الجداول

الجدول	العنوان	رقم الصفحة
<b>الفصل الأول: عموميات</b>		
(1.I)	أهم الخصائص الكهربائية للجرمانيوم عند $T = 300K$	13
(2.I)	أهم الخصائص للجرمانيوم	16
(3.I)	تصنيف العناقيد على حسب الحجم $n$	20
(4.I)	بعض الخصائص الكيميائية والفيزيائية للبورون	25
(5.I)	بعض الخصائص الكيميائية والفيزيائية للزرنيخ	27
(6.I)	بعض الخصائص الكيميائية والفيزيائية للروثينيوم	29
(7.I)	بعض الخصائص الكيميائية والفيزيائية للروديوم	30
<b>الفصل الثاني: نظريات وبرامج الحساب</b>		
(1.II)	برامج الحساب المعتمدة على نظرية الكثافة التابعية الأكثر إستخداما في فيزياء الدواد	55
<b>الفصل الثالث : دراسة خصائص عناقيد الجرمانيوم النقي <math>Ge_n^q (n = 2 - 30, q = 0, \pm 1)</math></b>		
(1.III)	متوسط طول الرابطة $a$ $\text{\AA}$ وطاقة الربط لكل ذرة $E_b (eV/atom)$ لعناقيد $Ge_2$ و $B_2$ و $As_2$ و $Ru_2$ و $Rh_2$ .	73
(2.III)	مجموعة التناظر، طاقة الربط لكل ذرة $E_{b/atom} (eV/atom)$ ، فجوة الطاقة $\Delta E (eV)$ ، العزم المغناطيسي الكلي $\mu (\mu_B)$ ، الألفة الإلكترونية العمودية $VEA (eV)$ ، كمون تأين العمودي $VIP (eV)$ ، الصلابة الكيميائية $\eta (eV)$ ومتوسط طول الرابطة $a_{Ge-Ge}$ $\text{\AA}$ لعناقيد الجرمانيوم النقية $Ge_n$ في حجم $n = 2$ إلى غاية $n = 30$ ذرة	74
<b>الفصل الرابع: دراسة خصائص عناقيد الجرمانيوم المطعمة <math>MGe_n (M = B, As, Ru, Rh; n = 1 - 20)</math></b>		
(1.IV)	خصائص عناقيد الجرمانيوم المطعمة بالبورون $BGe_n (n = 1 - 20)$	107
(2.IV)	خصائص عناقيد الجرمانيوم المطعمة بالزرنيخ $AsGe_n (n = 1 - 20)$	120
(3.IV)	خصائص عناقيد الجرمانيوم المطعمة بالروثينيوم $RuGe_n (n = 1 - 20)$	132
(4.IV)	خصائص عناقيد الجرمانيوم المطعمة بالروديوم $RhGe_n (n = 1 - 20)$	146

## قائمة أهم المصطلحات

Binding Energy	طاقة الربط لكل ذرة
Fragmentation energy	طاقة التشظي
Order Second Difference	فرق الطاقة من الدرجة الثانية
HOMO-LUMO Gap	فجوة الطاقة
Vertical Ionization Potential	كمون التأين العمودي
vertical Electronic Affinity	الألفة الإلكترونية العمودية
Chemical Hardness	الصلابة الكيميائية
The total spin magnetic moment	العزم المغناطيسي الكلي
Generalized Gradient Approximation	تقريب التدرج المعمم
Conjugate Gradient	التدرج المقارن
Simulated annealing	محاكاة التلدين
pseudopotential	الكمون الزائف
Full Potential	الكمون الكامل
Density Functional Theory	نظرية الكثافة التابعة
Molecular Dynamics	الديناميكا الجزيئية
ab-initio	الحساب من المبادئ الأولية
bulk	الحالة السائبة
Clusters	عناقيد

# المقدمة العامة

## المقدمة العامة

يسعى علم الفيزياء منذ الأزل إلى الغوص في فهم وتفسير مختلف الظواهر الطبيعية للكون. محاولة التحكم في المفاهيم الأساسية كالطاقة والقوة والزمن وما إلى ذلك. وهذا من خلال صياغة قوانين ووضع تفسيرات لنماذج تقترب من الواقع. لتكتسح بذلك حل المجالات الحياتية وتأخذ مكانة مميزة في الفكر الإنساني [1].

تعد فيزياء المواد من الفروع الأساسية والمهمة لعلم الفيزياء. أين يختص بمعاينة ودراسة مختلف الخصائص الفيزيائية الجهرية والعيانية للمواد وتشمل عدة مواضيع أهمها: علم البلورات، المرونة، المغناطيسية، التعدين وغيرها. فهي تلعب دور حد مهم في مختلف التطبيقات التكنولوجية وقد طور هذا الدور في أغلب المجالات. ومن بين أهم المواد المستخدمة في التطبيقات التكنولوجية والتقنية الحديثة هي أشباه النواقل [2].

تعتبر أشباه النواقل من بين أهم المواد في التطبيقات الحديثة ويرجع هذا أساسا إلى ما تتمتع به من خصائص ومميزات تجعل منها الأساس في صناعة المركبات الإلكترونية والضوئية [3,4]. فخاصيتها الكهربائية المميزة والمتمثلة في كونها عازلة في درجات الحرارة المنخفضة وشبه ناقلة في درجات الحرارة العادية وإقترابها من سلوك المعادن بزيادة درجة الحرارة أو عند إضافة كميات متحكم بها من عناصر أخرى أي تطعيمها بشوائب تجعل منها مركز وقطب إثارة في المجال الصناعي. هذه الخاصية وغيرها من الخصائص الأخرى أدت إلى حدوث تغييرات وتطورات هائلة وهامة في مجال الإلكترونيات والإلكترونيات الضوئية بغرض تصنيع الديودات والترانزستورات والعديد من الخلايا الضوئية [5].

صنفت مادة السيليسيوم وكذا الجرمانيوم ضمن أشباه النواقل إذ يقعان في المجموعة 14 للجدول الدوري. تتميز هاتاه الأخيرة بأنها عناصر رباعية التكافؤ. ويعتبر العنصرين السيليسيوم والجرمانيوم من بين أكثر العناصر رواجاً واستخداماً في المجال الصناعي لما ينفردان به من مقومات وسمات جذابة للأبحاث العلمية. إلا أن عنصر الجرمانيوم أعلى موصلية من عنصر السيليسيوم لإملاكه عدد ذري أكبر [6] ما يؤهله ليكون أكثر استخداماً في مجال الإلكترونيات خاصة في صناعة الديودات فهو يتطلب جهد أقل لإنشاء حالة الإنحياز الأمامي في الديود وهذا إذا ما قورن بجهد الديودات المصنوعة من مادة السيليسيوم [7].

تعددت وتنوعت مجالات استخدامات عنصر الجرمانيوم إذ يدخل بشكل كبير في المجالات التقنية. ويتزايد الإهتمام بهاته المادة يوماً بعد يوم كونها العصب الرئيسي في تكنولوجيا الميكرو المستخدمة في الأنظمة التكنولوجية كرقائق الجرمانيوم [8].



فإمكانيتنا في التحكم بموصليته تجعل منه عنصر جد مهم في الصناعات الضوئية والإلكترونية خاصة في صناعة الكواشف الضوئية [9]. وتزايد هذا الإهتمام بشكل أكبر عند ظهور ما يسمى بتكنولوجيا النانو والتي تسعى إلى تصغير المركبات الضوئية والإلكترونية إلى جانب التحسين في خصائصها [10].

تكنولوجيا النانو - أو ما يعرف بتقنية الجزيئات المتناهية الصغر- هي تكنولوجيا تسعى إلى دراسة ومعالجة المادة على المقياس الذري والجزيئي وذلك بإبتكار تقنيات ووسائل جديدة تقاس أبعادها بالنانومتر. والانتقال إلى هذه التقنية يستلزم السعي والبحث أكثر لدمج إستخدام المواد بشكل عناقيد *Clusters* في مختلف التقنيات الحديثة [10] فهي تشكل اليوم الأساس للعديد من الأبحاث، لأنها تفتح بالفعل الطريق أمام التطبيقات التي تمثل بداية حقبة تكنولوجية مبتكرة تماما لكونها ثورة علمية هائلة [11]. فما تقدمه تكنولوجيا النانو هو القدرة على صنع كل ما يتخيله الإنسان بتكلفة أقل وجودة أعلى وهذه القدرة ستكون مفتاح التقدم العلمي الذي سيغير معالم الحياة على نحو قد لا يستطيع الإنسان تصور كل أبعاده اليوم [12]. وتستخدم تكنولوجيا النانو في العديد من التطبيقات فمنها على سبيل المثال لا الحصر تطبيقات النانو في عالم فيزياء العناقيد. فتطبيقاتها في مجال الإلكترونيات على سبيل المثال سيقضي على الأجيال الحالية من أجهزة الحاسب الآلي والأجهزة الإلكترونية وإنتاج أجيال جديدة ذات سرعة عالية في نقل البيانات وجودة في الأداء وبأحجام صغيرة [13].

يعد مجال فيزياء العناقيد - والذي أصبح الموضوع الأكثر رواجا خلال العقود الأخيرة - مجالا مثيرا للدراسة والبحث من أجل فهم تأثيرات الحجم في الأنظمة ذات الأبعاد المحدودة [14]. فالعناقيد التي تشكلها الذرات التساهمية وحدها تعتبر جزءا مهما من فروعها بسبب مجموعة أشكالها المتنوعة والمثيرة [15]. وبشكل خاص يشكل الكربون والسليسيوم والجرمانيوم عناقيد نقية ذات أشكال هندسية مختلفة تماما على الرغم من تماثل تركيبهم الإلكترونية الأساسية. فالكربون يميل إلى تكوين أقفاص فارغة من نوع الفوليرين *Fullerene* بينما ينشئ كل من السليسيوم والجرمانيوم هياكل ثلاثية الأبعاد [8].

إن الدراسة النظرية للعناقيد الصغيرة تتيح لنا تفسير النتائج التجريبية الموجودة وفهمها، كما تتيح أيضا دراسة الخصائص المفيدة لمعرفة ما يصعب الوصول إليها [16]. على سبيل المثال البنية الهندسية - والتي تعتبر ضرورية لتفسير النتائج وتحليلها من الصعب للغاية تحديدها تجريبيا ولا يمكن القيام بها إلا بطريقة غير مباشرة - يمكننا الوصول إليها عن طريق الدراسات النظرية التي تربط طرق الكيمياء الكمومية بحساب الطاقة وعمليات تحسين الهياكل الهندسية [17]. كما تسمح لنا دراسة العناقيد المطعمة

المكونة من نوعين (أو أكثر) من الذرات بإستكشاف خواص أكثر مقارنة بخصائص العناقيد النقية [18]. فخصائص الأنظمة الجديدة التي تم الحصول عليها من خلال التطعيمات تشكل لوحدها موضوعا جديدا للبحث على نطاق واسع.

لم تعد هناك الحاجة إلى إثبات أهمية الجرمانيوم وتطبيقاته اليوم. خاصة تطبيقاته في الإلكترونيات مثل الترانزستورات أو الخلايا الشمسية المشهورة جدا، ومن المؤكد أن أعظم ثورة في هذا القرن ترجع إلى حد كبير إلى تطوير الرقائق والمعالجات لأجهزة الكمبيوتر إلى جانب الدراسات التي أجريت على عناقيد الجرمانيوم [19] والتي كانت جد مثيرة للإهتمام ويمكن أن تكون مفيدة للغاية وعليه أصبحت دراسة عناقيد مواد أشباه النواقل وخاصة الجرمانيوم مجالا نشطا للغاية في السنوات الأخيرة [20].

في أنظمة عناقيد الجرمانيوم المطعمة يتوقع فيها دائما نقل الشحنة الإلكترونية من ذرات التطعيم إلى ذرات الجرمانيوم مما يؤدي إلى خصائص إلكترونية مختلفة تماما عن خصائص عناقيد الجرمانيوم النقية وهذا ما قد يفتح أفقا جديدة لإستخدامها على نطاق أوسع وتحفز أيضا على الإهتمام الأساسي بدراسة نظام مختلط لعناقيد ذرات تساهمية ومطعمة بحيث ترتبط ذرات الجرمانيوم بروابط تساهمية وترتبط ذرات التطعيم بروابط تساهمية أو معدنية [21,22,23].

من خلال كل ما ذكرناه سابقا حول أهمية مادة الجرمانيوم في الصناعات الحديثة وخاصة في مجال فيزياء العناقيد وعلى أساس الدراسات التجريبية والنظرية السابقة حددنا نقطة إنطلاقنا في بحثنا هذا أين تشكلت وتبلورت دوافعنا وأهدافنا والتي تتمثل في البحث والتقصي عن خصائص جديدة قد تكون أكثر عملية وإثارة لمادة الجرمانيوم في مجال التطبيقات الصناعية بشكل عام وفي الإلكترونيات الضوئية والخلايا الشمسية بشكل خاص وهذا من خلال المقارنة بين كل من خصائص الجرمانيوم في حالته السائبة *Bulk* وحالة عناقيد الجرمانيوم النقية وعناقيد الجرمانيوم المطعمة من أجل المساهمة في دعم الأبحاث التجريبية في هذا المجال.

من أجل تحقيق أهدافنا قمنا بتحقيق دراسة نظرية منهجية لعناقيد الجرمانيوم النقية والمطعمة بإستخدام الحساب من المبادئ الأولية وفق محاكاة الكمون الزائف داخل تقريب التدرج المعمم *GGA* لنظرية الكثافة التابعية *DFT*. فقد قمنا بالبحث عن الهياكل الهندسية الأكثر إستقرارا لعناقيد الجرمانيوم النقية ذات الأحجام الصغيرة والمتوسطة  $(n = 2-30, q = 0, \pm 1)$   $Ge_n^q$  معتمدين طريقة الديناميكا الجزيئية - التدرج المقارن *conjugate gradient* - المنفذة في برنامج المحاكاة *SIESTA*. وحددنا الهياكل الأكثر ثباتا لعناقيد الجرمانيوم النقية من خلال مقارنة طاقات الربط لكل ذرة  $E_{b/atom}$  وهذا من أجل ترتيبات وتوضعات مختلفة لذرات الجرمانيوم الممكنة لكل حجم عنقود. وإزداد الأمر صعوبة لنا كلما كبرنا حجم العنقود وهذا لإزداد عدد

الإحتمالات الممكنة. فبشكل عام بالنسبة لعنقود بحجم معين نعتبر أن البنية التي لديها طاقة الربط لكل ذرة أكبر هي البنية أو التكوين الأكثر إستقراراً لهذا العنقود. وإلى جانب ذلك قمنا أيضاً بتحديد كل من: طاقات التشظي  $E_f$  وفرق الطاقة من الدرجة الثانية  $\Delta_2 E$  لجميع البنيات والتطرق للدراسة الإلكترونية من خلال تحديد: قيم فجوات الطاقة  $HOMO-LUMO$  وكمون التآين العمودي  $VIP$  والألفة الإلكترونية العمودية  $VEA$  والصلابة الكيميائية  $\eta$  ودراسة الخصائص المغناطيسية والمتمثلة في حساب قيم العزوم المغناطيسية  $\mu$ . بالإضافة إلى كل ذلك قمنا أيضاً بتحديد وحساب الخصائص الضوئية بإستخدام برنامج المحاكاة *QuantumEspresso* من أجل العناقيد النقية فقط وفي حجم  $Ge_n (n = 2 - 20)$ . وقمنا بالتحقق من صحة نهجنا النظري بمقارنة نتائجنا مع نتائج الدراسات التجريبية والنظرية السابقة. كما تطرقنا من خلال أطروحتنا أيضاً إلى دراسة إمكانية تحسين إستقرار عنقيد الجرمانيوم النقية عن طريق تطعيمها بذرة واحدة من عناصر مختلفة:  $MGe_n (M = B, As, Ru, Rh; n = 1 - 20)$  وهذا بهدف تحسين خصائصها والبحث عن إمكانية إيجاد خصائص ومميزات صناعية أفضل بغرض إستخدامها في الأعمال التجريبية مستقبلاً.

قمنا بتنظيم عملنا هذا من خلال هاته الأطروحة وفق خمسة فصول - بداية بمقدمة عامة - على النحو التالي:

بداية بالفصل الأول المعنون: " **عموميات** " قمنا بعرض عام حول مادة الجرمانيوم وأهم خصائصها: البنيوية والإلكترونية والكهربائية والمغناطيسية والضوئية. بعد ذلك تطرقنا إلى تعريف مبسط لتكنولوجيا النانو وتطبيقاتها إلى جانب التعريف بالعناقيد وأهم أصنافها بشكل عام ثم خصصنا الدراسة لعناقيد الجرمانيوم أين عرضنا مختلف الدراسات التجريبية والنظرية السابقة لعناقيد الجرمانيوم النقية والمطعمة وفي الأخير عرضنا التطعيمات التي إختارناها موضحين الدافع لبحثنا وإختيارنا لهاته التطعيمات.

في الفصل الثاني المعنون: " **نظريات وبرامج الحاسب** " سنقدم وصفاً عاماً لنظرية الكثافة التابعة  $DFT$  وهي النظرية التي تستند إليها جميع حساباتنا البنيوية والإلكترونية والطاقوية والمغناطيسية المدججة ببرنامج المحاكاة *SIESTA* الذي نقدم له وصفاً عاماً من خلال هذا الفصل أيضاً أين نركز على مبادئه الأساسية والخصائص الفيزيائية المختلفة التي يمكن حسابها من خلاله. إلى جانب نظرية الكثافة التابعة المعتمدة على الزمن  $TDDFT$  المستخدمة في برنامج *QuantumEspresso* من أجل حساب الخصائص الضوئية لعناقيد الجرمانيوم النقية  $Ge_n (n = 2 - 20)$ .

من خلال الفصل الثالث والذي عنون: "دراسة خصائص عناقيد الجرمانيوم النقية ( $Ge_n$  ( $n = 2-30$ )" عرضنا نتائج نمذجة ومحاكاة عناقيد الجرمانيوم النقية ( $Ge_n$  ( $n = 2-30$ ) أين قمنا بدراسة الإستقرار النسبي، الخصائص الإلكترونية و الخصائص المغناطيسية ومناقشة مختلف هاته الخصائص.

الفصل الرابع: "دراسة خصائص عناقيد الجرمانيوم المطعمة ( $MGe_n$  ( $M = B, As, Ru, Rh; n = 1-20$ ) كرسنا هذا الفصل لعرض النتائج المتحصل عليها لنمذجة ومحاكاة عناقيد الجرمانيوم المطعمة بذرة واحدة من: البورون  $B$  والزرنيخ  $As$  والروثينيوم  $Ru$  والروديوم  $Rh$  في حجم يتراوح بين 1 إلى 20 ذرة جرمانيوم في العنقود - ( $MGe_n$  ( $M = B, As, Ru, Rh; n = 1-20$ ) إلى جانب مناقشة وتفسير مختلف الخصائص البنيوية والإلكترونية والطاقوية والمغناطيسية.

الفصل الخامس والأخير والذي عنون ب: "دراسة الخصائص الضوئية لعناقيد الجرمانيوم النقية ( $Ge_n$  ( $n = 2-20$ )" أين قمنا بحساب الخصائص الضوئية لعناقيد الجرمانيوم النقية في حجم  $n = 2-20$  وهذا بإستخدام برنامج المحاكاة *QuantumEspresso* ومناقشة مختلف هاته الخصائص وتفسيرها.

في الأخير نختتم أطروحتنا هاته - والتي نأمل أن تكون سندا ودعامة للأعمال البحثية النظرية والتجريبية مستقبلا - بملخص عامة نعرض من خلالها أهم النتائج التي تحصلنا عليها والأفاق المستقبلية لعملنا هذا.

- [1] Myers, R. L, Myers, R. L. The basics of physics. *Greenwood Publishing Group*. (2006).
- [2] Kittel, C. Physique de l'état solide. *Édition, page (220-235,537-555) (2003) BORDAS*, Paris. (1983).
- [3] تقلا، فاروق كامل. مقدمة في فيزياء أشباه الموصلات. *ديوان المطبوعات الجامعية، بن عكنون، الجزائر*. .
- [4] Levinshtein, M. E, Rumyantsev, S. L, Shur, M. S, (Eds.). Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe. *John Wiley & Sons*. (2001).
- [5] داخل، عزيز. مقدمة في فيزياء الجسم الصلب. *الجزء الثاني ديوان المطبوعات الجامعية، الجزائر*. (1988).
- [6] Morin, F.J, Maita, J.P. Conductivity and Hall Effect in the Intrinsic Range of Germanium. *Physical Review*, 94(6), pp 1525-1529. (1954).
- [7] الذويب، موسى المبروك. أساسيات نبائط المواد شبه الموصلة. *ديوان المطبوعات الجامعية، الشلف، الجزائر*. (2017).
- [8] Sporea, C. E. Structures et propriétés d'agrégats de silicium dopés avec des alcalins. *Thèses Doctorat, Université de Rennes, France*. (2007).
- [9] Belkhir, M. A, Mahtout, S, Belabbas, I, Samah, M. Structure and electronic property of medium-sized silicon clusters. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 31(1), 86-92. (2006).
- [10] Mahtout, S, Théorie et calcul des propriétés physiques des clusters. *Thèses Doctorat en sciences, Université de Bejaia, Algérie*. (2007).
- [11] Djaadi, S. Etude d'un semi-conducteur dopé à l'usage des composants optoélectroniques. *Thèses Doctorat, Université d'Ouargla, Algérie*. (2021).
- [12] Siouani, C. Etude des propriétés physiques des métaux de transition (V, Au, Ag, Cu) dans les cages de germanium, *Thèses Doctorat en sciences, Université de Béjaia, Algérie*. (2018).
- [13] Tariket, Y. Etude des propriétés de certains clusters. *Thèse Doctorat, université de Sétif, Algérie*. (2020).

- [14] Wang, J, Han, J. G. The growth behaviors of the Zn-doped different sized germanium clusters: a density functional investigation. *Chemical Physics*, 342(1-3): p. 253-259. (2007).
- [15] Jaiswal, S, Kumar, V. Growth behavior and electronic structure of neutral and anion  $ZrGe_n$  ( $n= 1-21$ ) clusters. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1075: p. 87-97. (2016).
- [16] Siouani, C, et al. Structure, stability, and electronic and magnetic properties of  $VGe_n$  ( $n= 1-19$ ) clusters. *The Journal of Physical Chemistry A*, 121(18): p. 3540-3554. (2017).
- [17] Safer, S. Contribution à l'étude des propriétés physiques des nanostructures de semi-conducteurs purs et dopés, *Thèses Doctorat*, Université de Bejaia, Algérie. (2018).
- [18] Jin, Y, et al. Structural and electronic properties of ruthenium-doped germanium clusters. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(15): p. 8399-8404. (2016).
- [19] Zhao, W. J, Wang, Y. X. Geometries, stabilities, and magnetic properties of  $MnGe_n$  ( $n= 2-16$ ) clusters: density-functional theory investigations. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 901(1-3): p. 18-23. (2009).
- [20] Zhao, W. J, Wang, Y. X. Geometries, stabilities, and electronic properties of  $FeGe_n$  ( $n= 9-16$ ) clusters: Density-functional theory investigations. *Chemical Physics*, 352(1-3): p. 291-296. (2008).
- [21] Han, J. G, Zhang, P. F, Li, Q. X, Gao, H, Cao, G. Y, Sheng, L. S, & Zhang, Y. W.. A theoretical investigation of  $Ge_nS_n$  ( $n= 1-4$ ) clusters. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 624(1-3): p. 257-265. (2003).
- [22] Hou, X. J, Gopakumar, G, Lievens, P, & Nguyen, M. T. Chromium-doped germanium clusters  $CrGe_n$  ( $n= 1- 5$ ): geometry, electronic structure, and topology of chemical bonding. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(51), 13544-13553. (2007).
- [23] Wang, J, Han, J. G. Geometries, Stabilities and Vibrational Properties of Bimetallic  $Mo_2$ -Doped  $Ge_n$  ( $n= 9- 15$ ) Clusters: A Density Functional Investigation. *The Journal of Physical Chemistry A*, 112(14): p. 3224-3230. (2008).

الفصل الأول

# مهميات

## معميات

أصبح مجال دراسة العناقيد نشطا للغاية خلال العقود الأخيرة. فالعديد من الأعمال النظرية والتجريبية توجهت لتحديد الخواص الفيزيائية والكيميائية للعناقيد [1]. وإنشق هذا الإهتمام أساسا من تطبيقاتها المهمة في تكنولوجيا النانو فالأبعاد الصغيرة جدا للعناقيد تؤدي إلى بروز سلوك وخصائص مختلفة إلى حد كبير عن تلك الخاصة بالمادة في الحالة السائبة وعليه يمكننا معالجة ودراسة العناقيد كفتة جديدة من المواد [2,3].

يتزايد الإهتمام بمادة الجرمانيوم لكونها الأساس في تكنولوجيا الميكرو المستخدمة في الأنظمة التكنولوجية كرقائق الجرمانيوم التي تدخل في جل المركبات الضوئية والإلكترونية، وقد تزايد هذا الإهتمام بشكل أكبر عند ظهور ما يسمى بتكنولوجيا النانو التي تقوم على إستخدام عناقيد الجرمانيوم في التقنيات الحديثة [4,5].

### 1.I. الجرمانيوم وأهم خصائصه

#### 1.1.I. الجرمانيوم

يعتبر الجرمانيوم من بين أهم العناصر الكيميائية في الجدول الدوري نظرا لكل ما يحمله من خصائص فريدة، ويصنف كشبه ناقل صلب بلون أبيض رمادي. رمزه الكيميائي  $Ge$  رقمه الذري  $Z=32$  ويدرج في الجدول الدوري ضمن: المجموعة 14- الدور 4- القسم  $P$ . له في الطبيعة 5 نظائر مستقرة:  $^{70}Ge$  بنسبة تواجد 21.23 و  $^{72}Ge$  بنسبة 27.66 و  $^{73}Ge$  بنسبة 7.73 و  $^{74}Ge$  بنسبة 35.94 و  $^{76}Ge$  بنسبة 7.44. إضافة إلى ذلك هناك 33 نظير مشع بفترة نصف عمر تتراوح بين المليون من الثانية إلى عدة أيام [6,7].

في عام 1864م تصور العالم جون نيولوند *John Newlands* وجود عنصر وسيط بين السيليسيوم والقصدير أثناء إنشاء الجدول الدوري الأول للعناصر الكيميائية، وفي سنة 1871م فكر العالم ديميتري مندليف *Dimitri Mendeleev* في وجود هذا العنصر حيث حدد موقعه وسماه شبه السيليسيوم إلى أن أتى العالم كليمن وينكلر *Clemens Winkler* والذي إستطاع إستخلاص العنصر من خام *arg yrodite* في 6 فيفري 1886م وأعطى له إسم الجرمانيوم في إشارة إلى بلاده ألمانيا [8,9].

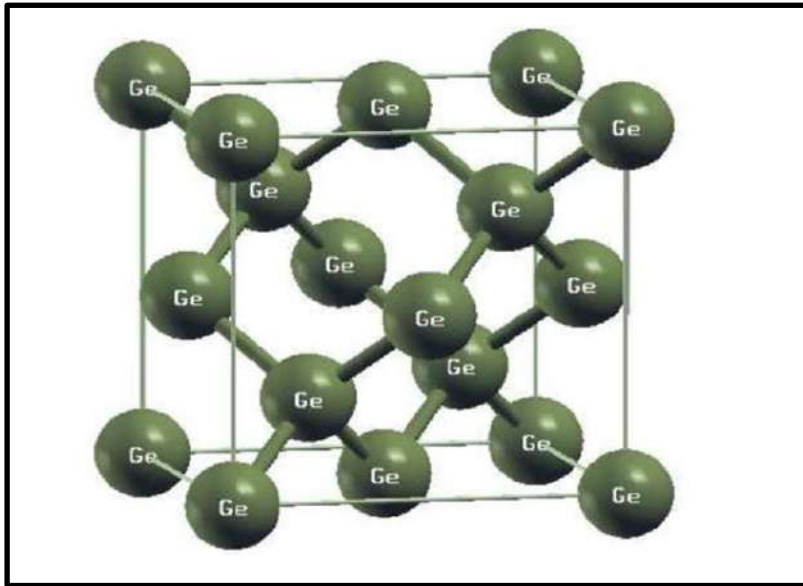


بدأ الإستغلال الفعلي للجرمانيوم في الصناعة مع بداية الحرب العالمية الثانية، حيث طورت آنذاك صمامات ثنائية منه بغرض إستخدامها في الرادارات. جاء بعد ذلك إختراع أول ترانزستور سنة 1947م في مختبرات *Bell* وعدسات الأشعة تحت الحمراء في سنة 1949م [10]. فالجرمانيوم لايتواجد في الطبيعة بشكل النقي وإنما يكون ممزوجا بعناصر أخرى بشكل خامات أغلبها متواجدة بأكرانيا وروسيا والصين أيضا [12,11].

## 2.1.I. خصائص الجرمانيوم

### 1.1.2. الخصائص البنيوية

تنظم ذرات الجرمانيوم في شبكة بلورية من نوع الألماس والتي تتكون من شبكتي براهيه مكعبتين مركزتي الوجوه *CFC* ومتداخلتين. كل منهما مزاحة في إتجاه قطر الخلية المكعبة بمقدار ربع طول القطر الرئيسي. ويمكن إعتبارها شبكة مكعبة مركزية الأوجه ولها قاعدتان إحدهما عند نقطة الأصل (0,0,0) والأخرى عند  $\left(\frac{a}{4}, \frac{a}{4}, \frac{a}{4}\right)$  ورقم التناسق - عدد أقرب الجيران من ذرة ما- هو أربعة. ترتبط الذرات مع بعضها بروابط تكافئية كما في الشكل (1-I) وبذلك يعتبر الجرمانيوم عنصر رباعي التكافؤ [14,13].

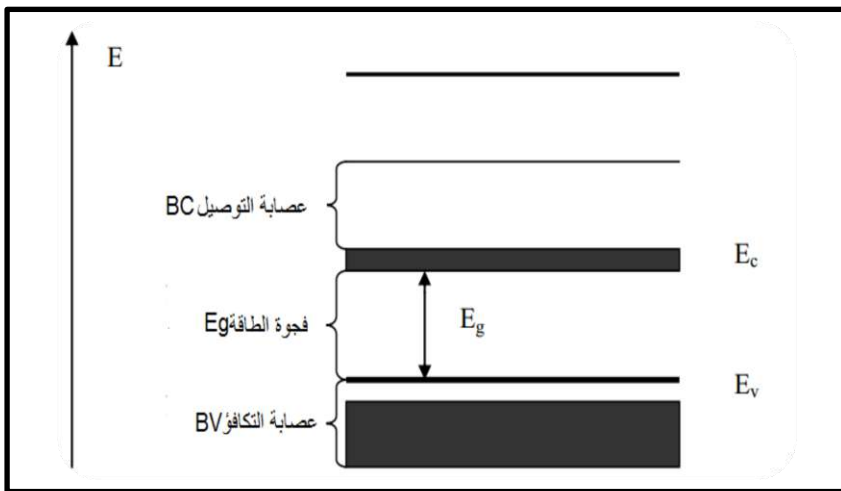


الشكل (1-I) : البنية البلورية للجرمانيوم [15].

## 2.2.1.I. الخصائص الإلكترونية والكهربائية

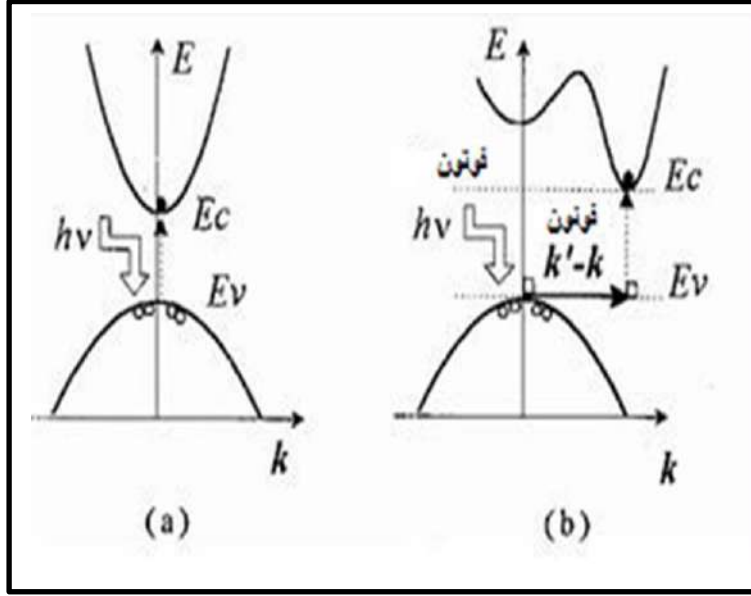
### ➤ الفاصل الطاقي

تتميز أشباه النواقل بصغر نسي للفاصل الطاقي (فجوة الطاقة) الشكل (2-1) بحيث تتمكن الطاقة الحرارية من إثارة إلكترونات عصابة التكافؤ لنقلها إلى عصابة التوصيل وتصبح بذلك ناقلة عند درجة حرارة  $T$  بحيث  $T > 0K$ ، وتسمى شبه ناقلة لأن ناقليتها أقل بكثير مما هي عليه في النواقل لكنها تزداد بزيادة درجة الحرارة على عكس النواقل [17,16].



الشكل (2-1): مخطط عصابات الطاقة [18].

وتنقسم أشباه النواقل إلى نوعين على حسب تموضع كل من عصابة التكافؤ وعصابة التوصيل، فإذا تم إنتقال الإلكترون الحر من عصابة التكافؤ إلى عصابة التوصيل أو العكس دون تغيير كمية حركته تسمى أشباه النواقل في هذه الحالة بأشباه النواقل ذات عصابة ممنوعة مباشرة الشكل (3-1) (a)، في حين إذا تم الإنتقال عن طريق حالات طاقة منتشرة داخل الفجوة بحيث يكون الإنتقال مصحوب بتغير في كمية الحركة يكون شبه الناقل في هذه الحالة ذو عصابة ممنوعة غير مباشرة الشكل (b) الشكل (3-1) [16].



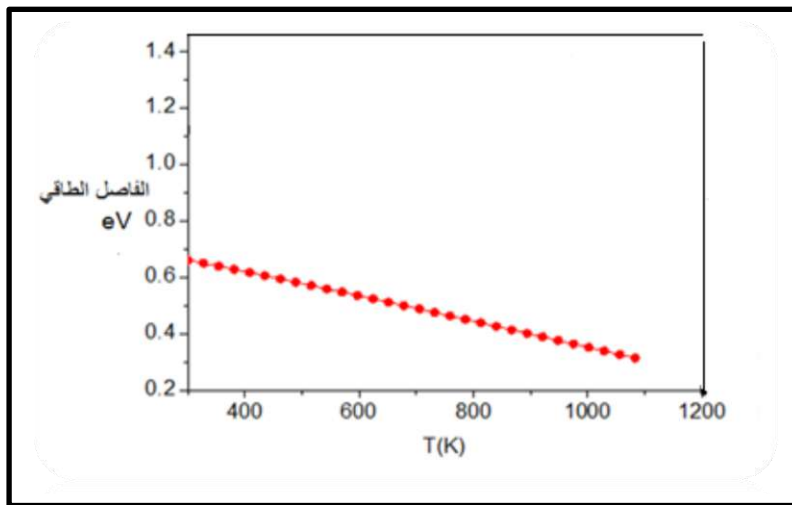
الشكل (3-I): العصابة الممنوعة المباشرة وغير المباشرة. [18]

وباعتبار الجرمانيوم شبه ناقل كما أسلفنا الذكر فإنه يتميز بفواصل طاقي  $E_g$  يتغير تبعاً لدرجة الحرارة الشكل (4-I)

وفق العلاقة التالية:

$$E_g (eV) = 0.742 - 4.8 \times 10^{-4} \frac{T^2}{T + 235} \quad (1.1)$$

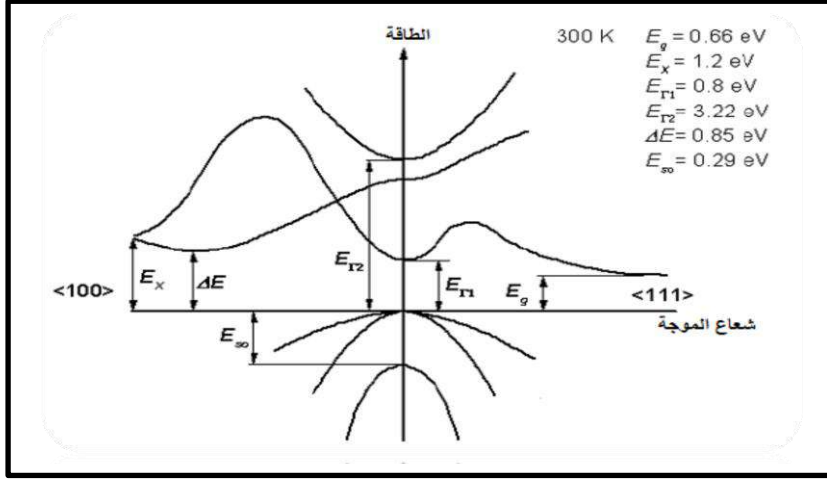
حيث  $T$  تمثل درجة الحرارة المطلقة بالكلفن  $K$ .



الشكل (4-I): تغيرات عرض الفاصل الطاقي لمادة الجرمانيوم بدلالة تغير درجة الحرارة [19].

الشكل (I-4) يمثل المخطط التجريبي لعصابات الطاقة المميزة للجرمانيوم وهذا عند درجة حرارة  $T = 300K$  بحيث

يظهر أن عرض العصابة الممنوعة ( فجوة الطاقة ) غير مباشرة وتساوي  $E_g = 0.66 eV$  [16,11].



الشكل (I-5): مخطط عصابات الطاقة للجرمانيوم [11].

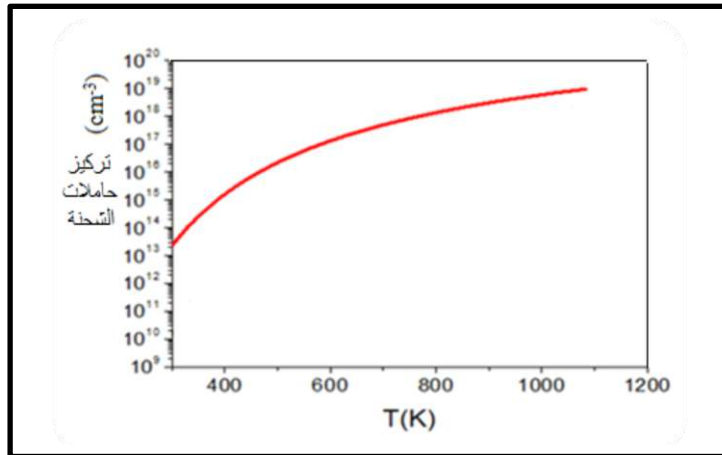
### ➤ تركيز حاملات الشحنة

يتميز الجرمانيوم بحاملات ذاتية للشحنة والمتمثلة في الثقوب  $p$  في عصابة التكافؤ والإلكترونات  $e$  في عصابة التوصيل

وتتغير كثافة حاملات الشحنة الذاتية  $n_i$  تبعاً لتغير درجة الحرارة الشكل (I-6) وفق العلاقة التالية [16]:

$$n_i (\text{cm}^{-3}) = \sqrt{3.10 \times 10^{22} T^3 \exp\left(-\frac{0.785}{kT}\right)} \quad (2.1)$$

$K$ : ثابت بولتزمان و  $T$ : درجة الحرارة بالكلفن.



الشكل (I-6): تغير تركيز حاملات الشحنة الذاتية بدلالة درجة الحرارة للجرمانيوم [11].

ومن خلال الجدول (I-1) نعرض أهم خصائص الجرمانيوم الكهربائية وهذا عند درجة الحرارة  $T = 300K$ .

الجدول (I-1): أهم الخصائص الكهربائية للجرمانيوم عند  $T = 300K$  [19,11].

الجرمانيوم Ge	الخصائص الكهربائية عند 300K	
0.66	عرض الفاصل الطاقي $E_g (eV)$	
$4.42 \cdot 10^{22}$	تركيز الذرات $(atom/cm^3)$	
$2.4 \cdot 10^{13}$	التركيز الذاتي لحاملات الشحنة $n_i (cm^{-3})$	
3900	$\mu_e$	حركية حاملات الشحنة $(cm^2/V.s)$
1900	$\mu_p$	

### I.1.2.3 الخصائص المغناطيسية

يصنف الجرمانيوم ضمن المواد ذات المغناطيسية المعاكسة (ديا مغناطيسية) بحيث تتميز هذه المواد بقابلية تمغنط صغيرة جدا وسالبة، فهي تسبب إنشاء حقل مغناطيسي يعارض (عكس إتجاه المجال) أي حقل مغناطيسي مؤثر من الخارج. وبعد زوال الحقل المؤثر لا تحتفظ هذه المواد بمغنطتها. المغناطيسية المعاكسة هي من صفات مواد ذات نفاذية كهرومغناطيسية أقل من نفاذية الفراغ أي ذات نفاذية كهرومغناطيسية نسبية أقل من 1. نتيجة عن ذلك فهذا النوع من المغناطيسية يتواجد حصريا حين تكون المواد تحت تأثير حقل كهرومغناطيسي خارجي. وفي معظم المواد يكون تأثيرها ضعيفا إلا في المواد ذات الموصلية الفائقة حيث يكون تأثير المغناطيسية المعاكسة قويا [20,21].

### I.1.2.4 الخصائص الضوئية

تظهر الخصائص الضوئية للمواد بصفة عامة كتفاعل للإشعاع مع الإلكترونات التي يتم تفسيرها وفقا لثلاث عمليات

أساسية [22]:

### ➤ الإمتصاص الأساسي

عندما يتسبب الفوتون الممتص في قفزة إلكترونية من حالة مشغول في عصابة التكافؤ إلى حالة خالية من عصابة التوصيل، يقال إن هناك إمتصاصا.

### ➤ الإنبعث التلقائي

عندما يقع إلكترون من عصابة التوصيل تلقائيا على حالة خالية من عصابة التكافؤ، يكون هناك إنبعث تلقائي.

### ➤ الإنبعث المحفز

إذا تسبب فوتون في إنتقال إلكترون من عصابة التوصيل إلى حالة فارغة من عصابة التكافؤ مع إنبعث فوتون يحمل نفس خصائص الفوتون الوارد ، نقول أنه تم إنبعث محفز.

بالنسبة للخصائص الضوئية للجرمانيوم فقد صنف ضمن أهم المواد الضوئية لما يتميز به من خصائص. فالجرمانيوم مادة شفافة في مجال الأشعة تحت الحمراء ولديه معامل إنكسار عال حوالي 4 مما يجعله مادة جد مميزة في البصريات تحت الحمراء ويعرف أيضا بتشتتاته الضوئية المنخفضة [23]. إلى جانب نوع العصابة الممنوعة غير المباشرة وإمكانيتها في التحكم في موصليته يجعل منه عنصر جد مهم في الصناعات الضوئية والإلكترونية خاصة في صناعة الكواشف الضوئية [16].

## I. 2. أهم تطبيقات الجرمانيوم

نظرا للخاصية الكهربائية المميزة للجرمانيوم وهي كونه عازل في درجات الحرارة المنخفضة وشبه ناقل في درجات الحرارة العادية وتزداد ناقلية بزيادة درجة الحرارة أو عند إضافة كميات ضئيلة من عناصر أخرى أي تطعيمه بشوائب. هذه الخاصية وغيرها من الخصائص الأخرى التي نلخصها في الجدول (I-2) تجعل منه الأساس في صناعة الرقائق الإلكترونية الصغيرة التي يقل تأثيرها بعوامل الرطوبة والإهتزازات والصدمات. ومن أهم تطبيقات مادة الجرمانيوم في المجال الصناعي نلخصها في النقاط التالية [25,24,23]:

➤ في مجال المركبات الضوئية

- يستخدم الجرمانيوم في أنظمة الألياف الضوئية بشكل موسع وفي صناعة الخلايا الشمسية ولأن للجرمانيوم وزرنيخ الغاليوم ثوابت متشابهة جدا فإنه يمكن إستخدام ركائز الجرمانيوم في صنع الخلايا الشمسية بدل من زرنيخ الغاليوم.
- الجرمانيوم شفاف في الأشعة تحت الحمراء فهو مادة ضوئية تحت الحمراء مهمة للغاية والتي يمكن قصها وتلميعها بسهولة في العدسات والنوافذ. يستخدم بشكل رئيسي كما هو الحال في الكاميرات الحرارية للبصريات الأمامية وفي المجال العسكري ونظام الرؤية الليلية في السيارات. لذلك يتم إستخدامه في مطياف الأشعة تحت الحمراء وغيرها من المعدات الضوئية الحساسة للغاية التي تتطلب كاشفات الأشعة تحت الحمراء. وكما تحتوي المادة على معامل إنكسار عال للغاية - 4 - وبالتالي يجب أن تكون مضادة للإنعكاس. على وجه الخصوص يعد طلاء مقاوم للإنعكاس للصلب وينتج سطحا صلبا يشبه الألماس يمكنه تحمل الكثير من التأثيرات.

➤ في مجال الالكترونيات

- هو شبه موصل جيد لأنه لا يحتوي على خواص فلزية قوية. ويستخدم الجرمانيوم في صناعة الأجهزة شبه ناقلة مثل الصمامات الثنائية وبطاريات الطاقة الشمسية والترانزستورات الضوئية التي تصنع بشكل دوائر متكاملة صغيرة الحجم وذلك لرفع الحساسية، حيث تستخدم عندما تكون قدرة الضوء منخفضة.
- تستخدم سبائك السيليسيوم الجرمانيوم في الدوائر المتكاملة العالية السرعة. يمكن أن تكون الدوائر التي تستخدم خصائص تقاطعات  $Si - SiGe$  أسرع بكثير من تلك التي تستخدم السيليسيوم وحده. السيليسيوم الجرمانيوم جدير بالإستعمال في أجهزة الإتصالات اللاسلكية. يبدأ السيليسيوم الجرمانيوم في إستبدال زرنيخيد الغاليوم  $GaAs$  في أجهزة الإتصالات اللاسلكية كما هو الحال في رقائق  $SiGe$  التي تتميز بسرعة عالية وخصائص مميزة مع التكلفة المنخفضة لهذه التطبيقات.

الجدول (1-2) : أهم خصائص الجرمانيوم [27,26].

المادة	الجرمانيوم
الرمز الكيميائي	Ge
الرقم الذري	32
الكتلة الذرية	$72.64 \pm 0.02u$
التوزيع الإلكتروني	$[Ar]4s^2 3d^{10} 4p^2$
الإلكترونات حسب مستوى الطاقة	4 - 18 - 8 - 2
البنية البلورية	ألماس
التصنيف	شبه فلز
معامل الخلية	$5.6512 A^\circ$
درجة الانصهار	$938.25^\circ C$
الكثافة	$5.323 g.cm^{-3}$
درجة الغليان	$2833^\circ C$
طاقة الانصهار	$36.94 KJ.mol^{-1}$
طاقة التبخر	$334 KJ.mol^{-1}$
السعة الحرارية	$23.222 J.mol^{-1}.K^{-1}(25^\circ C)$
المغناطيسية	ديامغناطيسية (مغناطيسية معاكسة)
نصف القطر الذري	125 pm
نصف القطر التساهمي	$120 \pm 4 pm$
نصف قطر فاندرفالز	211 pm
الكهروسلبية (Pauling)	2.01



6.00	صلادة موس
$1 \Omega m (293K)$	المقاومية الكهربائية
$60.2 Wm^{-1}K^{-1}(300K)$	الموصلية الحرارية

كل هاته التطبيقات المذكورة للجرمانيوم على سبيل المثال لا الحصر مهمة جدا وقد أحدثت نقلة نوعية في مجال التكنولوجيا إلا أنه يمكننا التطوير فيها أكثر وبشكل مذهل إذا ما إستخدمنا هذه التطبيقات في تكنولوجيا النانو التي تستند إلى التصنيع إنطلاقا من عناقيد الجرمانيوم. فتطبيقاتها في عالم الإلكترونيات والليزر ينتج لنا أجهزة ذات سرعة عالية في نقل البيانات وجودة في الأداء وذات أحجام صغيرة فالشرائح التي تنتجها لها القدرة على حفظ المعلومات أكثر بآلاف المرات من الذاكرة الموجودة حاليا.

### 3.I. تكنولوجيا النانو

تعتبر تكنولوجيا النانو بديلا عن تكنولوجيا الميكرو ومصدر إهتمام العديد من الباحثين، فتشكيل أنظمة نانوية بخصائص فيزيائية وكيميائية غير مسبوقه يفتح الطريق أمام التطبيقات التي تمثل بداية حقبة تكنولوجية مبتكرة بشكل مطلق يمكننا أن نطلق عليها " ثورة النانو".

قبل عقود من الزمن كان ظهور ما يسمى بعلم النانو وتكنولوجيا النانو محتشم وهذا إلى غاية إختراع - الذي أحدث ثورة بها - أول مجهر نفقي ماسح (*STM : Scanning - Tunnel - Microscope*) الذي كان أول خطوة وحافز رئيسي في إتجاه التقنيات القادرة على العمل على سلم النانو - الذي يمثل مليار من المتر أو النانومتر -. وإلى جانب براعة الفيزيائيين قاردينينغ *Gerd Binning* والسويسري هايندرش روهر *Heinrich Rohrer* اللذان فازا بجائزة نوبل عام 1986م والتي ختمت التقارب المذهل بين عالم البحوث الأساسية والنقطة القصوى لإستكشاف المسألة وإمكانية تطوير حقل هائل من التطبيقات والتي إستمرت ملاحظها في التطور. ومنذ ذلك الحين حشد علم النانو جهودا بحثية متنامية [28].

فتقنية النانو طريقة من شأنها أن تغير جذريا الطريقة التي درس بها الفيزيائيون أو الكيميائيون أو علماء الأحياء العالمين الذري والجزيئي من وجهة نظر "الماكرو- الميكرو"، فقد عملوا حتى الآن بدءا من الواقع والقوانين العيانية للنزول إلى مستويات

المجهرية. في حين يتبنى علم النانو منهجا معكوسا "ميكرو-ماكرو" والذي يبدأ من الذرات ويبني النظم النانوية الجزئية صناعيا بخصائص محددة جدا.

هذه التقنية تتبنى تحد علمي جديد لأنها تركز على إتقان فهم التفاعلات بين الذرات وهذه التفاعلات ليست محكومة بمبادئ الفيزياء الكلاسيكية وإنما محكومة بقوانين معقدة من ميكانيكا الكم في مواجهة هذا التحدي. وبذلك تعد علوم النانو بمثابة ثورة لتغيير جذري - تصميم وتطوير - في العلوم التكنولوجية بأكملها حاليا [29].

## 4.I العناقيد Clusters

### 1.4.I تعريف العناقيد

العنقود هو عبارة عن تجميع مجموعة من الذرات في كتلة ذرية ترتبط هاته الذرات بمجموعة من الروابط فيما بينها. وتتكون العناقيد من بضع ذرات إلى عدة آلاف من الذرات ( أي الانتقال من الذرة إلى الحالة السائبة ). إذ يتراوح حجمها من 1nm إلى 10nm وأبعد من هذا الحجم نكون نتحدث عن جسيمات نانوية *nano – particules*. وبالتالي فإن العناقيد عبارة عن بنية بين الذرة المعزولة من جهة والحالة السائبة من جهة أخرى. يمكن أن نعبر عنها وفق العبارة [30]:

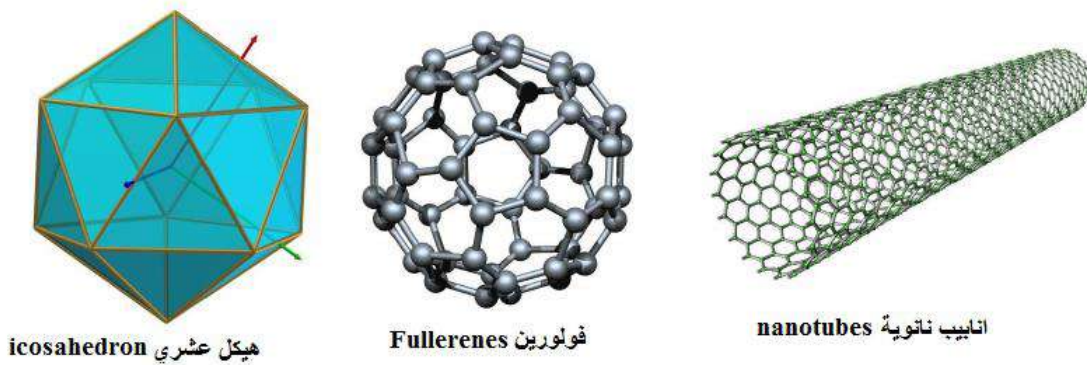
$$M_n \left( 3 \leq n \leq 10^{5-7} \right) \quad (3.I)$$

بحيث :

$M$  : تمثل نوع الذرة المشكلة للعنقود. و  $n$  : تمثل عدد ذرات العنقود.

غالبا ما تكون المادة الصلبة ببنية بلورية أو شكلا هندسيا معينا يسمى الخلية والتي تتكرر بشكل دوري في جميع أنحاء البلورة. ثم تظهر الذرات ترتيبا يحاط بموجبه كل منها بنفس العدد من الجيران القريبين. فيكون للجزء نفس خصائص الحالة السائبة المقابلة تقريبا. فله هندسة وتكوين محددان جيدا. وهناك عدد قليل من الإيزوميرات التي هي هياكل ذات أشكال مختلفة يتم الحصول عليها بنفس عدد الذرات. لكن في فيزياء العناقيد يصعب على الباحثين تحديد الهيكل الأكثر إستقرارا للعناقيد بسبب العدد الكبير إن لم نقل الهائل للإيزوميرات. حتى في حالة العناقيد الصغيرة جدا فإن عملية تحديد الهيكل أو البنية الأكثر ثباتا وإستقرارا صعبا للغاية [31]. فعلى سبيل المثال عثر الباحث *Davis* وأخرون على مئة إيزومر محتمل من أجل العنقود  $Ar_{13}$

[32] ما يعني الحصول على هياكل جديدة مجهولة في فيزياء الجسم الصلب كهياكل عشرية الوجوه بتناظرات بترتيب 5 *icosahedron* ( وهو هيكل متعدد الوجوه بشكل منتظم يتكون من 20 وجها عبارة عن مثلثات متساوية الأضلاع ) أو هيكل القفص ( فوليرينات *Fullerenes* ) أو على شكل أنابيب نانوية *nanotubes* الشكل (I-7) على عكس الجزئيات التي يسهل علينا تحديد بنيتها وتكوينها. وعلى الرغم من أن الذرات التي تتكون منها المادة السائبة هي نفسها التي تتكون منها العناقيد إلا أن خصائصها الفيزيائية والكيميائية مختلفة تماما وتتغير وفقا لتغير حجم العنقود وهذا ما يجعل منها مواد أكثر إثارة وجلبا للبحث [31].



الشكل (I-7): مختلف أشكال العناقيد [32].

## 2.4.I. أصناف العناقيد

إن الخصائص الكيميائية والفيزيائية للعناقيد ترتبط أساسا بنوع وطبيعة الذرات التي تشكله وكذا عدد الذرات أي حجم العنقود وعليه تم تقسيم العناقيد وتصنيفها وفق معيارين أساسيين [33]:

### ➤ حسب معيار الحجم

إن حجم العنقود والذي نقصد به هنا عدد الذرات  $n$  التي يتكون منها. تعتبر معيار مهما لتصنيف العناقيد فكلما زادت قيمة  $n$  يزداد حجم العناقيد تلقائيا والعكس صحيح الجدول (I-3).

الجدول (I-3): تصنيف العناقيد على حسب الحجم  $n$  [32].

حجم العنقود $n$	$2 \leq n \leq 20$	$20 < n \leq 500$	$500 < n \leq 10^7$
التسمية	عناقيد صغيرة جدا	عناقيد صغيرة	عناقيد كبيرة

## ➤ حسب معيار نوع الرابطة

عندما تكون ذرات العنقود متماثلة، فإن نوع الرابطة سيعتمد بالضرورة على التركيب الإلكتروني لهذه الذرة وهو الذي

يحدد نوع الرابطة بين الذرات بفضل قاعدة المدارات الإلكترونية ( $f, d, p, s$ ) إذ يمكننا تقسيم الروابط إلى خمس فئات [34]:

✓ الرابطة التساهمية: تميز هذه الرابطة المواد شبه الناقلة. ويتم الحصول على الرابطة التساهمية عن طريق تداخل مدارات

الذرات المرتبطة بإلكترونات التكافؤ للذرات المتصلة. هذا هو الحال بالنسبة لعناقيد السليكون والجرمانيوم وكذلك

الفوليرين  $C_{60}$ .

✓ رابطة المعدنية: هذه الروابط هي سمة للمعادن ومن هنا جاءت تسميتها.

✓ الرابطة الأيونية: تميز هذه الرابطة الهاليدات القلوية العالية الكهروسلبية. وينتج الترابط الأيوني من التفاعلات

الكهروستاتيكية بين أيونات الشحنات المعاكسة. في هذه الحالة يسمح فقدان أو اكتساب الإلكترونات للأيونات

بالحصول على التكوين الإلكتروني لغاز نادر.

✓ رابطة فاندرفالز  $Van - Der - Waals$ : يصف هذا النوع من الروابط الغازات النادرة.

## 5.I. عناقيد الجرمانيوم النقية والمطعمة

### 1.5.I. تعريف التطعيم في حالة العناقيد

يستخدم التطعيم من أجل الحصول على خواص كهربائية تختلف كثيرا عما هي عليه في شبه الناقل الذاتي، بحيث يتم

تطعيم هذا الأخير بكمية متحكم بها من الشوائب المناسبة، ويعني التطعيم كهربائيا الإخلال بعلاقة تركيز الحاملات الموجبة

والسالبة - يتساوى التركيزان في شبه الناقل الذاتي - بحيث يكون تركيز الإلكترونات في عصابة التوصيل أكبر من تركيز الفجوات

في عصابة التكافؤ أو العكس. فعند تطعيم السيلسيوم النقي مثلا بالبورون بنسبة ذرة شائبة واحدة في  $10^6$  ذرة سيلسيوم إلى ذرة شائبة واحدة في  $10^8$  ذرة سيلسيوم فإن الموصلية تزداد بدرجة حرارة الغرفة ألف مرة. فعملية التطعيم هذه مفيدة جدا في تقنية أشباه النواقل [35]. إلا أن التطعيم المستخدم هنا في عناقيد الجرمانيوم يختلف في عملياته أي طريقتيه ولكن يشتهر معها في الهدف. فهدفنا والغرض من التطعيم في فيزياء العناقيد هو التقصي والبحث عن خصائص جديدة قد تفيدنا في الجانب الصناعي وتضفي المزيد من التحسينات في خصائص الجرمانيوم أما عملية التطعيم أو طريقتيه فتتم بإضافة ذرة واحدة كشائبة تحتل إحدى مواقع ذرات الجرمانيوم أين يكون العنقود في وضع أكثر إستقرار وثبات.

## 2.5.I. الدراسات السابقة لعناقيد الجرمانيوم

لقد أستغل الجرمانيوم بشكل كبير وواسع في تكنولوجيا الميكرو المستخدمة في الأنظمة التكنولوجية خصوصا في المركبات الضوئية والإلكترونية، لما يتميز به من خصائص مهمة كما أسلفنا القول. إلا أن هذه الخصائص قد تتغير وبشكل كبير إذا ما تغير حجم الجرمانيوم على سلم صغير جدا أي في حالة وجوده بشكل عناقيد [36,5]. أين يدخل في الإستخدام في تكنولوجيا النانو التي حلت محل تكنولوجيا الميكرو.

تمت دراسة عناقيد أشباه النواقل - خاصة الجرمانيوم والسيلسيوم - على نطاق واسع تجريبيا ونظريا على حد سواء بسبب تطبيقاتها المحتملة في صناعة الإلكترونيات الدقيقة [38,37] ولديها أهمية علمية كبيرة لإستكشاف التركيب الكيميائي والترابط وكذلك الإستقرار الديناميكي الحراري والتأثير الكهروضوئي [37]. الجرمانيوم مثل السيلسيوم هو مادة شبه ناقلة مهمة للغاية في عناصر الجدول الدوري [5]، إلا أن الجرمانيوم يتمتع بموصلية فائقة وهذا ما يجعل الجرمانيوم جذابا للترانستورات عالية الأداء ذات التأثير الميداني [1].

في حالة عناقيد الجرمانيوم النقية ذات الأحجام المتوسطة أو الكبيرة أو في حالة تواجده بشكل المطعم تمت إجراء العديد من الأبحاث التجريبية والنظرية من قبل العديد من الباحثين. على سبيل المثال لأهم الأعمال لا الحصر: نجد أن  $\ddot{O}g\ddot{u}t$  و  $Chelikowsky$  [39] قاما بدراسة للبنية الهيكلية والإلكترونية لعناقيد الجرمانيوم النقية المحايدة والمشحونة ( $Ge_n, n \leq 10$ ) بإستخدام الديناميكا الجزيئية (MD) ومحاكاة طريقة التلدين. وفي عام 1998م عرضت دراسة تجريبية حول عناقيد الجرمانيوم والقصدير الصغيرة التي أجراها كل من  $Gingenich$  و  $Schmude$  [40] أين وجدا إنحلال أتنالي للجزئيات  $Ge_2Sn$  و  $Ge_3Sn$  و  $Ge_4Sn$ .

في حين أن *Han* وآخرون [41] عرضوا دراسة نظرية حول العناقيد الصغيرة للجرمانيوم  $Ge_n (n=1-4)$  المطعمة بذرة القصدير  $Sn$  أين وجدوا أن الكثافة تشير إلى أن الشحنة تنتقل من ذرات  $Sn$  إلى  $Ge$  وهذا بعد تحديدهم للبنى الهندسية وأنتالي التفاعل. *Singh* وآخرون [42] وضحو أن تطعيم عناقيد الجرمانيوم  $Ge_n (n=16-18-20)$  بذرة الثوريوم  $Th$  يعزز من إستقرار العناقيد النقية التي تأخذ بنى على شكل أقفاص عالية التناظر. على النقيض من ذلك فإن *Han* و *Wang* [43] درسوا خصائص عناقيد الجرمانيوم المطعمة بالنحاس  $CuGe_n (n=2-13)$  و بينوا أن ذرة النحاس لا تعزز من إستقرار العناقيد النقية إذ تتناقص طاقة الترابط لكل ذرة للعناقيد المطعمة بالمقارنة مع النقية المقابلة لها من عناقيد الجرمانيوم.

حقق *Hou* وآخرون [44] في بنية عناقيد الجرمانيوم الصغيرة المطعمة بذرات الكروم  $CrGe_n (n=1-5)$  أين درسوا خصائص هاته الأخيرة البنيوية والإلكترونية وكذا طبولوجيا الترابط الكيميائي في حالتها المحايدة والمشحونة. قام كل من *Zhao* و *Wang* [45] بدراسة نظرية لهندسة وإستقرار وكذا الخصائص الإلكترونية لعناقيد الجرمانيوم المطعمة بذرات الحديد  $FeGe_n (n=9-16)$  أين وجدوا أن ذرة الحديد تساهم في تعزيز وإستقرار عناقيد الجرمانيوم وأن الشحنة تنتقل دائما من ذرة الحديد نحو ذرات الجرمانيوم المجاورة. إلى جانب كل ذلك فإن *Jing* وآخرون [46] وجدوا أن تطعيم عناقيد الجرمانيوم بذرة الكوبالت  $Co$  يعزز من إستقرار وثبات العناقيد النقية ولا تعمل على إخماد العزم المغناطيسي للكوبالت. قام كل من *Wang* و *Han* [47] بالتحقيق بشكل منهجي في هندسة عناقيد  $Mo_2Ge_n (n=9-15)$  بحيث وجدوا أن الهياكل الأكثر ثباتا للعناقيد ذات الحجم  $n=9-13$  تحتوي ذرة واحدة من  $Mo$  داخل العنقود الذي يأخذ بنية قفص وذرة أخرى من  $Mo$  على السطح. بينما يتم تغليف ذرتي  $Mo$  بالكامل في عناقيد الجرمانيوم عندما يزيد حجم العنقود عن 15 ذرة.

في عام 2009م تم التحقيق بشكل منهجي في عناقيد الجرمانيوم المطعمة بالمنغنيز  $MnGe_n (n=2-16)$  من طرف كل من *Zhao* و *Wang* [48] بحيث أظهرنا أن ذرة المنغنيز تساهم في إستقرار عناقيد الجرمانيوم النقية وأن العزم المغناطيسي ينشأ بشكل أساسي من الإلكترونات الحرة. للحالة ثلاثية الأبعاد لا يتم إخمادها عندما تكون ذرة المنغنيز مضمنة داخل عناقيد الجرمانيوم. *Bandyopadhyay* و *Sen* [38] قاما بدراسة عناقيد الجرمانيوم المطعمة بالنيكل  $NiGe_n (n=1-20)$  والتي تحتوي على 20 إلكترون تكافؤ ووجدوا أكثر استقرارا نسبيا في كل من الأنواع المحايدة والكاتيونية المشحونة إيجابا. تمت دراسة خصائص عناقيد المجموعة 14 المطعمة بالمعادن النبيلة  $X_{10}M^+ (X=Ge, Sn, Pb; M=Cu, Ag, Au)$

بواسطة *Tai* وآخرون [49] باستخدام الحسابات الكيميائية الكمومية وإقترحوا مفهوما للعطرية الكروية المضاعفة إستنادا إلى قاعدة عد لكل من إلكترونات التكافؤ من النوع  $\pi$  و  $\sigma$ .

تمت دراسة الهندسة والهيكل الإلكتروني وخصائص عناقيد الجرمانيوم المطعمة بالمعادن الإنتقالية  $TMGe_n$  ( $TM = Ti, Zr, Hf; n = 1 - 20$ ) بواسطة *Kumar* وآخرون [50] ووجدوا أن العناقيد التي تحتوي على 20 إلكترون في التكافؤ تتحول إلى أن تكون أكثر إستقرارا نسبيا في كل من السلسلة المحايدة والأنيونية وأن السبين لذرة  $TM$  يتم إخماده للعناقيد التي تحتوي على  $n > 7$  ذرات. *Deng* وآخرون [51] قاموا بالتحقيق في الخصائص البنيوية والإلكترونية والمغناطيسية لعناقيد الجرمانيوم مطعمة بذرة فانديوم  $V$  باستخدام التحليل الطيفي للأنيون بالإقتران مع حسابات نظرية الكثافة التابعة ووجدوا نقل الإلكترون من ذرات الجرمانيوم  $Ge$  إلى ذرة الفونديوم  $V$ .

تمت دراسة البنية الذرية والإلكترونية لكل من العناقيد المحايدة والمشحونة سالبا ل  $ZrGe_n$  ( $n = 1 - 21$ ) باستخدام الحسابات من البادئ الأولية *ab initio* من طرف كل من *Jaiswal* و *Kumar* [52] وقد تنبؤا بالإستقرار في بني العناقيد التي تكون شبيهة بالقفص من أجل حجم  $n \geq 13$  ذرة. *Jin* وآخرون [53] أجروا دراسة للخصائص البنيوية والإلكترونية لعناقيد الجرمانيوم المطعم بذرة الرينيوم  $Ru$ . ووجدوا أن هناك ميل لتشكيل العناقيد لبني تشبه الأقفاس مع زيادة الإستقرار كلما زاد حجم العقود. أظهر كل من *Tariket* و *Mahtout* [5] أن تغليف ذرات الكروم داخل عناقيد الجرمانيوم يؤدي إلى أقفاص عناقيد  $CrGe_n$  مستقرة. *Siouani* وآخرون [9] درسوا بشكل منهجي هندسة البنى والخصائص الإلكترونية والمغناطيسية لعناقيد  $VGe_n$  ( $n = 1 - 19$ ) ووجدوا أن ذرة الفانديوم  $V$  يمكن أن تساهم إلى حد كبير في تعزيز إستقرار العناقيد إبتداء من الحجم  $n = 7$  ذرة، وسلطوا الضوء على بنية العقود  $VGe_{14}$  الذي يأخذ بنية شبيهة بالقفص وذو تناظر وثبات عالي.

قامت *Djaadi* وآخرون [54] بالتحقيق في البنى والثبات النسبي والخصائص المغناطيسية لعناقيد الجرمانيوم  $Ge_{n+1}$  النقية والمطعمة ( $SnGe_n$  ( $n = 1 - 17$ )) ووجدوا أن ذرة القصدير تأخذ موقعا طرفيا عند  $n < 12$  وتحتل موقع في المركز من أجل  $n > 12$  وأن جميع العناقيد المحايدة هي غير مغناطيسية بإستثناء  $n = 1, 4$  حيث تأخذ العزوم المغناطيسية الدورانية الكلية القيمة  $\mu = 2\mu_B$ . قام *Bandyopadhyay Debashis* [55] بدراسة البنية الإلكترونية وإستقرار عناقيد الجرمانيوم المطعمة

بالذهب  $AuGe_n$  ( $n = 1 - 20$ ) وأظهرت نتائجه وجود علاقة جيدة بين المعلمات الديناميكية الحرارية ومتوسط طاقة الربط وطاقة التشظي... إلخ مع النسبة المئوية للتهجين بين المدارات الذرية المختلفة لـ  $4S$  و  $4P$  لذرة الجرمانيوم و  $5d$  لذرة الذهب.

إلى جانب كل ذلك نجد واحد من أبرز الأعمال البحثية الحديثة جدا لـ *Siouani* وآخرون [56] عرضوا وناقشوا سلوكيات نمط النمو والثبات والخصائص الإلكترونية لعناقيد الجرمانيوم المطعمة بالنيوبيوم والتنتالوم  $MGe_n$  ( $M = Ta, Nb; n = 1 - 19$ ) وتبرز نتائجهم الإستقرار العالي النسبي لـ  $NbGe_{15}$  و  $TaGe_{15}$  و  $VGe_{14}$ . وفي عام 2018م قام نفس المؤلفون *Mahtout* وآخرون [57] بالتحقيق المنهجي في الهياكل والطاقات والخصائص الإلكترونية لعناقيد الجرمانيوم المطعم بالمعادن النبيلة ( $MGe_n$  ( $M = Au, Ag, Cu; n = 1 - 19$ )). ووجدوا أن طاقة الربط للعناقيد المطعمة بإستخدام ذرة الذهب  $Au$  أو الفضة  $Ag$  أقل دائما من تلك الموجودة في عناقيد الجرمانيوم النقية. على النقيض من ذلك، فإن التطعيم بذرة النحاس  $Cu$  يعزز من إستقرار عناقيد الجرمانيوم النقي المقابل. وسلطوا الضوء على الثبات الكبير في العنقود  $CuGe_{10}$  بتناظر  $D_{4d}$  وبدرجة أقل في العنقودين  $AgGe_{15}$  و  $AuGe_{15}$  الذي يعرض هندسة مجوفة تشبه القفص.

وفي عام 2020م قام *Lasmi* وآخرون [58] بدراسة الخصائص الهيكلية والإلكترونية والضوئية لعناقيد الجرمانيوم المطعمة بذرات البلاديوم والبلاتين ( $MGe_n$  ( $M = Pd, Pt; n = 1 - 20$ )) في إطار نظرية الكثافة التابعية وفي عام 2021م قام نفس المؤلفون بدراسة نظرية للخصائص الإلكترونية والضوئية لعناقيد الجرمانيوم المطعمة بذرة  $Ir$  ( $IrGe_n$  ( $n = 1 - 20$ )) [59]. كما قام *Zabiollah* وآخرون بتحقيق منهجي في الهياكل والخصائص الكهروضوئية لعناقيد الجرمانيوم ( $Ge_n$  ( $n = 2 - 20$ )).  $MGe_9$  ( $M = Ga, Si, Sn, As$ ) و  $Ga_xGe_{(10-x)}$  ( $x = 1 - 10$ ) [60].

## 6.I. أهم خصائص ذرات التطعيم المستخدمة

### 1.6.I. البورون

البورون أو إختصارا البور هو عنصر كيميائي له الرمز  $B$  وعدده الذري 5. يقع البورون ضمن المجموعة 13 والدور 2 القسم  $P$  في الجدول الدوري وذلك كعنصر رئيسي بمجموعته التي تسمى بإسمه مجموعة البورون. إن تسمية بورون على وزن كربون وذلك لتشابههما في بعض الخواص. وعنصر البورون عبارة عن شبه فلز قليل الوفرة على سطح الأرض، وغالبا ما يتواجد متحدا مع الأكسجين على شكل معادن البورات [61].



يشبه البورون عنصر الكربون في قدرته على التواجد بعدة حالات ثابتة، حيث أن البورون يستطيع أن يشكل شبكة جزيئية مترابطة تساهميا. حتى البورون اللابلوري يحوي على مجموعات من عشرينيات السطوح والتي ترتبط مع بعضها البعض بشكل عشوائي دون إنتظام [62,61].

### ➤ الخصائص الفيزيائية والكيميائية للبورون

إضافة لكل ما سبق ذكره فإن البورون شفاف بالنسبة للأشعة تحت الحمراء ويظهر ناقلية كهربائية ضعيفة عند درجة حرارة الغرفة والتي تزداد بارتفاع درجة الحرارة. إن مقاومة الشد للبورون له أعلى قيمة من بين جميع العناصر الكيميائية، كما أن لهذا العنصر ثاني أعلى قيمة صلادة وذلك بعد الكربون على شكل الألماس. يكون لأشكال البورون المختلفة تشابه فيزيائي وكيميائي في الخواص مع مواد سيراميكية صلدة مثل كربيد التنغستن.

يمكن تلخيص أهم خصائصه في الجدول (4-I) [64,63,62].

الجدول(4.I): يوضح بعض الخصائص الكيميائية والفيزيائية للبورون.

الخصائص	البورون
B	الرمز
5	العدد الذري
$[He]2s^2 2p^1$	التوزيع الإلكتروني
المجموعة 13 - الدور 2 - القسم p	الموقع في الجدول الدوري
شبه فلز	التصنيف
صلب	الحالة السائدة
10.811 g/mol	الكتلة الذرية
2.04	الكهروسلبية
1er 800.6 KJ.mol <sup>-1</sup> 2eme 2427.1 KJ.mol <sup>-1</sup>	طاقة التأين

$3eme KJ.mol^{-1} 3659.7$	
$2.08 g/cm^3$	الكثافة
$3927 ^\circ C$	درجة الغليان
$2076 ^\circ C$	درجة الإنصهار
مغناطيسية المعاكسة	المغناطيسية
$\approx 9.5$	قيمة الصلادة
$\approx 10^6 \Omega m (293K)$	المقاومة الكهربائية
$27.4 Wm^{-1} K^{-1} (300K)$	الناقلية الحرارية

يستخدم البورون بشكل أساسي في المجال الصناعي في إنتاج الليف الزجاجي من أجل صناعة اللدائن المدعمة بألياف زجاجية والمستخدمة في مجالات العزل وتصنيع مواد البناء. وفي تركيب زجاج البوروسيليكات. كما أن البورون مفيد لكونه عامل إشابة بالنسبة لأشباه النواقل مثل السيليسيوم والجرمانيوم . وبما أن للبورون إلكترون تكافؤ أقل من الذرة المضيفة فإنه يسبب في حدوث فجوة إلكترونية، مما يؤدي إلى الحصول على شبه ناقل موجب [65]. إن البورون هو مكون من مكونات مغناطيس النيوديميوم  $Nd_2Fe_{14}B$  والذي يعد من أقوى أنواع المغناطيس الدائم. لأجهزة المغناطيس الدائم هذه العديد من التطبيقات المهمة والتي تتفاوت من التطبيقات الطبية مثل دخولها في تركيب أجهزة التصوير بالرنين المغناطيسي  $MRI$  إلى دخولها في تركيب مكبرات الصوت في الأجهزة المحمولة حيث تعمل على تأمين حقل مغناطيسي بشكل يكفي لتزويد شدة صوت كافية . كما تستخدم أسلاك مصنوعة من ثنائي بوريد المغنسيوم  $MgB_2$  والتي لها خواص موصلية فائقة في تركيب أجزاء من أجهزة المغناطيس فائق الموصلية [67,66] .

## 2.6.I. الزرنيخ

أشتق إسم الزرنيخ من الكلمة الفارسية التي تعني الرهج الأصفر، كما ترتبط كلمة الزرنيخ أيضا بالكلمة اليونانية والتي تعني المذكر أو القوي، فعرف الزرنيخ للمرة الأولى في بداية القرن الرابع قبل الميلاد بإعتباره واحد من المركبات الكبريتيد وأطلق عليه إسم الرصاص الأحمر ولكن الكيميائي والفيلسوف الألماني ألبرت ماغنس أول من عزل هذا العنصر عام 1250م [68].

يوجد ثلاث أنواع من الزرنيخ وهي تصنف من حيث النوع والإستقرار: الزرنيخ الأصفر والزرنيخ الأسود والزرنيخ الرمادي. الزرنيخ الرمادي هو الأكثر إستقرارا وهو الشكل المعتاد للعنصر له مظهر براق وهو موصل جيد معتدل الحرارة والكهرباء [69].

يأخذ الزرنيخ نظام بلوري ثلاثي أي نظام بلورة ثلاثي أحادي الميل و  $\alpha = 120^\circ$  و  $\beta = \gamma = 90^\circ$  يتكون من ثلاث محاور يتقاطعون معا بزواوية ثابتة، بحيث إثنان من تلك المحاور لها نفس الطول على نفس المستوى والمحور ثالث رئيسي [69,68].

نلخص أهم الخصائص الفيزيائية والكيميائية للزرنيخ النقي في الجدول (5-1) [71,70].

الجدول (5.1): يوضح بعض الخصائص الكيميائية والفيزيائية للزرنيخ .

الخصائص	الزرنيخ
As	الرمز
33	العدد الذري
$[Ar]4s^2 3d^{10} 4p^3$	التوزيع الإلكتروني
المجموعة 15 - الدور 4 - القسم p	الموقع في الجدول الدوري
شبه فلز	التصنيف
صلب	الحالة السائدة
74.921 g/mol	الكتلة الذرية
2.18	الكهروسلبية

<p>1er <math>947.0 \text{ KJ.mol}^{-1}</math></p> <p>2eme <math>1798.0 \text{ KJ.mol}^{-1}</math></p> <p>3eme <math>2735.0 \text{ KJ.mol}^{-1}</math></p>	طاقة التأين
$5.727 \text{ g/cm}^3$	الكثافة
مغناطيسية المعاكسة	المغناطيسية
3.5	قيمة الصلادة
$333n\Omega m (293K)$	المقاومة الكهربائية
$50.2 \text{ Wm}^{-1} \text{ K}^{-1} (300K)$	الناقلية الحرارية

يستخدم مركب زرنيخيد الغاليوم ( $Ga - As$ ) في الليزر حيث يتم تطعيم أشباه النواقل عناصر العمود الثالث من جدول الدوري بالعوازل أي عناصر العمود الخامس من جدول الدوري (عناصر مانحة أو مستقبلة) لتصبح على شكل وصلة موجبة - سالبة أي ثنائي ولذا يطلق على هذا نوع من الليزر ثنائي الليزر [69,68] كما وجدت إستخداماتها في مجالات أخرى أهمها :

- يستخدم غالباً كعامل لزيادة الكفاءة في الأجهزة الترانزستورية.
- إستخدم في بطاريات السيارات.
- كما شاع في إستخدامه في صناعة الزجاج.
- كما تستخدم مركبات الزرنيخ مثل زرنيخات الكالسيوم وزرنيخات الرصاص كمبيدات الحشرية في العديد من السموم.

### 3.6.I. الروثينيوم

الروثينيوم عنصر كيميائي له الرمز  $Ru$  والعدد الذري  $Z = 44$ ، وهو فلز إنتقالي نادر ينتمي إلى مجموعة البلاتين في الجدول الدوري. كمعظم عناصر مجموعة البلاتين فإن الروثينيوم حامل كيميائياً تجاه معظم المواد، وقد إكتشف هذا العنصر العالم الروسي كارل إرنست كلاوس سنة 1844م. يتواجد الروثينيوم عادة في الطبيعة كمكون بسيط من خامات البلاتين،

ويستخدم الروثينيوم في الوصلات الكهربائية المقاومة للإهتراء، وفي إنتاج المقاومات ذات الغشاء السميك، كما تضاف كميات قليلة منه لتستخدم في بعض السبائك البلاتينية وفي تحضير الحفازات [73,72].

يعد الروثينيوم من أندر العناصر غير المشعة، ويأتي الفلز في المرتبة 74 من بين العناصر بالنسبة للوفرة في الكرة الأرضية. يوجد الروثينيوم بشكل رئيسي برفقة البلاتين في جبال الأورال في روسيا، كما يوجد في جزيرة هوكايدو في اليابان، بالإضافة إلى نهر يوبا في كاليفورنيا. كما تتواجد كميات قليلة في معدن بنتلانديت المستخرج من ولاية أونتاريو الكندية وفي صخور البيروكسينيت في جنوب أفريقيا [75,74].

إن البنية البلورية للروثينيوم تتبع النظام البلوري السداسي بتعبئة متراسة. لها المجموعة الفراغية  $6/mmm$ . [76].

نلخص أهم الخصائص الفيزيائية والكيميائية للروثينيوم النقي في الجدول (6-I) [77,76].

الجدول (6.I): يوضح بعض الخصائص الكيميائية والفيزيائية للروثينيوم.

الخصائص	الروثينيوم
$Ru$	الرمز
44	العدد الذري
$[Kr]5s^1 4d^7$	التوزيع الإلكتروني
المجموعة 8 - الدور 5 - القسم $d$	الموقع في الجدول الدوري
فلز إنتقالي	التصنيف
101.07 g/mol	الكتلة الذرية
2.3	الكهروسلبية
1er 710.2 KJ.mol <sup>-1</sup> 2eme 1620 KJ.mol <sup>-1</sup> 3eme 2747 KJ.mol <sup>-1</sup>	طاقة التأين
12.45 g/cm <sup>3</sup>	الكثافة
بارا مغناطيسية	المغناطيسية

6.5	قيمة الصلادة
$71n\Omega m (273K)$	المقاومة الكهربائية
$117Wm^{-1}K^{-1} (300K)$	الناقلية الحرارية

يتميز الروثينيوم بأنه يزيد من قساوة البلاتينيوم والبلاديوم لذلك يدخل في تركيب خلائط البلاتينيوم والبلاديوم من أجل صنع وصلات كهربائية مقاومة للإهتراء [79,78]. وبسبب سعره المنخفض مقارنة بالروديوم ومثاقته مقارنة مع وصلات الذهب المطلوبة بالكوبالت فإنه يستخدم في الوصلات الكهربائية كأحد أهم التطبيقات له [80].

#### 4.6.I. الروديوم

هو عنصر كيميائي في الجدول الدوري، رمزه  $Rh$  وعدده الذري  $Z = 45$  وهو فلز إنتقالي صلب نادر من مجموعة البلاتين. ويتواجد في الطبيعة مختلطا مع خام البلاتين. وهو أعلى المعادن النفيسة على الإطلاق وسبب غلائه يعود إلى زيادة تكلفة عملية إستخراجه، حيث يجب القيام بعملية الإستخراج عبر تنقية فلز البلاتين الغالي الثمن والمعروف بصعوبة فصل المركبات التي تتحد معه كالروديوم. إكتشفه الفيزيائي الإنجليزي وليام هايد ولاستون عام 1803م [81]. إن البنية البلورية للروديوم مكعب ممرکز الوجه  $ccp$ .

نلخص أهم الخصائص الفيزيائية والكيميائية للروديوم النقي في الجدول (I-7) [81].

الجدول (7.I): يوضح بعض الخصائص الكيميائية والفيزيائية للروديوم.

الخصائص	الروديوم
$Rh$	الرمز
45	العدد الذري
$[Kr]5s^1 4d^8$	التوزيع الإلكتروني
المجموعة 9 - الدور 5 - القسم $d$	الموقع في الجدول الدوري

التصنيف	فلز انتقالي
الحالة السائدة	صلب
الكتلة الذرية	102.905 g/mol
الكهروسلبية	2.28
طاقة التأين	1er 719.7 KJ.mol <sup>-1</sup> 2eme 1740 KJ.mol <sup>-1</sup> 3eme 2997 KJ.mol <sup>-1</sup>
الكثافة	12.41 g/cm <sup>3</sup>
المغناطيسية	بارا مغناطيسية
قيمة الصلادة	6
المقاومة الكهربائية	43.3nΩm (273K)
الناقلية الحرارية	150Wm <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> (300K)

وهو فلز نادر لونه أبيض فضي ومقاوم ممتاز للتآكل وعاكس بشكل كبير. ويستخدم في التوصيلات الكهربائية ويسبك

مع البلاتين لصناعة المحركات التوربينية للطائرات. وتساعد مثل هذه السبائك بمثابة حفازات في بعض العمليات الصناعية.

يستخدم الروديوم فقط في الصناعات الكيميائية وكافة مركبات معدن الروديوم تسبب التسمم والسرطان. كما أنها تترك

أثاراً من البقع قوية على الجلد [81].

## 7.I. دافع الدراسة

من نقطة بحثنا المرجعي هذا وإستناداً لمعطيات الأبحاث السابقة الذكر والتي أوضحت لنا الضرورة العلمية الملحة للغوص

في البحث في مجال تكنولوجيا النانو بشكل عام وفي مجال عناقيد الجرمانيوم بشكل خاص. حددنا حقل وأهداف بحثنا. وإرتأينا

الخوض في دراسة مختلف خصائص عناقيد الجرمانيوم النقية فتحصلنا من خلال حساباتنا الجديدة وغير المسبوقة على الهياكل الأقل

طاقة لعناقيد الجرمانيوم النقية ( $Ge_n^q$  ( $n = 2 - 30, q = 0, \pm 1$ )). ومنها قمنا بحساب مختلف الخصائص الإلكترونية والطاقوية

والمغناطيسية لهاته العناقيد. إلى جانب ذلك عملنا على محاولة حساب وفهم الخصائص الضوئية لعناقيد الجرمانيوم النقية  $Ge_n (n=1-20)$ . في حين أن الخصائص المهمة لكل من: البورون  $B$  والزرنيخ  $As$  والروثينيوم  $Ru$  إضافة إلى الروديوم  $Rh$  دفعتنا إلى إنتقائها لتكون ذرات تطعيم لعناقيد الجرمانيوم النقية في حجم للعناقيد يتراوح بين 1 إلى 20 ذرة جرمانيوم -  $MGe_n (M = B, As, Ru, Rh; n = 1-20)$ .



- [1] Samanta, P.N, Das, K.K. Electronic structure, bonding, and properties of  $\text{Sn}_m\text{Ge}_n$  ( $m+n \leq 5$ ) clusters: A DFT study. *Computational and Theoretical Chemistry*, 980: p. 123-132. (2012).
- [2] Johnston, R.L. Atomic and molecular clusters: CRC Press. (2002).
- [3] Shen, M, Schaefer, H.F. Dodecahedral and smaller arsenic clusters:  $\text{As}_n$ ,  $n= 2, 4, 12, 20$ . *The Journal of chemical physics*, 101(3): p. 2261-2266. (1994).
- [4] Lu, Z. Y, Wang, C. Z, Ho, K. M. Structures and dynamical properties of  $\text{C}_n$ ,  $\text{Si}_n$ ,  $\text{Ge}_n$ , and  $\text{Sn}_n$  clusters with  $n$  up to 13. *Physical Review B*, 61(3): p. 2329. (2000).
- [5] Mahtout, S, Tariket, Y. Electronic and magnetic properties of  $\text{CrGe}_n$  ( $15 \leq n \leq 29$ ) clusters: A DFT study. *Chemical Physics*, 472: p. 270-277. (2016).
- [6] Riordan, M, Hoddeson, L. Birth of an Era. *Scientific American*, 8(1) 10-15. (1997).
- [7] Cardarelli, F. Soils, F. *Materials Handbook: A Concise Desktop Reference*, 927-966. (2008).
- [8] Canneaux, T. Etude de la diffusion des dopants usuels dans le germanium, *Thèses Doctorat*, Université de Strasbourg. (2009).
- [9] Butterman, W.C, Jorgenson, J.D. Mineral Commodity Profiles: Germanium, *United States Geological Survey*. (2004).
- [10] Kasap, S. Springer handbook of electronic and photonic materials. *Springer Science & Business Media*. (2006).
- [11] سويقات، عبد القادر. دراسة لنصف الناقل الجيرمانيوم المطعم للاستعمال في المكونات الالكترونية الضوئية، اطروحة دكتوراه، جامعة ورقلة. الجزائر. (2016).
- [12] Flewitt, P.E.J, WILd, R. K. Physical Methods for Materials Characterization, *Second Edition*, Page 19, IOP Copyright. (2003).
- [13] Kittel, C. Physique de l'état solide, *édition, page (220-235,537-555) (2003) BORDAS*, Paris. (1983).
- [14] Cardona, M, Peter, Y. Y. Fundamentals of semiconductors. *Springer-Verlag Berlin Heidelberg*. (2005).

[15] IOFFE, New Semiconductor Materials, Characteristics and Properties, Archiveélectronique, <http://www.ioffe.ru/SVA/NSM/Semicond/Ge/>. saw it on: **15/03/2021, 21:56**.

[16] داخل، عزيز. مقدمة في فيزياء الجسم الصلب. الجزء الثاني ديوان المطبوعات الجامعية، الجزائر. (1988).

[17] تقلا، فاروق كامل. مقدمة في فيزياء أشباه الموصلات. ديوان المطبوعات الجامعية، بن عكنون، الجزائر.

[18] الذويب، موسى المبروك. أساسيات نبائط المواد شبه الموصلة. ديوان المطبوعات الجامعية، الشلف، الجزائر. (2017).

[19] Morin, F.J, Maita, J.P. Conductivity and Hall Effect in the Intrinsic Range of Germanium. *Physical Review*, 94(6), pp 1525-1529. (1954).

[20] Levinshtein, M. E, Rumyantsev, S. L, Shur, M. S, (Eds.). Properties of Advanced Semiconductor Materials: GaN, AlN, InN, BN, SiC, SiGe. *John Wiley & Sons*. (2001).

[21] Magnetic susceptibility of the elements and inorganic compounds, in Handbook of Chemistry and Physics 81st edition, CRC press. (2016).

[22] Bentouila, O. Étude des verres dopés par des terres rares pour les applications lasers et amplifications optiques, *Thèses Doctorat en sciences*, Université de Ouargla, Algérie. (2016).

[23] Washio, K. SiGe HBT and BiCMOS technologies for optical transmission and wireless communication systems. *IEEE transactions on electron devices*, 50(3), 656-668. (2003).

[24] Tao, S. H, Bolger, P. M. Hazard assessment of germanium supplements. *Regulatory toxicology and pharmacology*, 25(3), 211-219. (1997).

[25] Siouani, C. Etude des propriétés physiques des métaux de transition (V, Au, Ag, Cu) dans les cages de germanium, *Thèses Doctorat en sciences*, Université de Béjaia, Algérie. (2018).

[26] Djaadi, S. Etude d'un semi-conducteur dopé à l'usage des composants optoélectroniques. *Thèses Doctorat*, Université d'Ouargla, Algérie. (2021).

[27] Tariket, Y. Etude des propriétés de certains clusters. *Thèse Doctorat*, université de Sétif, Algérie. (2020).

- [28] Mahtout, S, Théorie et calcul des propriétés physiques des clusters. *Thèses Doctorat en sciences*, Université de Bejaia, Algérie. (2007).
- [29] Sporea, C. E. Structures et propriétés d'agrégats de silicium dopés avec des alcalins. *Thèses Doctorat*, Université de Rennes, France. (2007).
- [30] M.J. Gillan, *J. Phys. : Condens. Matter*, 689–7111. (1989).
- [31] Belkhir, M. A, Mahtout, S, Belabbas, I, Samah, M. Structure and electronic property of medium-sized silicon clusters. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 31(1), 86-92. (2006).
- [32] Safer, S. Contribution à l'étude des propriétés physiques des nanostructures de semi-conducteurs purs et dopés, *Thèses Doctorat*, Université de Bejaia, Algérie. (2018).
- [33] Davis, H. L, Jellinek, J, Berry, R. S. *J. Chem. Phys.* 86, 6456. (1987).
- [34] Wang, J, Han, J. G. The growth behaviors of the Zn-doped different sized germanium clusters: a density functional investigation. *Chemical Physics*, 342(1-3): p. 253-259. (2007).
- [35] Kittel, C, McEuen, P. Introduction to solid state physics, Wiley New York. (1996).
- [36] Siouani, C, et al. Structure, stability, and electronic and magnetic properties of  $VGe_n$  ( $n=1-19$ ) clusters. *The Journal of Physical Chemistry A*, 121(18): p. 3540-3554. (2017).
- [37] Burton, G.R, et al, Photoelectron spectroscopy and zero electron kinetic energy spectroscopy of germanium cluster anions. *The Journal of chemical physics*, 104(8): p. 2757-2764. (1996).
- [38] Bandyopadhyay, D, Sen, P. Density functional investigation of structure and stability of  $Ge_n$  and  $Ge_n Ni$  ( $n=1-20$ ) clusters: Validity of the electron counting rule. *The Journal of Physical Chemistry A*, 114(4): p. 1835-1842. (2010).
- [39] Ögüt, S, Chelikowsky, J.R. Structural changes induced upon charging Ge clusters. *Physical Review B*, 55(8): p. R4914. (1997).

- [40] Schmude, Jr, R.W, Gingerich, K.A. Thermodynamic investigation of small germanium–tin clusters with a mass spectrometer. *The Journal of chemical physics*, 109(8): p. 3069-3071. (1998).
- [41] Han, J. G, Zhang, P. F, Li, Q. X, Gao, H, Cao, G. Y, Sheng, L. S, & Zhang, Y. W. A theoretical investigation of  $\text{Ge}_n\text{S}_n$  ( $n= 1-4$ ) clusters. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 624(1-3), 257-265. (2003).
- [42] Singh, A.K, Kumar, V, Kawazoe, Y. Thorium encapsulated caged clusters of germanium:  $\text{Th@ Ge}_n$ ,  $n= 16, 18,$  and  $20$ . *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(32): p. 15187-15189. (2005).
- [43] Wang, J, Han, J. G. A computational investigation of copper-doped germanium and germanium clusters by the density-functional theory. *The Journal of chemical physics*, 123(24): p. 244303. (2005).
- [44] Hou, X. J, Gopakumar, G, Lievens, P, & Nguyen, M. T. Chromium-doped germanium clusters  $\text{CrGe}_n$  ( $n= 1- 5$ ): geometry, electronic structure, and topology of chemical bonding. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(51), 13544-13553. (2007).
- [45] Zhao, W. J, Wang, Y. X. Geometries, stabilities, and electronic properties of  $\text{FeGe}_n$  ( $n= 9-16$ ) clusters: Density-functional theory investigations. *Chemical Physics*, 352(1-3): p. 291-296. (2008).
- [46] Jing, Q, Tian, F. y, Wang, Y.X. No quenching of magnetic moment for the  $\text{Ge}_n\text{Co}$  ( $n= 1- 13$ ) clusters: First-principles calculations. *The Journal of chemical physics*, 128(12): p. 124319. (2008).
- [47] Wang, J, Han, J. G. Geometries, Stabilities, and Vibrational Properties of Bimetallic Mo2-Doped  $\text{Ge}_n$  ( $n= 9- 15$ ) Clusters: A Density Functional Investigation. *The Journal of Physical Chemistry A*, 112(14): p. 3224-3230. (2008).
- [48] Zhao, W. J, Wang, Y. X. Geometries, stabilities, and magnetic properties of  $\text{MnGe}_n$  ( $n= 2-16$ ) clusters: density-functional theory investigations. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 901(1-3): p. 18-23. (2009).

- [49] Tai, T.B, Nguyen, H.M.T. Nguyen, M.T. The group 14 cationic clusters by encapsulation of coinage metals  $X_{10}M^+$ , with X= Ge, Sn, Pb and M= Cu, Ag, Au: Enhanced stability of 40 valence electron systems. *Chemical physics letters*, 502(4-6): p. 187-193. (2011).
- [50] Kumar, M, Bhattacharyya, N, Bandyopadhyay, D. Architecture, electronic structure and stability of  $TM@ Ge_n$  (TM= Ti, Zr and Hf; n= 1-20) clusters: a density functional modeling. *Journal of molecular modeling*, 18(1): p. 405-418. (2012).
- [51] Deng, X. J, et al, Photoelectron spectroscopy and density functional calculations of  $VGe_n$  (n= 3–12) clusters. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(20): p. 11048-11055. (2015).
- [52] Jaiswal, S, Kumar, V. Growth behavior and electronic structure of neutral and anion  $ZrGe_n$  (n= 1–21) clusters. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1075: p. 87-97. (2016).
- [53] Jin, Y, et al. Structural and electronic properties of ruthenium-doped germanium clusters. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(15): p. 8399-8404. (2016).
- [54] Djaadi, S, Aiadi, K.E, Mahtout, S. First principles study of structural, electronic and magnetic properties of  $SnGe_n$  (0,±1)(n= 1–17) clusters. *Journal of Semiconductors*, 39(4): p. 042001. (2018).
- [55] Bandyopadhyay, D. Electronic structure and stability of anionic  $AuGe_n$  (n= 1–20) clusters and assemblies: a density functional modeling. *Structural Chemistry*, 30(3): p. 955-963. (2019).
- [56] Siouani, C, Mahtout, S, Rabilloud, F. Structure, stability, and electronic properties of niobium-germanium and tantalum-germanium clusters. *Journal of molecular modeling*, 25(5): p. 113. (2019).
- [57] Mahtout, S, Siouani, C, Rabilloud, F. Growth behavior and electronic structure of noble metal-doped germanium clusters. *The Journal of Physical Chemistry A*, 122(2): p. 662-677. (2018).
- [58] Lasmi, M, Mahtout, S, & Rabilloud, F. The effect of palladium and platinum doping on the structure, stability and optical properties of germanium clusters: DFT study of  $PdGe_n$  and  $PtGe_n$  (n= 1–20) clusters. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1181, 112830, (2020).

- [59] Lasmi, M, Mahtout, S, Rabilloud, F. Growth behavior and electronic and optical properties of  $\text{IrGe}_n$  ( $n= 1-20$ ) clusters. *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 23, no 1, p. 1-12. (2021).
- [60] MahdaviFar, Z, Afshari, M, Bagheri, A, Arab, A. Systematic investigation of structure and optoelectronic properties of  $\text{Ge}_n$  ( $n= 3-20$ ),  $\text{MGe}_9$  ( $M= \text{Ga, Si, Sn, As}$ ) and  $\text{Ga}_x\text{Ge}$  ( $10-x$ ) ( $x= 1-10$ ) Clusters: *Computational approach. Polyhedron*, 193, 114874. (2021).
- [61] Szegedi, S, Váradi, M, Buczkó, C. M, Várnagy, M, Sztaricskai, T. Determination of boron in glass by neutron transmission method. *Journal of radioanalytical and nuclear chemistry*, 146(3), 177-184. (1990).
- [62] Dean, C. R, Young, A. F, Meric, I, Lee, C, Wang, L, Sorgenfrei, S, Hone, J. Boron nitride substrates for high-quality graphene electronics. *Nature nanotechnology*, 5(10), 722-726. (2010).
- [63] Oganov, A. R et al. Ionic high-pressure form of elemental boron. *Nature*, 457(7231), 863-867. (2009).
- [64] Van Setten, M. J, Uijtewaal, M. A, de Wijs, G. A, de Groot, R. A. Thermodynamic stability of boron: The role of defects and zero point motion. *Journal of the American Chemical Society*, 129(9), 2458-2465. (2007).
- [65] May, G. S, Spanos, C. J. Fundamentals of semiconductor manufacturing and process control. *John Wiley & Sons*. (2006).
- [66] Canfield, P. C, Crabtree, G. W. Magnesium diboride: better late than never. *Phys. Today*, 56(3), 34-40. (2003).
- [67] Braccini, V, Nardelli, D, Penco, R, Grasso, G. Development of ex situ processed  $\text{MgB}_2$  wires and their applications to magnets. *Physica C: Superconductivity*, 456(1-2), 209-217. (2007).
- [68] Mehrer, H. Diffusion in solids: fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes. *Springer Science & Business Media*. (Vol. 155). 385-393. (2007).

- [69] Spinardi, G. Road-mapping, disruptive technology and semiconductor innovation: the case of gallium arsenide development in the UK. *Technology Analysis & Strategic Management*, 24(3), 239-251. (2012).
- [70] Laperche, V, Bodénan, F, Dictor, M. C, Baranger, P. Guide méthodologique de l'arsenic, appliqué à la gestion des sites et sols pollués. *Rapport BRGM RP-52066-FR*. (2003).
- [71] Wang, S, Mulligan, C. N. Occurrence of arsenic contamination in Canada: sources, behavior and distribution. *Science of the total Environment*, 366 (2-3), 701-721. (2006).
- [72] Raub, C. J. The Minting of Platinum Roubles-PART I: History and Current Investigations. *Platinum Metals Review*, 48(2), 66-69. (2004).
- [73] Pitchkov, V. N. The discovery of ruthenium. *Platinum Metals Review*, 40(4), 181-188. (1996).
- [74] Emsley, J. Nature's building blocks: an AZ guide to the elements. *Oxford University Press*. (2011).
- [75] George, M. W. Minerals Yearbook: Platinum-Group Metals. *US Geological Survey*. (2007).
- [76] Schubert, K. Ein Modell für die Kristallstrukturen der chemischen Elemente. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 30(1), 193-204. (1974).
- [77] Audi, G, Bersillon, O, Blachot, J, Wapstra, A. H. The NUBASE evaluation of nuclear and decay properties. *Nuclear Physics A*, 624, 1-124. (2003).
- [78] Le, V. G, Vu, C. T, Shih, Y. J, Huang, Y. H. Highly efficient recovery of ruthenium from integrated circuit (IC) manufacturing wastewater by Al reduction and cementation. *RSC advances*, 9(44), 25303-25308. (2019).
- [79] Hydes, P. C. Electrodeposited ruthenium as an electrical contact material. *Platinum Metals Review*, 24(2), 50-55. (1980).
- [80] Hayat, M. A. Stains and cytochemical methods. *Springer Science & Business Media*. (1993).

[81] Cao, Z, Cao, H. G. Unified Field Theory and Topology of Nuclei. *International Journal of Physics*, 2(1), 15-22. (2014).



الفصل الثاني

# نظريات وبرامج الحساب

## نظريات وبرامج الحاسب

تعرف المحاكاة على أنها نموذج لنظام أو مشكلة موجودة في الواقع، بحيث يرمج هذا الواقع داخل الحاسب الآلي على شكل معادلات تمثل بدقة العلاقات المتبادلة بين مكوناتها المختلفة وبالتالي يصبح الحاسب مختبرا له القدرة الفائقة على التنوع في مجال التعليم المبني على التجريب. وتقوم برامج المحاكاة على مجموعة من نظريات وطرق الحاسب بغرض تبسيط وتسهيل دراسة أي نظام [2,1].

من خلال هذا الفصل - الفصل الثاني والذي عنون ب: نظريات وبرامج الحاسب - نستعرض وصف عام وموجز لأهم نظريات الحاسب المستخدمة - نظرية الكثافة التابعة  $DFT$  ونظرية الكثافة التابعة المتعلقة بالزمن  $TDDFT$  - ومختلف التقريبات إلى جانب وصف عام لبرامج المحاكاة - برنامج المحاكاة  $SIESTA$  وبرنامج  $Quantum Espresso$  - التي إعتدناها في حساباتنا وأهم طرق الحاسب المدججة فيها. والتعرف على كيفية إستخدامها لحساب مختلف الخصائص.

### II .1. نظرة عامة حول النماذج النظرية

#### II .1.1. معادلة شرودينغر

تشكل المواد الصلبة من مزيج من الجسيمات الأولية أنويه موجبة الشحنة وإلكترونات سالبة الشحنة تتفاعل كهربائيا فيما بينها ( تفاعل نواة-نواة وتفاعل إلكترون-نواة وتفاعل إلكترون-إلكترون). ولتحديد وإيجاد الخصائص الفيزيائية والكيميائية للأنظمة ومعرفة البنية الإلكترونية لها، تكون الميكانيكا الكلاسيكية في هذه الحالة غير قادرة وغير كافية لذلك ويكون من الضروري إستخدام ميكانيكا الكم التي تركز على إيجاد حلول لمعادلة شرودينغر [4,3]. هذه الأخيرة التي تصف البنية الإلكترونية لنظام متعدد الأنوية والإلكترونات وضعها العالم  $Erwin Schrödinger$  (1871-1961) تكتب على الشكل:

$$H\Psi = E\Psi \quad (I - II)$$

أين:

$\Psi$ : تابع الموجة وفقا لإحداثيات الأنوية والإلكترونات يضم جميع معلومات النظام.

$E$  : الطاقة الكلية للنظام للحالات المستقرة المكون من  $N$  نواة و  $n$  إلكترون.

$H$  : المؤثر الهاملتوني يعبر عنه بمجموع خمس حدود لطاقة النظام المؤلف من الطاقة الحركية لكل الجسيمات وطاقة التفاعل فيما

بينها وعند غياب حقل خارجي يكتب على النحو التالي:

$$H_{total} = T_e + T_n + V_{n-e} + V_{e-e} + V_{n-n}$$

أين:

$T_e$  : الطاقة الحركية للإلكترونات.

$T_n$  : الطاقة الحركية للأنوية.

$V_{n-e}$  : الطاقة الكامنة لتفاعل نواة-إلكترون.

$V_{e-e}$  : الطاقة الكامنة للتفاعل بين الإلكترونات ويسمى بمصطلح هارترتي *Hartree*.

$V_{n-n}$  : الطاقة الكامنة للتفاعل بين الأنوية.

المعادلة (I - II) وبهذا الشكل هي معادلة معقدة ومستحيلة الحل لهذا أقترحت عدة نظريات وتقريبات لتبسيطها

ومعالجتها تحليلا من أجل تحديد الخصائص الفيزيائية والكيميائية لمختلف الأنظمة [5].

## II. 2.1. تقريب بورن أوبن هايمر Born Openheimer

نظرا إلى أن كتلة الإلكترونات  $m_e$  صغيرة جدا مقارنة بكتلة الأنوية  $m_n$  -  $\left(\frac{m_n}{m_e} = 1800\right)$  - فإن سرعة

الإلكترونات أكبر بكثير من سرعة الأنوية والتي تعتبر ساكنة وبالتالي فإن الطاقة الحركية لهذه الأنوية تكون معدومة  $T_n = 0$  وقيمة

الطاقة الكامنة للتفاعل بين الأنوية ثابتة  $V_{n-n} = cste$  وعليه يمكننا أن نفترض فصل حركة الإلكترونات عن الأنوية وهذا هو

التقريب الأدياباتيكوي (الكظوم) لـ *Born Oppenheimer*. ويتم حل معادلة شرودينغر لمجموعة من المواضيع الثابتة للأنوية.

هذا التقريب هو الخطوة الأولى نحو حل المعادلة (I - II)، لكنه لا يزال غير كاف بسبب صعوبة وصف التفاعل بين

الإلكترونات ولذلك نحن بحاجة لتقريب اخر [6,7].

## II. 3.1. Hartree-Fock تقريب هارترى-فوك

على الرغم من التقريب الذي وضع من قبل بورن-أوبن هايمر إلا أن شكل المعادلة شرودينغر يبقى غير قابل للحل الرياضي إلا من أجل ذرة الهيدروجين وأشباه الهيدروجين. لذلك أقتربت عدة تقريبات لتعويضه أهمها تقريب هارترى-فوك والذي يعتمد على نموذج الإلكترونات الحرة (الإلكترون المستقل) أي أن كل إلكترون يتحرك منفرد في الحقل المتوسط المتولد عن الأنوية وباقي الإلكترونات الأخرى، بمعنى يتغير المشكل لدينا من عدد كبير من الإلكترونات إلى إلكترون وحيد. يستخدم هذا التقريب على نطاق واسع في كيمياء الكم لدراسة الذرات والجزيئات إلا أنه أقل دقة في فيزياء الجسم الصلب. حيث يتطلب تحديد الخصائص الإلكترونية لنظام مكون من  $N$  جسيم. ففي عام 1930م بين العالم فوك *Fock* أن الدالة الموجية لهارترى لا تختم مبدأ الاستبعاد لبولي فقام بتحسين نموده وذلك بإدخال مبدأ السبين لنظام الإلكترونات ومن بين الصعوبات التي تصادف حساب بنية عصابات الطاقة هو تحديد الكمون داخل البلورة. كمون التبادل هو الحد الذي أحدث الفرق بين تقريب هارترى وتقريب هارترى فوك [9,8].

## II. 2. نظرية الكثافة التابعة DFT

تعطى نظرية الكثافة التابعة *DFT* بهدف إيجاد خصائص الحالة الأساسية لنظام مكون من عدد محدد من الإلكترونات في حالة تفاعل كولومبي مع أنوية نقطية وهذا بمساعدة المعلوم الوحيد وهو الكثافة الإلكترونية. إذن فالمفهوم الأساسي لنظرية الكثافة التابعة هو أنه يمكن التعبير عن طاقة نظام إلكتروني بدلالة كثافته.

مبدأ نظرية الكثافة التابعة هو إعادة صياغة المسألة الكمومية وتحويلها من مسألة نظام متعدد الجسيمات إلى مسألة أحادية الجسيمة عن طريق التخلي عن التعامل مع دالة الموجة والاستعانة بدالة الكثافة الإلكترونية والدافع وراء هذا هو التقليل من عدد المتغيرات التي تدخل في الحساب.

وتهدف نظرية الكثافة التابعة بشكل رئيسي إلى التنبؤ بطاقات الارتباط الموجودة بين الذرات بالإعتماد على مبادئ ميكانيك الكم. تعتمد على نظريتين أساسيتين وضعتا من قبل العالمين هوهنبرغ *Hohenberg* وكوهان *Kohn*. وشهدت هذه النظرية عدة تطورات عبر التاريخ.

فقد ظهرت الفكرة الأساسية لهذه النظرية عام 1927م على يد العالمان توماس وفيرمي بحيث تعتمد طريقة توماس فيرمي على نموذج إحصائي لتقريب التوزيع الإلكتروني حول الذرات. هذا النموذج أعطى صورة عن إمكانية الاعتماد على الكثافة الإلكترونية لحساب الطاقة الحركية. لكن هذا النموذج أعطى نتائج ضعيفة لأنهما أهملتا الارتباط بين الإلكترونات.

في عام 1964م قام كل من العالمان هوهنبرغ وكوهن بوضع القاعدة الأساسية للنظرية من خلال نظريتهما التي أثبتت إمكانية إستغلال الكثافة في حساب خصائص النظام. لكنها بقيت من غير تطبيق إلى أن أكمل العالم كوهن ما بدا به وأوجد تطبيقا لها [12,11,10].

### 1.2.II. نظريتا هوهانبرغ وكوهن Hohenberg and Kohn

نظرية الكثافة التابعة تعتمد على النظريتين المطروحتين من طرف هوهانبرغ وكوهن وهي قابلة للتطبيق على أي نظام من الجسيمات المتفاعلة.

#### ➤ النظرية الأولى:

تعتمد هاته النظرية على أخذ الطاقة الكلية لنظام الإلكترونات ( لغاز الإلكترونات ) المتفاعلة في كمون خارجي ( كمون الأنوية ) كتابع وحيد للكثافة الإلكترونية  $\rho(r)$ .

#### ➤ النظرية الثانية:

تنص النظرية الثانية على أن الكثافة الإلكترونية للحالة الأساسية توافق أقل قيمة للطاقة وكل خصائص الحالة الأساسية هي تابع لكثافة الإلكترونات.

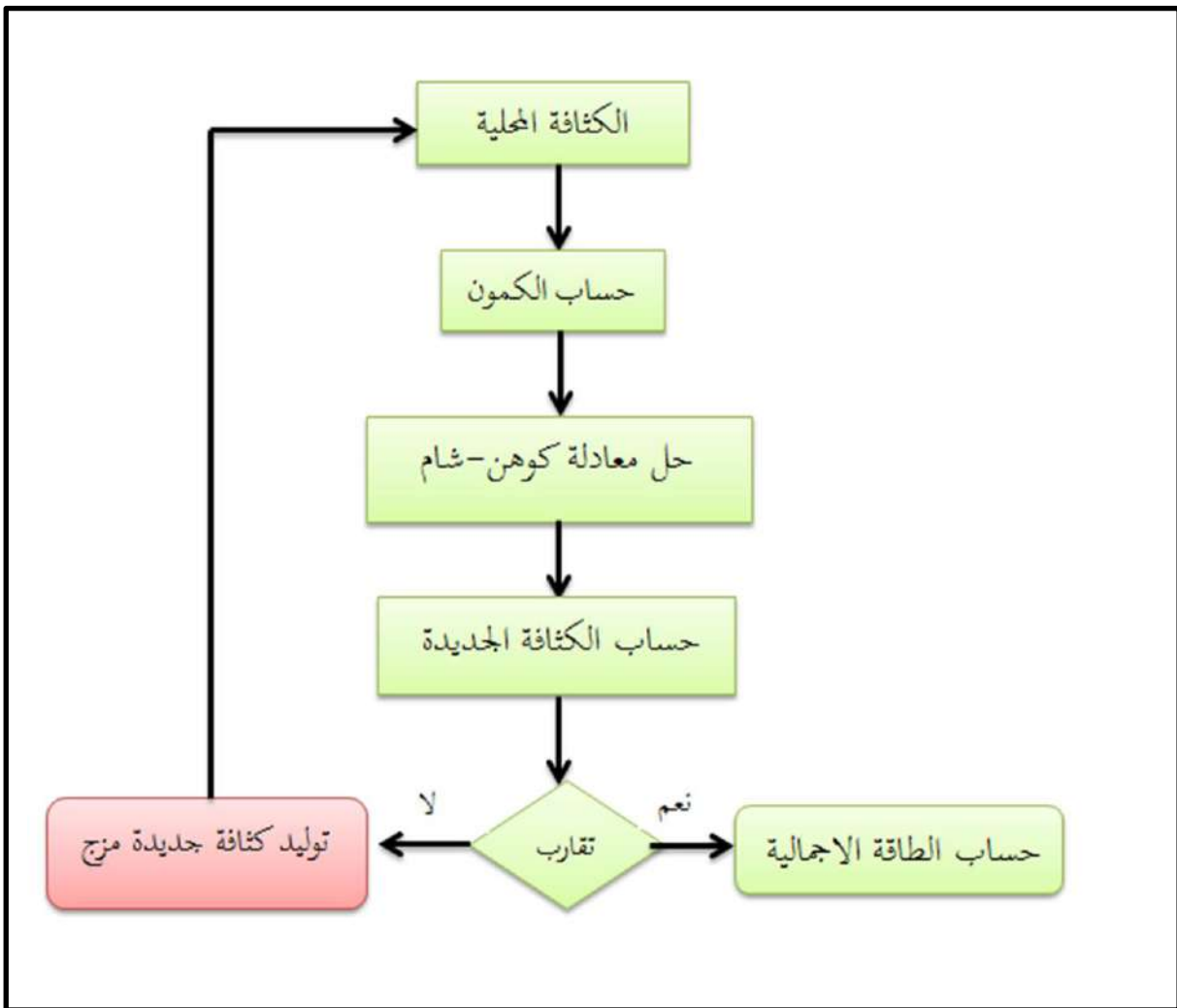
تحديد دالة هوهانبرغ-كوهن تمكننا من تحديد الطاقة الكلية وكثافة الشحنة للحالة الأساسية من أجل كمون خارجي معطى لكن للأسف هذا ما عجزت عنه النظرية.

أظهر كل من هوهانبرغ وكوهن أن الكثافة التي تعطي القيمة الدنيا هي كثافة الحالة الأساسية للجسيمات بالتحديد وكل خصائص الحالة الأساسية هي تابع لكثافة الإلكترونات ومع ذلك فإن نظريات هوهانبرغ وكوهن لا تعطي إمكانية لإيجاد الطاقة الدنيا أي طاقة الحالة الأساسية  $E_0$  وكثافة الحالة الأساسية  $\rho_0$  [14,13,12].

## 2.2.II. معادلة كوهن-شام Kohan-Sham

قام كل من كوهن وشام بتطوير نظرية الكثافة التابعية من خلال وضع معادلات محاكية لمعادلة شرودينغر بهدف تحديد الدوال الموجية التي توافق أقل قيمة للطاقة الكلية. بحيث تلخصت فكرتهما بتحويل جملة الإلكترونات المتفاعلة ضمن الكمون الحقيقي إلى جملة إفتراضية غير متفاعلة تتحرك الإلكترونات فيها ضمن كمون كوهن-شام الناشئ عن جميع الأنوية والإلكترونات الأخرى ولها نفس الكثافة والتي يتم إيجادها عن طريق حل متسق ذاتيا لمجموعة من المعادلات شرودينغر للجسيم [16,15] الشكل

(1.II).



الشكل (1.II) : خوارزمية حل معادلة كوهن-شام [1].

وضع كل من كوهن-شام في عام 1965م كثافة الإلكترونات كمجموع كثافة الجسيمات مع إستخدام مبدأ التغير للحصول على طاقة الحالة الأساسية.

ترتكز مختلف طرق حساب بنية عصابات الطاقة مبدئيا على نظرية الكثافة التابعة وهذا حسب إستخدامها لكثافة الكمون ومدارات كوهن-شام. فحل معادلات كوهن-شام يسمح لنا بإيجاد الكثافة الإلكترونية بدقة، شريطة أن تكون طاقة تبادل-إرتباط محددة بدقة، حل هذه المعادلات هو تكراري أي إستخدام الحلقة التكرارية الموضحة في الشكل (1.11) بحيث تكون الطاقة الكلية عند القيمة الدنيا وتطبق على النقاط عالية التناظر في منطقة بريلون الأولى لتسهيل الحساب. ولأجل تحقيق التقريب المطلوب أدخلت الكثافة المحلية (الأولية) للشحنة في الحساب ما يؤدي إلى معرفة الطاقة الإلكترونية الإجمالية للنظام.

من أجل تفعيل الحساب نحن بحاجة إلى تقريب من أجل عبارة طاقة تبادل-إرتباط والتي لا نعلم عبارة كثافة الحالة أو المدارات وبالتالي إستخدام التقريبات يكون ضروري في الحسابات العددية من أجل تطبيق نظرية الكثافة التابعة [18,17].

### 3.11. مختلف التقريبات

المشكلة الأساسية في نظرية الكثافة التابعة هي غموض عبارة كمون تبادل-إرتباط فهو غير محدد إلا من أجل غاز الإلكترونات الحرة وهذا ما يجعل حل معادلات كوهن-شام بالأمر صعب وحينها نكون بحاجة إلى كمونات تبادل-إرتباط تقريبية. من بين أهم التقريبات التي تسمح بحساب بعض المقادير الفيزيائية تقريب الكثافة المحلية  $LDA$  وتقريب التدرج المعمم  $GGA$ .

### II 1.3. تقريب الكثافة المحلية LDA

يعتمد تقريب الكثافة المحلية  $LDA$  فقط على الكثافة المحلية المقترحة من قبل كوهان وشام بالتوازي في عام 1965م وإنشاء المعادلة الخاصة بهم. والفكرة الأساسية هي أنه يمكن تقدير طاقة تبادل-إرتباط لنظام إلكترونات غير متجانس بإعتباره محليا (موضعا) متجانس. نتائج كثافة غاز إلكترونات متجانس تساوي إلى الكثافة المحلية لنظام حقيقي. مجموع كل المساهمات النقطية توفر طاقة تبادل-إرتباط. من أجل الأنظمة المغناطيسية تقريب الكثافة المحلية يجب أن يمتد إلى تقريب الكثافة المحلية للسبين  $LSDA$  أين طاقة تبادل-إرتباط هي تابع إلى كل من كثافتي السبين الأعلى والسبين الأسفل [21,20,19].

## II. 2.3. تقريب التدرج المعمم GGA

يستخدم تقريب التدرج المعمم *GGA* للتخفيف من القصور الموجود في تقريب الكثافة المحلية *LDA*. ويقوم هذا التقريب على التوضيح بشكل أفضل التجانس في الكثافة عن طريق إدخال المشتق الأول للكثافة الإلكترونية في عبارة طاقة تبادل-إرتباط بشكل عام. إذ تعتبر أن طاقة تبادل-إرتباط لا تتعلق فقط بالكثافة في كل نقطة ولكن أيضا بالتدرج فيها. أي أن تقريب التدرج المعمم أخذ بعين الاعتبار تغير كثافة الإلكترونات عبر التدرج. بمعنى النتيجة المتحصل عليها في تقريب الكثافة المحلية *LDA* نعيد ترجمتها كسلسلة لمنشور تايلور في تقريب التدرج المعمم *GGA* [23,22].

## II. 4. أقسام طرق الحساب

حل معادلات كوهن-شام توجد عدة طرق يمكننا تصنيفها إلى فئتين وهذا وفقا للتقريب المعتمد لدراسة إلكترونات النظام إما بشكل كامل أو جزئي. حيث يوجد أسلوب الكمون الكامل *Full potential* وأسلوب الكمون الزائف *pseudopotential*.

### II. 1.4. طريقة كمون كل الإلكترونات all-électrons

على خلاف طريقة الكمون الزائف فإن طريقة الكمون الكامل *Full potential* تأخذ بعين الاعتبار كل الإلكترونات أي إلكترونات التكافؤ وإلكترونات القلب. ويبرر هذا الحاجة إلى المعلومات المحتواة حول منطقة النواة كالمعلومات المتعلقة ب: الحقول فائقة الدقة *hyperfins* وإثارة مستويات القلب [25,24]. وهناك عدة أنواع من الكمون كل الإلكترونات نذكر منها على سبيل المثال:

➤ الجمع الخطي للمدارات الذرية *LCAO* وتنفذ هذه الطريقة في برنامج الحساب *CRYSTAL*.

➤ الأمواج المستوية المتزايدة وتنفذ هذه الطريقة في برنامج الحساب *WIEN2k*.



## II.2.4.2. طريقة الكمون الزائف

### II.1.2.4.1. تعريف طريقة الكمون الزائف

من المعلوم في فيزياء الجوامد أن معظم الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد تتعلق بشكل كبير بالكترونات التكافؤ أكثر منها من إلكترونات القلب. ولهذا الفكرة ما يبررها بشكل جيد لأن مدارات القلب لديها طاقة منخفضة ( أقل ) وتقع بالقرب من النواة فهي ليست حساسة للتغيرات مع الوسط الذري ولا تشارك في أي من الروابط الكيميائية. علاوة على ذلك يصعب تمثيلها في قاعدة وذلك لإمتلاكها عادة تذبذبات أو إهتزازات قوية حول النواة. من ناحية أخرى، فإن مدارات التكافؤ ليست محلية ( قريبة ) جدا وتمتد بعيدا عن النواة لذا فهي التي تحدد بالدرجة الأولى الخصائص الفيزيائية والكيميائية.

من هذا المنطلق تأسست الفكرة الأساسية لطريقة الكمون الزائف ( الكمون الكاذب ) والتي تتمثل في الحصول على حالات التكافؤ لنظام ذرة وجزيئ وبلور... الخ. دون الحاجة لحساب حالات القلب التي تعتبر ليست ضرورية من أجل وصف خصائص النظام. وبشكل اخر هي عبارة عن إحتزال النظام (النواة + جميع الإلكترونات) إلى نظام إلكترونات التكافؤ وذلك بإستبدال كمون النواة وإلكترونات القلب التي ترتبط إرتباطا وثيقا بالنواة بكمون أيوني فعال يؤثر على إلكترونات التكافؤ. وبذلك سيتم تبسيط الحسابات فقط إلى إلكترونات التكافؤ التي سيتم إختيارها [28,27,26].

### II.2.2.4.2. بناء الكمون الزائف Construction of a Pseudopotential

الكمون الزائف يجب أن يحقق الخصائص التالية [30,29]:

- يجب أن يكون تجميعي (تكميلي) مما يعني أن الكمون الزائف الكلي لعدة ذرات هو مجموع الكمون الزائف للذرات فردية.
- يجب أن يكون الكمون الزائف تحويلي مما يعني أنه في الأوساط الكيميائية المختلفة يمكن إستعمال نفس الكمون الزائف.
- ينتج من التغيرات المنخفضة للكمون كما في حالة الكمون الباطني الحقيقي.
- من الضروري إستعمال كمونات زائفة مختلفة من أجل الحالات (s.p.d) بمعنى الكمون الزائف يتعلق بالعزم الزاوي

(كمون زائف غير محلي).

لتوليد الكمونات الزائفة توجد العديد من الطرق. وكل طريقة تختلف عن الأخرى بشروط خاصة إضافية. تنقسم طرق إنشاء الكمون الزائف إلى مجموعتين: طرق حفظ المعيار (طويلة محفوظة) *normes conservées* وطرق أخرى غير حافظة للمعيار *Non – linear heart*.

### ➤ الكمون الزائف بمعيار محفوظ أو طويلة محفوظة

تم تطوير الكمون الزائف ذو المعيار أو الطويلة المحفوظة سنة 1997م بواسطة كل من *Schuter, Hamann HSC* و *Chiang*. وهذا عندما إقترحوا طريقة لإستخراج أحسن كمون زائف من المبادئ الأولية للحساب. حيث كان لإنشاء الكمون الزائف ذو الطويلة المحفوظة مكانا خاصا في تطوير شبه الكمونات في الحسابات من المبادئ الأولية *ab – initio*، لأنه يبسط تطبيقها ويجعلها أكثر دقة ويمكن تحويلها، حيث يجب أن تكون شبه دالة الموجة ودوال الموجة الحقيقية متطابقة خارج منطقة القلب، وأن تتقارب الشحنة الموجودة في منطقة القلب مع الشحنة الحقيقية في تلك المنطقة، لهذا السبب يقال أن هذا النوع من شبه الكمون ذو الطويلة المحفوظة. وقد تطورت فعالية الكمونات الزائفة بصورة ملحوظة عن طريق الإنشاء الذي طرحه فيليبس كلاين مان *phillips – klein man* والذي يتم وضعه مباشرة في شكلية أو عبارة بدون السبين. عائلات الكمونات الزائفة من نوع معيار محفوظ تحترم الشروط التالية [32,31]:

- يجب أن تتساوى دوال الموجة للكمونات الزائفة وكل الإلكترونات من أجل توزيع إلكتروني مختار للذرة.
- دوال الموجة الزائفة لا ينبغي أن تمتلك أسطح عقدية (لا يجب أن تصادف عقد).
- تتساوي دوال الموجة الزائفة وكل الإلكترونات في نصف قطر القلب المختار.
- داخل مجال نصف قطر القلب المختار معايير دوال الموجة الزائفة وكل الإلكترونات متساوية.
- المشتقات اللوغارتمية لدوال الموجة الزائفة وكل الإلكترونات تتوافق من أجل نصف قطر أقل من أو يساوي نصف قطر قص المختار.

## ➤ الكمون الزائف الفائق الليونة لفاندريليت ultra soft–Vanderbilt

إستطاع فاندريليت في عام 1990م أن ينشئ كمونات زائفة جديدة بحيث تكون دوال الموجة الزائفة سلسلة في داخل المنطقة الباطنية. ولهذا سميت بالكمونات الزائفة الفائقة السلاسة أو الليونة. الهدف من هذه الكمونات هو تقليص في القيمة طاقة القص أو القطع اللازمة لتحديد المدارات المتمركزة وذلك عن طريق إستعمال نصف قطر قص أكبر من المستعمل في الكمون الزائف بمعيار محفوظ [33].

## ➤ تصحيح الكمون الزائف بمعيار غير محفوظ Non-linear heart

عند إستخدامنا للكمونات الزائفة فإننا نفترض أن مساهمات إلكترونات القلب هي منفصلة عن تلك المتعلقة بإلكترونات التكافؤ عند حساب الطاقة أو توليد الكمون الزائف. كثافة الشحنة الإلكترونية تنقسم إلى: كثافة شحنة إلكترونات القلب وكثافة شحنة إلكترونات التكافؤ وهذا الإفتراض يعني أن الطاقة خطية مع الكثافة وهذا التقريب صالح فقط من أجل العناصر الخفيفة. لكن من أجل العناصر الثقيلة كالمعادن الإنتقالية هذه العلاقة تؤدي إلى الخطأ في الطاقة إذا ما أهملنا عدم خطية تبادل-إرتباط عند إستخداماتنا للكمونات زائفة. وهذا ما إستوجب علينا أن نأخذ بعين الإعتبار الطبيعة غير الخطية لطاقة تبادل-إرتباط ونحدد قيمتها المرتبطة بإلكترونات التكافؤ على النحو التالي: تؤخذ كثافة الشحنة مساوية إلى كثافة إلكترونات القلب في التوزيع الإلكتروني الذري الذي عمل على توليد الكمون الزائف وما علينا وصفه وتحديدده بدقة هو منطقة خارج منطقة القلب وهذا يعني قدم كثافة القلب فقط وبالتالي سنعمل على تخفيف من كثافة إلكترونات القلب وبنفس الطريقة بالنسبة لحالات التكافؤ ونحتفظ بكثافة الشحنة بالتحديد من أجل نصف قطر صغير بما يكفي لوصف بشكل صحيح منطقة التداخل بين القلب والتكافؤ [34].

## 5.II. الديناميكا الجزيئية Molecular Dynamics

تسمح الديناميكا الجزيئية *MD* بمحاكاة حركة الجزيئات أو الذرات المجهرية وحساب الخصائص الديناميكية الحرارية والإحصائية للمادة. فالمادة الصلبة أو السائلة أو الغازية تعتبر بمثابة مجموعة من الجسيمات التي تخضع لقوانين نيوتن الكلاسيكية، وبالتالي معرفة القوى والشروط الأولية هو أمر ممكن من حيث مبدأ حل معادلات نيوتن للحركة. للعثور على حالة النظام في أي

وقت يمكننا كتابة معادلات نيوتن من حيث الكمون بين الذرات والقوة. لكن من الناحية العملية، من المستحيل حل المعادلات التفاضلية المقترنة تحليليا بطريقة دقيقة. لأننا لا نعرف الكمون بشكل دقيق. لذلك يفترض شكل تجريبي للكمون والذي يحتوي على معلمات ملائمة تم تعديلها وفقا للبيانات التجريبية أو على الحسابات من المبادئ الأولية *ab-initio* للطاقة الكامنة [35,13].

يتم النظر في العديد من مخططات التكامل العددي مثل فري *verlet* أو ليفروغ *leafrog* ويمكن إستخدامها لحل المعادلات التفاضلية عدديا. يتضمن حل هذه المعادلات تحديد المواقع والسرعات الذرية في سلسلة من الخطوات الزمنية المنفصلة [36].

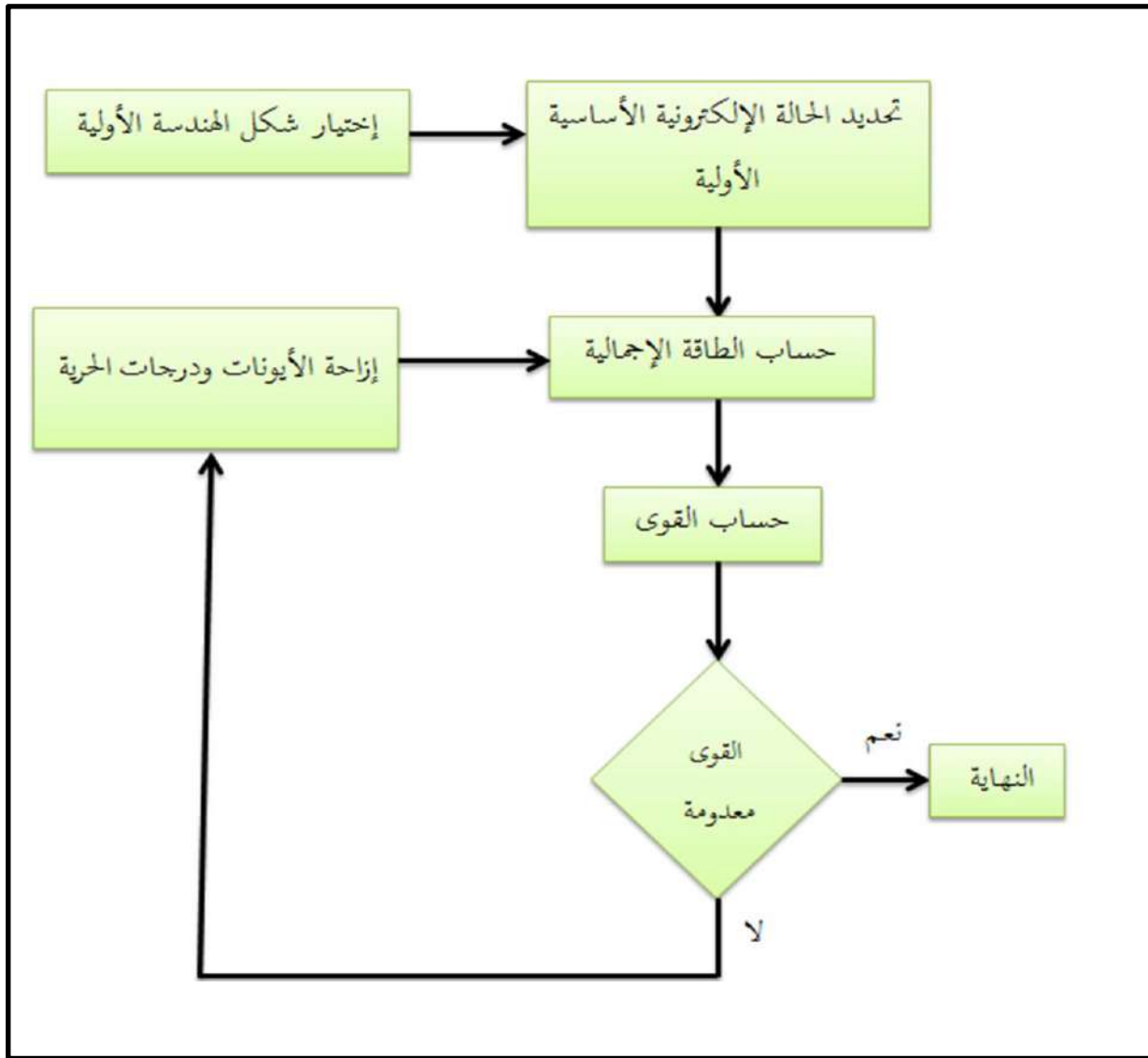
إن مفتاح محاكاة الديناميكا الجزيئية هو إختيار الكمون اعتمادا على نوع الأنظمة والخصائص المطلوبة. أكثر الكمونات المعروفة هي تلك الخاصة بـ *Leenard - Jones* و *Dzugutar* و *Stilinger - weber* و *Keating* [38,37].

الكمونات التجريبية لها مشكلة قابلية النقل. ومعلمة أساسية أخرى هي الخطوة الزمنية. من الناحية المثالية يجب أن تكون الخطوة واسعة لمحاكاة مقاييس الوقت الفعلي. لكن الإستقرار العددي لا يتطلب خطوات زمنية واسعة جدا (تقريبا  $1fs$ ). بإستخدام الميكانيكا الكلاسيكية من الممكن حساب الكميات الديناميكا الحرارية التي يمكن مقارنتها بالتجربة مثل الطاقة الحرة [39].

## 1.5.II. الديناميكا الجزيئية من البدأ *ab-initio* Molecular Dynamics

الميزة الرئيسية لديناميكا الجزيئية من البدأ *ab-initio MD* مقارنة بديناميكا الجزيئية الكلاسيكية *MD* هي أن الكمون بين الذرات للحالة الأساسية يتم حسابه بدقة من مبادئ ميكانيكا الكم. قابلية نقل الكمون بين الذرات ليست منتهية. يتم الحصول على قيمة الكمون بين الذرات للتكوين الثابت للنواة كطاقة إجمالية للنظام، وهي مجموع طاقات كوهن-شام  $E_{KS}$  والطاقة الكامنة للتنافر بين النواة-النواة. ويمكن حساب القوى من دالة موجة الحالة الأساسية ومصفوفة الهاميلتونية المشتقة وهذا بإستخدام نظرية هيلمان-فاينمان *Hellmann - Feynmann* [40]. قوة *Hellmann - Feynmann* هي مجرد تقدير. بالنسبة لأساس الأشعة المحلية نحتاج إلى إجراء تصحيح يعرف بإسم تصحيح بولاي *Pulay*. وبإستخدام هذه القوى يتم تحريك

الأيونات في مراحل الديناميكا الجزيئية MD ومن هذا الموضوع الجديد يتم حساب البنية الإلكترونية لإعطاء قيمة إجمالية جديدة للطاقة وتكرر العملية الشكل (2.ii) [41].



الشكل (2.ii) : مبدأ الديناميكا الجزيئية لتحديد حالة التوازن الأكثر إستقراراً [14].

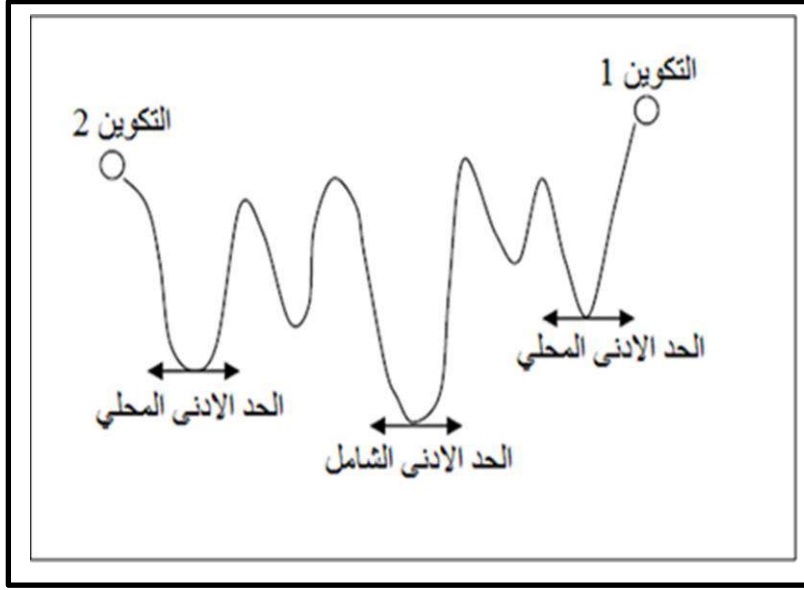
## 6.II. تحسين الهندسة

### 1.6.II. محاكاة التدرج المقارن Conjugate gradient

ترجع أصول هذه الطريقة إلى طريقة *Steepest Descent* المعروفة بإتباع خط المنحدر الأكبر. وهو يتألف من تحديد مجموعة دوال الموجة التي تقلل من إجمالي الطاقة، ويمكن إعتبار ذلك بمثابة مسار في منظر طبيعي جبلي (سطح طاقة) مغمور في ضباب كثيف. فكرة بسيطة للعثور على قاع الوادي هي إتباع الخط الأكثر إنحدارا مع كل خطوة [42].

في طريقة التدرج المقارن، يتم رسم خريطة المسار الذي تم إستكشافه بالفعل مع تقدم عملية التصغير. تكون عمليات التصغير وفقا للإتجاهات المدججة مستقلة، ويفقد الفضاء السفلي المراد إستكشافه بعد كل تكرار عندما يتم تقليل هذه المساحة إلى نقطة يتم الوصول إلى الحد الأدنى. ومع ذلك من الممكن تحقيق هذا الحد الأدنى من الناحية العملية بإستخدام عدد محدود من التكرارات. تم تطوير طرق مختلفة لتطبيق طريقة التدرج المقارن بهدف السرعة والإستخدام الأمثل للذاكرة.

على الرغم من كل هذه التحسينات، تظل هذه الطريقة أيضا غير كافية للحصول على الحد الأدنى الإجمالي الشكل (3.II). من المحتمل أن يقع الحساب عند الحد الأدنى المحلي ويتوقف لأن العملية لا يمكنها التغلب على حواجز الطاقة والإبتعاد عن الحدود الدنيا المحلية. وفي الواقع، لا تفضل الإتجاهات الخاطئة (طاقة أعلى) فالنتيجة تعتمد كثيرا على إختيار التكوين الأولي. ومن أجل زيادة فرصتنا في الوصول إلى الحد الأدنى الإجمالي يجب أن نأخذ في الإعتبار العديد من التكوينات الأولية أو جميعها. هذا الحل ممكن للعناقيد الصغيرة فقط وكلما زاد عدد الذرات زادت عدد التكوينات الضرورية بسرعة كبيرة. يمكن دمج طريقة التدرج المقارن مع طريقة أخرى لتوفير الوقت عن طريق إختيار أقل تكوين للطاقة. ومع ذلك فإن ما يسمى بطريقة التلدين المحاكاة تعالج هذه المشكلة [43,44].



الشكل (3.II): تمثيل مسار تقليل الطاقة [14].

## 2.6.II. محاكاة التلدين Simulated annealing

أستوحيت هذه التقنية الخوارزمية من عالم صناعة الحديد والصلب حيث يتم جلب كتلة من المعدن إلى شكلها النهائي ونمضي في مراحل إنخفاض درجات الحرارة وفي كل مرحلة يخضع المعدن لتشوهات تحدث بشكل عام في إتجاه الشكل النهائي الذي نريد أن نعطيه للجسم.

من الصعب عد تشكيلات العناقيد، نظرا لكون عدد العناقيد الممكن تشكيلها حسب عدد الذرات في تزايد أسي، الأمر الذي يستدعي تطبيق طريقة إحصائية فعالة للحصول على تشكيلات لها بحسب عدد الذرات ومن بين أفضل الطرق والأكثر تداولاً في دراسة العناقيد طريقة محاكاة التلدين [45].

تم إقتراح هذه الطريقة عام 1982م والتي تعتمد على خوارزمية متروبوليس والتي تصف تطور نظام حراري للوصول إلى طاقة أقل. من بين المعايير التي يجب مراعاتها عند إستخدام 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 عتبة محاكاة كبيرة بما فيه الكفاية. وهذا لتجنب التفاعلات الممكن حصولها مع الذرات المجاورة لها عند تطبيق الشروط الحدية الدورية.

- إختيار درجات الحرارة العالية شريطة أن لا تصل إلى حد تفكيك المعدن كليا. ففي حالة البنى الجزئية الصغيرة تصبح الدرجة هذه منخفضة نوعا ما عن درجة حرارة المعدن [47,46].

## 7.II. برامج الحساب

إن الهدف من طرق الحساب القائمة على الكمون الزائف أو كمون كل الإلكترونات هو محاكاة الخصائص الإلكترونية أو الميكانيكية أو الكيميائية للذرات أو الجزيئات أو العناقيد أو المواد الصلبة، فبعضها يعتمد على نظرية الكثافة التابعة بينما البعض الآخر على معادلات *Hartree-Fock HF* أو حتى *Post HF*. وتم تضمين الديناميكا الجزيئية أيضا لإسترخاء الهياكل الذرية المختلفة بعد ذلك. وقد تم تطوير العديد من برامج الحساب في هذا الإتجاه ومن بين البرامج الأكثر إستخداما حاليا في فيزياء المواد بإستخدام نظرية الكثافة التابعة وبما في ذلك الديناميكا الجزيئية نذكرها في الجدول (1.II).

الجدول (1.II): برامج الحساب المعتمدة على نظرية الكثافة التابعة الأكثر إستخداما في فيزياء المواد [1].

البرنامج	الرخصة	الكمون	الأساس	<i>HF</i>	<i>Post HF</i>
	<i>License</i>	<i>Potential</i>	<i>Base</i>		
<i>ONETEP</i>	أكاديمي + تجاري	الكمون الزائف	الموجات المستوية <i>PW</i>	نعم	لا
<i>CASTEP</i>	أكاديمي + تجاري	الكمون الزائف	<i>PW</i>	نعم	لا
<i>ABINIT</i>	مجاني	الكمون الزائف	<i>PW</i>	لا	لا
<i>Quantum Espresso</i>	مجاني	الكمون الزائف	<i>PW</i>	نعم	لا
<i>WIEN2k</i>	أكاديمي	كل الإلكترونات	الموجات المستوية المتزايدة خطيا <i>LAPW</i>	نعم	لا
<i>GAUSSIAN</i>	تجاري	كل الإلكترونات	المدارات من نوع غوسيان <i>GTO</i>	نعم	نعم
<i>SIESTA</i>	مجاني	الكمون الزائف (بمعيار محفوظ)	المدارات الذرية الرقمية <i>NAO</i>	لا	لا
<i>VASP</i>	أكاديمي + تجاري	الكمون الزائف	<i>PW</i>	نعم	نعم



وكما هو معلوم فإن المدة الزمنية المستغرقة للحساب بإستخدام الكمونات الزائفة أقصر مقارنة بتلك المقابلة لها إذا ما إستخدمنا كمون كل الإلكترونات، لذلك يكون إختيارنا لبرنامج الحساب واضحاً ما لم نكن بحاجة إلى دراسة سلوك إلكترونات القلب. إلى جانب ذلك فإن إستخدام الكمون بقاعدة الموجات المستوية  $PW$  يوفر لنا دقة حسابات أفضل مقارنة بكمون بقاعدة المدارات الذرية الرقمية حتى لو كانت المدة الزمنية المستغرقة للحساب أطول [1]. وعليه يعد برنامج  $VASP$  - الجدول (1.11) - من بين أكثر البرامج الحاسوبية الفعالة القائمة على الكمون الزائف حالياً، فهو برنامج يوفر حل وسط ممتاز بين الدقة ووقت الحساب وعدد الخصائص التي يمكن دراستها إلا أنه ليس مجاني. ومن هنا وقع إختيارنا على برنامج الحساب الأقرب لفعالية برنامج  $VASP$  ألا وهو برنامج  $SIESTA$  فهو مجاني ومع أن المدارات الذرية الرقمية كأساس بدلا من الموجات المستوية تقلل من دقة الحسابات إلا أنها تقلل أيضا من مدة الحساب خاصة بالنسبة لعملنا - أي أخذنا عدد الذرات في الإعتبار (حجم العناقيد المراد دراستها) - لذلك إعتدنا برنامج  $SIESTA$  لدراسة مختلف خصائص العناقيد ما عدا الخصائص الضوئية والتي إختارنا من أجلها برنامج  $Quantum Espresso$  لحسابها على الرغم من أنه يستغرق وقت طويل للحساب إلا أنه مجاني ويناسب طبيعة نظام دراستنا - الخصائص الضوئية للعناقيد - فهو برنامج حساب يمكننا من إستخدام نظرية الكثافة التابعة المتعلقة بالزمن  $TDDFT$ .

## 1.7.II. برنامج SIESTA

### 1.1.7.II. التعريف ببرنامج SIESTA

كلمة  $SIESTA$  هي إختصار لـ:

*Spanish Initiative for Electronic Simulation with Thousands of Atoms*

والتي تعني: " المبادرة الإسبانية للمحاكاة الإلكترونية مع الآلاف من الذرات " وهو أحد برامج الحساب من البدأ  $ab-initio$  يعتمد على نظرية الكثافة التابعة  $DFT$  يستخدم الكمون الزائف  $pseudopotential$  بمعيار محفوظ  $conservées$   $normes$  وقاعدة المدارات الذرية الرقمية. يستخدم أساسا لمحاكاة الخصائص الفيزيائية والكيميائية للمواد الصلبة والجزيئات. و يعتبر برنامج مفتوح المصدر مكتوب بلغة 90 Fortran [48].

## 2.1.7.II. الميزات الأساسية لبرنامج SIESTA

من بين أبرز ملامح ومميزات برنامج المحاكاة *SIESTA* نجد [49]:

- الحسابات تنفذ في إطار نظرية الكثافة التابعية *DFT* وفقا لنظام *Kohn-Sham*. أين يمكن إختيار وظائف متعددة لطاقة تبادل-إرتباط وفق تقريب الكثافة المحلية *LDA-LSDA* أو تقريب التدرج المعمم *GGA*.
- تتم العمليات الحسابية ( الكمونات ووظائف الموجة وعناصر المصفوفة ) على شبكة في الفضاء الحقيقي: بحيث يتم عرض وظائف الموجات الإلكترونية والكثافة على شبكة من الفضاء الحقيقي لحساب عناصر مصفوفة وبالتالي كمونات هارترتي وكمونات تبادل-إرتباط.
- إستخدام الشروط الحدية الدورية.
- إستخدام الكمون الزائف بمعيار محفوظ *pseudopotential normes conservées* (غير المحلي في شكل *Kleinman - Bylander*) والذي يتم إنشاؤه بإستخدام برنامج *ATOM*.
- إستخدام القاعدة المحلية من المدارات الكاذبة *pseudo-orbitales* الذرية الرقمية.
- إمكانية تجميعه للتنفيذ التسلسلي أو المتوازي في جهاز كمبيوتر مزود بقدرات حسابية كافية.

## 3.1.7.II. إستخدامات برنامج SIESTA

يسمح برنامج *SIESTA* للحصول على كل من [49,13]:

- الطاقة الكلية للنظام والجزئية.
- القوى المؤثرة على الذرات وتوتر الإجهاد *Stress tensor*.
- الكثافة الإلكترونية.
- عزم ثنائي القطب الكهربائي.
- حساب بنية العصابة وحساب الكثافة للحالات المحلية أو الجزئية للمدارات الذرية.
- إسترخاء الشكل الهندسي للحصول على بنيا أقل طاقة في الخلية ثابتة أو المتغيرة.
- الديناميكا الجزئية في درجة حرارة ثابتة *Thermostat Nosé*.

- ديناميكا الجزيئية للخلية المتغيرة *Parrinello – Rahman*.
- حسابات سبين الإستقطاب.
- أخذ عينات من منطقة بريلوان *Brillouin*.
- يسمح البرنامج أيضا بدراسة الأنظمة المشحونة كهربائيا. وفي هذه الحالة يجب مراعاة أن التفاعلات الإلكترونية ستاتيكية هي تفاعلات بعيدة المدى أي ذات تأثير بعدي. ولا يطرح هذا الإشكال عند أخذ خلية كبيرة ومتماثلة... الخ.

## 4.1.7.II. تعريف القواعد Bases

يستخدم برنامج المحاكاة *SIESTA* قاعدة إسقاط مكونة من مدارات ذرية رقمية على عكس بعض الرموز الأخرى التي تستخدم الموجات المستوية كما هو موضح في الجدول (1.II). إعتقادا على الدقة المطلوبة، هناك أربعة خيارات محتملة لحجم القاعدة:

- *SZ* أو *MINIMAL* قاعدة منفردة  $\xi$  أو الحد الأدنى للقاعدة: يستخدم فقط مدارا واحدا لكل رقم كمي  $n$  و  $l$  و  $m$  من مستويات التكافؤ (1 للحالات  $s$ ، و 3 للحالات  $p$  و 5 للحالات  $d$ ). تكون الحسابات أسرع ولكن من ناحية أخرى تقل الدقة.
- *DZ* قاعدة مزدوجة  $\xi$ : من أجل تحسين دقة الحسابات نضيف مدارا ثانيا لكل مستوى تكافؤ بدءا من إمتداد *Gaussians* لمدار ذري، يتم استخدام *Gaussians* الأكثر إحكاما لتحديد المدار الأول للزيتا المزدوجة والأكثر إمتدادا للثاني.
- *SZP* قاعدة منفردة  $\xi$  مع مدارات مستقطبة: نحصل عليها عن طريق إضافة مدارات مستقطبة إلى قاعدة *SZ*. يتم الحصول عليها من خلال نظرية الإضطرابات وتحديد مداها بحد أدنى من العزم الزاوي بحيث لا يسمح التكوين الذري للحالة الأساسية بأن تكون المدارات مشغولة بنفس  $l$  في نطاق التكافؤ.
- *DZP* قاعدة مزدوجة  $\xi$  مع مدارات مستقطبة: تتيح لنا هذه القاعدة دقة الحساب الأفضل من بين الخيارات الأربعة مقابل أطول وقت [2,1].

## II.1.7.5. التعامل مع الكمونات الزائفة

لكل نوع ذري محدد في ملف الإدخال *XX.fdf* - حيث *XX* نعني به عنوان ملف الحساب - يجب علينا إدخال الكمون الزائف في شكل ملف يكون إما ثنائي: *extension.vps* أو من نوع *ASCII*: *extension.psf*. تتم قراءة هذه الكمونات الزائفة في بداية تنفيذ الحساب ويجب أن يكون لملفات الكمونات الزائفة نفس الأسماء المحددة مسبقا في ملفات الإدخال للنظام. ويمكن إنشاء الكمونات الزائفة بإستخدام برنامج *ATOM* الموجود في دليل *siesta / pseudo / Atom* في حزمة برنامج *SIESTA*. وتجد الإشارة إلى أنه يجب إختبار الكمونات الزائفة الناتجة عن هذا البرنامج قبل الإستخدام [51,50].

## II.1.7.6. الحساب ببرنامج SIESTA

يستخدم برنامج *SIESTA* شروط الحدود الدورية في الإتجاهات الثلاثة للفضاء، والنظام الفيزيائي المراد دراسته (العنقود أو الجزيء أو الصلب) يتم إستنساخه بشكل دوري. ولذا يجب أن نحدد الخلية كبيرة من خلال تحديد مواقع الذرات وأبعادها بإختيار الأشعة الثلاثة التي تصفها. بالنسبة للعناقيد يجب إختيار أبعاد الخلية الكبيرة بحيث تكون كبيرة بما يكفي لتجنب أي تفاعل بين النظام (العناقيد) وصورها للخلايا المجاورة لأنها ليست حقيقية (تستخدم فقط لإعادة إنتاج شروط الحدود الدورية). وفيما يتعلق بالديناميكا الجزيئية المطبقة في برنامج *SIESTA* يتم الإسترخاء الميكلي عن طريق تقليل القوى والقيود (من النوع الكلاسيكي) بين الذرات ونقلها من التكوين الأولي المختار. تحسب الطاقة الكلية للنظام مع كل دورة حركة للذرات (يمكن أيضا تعديل أشعة الخلية الكبيرة) لتنتج بنية مريحة تتوافق مع الحد الأدنى من الطاقة. تم إقتراح العديد من خوارزميات للديناميكا الجزيئية في برنامج *SIESTA* وأكثرها إستخداما هي:

- *CG*: طريقة التدرج المترافق.
- *Broyden*: طريقة على أساس مخطط *Broyden* المعدل.
- *Dynamic Verlet*: بإستخدام خوارزمية *Verlet* القياسية.
- *Nosé*: يتم التحكم في درجة حرارة بإستخدام *Nosé* ترموستات.
- *Parrinello Rahman*: لنموذج التحكم في الضغط.
- *Nose Parrinello Raahman*: وهذا من خلال الجمع بين آخر طريقتين.

المعلومات اللازمة لتنفيذ الحساب في برنامج *SIESTA* مثل أنواع الذرات وعددها ومواقعها والتقريب المطلوب لحد تبادل-إرتباط ( بين *LDA* أو *LSDA* أو *GGA*) وإختيار القاعدة (*DZ* ، *SZ* ، ... ) في ملف مكتوب بتنسيق خاص يسمى *FDF* ( تنسيق البيانات المرنة *XX.fdf* ) تم تطويره بواسطة *Alberto Garcia* و *José M.Soler* . يسمح هذا التنسيق بكتابة البيانات بأي ترتيب أو حذفها تماما لصالح القيم المختارة إفتراضيا في برنامج *SIESTA* .

لتنفيذ عملية حسابية، يجب أن نجمع معا وفي مجلد واحد مايلي:

- ملف الإدخال *XX.fdf* الذي يحتوي على المعلومات اللازمة للمحاكاة.
- الكمونات الزائفة لكل نوع من أنواع الذرة في النظام.
- الملف التنفيذي *SIESTA* الذي تم الحصول عليه بعد تجميعه.

وبعد إجراء تنفيذ حساب *SIESTA* سنجد مجموعة من الملفات في مجلد الخاص بالتنفيذ مثل:

- *Out.fdf* : يحتوي على جميع المعلومات المستخدمة أثناء تنفيذ البرنامج.
- *fdf.log* : تجميع البيانات المدخلة والمختارة معا بشكل إفتراضي.
- *XX.ion* : معلومات كاملة عن القاعدة وإسقاطات *KB* لجميع الأنواع الموجودة في النظام.
- *XX.XV* : المواضع النهائية والسرعات.
- *XX.STRUCT\_OUT* : يحتوي على الأشعة والمواضع النهائية للخلية بتنسيق بلوري.
- *XX.DM* : مصفوفة الكثافة الإلكترونية للسماح بإعادة الحساب.
- *XX.ANI* : إحدائيات الذرات خلال كل مرحلة من مراحل الديناميكا الجزيئية.
- *XX.Fa* : القوى الممارسة على الذرات.
- *XX.EIG* : القيم الذاتية لهاملتونيا كوهن-شام.
- *XX.out* : ملف إخراج أساسي يحتوي على جميع النتائج.

- $XX.xyz$  : الإحداثيات النهائية للذرات بعد الإسترخاء. فكل نظام يتكون من نوع واحد أو أكثر من الأنواع الذرية تكون مرتبة وفقا لهندسة محددة مسبقا. وأثناء إجراء الحساب يقوم البرنامج بتغيير مواضع الأنواع الذرية من أجل العثور على الحد الأدنى من موضع الطاقة الذي سيتم تحديد الخصائص الفيزيائية له.

يتم أيضا إنشاء ملفات إخراج أخرى إما تلقائيا بواسطة برنامج *SIESTA* أو عن طريق الأمر في ملف الإدخال وفقا لمحاكاة الخصائص الفيزيائية والكيميائية المرغوبة [51,50].

## 2.7.II. برنامج Quantum Espresso

### 1.2.7.II. تعريف برنامج Quantum Espresso

إسم برنامج *Espresso* هو إختصار لـ:

*opEn Source Package for Research in Electronic Structure ,Simulation and Optimization*

والتي تعني " المصدر المفتوح للبحوث في البنية الإلكترونية والمحاكاة والتحسين " ويعتبر واحد من بين أهم برامج المحاكاة في الفيزياء من أجل حساب البنية الإلكترونية ونمذجة المواد. يعتمد على نظرية الكثافة التابعية والأمواج المستوية المتزايدة والكمونات الزائفة. وهو برنامج مفتوح المصدر مكتوب أساسا بلغة *Fortran-90* مع بعض الأجزاء في *C* أو في *Fortran-77*.

ويتضمن الحزم الأساسية *Pwscf* التي تحل معادلات كوهن-شام المتسقة ذاتيا، والتي تم الحصول عليها من مادة صلبة دورية، *CP: Car-Parrinello* لتنفيذ ديناميكا الجزيئية و *Post Proc* التي تسمح بتحليل البيانات والتخطيط. فيما يتعلق بالحزم الإضافية، تجدر الإشارة إلى الكمون الزائف *Pseudopotential*، حزمة *Phonon* التي تطبق نظرية الإضطراب والكثافة التابعية *DFPT* لحساب المشتقات من الدرجة الثانية والثالثة من الطاقة فيما يتعلق بالنزوح الذري. و *NEB*: لحساب مسارات التفاعل وحواجز الطاقة [52].

## 7.II.2.2. الميزات الأساسية لبرنامج Quantum Espresso

تحتوي توزيعة برنامج *Quantum Espresso* على الحزم الأساسية *Pwscf* (حقل متسق ذاتي الموجة المستوية) كما أسلفنا القول و *CP* لحساب خصائص البنية الإلكترونية ضمن نظرية الكثافة التابعية *DFT* بإستخدام موجة مستوية *PW* مجموعة الأساس والكمونات الزائفة. يتضمن أيضا حزما أخرى لمزيد من العمليات الحسابية المتخصصة [54,53]:

- *PWneb*: حواجز الطاقة ومسارات التفاعل من خلال طريقة *Nudged Elastic Band (NEB)*.
- *PHonon*: الخصائص الإهتزازية مع نظرية الإضطراب للكثافة التابعية (*DFPT*).
- *Post Proc*: رموز وأدوات مساعدة للمعالجة اللاحقة للبيانات.
- *PWcond*: التوصيل باليستي *ballistic*.
- *XSPCTRA*: أطياف إمتصاص الأشعة السينية *K-, L<sub>1</sub>-, L<sub>2,3</sub> - edge*.
- *TD-DFPT*: أطياف نظرية الإضطراب للكثافة التابعية المعتمدة على الوقت.
- *GWL*: الإثارات الإلكترونية ضمن تقريب *GW* ومع معادلة *Bethe - Salpeter*.
- *EPW*: حساب معاملات الإلكترون-فونون والكميات ذات الصلة.
- *HP*: حساب معلمات *Hubbard U* بإستخدام *DFPT*.

يتم تضمين الحزم الإضافية التالية أيضا:

- *PWgui*: واجهة مستخدم رسومية تنتج ملفات بيانات الإدخال لـ *Pwscf* وبعض رموز *Post Proc*.
- الذري *atomic*: الحسابات الذرية وتوليد الكمونات الزائفة.

## 3.2.7.II. إستخدامات برنامج Quantum Espresso

من بين أبرز إستخدامات ومميزات برنامج المحاكاة *Quantum Espresso* نجد [54]:

- حساب طاقة الحالة الأساسية.
- حساب مدارات كوهن-شام للأنظمة الدورية أو المعزولة وطاقتها الأساسية.

- التحسين الميكلي أو البنوي للأنظمة المجهرية أو العيانية.
- الحالة الأساسية للأنظمة المغناطيسية بما في ذلك المغناطيسية غير الخطية والتزاوج سبين-مدار.
- حالات الإنتقال والحد الأدنى من مسارات الطاقة.
- نظرية الكثافة الإضطراب والكثافة التابعة  $DFPT$  لحساب مشتقات الطاقة الثانية والثالثة لطول موجة تعسفية، مما يسمح لنا بالحصول على منحنيات تشتت الفونون، تفاعلات الإلكترون-فونون والفونون-فونون، أطياف الأشعة تحت الحمراء ... إلخ.
- حساب الرنين المغناطيسي النووي  $NMR$ .
- الحساب من البدأ لديناميكا الجزيئية  $MD$  : *Car - Parrinello and Born Oppenheimer*
- الخصائص الطيفية.

## II.4.2.7. برنامج محاكاة الأطياف الجزيئية باستخدام مقاربة ليوفيل-لانكزوس لنظرية

### الإضطراب للكثافة التابعة المتعلقة بالزمن turbo TDDFT

برنامج *turbo TDDFT* هو تطبيق لمقاربة ليوفيل-لانكزوس لنظرية الكثافة التابعة المتعلقة بالزمن الخطية والمصممة لمحاكاة الأطياف الضوئية للأنظمة الجزيئية المتكونة من عدة مئات من الذرات. وهو برنامج مفتوح المصدر موزع تبعا لأحكام *GPL* كمشروع لبرنامج *Quantum Espresso*. وكما هو الحال مع المكونات الأخرى، فإن هذا البرنامج محسن ليعمل في مجموعة متنوعة من المنصات من الحواسيب المحمولة إلى البنيات المتوازية الضخمة بإستعمال مكتبات رياضية محلية *LAPACK* و *FFTW* وتسلسل هرمي من طبقات موازاة مخصصة مبنية على *MPI* [55].

تكتسب نظرية الكثافة التابعة المتعلقة بالزمن *TDDFT* شعبية متزايدة كطريقة فعالة للمحاكاة العددية للأطياف الضوئية في مجموعة من الأنظمة الجزيئية. وعلى الرغم من نجاحاتها العديدة، فإنها ما زالت تخضع لعيبين كبيرين: العيب الأول والأساسي هو عدم قدرة علاقة التبادل الثابتة المحلية *XC* على تمثيل الأثر طويل المدى للتفاعل إلكترون- فجوة والذي يعد أساسيا في إثارات إنتقال الشحنة، بالإضافة إلى الإكسيتونات في الأجسام الصلبة وسلاسل ريدبرغ في الجزيئات. والعيب الآخر



والأكثر عملية هو عجز التطبيقات الحالية لـ *TDDFT* عن معالجة موسعة من طيف الأنظمة الجزيئية المعقدة ( المكونة من المئات من الذرات المستقلة ) [57,56].

هذا وتقع التطبيقات الحالية لهاته النظرية ضمن ثلاث فئات واسعة. في الأولى نحصل على حركية *Susceptibility* الشحنة من حركية الإلكترون الحر بإستخدام معادلة خطية شبيهة لمعادلة دايسون الخطية. أما في الثانية فتعالج حركية أقطاب حسب طاقات الإثارة كقيم ذاتية لمعادلة المعامل الخطي العالي المناسبة وأخيرا يمكن الحصول على الطيف الكامل لنظام ما بتحليل *Fourier* للسلسلة الزمنية المولدة من القيم المتوقعة لبعض المقادير الملاحظة (مثل ثنائي القطب) التي حسبت طيلة التطور الزمني للمدارات الجزيئية لـ *TDDFT*. وقدمت مقارنة بديلة لحساب الطيف الضوئي ضمن *TDDFT* المسماة بطريقة ليوفيل- لانكروس، إن الخاصية المميزة للطريقة الجديدة هي أنها تسمح للطيف الكامل أن يحسب في نطاق واسع من الترددات، مع مجهود حوسبي ليس أكبر من المجهود اللازم لـ *DFT* إلا بمرات قليلة مع حالة أساسية واحدة [58].

## II.5.2.7. طريقة الحساب

وقد صمم برنامج *turbo TDDFT* كأحد الوحدات الأساسية لبرنامج *Quantum ESPRESSO*. حيث يعمل هذا البرنامج في مسار مستقل ضمن المسار الجذري لبرنامج *Quantum ESPRESSO*. وعند تشغيله يحتوي مسار */bin* - في المسار الجذري للبرنامج *Quantum ESPRESSO* - على روابط للبرنامج التنفيذي *turbo lanczos.x* ( البرنامج الرئيسي ) والأداة *turbo Spectrum.x* ( أداة ما بعد المعالجة ). وينفذ برنامج *turbo lanczos.x* تراجعية لانكروس للحصول على معاملات التراجع في حين يستعمل البرنامج *turbo Spectrum.x* هذه المعاملات لحساب أطيايف الإمتصاص الضوئي.

في هذا القسم أيضا سنصف مختلف مكونات حزمة برنامج *turbo TDDFT*. ونوضح بشكل مبسط الخطوات المختلفة لحساب طيف الإمتصاص الضوئي للنظام [60,59]:

## 1- الحسابات الأولية للحالة الأساسية

من أجل حساب الطيف الضوئي لنظام ما، يجب علينا أولاً إنجاز حساب قياسي للحالة الأساسية باستخدام نظرية الكثافة التابعية  $DFT$  والذي سيسفر لنا عن الدوال المدارية لكوهان-شام  $KS$  وطاقات كل المستويات المحتملة. والمعلومة التي سنتحصل عليها من ذلك تستعمل كنقطة إدخال من أجل حساب الإستجابة الخطية. وينجز حساب الحالة الأساسية بالبرنامج ال  $pw.x$  والذي يعتبر أحد المكونات المفتاحية لحزمة *Quantum ESPRESSO*. ولكن هناك عيبان مهمان يؤثران على التطبيق الحالي لـ *turbo TDDFT*:

1- حالات ال  $KS$  لا تأخذ إلا الأعداد الصحيحة.

2- حسابات نقطة غاما ( $k=0$ ) هي وحدها المسموحة، وذلك بإستعمال دوال موجية ذوات قيم حقيقية. ويجب ضبط ملف الإدخال  $K\_points$  على *Gamma*. ولكن لا يعد هذا عيباً بالنسبة للأنظمة غير المنتظمة سواء المنتهية أم الممتدة كنظامنا، حيث تتطلب نمذجة منطقة بريوان للأنظمة الدورية إستعمال خلايا كبرى (*supercells*). ومع أن العمل على تطبيق نمذجة " $k-point$ " العامة والدوال الموجية المعقدة في تقدم إلا أنه ليس ضمن الإصدار الحالي للبرنامج *turbo TDDFT*.

وبعد إكمالنا لحساب الحالة الأساسية يدون برنامج ال  $pw.x$  مدارات وطاقات  $KS$  على قرص، بالإضافة إلى كل المعلومات المتعلقة بالنظام: مثل الهندسة والكمون التقريبي ومعايير التقارب وغيرها. وبرنامج *TDDFT* المسمى *lanzozos.x* يقرأ كل هذه البيانات في البداية. وعليه فإنه من غير الضروري أن نعيد تعريف النظام المدروس في ملف الإدخال للبرنامج *turbo lanzozos.x*.

## 2- تراجيعات لانكزوس مع turbo-lanzozosx

إن تكرارات لانكزوس المنفذة بواسطة البرنامج *turbo-lanzozos.x* هي الخطوة الأكثر إستهلاكاً للوقت في حسابات *TDDFT*. ومن خلال متغير الإدخال ذو القيمة الصحيحة *iter max* نعين عدد تكرارات لانكزوس، وعليه فهو يحدد أبعاد المصفوفة ثلاثية الأقطار. وعموماً يمكننا أن نتحقق فقط مما إذا كان عدد التكرارات كافٍ للوصول إلى تمثيل متقارب بصورة مناسبة في مرحلة ما بعد المعالجة، ولكن تبقى دائماً إمكانية إضافة مزيد من التكرارات للحساب وهذا بإستعمال *restart = true* وزيادة *iter max*. السلسلتان الحرفيتان المعرفتان في متغيرات الإدخال *prefix* و *outdir* تعرفان بيانات

النظام في القرص، ويجب أن تكونا متطابقتين مع الملفات المنشأة باستخدام البرنامج  $pw.x$  والطريقة الأسهل لتحقيق ذلك هي باستخدام الإعدادات نفسها في كلا البرنامجين.

في حين أن متغير الإدخال  $ipol$  يعرف إتجاه إستقطاب الضوء  $ipol = 1,2,3$  من أجل الإحداثيات الديكارتية  $x$

و  $y$  و  $z$ . ومن أجل كل إتجاه إستقطاب يجب حساب سلسلة كاملة لتراجع لانكزوس. إذا كان متغير الإدخال  $ipol$  مضبوطا على القيمة 4، فسوف ينفذ البرنامج  $turbo - lanczos.x$  بصورة الية ثلاث سلاسل تراجع واحدة لكل إتجاه. فمن هذا المنطلق الحسابي يمكن الحصول على مؤثر الإستقطاب كاملا وليس المكونات القطرية فحسب كما كان الحال في حساباتنا. بعد تشغيل البرنامج  $turbo - lanczos.x$ ، تخزن معاملات التراجع في ملف يسمى  $prefix.beta\_gamma\_z.p$ ،

من أجل الإتجاهات الديكارتية الثلاثة. وملفات  $ASCII$  النصية المحمولة هذه هي كل الملفات التي يحتاج إليها البرنامج في مرحلة ما بعد المعالجة.

### 3- الحصول على الطيف الضوئي بتوظيف turbo-Spectrum

إنطلاقا من معاملات التراجع المحسوبة يمكن الحصول على طيف الإمتصاص. هذه المهمة قمنا بتنفيذها بتوظيف برنامج  $turbo - Spectrum.x$ . وبحسب طيف الإمتصاص عن طريق حل النظام الخطي وبغية التخفيف من شدة الطيف بالقرب من القيم الذاتية للمصفوفة ثلاثية الأقطار.

ويمكن بسهولة التحقق من تقارب الطيف المحسوب في المدى الطاقوي المراد عن طريق تغيير عدد معاملات التراجع المستعملة من أجل الطيف. ويكون ذلك عن طريق المتغير  $iter\ max$  الذي يمكنه أخذ قيم تصل إلى عدد التكرارات التي نفذت بنجاح سابقا بإستعمال البرنامج  $turbo - lanczos.x$ . وإذا إكتشفنا في هذه المرحلة أنه لم تحسب معاملات كافية قبل هذا، فيمكن ببساطة إعادة تشغيل البرنامج  $turbo - lanczos.x$  وحساب معاملات إضافية. وهذا ممكن دون إضاعة أي وقت للحاسوب، أي أن البرنامج عند إعادة التشغيل يستأنف من التكرار الأخير.

- [1] Siouani, C. Etude des propriétés physiques des métaux de transition (V, Au, Ag, Cu) dans les cages de germanium, *Thèse doctorat en sciences*, Université de Bejaia, Algérie. (2018).
- [2] Tariket, Y. Etude des propriétés de certains clusters, *Thèse doctorat*, Université de Sétif, Algérie. (2020).
- [3] Zuo, J. M, Kim, M, O'keeffe, M, Spence, J. C. H. Direct observation of d-orbital holes and Cu–Cu bonding in Cu<sub>2</sub>O. *Nature*, 401(6748), 49-52. (1999).
- [4] Mehra, J. Erwin Schrödinger and the rise of wave mechanics. Early response and applications. *Foundations of physics*, 18(2), 107-184. (1988).
- [5] بري السعدي، مساهمة في دراسة الخصائص الفيزيائية لـ  $X_2GdI_n$  (X= Au, Ag, Cu)، أطروحة شهادة دكتوراه في العلوم، جامعة سطيف، الجزائر. (2013).
- [6] Ayat, Z. Simulation de propriétés électroniques dans des hydrures métalliques, *Thèse doctorat en sciences*, Université de Ouargla, Algérie. (2018).
- [7] Born, M, Oppenheimer, R. Zur quantentheorie der molekeln. *Annalen der physik*, 389(20), 457-484. (1927).
- [8] Hartree, D. R. The Calculation of Atomic Structures, *John Wiley & Sons*. Inc. New York. (1957).
- [9] Hartree, D. R. The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods. *Сборник статей к мультимедийному электронному учебно-методическому комплексу по дисциплине «физика атома и атомных явлений»/отв. ред. Шундалов МБ; БГУ, Физический факультет*. (1928).
- [10] Fermi, E. Statistical method to determine some properties of atoms. *Rend. Accad. Naz. Lincei*, 6(602-607), 5. (1927).
- [11] Thomas, L. H. The calculation of atomic fields. *In Mathematical proceedings of the Cambridge philosophical society*, Cambridge University Press. Vol. 23, No. 5, pp. 542-548. (1927).
- [12] Hohenberg, P, Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B), B864. (1964).

- [13] Boufala, K. calcul par la méthode de la dynamique moléculaire des structures électroniques des nanostructures d'alliages relaxées, *Thèse doctorat en sciences*, Université de Sétif, Algérie. (2011).
- [14] Mahtout, S. Théorie et calcul des propriétés physiques des clusters, *Thèses Doctorat en sciences*, Université de Béjaia, Algérie. (2007).
- [15] Yu, H. S, Li, S. L, Truhlar, D. G. Perspective: Kohn-Sham density functional theory descending a staircase. *The Journal of chemical physics*, 145(13), 130901. (2016).
- [16] Sham, L. J, Kohn, W. One-particle properties of an inhomogeneous interacting electron gas. *Physical Review*, 145(2), 561. (1966).
- [17] سعاد دلي، تحليل المبدأ الأول للخصائص الفيزيائية للمواد الفائقة التوصيل، أطروحة دكتوراه، جامعة المسيلة، الجزائر. (2020).
- [18] عطالله مارد، مساهمة في دراسة الخصائص الفيزيائية لبعض المواد المغناطيسية، أطروحة دكتوراه في العلوم، جامعة بسكرة، الجزائر. (2018).
- [19] Hohenberg, P, Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B), B864. (1964).
- [20] Koch, W, Holthausen, M. C, Kaupp, M. BUCHER-A Chemist's Guide to Density Functional Theory. *Angewandte Chemie-German Edition*, 113(5), 989-989. (2001).
- [21] Parr, R. G, Yang, W. Density-functional theory of atoms and molecules. *International Series of Monographs on Chemistry*. Oxford University Press, New York, 3, 14312-14321. (1994).
- [22] Perdew, J. P, Burke, K, Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865. (1996).
- [23] Koch, W, Holthausen, M. C. A Chemist's Guide to Density Functional Theory. WILEYVCH, Verlag GmbH. (2000).
- [24] Wimmer, E, Krakauer, H, Weinert, M, Freeman, A. J. Full-potential self-consistent linearized-augmented-plane-wave method for calculating the electronic structure of molecules and surfaces: O<sub>2</sub> molecule. *Physical Review B*, 24(2), 864. (1981).
- [25] Hamann, D. R. Semiconductor charge densities with hard-core and soft-core pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 42(10), 662. (1979).

- [26] Fuchs, M, Scheffler, M. Ab initio pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory. *Computer Physics Communications*, 119(1), 67-98. (1999).
- [27] Shah, R, Payne, M. C, Gale, J. D. Acid-base catalysis in zeolites from first principles. *International journal of quantum chemistry*, 61(3), 393-398. (1997).
- [28] Von Barth, U, Gelatt, C. D. Validity of the frozen-core approximation and pseudopotential theory for cohesive energy calculations. *Physical Review B*, 21(6), 2222. (1980).
- [29] Troullier, N, Martins, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Physical review B*, 43(3), 1993. (1991).
- [30] Hamann, D. R, Schlüter, M, Chiang, C. Norm-conserving pseudopotentials. *Physical Review Letters*, 43(20), 1494. (1979).
- [31] Bachelet, G. B, Hamann, D. R, Schlüter, M. Pseudopotentials that work: From H to Pu. *Physical Review B*, 26(8), 4199. (1982).
- [32] Bastard, G. Wave mechanics applied to semiconductor structures. *Les Editions de Physique, Les Ulis*. (1988).
- [33] Louie, S. G, Froyen, S, Cohen, M. L. Nonlinear ionic pseudopotentials in spin-density-functional calculations. *Physical Review B*, 26(4), 1738. (1982).
- [34] Marx, D, Hutter, J. Ab initio molecular dynamics: Theory and implementation. *Modern methods and algorithms of quantum chemistry*, 1(301-449), 141. (2000).
- [35] Verlet, L. Computer" experiments" on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules. *Physical review*, 159(1), 98. (1967).
- [36] Keating, P.N. Effect of invariance requirement of elastic strain energy of crystals with application to the diamond structure, *Phys. Rev. B*. 145 :637. (1992).
- [37] Dzugotov, M. Glass formation in a simple monoatomic liquid with icosahedral inherent local order, *Phys. Rev. A*, 46: R2984. (1992).
- [38] Stillinger. F, Weber. T.A, Computer simulation of local order in condensed phases of silicon, *Phys. Rev. B*, 31: 1954. (1985).

- [39] Di Venira, M, Pantelides, S. T. Hellmann-Feynman theorem and the definition of forces in quantum time-dependent and transport problems. *Physical Review B*, 61(23), 16207. (2000).
- [40] Pulay, P. an initio calculation of force constant and equilibrium geometries, *Mol. Phys.* 17:153. (1969).
- [41] Payne, M. C, Teter, M. P, Allan, D.C, Arias, T.A , Joannopoulos J.D. *Rev. Mod. Phys.* 64 1045–1097. (1992).
- [42] Gill. P.E, Murray. W, Wright, M.H, Practical optimization. *Academic Londres (Royaume-Uni)*, (1981).
- [43] Teter, M. P, Payne, M. C, Allan, D. C. Solution of Schrödinger’s equation for large systems. *Physical Review B*, 40(18), 12255. (1989).
- [44] Kirkpatrick, S, Gelatt, C. D, Vecchi, M. P. Optimization by simulated annealing. *science*, 220(4598), 671-680. (1983).
- [45] Ingber, L. Simulated annealing: Practice versus theory. *Mathematical and computer modelling*, 18(11), 29-57. (1993).
- [46] Rosen, B. E. Stochastic Orientation of the Generating Distribution in Very Fast Simulated Reannealing. *In Theoretical Aspects of Neural Computation: A Multidisciplinary Perspective: International Workshop, TANC'97, Hong Kong, 26-28 May, 1997 (p. 119). Springer Verlag.* (1998).
- [47] Ordejón, P, Artacho, E, Soler, J. M. Self-consistent order-N density-functional calculations for very large systems. *Physical Review B*, 53(16), R10441. (1996).
- [48] Artacho, E, Gale, J. D, García, A, Junquera, J, Martin, R. M, Ordejón, P., ... & Soler, J. M. Electronic structure calculations with localized orbitals: The Siesta method. *In Handbook of Materials Modeling, Springer, Dordrecht*, pp. 77-91. (2005).
- [49] Sánchez-Portal, D, Artacho, E, Soler, J. M. Analysis of atomic orbital basis sets from the projection of plane-wave results. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 8(21), 3859. (1996).
- [50] U s e r ’ s G u i d e for S I E S T A 4.0, June 23, <http://www.uam.es/siesta> , (2016) .
- [51] Kohn, W. Nobel Lecture: Electronic structure of matter—wave functions and density functionals. *Reviews of Modern Physics*, 71(5), 1253. (1999).

- [52] Sankey, O. F, Niklewski, D. J. Ab initio multicenter tight-binding model for molecular-dynamics simulations and other applications in covalent systems. *Physical Review B*, 40(6), 3979. (1989).
- [53] User's Guide for Quantum ESPRESSO (v.6.6), [https://www.quantum-espresso.org/Doc/user\\_guide.pdf](https://www.quantum-espresso.org/Doc/user_guide.pdf).
- [54] Hohenberg, P, Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical review*, 136(3B), B864. (1964).
- [55] Runge, E, Gross, E. K. Density-functional theory for time-dependent systems. *Physical Review Letters*, 52(12), 997. (1984).
- [56] Castro, A, Appel, H, Oliveira, M, Rozzi, C. A, Andrade, X, Lorenzen, F, ... & Rubio, A. Octopus: a tool for the application of time-dependent density functional theory. *physica status solidi (b)*, 243(11), 2465-2488. (2006).
- [57] Rocca, D. Time-dependent density functional perturbation theory: new algorithms with applications to molecular spectra. *Thèse doctorat Philosophiæ*, Université de Italy. (2007).
- [58] Scandolo, S, Giannozzi, P, Cavazzoni, C, de Gironcoli, S, Pasquarello, A, Baroni, S. First-principles codes for computational crystallography in the Quantum-ESPRESSO package. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, 220(5/6), 574-579. (2005).
- [59] User's Guide for Quantum ESPRESSO (v.6.6), [https://www.quantum-espresso.org/Doc/user\\_guide.pdf](https://www.quantum-espresso.org/Doc/user_guide.pdf).
- [60] Perdew, J. P, Burke, K, Ernzerhof, M. Perdew, burke, and ernzerhof reply. *Physical Review Letters*, 80(4), 891. (1998).



## الفصل الثالث

### دراسة خصائص مناقيد الجرمانيوم النقية

$$Ge_n^q(n=2-30, q=0, \pm 1)$$

## دراسة خصائص مناقيد الجرمانيوم النقية $Ge_n$ ( $n=2-30$ )

تم الحصول على الهياكل الأقل طاقة لعناقيد الجرمانيوم النقية  $Ge_n^q$  ( $n=2-30, q=0, \pm 1$ ) باستخدام الحساب من المبادئ الأولية وفق محاكاة الكمون الزائف داخل تقريب التدرج المعمم  $GGA$  لنظرية الكثافة التابعة  $DFT$  المنفذة في برنامج  $SIESTA$ . تمت دراسة الإستقرار النسبي والمتمثل في: طاقات الربط لكل ذرة  $E_{b/atom}$  وطاقات التشطي  $E_f$  والفرق من الدرجة الثانية للطاقات  $\Delta_2 E$  لجميع البنيات. إلى جانب الدراسة الإلكترونية من خلال حساب: قيم فجوات الطاقة  $HOMO-LUMO$  وكمون التأين العمودي  $VIP$  والألفة الإلكترونية العمودية  $VEA$  والصلابة الكيميائية  $\eta$ . وفي الأخير الخصائص المغناطيسية من خلال تحديد قيم العزوم المغناطيسية  $\mu$ .

في هذا الفصل - الفصل الثالث - سنقوم بعرض ومناقشة مختلف نتائج النمذجة والمحاكاة لعناقيد الجرمانيوم النقية  $Ge_n$  ( $n=2-30$ ) وتفسير هاته النتائج.

### 1.III. طريقة الحساب

جميع الحسابات المتعلقة بالخصائص البنيوية والإلكترونية والطاقوية والمغناطيسية تمت باستخدام نظرية الكثافة التابعة  $DFT$  المطبقة في برنامج المحاكاة  $SIESTA$ . هذا الأخير الذي يمنح فرصة لإستخدام الكمونات الزائفة [2,1] بمعيار محفوظ  $normes conservées$  ويستخدم مجموعة أساس مرنة من المدار الذري من نوع غاوسي  $Gaussian-type$ . ومن أجل طاقة تفاعل تبادل-إرتباط إستخدمنا تقريب التدرج المعمم  $GGA$  المحدد بواسطة كل من  $Perdew : PBE$  و  $Zunger$  [3] و  $Perdew$  و  $Burke$  و  $Ermserhof$  [4]. أثناء المحاكاة قمنا بإستخدام خلية مكعبة بطول حرف كبير يبلغ  $40\text{\AA}$  وهذا لتجنب التفاعل بين العناقيد. وتم إجراء الحسابات وفقا لمعيار تقارب  $10^{-4} a.u$  على إجمالي الطاقة. وإستخدام تقريب النقطة  $(\Gamma)$   $K=0$  في أخذ عينات منطقة بريلمان. والأساس المزدوج  $(DZ)$  لذرات الجرمانيوم  $Ge$ . قيمة طاقة القطع للشبكة  $MeshCutoff$  هي  $150Ry$  وطاقة التحول  $shift$  مأخوذ إلى  $50meV$ . تم إستخدام طريقة التدرج المقارن داخل قوى هيلمان-فاينمان  $Hellmann-Feynmann$  وكانت جميع القوى بعد الإسترخاء الهيكلي أقل من  $10^{-3} eV/\text{\AA}$ .

لقد قمنا بالبحث وإستكشاف مختلف الإحتمالات الممكنة لإيزوميرات الهياكل الأقل طاقة لعناقيد الجرمانيوم النقية

$Ge_n$  بحيث  $n$  تمثل عدد ذرات الجرمانيوم المشكلة للعنقود. وكانت حساباتنا في نطاق حجم ذري من  $n = 2$  إلى غاية  $n = 30$  ذرة في العنقود الواحد.

ومن أجل إختبارنا للطريقة المستخدمة في تحسين الهياكل الهندسية، قمنا بإجراء عمليات حسابية على العناقيد الصغيرة

الثنائية:  $Ge_2$  و  $B_2$  و  $As_2$  و  $Ru_2$  و  $Rh_2$  ومقارنة حساباتنا مع العديد من الأعمال التجريبية والنظرية السابقة وأبلغنا عن

نتائج المقارنة في الجدول (1.III) والذي يوضح ويؤكد صحة وموثوقية بروتوكولنا المستخدم لمحاكاة عناقيد الجرمانيوم الصغيرة من

خلال تماشي وتوافق نتائجنا ونتائج الأعمال التي سبقتنا [5-6-7].

الجدول (1.III): متوسط طول الرابطة  $a$  Å وطاقة الربط لكل ذرة  $E_b$  (eV/atom) للعناقيد  $Ge_2$  و  $B_2$  و  $As_2$  و  $Ru_2$  و  $Rh_2$ .

النتائج التجريبية و النظرية		حساباتنا		العنقود
$E_b$ (eV/atom)	$a$ Å	$E_b$ (eV/atom)	$a$ Å	
[8] 1.446 [9] ~1.430 [12] 1.320 [13] 1.280	[8] 2.450 [9] 2.413 [10] 2.570 [11] 2.422	1.445	2.503	$Ge_2$
[15] 1.781	[14] 1.590	1.794	1.673	$B_2$
[17] 1.763	[16] 2.189 [16] 2.103 [16] 2.192	1.686	2.143	$As_2$
[18] 1.905	[18] 2.410 [19] 2.260 [20] 2.290	1.823	2.353	$Ru_2$
[21] 1.593 [21] 1.382	[21] 2.268 [21] 2.331	1.617	2.317	$Rh_2$

## III. 2. النتائج والمناقشة

### III.2.1. الخصائص البنيوية

في فيزياء العناقيد تعد البنية الهندسية - الهيكل الهندسي - ميزة مهمة إذ تؤثر بشكل كبير على جميع الخصائص الأخرى للنظام الذري الصغير. وقد تتغير هذه الخصائص بشكل جذري من بنية إلى أخرى لنفس حجم العنقود وهذا وفقا للتداخل المداري بين الذرات المجاورة التي تشكل العنقود والمواقع الذرية لمختلف الذرات المشكلة له. فتحديد الخصائص البنيوية للمادة يتيح لنا إستخدام النتائج المتحصل عليها عند حالة الإستقرار - الحالة الأقل طاقة - لتحديد الخصائص الفيزيائية الأخرى [33,2].

في عملنا هذا قمنا بإستكشاف عددا من الإيزومرات المحتملة وحددنا الهيكل الأقل طاقة - الموضح باللون الداكن في عرضنا للبنيات الهندسية - لجميع عناقيد الجرمانيوم النقية  $Ge_n$  حيث حجم العنقود  $n$  يتغير بين:  $n = 2$  و  $n = 30$  وهذا بإستخدام مخطط الحساب الموضح أعلاه. مجموعة التناظر المقابلة وطاقة الربط لكل ذرة  $E_{b/atom}$  وفجوة الطاقة  $\Delta E$  والعزم المغناطيسي الإجمالي الدوراني  $\mu$  والألفة الإلكترونية العمودية  $VEA$  وكمون التآين العمودي  $VIP$  والصلابة الكيميائية  $\eta$  ومتوسط طول الرابطة لعناقيد الجرمانيوم النقية  $a_{Ge-Ge}$  قمنا بعرض قيمها في الجدول (2.III). وتجدر الإشارة إلى أن العديد من الدراسات النظرية السابقة تتفق بشكل جيد مع أفضل البنيات التي تم الحصول عليها في حساباتنا.

الجدول (2.III): مجموعة التناظر وطاقة الربط لكل ذرة  $E_{b/atom}(eV/atom)$  وفجوة الطاقة  $\Delta E(eV)$  والعزم المغناطيسي الكلي  $\mu(\mu_B)$  والألفة الإلكترونية العمودية  $VEA(eV)$  وكمون تآين العمودي  $VIP(eV)$  والصلابة الكيميائية  $\eta(eV)$  ومتوسط طول الرابطة  $\bar{A}$  لعناقيد الجرمانيوم النقية  $Ge_n$  في حجم  $n = 2$  إلى غاية  $n = 30$  ذرة .

$a_{Ge-Ge} \text{ \AA}$	$\eta(eV)$	$VIP(eV)$	$VEA(eV)$	$\mu(\mu_B)$	$\Delta E(eV)$	$E_b(eV/atom)$	التناظر	حجم العنقود $n$
<b>2.503</b>	<b>5.889</b>	<b>7.362</b>	<b>1.473</b>	<b>2.000</b>	<b>0.265</b>	<b>1.445</b>	<b>D<sub>∞h</sub></b>	<b>2</b>
2.339	6.081	7.557	1.476	0.000	1.272	2.048	D <sub>∞h</sub>	<b>3</b>
2.370	6.719	8.024	1.305	0.000	1.543	2.109	C <sub>2v</sub>	
<b>2.370</b>	<b>6.718</b>	<b>8.024</b>	<b>1.306</b>	<b>0.000</b>	<b>1.543</b>	<b>2.110</b>	<b>C<sub>2v</sub></b>	
2.550	5.235	6.834	1.599	2.000	0.455	2.228	D <sub>4h</sub>	<b>4</b>
2.576	5.976	7.734	1.758	0.000	1.180	2.556	D <sub>2h</sub>	
<b>2.597</b>	<b>5.975</b>	<b>7.733</b>	<b>1.758</b>	<b>0.000</b>	<b>1.179</b>	<b>2.557</b>	<b>D<sub>2h</sub></b>	
2.479	5.339	7.056	1.717	0.000	0.660	2.078	C <sub>3v</sub>	
2.346	5.012	7.114	2.102	1.999	1.169	2.061	D <sub>∞h</sub>	
2.606	4.762	6.911	2.149	1.999	1.089	2.518	C <sub>2</sub>	<b>5</b>

2.564	4.559	6.766	2.207	1.988	1.026	2.450	C <sub>2v</sub>	
2.618	4.704	6.774	2.070	0.000	0.808	2.499	C <sub>2v</sub>	
2.775	5.028	7.588	2.560	1.999	0.577	2.504	C <sub>2v</sub>	
<b>2.547</b>	<b>8.454</b>	<b>8.672</b>	<b>0.218</b>	<b>0.000</b>	<b>2.036</b>	<b>2.707</b>	<b>D<sub>3h</sub></b>	
2.782	6.405	7.777	1.372	0.000	1.998	2.847	D <sub>4h</sub>	
2.760	5.322	7.142	1.820	0.000	1.236	2.668	C <sub>2h</sub>	6
2.606	5.382	7.172	1.790	0.000	1.386	2.672	C <sub>2</sub>	
<b>2.710</b>	<b>6.383</b>	<b>7.742</b>	<b>1.359</b>	<b>0.000</b>	<b>1.957</b>	<b>2.848</b>	<b>C<sub>2v</sub></b>	
2.734	6.396	7.460	1.064	0.000	2.350	2.877	C <sub>3v</sub>	
2.647	5.631	7.304	1.673	0.000	0.164	2.687	C <sub>1</sub>	
2.754	5.285	7.034	1.749	0.000	1.170	2.843	C <sub>2</sub>	7
<b>2.747</b>	<b>6.101</b>	<b>7.875</b>	<b>1.774</b>	<b>0.000</b>	<b>1.836</b>	<b>2.974</b>	<b>D<sub>5h</sub></b>	
2.754	5.286	7.034	1.748	0.000	1.170	2.843	C <sub>2</sub>	
2.701	4.518	6.620	2.102	1.999	0.755	2.617	C <sub>s</sub>	
<b>2.776</b>	<b>4.984</b>	<b>7.216</b>	<b>2.232</b>	<b>0.000</b>	<b>0.980</b>	<b>2.866</b>	<b>C<sub>2v</sub></b>	
2.658	4.743	6.937	2.194	0.000	0.977	2.735	C <sub>2</sub>	8
2.730	4.344	6.556	2.212	0.000	0.708	2.739	C <sub>s</sub>	
2.651	3.389	6.194	2.805	3.999	0.431	2.422	C <sub>s</sub>	
<b>2.782</b>	<b>5.556</b>	<b>7.126</b>	<b>1.570</b>	<b>0.000</b>	<b>1.654</b>	<b>2.985</b>	<b>C<sub>2v</sub></b>	
2.570	4.455	6.849	2.394	0.000	1.066	2.700	C <sub>1</sub>	9
2.798	4.017	6.288	2.271	2.000	0.227	2.574	D <sub>3d</sub>	
2.686	4.755	7.068	2.313	0.000	1.102	2.827	C <sub>3v</sub>	
2.742	4.316	6.462	2.146	1.999	1.459	2.848	C <sub>s</sub>	
2.779	5.475	7.137	1.662	0.000	1.753	3.002	C <sub>s</sub>	
2.785	5.089	7.070	1.981	0.000	1.379	2.968	C <sub>2v</sub>	
<b>2.775</b>	<b>5.575</b>	<b>7.432</b>	<b>1.857</b>	<b>0.000</b>	<b>1.812</b>	<b>3.082</b>	<b>C<sub>3v</sub></b>	10
2.738	4.987	6.900	1.913	0.000	1.295	2.953	C <sub>1</sub>	
2.794	4.759	7.152	2.393	0.000	1.015	3.013	C <sub>s</sub>	
2.771	6.027	7.410	1.383	0.000	1.547	3.003	C <sub>s</sub>	
2.714	4.038	6.402	2.364	1.998	1.063	2.792	C <sub>3v</sub>	
2.816	4.351	6.326	1.975	0.000	0.793	2.715	D <sub>4h</sub>	11
2.748	4.521	6.605	2.084	0.000	0.962	2.907	C <sub>s</sub>	
2.724	4.502	6.820	2.318	0.000	0.990	2.892	C <sub>s</sub>	
<b>2.770</b>	<b>5.775</b>	<b>7.107</b>	<b>1.332</b>	<b>0.000</b>	<b>1.258</b>	<b>3.029</b>	<b>C<sub>s</sub></b>	
2.798	4.305	6.852	2.547	0.000	0.803	2.936	C <sub>s</sub>	
2.784	4.414	6.759	2.345	0.000	0.916	2.955	C <sub>1</sub>	12
2.801	4.521	6.696	2.175	0.000	1.059	2.964	C <sub>1</sub>	
2.793	3.876	6.656	2.780	0.000	0.370	2.979	C <sub>s</sub>	
<b>2.744</b>	<b>6.144</b>	<b>7.402</b>	<b>1.258</b>	<b>0.000</b>	<b>1.793</b>	<b>3.032</b>	<b>C<sub>2v</sub></b>	
<b>2.760</b>	<b>6.953</b>	<b>8.243</b>	<b>1.290</b>	<b>0.000</b>	<b>1.181</b>	<b>3.050</b>	<b>C<sub>2v</sub></b>	
2.792	4.553	6.943	2.390	0.000	1.153	3.007	C <sub>2</sub>	13
2.835	4.373	6.785	2.412	0.000	0.945	3.015	C <sub>1</sub>	
2.769	4.506	6.608	2.102	0.000	1.130	2.990	C <sub>s</sub>	
2.831	5.523	7.302	1.779	0.000	0.944	3.015	C <sub>1</sub>	
2.696	3.334	5.967	2.633	2.000	0.987	2.922	C <sub>3v</sub>	
2.700	4.446	6.625	2.179	0.000	1.107	3.026	C <sub>s</sub>	14
2.659	3.820	6.915	3.095	1.999	1.007	2.977	O <sub>h</sub>	
2.784	4.344	6.471	2.127	0.000	1.036	2.986	C <sub>1</sub>	
<b>2.797</b>	<b>5.947</b>	<b>7.486</b>	<b>1.539</b>	<b>0.000</b>	<b>1.628</b>	<b>3.092</b>	<b>C<sub>s</sub></b>	
2.666	3.749	6.726	2.977	0.000	0.495	2.864	D <sub>3d</sub>	15
2.829	4.489	6.800	2.311	0.000	1.234	2.999	C <sub>1</sub>	
2.785	4.160	6.553	2.393	0.000	0.941	2.959	C <sub>s</sub>	
2.812	4.401	6.579	2.178	0.000	1.149	3.022	C <sub>1</sub>	
2.786	4.459	6.927	2.468	0.000	1.156	3.023	C <sub>1</sub>	
<b>2.814</b>	<b>5.488</b>	<b>7.339</b>	<b>1.851</b>	<b>0.000</b>	<b>0.899</b>	<b>3.082</b>	<b>C<sub>2v</sub></b>	
2.715	4.532	6.840	2.308	0.000	1.436	3.027	C <sub>2h</sub>	16
2.755	4.061	6.555	2.494	0.000	0.883	3.020	C <sub>1</sub>	
2.808	4.493	6.755	2.262	0.000	1.364	3.034	C <sub>2</sub>	
<b>2.780</b>	<b>5.795</b>	<b>7.548</b>	<b>1.753</b>	<b>0.000</b>	<b>1.393</b>	<b>3.095</b>	<b>C<sub>2h</sub></b>	
2.781	4.245	6.588	2.343	0.001	1.103	3.050	C <sub>s</sub>	17

2.772	4.268	6.696	2.428	0.000	1.254	3.043	C <sub>1</sub>	
2.762	4.116	6.616	2.500	0.001	1.022	3.038	C <sub>1</sub>	
<b>2.823</b>	<b>5.359</b>	<b>7.075</b>	<b>1.716</b>	<b>0.000</b>	<b>0.858</b>	<b>3.077</b>	C <sub>s</sub>	
2.869	3.903	6.493	2.590	0.002	0.864	3.014	C <sub>2</sub>	
2.790	4.000	6.537	2.537	0.001	0.948	3.013	C <sub>s</sub>	18
2.782	3.585	6.400	2.815	0.000	0.555	3.009	C <sub>s</sub>	
<b>2.729</b>	<b>5.666</b>	<b>7.152</b>	<b>1.486</b>	<b>0.000</b>	<b>1.452</b>	<b>3.062</b>	C	
<b>2.843</b>	<b>3.996</b>	<b>6.473</b>	<b>2.477</b>	<b>0.000</b>	<b>0.966</b>	<b>3.053</b>	C <sub>1</sub>	
2.771	3.788	6.516	2.728	0.000	0.779	3.019	C <sub>1</sub>	19
2.771	3.790	6.517	2.727	0.000	0.780	3.019	C <sub>1</sub>	
<b>2.735</b>	<b>3.791</b>	<b>6.387</b>	<b>2.596</b>	<b>0.000</b>	<b>0.828</b>	<b>3.046</b>	C <sub>1</sub>	
2.768	3.910	6.365	2.455	0.002	0.962	3.033	C <sub>1</sub>	20
2.781	3.768	6.418	2.650	0.000	0.828	3.001	C <sub>1</sub>	
2.769	3.693	6.372	2.679	0.000	0.743	3.041	C <sub>1</sub>	
<b>2.735</b>	<b>3.558</b>	<b>6.403</b>	<b>2.845</b>	<b>0.000</b>	<b>0.646</b>	<b>3.061</b>	C <sub>1</sub>	21
2.761	3.448	6.182	2.734	0.000	0.559	3.050	C <sub>1</sub>	
2.750	3.826	6.391	2.565	0.000	0.929	3.059	C <sub>1</sub>	
2.763	3.590	6.276	2.686	0.000	0.740	3.040	C <sub>1</sub>	22
<b>2.747</b>	<b>3.724</b>	<b>6.292</b>	<b>2.568</b>	<b>0.000</b>	<b>0.889</b>	<b>3.061</b>	C <sub>1</sub>	
2.744	3.534	6.335	2.801	0.000	0.694	2.999	C <sub>1</sub>	
2.785	3.655	6.304	2.649	0.000	0.814	3.023	C <sub>1</sub>	23
<b>2.766</b>	<b>3.612</b>	<b>6.159</b>	<b>2.547</b>	<b>0.000</b>	<b>0.788</b>	<b>3.057</b>	C <sub>1</sub>	
2.728	3.327	6.089	2.762	0.000	0.558	3.056	C <sub>1</sub>	
2.805	3.646	6.264	2.618	0.001	0.811	3.048	C <sub>1</sub>	24
<b>2.763</b>	<b>3.433</b>	<b>6.237</b>	<b>2.804</b>	<b>0.000</b>	<b>0.633</b>	<b>3.057</b>	C <sub>1</sub>	
<b>2.737</b>	<b>3.470</b>	<b>6.243</b>	<b>2.773</b>	<b>0.001</b>	<b>0.716</b>	<b>3.068</b>	C <sub>1</sub>	
2.749	3.635	6.287	2.652	0.000	0.866	3.046	C <sub>1</sub>	25
2.792	3.792	6.437	2.645	0.001	0.987	3.061	C <sub>1</sub>	
2.812	3.211	6.052	2.841	0.000	0.491	3.035	C <sub>1</sub>	
<b>2.761</b>	<b>3.385</b>	<b>6.300</b>	<b>2.915</b>	<b>0.001</b>	<b>0.635</b>	<b>3.073</b>	C <sub>1</sub>	26
2.724	3.388	6.309	2.921	0.000	0.669	3.065	C <sub>1</sub>	
2.769	3.492	6.231	2.739	0.000	0.772	3.058	C <sub>1</sub>	
<b>2.792</b>	<b>3.801</b>	<b>6.463</b>	<b>2.662</b>	<b>0.000</b>	<b>0.763</b>	<b>3.101</b>	C <sub>1</sub>	27
2.737	3.567	6.264	2.697	0.000	0.852	3.079	C <sub>1</sub>	
2.736	2.949	5.959	3.010	0.000	0.356	3.053	C <sub>1</sub>	
<b>2.709</b>	<b>3.349</b>	<b>6.282</b>	<b>2.933</b>	<b>0.000</b>	<b>0.670</b>	<b>3.097</b>	C <sub>1</sub>	28
2.759	3.399	6.235	2.836	0.000	0.706	3.078	C <sub>1</sub>	
2.744	3.285	6.182	2.897	0.000	0.666	3.081	C <sub>1</sub>	
<b>2.702</b>	<b>3.415</b>	<b>6.374</b>	<b>2.959</b>	<b>0.000</b>	<b>0.756</b>	<b>3.109</b>	C <sub>1</sub>	29
2.736	3.237	6.121	2.884	0.000	0.598	2.866	C <sub>1</sub>	
<b>2.739</b>	<b>6.302</b>	<b>7.687</b>	<b>1.385</b>	<b>0.000</b>	<b>0.831</b>	<b>3.107</b>	C <sub>1</sub>	
2.762	3.233	6.153	2.920	0.000	0.604	3.064	C <sub>1</sub>	30
2.700	3.285	6.203	2.918	0.000	0.681	3.100	C <sub>1</sub>	

وفيما يلي نقدم وصف لبنية كل عنقود:

➤ البنية الهندسية للعنقود  $Ge_2$

بالنسبة للعنقود  $Ge_2$  الذي يحتوي على ذرتين يتبنى هيكل خطي مستوي الشكل (1.III) و يبلغ متوسط طول

الرابطة بين الذرتين  $2.503 \text{ \AA}$  وهي تتوافق مع الأعمال السابقة [22 ← 32].



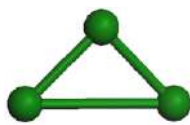
$\text{Ge}_2 (\text{D}_{\infty\text{h}})$

الشكل (1.III) : البنية الهندسية للعنقود  $\text{Ge}_2$ .

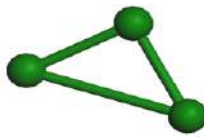
➤ البنية الهندسية للعنقود  $\text{Ge}_3$

الحالة الأكثر إستقرار للعنقود  $\text{Ge}_3$  هي عبارة عن بنية مستوية مثلثية الشكل (2.III). ذات تناظر  $\text{C}_{2\text{v}}$  ويبلغ

متوسط طول الرابطة بين ذرتي الجرمانيوم  $2.370 \text{ \AA}$  وهي في إتفاق جيد مع الأعمال السابقة [33,32,31,27,24,23,22].



$\text{Ge}_3(\text{c}) (\text{C}_{2\text{v}})$



$\text{Ge}_3 (\text{b}) (\text{C}_{2\text{v}})$



$\text{Ge}_3 (\text{a}) (\text{D}_{\infty\text{h}})$

الشكل (2.III) : البنية الهندسية للعنقود  $\text{Ge}_3$  الأكثر إستقرار وإيزومراته المقابلة.

➤ البنية الهندسية للعنقود  $\text{Ge}_4$

الإيزومير الأكثر إستقرار للعنقود  $\text{Ge}_4$  يأخذ بنية معين مستوي الشكل (3.III) بتناظر  $\text{D}_{2\text{h}}$  ويبلغ متوسط طول الرابطة

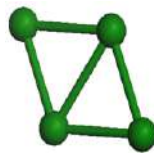
بين ذرتي الجرمانيوم  $2.597 \text{ \AA}$  والتي تتوافق جيدا مع الأعمال السابقة [33,31,24,22].



$\text{Ge}_4(\text{e}) (\text{D}_{\infty\text{h}})$



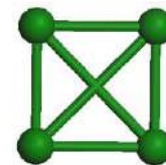
$\text{Ge}_4(\text{d}) (\text{C}_{3\text{v}})$



$\text{Ge}_4(\text{c}) (\text{D}_{2\text{h}})$



$\text{Ge}_4 (\text{b}) (\text{D}_{2\text{h}})$



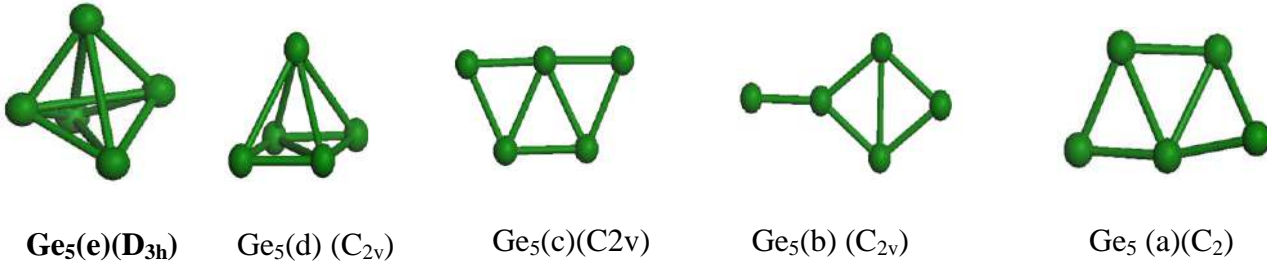
$\text{Ge}_4 (\text{a}) (\text{D}_{4\text{h}})$

الشكل (3.III) : البنية الهندسية للعنقود  $\text{Ge}_4$  الأكثر إستقرار وإيزومراته المقابلة.

➤ البنية الهندسية للعنقود  $Ge_5$

بالنسبة للحالة الأساسية للعنقود  $Ge_5$  فتظهر ببنية ذات أسطح ثنائية المثلث الشكل (4.III) بتناظر  $D_{3h}$  ويبلغ

متوسط طول الرابطة بين ذرتي الجرمانيوم  $2.547 \text{ \AA}$ . هذه النتيجة تتفق مع النتائج النظرية السابقة [33,31,24,22].

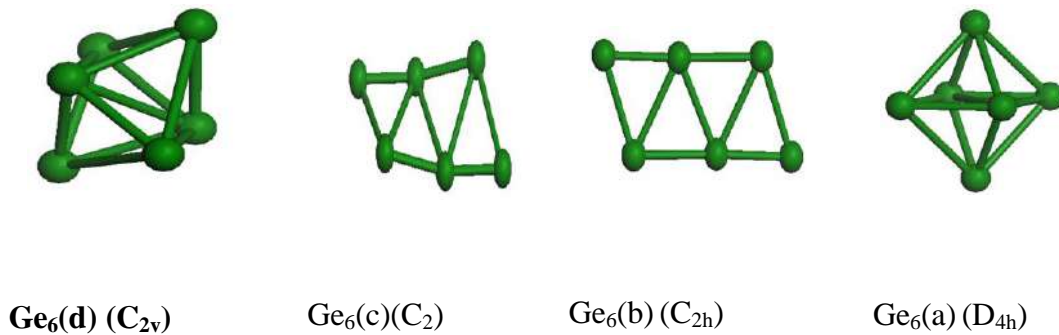


الشكل (4.III): البنية الهندسية للعنقود  $Ge_5$  الأكثر إستقرار وإيزوميراته المقابلة.

➤ البنية الهندسية للعنقود  $Ge_6$

الإيزومر الأكثر ثباتا للعنقود  $Ge_6$  يأخذ بنية ممتدة ذات شقين على شكل هرمين لهما نفس القاعدة الشكل (5.III)

مع تناظر  $C_{2v}$  ومتوسط طول الرابطة بين الذرتي الجرمانيوم يبلغ  $2.710 \text{ \AA}$  بالإتفاق مع الأعمال السابقة [33,31,24].



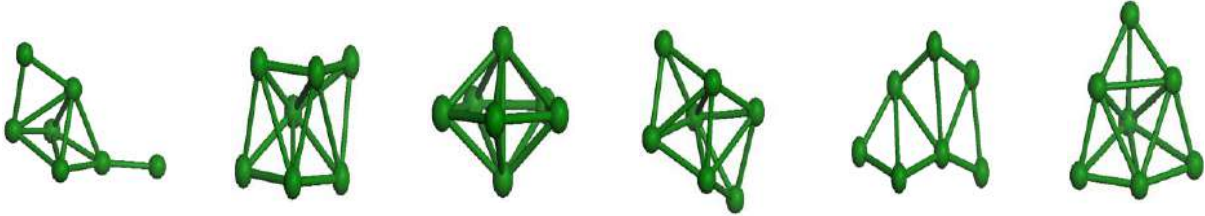
الشكل (5.III): البنية الهندسية للعنقود  $Ge_6$  الأكثر إستقرار وإيزوميراته المقابلة.



➤ البنية الهندسية للعنقود  $Ge_7$

بالنسبة للحالة الأساسية للعنقود  $Ge_7$  فهي تتركب من بنيتين خماسيتين متكافئتين الشكل (6.III) بتناظر عال  $D_{5h}$

ومتوسط طول الرابطة  $Ge-Ge$  يبلغ  $2.747 \text{ \AA}$  وهو في إتفاق جيد مع نتائج الأعمال السابقة [33,31,24,22].



$Ge_7(f) (C_s)$

$Ge_7(e) (C_2)$

**$Ge_7(d) (D_{5h})$**

$Ge_7(c) (C_2)$

$Ge_7(b) (C_1)$

$Ge_7(a) (C_{3v})$

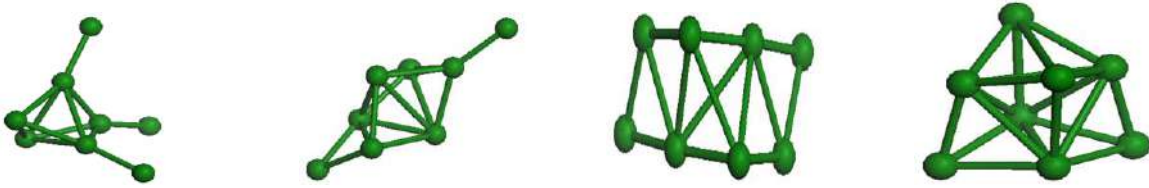
الشكل (6.III): البنية الهندسية للعنقود  $Ge_7$  الأكثر إستقرار وإيزوميراته المقابلة.

➤ البنية الهندسية للعنقود  $Ge_8$

يظهر العنقود  $Ge_8$  الأكثر ثباتا وفق حسابتنا على هيئة خماسي الوجوه محدب بقاعدة على شكل معين الشكل

(7.III) مع تناظر  $C_{2v}$  وطول متوسط الرابطة  $Ge-Ge$  يبلغ  $2.776 \text{ \AA}$  وهو في إتفاق مع الأعمال السابقة

[33,24,22].



$Ge_8(d) (C_s)$

$Ge_8(c) (C_s)$

$Ge_8(b) (C_2)$

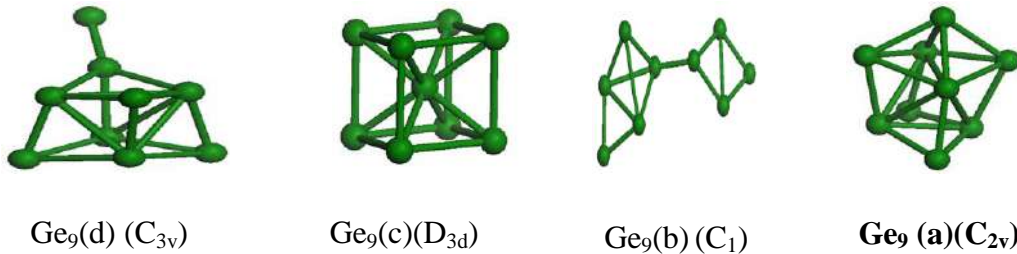
**$Ge_8(a) (C_{2v})$**

الشكل (7.III): البنية الهندسية للعنقود  $Ge_8$  الأكثر إستقرار وإيزوميراته المقابلة.

➤ البنية الهندسية للعنقود  $Ge_9$

في حالة العنقود  $Ge_9$  وجدنا أن البنية ذات تناظر  $C_{2V}$  هي الإيزومر الأكثر ثباتا ببيكل غير منتظم قريب من

كونه مكعب برأس محذب الشكل (8.III). ويبلغ متوسط طول الرابطة بين ذرتي جرمانيوم القيمة  $2.782 \text{ \AA}$ .

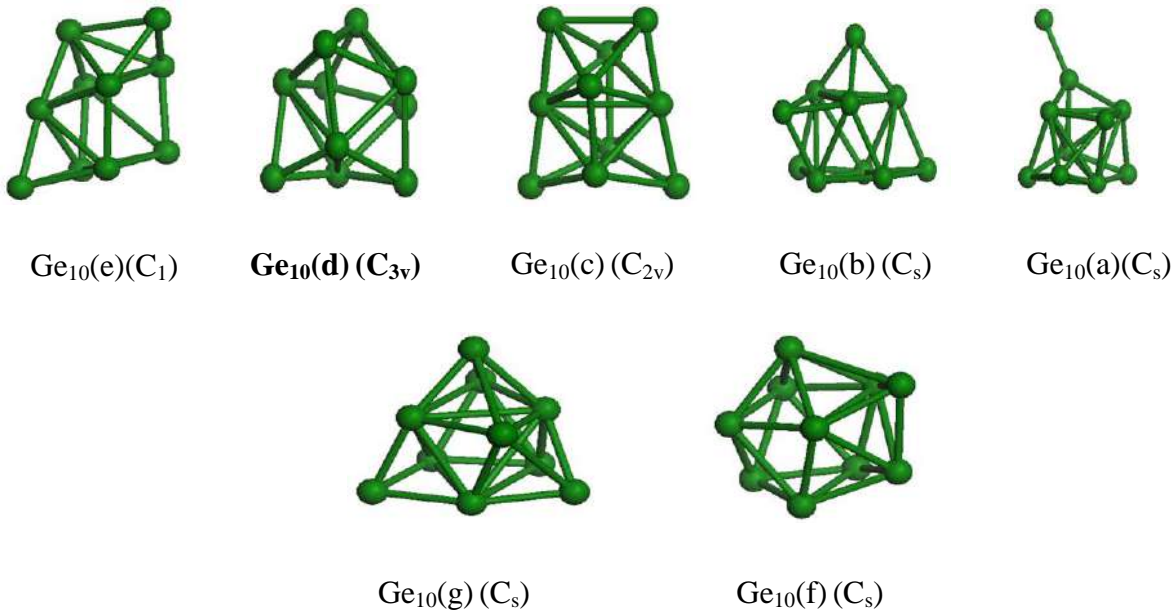


الشكل (8.III): البنية الهندسية للعنقود  $Ge_9$  الأكثر إستقرار وإيزوميراته المقابلة.

➤ البنية الهندسية للعنقود  $Ge_{10}$

بالنسبة للحالة الأساسية للعنقود  $Ge_{10}$  فهي موشور غير منتظم الشكل (9.III) ومغطى بتناظر  $C_{3V}$  ومتوسط طول

الرابطة  $Ge-Ge$  يبلغ  $2.775 \text{ \AA}$ .

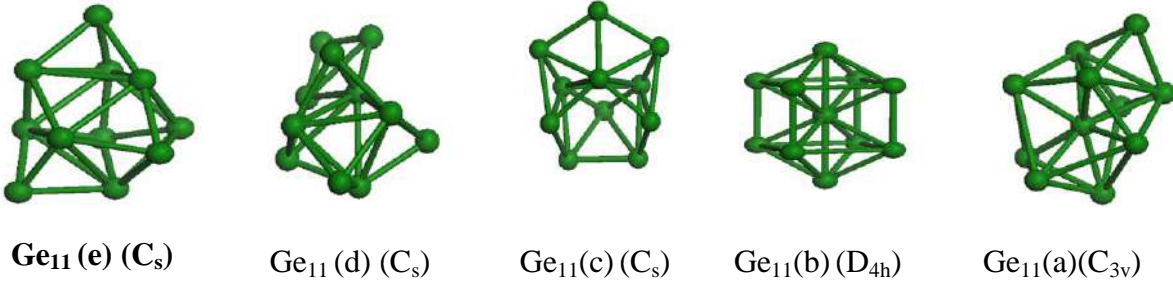


الشكل (9.III): البنية الهندسية للعنقود  $Ge_{10}$  الأكثر إستقرار وإيزوميراته المقابلة.

➤ البنية الهندسية للعنقود  $Ge_{11}$

يمثل الإيزومر الأكثر إستقرارا للعنقود  $Ge_{11}$  بنية غير منتظمة بقاعدة خماسية رأسية الشكل (10.III) وتناظر

$C_s$  ويبلغ متوسط طول الرابطة  $2.770 \text{ \AA}$ .

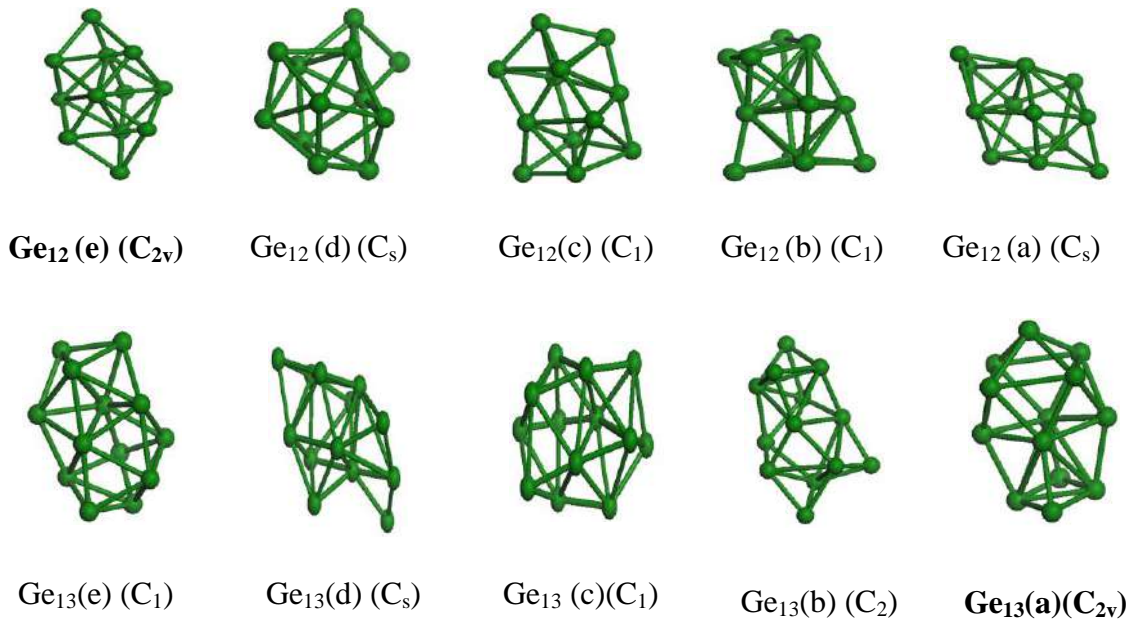


الشكل (10.III): البنية الهندسية للعنقود  $Ge_{11}$  الأكثر إستقرار وإيزومراته المقابلة.

➤ البنية الهندسية للعنقودين  $Ge_{12,13}$

العنقودين  $Ge_{12}$  و  $Ge_{13}$  عبارة عن هيكل مدمج غير منتظم يقترب من الهيكل الكروي الشكل (11.III) مع تناظر

$C_{2v}$  ويبلغ متوسط طول الرابطة للعنقودين  $Ge_{12}$  و  $Ge_{13}$   $2.744 \text{ \AA}$  و  $2.760 \text{ \AA}$  على الترتيب.

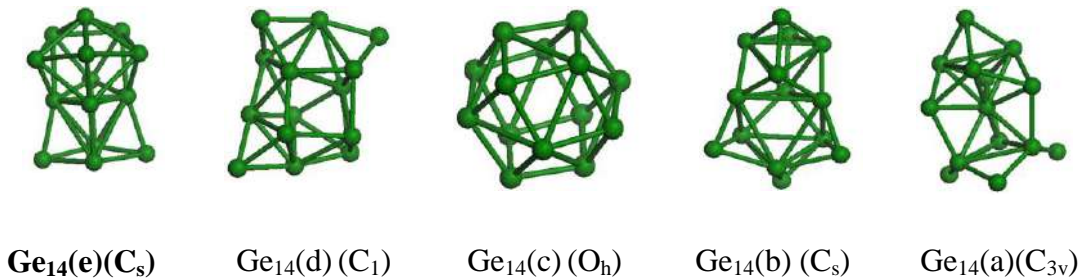


الشكل (11.III): البنية الهندسية للعنقودين  $Ge_{12}$  و  $Ge_{13}$  الأكثر إستقرار وإيزومراته المقابلة.

➤ البنية الهندسية للعنقود  $Ge_{14}$

يظهر العنقود  $Ge_{14}$  ذو الطاقة الأقل ببنية مدججة تقترب من الشكل الكروي بتناظر  $C_s$  الشكل (12.III) ومتوسط

طول الرابطة  $Ge-Ge$  يأخذ بالتقريب القيمة  $2.797 \text{ \AA}$  وهذا بالإتفاق مع العمل السابق [33].



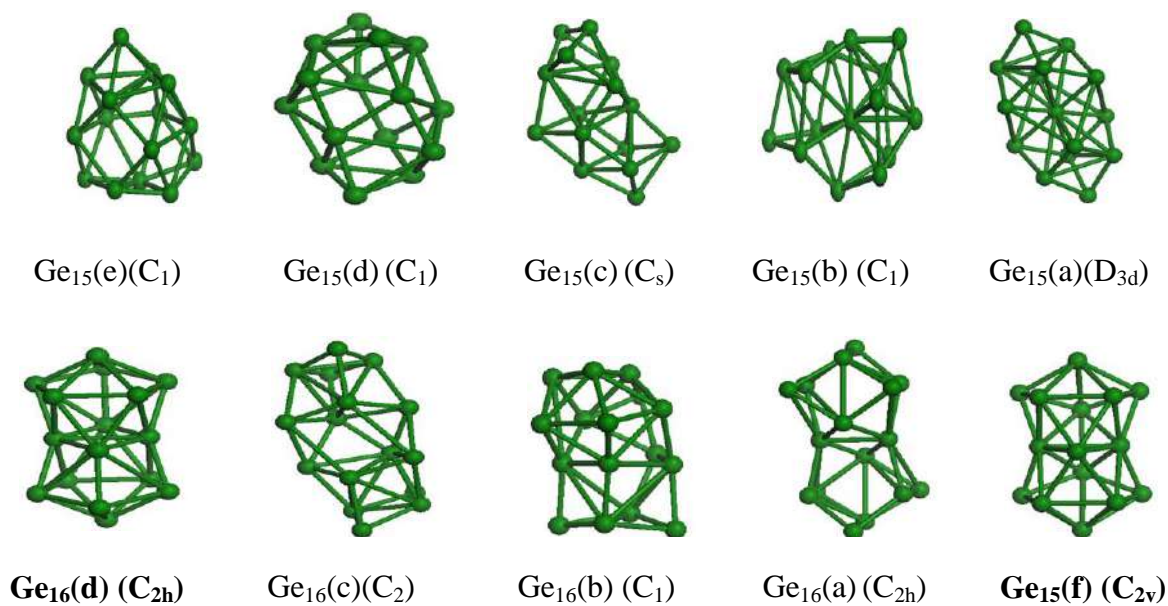
الشكل (12.III): البنية الهندسية للعنقود  $Ge_{14}$  الأكثر إستقرار وإيزوميراته المقابلة.

➤ البنية الهندسية للعنقود  $Ge_{15,16}$

بالنسبة للحالة الأساسية للعنقودين  $Ge_{15}$  و  $Ge_{16}$  فهي تظهر ببنية هندسية غير منتظمة قريبة من كونها كروية

الشكل (13.III) مع تناظر  $C_{2v}$  و  $C_{2h}$  ومتوسط طول الرابطة بين ذرتي الجرمانيوم  $Ge-Ge$  هو  $2.814 \text{ \AA}$  و

2.780 على الترتيب.

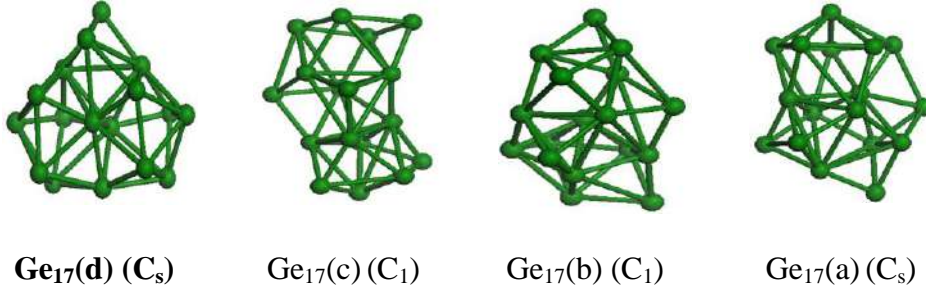


الشكل (13.III): البنية الهندسية للعنقودين  $Ge_{15}$  و  $Ge_{16}$  الأكثر إستقرار وإيزوميراته المقابلة.

➤ البنية الهندسية للعنقود  $Ge_{17}$

العنقود  $Ge_{17}$  الأكثر ثباتا يكون بهيكل شبه كروي بتناظر  $C_s$  الشكل (14.III) ويبلغ متوسط طول

الرابطة بين ذرتي جرمانيوم  $Ge-Ge$  القيمة  $2.823 \text{ \AA}$ .

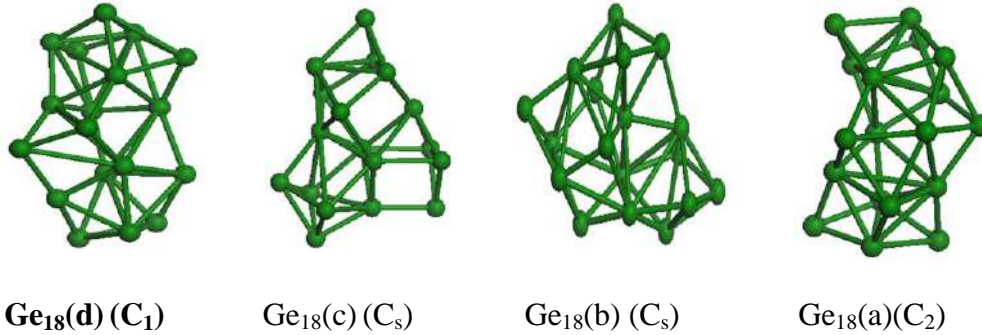


الشكل (14.III): البنية الهندسية للعنقود  $Ge_{17}$  الأكثر إستقرار وإيزوميراته المقابلة.

➤ البنية الهندسية للعنقود  $Ge_{18}$

العنقود  $Ge_{18}$  يظهر عبارة عن هيكل مدمج بالقرب من الهيكل الكروي بتناظر  $C_1$  الشكل (15.III) ويبلغ متوسط

طول الرابطة بين ذرتي جرمانيوم  $Ge-Ge$  القيمة  $2.729 \text{ \AA}$ .



الشكل (15.III): البنية الهندسية للعنقود  $Ge_{18}$  الأكثر إستقرار وإيزوميراته المقابلة.

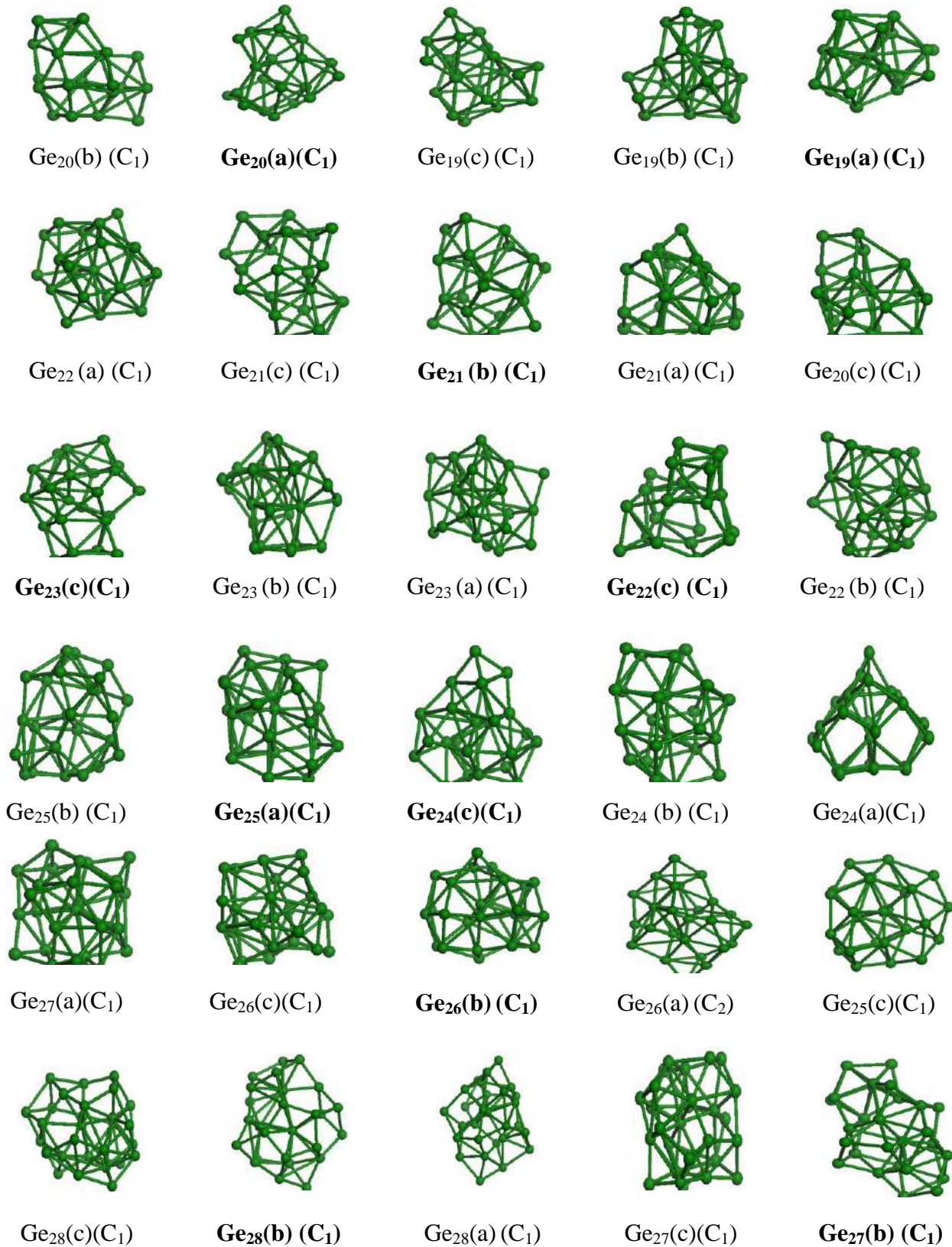
➤ البنية الهندسية للعناقيد  $Ge_{19-28}$

إبتداءا من العنقود  $Ge_{19}$  إلى غاية العنقود  $Ge_{28}$  فإن الهياكل الأكثر ثباتا تفضل دائما بني مدمجة قريبة من الهيكل

الكروي مع تناظر  $C_1$  الشكل (16.III). يبلغ متوسط أطوال الروابط بين ذرتي جرمانيوم:  $2.843 \text{ \AA}$  و  $2.735 \text{ \AA}$  و

$2.735 \text{ \AA}$  و  $2.747 \text{ \AA}$  و  $2.766 \text{ \AA}$  و  $2.763 \text{ \AA}$  و  $2.737 \text{ \AA}$  و  $2.761 \text{ \AA}$  و  $2.792 \text{ \AA}$  و  $2.709 \text{ \AA}$

للعناقيد ذات الحجم  $n = 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28$  على الترتيب.

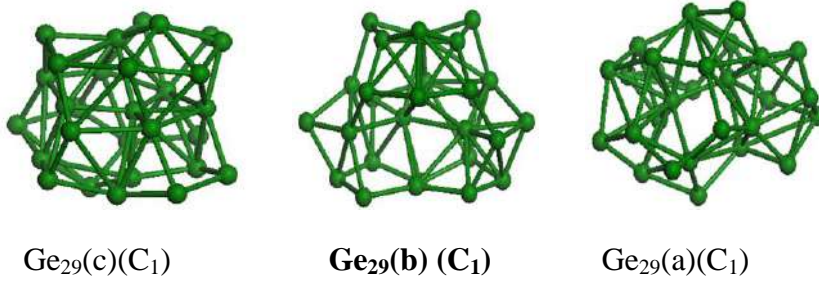


الشكل (16.III) : البنية الهندسية للعناقيد  $Ge_n$  ( $n = 19 - 28$ ) الأكثر إستقرار وإيزوميراته المقابلة.

➤ البنية الهندسية للعنقود  $Ge_{29}$

يتميز الإيزومير الأدنى طاقة للعنقود  $Ge_{29}$  ببنية مضغوطة تقترب من الشكل الكروي بتناظر  $C_1$  الشكل (17.III)

ويبلغ متوسط طول الرابطة بين ذرتي جرمانيوم  $Ge-Ge$   $2.702 \text{ \AA}$ .

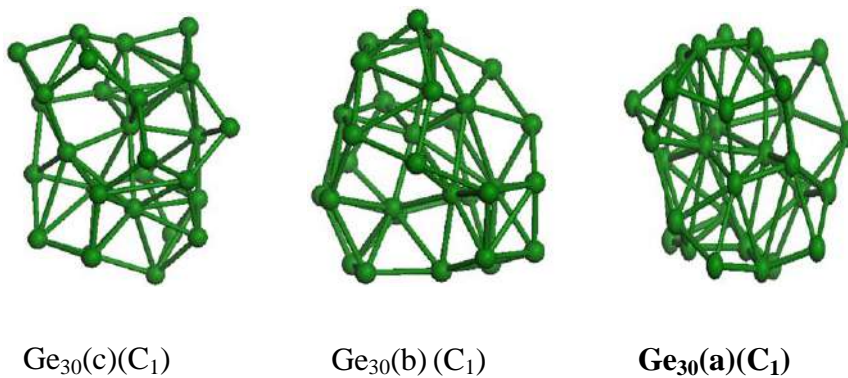


الشكل (17.III): البنية الهندسية للعنقود  $Ge_{29}$  الأكثر إستقرار وإيزوميراته المقابلة.

➤ البنية الهندسية للعنقود  $Ge_{30}$

البنية الأكثر إستقرار للعنقود  $Ge_{30}$  تأخذ شكل غير منتظم قريب من الهيكل الكروي بتناظر  $C_1$  الشكل (18.III)

ومتوسط طول الرابطة بين ذرتي جرمانيوم  $Ge-Ge$  كبير يبلغ  $2.739 \text{ \AA}$ .



الشكل (18.III): البنية الهندسية للعنقود  $Ge_{30}$  الأكثر إستقرار وإيزوميراته المقابلة.

### 2.2.III. الخصائص الطاقوية – الإستقرار النسبي -

#### 1.2.2.III. طاقة الربط لكل ذرة Binding Energy

في فيزياء العناقيد تعتبر طاقة الربط لكل ذرة  $E_{b/atom}$  واحدة من المعلمات الأساسية والمهمة التي تعطينا فكرة مباشرة ودقيقة عن إستقرار وثبات العناقيد [1]. وتختلف قيمتها من عنقود لآخر على حسب بنية العنقود والمواقع الذرية إلى جانب الإرتباط فيما بينها. ولحساب قيمة طاقة الربط لكل ذرة  $E_{b/atom}$  لعناقيد الجرمانيوم النقية  $Ge_n$  إستخدمنا الصيغة التالية [16]:

$$E_{b/atom}(Ge_n) = [nE(Ge) - E(Ge_n)] / (n) \quad (1 - III)$$

بحيث:

$E(Ge)$ : هي الطاقة الكلية لذرة الجرمانيوم معزولة.

$n$ : عدد ذرات العنقود (حجم العنقود).

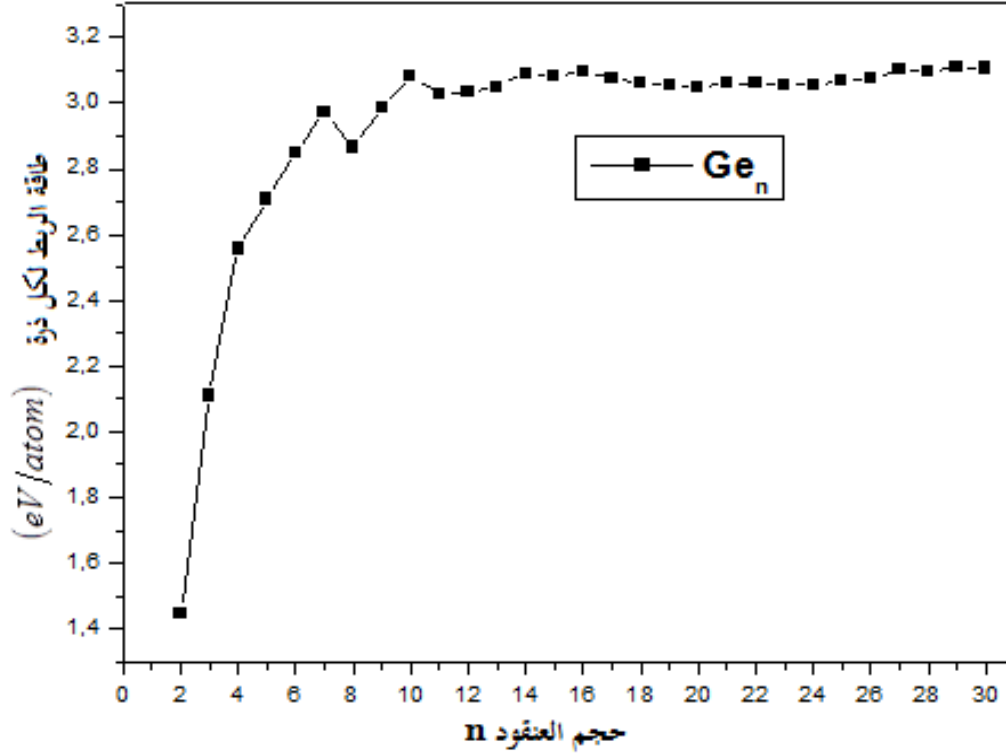
$E(Ge_n)$ : هي الطاقة الكلية للعناقيد النقية  $Ge_n$ .

في الجدول (2.III) نعرض نتائج حساباتنا لطاقات الربط لكل ذرة لعناقيد الجرمانيوم النقية  $Ge_n$  بحيث الحجم  $n$  يتغير من 2 إلى 30 ذرة في العنقود ومن خلال الشكل (19.III) تمثل تطور قيمة طاقة الربط لكل ذرة للعناقيد الأكثر إستقرار- المثلة باللون الداكن - بدلالة حجم العنقود  $n$ .

نلاحظ من خلال الشكل (19.III) أن طاقة الربط لكل ذرة تزداد قيمها وفقا لزيادة حجم العنقود  $n$  مما يعني أن هذه العناقيد يمكن أن تكتسب الطاقة بشكل مستمر كلما إزداد الحجم كما هو متوقع. ويرتبط ذلك على الأرجح بزيادة متوسط عدد الذرات المجاورة. فالزيادة في طاقة الربط كدالة للحجم تتفق بشكل جيد مع التنبؤات النظرية التي تشير إلى أن طاقة الربط لنظام ما تزداد مع الزيادة في الحجم ومن المتوقع أيضا أن تستمر هذه الزيادة مع زيادة الحجم إلى غاية القيمة المقابلة لها حالة الجرمانيوم بشكل البلوري [34].



تتغير قيم طاقة الربط لكل ذرة ما بين  $1.445\text{eV}/\text{atom}$  إلى  $3.109\text{eV}/\text{atom}$  إذ نلاحظ زيادتها بشكل سريع من العنقود ذو الحجم  $n=2$  إلى العنقود ذو الحجم  $n=6$  ثم تتردد بشكل بطيء وغير رتيب بعد ذلك. هذه الزيادة أكثر أهمية خاصة بالنسبة للعناقيد الصغيرة جدا. فإن معدل هذه الزيادة يتناقص مع توجهنا نحو عنقايد بأحجام أكبر لأنه كما أشرنا في وصف العناقيد فإن زيادة حجم العنقود بذرة معينة يكفي لتغيير كل الخصائص الفيزيائية [33].



الشكل (19.III): تغيرات طاقة الربط  $E_{b/atom}$  لعناقيد الجرمانيوم النقية الأكثر إستقرار ( $n = 2 - 30$ )  $Ge_n$  بدلالة تغير حجم العنقود  $n$ .

### 2.2.2.III. طاقة التشظي Fragmentation energy

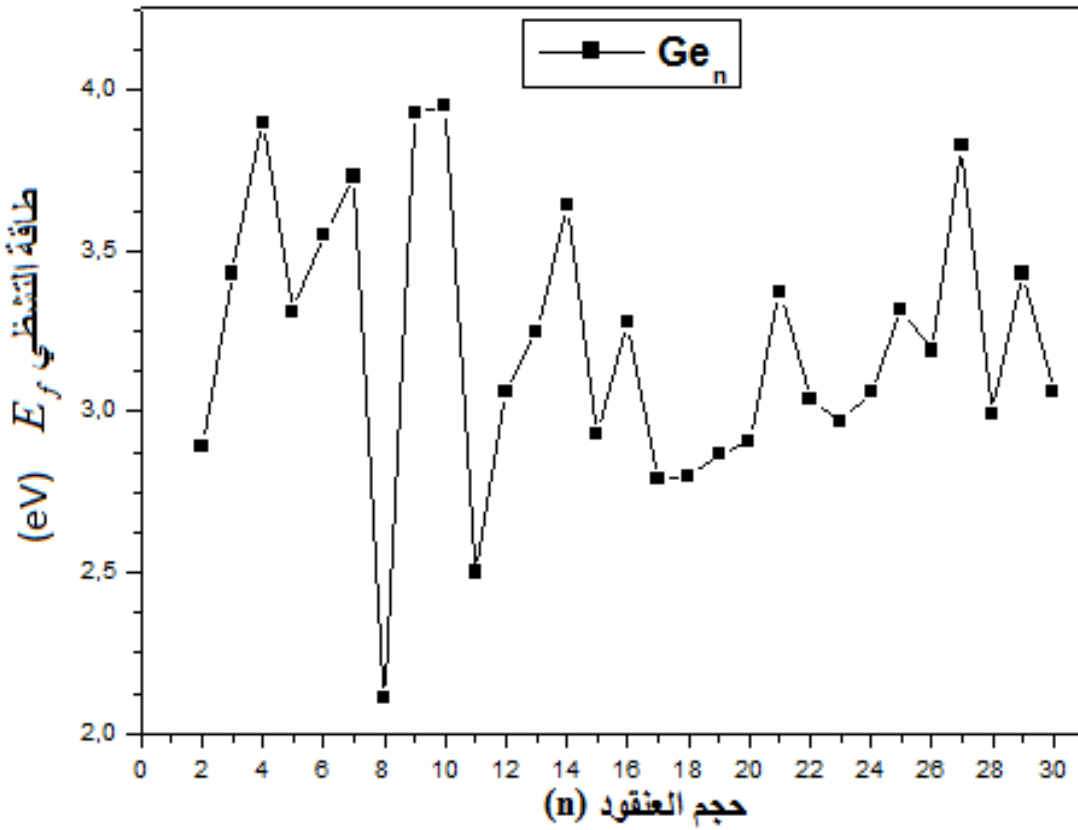
إلى جانب طاقة الربط لكل ذرة  $E_{b/atom}$  نجد أن طاقة التشظي  $E_f$  هي معيار جيد للتنبؤ بالثبات والإستقرار النسبي

للعناقيد. وقيم طاقة التشظي  $E_f$  لمختلف العناقيد تم الحصول عليها بإستخدام الصيغة التالية [21]:

$$E_f(Ge_n) = E(G_{n-1}) + E(Ge) - E(Ge_n) \quad (2 - III)$$

حيث  $E$  هي الطاقة الكلية للنظام الموافق.

يتم رسم النتائج التي تم الحصول عليها وتطورها كدالة لحجم العنقود في الشكل (20.III). بشكل عام فإننا نلاحظ وجود سلوك متذبذب حيث تتأرجح قيم طاقات التشظي للعناقيد مع تغيرات حجمها  $n$ . وكما هو معروف في الفيزياء العنقودية فإن العناقيد ذات القيمة الكبيرة للطاقة التشظي  $E_f$  تكون أقوى نسبياً في الثبات الديناميكي الحراري من العناقيد المجاورة [2-33]. وبالتالي فإن الثباتات الحرارية الديناميكية للعناقيد الصغيرة مثل:  $Ge_4$  و  $Ge_9$  و  $Ge_{10}$  و  $Ge_{27}$  قوية نسبياً من العناقيد المجاورة لها.



الشكل (20.III): تغيرات طاقة التشظي  $E_f$  لعناقيد الجرمانيوم النقية الأكثر إستقرار ( $n = 2 - 30$ )  $Ge_n$  بدلالة تغير حجم العنقود  $n$ .

### III. 3.2.2. فرق الطاقة من الدرجة الثانية Order Second Différence

فرق الطاقة من الدرجة الثانية  $\Delta_2 E$  هو واحد من المؤشرات المهمة التي يمكن أن تعكس إستقرار العناقيد.

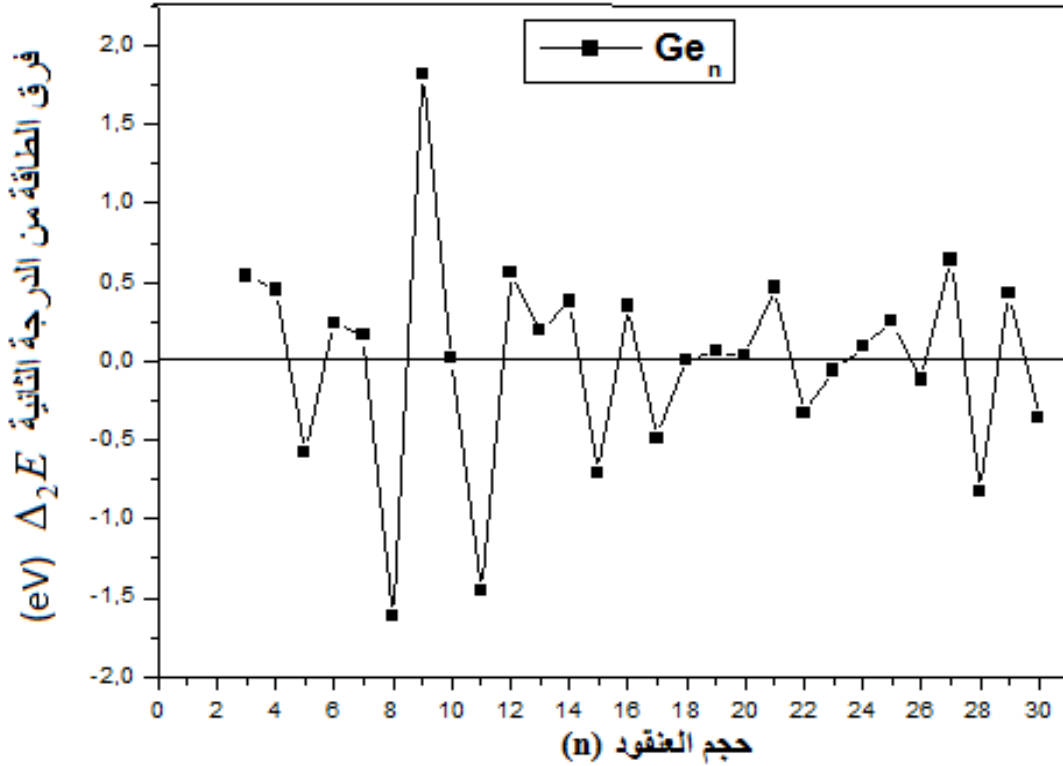
فعندما تكون قيم فرق الطاقة من الدرجة الثانية  $\Delta_2 E$  موجبة هذا يعني أن إنفصال الذرة هو عملية غير مواتية وتكون العناقيد

عندئذ مستقرة بشكل خاص [2]. قمنا بتحديد قيم فرق الطاقة من الدرجة الثانية  $\Delta_2 E$  إعتقاداً على الصيغة التالية [21]:

$$\Delta_2 E(Ge_n) = E(Ge_{n+1}) + E(Ge_{n-1}) - 2E(Ge_n) \quad (3-III)$$

حيث  $E$  هي الطاقة الكلية للنظام الموافق.

قمنا بحساب قيم فرق الطاقة من الدرجة الثانية  $\Delta_2 E$  لعناقيد الجرمانيوم النقية  $Ge_n$  الأكثر ثباتا نسبة لكل حجم ورسمنا تغيراتها كدالة للحجم  $n$  الشكل (21.III). نلاحظ القيم الموجبة لفرق الطاقة من الدرجة الثانية  $\Delta_2 E$  عند العناقيد ذات الحجم  $n = 3, 4, 6, 7, 9, 10, 12, 13, 14, 16, 18, 19, 20, 21, 24, 25, 27, 29$  مما يعني أن غالبية عناقيد الجرمانيوم النقية تتمتع بإستقرار قوي وهي أكثر إستقرارا من العناقيد الأخرى. وتظهر القيم البارزة بشكل واضح عند العناقيد ذات الحجم  $n = 3, 9, 12, 27$  مما يعني أن هذه العناقيد أكثر إستقرارا من العناقيد الأخرى.



الشكل (21.III): تغيرات فرق الطاقة من الدرجة الثانية  $\Delta_2 E$  لعناقيد الجرمانيوم النقية الأكثر إستقرار ( $n = 2 - 30$ ) بدلالة تغير

حجم العنقود  $n$ .

### III. 3.2. الخصائص الإلكترونية

#### III.3.2.1. فجوة الطاقة HOMO-LUMO

مؤشر آخر للتنبؤ بثبات العناقيد لا يقل أهمية عند طاقة الربط لكل ذرة هو فجوة الطاقة  $HOMO-LUMO$  وهي تعادل عصابة الطاقة في المواد البلورية. يتم تعريفها على أنها الفرق في الطاقة بين أعلى مستوى مشغول  $HOMO$  وأدنى مستوى غير مشغول  $LUMO$  من مستويات الطاقة في البنية بحيث [21]:

$$\Delta E = E(LUMO) - E(HOMO) \quad (4 - III)$$

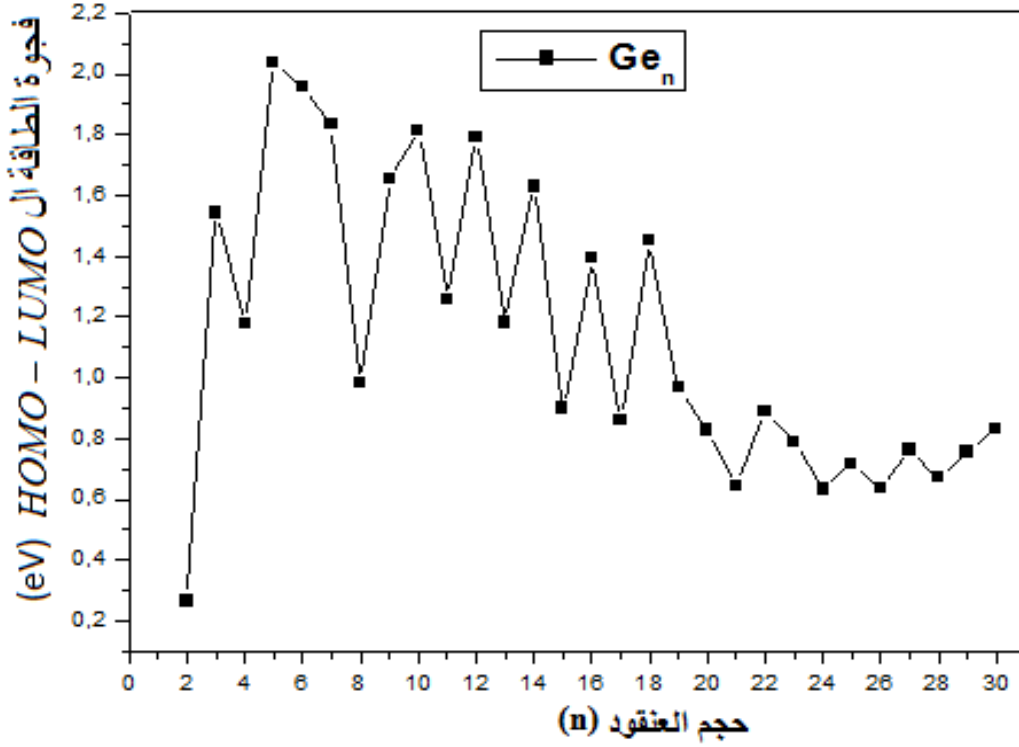
فهي تدلنا عن إستقرار بنية معينة ودرجة تفاعلها مع إثارات الوسط الخارجي. قمنا بحساباتنا مع الأخذ بعين الإعتبار إستقطاب الدوران  $Spin polarization$  فتحصلنا على فجوتين لكل عنقود: فجوة للسبين الأعلى  $Spin up$  وأخرى للسبين الأسفل  $Spin down$  إلا أننا إعتدنا على التعريف الأساسي للفجوة وهو أنها تمثل أدنى طاقة لازمة لتمرير الإلكترون من أعلى مستوى مشغول  $HOMO$  إلى أدنى مستوى غير مشغول  $LUMO$ .

فجوة الطاقة معلمة مهمة للحصول على نظرة ثاقبة حول الإستقرار الحركي للعناقيد ودراسة تفاعلها الكيميائي كما أسلفنا القول. فالعناقيد ذات الفجوة الأكبر للطاقة هي العناقيد الأعلى إستقرارا كيميائيا ( أقل نشاطا في التفاعل الكيميائي) والعكس [35].

درسنا القيم المختلفة لفجوات الطاقة وعرضنا النتائج التي تحصلنا عليها لجميع عناقيد الجرمانيوم النقية  $Ge_n$  في الجدول (2.III) وفي الشكل (22.III) وضحنا تطورها وفقا لتغيرات الحجم  $n$  للعناقيد الأكثر إستقرارا لكل حجم.

نلاحظ أن فجوات الطاقة في جميع العناقيد لها ميل تنازلي مع بعض التذبذبات وفقا للحجم المتزايد للعناقيد وهذا إبتداءا من العنقود  $Ge_{19}$  ويعلمنا هذا السلوك عن الزيادة في التفاعل الكيميائي مع مؤثرات الوسط الخارجي للعناقيد الكبيرة وميوها لإكتساب الطابع المعدني. كما لاحظنا قمم عند  $n = 5,10,12,14,16,18$  لعناقيد الجرمانيوم النقية  $Ge_n$  هذه النتائج تعني أن هذه العناقيد تكون أقل تفاعلية ولها إستقرار كيميائي أقوى لأنها ستحتاج إلى توفير طاقة كبيرة لنقل إلكترون من مدارات  $HOMO$  إلى مدارات  $LUMO$  مقارنة بالعناقيد الأخرى. ونلاحظ أن العنقود الأكثر إستقرار  $Ge_5$  لديه أكبر قيمة لفجوة

الطاقة تقدر ب  $2.036 \text{ eV}$  بينما أقل قيمة لفجوة الطاقة سجلناها للعنقود  $Ge_2$  وتبلغ قيمتها  $0.265 \text{ eV}$  وهذا يدل على الإقتراب للطابع المعدني لهذا العنقود مقارنة ببقية العناقيد.



الشكل (22.III): تغيرات قيم فجوة الطاقة لعناقيد الجرمانيوم النقية الأكثر الإستقرار  $Ge_n$  ( $n = 2 - 30$ ) بدلالة تغير حجم العنقود  $n$ .

### III. 2.3.2. كمنون التأين العمودي VIP والألفة الإلكترونية العمودية VEA

في الفيزياء العنقودية، يعتبر كمنون التأين العمودي VIP والألفة الإلكترونية العمودية VEA مؤشرين مهمين لتحديد ثبات العناقيد وتعكس اعتماد الهيكل الإلكتروني على الحجم. ويتم تعريف كل من VIP و VEA رياضياً على النحو التالي [21]:

$$VIP = E(Ge_n^+) - E(Ge_n) \quad (5 - III)$$

$$VEA = E(Ge_n^-) - E(Ge_n) \quad (6 - III)$$

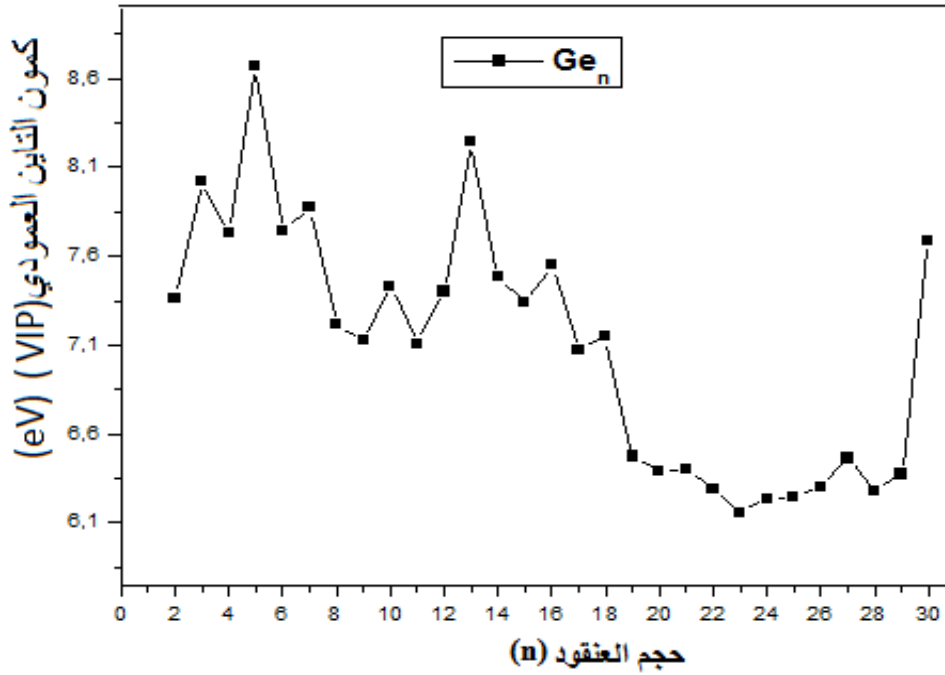
حيث  $E(Ge_n^+)$  و  $E(Ge_n^-)$  هما طاقة العناقيد المشحونة إيجاباً (الكاتيونية) والعناقيد ذات الشحنة السالبة (الأنيونية)

على الترتيب لنفس هندسة العنقود المحايدة و  $E(Ge_n)$  هي طاقة العناقيد المحايدة.

من أجل شرح النتائج المتحصل عليها لكمون التأين العمودي  $VIP$  والألفة الإلكترونية العمودية  $VEA$ . سيكون من الأحسن التطرق إلى مفهومهما. لقد أظهرت التجربة أن إلكترونات بطاقة  $50 \text{ eV}$  وبسرعة  $v = 4.2 \times 10^6 \text{ m/s}$  يمكنه عبور الأقطار الجزئية لبضعة أنغستروم خلال  $10^{-16} \text{ s}$  [36,35]. فأسرع الإهتزازات التي لوحظت على الجزئيات تكون أبطأ 100 مرة. وعليه يمكن الافتراض أن مواضع أنوية الجزيء لا تتغير عندما يكون الإلكترون بالقرب منها. ولذلك عندما يؤدي قصف الجسيمات إلى نزع الإلكترون تحدث العملية دون تغيير كبير في المسافة بين الجزئيات. فبنية الجزيء تبقى محفوظة وتسمى الطاقة المقدمة في عملية نزع الإلكترون بكمون التأين العمودي  $VIP$ . في حين نسمي الطاقة اللازمة لإعطاء إلكترون لنظام بالألفة الإلكترونية العمودية  $VEA$ .

قيم الكمون التأين العمودي  $VIP$  والألفة الإلكترونية العمودية  $VEA$  المحسوبة لعناقيد الجرمانيوم  $Ge_n$  موضحة في الجدول (2.iii). ومثلنا قيم العناقيد الأكثر إستقراراً كدالة للحجم  $n$  في الشكل (23.iii) والشكل (24.iii) على التوالي.

في الشكل (23.iii) يظهر المنحنى أن هناك سلوكاً متذبذباً لقيمة الكمون التأين العمودي  $VIP$  المتوافقة مع عناقيد  $Ge_n$  المختلفة في نطاق يتراوح من 2 إلى 30 ذرة. يتم ملاحظة أصغر قيم  $VIP$  محصورة بين  $n = 19$  و  $n = 29$ . حيث نجد أن  $Ge_{28}$  و  $Ge_{23}$  لديهما أقل قيمة مما يشير إلى سهولة إستخلاص إلكترون من هذه العناقيد فهي مؤينة بسهولة أكبر من غيرها مما يوفر لنا مزيداً من المعلومات حول الطابع المعدني للروابط في هذه العناقيد. العنقود  $Ge_5$  له قيمة  $VIP$  كبيرة  $eV$   $VIP = 8.672$  ما يعني أنه أكثر إستقراراً مقارنة ببقية العناقيد ويمكن تفسيرها من حيث تناظرها العالي  $D_{3h}$ .



الشكل (23.III): تغيرات قيم كمون التأين العمودي  $VIP$  لعناقيد الجرمانيوم النقية الأكثر إستقرار ( $n = 2 - 30$ )  $Ge_n$  بدلالة تغير حجم

العنقود  $n$ .

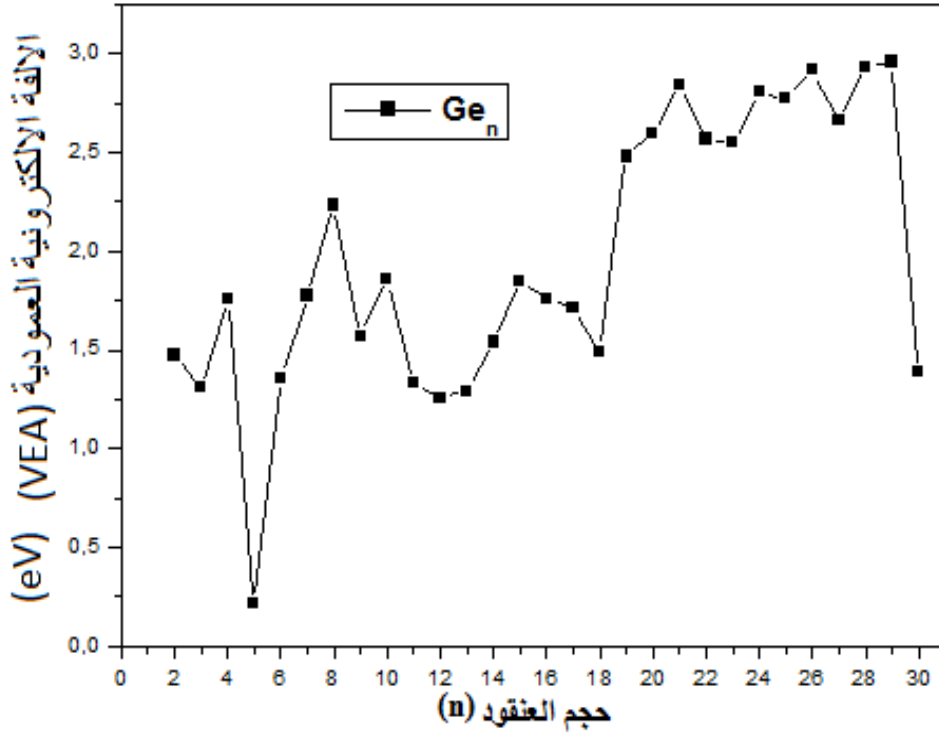
في الشكل (24.III) نظهر تطور الألفة الإلكترونية العمودية  $VEA$  المحسوب كدالة لحجم العنقود، يمكننا أن نرى

أن الألفة الإلكترونية العمودية  $VEA$  حساسة لحجم العناقيد وتظهر ميل متزايد مع سلوك متذبذب في نطاق حجم 2 إلى 29

ذرة. وهذا يعني - في التفاعل الكيميائي - أن العناقيد  $Ge_n$  الصغيرة ستصبح غير مستقرة تدريجياً بعد أن حصلت على إلكترون.

القيم المحسوبة للألفة الإلكترونية العمودية  $VEA$  للعناقيد  $Ge_n$  الأكثر إستقرار أقل بكثير من قيم  $VIP$  والتي تشير إلى أن هذه

العناقيد يمكن أن تقبل بسهولة إلكترون واحد.



الشكل (24.III): تغيرات قيم الألفة الإلكترونية العمودية  $VEA$  لعناقيد الجرمانيوم النقية الأكثر إستقرار  $Ge_n$  ( $n = 2 - 30$ ) بدلالة تغير

حجم العنقود  $n$ .

### 3.3.2.III الصلابة الكيميائية Chemical Hardness

بالإضافة إلى ما سبق نجد أنه يمكننا إعتداد الصلابة الكيميائية  $\eta$  للإستدلال على تفاعل نظام فهي تميز الإستقرار

النسبي للعناقيد وهذا من خلال مبدأ الصلابة القصوى ( $BMH$ ) الذي إقترحه بيرسون. فحسب الفيزياء العنقودية كلما كانت

قيمة الصلابة الكيميائية  $\eta$  كبيرة كان العنقود أقل تفاعلا وبالتالي أكثر إستقرار [36,2]. فهي تمثل كمية إلكترونية حصلنا على

قيمتها من خلال الفرق بين كمون التأين العمودي  $VIP$  والألفة الإلكترونية العمودية  $VEA$ :

$$\eta = VIP - VEA \quad (7 - III)$$

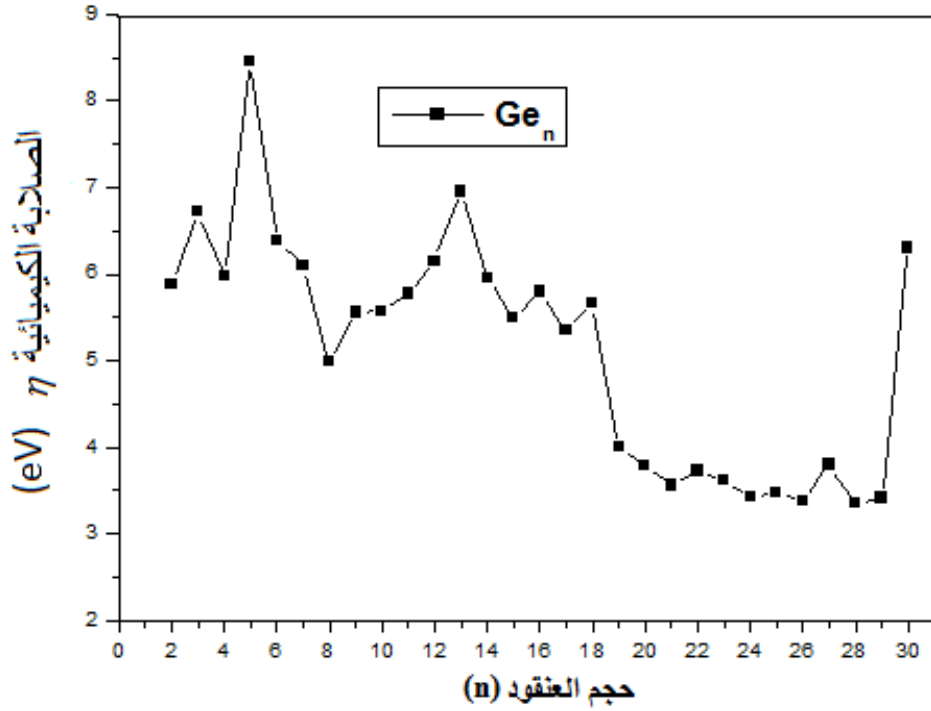
نرد القيم المحسوبة لجميع عناقيد الجرمانيوم في الجدول (2.III) وفي الشكل (25.III) تمثل تغيرات الصلابة الكيميائية

كدالة للحجم  $n$  من أجل العناقيد الأكثر ثباتا. كما نلاحظ أكبر قيم للصلابة الكيميائية للعناقيد التي تحتوي على 5 و 13 و

30 الذرات وهذه إشارة إلى أن هذه العناقيد أكثر إستقرارا وأقل تفاعلا مقارنة ببقية العناقيد. ومن الناحية التجريبية فإن هذه

العناقيد حاملة للغاية ويمكن إعتبارها مرشحة جيدة لمواد التصنيع المجمع للتطبيق في مجال الإلكترونيات النانوية والتقنيات النانوية.



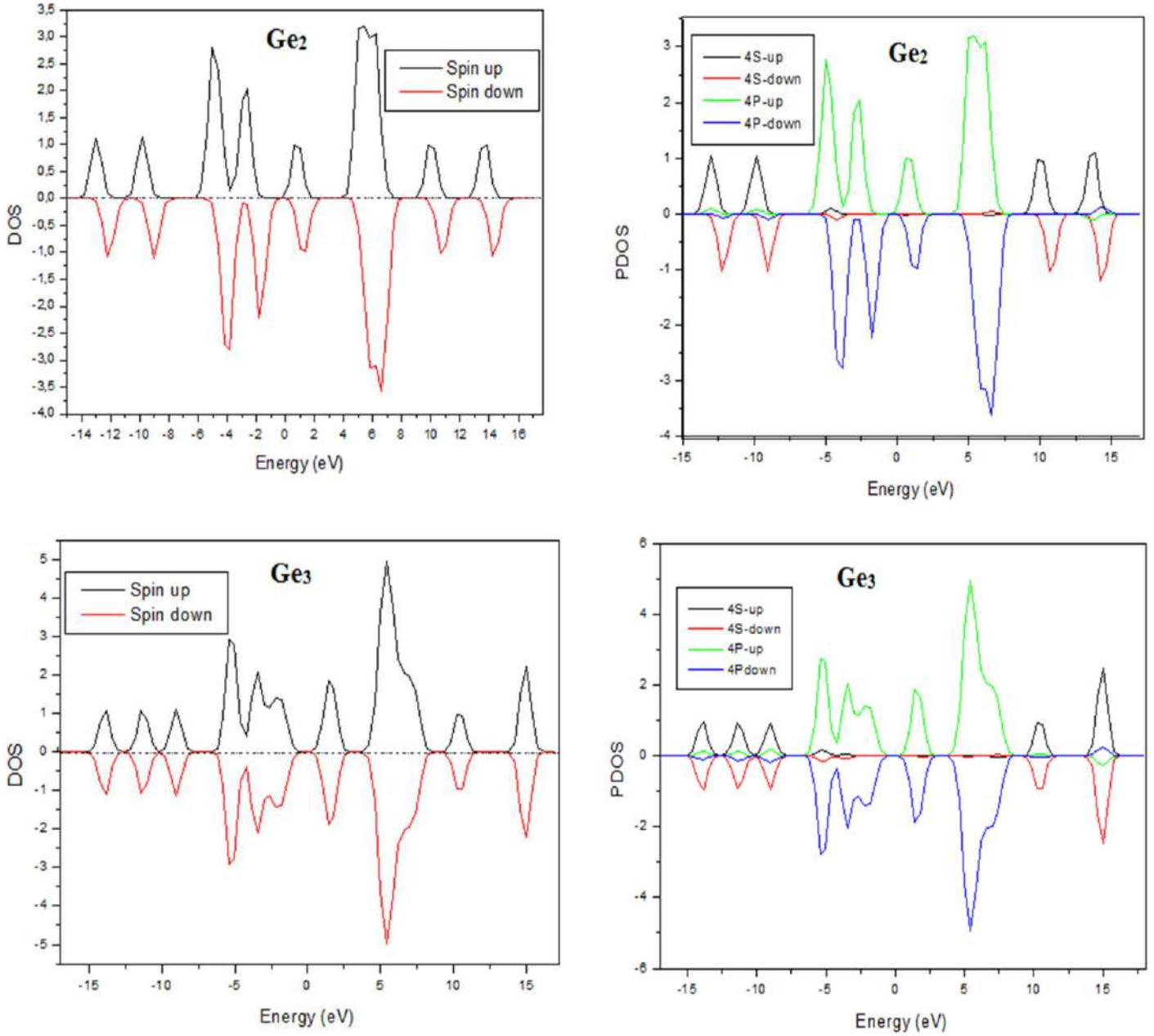


الشكل (25.III): تغيرات قيم الصلابة الكيميائية لعناقيد الجرمانيوم النقية الأكثر إستقرار  $Ge_n$  ( $n = 2 - 30$ ) بدلالة تغير حجم العنقود  $n$ .

### III. 4.2. السلوك المغناطيسي

السلوك المغناطيسي هو أحد الخصائص الأكثر أهمية التي تجعل من الخصائص المميزة لهذه الأنظمة الصغيرة. في الواقع يمكننا ملاحظة عناقيد صغيرة جدا ذات إستجابة مغناطيسية محددة للغاية والتي يمكن أن يكون لها العديد من التطبيقات المهمة في التقنيات النانوية [33].

يتم تعريف العزم المغناطيسي الكلي للدوران على أنه الفرق بين إجمالي مجموعات شحنة *Mullikan* للإلكترونات التي تدور لأعلى والإلكترونات التي تدور إلى أسفل [2]. يتم تقييم الخواص المغناطيسية من خلال تقييم العزم المغناطيسي الكلي لكل حجم عنقود. تم تدوين قيم العزوم المغناطيسية الكلية الإجمالية المحسوبة للعناقيد الأكثر إستقرار في الجدول (2.III) وفي الشكل (26.III) نعرض مخطط كثافة الحالات للمدارات الكلية *DOS* والجزئية *PDOS* للعنقود  $Ge_2$  و  $Ge_3$  كمثال عن باقي الحالات الأخرى. نلاحظ أن جميع حالات العناقيد هي عموما هياكل غير مغناطيسية وهذا ما يشابه الجرمانيوم في حالته السائبة بإستثناء العنقود  $Ge_2$  الذي له عزم دوران مغناطيسي إجمالي يبلغ  $2\mu_B$  ويرجع أساسا للمساهمة الكبيرة للمدار  $4P$  و  $4S$  لذرة الجرمانيوم.



الشكل (26.III): مخطط كثافة الحالات للمدارات الكلية  $DOS$  والجزئية  $PDOS$  للعنقود  $Ge_2$  و  $Ge_3$ .

### 3.III. أهم ما يستخلص

من خلال هذا الفصل والمتمثل في دراسة مختلف خصائص عناقيد الجرمانيوم النقية إتضح لنا وبعد مناقشتنا للنتائج

المتحصل عليها أن تغير حجم العنقود يعمل على إحداث تغيرات كبيرة في مختلف خصائص العناقيد والتي نلخص أهمها فيما

يلي:

➤ الخصائص البنيوية

جميع عناقيد الجرمانيوم النقية تأخذ بنى تختلف تماما عن بنية الجرمانيوم في حالته البلورية وتكون ثلاثية الأبعاد إبتداء من الحجم  $n = 5$ . ويرجع ذلك أساسا إلى إعادة هيكلة العناقيد من أجل الحصول على الحد الأدنى لقيمة الطاقة للنظام ومن أهم نتائج إعادة الهيكلة هي أن طول متوسط الرابطة بين الذرات في العناقيد النقية يختلف تماما عن المقابلة له في حالة الجرمانيوم البلورية فجميع العناقيد النقية تأخذ قيم أكبر دائما من القيمة التجريبية للجرمانيوم البلوري بإستثناء العنقود  $Ge_3$  الذي يأخذ قيمة أقل تقدر ب  $2.370 \text{ \AA}$  وهي أصغر بحوالي  $0.078 \text{ \AA}$ .

➤ الإستقرار النسبي

بالنسبة لطاقة الربط لكل ذرة فإننا وجدنا أن قيمها تزداد بزيادة حجم العنقود ومن المتوقع أن تستمر هذه الزيادة إلى غاية بلوغ القيمة المقابلة لها حالة الجرمانيوم البلوري. ونلاحظ زيادتها بشكل سريع من العنقود ذو الحجم  $n = 2$  إلى العنقود ذو الحجم  $n = 6$  ثم تزداد بشكل بطيء وغير رتيب بعد ذلك.

بالنسبة لطاقة التشظي تحصلنا في العموم على سلوك متذبذب لتطوراتها وتتميز العناقيد الصغيرة  $Ge_4$  و  $Ge_9$  و  $Ge_{10}$  و  $Ge_{27}$  بقيمة أكبر لطاقة التشظي ما يعني أنها قوية نسبيا من العناقيد المجاورة لها. لوحظت القيم الموجبة عند العناقيد ذات الحجم  $n = 3,4,6,7,9,10,12,13,14,16,18,19,20,21,24,25,27,29$  لفرق الطاقة من الدرجة الثانية مما يعني أن غالبية عناقيد الجرمانيوم النقية تتمتع بإستقرار قوي وهي أكثر إستقرارا من العناقيد الأخرى. وتظهر القيم البارزة بشكل واضح عند العناقيد ذات الحجم  $n = 3,9,12,27$ .

➤ الخصائص الإلكترونية

بالنسبة لفجوات الطاقة حصلنا على سلوك متذبذب مع زيادة حجم العناقيد وكل قيمها كانت في أغلبها قريبة جدا أو أكبر بقليل من القيمة المقابلة لها حالة الجرمانيوم البلوري والتي تبلغ  $0.66eV$  ما يعني أن هاته العناقيد بقيت ضمن طابع أشباه النواقل. في حين وجدنا أن العنقود الأكثر ثباتا  $Ge_3$  والذي إقترب من السلوك المعدني لإمتلاكه أكبر قيمة لفجوة الطاقة تقدر ب

$2.036 \text{ eV}$  بينما أقل قيمة لفجوة الطاقة سجلناها للعنقود  $Ge_2$  وتبلغ قيمتها  $0.265 \text{ eV}$  ويدل على الإقتراب للطابع المعدني لهذا العنقود مقارنة ببقية العناقيد.

كمون التآين العمودي  $VIP$  لجميع حالات كانت قيمه متذبذبة ووجدنا العنقود  $Ge_3$  له قيمة كبيرة  $eV$   $VIP = 8.672$  ما يعني أنه أكثر إستقرار مقارنة ببقية العناقيد ويمكن تفسيرها من حيث تناظرها العالي  $D_{3h}$ . في حين أن الألفة الإلكترونية العمودية  $VEA$  تظهر ميل متزايد مع سلوك متذبذب في نطاق حجم 2 إلى 29 ذرة والقيم المحسوبة لها أقل بكثير من قيم  $VIP$  والتي تشير إلى أن هذه العناقيد يمكن أن تقبل بسهولة إلكترون واحد.

بالنسبة لقيم الصلابة الكيميائية فإننا نجد أكبر قيم لها كانت للعناقيد التي تحتوي على 5 و 13 و 30 ذرة وهذه إشارة إلى أن هذه العناقيد أكثر إستقراراً وأقل تفاعلاً مقارنة ببقية العناقيد. ومن الناحية التجريبية فإن هذه العناقيد خاملة للغاية ويمكن إعتبارها مرشحة جيدة لمواد التصنيع المجمعدة للتطبيق في مجال الإلكترونيات النانوية والتقنيات النانوية.

### الخصائص المغناطيسية

بالنسبة للخصائص المغناطيسية فإن جميع عنقايد الجرمانيوم النقية هي عموماً غير مغناطيسية وهذا ما يشابه الجرمانيوم في حالته السائبة بإستثناء العنقود  $Ge_2$  الذي له عزم دوران مغناطيسي إجمالي يبلغ  $2\mu_B$  ما يجعل منه أكثر إثارة وجلباً للإهتمام لإحتمالية إستخدامه في تكنولوجيا النانو.

من خلال نتائجنا المتحصل عليها فإننا نجد أنه بإمكاننا التحسين في خصائص مادة الجرمانيوم والحصول على خصائص مميزة جديدة من أجل التطبيقات الصناعية على سلم النانو من خلال العناقيد المشكلة لها.

- [1] Mahtout, S, Y, Tariket. Electronic and magnetic properties of  $\text{CrGe}_n$  ( $15 \leq n \leq 29$ ) clusters: A DFT study. *Chemical Physics*, 472: p. 270-277. (2016) .
- [2] Safer, S, et al. Properties of neutral and charged cobalt-doped arsenic  $\text{CoAs}_n$  ( $0 \pm 1$ ) ( $n = 1-15$ ) clusters by density functional theory. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1090: p. 23-33. (2016).
- [3] Perdew, J.P, A, Zunger. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 23(10): p.5048 . (1981).
- [4] Perdew, J.P, Burke, K, Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18): p. 3865. (1996).
- [5] Benaida, M, Aiadi, K. E, Mahtout, S, Harb, M. Theoretical study of the physicochemical characteristics for Boron-Germanium  $\text{BGe}_n$  ( $n = 1-20$ ) clusters. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1186, 112909. (2020).
- [6] Benaida, M, Aiadi, K. E, Mahtout, S, Djaadi, S, Rammal, W, Harb, M. Growth behavior and electronic properties of  $\text{Ge}_{n+1}$  and  $\text{AsGe}_n$  ( $n = 1-20$ ) clusters: a DFT study. *Journal of Semiconductors*, 40(3), 032101. (2019).
- [7] Benaida, M, Aiadi, K. E, Mahtout, S, Bentouila, O, Djaadi, S, Harb, M. DFT-based investigation of different properties for transition metal-doped germanium  $\text{TMGe}_n$  ( $\text{TM} = \text{Ru}, \text{Rh}; n = 1-20$ ) clusters. *Journal of Molecular Modeling*, 26(12), 1-15. (2020).
- [8] Siouani, C, Mahtout, S, Rabilloud, F. Structure, Stability, and Electronic Properties of Niobium-Germanium and Tantalum-Germanium Clusters. *Journal of Molecular Modeling*. 25, 113. (2019).
- [9] Perdew, J. P, Burke, K, Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical review letters*. 77, 3865. (1996).
- [10] Shi, S, Liu, Y, Zhang, C, Deng, B, Jiang, G. A. Computational Investigation of Aluminum-Doped Germanium Clusters by Density Functional Theory Study. *Computational and Theoretical Chemistry*. 1054, 8-15. (2015).
- [11] Brack, M, The Physics of Simple Metal Clusters: Self-Consistent Jellium Model and Semiclassical Approaches. *Rev. Mod. Phys.* 65, 677. (1993).

- [12] Nagendran, S, Sen, S, Roesky, H. W, Koley, D, Grubmüller, H, Pal, A. Herbst-Irmer, R. RGe(I)Ge(I)R Compound (R=PhC(NtBu)<sub>2</sub>) with a Ge–Ge Single Bond and a Comparison with the Gauche Conformation of Hydrazine. *Organometallics*, 27, 5459-5463. (2008).
- [13] Burton, G. R, Xu, G, Arnold, C. C, Neumark, D. M. Photoelectron Spectroscopy and Zero Electron Kinetic Energy Spectroscopy of Germanium Cluster Anions. *J. Chem. Phys.*, 104, 2757-2764. (1996).
- [14] Park, J. H, Lee, J. I, Kim, M. K, Oh, Y. K, & Cho, H. S. Ab-initio study of the structure and the binding in small boron clusters. *Journal of the Korean Physical Society*, 34(3), 268-274. (1999).
- [15] Niu, J, Rao, B, Jena, P. Atomic and electronic structures of neutral and charged boron and boron-rich clusters. *The Journal of chemical physics*, 107(1): p. 132-140. (1997).
- [16] Safer, S, Mahtout, S, Rezouali, K, Belkhir, M. A, Rabilloud, F. Properties of Neutral and Charged Cobalt-Doped Arsenic CoAs<sub>n</sub><sup>(0±1)</sup> (n= 1–15) Clusters by Density Functional Theory. *Comput. Theor. Chem*, 1090, 23-33. (2016).
- [17] Guo, L. The Structure and Energetic of AlAs<sub>n</sub> (n= 1–15) Clusters: A First-Principles Study. *J. Alloys Compounds*, 498, 121-129. (2010).
- [18] Andzelm, J, Radzio, E, Salahub, D. R. Model potential calculations for second-row transition metal molecules within the local-spin-density method. *The Journal of chemical physics*, 83(9), 4573-4580. (1985).
- [19] Ge, G. X, Yan, H. X, Jing, Q, Luo, Y. H. Theoretical study of hydrogen adsorption on ruthenium clusters. *Journal of Cluster Science*, 22(3), 473. (2011).
- [20] Lutatskaya, V. D, Klyagina, A. P, Levin, A. A, Gutsev, G. L. Electronic structure of a ruthenium dimer. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science*, 38(12), 2441-2443. (1989).
- [21] Chien, C.-H, Blaisten-Barojas, E, Pederson, M. R. Magnetic and Electronic Properties of Rhodium Clusters. *Phys. Rev. A*, 58, 2196. (1998).
- [22] Bandyopadhyay, D, Sen, P. Density Functional Investigation of Structure and Stability of Ge<sub>n</sub> and Ge<sub>n</sub>Ni (n= 1– 20) Clusters: Validity of the Electron Counting Rule. *J. Phys. Chem. A*, 114, 1835-1842. (2010).

- [23] Kapila, N, Garg, I, Jindal, V, K, Sharma, H. First Principle Investigation into Structural Growth and Magnetic Properties in  $\text{Ge}_n\text{Cr}$  Clusters for  $n= 1-13$ . *J. Mag. Mag. Mater*, 324, 2885-2893. (2012).
- [24] Wang, J, Wang, G, Zhao, J. Structure and Electronic Properties of  $\text{Ge}_n$  ( $n= 2-25$ ) Clusters from Density-Functional Theory. *Phys. Rev B*, 64, 205411. (2001).
- [25] Yoshida, M, Aihara, J. I. Validity of the Weighted HOMO–LUMO Energy Separation as an Index of Kinetic Stability for Fullerenes with up to 120 Carbon Atoms. *Phys. Chem. Chem. Phys*, 1, 227-230. (1999).
- [26] Parr, R. G, Pearson, R. G. Absolute Hardness: Companion Parameter to Absolute Electronegativity. *J. Am. Chem. Soc*, 105, 7512-7516. (1983).
- [27] Sosa-Hernández, E, Alvarado-Leyva, P. Magnetic Properties of Stable Structures of Small Binary  $\text{Fe}_n\text{Ge}_m$  ( $n+ m \leq 4$ ) Clusters. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 42, 17-21. (2009).
- [28] Li, X, Su, K, Yang, X, Song, L, Yang, L. Size-Selective Effects in the Geometry and Electronic Property of Bimetallic Au–Ge Nanoclusters. *Comput. Theor. Chem*, 1010, 32-37. (2013).
- [29] Kingcade, J, E, Nagarathna-Naik, H, M, Shim, I, Gingerich, K, A. Electronic Structure and Bonding of the Dimeric Germanium Molecule from All-Electron Ab Initio Calculations and Equilibrium Measurements. *J. Phys. Chem*, 90, 2830-2834. (1986).
- [30] Gadiyak, G. V, Morokov, Y. N, Mukhachev, A. G, Chernov, S. V. Electron Density Functional Method for Molecular System Calculations. *J. Struct. Chem*, 22, 670-674. (1982).
- [31] Kant, A, Strauss, B. H. Atomization Energies of the Polymers of Germanium,  $\text{Ge}_2$  to  $\text{Ge}_7$ . *J. Chem. Phys*, 45, 822-826. (1966).
- [32] Burton, G. R, Xu, C, Arnold, C. C, Neumark, D. M. Photoelectron Spectroscopy and Zero Electron Kinetic Energy Spectroscopy of Germanium Cluster Anions. *J. Chem. Phys*, 104, 2757-2764. (1996).

[33] Siouani, C, Mahtout, S, Safer, S, Rabilloud, F. Structure, stability, and electronic and magnetic properties of  $VGe_n$  ( $n= 1-19$ ) clusters. *The Journal of Physical Chemistry A*, 121(18), 3540-3554. (2017).

[34] Belkhir, M. A, Mahtout, S, Belabbas, I, Samah, M. Structure and electronic property of medium-sized silicon clusters. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 31(1), 86-92. (2006).

[35] Mahtout, S. Théorie et calcul des propriétés physiques des clusters, *Thèse Doctorat*, Université de Bejaia, Algérie. (2007).

[36] Sporea, C. E. Structures et propriétés d'agrégats de silicium dopés avec des alcalins, *Thèse Doctorat*, Université de Rennes, France. (2007).



## الفصل الرابع

### دراسة خصائص مناقيد الجرمانيوم المطعمة

$MGe_n (M = B, As, Ru, Rh, n = 1-20)$

## دراسة خصائص عناقيد الجرمانيوم المطعمة

### $MGe_n (M=B, As, Ru, Rh ; n=1-20)$

من خلال هذا الفصل سنقوم بعرض النتائج المتحصل عليها لنمذجة ومحاكاة عناقيد الجرمانيوم المطعمة بذرة واحدة من: البورون  $B$  والزرنيخ  $As$  والروثينيوم  $Ru$  والروديوم  $Rh$  في حجم للعناقيد يتراوح بين 1 إلى 20 ذرة جرمانيوم -  $MGe_n (M = B, As, Ru, Rh; n = 1 - 20)$  والتطرق إلى مناقشة وتفسير مختلف الخصائص. بداية بالخصائص البنيوية التي تعتبر الدعامة الرئيسية لدراسة مختلف خصائص المواد النانوية أي العناقيد [2,1]. والتي تعني التحليل الهندسي بحيث تعتمد بشكل أساسي على المواقع الذرية، متوسط طول الرابطة بين الذرات، التناظرات التي تنشأ وشكل العناقيد [4,3]. ومن بعدها دراسة الإستقرار النسبي من حيث طاقات الربط لكل ذرة  $E_{b/atom}$  وطاقات التنشيط  $E_f$  والفرق من الدرجة الثانية للطاقات  $\Delta_2 E$  لجميع البنات إلى جانب الدراسة الإلكترونية والمتمثلة في قيم فجوات الطاقة  $HOMO-LUMO$  وكمون التأين العمودي  $VIP$  والألفة الإلكترونية العمودية  $VEA$  والصلابة الكيميائية  $\eta$  وفي الأخير دراسة الخصائص المغناطيسية من خلال مناقشة قيم العزوم المغناطيسية  $\mu$ .

#### 1.IV. طريقة الحساب

إعتمدنا في حساباتنا على برنامج المحاكاة  $SIESTA$  الذي يركز على تقريب الكمون الزائف كأساس لحل معادلات كوهان-شام [5] ضمن نظرية الكثافة التابعة  $DFT$  [6]. معتمدين تقريب التدرج المعمم ( $GGA$ ) والمحدد بواسطة كل من  $Perdew$  و  $Zunger$  [7] و  $Perdew$  و  $Burke$  و  $Ermserhof$  ( $PBE$ ) [8] لمعالجة تفاعل طاقة تبادل-إرتباط. جميع حساباتنا تمت بإستخدام خلية مكعبة بطول حرف كبير يبلغ  $40\text{\AA}$  وهذا لتجنب التفاعل بين العناقيد. وتم إجراء الحسابات وفقاً لمعيار تقارب  $10^{-4} a.u$  على إجمالي الطاقة. وإستخدام تقريب النقطة  $(\Gamma)$   $K=0$  في أخذ عينات منطقة بريلوان. والأساس المزدوج  $(DZ)$  لجميع الذرات. قيمة طاقة القطع للشبكة  $Mesh Cutoff$  والتي تمثل الفصل بين الحالات القلبية وحالات التكافؤ هي  $150Ry$  وطاقة التحول  $shift$  مأخوذة بقيمة  $50meV$ . تم إستخدام طريقة التدرج

المقارن داخل قوى هيلمان-فاينمان *Hellmann – Feynmann* وكانت جميع القوى بعد الإسترخاء الهيكلي أقل من

$$.10^{-3} eV/A^{\circ}$$

الدراسة البنوية والإستقرار النسبي من حيث طاقات الربط لكل ذرة  $E_{b/atom}$  وطاقات التشظي  $E_f$  والفرق من الدرجة

الثانية لطاقات  $\Delta_2 E$  لجميع البنات إلى جانب الدراسة الإلكترونية لقيم فجوات الطاقة وكمون التأين العمودي *VIP* والألفة

الإلكترونية العمودية *VEA* والصلابة الكيميائية  $\eta$  وكذا قيم العزوم المغناطيسية  $\mu$  كل هذه المقادير تم حسابها وفق الصيغ التالية

: [10,9]

➤ طاقة الربط لكل ذرة  $E_{b/atom}$ :

$$E_{b/atom}(MGe_n) = [(n)E(Ge) + E(M) - E(MGe_n)] / (n+1) \quad (1-IV)$$

➤ طاقة التشظي  $E_f$ :

$$E_f(MGe_n) = E(MGe_{n-1}) + E(Ge) - E(MGe_n) \quad (2-IV)$$

➤ الفرق الثاني في الطاقة  $\Delta_2 E$ :

$$\Delta_2 E(MGe_n) = E(MGe_{n+1}) + E(MGe_{n-1}) - 2E(MGe_n) \quad (3-IV)$$

➤ فجوة *HOMO – LUMO*:

$$\Delta E = E(LUMO) - E(HOMO) \quad (4-IV)$$

➤ كمون التأين العمودي *VIP*:

$$VIP = E(MGe_n^+) - E(MGe_n) \quad (5-IV)$$

➤ الألفة الإلكترونية العمودية *VEA*:

$$VEA = E(MGe_n^-) - E(MGe_n) \quad (6-IV)$$

➤ الصلابة الكيميائية  $\eta$ :

$$\eta = VIP - VEA \quad (7-IV)$$

أين :

$n$ : تمثل حجم العنقود.

$E$ : تمثل الطاقة الكلية للنظام الموافق.

و  $M$ : تمثل ذرات التطعيم حيث:  $M = B, As, Ru, Rh$ .

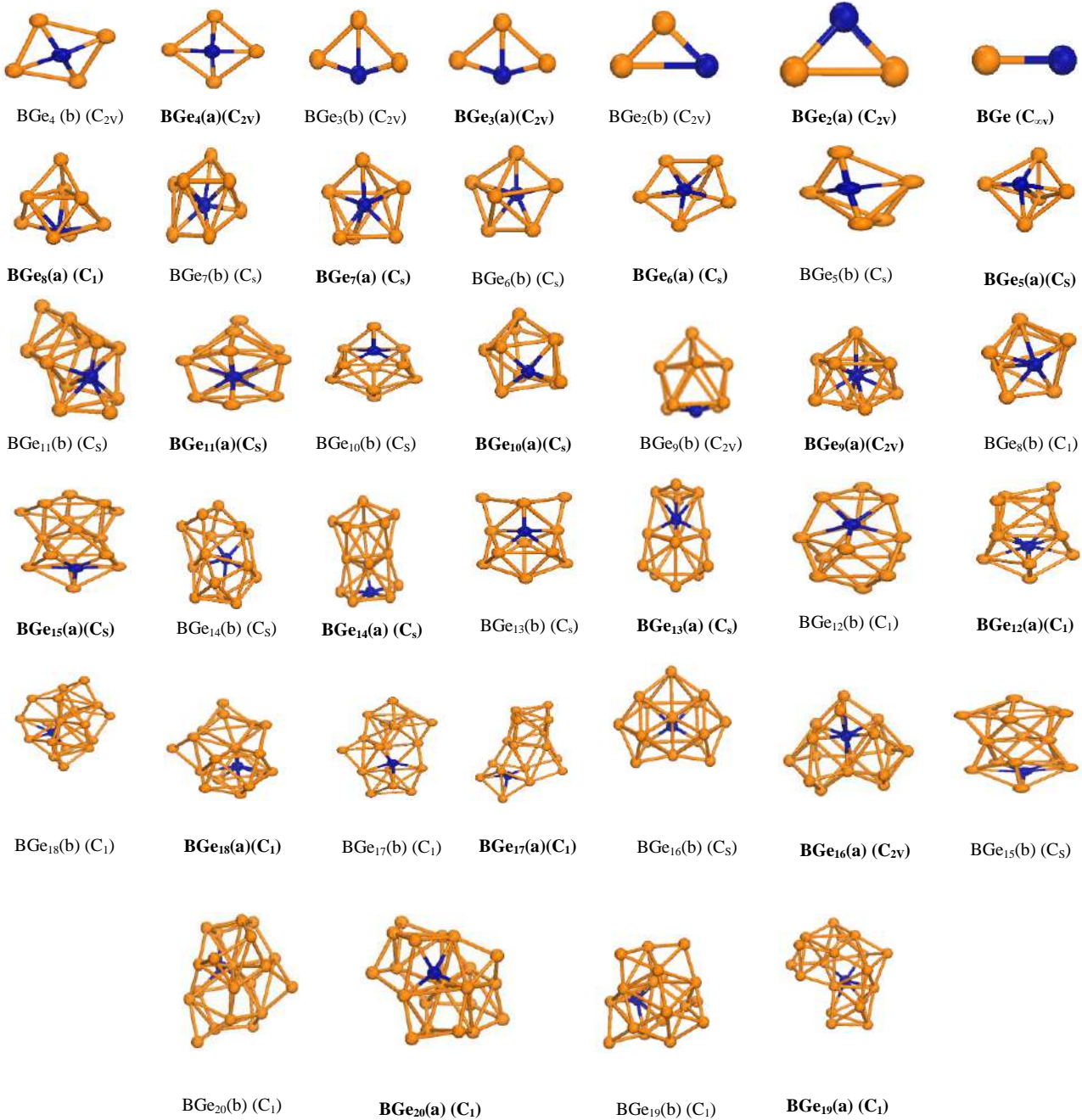
## 2.IV. النتائج والمناقشة

### 1.2.IV. عناقيد الجرمانيوم المطعمة بالبورون

#### 1.1.2.IV. الخصائص البنيوية

إن تحديد الخصائص البنيوية للمادة أمر بالغ الأهمية في الحسابات من المبادئ الأولية. لأنها تتيح لنا استخدام النتائج المتحصل عليها عند حالة الإستقرار (حالة الأقل طاقة) لتحديد الخصائص الفيزيائية الأخرى.

قمنا بإستكشاف عددا من الإيزومرات وحددنا البنى الأقل طاقة لجميع عناقيد الجرمانيوم المطعمة بذرّة واحدة من البورون  $BGe_n$  حيث  $n = 1-20$  بإستخدام مخطط الحساب الموضح سالفًا. في الشكل (1.IV) نوضح البنى الأكثر إستقرار - الموضحة باللون الداكن- مع واحد كمثال من إيزومراتها المرافقة. مجموعة التناظر المقابلة وطاقة الربط لكل ذرة  $E_{b/atom}$  وفجوة  $HOMO-LUMO$  والعزم المغناطيسي الإجمالي  $\mu$  والألفة الإلكترونية العمودية  $VEA$  وكمون التآين العمودي  $VIP$  والصلابة الكيميائية  $\eta$  ومتوسط طول الرابطة ل:  $a_{B-Ge}$  و  $a_{Ge-Ge}$  كلها قمنا بتلخيص قيمها في الجدول (1.IV) [11].



الشكل (1.IV): البنى الهندسية الأكثر إستقرار لعناقيد الجرمانيوم المطعمة بالبيرون  $BGe_n$  ( $n = 1 - 20$ ) و إيزوميراتها المقابلة.

الجدول (1.IV) : خصائص عنقايد الجرمانيوم المطعمة بالبورون  $BGe_n$  ( $n = 1 - 20$ ) .

$a_{B-Ge}$	$a_{Ge-Ge}$	$\eta$	VEA	VIP	$\mu$	$\Delta E$	$E_b$	التناظر	حجم العقود $n$
2.052	-	8.437	0.232	8.669	3	2.843	1.749	(a) $C_{0v}$	1
1.965	2.788	8.374	0.617	8.991	1	0.668	2.465	(a) $C_{2v}$	2
1.964	2.788	9.273	0.357	9.630	1	0.667	2.464	(b) $C_{2v}$	
2.105	2.577	8.365	0.614	8.979	1	0.642	2.770	(a) $C_{2v}$	3
2.105	2.577	8.362	0.615	8.977	1	0.642	2.769	(b) $C_{2v}$	
2.081	2.811	8.845	1.727	10.572	1	1.018	2.972	(a) $C_{2v}$	4
2.081	2.811	8.843	1.730	10.573	1	1.018	2.972	(b) $C_{2v}$	
2.279	2.801	8.970	0.836	9.806	1	0.756	3.076	(a) $C_s$	5
2.344	2.817	9.545	0.383	9.928	1	1.071	3.042	(b) $C_s$	
2.310	2.784	8.429	1.273	9.702	1	0.455	3.115	(a) $C_s$	6
2.311	2.783	8.436	1.272	9.708	1	0.456	3.115	(b) $C_s$	
2.349	2.817	9.761	0.385	10.146	1	1.172	3.152	(a) $C_s$	7
2.349	2.817	9.766	0.379	10.145	1	1.171	3.151	(b) $C_s$	
2.449	2.758	7.850	1.153	9.003	1	1.095	3.128	(a) $C_1$	8
2.448	2.758	8.497	0.830	9.327	1	1.102	3.127	(b) $C_1$	
2.405	2.842	8.539	1.128	9.667	1	1.066	3.226	(a) $C_{2v}$	9
2.155	2.830	9.526	0.507	10.033	1	0.462	3.218	(b) $C_{2v}$	
2.234	2.814	9.501	0.321	9.822	1	1.057	3.200	(a) $C_s$	10
2.234	2.814	9.501	0.336	9.837	1	1.058	3.200	(b) $C_s$	
2.368	2.737	9.477	0.161	9.638	1	0.729	3.169	(a) $C_s$	11
2.366	2.737	9.492	0.154	9.646	1	0.734	3.169	(b) $C_s$	
2.417	2.680	10.459	0.484	10.943	1	0.568	3.166	(a) $C_1$	12

2.310	2.824	10.054	0.577	10.631	1	0.382	3.157	(b) $C_1$	
<b>2.445</b>	<b>2.783</b>	<b>9.063</b>	<b>0.610</b>	<b>9.673</b>	<b>1</b>	<b>0.715</b>	<b>3.182</b>	(a) $C_s$	13
2.249	2.790	10.033	0.111	10.144	1	0.969	3.181	(b) $C_s$	
<b>2.459</b>	<b>2.806</b>	<b>9.531</b>	<b>0.707</b>	<b>10.238</b>	<b>1</b>	<b>0.807</b>	<b>3.197</b>	(a) $C_s$	14
2.563	2.793	9.225	0.374	9.599	1	0.686	3.182	(b) $C_s$	
<b>2.393</b>	<b>2.773</b>	<b>10.065</b>	<b>0.310</b>	<b>10.375</b>	<b>1</b>	<b>0.664</b>	<b>3.195</b>	(a) $C_s$	15
2.393	2.773	10.062	0.295	10.357	1	0.665	3.195	(b) $C_s$	
<b>2.451</b>	<b>2.796</b>	<b>9.445</b>	<b>0.097</b>	<b>9.542</b>	<b>1</b>	<b>0.678</b>	<b>3.204</b>	(a) $C_{2v}$	16
2.302	2.789	9.527	0.086	9.613	1	0.376	3.182	(b) $C_s$	
<b>2.312</b>	<b>2.731</b>	<b>9.716</b>	<b>0.119</b>	<b>9.835</b>	<b>1</b>	<b>0.580</b>	<b>3.148</b>	(a) $C_1$	17
2.425	2.787	8.398	0.690	9.088	1	0.444	3.145	(b) $C_1$	
<b>2.350</b>	<b>2.809</b>	<b>8.423</b>	<b>0.718</b>	<b>9.141</b>	<b>1</b>	<b>0.587</b>	<b>3.152</b>	(a) $C_1$	18
2.508	2.660	8.500	0.684	9.184	1	0.558	3.152	(b) $C_1$	
<b>2.329</b>	<b>2.795</b>	<b>7.245</b>	<b>1.185</b>	<b>8.430</b>	<b>1</b>	<b>0.504</b>	<b>3.140</b>	(a) $C_1$	19
2.332	2.755	8.043	0.860	8.903	1	0.682	3.139	(b) $C_1$	
<b>2.246</b>	<b>2.732</b>	<b>9.494</b>	<b>0.091</b>	<b>9.585</b>	<b>1</b>	<b>0.407</b>	<b>3.159</b>	(a) $C_1$	20
2.154	2.740	7.528	2.1.076	8.604	1	0.573	3.146	(b) $C_1$	

من خلال الشكل (1.IV) نلاحظ بشكل عام أنه إبتداء من العنقود ذو الحجم  $n = 5$  تأخذ البنى الأكثر إستقرار بني

ثلاثية الأبعاد وأن ذرة البورون تتواجد دائما على السطح بإستثناء العناقيد ذات الحجم  $n = 9 - 12 - 16 - 18 - 19 - 20$  أين نجد أن ذرة البورون تأخذ موقع مركزي داخل العنقود.

تم حساب طول الرابطة للعنقود الثنائي  $BGe$  لتكون  $\text{\AA} = 2.052$  بطاقة ربط لكل ذرة

$E_{b/atom} = 1.749eV$  وهي أكبر من تلك الموجودة في العنقود المقابل لها للجرمانيوم النقي  $E_{b/atom}(Ge_2) = 1.445eV$  . في

حين يظهر العنقود  $BGe_2$  بهندسة مثلثية بتناظر  $C_{2v}$  مع متوسط طول الرابطة  $\text{\AA} = 1.965$  والرابطة  $\text{\AA}$

$a_{B-Ge} = 2.788$  وهي أصغر ب  $0.087 \text{ \AA}$  من تلك الموجودة في  $BGe$ . بالنسبة إلى العنقود  $BGe_3$  فإنه يأخذ بنية قريبة من معين مستوي بتناظر  $C_{2V}$  مع طاقة ربط لكل ذرة تبلغ  $E_{b/atom} = 2.770 \text{ eV/atom}$  وهي أكبر من تلك الخاصة بالعنقود  $Ge_4$  أين  $E_{b/atom}(Ge_4) = 2.557 \text{ eV/atom}$  متوسط طول الرابطة  $Ge-Ge$  والرابطة  $B-Ge$  هو  $2.577$  و  $2.105 \text{ \AA}$  على الترتيب. في حين عثرنا على البنية الأكثر إستقرار للعنقود  $BGe_4$  على هيئة معين مستوي مع تناظر  $C_{2V}$  وطاقة ربط لكل ذرة أكبر ب  $0.265 \text{ eV}$  من تلك المتحصل عليها بالنسبة للعنقود  $Ge_5$ ، متوسط أطوال الروابط  $Ge-Ge$  و  $B-Ge$  هي  $2.811 \text{ \AA}$  و  $2.081 \text{ \AA}$  على الترتيب.

هندسة الحالة الأساسية للعنقود  $BGe_5$  لها تناظر  $C_{4V}$  أين تقع ذرة البورون  $B$  في موقع محذب للهيكل الهرمي ومتوسط طول الرابطة  $B-Ge$  يبلغ  $2.279 \text{ \AA}$  وطول الرابطة  $Ge-Ge$   $2.801 \text{ \AA}$ . بالنسبة للعنقود  $BGe_6$  فإن البنية الأكثر ثباتا عبارة عن بنية خماسية ثنائية الرأس مع تناظر  $C_s$  ومتوسط أطوال الروابط  $Ge-Ge$  و  $B-Ge$  هي  $2.784$  و  $2.310 \text{ \AA}$  على الترتيب. طاقة الربط لكل ذرة للعنقود  $BGe_7$  الأكثر ثباتا هي أكبر أيضاً من تلك التي حصلنا عليها من أجل العنقود  $Ge_8$  ب  $0.286 \text{ eV/atom}$  مع تناظر  $C_s$ ، ويبلغ متوسط طول رابطة  $B-Ge$  حوالي  $2.349 \text{ \AA}$  ومتوسط طول الرابطة  $Ge-Ge$  يأخذ القيمة  $2.817 \text{ \AA}$ .

تجمع بنية الحالة الأساسية للعنقود  $BGe_8$  إثنين من المشورات السداسية غير المنتظمة بتناظر  $C_1$ . بالنسبة للعنقود  $BGe_9$  فهو هيكل شبيه بالقفص مع تناظر أعلى من سابقه  $C_{2V}$  وتأخذ ذرة البورون موضع مركزي داخل القفص بتناظر عالي، في حين نجد متوسط طول الرابطة  $Ge-Ge$  أكبر بكثير من الطول الموجود في العنقود النقي المقابل له أي  $Ge_{10}$  ( $2.842 \text{ \AA}$  مقابل  $2.775 \text{ \AA}$ ) بينما متوسط طول الرابطة  $B-Ge$  يبلغ  $2.405 \text{ \AA}$ .

في حالة العنقود  $BGe_{10}$  فإن هندسة الحالة الأساسية تأخذ تناظر  $C_s$  وتميل ذرة البورون إلى أن تكون مستقرة على سطح العنقود. بالنسبة إلى العنقود  $BGe_{11}$  هو عبارة عن هيكل ممتد بتناظر  $C_s$  تميل خلاله ذرة البورون إلى التموضع على السطح. يبلغ متوسط طول الروابط  $Ge-Ge$  و  $B-Ge$   $2.368 \text{ \AA}$  و  $2.737 \text{ \AA}$  على الترتيب، وطول الرابطة  $Ge-Ge$  أصغر ب  $0.007 \text{ \AA}$  منها في حالة العنقود النقي  $Ge_{12}$ . يمكن النظر إلى الشكل الهندسي للحالة الأساسية التي تم الحصول عليها من أجل حجم العنقود  $n = 12$  على أنه هيكل غير منتظم أين يتم تغليف ذرة البورون داخل قفص عنقود

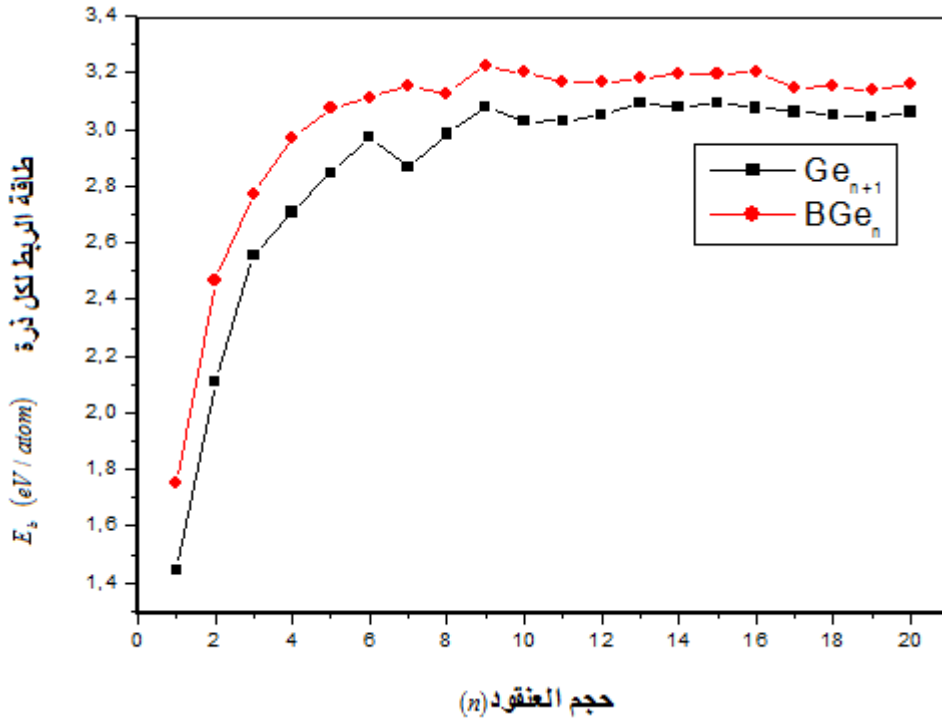


الجرمانيوم مع بتناظر  $C_1$ . تعد طاقة الربط لكل ذرة ل  $BGe_{12}$  أكبر بمقدار  $0.116 \text{ eV}$  من  $Ge_{13}$  بينما يكون متوسط طول الرابطة  $Ge-Ge$  أصغر من متوسط طول الرابطة في  $Ge_{13}$  بمقدار  $0.080 \text{ \AA}$ . وقد تم الحصول على الأشكال الهندسية للحالة الأساسية للأحجام من  $n=13$  إلى  $n=17$  أين تأخذ بني تشبه القفص وتميل ذرة البورون إلى التموضع على السطح بإستثناء العنقود  $BGe_{16}$  فإنها تتموضع في وسط هيكل القفص وبتناظر عالي  $C_{2V}$  وطاقات الربط لكل ذرة لهاته العناقيد أكبر بكثير من تلك المقابلة لها في حالة العناقيد النقية للجرمانيوم  $Ge_{n+1}$ . العناقيد الأكثر إستقرار وثباتا لعناقيد ذات الأحجام  $n=18,19,20$  تأخذ هياكل غير منتظمة تشبه القفص بتناظر  $C_1$  وتميل خلالها ذرة التطعيم البورون إلى التموضع وسط العنقود.

#### 2.1.2.IV. الخصائص الطاقوية - الإستقرار النسبي -

##### ➤ طاقة الربط لكل ذرة

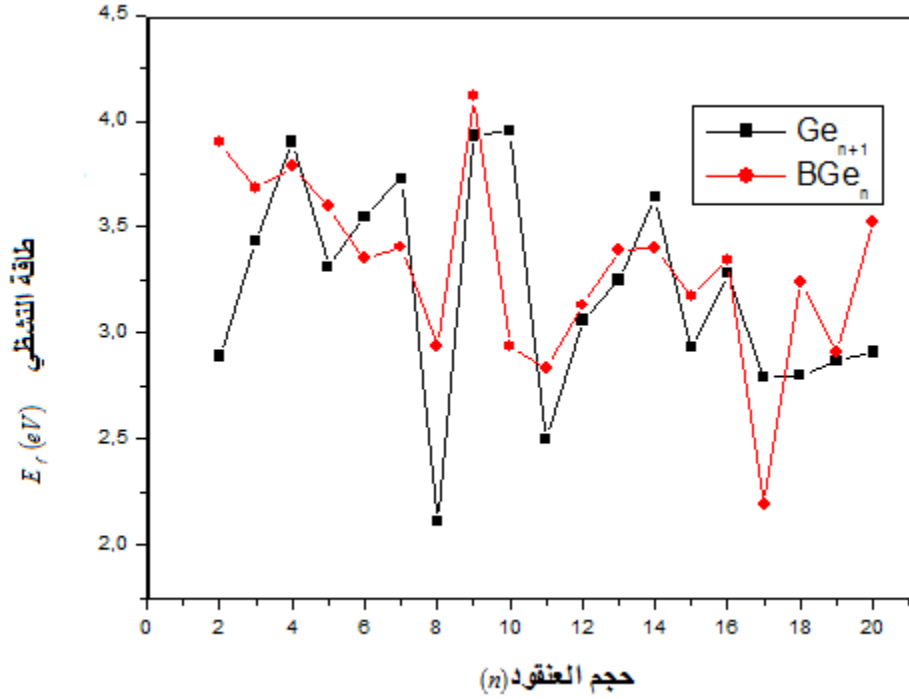
قيم طاقات الربط لكل ذرة المحسوبة للعناقيد المطعمة بذرة واحدة من البورون مدرجة في الجدول (1.IV)، ومن خلال الشكل (2.IV) قمنا بتمثيل تطور قيمها بدلالة تغير حجم العنقود وهذا من أجل العناقيد الأكثر إستقرار فقط. عموما نلاحظ من خلال الشكل (2.IV) أن طاقة الربط لكل ذرة تزداد بزيادة الحجم العنقود  $n$  مما يعني أن هذه العناقيد يمكن أن تكتسب الطاقة بشكل مستمر كلما إزداد حجم العناقيد كما هو متوقع. وقد يرتبط ذلك على الأرجح بزيادة متوسط عدد الذرات المجاورة. ويمكننا أن نلاحظ أيضا أن طاقات الربط لكل ذرة للعناقيد  $BGe_n$  هي بشكل عام أكبر إذا ما قارناها بطاقات الربط لكل ذرة لعناقيد الجرمانيوم النقية وتزداد قيمها بسرعة من العنقود ذو الحجم  $n=1$  إلى العنقود ذو الحجم  $n=5$  ثم تزداد بشكل بطيء وغير رتيب ونفسر هذا السلوك على أن التطعيم بذرة البورون يعزز من إستقرار عناقيد الجرمانيوم النقية ويعني من جهة أخرى أن ذرة البورون تعطي خاصية تساهمية قوية وقدرة كبيرة على تكوين روابط كيميائية. نلاحظ أعلى قيمة لطاقة الربط لكل ذرة عند الحجم العنقود ذو الحجم  $n=9$  أين يأخذ القيمة  $E_{b/atom}(BGe_9)=3.226\text{eV}$  وهذا ما تفسره بنيته الشبيهة بقفص تتوسطه ذرة البورون وبتناظر عالي  $C_{2V}$ .



الشكل (2.IV): تغيرات طاقة الربط لكل ذرة لعناقيد  $Ge_{n+1}$  و  $BGe_n$  ( $n = 1 - 20$ ) الأكثر إستقرار بدلالة تغير حجم العنقود  $n$ .

### ➤ طاقة التشظي

في فيزياء العناقيد يمكن لطاقة التشظي  $E_f$  أن تعكس الإستقرار النسبي للعناقيد. في الشكل (3.IV) نظهر تمثيل تغيرات طاقة التشظي من أجل العناقيد الأكثر إستقرار كدالة لحجم العناقيد  $n$ . بشكل عام فإننا نلاحظ وجود سلوك متذبذب وأن عناقيد الجرمانيوم المطعمة ذات قيم كبيرة مقارنة بالعناقيد النقية المقابلة لها بإستثناء  $BG_{4,6,7,10,14,17}$  وهذا ما يعني أن التطعيم بذرة البورون يعزز إستقرار عناقيد الجرمانيوم. ومن جهة أخرى نجد أن أكبر قيم لطاقة التشظي كانت واضحة بشكل كبير للعناقيد  $BGe_2$  و  $BGe_9$  و  $BGe_{20}$  وبالتالي فإن هاته الأخيرة أقوى نسبياً في الثبات الديناميكي الحراري مقارنة ببقية العناقيد.



الشكل (3.IV): تغيرات طاقة التنشيط لعنايقيد  $Ge_{n+1}$  و  $BGe_n$  ( $n = 1 - 20$ ) الأكثر إستقرار بدلالة تغير حجم العنقود  $n$ .

### ➤ فرق الطاقة من الدرجة الثانية

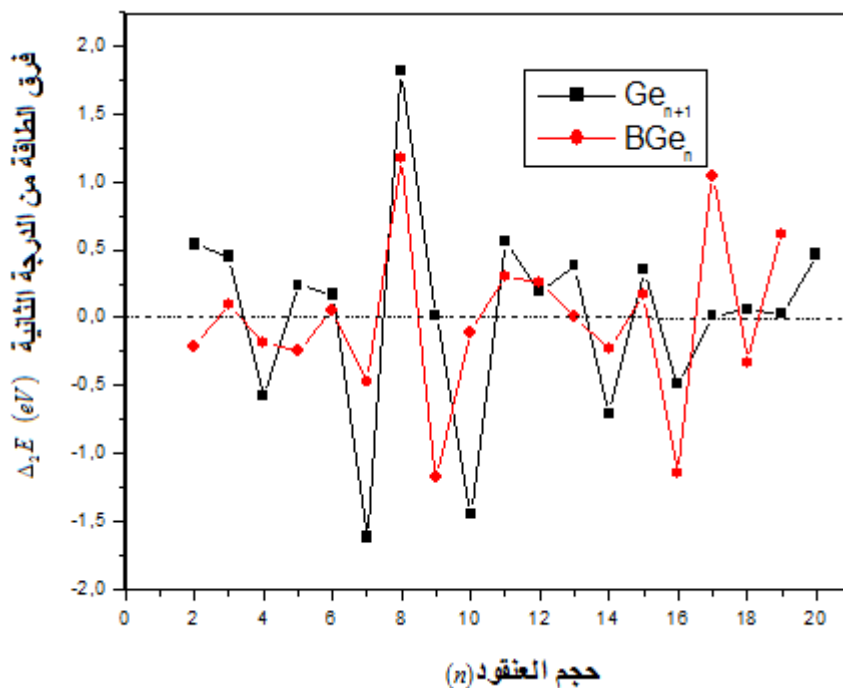
يمثل فرق الطاقة من الدرجة الثانية  $\Delta_2 E$  واحد من المؤشرات المهمة التي يمكن أن تعكس إستقرار العنايقيد، في الشكل

(4.IV) نعرض تغيرات فرق الطاقة من الدرجة الثانية  $\Delta_2 E$  كدالة لمتغير الحجم العنقود  $n$ . وكما أسلفنا الذكر سابقا -

الفصل III - فإن القيم الموجبة لفرق الطاقة من الدرجة الثانية دلالة على إستقرار العنايقيد والعكس صحيح. وعليه فالقيم الموجبة

تظهر بشكل واضح للعنايقيد ذات الحجم  $n = 8, 17, 19$  فهي إشارة إلى أن هذه العنايقيد قد يكون لها إستقرار كبير. كما

نلاحظ قيم موجبة الأخرى للعنايقيد  $BGe_{3,11,12,15}$ .



الشكل (4.IV): تغيرات فرق طاقة من الدرجة الثانية لعناقيد  $Ge_{n+1}$  و  $BGe_n$  ( $n = 1 - 20$ ) الأكثر إستقرار بدلالة تغير حجم العنقود

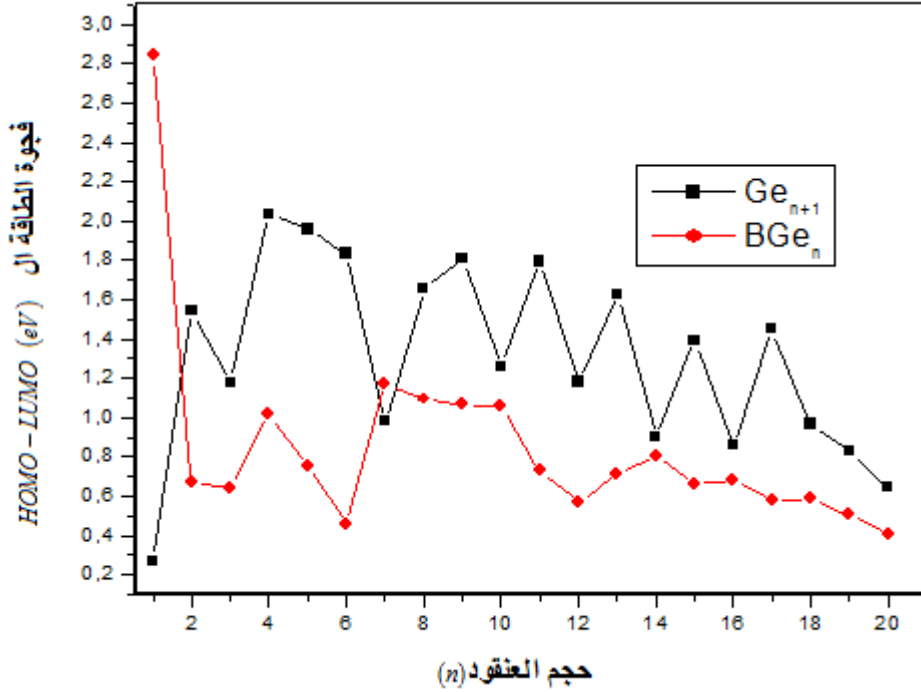
. n

### 3.1.2.IV. الخصائص الإلكترونية

#### ➤ فجوة الطاقة

تعتبر القيمة الصغيرة لفجوة الطاقة  $HOMO-LUMO$  مؤشر على نشاط وتفاعل كيميائي عال للعناقيد وبالتالي إستقرار أقل في حين تشير القيم الكبيرة لها إلى تعزيز الإستقرار الكيميائي وفقاً لفيزياء العناقيد. وعليه تم إعتبار فجوة الطاقة معيار ومؤشر هام للتنبؤ بالإستقرار الكيميائي للعناقيد الصغيرة. يبين الشكل (5.IV) تغيرات قيم فجوة الطاقة للعناقيد الأكثر إستقرار المطعمة والنقية المقابلة لها بدلالة تغير حجم العنقود. كما هو متوقع نلاحظ وجود سلوك متذبذب في تطور فجوات الطاقة مع زيادة الحجم. ونلاحظ بشكل عام أن فجوات الطاقة  $HOMO-LUMO$  الخاصة بعناقيد الجرمانيوم المطعمة بالبورون أصغر من عناقيد الجرمانيوم النقية المقابلة لها مما يعني أن ذرة التطعيم البورون  $B$  لا تعزز من إستقرار عناقيد الجرمانيوم النقي الذي تأخذ قيم أكبر مقارنة لها. ويشير هذا إلى أن العناقيد المطعمة تفضل ظهور السلوك المعدني بإستثناء العنقودين  $BGe_7$  و  $BGe$  والذان يأخذان قيم أكبر حوالي  $2.843eV$  و  $1.172eV$  على الترتيب. مما يشير إلى أن هذين العنقودين لديها إستقرار أعلى وتفاعل

منخفض مقارنة بالعناقيد الأخرى ويعكس الإستقرار الكيميائي لهذين العنقودين واللذان قد يكونا على الأرجح مرشحين جيدين لإستخدامهما كلبنات أساسية لتطوير مواد نانوية جديدة.

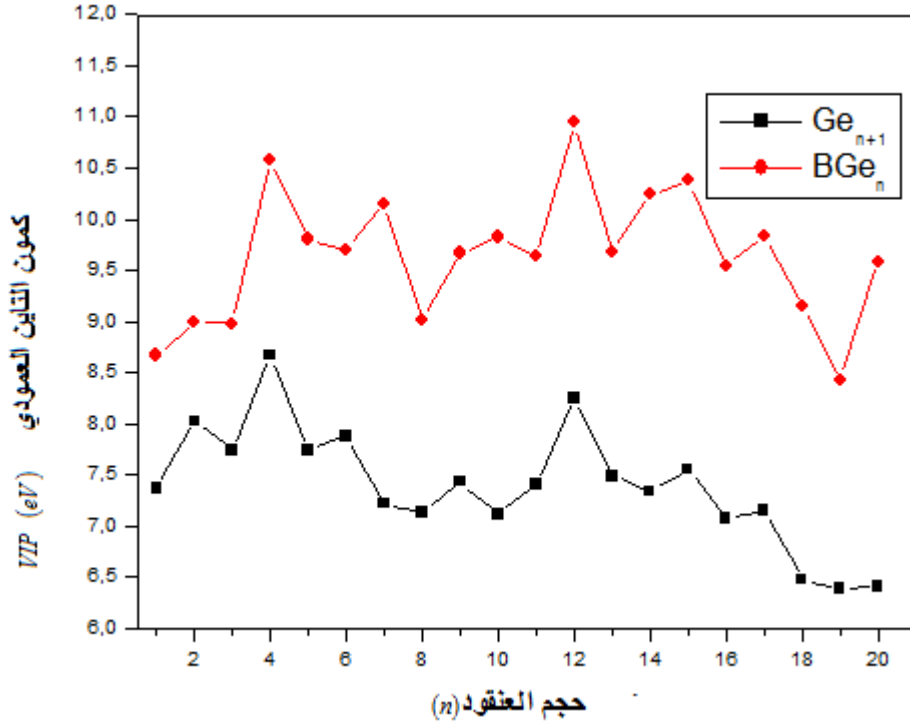


الشكل (5.IV): تغيرات قيم فجوة الطاقة  $HOMO-LUMO$  لعناقيد  $Ge_{n+1}$  و  $BGe_n$  ( $n = 1 - 20$ ) الأكثر إستقرار بدلالة تغير حجم العنقود  $n$ .

### ➤ كمون التآين العمودي والألفة الإلكترونية العمودية

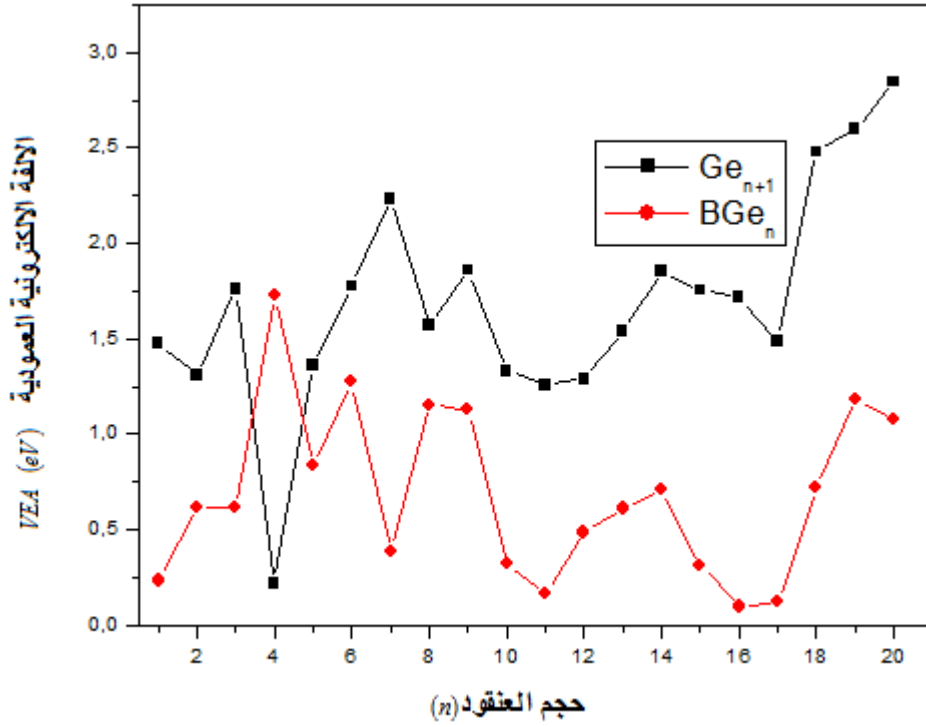
كمون التآين العمودي  $VIP$  هو فرق الطاقة بين طاقة النظام المشحون إيجاباً  $E(BGe_n^+)$  والمحايد  $E(BGe_n)$  المحسوبة للعناقيد ويتم تعريف الألفة الإلكترونية العمودية  $VEA$  على أنها فرق الطاقة بين طاقة العنقود في حالته المحايدة  $E(BGe_n)$  وطاقته في حالة الشحن سلباً  $E(BGe_n^-)$ . ويمكن إعتبارهما كمؤشر يمكن من خلاله تحديد سلوك الثبات الكيميائي للعناقيد. في الجدول (1.IV) نبلغ عن قيم المؤشران وتطورهما كدالة لمتغير حجم العنقود في الشكل (6.IV) والشكل (7.IV) على الترتيب مع عناقيد الجرمانيوم النقي المقابلة لها. من خلال الشكل (6.IV) نلاحظ سلوكاً متذبذباً غير رتيب في تطور كمون التآين العمودي  $VIP$  لعناقيد الجرمانيوم المطعمة وقيمها أكبر من تلك الخاصة بعناقيد الجرمانيوم النقية

$Ge_{n+1}$ . ويكون تأثير ذرة التطعيم جليا من أجل  $n > 3$  حيث تستحث ذرة البورون إرتفاع مهم لقيم كمون التأين العمودي للعناقيد المطعمة وأعلى قيمة لوحظت للعنقود  $BGe_{12}$ .



الشكل (6.IV) : تغيرات قيم كمون التأين العمودي  $VIP$  لعناقيد  $Ge_{n+1}$  و  $BGe_n$  ( $n = 1 - 20$ ) الأكثر إستقرار بدلالة تغير حجم العنقود  $n$ .

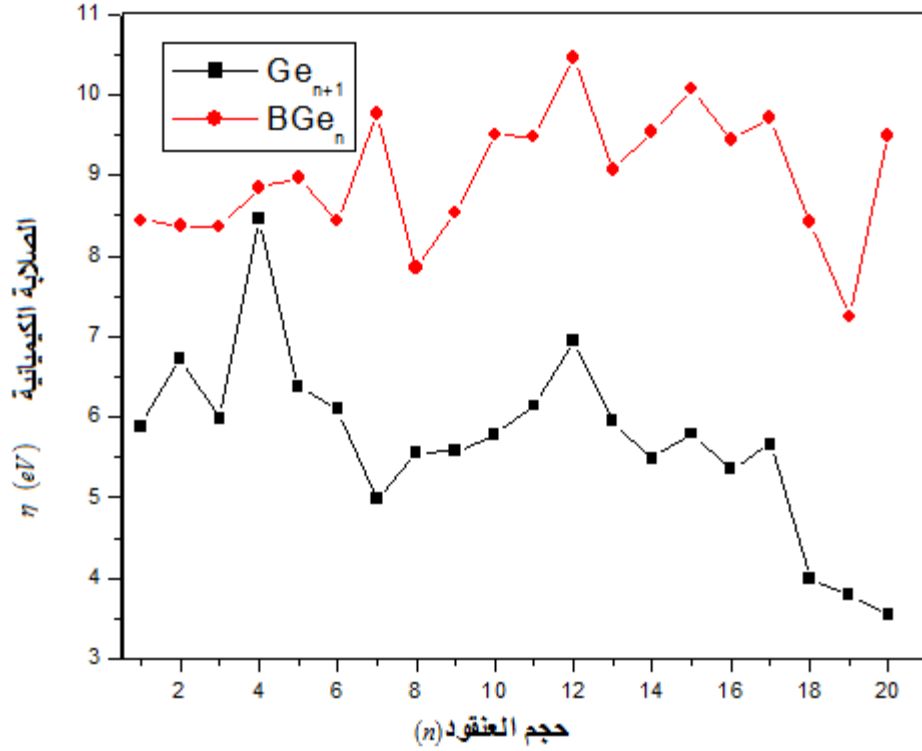
من خلال الشكل (7.IV) بشكل عام نلاحظ أن الألفة الإلكترونية العمودية  $VEA$  تزداد بشكل غير رتيب مع تغير حجم العنقود. وأن عناقيد الجرمانيوم النقي  $Ge_{n+1}$  لها قيم أكبر للألفة الإلكترونية العمودية  $VEA$  مقارنة مع العناقيد المطعمة المقابلة لها بإستثناء العنقود ذو الحجم  $n = 4$  ويشير هذا لسهولة إتقاطه لإلكترون بشكل أكبر.



الشكل (7.IV): تغيرات قيم الألفة الإلكترونية العمودية VEA لعناقيد  $Ge_{n+1}$  و  $BGe_n$  ( $n = 1-20$ ) الأكثر إستقرار بدلالة تغير حجم العنقود  $n$ .

### ➤ الصلابة الكيميائية

الصلابة الكيميائية  $\eta$  تعتبر هي الأخرى مؤشرا قد نميز من خلاله الإستقرار النسبي للعناقيد وهذا من خلال مبدأ الصلابة القصوى (BMH) الذي إقترحه بيرسون. حيث أن العناقيد ذات القيم العالية للصلابة تكون أقل تفاعلية وبالتالي أكثر إستقرارا. في الشكل (8.IV) نبلغ ونعرض تطور الصلابة الكيميائية  $\eta$  للهياكل العنقودية الأقل طاقة النقية والمطعمة كدالة لمتغير حجم العنقود وقيمها سبق ذكرها في الجدول (1.IV). نلاحظ أن قيم الصلابة الكيميائية للعناقيد المطعمة أكبر من تلك الخاصة بالعناقيد النقية  $Ge_{n+1}$  وتأثيره ذرة التطعيم البورون ظهر بشكل جلي لما إبتداءا من الحجم  $n > 4$  حيث تستحث ذرة البورون إرتفاعا كبيرا في الصلابة الكيميائية مما يعني أن هذه العناقيد خاملة للغاية ويمكن إعتبارها مرشح جيد في تصنيع المواد العنقودية المجهزة للتطبيق في مجال الإلكترونيات النانوية والتقنيات النانوية خاصة بالنسبة للعنقودين  $BGe_{15}$  و  $BGe_{12}$  اللذان يأخذان أعلى قيم للصلابة الكيميائية.



الشكل (8.IV) : تغيرات قيم الصلابة الكيميائية لعناقيد  $Ge_{n+1}$  و  $BGe_n$  ( $n = 1 - 20$ ) الأكثر إستقرار بدلالة تغير حجم العنقود  $n$ .

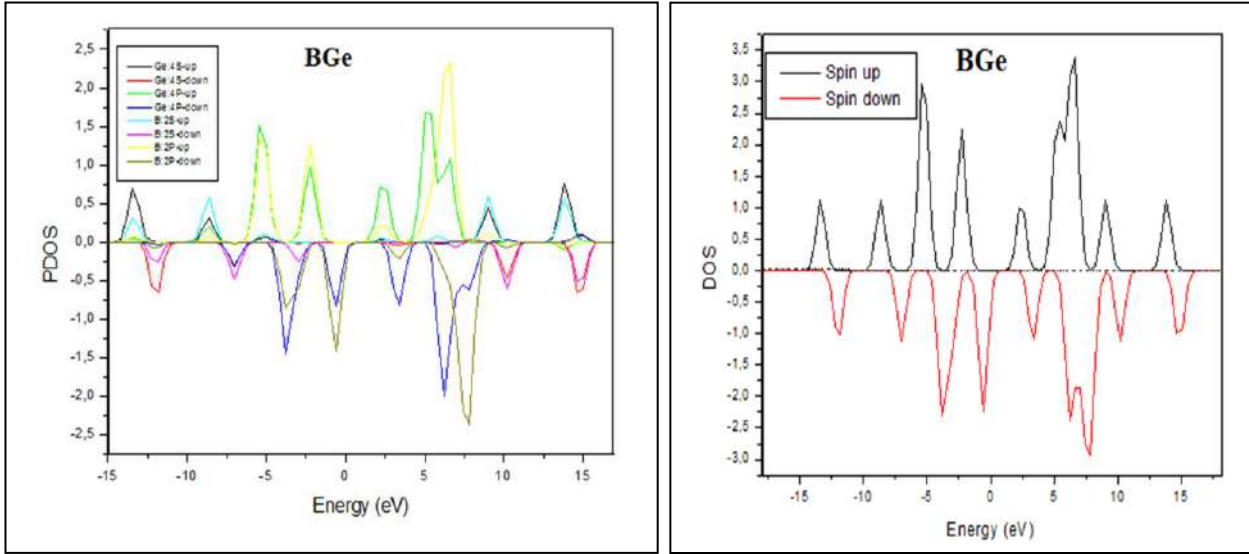
#### 4.1.2.IV. الخصائص المغناطيسية

واحدة من بين أهم الخصائص التي تتسم بها العناقيد الصغيرة والمثيرة للإهتمام هي سلوكهم المغناطيسي. في الواقع يمكننا أن نلاحظ عناقيد صغيرة جدا مع إستجابة المغناطيسية وهذا السلوك يؤهلها إلى إمكانية إستخدامها في العديد من التطبيقات الهامة في التقنيات النانوية كما أسلفنا الذكر في الفصل السابق.

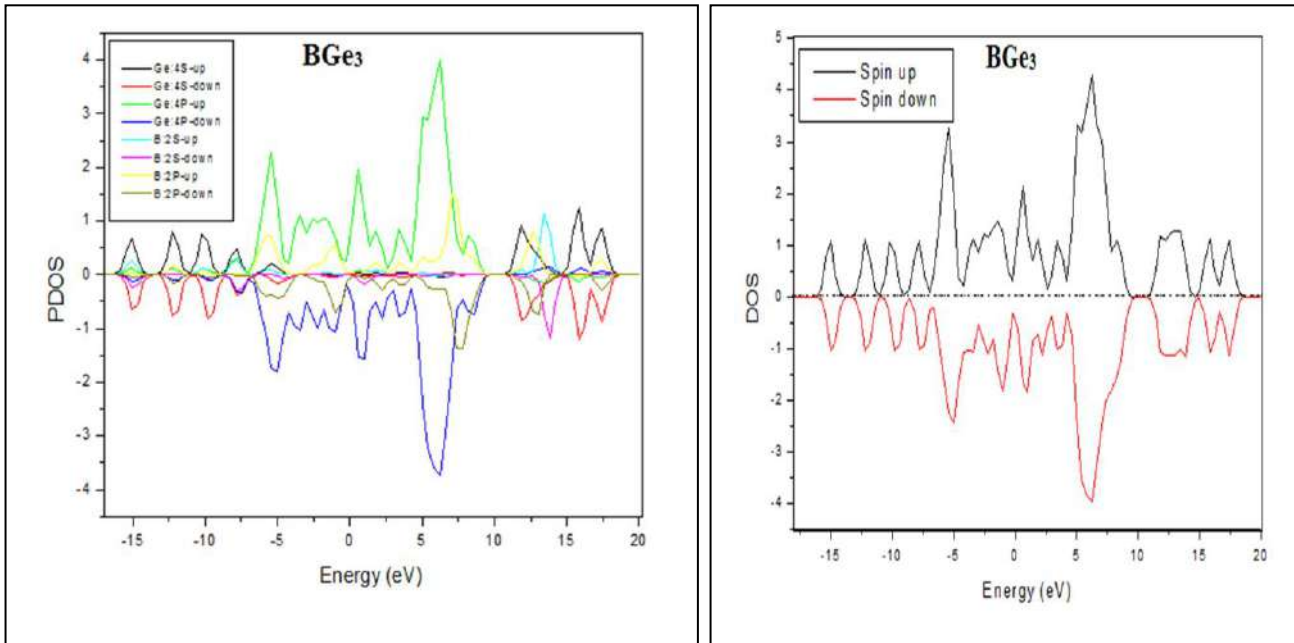
في حالتنا، يتم تقييم الخصائص المغناطيسية من قبل حساب العزم المغناطيسي الكلي لكل حجم عنقود. قيم العزم المغناطيسية لعناقيد الجرمانيوم المطعمة بالبورون  $BGe_n$  موضحة في الجدول (1.IV) بحيث نلاحظ أن جميع العناقيد المطعمة  $BGe_n$  تأخذ القيمة  $\mu = 1\mu_B$  بإستثناء العنقود  $BGe$  أين تكون قيمة العزم المغناطيسي مساوية إلى  $3\mu_B$ . ومن أجل إستكشاف محطات أو مدارات التكافؤ المسؤولة عن قيم هاته العزم المغناطيسية نقوم برسم كل من كثافة الحالات  $DOS$  وكثافة الحالات الجزئية  $PDOS$  لكل من  $BGe$  و  $BGe_3$  كمثال لباقي الحالات الشكلين (9.IV) و (10.IV) على الترتيب. من خلال الشكل (9.IV) نلاحظ أن قيمة العزم المغناطيسي للعنقود  $BGe$  الذي يأخذ أكبر قيمة والمقدرة ب  $\mu_{BGe} = 3\mu_B$



ترجع أساسا للمساهمة الكبيرة للمدار  $4P$  لذرة الجرمانيوم  $Ge$  والمدار  $2P$  لذرة البورون  $B$ . في حين نلاحظ ومن خلال الشكل (10.IV) سيطرة شبه كاملة للمدار  $4P$  لذرة الجرمانيوم والذي يبدي مساهمة كبيرة مقارنة ببقية المدارات.



الشكل (9.IV): كثافة الحالات الكلية  $DOS$  والجزئية  $PDOS$  للعنقود  $BGe$ .

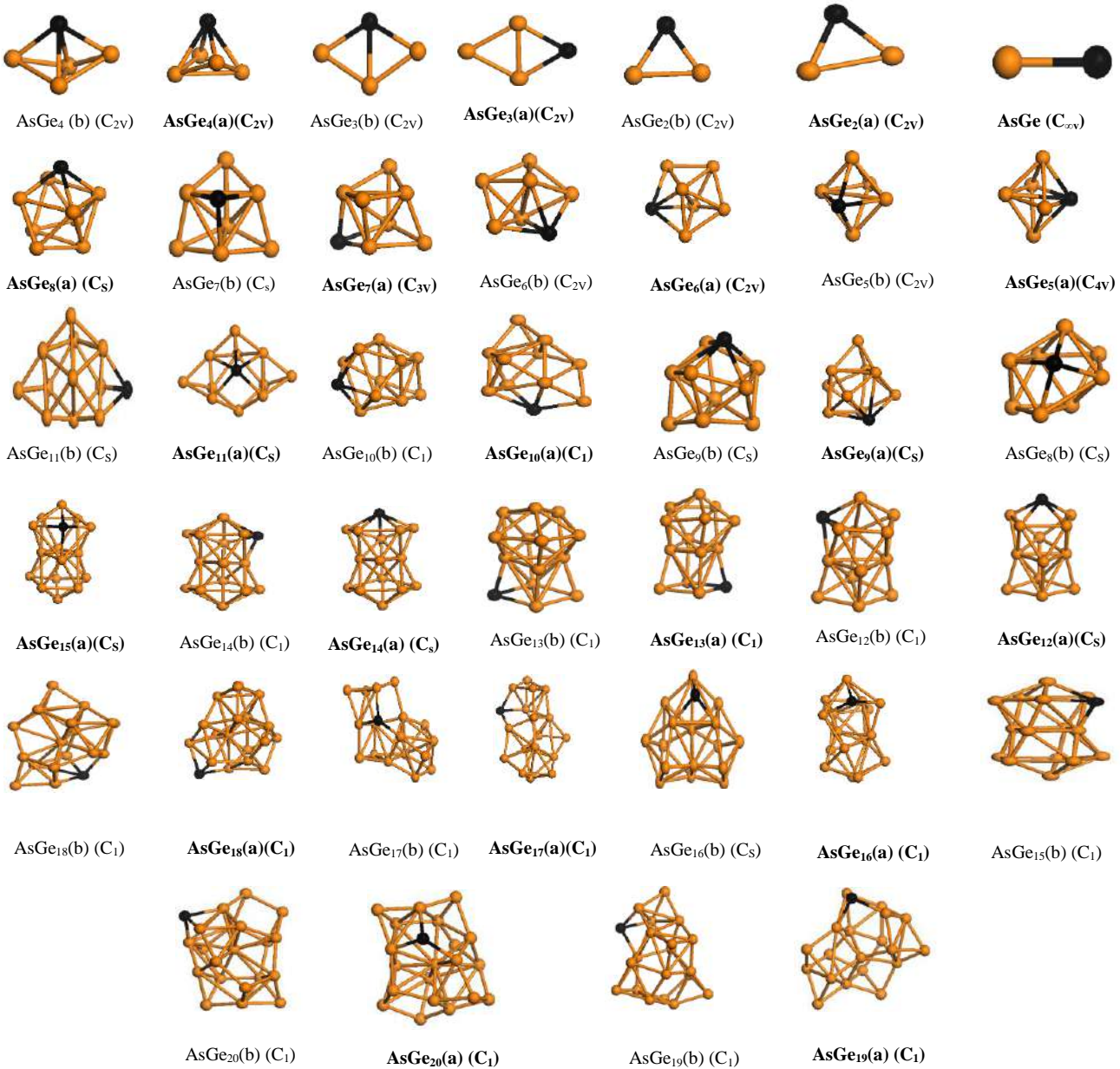


الشكل (10.IV): كثافة الحالات الكلية  $DOS$  والجزئية  $PDOS$  للعنقود  $BGe_3$ .

## 2.2.IV. عناقيد الجرمانيوم المطعمة بالزرنيخ

### 1.2.2.IV. الخصائص البنيوية

نعرض الأشكال الهندسية الأكثر ثباتا لعناقيد الجرمانيوم المطعمة بذرة الزرنيخ  $AsGe_n$  حيث  $n$  يمثل حجم العنقود والذي يتغير من 1 إلى 20 ذرة والإيزوميرات المرافقة لها في الشكل (11.IV)، في حين أوردنا في الجدول (2.IV) قيم مختلف المقادير الفيزيائية المدروسة [12].



الشكل (11.IV): البنى الهندسية الأكثر إستقرار لعناقيد الجرمانيوم المطعمة بالزرنيخ  $AsGe_n$  ( $n = 1 - 20$ ) وإيزوميراتها المقابلة.

بشكل عام فإننا نلاحظ أن عنقايد الجرمانيوم المطعمة بالزرنيخ تأخذ هياكل بنوية مشابهة إلى حد ما لبنى عنقايد

الجرمانيوم النقي المقابلة لها بإستثناء العناقيد ذات الحجم  $n = 8,10,11,16$ . وتتخذ هياكل ثلاثية الأبعاد ابتداءً من العنقود ذو

الحجم  $n > 3$  وفي جميع الحالات فإن ذرة الزرنيخ تتواجد على سطح العنقود.

الجدول (2.IV): خصائص عنقايد الجرمانيوم المطعمة بالزرنيخ  $AsGe_n$  ( $n = 1 - 20$ ).

$a_{As-Ge}$	$a_{Ge-Ge}$	$\eta$	VEA	VIP	$\mu$	$\Delta E$	$E_b$	التاظر	حجم العنقود (n)
2.350	/	5.967	2.175	8.142	1	0.171	1.426	(a)C <sub>ov</sub>	1
2.445	2.775	6.456	0.969	7.425	1	1.110	2.139	(a)C <sub>2v</sub>	2
2.445	2.775	7.410	0.788	8.198	1	1.109	2.139	(b)C <sub>2v</sub>	
2.473	2.661	5.651	1.726	7.377	1	1.266	2.418	(a)C <sub>2v</sub>	3
2.543	2.603	5.264	1.440	6.704	1	0.589	2.380	(b)C <sub>2v</sub>	
2.734	2.692	8.685	0.124	8.809	1	0.917	2.641	(a)C <sub>2v</sub>	4
2.661	2.738	8.189	0.451	8.640	1	0.208	2.575	(b)C <sub>2v</sub>	
2.679	2.807	5.729	0.928	6.657	1	1.116	2.705	(a)C <sub>4v</sub>	5
2.706	2.782	5.863	1.088	6.951	1	1.058	2.702	(b)C <sub>2v</sub>	
2.704	2.786	4.983	1.632	6.615	1	1.278	2.837	(a)C <sub>2v</sub>	6
2.703	2.786	4.982	1.632	6.614	1	1.279	2.837	(b)C <sub>2v</sub>	
2.567	2.821	5.321	1.701	7.022	1	0.743	2.835	(a)C <sub>3v</sub>	7
2.635	2.788	5.119	2.060	7.179	1	0.503	2.814	(b)C <sub>s</sub>	
2.678	2.808	5.382	1.279	6.661	1	0.571	2.909	(a)C <sub>s</sub>	8
2.678	2.808	5.382	1.279	6.661	1	0.571	2.908	(b)C <sub>s</sub>	
2.819	2.774	4.667	1.604	6.271	1	1.066	2.977	(a)C <sub>s</sub>	9
2.819	2.774	4.668	1.603	6.271	1	1.064	2.977	(b)C <sub>s</sub>	
2.716	2.774	6.069	0.884	6.953	1	0.898	2.949	(a)C <sub>1</sub>	10
2.697	2.793	5.612	1.051	6.663	1	0.759	2.949	(a)C <sub>1</sub>	
2.813	2.740	5.826	0.783	6.609	1	1.026	2.945	(a)C <sub>s</sub>	11
2.596	2.775	5.176	1.305	6.481	1	0.773	2.940	(b)C <sub>s</sub>	
2.667	2.814	6.692	1.044	7.736	1	0.396	3.003	(a)C <sub>s</sub>	12
2.693	2.788	7.033	1.019	8.052	1	0.393	2.993	(b)C <sub>1</sub>	
2.607	2.780	5.054	1.520	6.574	1	0.697	3.016	(a)C <sub>1</sub>	13
2.606	2.826	5.060	1.518	6.578	1	0.696	3.016	(b)C <sub>1</sub>	
2.783	2.828	5.772	1.174	6.946	1	0.797	3.046	(a)C <sub>s</sub>	14
2.681	2.821	5.877	1.248	7.125	1	0.581	3.042	(b)C <sub>1</sub>	
2.736	2.801	5.502	1.482	6.984	1	0.782	3.045	(a)C <sub>s</sub>	15
2.719	2.817	5.617	1.300	6.917	1	0.846	3.043	(b)C <sub>1</sub>	
2.595	2.813	5.583	1.394	6.977	1	0.538	3.045	(a)C <sub>1</sub>	16
2.593	2.830	5.276	1.547	6.823	1	0.810	3.035	(b)C <sub>s</sub>	

2.566	2.766	6.268	0.763	7.031	1	0.623	3.031	(a)C <sub>1</sub>	17
2.556	2.747	6.857	0.453	7.310	1	0.390	3.030	(b) C <sub>1</sub>	
2.592	2.803	4.361	2.000	6.361	1	0.594	3.024	(a)C <sub>1</sub>	18
2.629	2.777	4.479	1.867	6.346	1	0.627	3.017	(b) C <sub>1</sub>	
2.580	2.732	5.167	1.667	6.834	1	0.519	3.029	(a)C <sub>1</sub>	19
2.581	2.769	4.182	1.916	6.098	1	0.559	3.023	(b) C <sub>1</sub>	
2.573	2.739	4.597	1.961	6.558	1	0.667	3.065	(a)C <sub>1</sub>	20
2.601	2.745	5.067	1.870	6.937	1	0.579	3.059	(b) C <sub>1</sub>	

يظهر العنقود  $AsGe_2$  بهندسة مثلث مستوي وتتناظر  $C_{2V}$  مع متوسط طول رابطة  $As-Ge$  تعادل  $2.445 \text{ \AA}$  والرابطة  $Ge-Ge$  تبلغ  $2.775 \text{ \AA}$  وبذلك يكون متوسط مسافة الرابطة  $As-Ge$  أكبر بحوالي  $0.090 \text{ \AA}$  من تلك الموجودة في العنقود الثنائي  $AsGe$ . الهيكل الأكثر ثباتا لعنقود  $AsGe_3$  معين مستوى بتناظر  $C_{2V}$  مع طاقة ربط لكل ذرة تبلغ  $2.418 \text{ eV/atom}$  وهي أصغر من تلك المقابلة لها لعنقود الجرمانيوم النقي  $Ge_4$  والذي يأخذ القيمة  $2.557 \text{ eV/atom}$ . تم العثور على بنية هرم مستطيل مشوه لتكون الهيكل الأكثر ثباتا حالة  $AsGe_4$  مع تناظر  $C_{2V}$  وطاقة الربط لكل ذرة أصغر بحوالي  $0.066 \text{ eV/atom}$  من تلك المقابل لها حالة عنقود الجرمانيوم النقي  $Ge_5$  ويبلغ متوسط طول الروابط  $As-Ge$  و  $Ge-Ge$  حوالي  $2.692 \text{ \AA}$  و  $2.734 \text{ \AA}$  على الترتيب.

بالنسبة للعنقود  $AsGe_5$  فإنه هرمين متداخلين بشكل مشوه أين تقع ذرة الزرنيخ في الموقع محذب للهيكل وتتناظر عالي  $C_{4V}$ . متوسط طول الرابطة  $As-Ge$  يبلغ  $2.679 \text{ \AA}$  و  $2.807 \text{ \AA}$  بالنسبة للرابطة  $Ge-Ge$ . البنية الأدنى طاقة للعنقود  $AsGe_6$  ذات تناظر  $C_{2V}$  ومتوسط طول رابطة  $As-Ge$  يبلغ  $2.704 \text{ \AA}$  والرابطة  $Ge-Ge$  بمتوسط طول  $2.786$ . بالنسبة إلى العنقود  $AsGe_7$  البنية الأقل طاقة متداخلة مع تناظر  $C_{3V}$  وطاقة ربط لكل ذرة تبلغ  $2.835$  وهي أصغر من تلك الموجودة في العنقود  $Ge_8$  المقابل لها الذي يأخذ القيمة  $2.866 \text{ eV/atom}$ .

الحالة الأساسية للعنقود  $AsGe_8$  هو بنية بطاقة ربط أصغر من تلك المقابلة لها حالة الجرمانيوم النقي  $Ge_9$  بحوالي  $0.076 \text{ eV/atom}$  مع تناظر  $C_s$ . البنية الأكثر ثباتا حالة العنقود  $AsGe_9$  هي هيكل يجمع بين منظورين سداسيين غير منتظمين مع تواجد ذرة الزرنيخ في أعلى أحدهما وذو تناظر  $C_s$ . تأخذ هندسة الحالة الأساسية للعنقود  $AsGe_{10}$  بنية بتناظر  $C_1$  أين تميل ذرة التطعيم إلى الإستقرار على السطح. بالنسبة للعناقيد ذات الأحجام  $n=11 \rightarrow 18$  تم العثور على هيكل

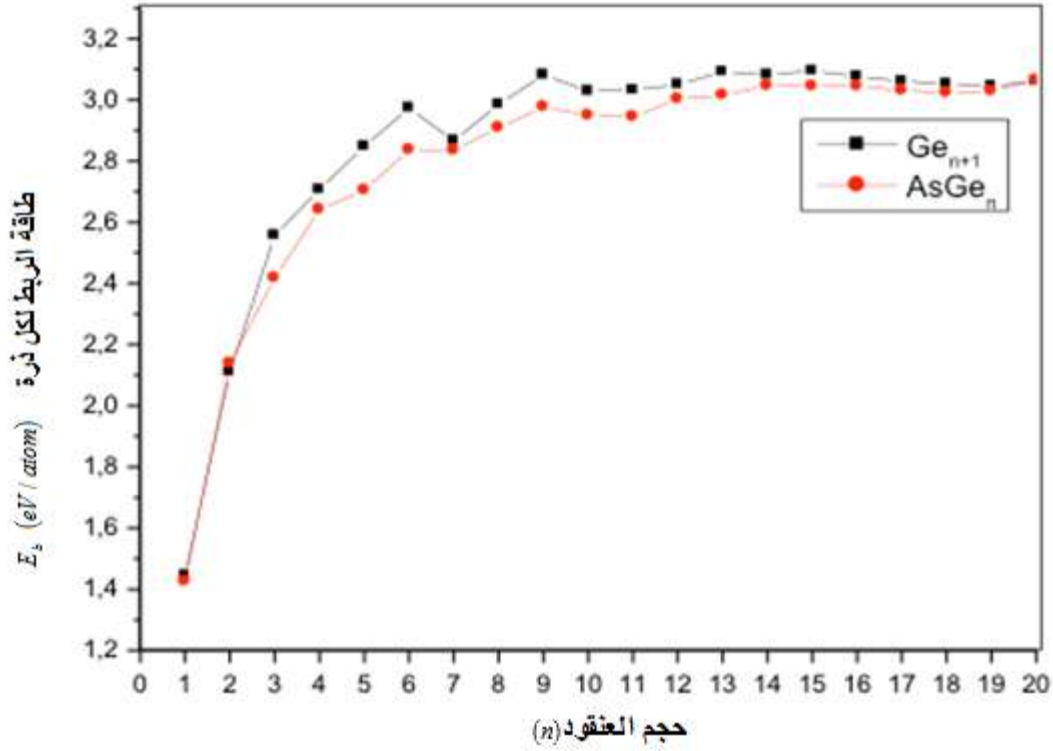
ممتدة غير منتظمة لتكون الأكثر إستقرارا وطاقات الربط الخاصة بها أصغر بكثير من طاقات الربط لعناقيد الجرمانيوم النقي  $Ge_{n+1}$  المقابلة لها وبتناظر  $C_1$ .

يظهر العنقود  $AsGe_{19}$  الأكثر إستقرارا ببنية تشبه القفص وبتناظر  $C_1$  وطاقة الربط المحسوبة تبلغ  $eV/atom$  3.029 وهي قريبة من تلك الخاصة بالعنقود النقي المقابل لها  $Ge_{20}$  بـ  $E_b(Ge_{20})=3.046 eV/atom$  . بالنسبة للحجم  $n=20$  العنقود الأدنى طاقة عبارة عن بنية تشبه القفص وبتناظر  $C_1$  وطاقة الربط هي نفسها تقريبا مع تلك التي تم الحصول عليها من أجل بنية الحالة الأساسية للعنقود المقابل لها  $Ge_{21}$  ( $\Delta E_b = 0.004eV/atom$ ).

#### IV.2.2.2. الخصائص الطاقوية - الإستقرار النسبي -

##### ➤ طاقة الربط لكل ذرة

يمثل الشكل (12.IV) تغيرات قيم طاقات الربط لكل ذرة للبنيات الأدنى طاقة لكل من عناقيد الجرمانيوم النقية  $Ge_{n+1}$  وعناقيد الجرمانيوم المطعمة بذرة الزرنيخ  $AsGe_n$  بدلالة تغير حجم العنقود  $n$ . في العموم نلاحظ أن طاقات الربط للعناقيد المطعمة  $AsGe_n$  أقل من تلك المقابلة لها حالة العناقيد النقية  $Ge_{n+1}$  وهذا يعني أن التطعيم بذرة الزرنيخ لا يعزز من إستقرار عناقيد الجرمانيوم وكما هو متوقع فإن طاقة الربط لكل ذرة لعناقيد  $AsGe_n$  تزداد تدريجيا مع زيادة الحجم العنقود وهذا يمكن أن يرتبط بزيادة متوسط عدد الذرات المجاورة. وتتم هذه الزيادة بشكل ملحوظ من  $n=1$  أين تكون طاقة الربط لكل ذرة  $E_b(AsGe)=1.426 eV/atom$  لتقفز إلى القيمة  $2.837 eV/atom$  عند الحجم  $n=6$  ثم تزداد بشكل بطيء وغير رتيب إلى غاية الوصول للحجم  $n=20$  الذي يأخذ أعلى قيمة لطاقة الربط  $3.056 eV/atom$  وهي مقاربة جدا لقيمة طاقة الربط الخاصة بالعنقود المقابل له  $Ge_{21}$ .



الشكل (12.IV): تغيرات طاقة الربط لكل ذرة لعناقيد  $Ge_{n+1}$  و  $AsGe_n$  ( $n = 1 - 20$ ) الأكثر إستقرار بدلالة تغير حجم العنقود n.

### ➤ طاقة التشظي

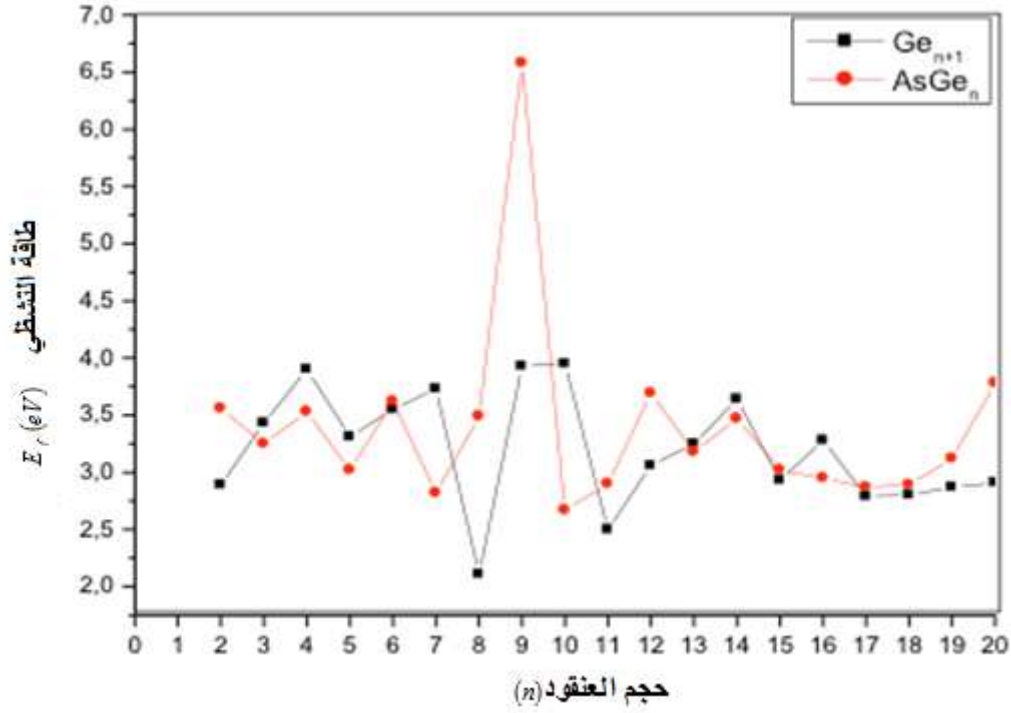
يوضح الشكل (13.IV) تغيرات قيم طاقات التشظي كدالة لمتغير حجم العنقود لكل من عناقيد الجرمانيوم النقية

$Ge_{n+1}$  والمطعمة بذرة واحدة من الزرنيخ  $AsGe_n$ . نلاحظ بشكل عام وجود سلوك متذبذب للعناقيد النقية والمطعمة.

العناقيد ذات القيم الكبيرة من طاقة التشظي هي أقوى نسبيا في الثبات الديناميكي الحراري من العناقيد الأخرى كما قد

أسلفنا الذكر وعليه فإن أكبر قيمة لطاقة التشظي للعنقود  $AsGe_9$  إلى جانب عناقيد أخرى  $Ge_5$  و  $Ge_8$  و  $Ge_{10}$

$Ge_{11}$  و  $AsGe_{12}$  و  $AsGe_2$  هي أكثر إستقرار نسبيا مقارنة مع البقية.



الشكل (13.IV) : تغيرات طاقة التشظي لعناقيد  $Ge_{n+1}$  و  $AsGe_n$  ( $n = 1 - 20$ ) الأكثر إستقرار بدلالة تغير حجم العنقود n.

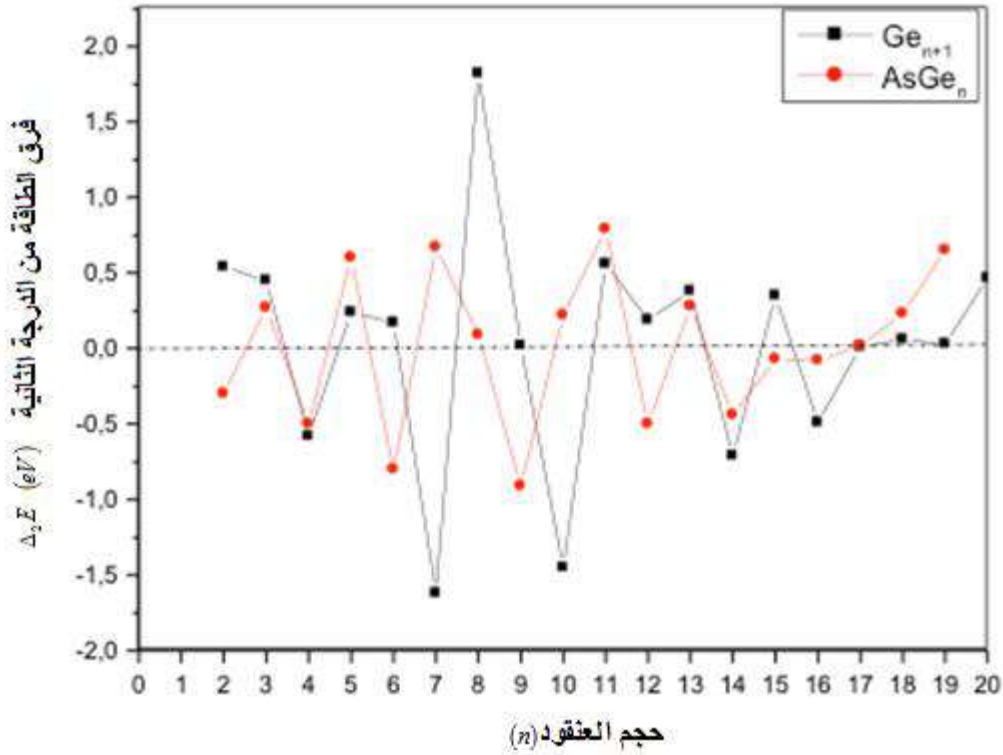
### ➤ فرق الطاقة من الدرجة الثانية

يظهر الشكل (14.IV) تغيرات قيم الفرق الطاقة من الدرجة الثانية في الطاقات بالنسبة إلى العناقيد الأكثر إستقرار

لكل من عناقيد الجرمانيوم النقية  $Ge_{n+1}$  والمطعمة  $AsGe_n$  كدالة لحجم العناقيد n . ويتضح لنا من خلال المنحنى وجود قمم

واضحة لعناقيد  $AsGe_n$  عند الحجم  $n = 3, 5, 7, 10, 11, 13, 19$  وهذا ما يدل على أن هذه العناقيد ستكون أكثر إستقرار من

البقية.



الشكل (14.IV): تغيرات فرق طاقة من الدرجة الثانية لعناقيد  $Ge_{n+1}$  و  $AsGe_n$  ( $n = 1 - 20$ ) الأكثر إستقرار بدلالة تغير حجم العنقود  $n$

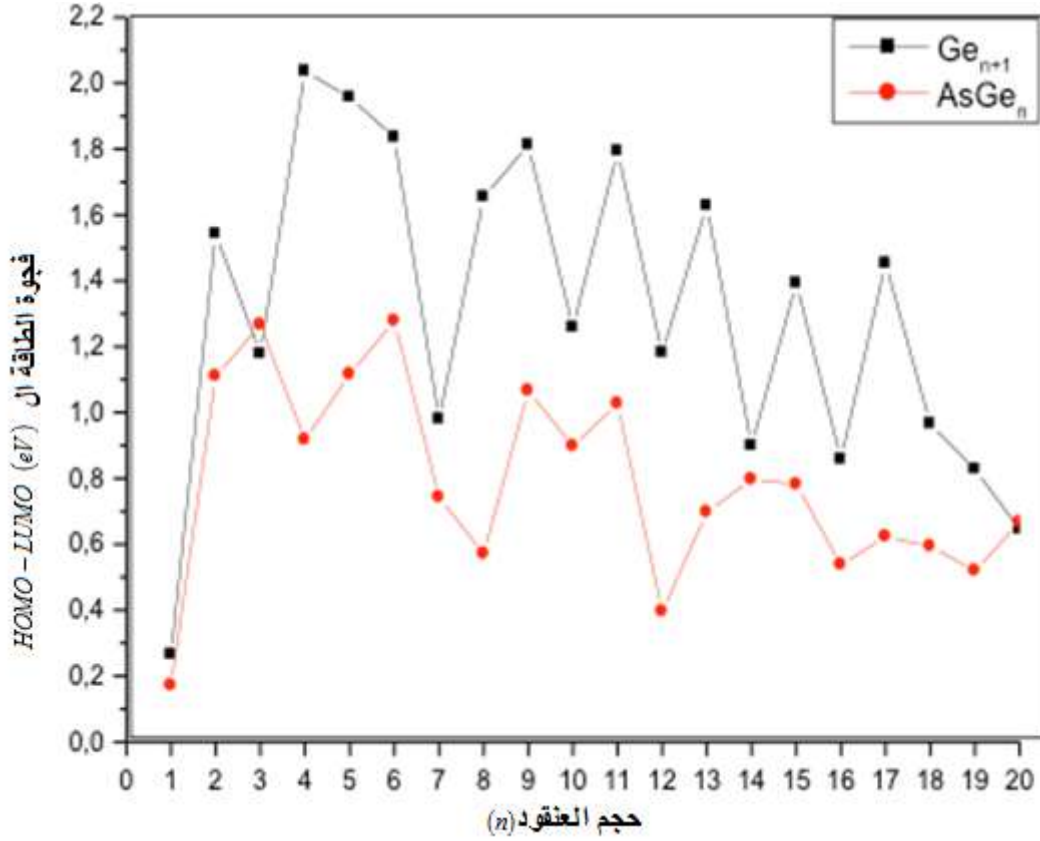
### 3.2.2.IV. الخصائص الإلكترونية

#### ➤ فجوة الطاقة

من أجل الحصول على نظرة ثاقبة حول إستقرار العناقيد  $AsGe_n$ ، قمنا بحساب وتحليل فجوة الطاقة  $HOMO-LUMO$ . بشكل عام تزداد حركية العناقيد مع زيادة قيم فجوة الطاقة. يوضح الشكل (15.IV) تغيرات قيم فجوة الطاقة كدالة لحجم العنقود لكل من عنقيد الأدنى طاقة للجرمانيوم النقي  $Ge_{n+1}$  والمطعم  $AsGe_n$ . نلاحظ تناقص كبير لقيم مع زيادة الحجم لعناقيد  $Ge_{n+1}$  بينما يكون التناقص أقل بالنسبة لعناقيد  $AsGe_n$  المقابلة. بشكل عام فجوات الطاقة للعناقيد المطعمة  $AsGe_n$  أقل بكثير من الفجوات التي تم الحصول عليها حالة الجرمانيوم النقي  $Ge_{n+1}$  بإستثناء  $n = 3, 20$ ، تتغير قيم فجوة الطاقة للعناقيد المطعمة  $AsGe_n$  تقريبا بين  $0.171 eV$  و  $1.278 eV$  مما يشير إلى زيادة النشاط الكيميائي لعناقيد الجرمانيوم بعد التطعيم بذرة واحدة من الزرنيخ التي تؤدي إلى تقليل فجوة الطاقة بشكل كبير. ويشير هذا إلى أن النشاط الكيميائي للعناقيد المطعمة أعلى من نشاط عنقيد الجرمانيوم النقية وأن ذرة الزرنيخ أضفت عليها الطابع



المعدني. وعليه فإن إستبدال ذرة جرمانيوم واحدة بذرة واحدة من الزرنيخ يؤثر على الخصائص الكيميائية لعناقيد الجرمانيوم النقية  $Ge_{n+1}$ .

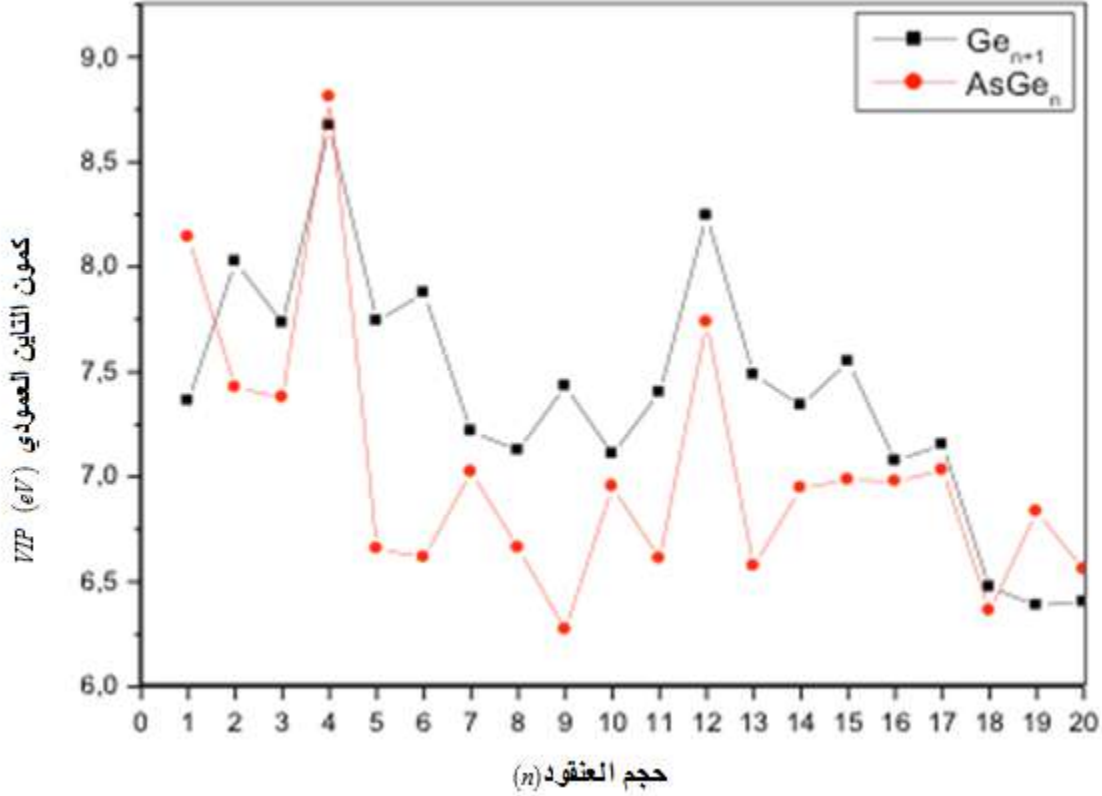


الشكل (15.IV) : تغيرات فجوة  $HOMO-LUMO$  لعناقيد  $Ge_{n+1}$  و  $AsGe_n$  ( $n = 1-20$ ) الأكثر إستقراراً بدلالة تغير حجم العنقود  $n$ .

### ➤ كمون التآين العمودي والألفة الإلكترونية العمودية

نعرض من خلال الشكل (16.IV) تغيرات كمون التآين العمودي  $VIP$  للبنيات الأدنى طاقة بدلالة تغيرات حجم العنقود  $n$  بالنسبة لعناقيد الجرمانيوم النقي  $Ge_{n+1}$  والمطعم  $AsGe_n$ . نلاحظ سلوكاً متذبذباً لجميع القيم محصورة في نطاق  $eV$  6.2 إلى 8.8 وتتناقص القيم ببطء مع زيادة حجم العنقود ومن المعروف أنه عندما تكون قيم كمون التآين العمودي  $VIP$  صغيرة ستكون العناقيد أقرب إلى السلوك المعدني وهذا يعني أن العناقيد المطعمة  $AsGe_n$  ذات الحجم الأكبر من 6 ذرات تظهر

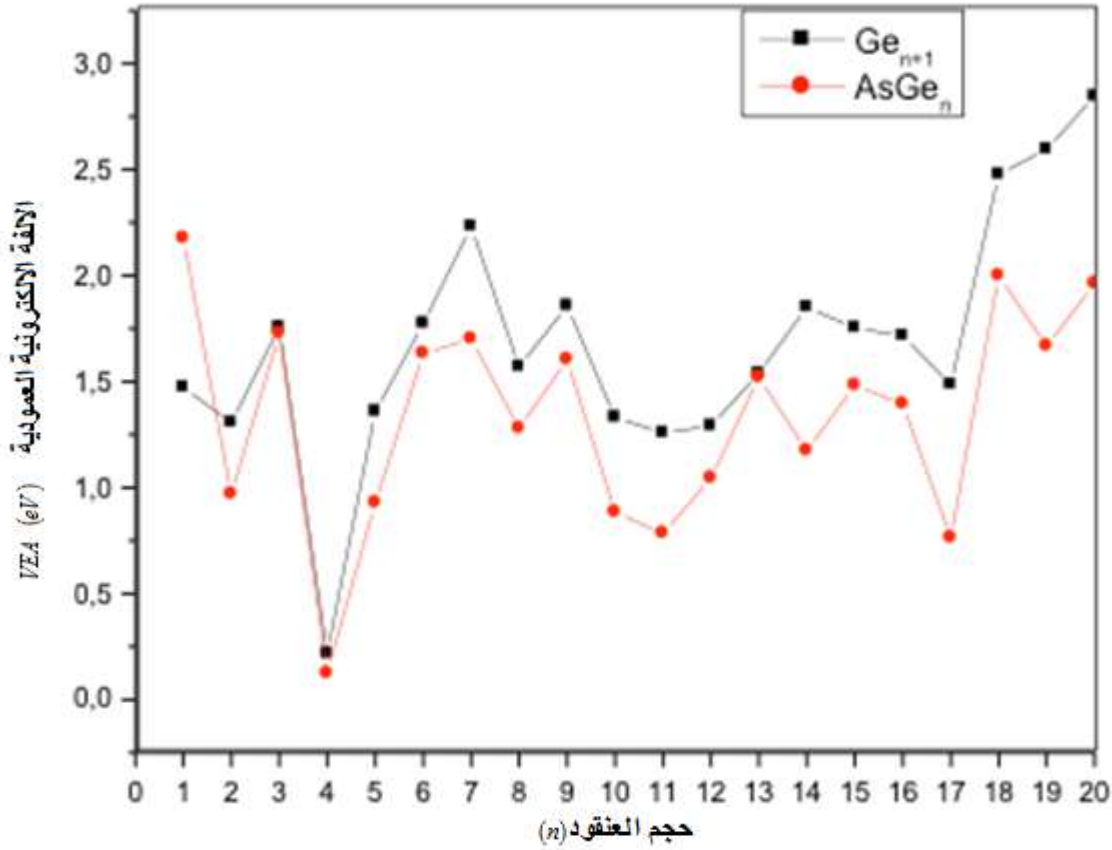
طبيعة معدنية عالية وبالتالي يمكن لهذه العناقيد أن تفقد بسهولة إلكترون واحد مقارنة بالعناقيد الأخرى بإستثناء  $n = 12$  وأعلى قيمة تظهر للعنقود  $AsGe_4$  (حوالي  $8.809 eV$ ).



الشكل (16.IV): تغيرات قيم كمون التأين العمودي  $VIP$  لعناقيد  $Ge_{n+1}$  و  $AsGe_n$  ( $n = 1 - 20$ ) الأكثر استقراراً بدلالة تغير حجم العنقود  $n$ .

في الشكل (17.IV) قمنا بتمثيل تغيرات  $VEA$  كدالة لحجم العنقود لكل من عناقيد الجرمانيوم النقي  $Ge_{n+1}$

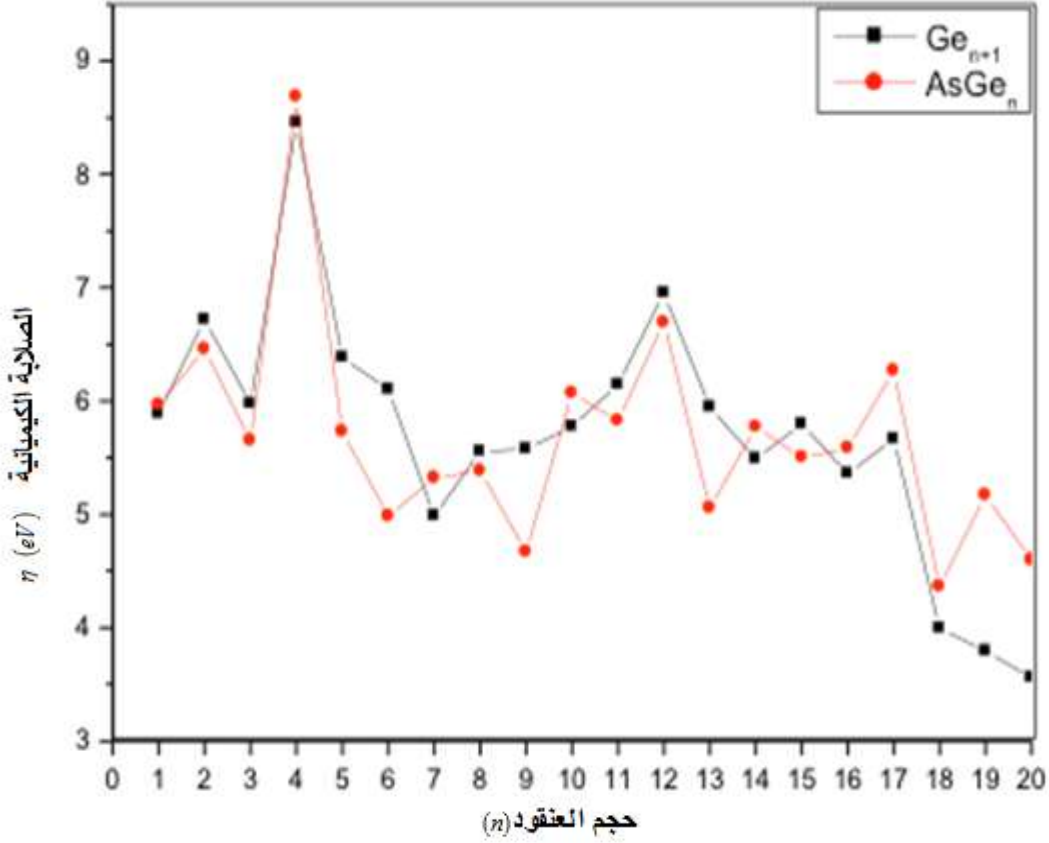
و المطعم  $AsGe_n$ . يمكن أن نرى أن الألفة الإلكترونية تتطور بشكل متذبذب مع زيادة الحجم مما يعني أنه من المتوقع أن تلتقط العناقيد الكبيرة الإلكترونات بسهولة أكبر وهذا يعني بشكل آخر أن عناقيد  $AsGe_n$  الصغيرة ستصبح غير مستقرة تدريجياً بعد أن حصلت على إلكترون. تعد القيم المحسوبة لل  $VEA$  لعناقيد  $AsGe_n$  الأكثر استقراراً أقل بكثير من قيم  $VIP$  والتي تشير إلى أن هذه العناقيد يمكنها بسهولة قبول إلكترون واحد.



الشكل (17.IV) : تغيرات قيم الألفة الإلكترونية العمودية VEA لعناقيد  $Ge_{n+1}$  و  $AsGe_n$  ( $n = 1 - 20$ ) الأكثر إستقرار بدلالة تغير حجم العنقود  $n$ .

### ➤ الصلابة الكيميائية

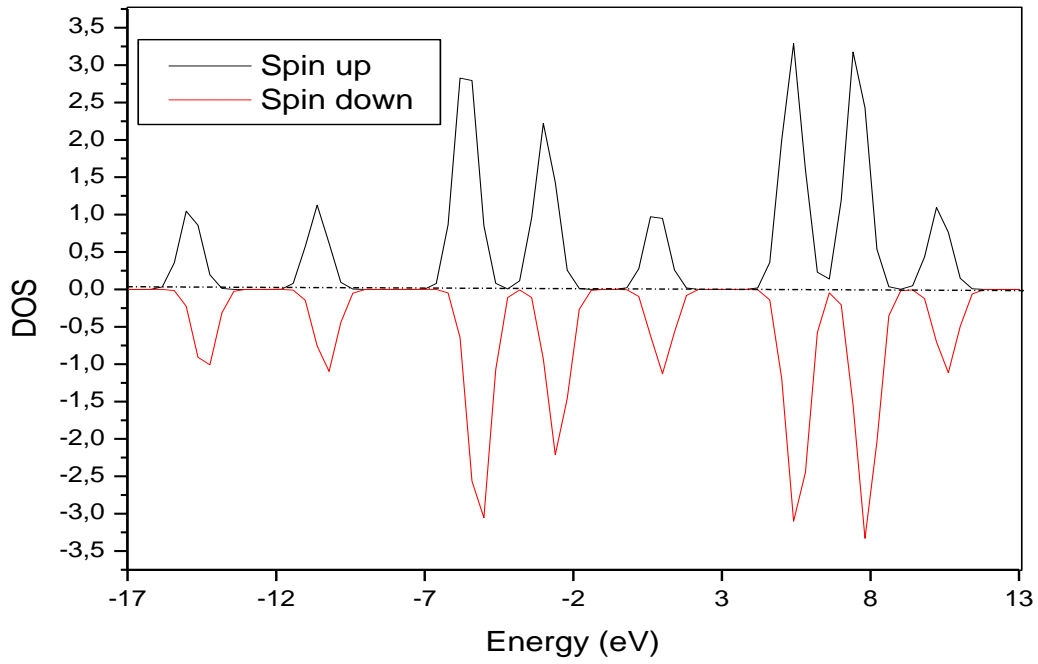
يوضح الشكل (18.IV) تطور قيم الصلابة الكيميائية للبنى الأقل الطاقة لكل من العناقيد النقية  $Ge_{n+1}$  والمطعمة بذرة الزرنيخ  $AsGe_n$  بدلالة تغير حجم العنقود  $n$ . في العموم نلاحظ سلوك متذبذب لتغيرات قيم الصلابة في الحالتين العناقيد النقية والمطعمة وكشفت حساباتنا أن عنقود  $AsGe_4$  لديه أكبر صلابة كيميائية تبلغ  $8.454 eV$  ويلاحظ أيضا وجود قمم أخرى للعنقودين  $AsGe_{12}$  و  $AsGe_{17}$  ما يجعل منهم عناقيد أكثر إستقرارا من البقية أي أقل تفاعلا إستنادا إلى فيزياء العناقيد كما أسلفنا الذكر سابقا.



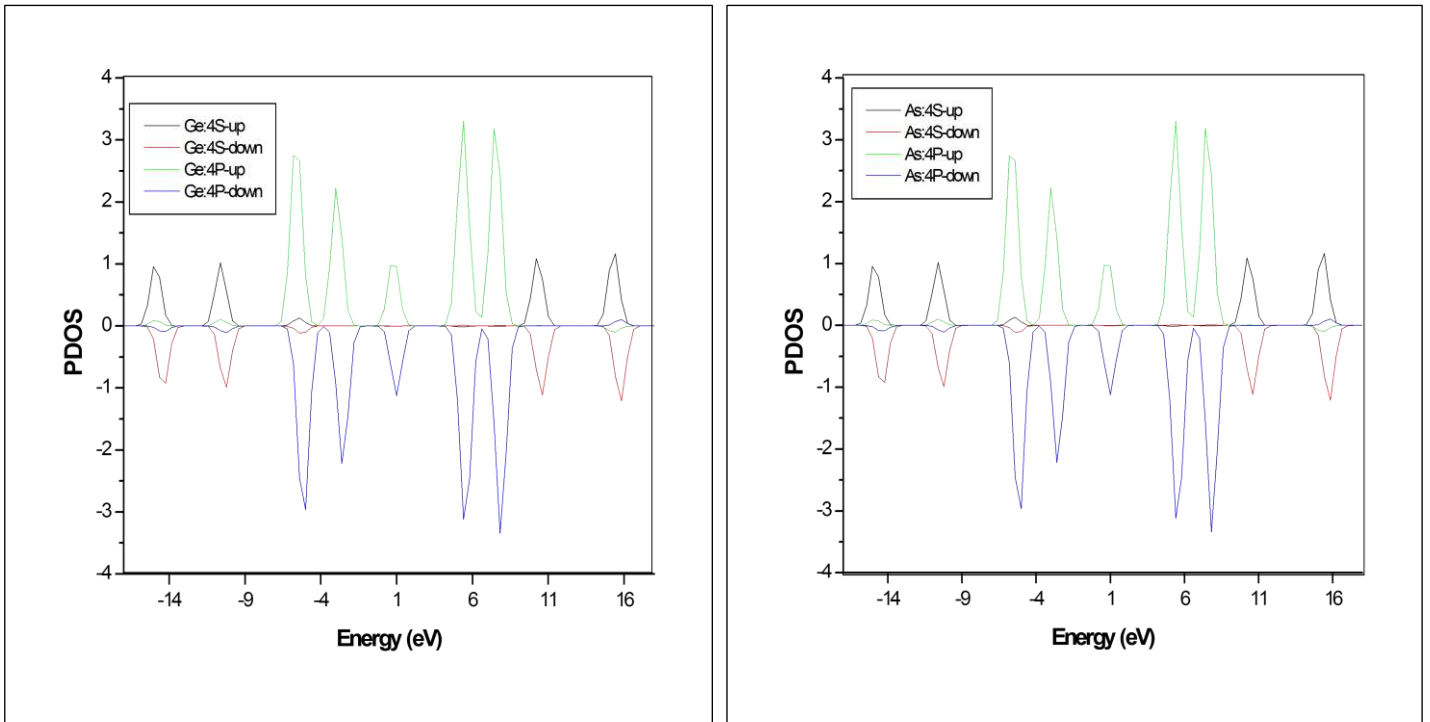
الشكل (18.IV) : تغيرات قيم الصلابة الكيميائية لعناقيد  $Ge_{n+1}$  و  $AsGe_n$  ( $n = 1 - 20$ ) الأكثر إستقرار بدلالة تغير حجم العنقود  $n$ .

#### 4.2.2.IV. الخصائص المغناطيسية

لقد قمنا بتقييم ودراسة الخصائص المغناطيسية من خلال حساب العزم المغناطيسي الكلي لكل حجم عنقود. قيم العزوم المغناطيسية لعناقيد الجرمانيوم المطعمة بذرة واحدة من الزرنيخ  $AsGe_n$  موضحة في الجدول (2.IV) بحيث نلاحظ أن جميع العناقيد المطعمة  $AsGe_n$  تأخذ قيمة  $\mu = 1\mu_B$  للعزم المغناطيسي. ومن أجل إستكشاف مدارات التكافؤ المسؤولة عن قيم هاته العزوم المغناطيسية قمنا برسم كل من كثافة الحالات الإجمالية  $DOS$  وكثافة الحالات الجزئية  $PDOS$  من أجل العنقود  $AsGe$  كمثال لباقي الحالات الشكلين (19.IV) و (20.IV) على الترتيب. من خلال الشكلين يمكننا أن نفهم أن قيمة العزم المغناطيسي ترجع أساسا للمساهمة الكبيرة للمدار  $4P$  لذرة الجرمانيوم  $Ge$  والمدار  $2P$  لذرة البورون  $B$ .



الشكل (19.IV) : كثافة الحالات الكلية  $DOS$  للعنقود  $AsGe$ .

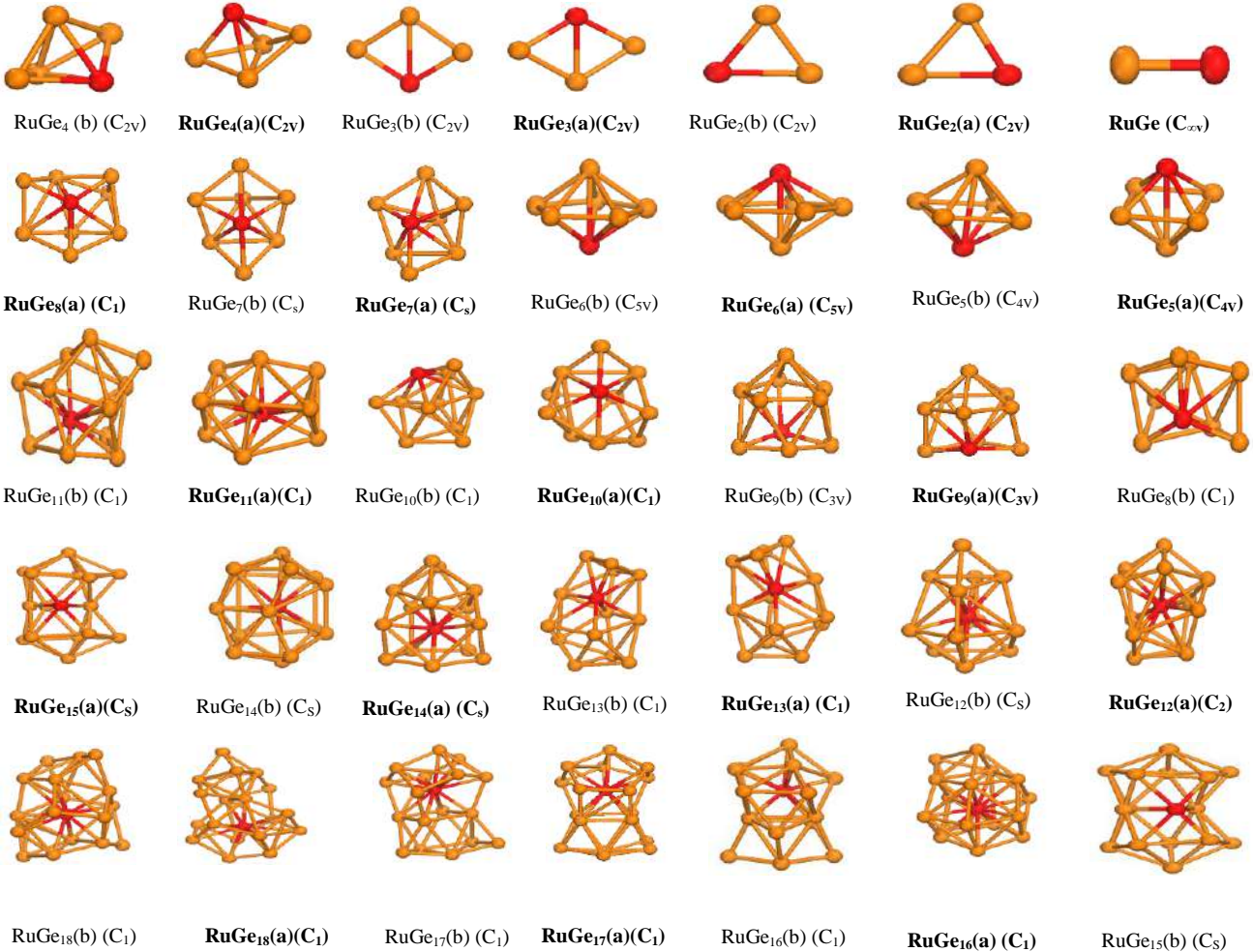


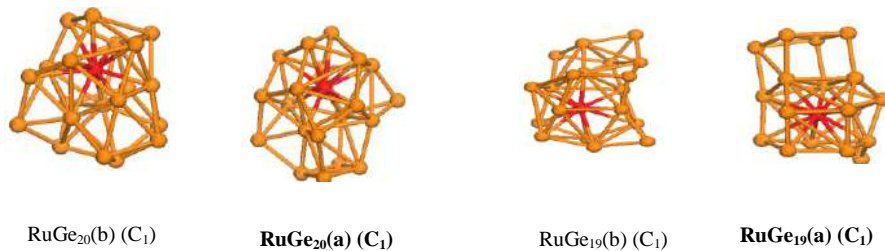
الشكل (20.IV) : كثافة الحالات الجزئية  $PDOS$  للذرتين  $Ge$  و  $As$  للعنقود  $AsGe$ .

### 3.2.IV. عناقيد الجرمانيوم المطعمة بالروثينيوم

#### 1.3.2.IV. الخصائص البنيوية

لقد حددنا ومثلنا مجموعة البنى الأدنى طاقة لعناقيد الجرمانيوم المطعمة بذرة واحدة من الروثينيوم  $RuGe_n$  ( $n = 1-20$ ) وإيزوميراتها المقابلة باستخدام مخطط الحساب الموضح سابقا ويتم عرضها من خلال الشكل (21.IV) في حين: مجموعة التناظر وطاقة الربط لكل ذرة  $E_b(eV/atom)$  وفجوة الطاقة  $\Delta E(eV)$  والعزم المغناطيسي  $\mu(\mu_B)$  وكمون تأين العمودي  $VIP(eV)$  والألفة الإلكترونية العمودية  $VEA(eV)$  والصلابة الكيميائية  $\eta(eV)$  ومتوسط طول الرابطة  $\text{\AA}$   $a_{Ru-Ge}$  و  $a_{Ge-Ge}$  تم تلخيصها في الجدول (3.IV) [13].





الشكل (21.IV): البنى الهندسية الأكثر إستقرار لعناقيد الجرمانيوم المطعمة بالروثينيوم  $RuGe_n$  ( $n = 1 - 20$ ) و إيزوميراتها

الجدول (3.IV): خصائص عناقيد الجرمانيوم المطعمة بالروثينيوم  $RuGe_n$  ( $n = 1 - 20$ ).

$a_{Ru-Ge}$	$a_{Ge-Ge}$	$\eta$	VEA	VIP	$\mu$	$\Delta E$	$E_b$	التناظر	حجم العنقود $n$
2.448	-	5.731	0.818	6.549	2	0.251	1.800	(a) $C_{3v}$	1
2.370	-	6.202	0.468	6.671	2	1.539	2.488	(a) $C_{2v}$	2
2.370	2.370	7.059	0.757	7.816	4	1.214	2.364	(b) $C_{2v}$	
2.597	2.544	5.952	1.195	7.147	2	1.371	2.803	(a) $C_{2v}$	3
2.596	2.545	5.951	1.195	7.146	2	1.371	2.803	(b) $C_{2v}$	
2.802	2.619	8.440	0.284	8.724	2	1.213	2.957	(a) $C_{2v}$	4
2.587	2.735	8.377	0.351	8.728	2	1.213	2.957	(b) $C_{2v}$	
2.712	2.709	7.080	0.815	7.895	2	1.256	3.041	(a) $C_{4v}$	5
2.709	2.710	5.908	1.160	7.068	2	1.255	3.041	(b) $C_{4v}$	
2.758	2.740	5.361	1.898	7.259	0	0.550	3.106	(a) $C_{5v}$	6
2.759	2.740	5.363	1.897	7.260	0	0.551	3.106	(b) $C_{5v}$	
2.632	2.807	8.764	0.322	9.086	2	0.626	3.179	(a) $C_s$	7
2.632	2.807	8.744	0.321	9.065	2	0.625	3.179	(b) $C_s$	
2.621	2.753	7.250	0.596	7.846	2	0.759	3.133	(a) $C_1$	8
2.621	2.809	7.250	0.596	7.846	2	0.763	3.133	(b) $C_1$	

2.818	2.761	5.846	1.626	7.472	0	1.116	3.151	(a)C <sub>3v</sub>	9
2.817	2.761	5.846	1.627	7.473	0	1.114	3.151	(b)C <sub>3v</sub>	
2.732	2.876	8.347	0.186	8.533	0	0.858	3.175	(a)C <sub>1</sub>	10
2.874	2.852	7.313	0.799	8.112	0	0.762	3.157	(b)C <sub>1</sub>	
2.719	2.891	9.196	1.908	11.104	0	1.031	3.349	(a)C <sub>1</sub>	11
2.862	2.865	8.955	0.185	9.140	0	1.030	3.228	(b)C <sub>1</sub>	
2.649	2.806	9.179	2.172	11.351	0	0.963	3.332	(a)C <sub>2</sub>	12
2.881	2.766	8.912	1.773	10.685	0	0.892	3.327	(b)C <sub>s</sub>	
2.813	2.881	7.103	1.230	8.333	2	0.471	3.179	(a)C <sub>s</sub>	13
2.811	2.878	7.104	1.228	8.332	2	0.473	3.179	(b)C <sub>1</sub>	
2.954	2.920	9.194	1.268	10.462	0	0.815	3.308	(a)C <sub>s</sub>	14
2.910	2.928	9.231	0.151	9.382	0	0.648	3.243	(b)C <sub>s</sub>	
2.636	2.823	7.659	1.016	8.675	2	0.619	3.209	(a)C <sub>s</sub>	15
2.636	2.823	7.657	1.018	8.675	2	0.619	3.209	(b)C <sub>s</sub>	
2.864	2.732	9.392	1.424	10.816	0	1.091	3.315	(a)C <sub>1</sub>	16
2.630	2.833	8.734	0.733	9.467	0	0.963	3.245	(b)C <sub>1</sub>	
2.839	2.729	9.339	1.749	11.088	0	0.751	3.314	(a)C <sub>1</sub>	17
2.839	2.729	9.338	1.749	11.087	0	0.753	3.314	(b)C <sub>1</sub>	
2.837	2.700	9.365	0.888	10.253	0	0.979	3.302	(a)C <sub>1</sub>	18
2.815	2.736	8.106	0.649	8.755	0	0.826	3.277	(b)C <sub>1</sub>	
2.844	2.699	9.165	1.571	10.736	0	0.823	3.288	(a)C <sub>1</sub>	19
2.769	2.740	9.029	0.666	9.695	0	0.780	3.245	(b)C <sub>1</sub>	
2.884	2.746	9.057	0.992	10.049	0	0.951	3.278	(a)C <sub>1</sub>	20
2.835	2.795	9.278	0.755	10.033	0	0.652	3.270	(b)C <sub>1</sub>	



بشكل عام نلاحظ من خلال الشكل (21.IV) أن البنيات الأدنى طاقة تكون ثلاثية الأبعاد ابتداء من  $n = 4$  ونلاحظ أن ذرة الروثينيوم  $Ru$  تأخذ موقعا على سطح العناقيد ويتم تغليفها داخل العنقود ابتداء من  $n = 14$ . تم حساب متوسط طول الرابطة للعنقود  $RuGe$  لتكون  $a_{Ru-Ge} = 2.448 \text{ \AA}$  وهي أكبر من تلك الخاصة بعنقود الجرمانيوم النقي المقابل له  $Ge_2$  ب  $0.055 \text{ \AA}$  وبطاقة ربط لكل ذرة  $E_b = 1.800 eV$  وهي أكبر أيضا من تلك الموجودة في العنقود المقابل للجرمانيوم النقي  $Ge_2$  بحوالي  $0.355 eV$ . من أجل العنقود  $RuGe_2$  الأكثر إستقرار حصلنا على بنية مثلث مستوي بتناظر  $C_{2V}$  ومتوسط طول الرابطة  $Ru-Ge$  حوالي  $2.370 \text{ \AA}$ .

تم العثور على بنية معين مستوي للبنية الأكثر إستقرار للعنقود  $RuGe_3$  بتناظر  $C_{2V}$  مع متوسط طول رابطة  $2.544 \text{ \AA}$  و  $2.597 \text{ \AA}$  لكل من  $Ge-Ge$  و  $Ru-Ge$  على الترتيب. يأخذ العنقود  $RuGe_4$  بنية ثلاثية أبعاد على هيئة هرم بقاعدة معين مشوه بتناظر  $C_{2V}$  مع متوسط طول الرابطة  $Ru-Ge$  تقدر  $2.802 \text{ \AA}$  و  $2.619 \text{ \AA}$  للرابطة  $Ge-Ge$ . بنية هرمين بقاعدة مربعة مشتركة هي هيكل الحالة الأساسية للعنقود  $RuGe_5$  وبتناظر عالي  $C_{4V}$  أين تقع ذرة التطعيم الروثينيوم  $Ru$  في إحدى القمتين مع متوسط طول رابطة لكل من  $Ge-Ge$  و  $Ru-Ge$  حوالي  $2.709 \text{ \AA}$  و  $2.712 \text{ \AA}$  على الترتيب.

العنقود  $RuGe_6$  يأخذ بنية هرمين بقاعدة خماسية مشتركة تقع ذرة الروثينيوم في إحدى قمتي الهرم مع تناظر عالي  $C_{5V}$  وبطاقة ربط لكل ذرة أكبر مقارنة مع عنقود  $Ge_7$  المقابل له ( $3.106 eV$  مقابل  $2.974 eV$ ). الحالة الأساسية للعنقود  $RuGe_7$  ببنية مكعب مشوه أين تقع ذرة التطعيم  $Ru$  في أحد رؤوسه مع تناظر  $C_S$  وطاقة ربط لكل ذرة أكبر ب  $0.313 eV$  من طاقة ربط العنقود  $Ge_8$  المقابل لها. الهيكل الأدنى طاقة للعنقود  $RuGe_8$  يأخذ بنية ثلاثية الأبعاد بزوايا ثلاثية قريبة من هيكله موشور تقع ذرة الروثينيوم  $Ru$  على السطح مع تناظر  $C_S$  متوسط طول الرابطة  $Ge-Ge$  قريب من المقابل له في العنقود  $Ge_9$  حيث  $\Delta a_{Ge-Ge} = 0.030 \text{ \AA}$  في حين يبلغ متوسط طول الرابطة  $Ru-Ge$  حوالي  $2.621 \text{ \AA}$ . العنقود  $RuGe_9$  يمكن وصف حالته الأساسية على أنها بنية قريبة من دمج موشورين بتناظر  $C_{3V}$  يبلغ متوسط طول الرابطة  $Ge-Ge$  و  $Ru-Ge$  حوالي  $2.761 \text{ \AA}$  و  $2.818 \text{ \AA}$  على الترتيب.

يأخذ العنقود  $RuGe_{10}$  بنية غير منتظمة بتناظر  $C_1$  ومتوسط طول رابطة  $Ge-Ge$  أكبر من المقابلة لها حالة عنقود الجرمانيوم النقي  $Ge_{11}$  (  $2.876 \text{ \AA}$  مقابل  $2.770 \text{ \AA}$  ) بينما يبلغ متوسط الرابطة  $Ru-Ge$  حوالي  $2.732 \text{ \AA}$ . بالنسبة للحجم  $n=11$  يكون العنقود شبيه بالقفص وبتناظر  $C_1$  أين تتمركز ذرة التطعيم الروثينيوم  $Ru$  داخل القفص متوسط طول الرابطة  $Ge-Ge$  أكبر بحوالي  $0.147 \text{ \AA}$  من المقابلة لها في العنقود  $Ge_{12}$  بينما طول متوسط الرابطة  $Ru-Ge$  حوالي  $2.719 \text{ \AA}$ . تم العثور على بنية قفص بحيث تغلف ذرة الروثينيوم  $Ru$  بداخله بالنسبة للعنقود  $RuGe_{12}$  بتناظر  $C_2$  وبطاقة ربط لكل ذرة أكبر من قيمتها في حالة عنقود جرمانيوم المقابل لها  $Ge_{13}$  (  $3.332 \text{ eV}$  مقابل  $3.050 \text{ eV}$  ) مع طول متوسط الرابطة لكل من  $Ge-Ge$  و  $Ru-Ge$  حوالي  $2.806 \text{ \AA}$  و  $2.649 \text{ \AA}$  على الترتيب بحيث الإرتياب في قيمة طول الرابطة  $\Delta a_{Ge-Ge} = 0.046 \text{ \AA}$  أين قيمة متوسط طول الرابطة  $Ge-Ge$  للجرمانيوم النقي أقل من المقابلة لها في العنقود المطعم.

تأخذ ذرة الروثينيوم موقعا طرفيا مع عدد قليل من الروابط حالة العنقود الأكثر إستقرار  $RuGe_{13}$  بتناظر  $C_s$  ومتوسط طول رابطة  $Ru-Ge$  حوالي  $2.813 \text{ \AA}$  وطول الرابطة  $Ge-Ge$  أكبر منه في عنقود الجرمانيوم النقي  $Ge_{14}$  بحيث قيمة الإرتياب  $\Delta a_{Ge-Ge} = 0.084 \text{ \AA}$ . يمكننا وصف الحالة الأكثر إستقرارا للعنقود  $RuGe_{14}$  على أنه بنية تشبه القفص أين تغلف ذرة الروثينيوم  $Ru$  بداخله وبتناظر  $C_s$  ومتوسط طول الرابطة لكل من  $Ge-Ge$  و  $Ru-Ge$  حوالي  $2.920 \text{ \AA}$  و  $2.954 \text{ \AA}$  على الترتيب وتجدد الإشارة إلى أن قيمة متوسط الرابطين أكبر منه في جميع العناقيد المطعمة والإرتياب في متوسط طول الرابطة  $Ge-Ge$  بين  $RuGe_{14}$  - أقل منها في حالة عنقود الجرمانيوم النقي - و  $Ge_{15}$  حوالي  $\Delta a_{Ge-Ge} = 0.106$ .

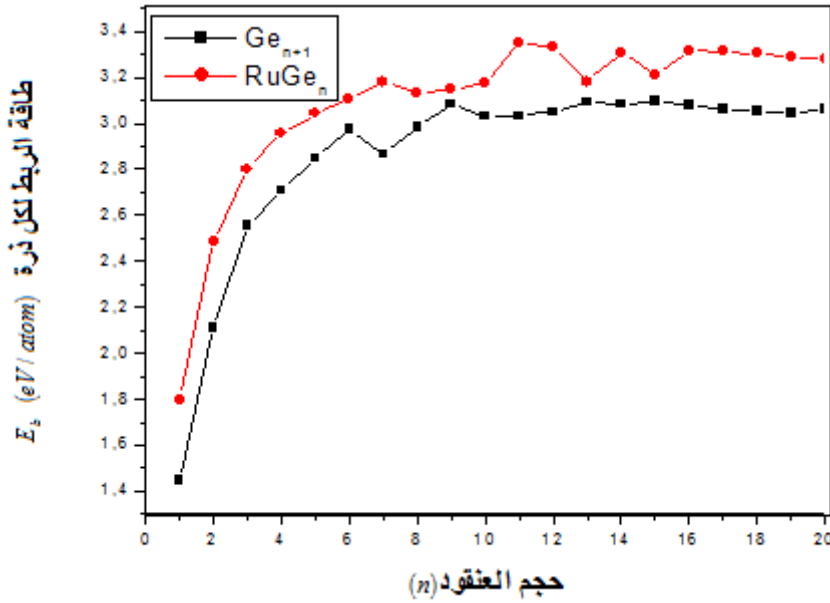
العنقود  $RuGe_{15}$  يأخذ بنية قفص تغلف ذرة التطعيم داخله بتناظر  $C_s$  وطول متوسط الروابط من  $Ge-Ge$  و  $Ru-Ge$  حوالي  $2.823 \text{ \AA}$  و  $2.636 \text{ \AA}$  على الترتيب أين طول الرابطة  $Ge-Ge$  أكبر بحوالي  $0.043 \text{ \AA}$  مقارنة بعنقود الجرمانيوم النقي المقابل  $Ge_{16}$ . إبتداء من  $n=16$  إلى غاية  $n=20$  تكون الهياكل الأقل طاقة للعناقيد المطعمة  $RuGe_n$  على شكل أقفاص تغلف ذرة التطعيم الروثينيوم  $Ru$  بداخلها وبتناظر  $C_s$  ويكون دائما متوسط طول الرابطة  $Ge-Ge$  دائما أقل منه مقارنة بعناقيد الجرمانيوم النقية المقابلة لها بإستثناء الحجم  $n=20$  فهو أكبر بحوالي  $0.011 \text{ \AA}$

ويبلغ متوسط طول الرابطة  $Ru-Ge$  حوالي  $2.864 \text{ \AA}$  و  $2.839 \text{ \AA}$  و  $2.837 \text{ \AA}$  و  $2.844 \text{ \AA}$  و  $2.884 \text{ \AA}$  على الترتيب .

#### 2.3.2.IV. الخصائص الطاقوية - الإستقرار النسبي -

##### ➤ طاقة الربط لكل ذرة

قيم طاقة الربط لكل ذرة  $E_{b/atom}$  التي تم حسابها لعناقيد الجرمانيوم المطعمة بذرة واحدة من الروثينيوم  $RuGe_n$  بحيث حجم العنقود  $n=1-20$  للبنيات الأكثر إستقرار وإيزوميراتها المرافقة - باللون الداكن - مدرجة في الجدول (3.IV) وتمثل في الشكل (22.IV) تطور قيمها و عناقيد الجرمانيوم النقية  $Ge_{n+1}$  كدالة لحجم العنقود  $n$ .



الشكل (22.IV): تغيرات طاقة الربط لكل ذرة لعناقيد  $Ge_{n+1}$  و  $RuGe_n$  ( $n=1-20$ ) الأكثر إستقرار بدلالة تغير حجم

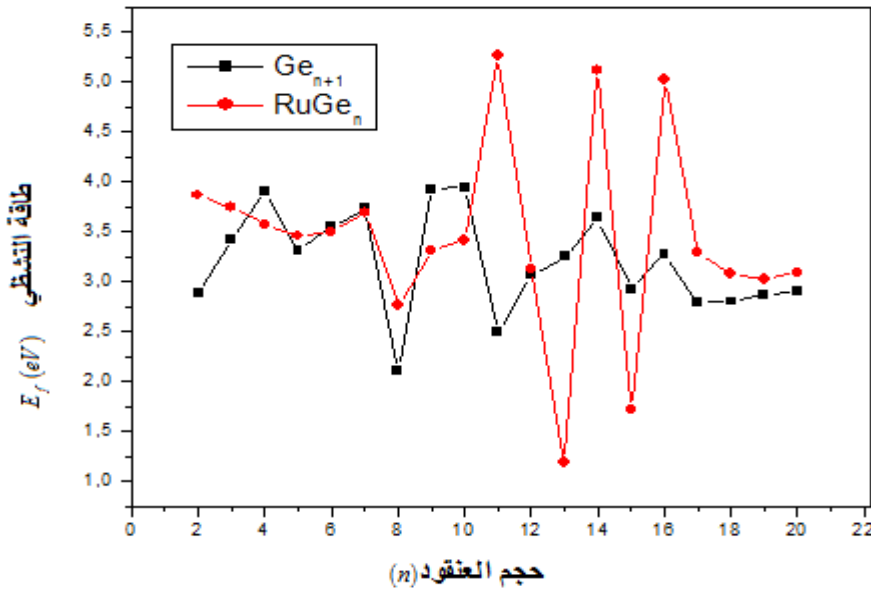
العنقود  $n$ .

نلاحظ أن طاقة الربط لكل ذرة تزداد مع زيادة حجم العنقود عموماً، وأن طاقات الربط لكل ذرة للعناقيد المطعمة  $RuGe_n$  أكبر دائماً من تلك المقابلة لها من عناقيد الجرمانيوم النقي  $Ge_{n+1}$  وعليه يمكننا الحكم على أن التطعيم بذرة الروثينيوم  $Ru$  يعمل على زيادة وتعزيز إستقرار عناقيد الجرمانيوم بشكل أكبر وأن هاته الذرة لها قدرة عالية ومساهمة كبيرة في تشكيل

روابط كيميائية. تتطور قيم طاقات الربط بشكل كبير وسريع من  $n=1$  إلى  $n=7$  ثم تواصل الزيادة بشكل بطيء وسلس. نلاحظ أعلى قيمتين لهاته الطاقة عند العنقودين  $RuGe_{12}$  و  $RuGe_{11}$  بحيث تبلغ قيمتها  $3.349 eV$  و  $3.332 eV$  على الترتيب ويتوافق ذلك مع بنيتيهما التي هي عبارة عن قفص أين يتم تغليف ذرة التطعيم  $Ru$  بداخله.

### ➤ طاقة التشظي

تعتبر طاقة التشظي مؤشر لا يقل أهمية عن طاقة الربط لكل ذرة للتنبؤ بالإستقرار النسبي للعناقيد، في الشكل (23.IV) تمثل تطورات طاقة التشظي لكل من عناقيد الجرمانيوم النقية  $Ge_{n+1}$  والمطعمة بذرة الروثينيوم  $RuGe_n$  بدلالة تغير حجم العنقود  $n$ . بشكل عام نلاحظ من خلال الشكل وجود سلوك متذبذب وأن أغلب عناقيد الجرمانيوم المطعمة  $RuGe_n$  تأخذ قيم أكبر مقارنة بعناقيد الجرمانيوم النقية  $Ge_{n+1}$  المقابلة لها بإستثناء العناقيد ذات الحجم  $n=4,9,10,13,15$  ومنه يمكننا القول أن ذرة الروثينيوم أضفت وساهمت في الإستقرار النسبي لأغلب عناقيد الجرمانيوم النقية  $Ge_{n+1}$ . ونلاحظ وجود قمم بارزة بشكل جلي لأكبر قيم لطاقة التشظي للعناقيد  $RuGe_{11}$  و  $RuGe_{14}$  و  $RuGe_{16}$  وبالتالي فإن هاته العناقيد أقوى من ناحية الإستقرار الديناميكي الحراري مقارنة بالعناقيد الأخرى.

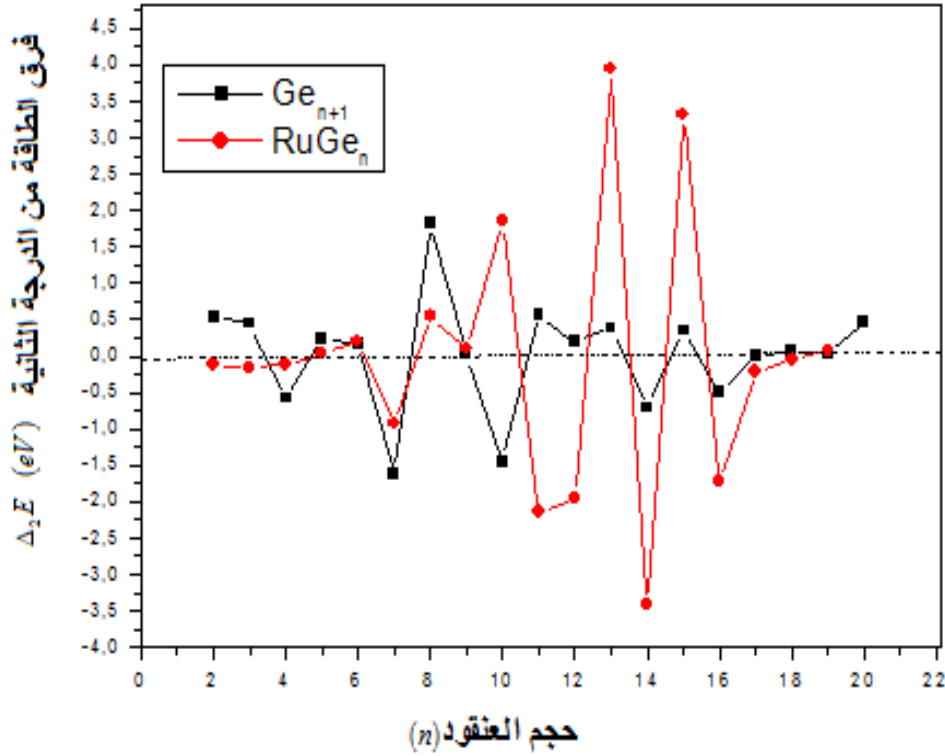


الشكل (23.IV) : تغيرات طاقة التشظي لعناقيد  $Ge_{n+1}$  و  $RuGe_n$  ( $n=1-20$ ) الأكثر إستقرار بدلالة تغير حجم

العنقود  $n$ .

### ➤ فرق الطاقة من الدرجة الثانية

فرق الطاقة من الدرجة الثانية للطاقة  $\Delta_2 E$  هو مؤشر يمكن إعتاده للتنبؤ بالإستقرار النسبي للعناقيد فالقيمة الموجبة تعكس إستقرار نسبي أعلى في حين أن القيمة السالبة لها تعني العكس حسب فيزياء العناقيد. نعرض في الشكل (24.IV) تغيراتها كدالة لمتغير حجم العنقود  $n$ . ونلاحظ من خلاله سلوك متذبذب وغير رتيب لقيمتها في كلا الحالتين عناقيد الجرمانيوم النقية  $Ge_{n+1}$  والمطعمة بذرة الروثينيوم  $RuGe_n$ . كما نلاحظ وجود قيم موجبة بارزة ل  $\Delta_2 E$  عند  $RuGe_{15}$  و  $RuGe_{13}$  في إشارة إلى أن هذين العنقودين يتمتعان بإستقرار نسبي خاص وأكبر مقارنة ببقية العناقيد إلى جانب قيم موجبة أخرى عند  $RuGe_6$  و  $RuGe_8$  و  $RuGe_{10}$  و  $RuGe_{19}$ .



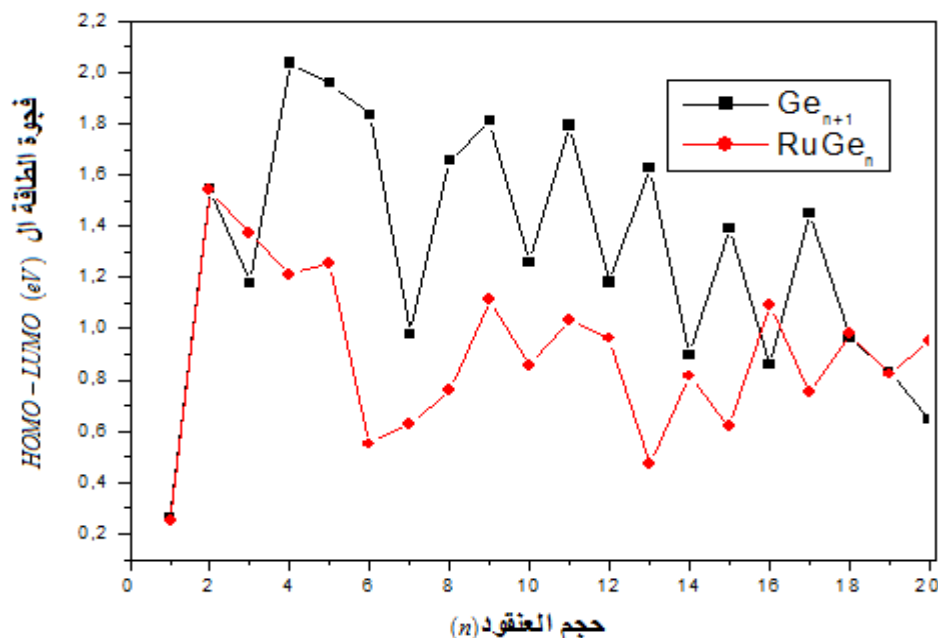
الشكل (24.IV): تغيرات فرق طاقة من الدرجة الثانية لعناقيد  $Ge_{n+1}$  و  $RuGe_n$  ( $n = 1 - 20$ ) الأكثر إستقرار بدلالة تغير حجم

العنقود  $n$ .

### 3.3.2.IV. الخصائص الإلكترونية

#### ➤ فجوة الطاقة

في فيزياء العناقيد تعتبر فجوة الطاقة  $HOMO-LUMO$  من أبرز الخصائص الإلكترونية إثارة ومؤشر مهم للتنبؤ بالإستقرار الكيميائي للعناقيد فالقيمة الصغيرة لها ترتبط بتفاعل كيميائي عالي ومنه إستقرار أقل في حين القيمة الكبيرة تشير إلى خمول في النشاط الكيميائي ومنه إستقرار وثبات عال. عرضنا في الجدول (3.IV) قيم فجوة الطاقة لعناقيد الجرمانيوم المطعمة بالريثينيوم  $RuGe_n$  الأكثر إستقرار وإيزوميراتها الموافقة ومثلنا تطوراتها في الشكل (25.IV) إلى جانب عناقيد الجرمانيوم النقية  $Ge_{n+1}$  بدلالة تغير حجم العنقود  $n$ . كما هو متوقع فإننا نلاحظ سلوك متذبذب لتغيرات فجوة الطاقة كلما زاد حجم العنقود وبشكل عام فإن قيم فجوة الطاقة لعناقيد الجرمانيوم المطعمة  $RuGe_n$  هي أقل مقارنة بعناقيد الجرمانيوم النقية  $Ge_{n+1}$  بإستثناء العناقيد ذات الحجم  $n = 3, 16, 20$  التي تأخذ قيم أكبر ما يعني أن هذه الأخيرة تتمتع بإستقرار أعلى وتفاعل منخفض وبشكل خاص يأخذ العنقودين  $RuGe_2$  و  $RuGe_3$  أعلى قيمتين  $1.539 eV$  و  $1.371 eV$  على الترتيب ما يجعلهما مرشحين كعناقيد لبناء وتطوير مواد جديدة.



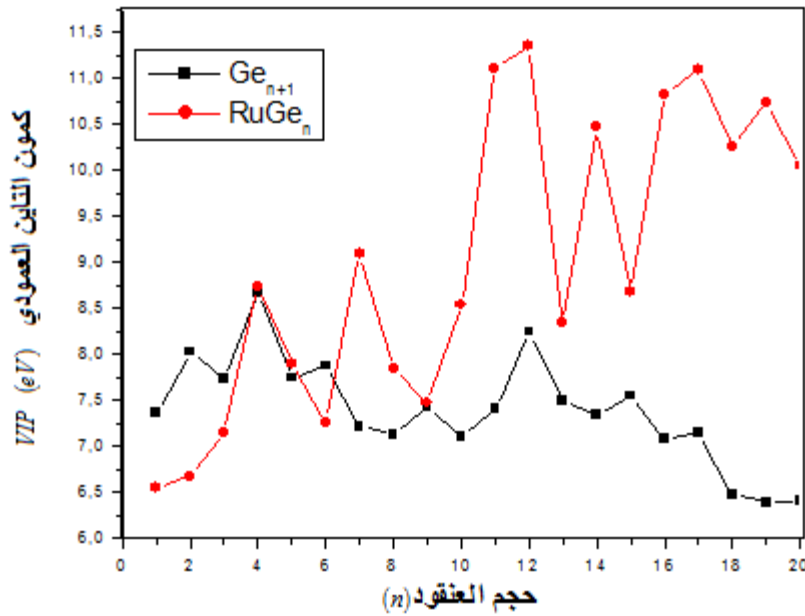
الشكل (25.IV): تغيرات فجوة الطاقة  $HOMO-LUMO$  لعناقيد  $Ge_{n+1}$  و  $RuGe_n$  ( $n = 1-20$ ) الأكثر إستقرار بدلالة تغير

حجم العنقود  $n$ .

## ➤ كمون التأين العمودي والألفة الإلكترونية العمودية

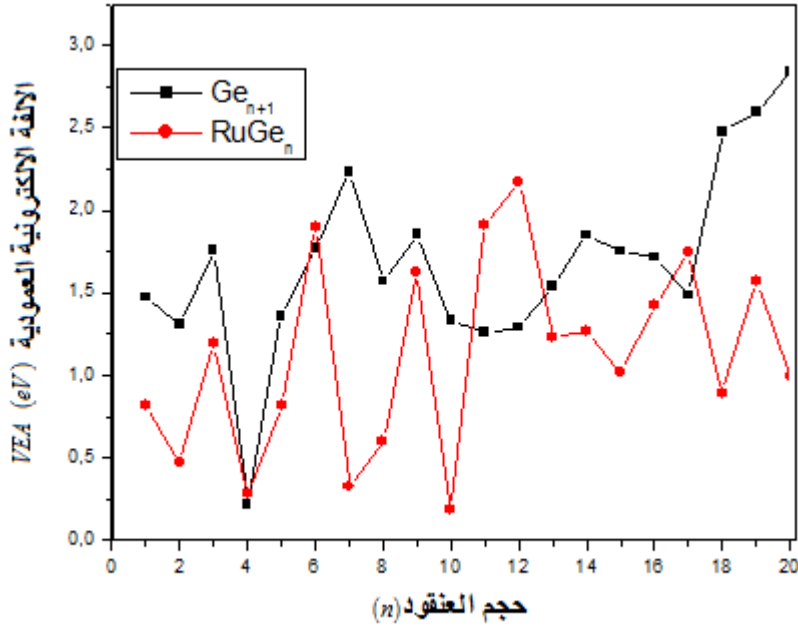
إلى جانب فجوة الطاقة نجد أن الفرق بين قيمة الطاقة للعناقيد عديمة الشحنة والعناقيد المشحونة سلبا أي كمون التأين العمودي  $VIP$  وكذا الألفة الإلكترونية العمودية  $VEA$  التي تمثل الفرق بين قيمة الطاقة للعناقيد المشحونة إيجابا وقيمتها للعناقيد المحايدة أي غير المشحونة يعتبران مؤشرا لتحديد وفهم سلوك الإستقرار الكيميائي للعناقيد. في الجدول (3.IV) أبلغنا عن قيمهم ومثلنا تطوراتهم في الشكلين (26.IV) و (27.IV) على الترتيب كدالة للمتغير حجم العنقود  $n$  لكل من عناقيد الجرمانيوم المطعمة بذرة من الروثينيوم  $RuGe_n$  وعناقيد الجرمانيوم النقية  $Ge_{n+1}$ .

نلاحظ من خلال الشكل (26.IV) أن قيم كمون التأين العمودي  $VIP$  تتطور بشكل متذبذب غير رتيب مع زيادة حجم العنقود  $n$  وأن عناقيد الجرمانيوم المطعمة  $RuGe_n$  تأخذ قيم أكبر من عناقيد الجرمانيوم النقي  $Ge_{n+1}$  ويكون تأثير ذرة التطعيم الروثينيوم  $Ru$  بارزا ابتداء من  $n=7$  أين تزداد قيم كمون التأين العمودي  $VIP$  بشكل كبير مقارنة بقيم عناقيد الجرمانيوم النقي وأعلى قيمة نلاحظها عند الحجم  $n=12$ .



الشكل (26.IV): تغيرات قيم كمون التأين العمودي  $VIP$  لعناقيد  $Ge_{n+1}$  و  $RuGe_n$  ( $n=1-20$ ) الأكثر إستقرار بدلالة تغير حجم العنقود  $n$ .

من خلال الشكل (27.IV) والذي يمثل تطورات الألفة الإلكترونية العمودية  $VEA$  لعناقيد الجرمانيوم الأكثر إستقرار النقية  $Ge_{n+1}$  والمطعمة  $RuGe_n$  بدلالة تغير حجم العنقود  $n$  نلاحظ تطور متذبذب وغير رتيب لقيم الألفة الإلكترونية العمودية  $VEA$  وأن العناقيد المطعمة  $RuGe_n$  تأخذ قيم أقل من المقابلة لها بالنسبة لعناقيد الجرمانيوم النقية  $Ge_{n+1}$  - بإستثناء العناقيد ذات الحجم  $n = 6, 11, 12, 17$  - ما يشير إلى أن هاته العناقيد لها قدرة على إلتقاط إلكترون بسهولة أكبر.



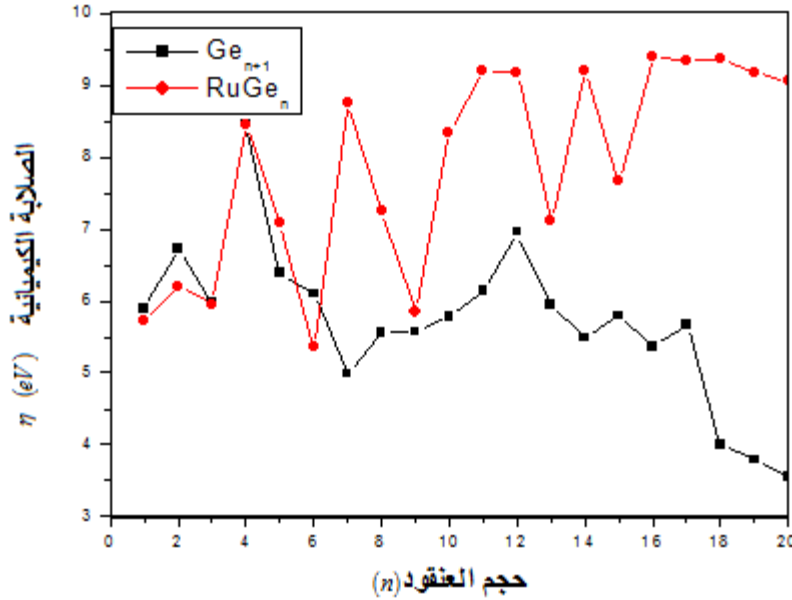
الشكل (27.IV): تغيرات قيم الألفة الإلكترونية العمودية  $VEA$  لعناقيد  $Ge_{n+1}$  و  $RuGe_n$  ( $n = 1 - 20$ ) الأكثر إستقرار بدلالة تغير حجم العنقود  $n$ .

### ➤ الصلابة الكيميائية

إستنادا إلى مبدأ الصلابة القسوى ( $PMH$ ) الذي إقترحه بيرسون يمكن إعتبار الصلابة الكيميائية معلمة لتمييز الإستقرار والثبات الكيميائي للعناقيد. فالعناقيد ذات القيم الكبيرة للصلابة الكيميائية  $\eta$  تكون أقل تفاعل وأكثر وإستقرار. أدرجنا قيمها في الجدول (3.IV) ومن خلال الشكل (28.IV) مثلنا تطوراتها لعناقيد الجرمانيوم النقية  $Ge_{n+1}$  الأكثر ثباتا إلى جانب المطعمة  $RuGe_n$  بدلالة تغير حجم العنقود أين نلاحظ أن اغلب عناقيد الجرمانيوم المطعمة  $RuGe_n$  تأخذ قيم الصلابة الكيميائية  $\eta$  أكبر مقارنة مع قيم عناقيد الجرمانيوم النقية  $Ge_{n+1}$  بإستثناء العناقيد ذات الحجم  $n = 1, 2, 6$  ويكون



تأثير ذرة التطعيم واضحا بشكل كبير إبتداء من  $n=10$  حيث تزداد قيم الصلابة الكيميائية  $\eta$  بشكل كبير ما يعني أن هذه العناقيد حاملة للغاية وعليه يمكن إعتبارها كمرشح جيد لتصنيع مواد عنقودية للتطبيق في مجال إلكترونيات النانو والتقنيات النانوية خاصة العنقود  $RuGe_{16}$  الذي يأخذ أكبر قيمة للصلابة الكيميائية.



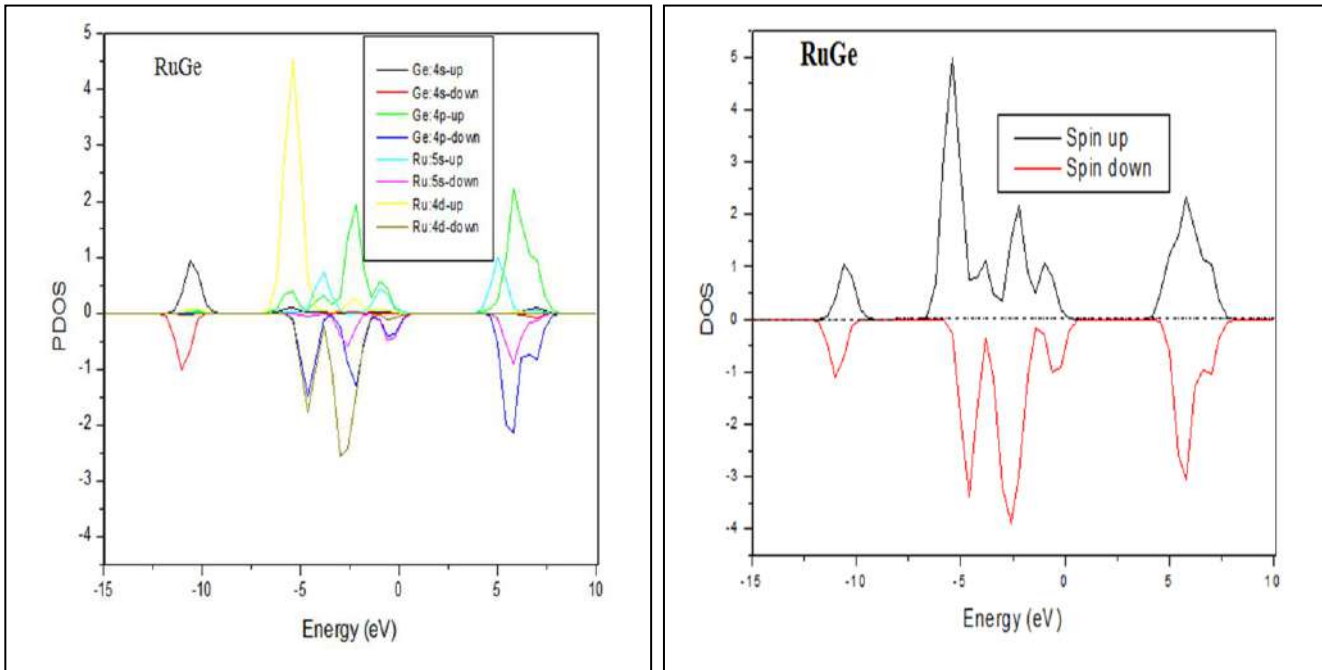
الشكل (28.IV): تغيرات قيم الصلابة الكيميائية لعناقيد  $Ge_{n+1}$  و  $RuGe_n$  ( $n=1-20$ ) الأكثر إستقرار بدلالة تغير حجم العنقود  $n$

#### 4.3.2.IV. الخصائص المغناطيسية

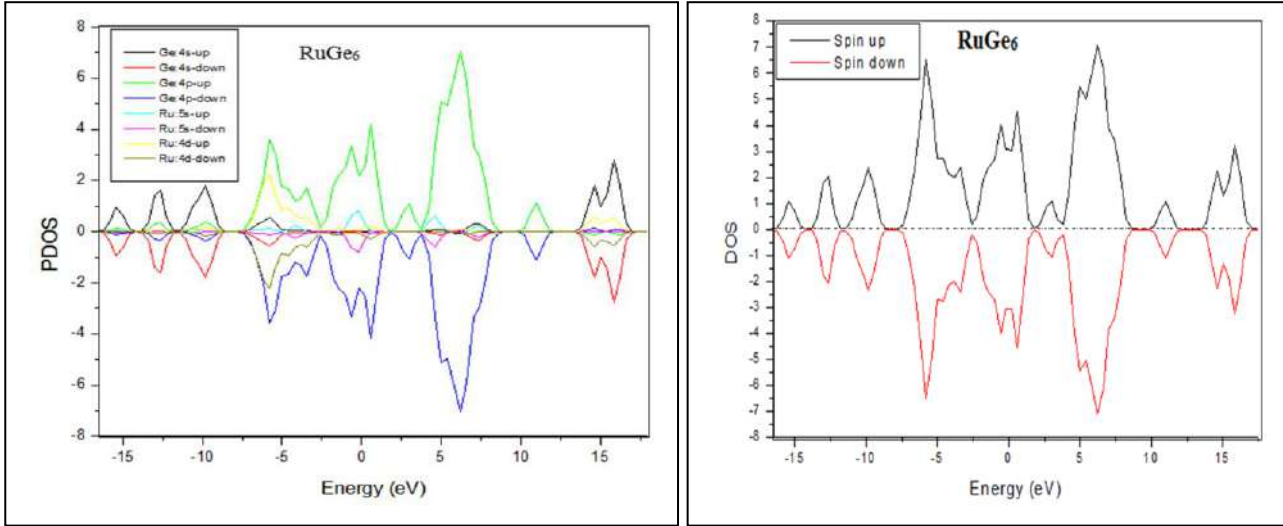
يمكن أن يؤثر تركيب وحجم وكذا تكوين العنقود على الخصائص المغناطيسية وبشكل خاص عندما يتكون النظام من عناصر إنتقالية معدنية كما هو الحال عند تطعيم عناقيد الجرمانيوم بذرة الروثينيوم  $Ru$ . في الجدول (3.IV) نعرض قيم العزم المغناطيسية  $\mu$  للعناقيد المطعمة  $RuGe_n$  الأكثر إستقرار وإيزوميراتها المرافقة. يتم تعزيز الحالة المغناطيسية في البعض من العناقيد المطعمة أين يكون العزم المغناطيسي الكلي مساو إلى  $2 \mu_B$  عند العناقيد ذات الحجم:  $n=1,2,3,4,5,7,8,13,15$  ويفسر هذا السلوك بنقل الشحنة من مدارات التكافؤ بين ذرة التطعيم الروثينيوم  $Ru$  وذرات الجرمانيوم المجاورة وتجدر الإشارة هنا إلى إحصائية وإمكانية إستخدام هاته العناقيد في تكنولوجيا النانو. ففي فيزياء العناقيد تساهم الأنظمة النانوية ذات الحجم الصغير وقيمة عزم مغناطيسي محددة في تطبيقات تكنولوجيا النانو. في حين يتم إخماد قيمة العزم المغناطيسي للعناقيد المتبقية لتكون بذلك

مواد غير مغناطيسية والتي يمكن تفسيرها على أساس نقل الشحنة بين ذرة الروثينيوم  $Ru$  وذرات الجرمانيوم إلى جانب التهجين القوي بين مدارات  $4d$  للريثينيوم  $Ru$  و  $4p$  لذرات الجرمانيوم  $Ge$ .

ومن أجل فهم مساهمة مدارات التكافؤ في قيم العزم المغناطيسية الكلية للعناقيد نعرض من خلال الشكلين (29.IV) و (30.IV) كثافة الحالات الكلية  $DOS$  والجزئية  $PDOS$  لكل من العنقودين  $RuGe$  - كمثال عن عناقيد الجرمانيوم المطعمة بالريثينيوم ذات  $\mu = 2\mu_B$  و  $RuGe_6$  - كمثال عن عناقيد الجرمانيوم المطعمة بالريثينيوم ذات  $\mu = 0\mu_B$  - على الترتيب. من خلال الشكل (29.IV) نلاحظ أن قيمة العزم المغناطيسي للعنقود  $RuGe$  والمقدرة ب  $\mu_{RuGe} = 2\mu_B$  ترجع أساساً للمساهمة الكبيرة للمدار  $4d$  لذرة الريثينيوم  $Ru$  إلى جانب المدار  $4p$  لذرة الجرمانيوم  $Ge$ . في حين نلاحظ من خلال الشكل (30.IV) والذي يمثل كثافة الحالات الكلية  $DOS$  والجزئية  $PDOS$  للعنقود  $RuGe_6$  سيطرة شبه كاملة للمدار  $4p$  لذرة الجرمانيوم والذي يظهر مساهمة كبيرة مقارنة ببقية المدارات.



الشكل (29.IV): كثافة الحالات الكلية  $DOS$  والجزئية  $PDOS$  للعنقود  $RuGe$ .

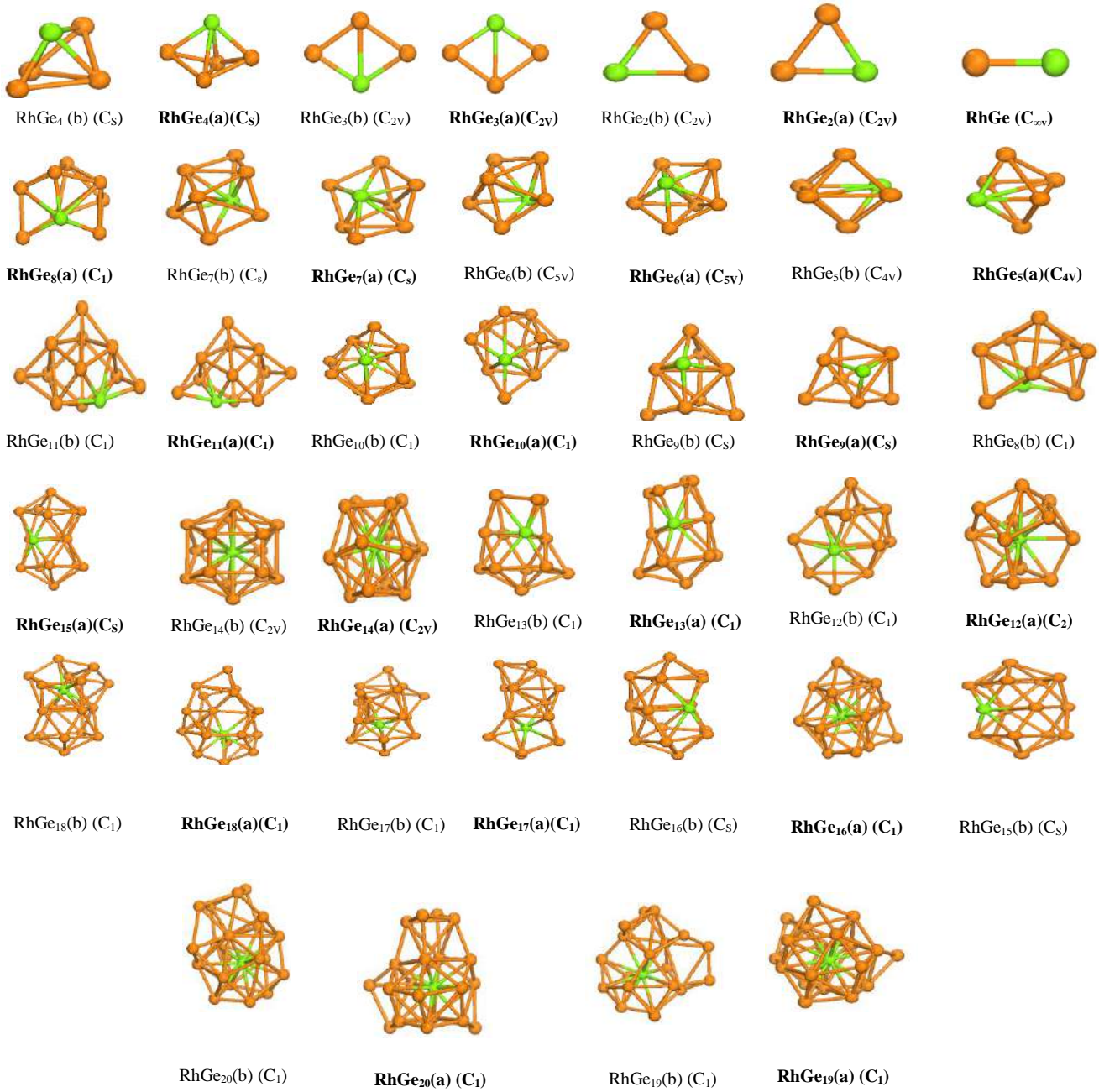


الشكل (30.IV): كثافة الحالات الكلية  $DOS$  والجزئية  $PDOS$  للعنقود  $RuGe_6$ .

#### 4.2.IV. عناقيد الجرمانيوم المطعمة بالروديوم

##### 1.4.2.IV. الخصائص البنيوية

لقد حددنا ومثلنا مجموعة البنيات الأدنى الطاقة لعناقيد الجرمانيوم المطعمة بالروديوم  $RhGe_n$  ( $n=1-20$ ) وإيزوميراتها المقابلة باستخدام مخطط الحساب الموضح سابقاً ويتم عرضها من خلال الشكل (31.IV). مجموعة التناظر وطاقة الربط لكل ذرة  $E_b$  ( $eV/atom$ ) وفجوة الطاقة  $\Delta E$  ( $eV$ ) والعزم المغناطيسي  $\mu$  ( $\mu_B$ ) وكمون تأين العمودي  $VIP$  ( $eV$ ) والألفة الإلكترونية العمودية  $VEA$  ( $eV$ ) والصلابة الكيميائية  $\eta$  ( $eV$ ) ومتوسط طول الرابطة  $a_{Rh-Ge}$  ( $\text{Å}$ ) و  $a_{Ge-Ge}$  ( $\text{Å}$ ) تم تلخيصها في الجدول (4.IV) [13].



الشكل (31.IV): البنى الهندسية الأكثر إستقرار لعناقيد الجرمانيوم المطعمة بالروديوم  $RhGe_n$  ( $n = 1 - 20$ )، إيزوميراتنا المقابلة.

الجدول (4.IV) : خصائص عناقيد الجرمانيوم المطعمة بالروديوم  $(n = 1 - 20)$  RhGe<sub>n</sub>.

$a_{Rh-Ge}$	$a_{Ge-Ge}$	$\eta$	VEA	VIP	$\mu$	$\Delta E$	$E_b$	التناظر	حجم العنقود n
2.213	/	6.843	0.054	6.897	1	0.659	1.976	(a)C <sub>∞v</sub>	1
2.442	2.510	6.444	0.510	6.954	3	1.228	2.479	(a)C <sub>2v</sub>	2
2.442	2.510	7.603	0.415	8.018	3	1.229	2.479	(b)C <sub>2v</sub>	
2.518	2.460	5.987	1.207	7.194	1	0.622	2.806	(a)C <sub>2v</sub>	3
2.518	2.460	5.985	1.208	7.193	1	0.622	2.806	(b)C <sub>2v</sub>	
2.612	2.683	8.327	0.299	8.626	1	0.487	2.933	(a)C <sub>s</sub>	4
2.612	2.683	8.298	0.383	8.681	1	0.489	2.933	(b)C <sub>s</sub>	
2.538	2.733	6.898	1.075	7.973	1	0.235	2.994	(a)C <sub>4v</sub>	5
2.538	2.733	7.229	1.045	8.274	1	0.234	2.994	(b)C <sub>4v</sub>	
2.723	2.707	5.316	1.587	6.903	1	0.826	3.128	(a)C <sub>5v</sub>	6
2.634	2.707	5.136	1.587	6.903	1	0.826	3.127	(b)C <sub>5v</sub>	
2.716	2.741	6.611	0.915	7.526	1	0.554	3.144	(a)C <sub>s</sub>	7
2.556	2.745	7.207	0.985	8.192	1	0.694	3.129	(b)C <sub>3v</sub>	
2.684	2.781	5.525	1.515	7.040	1	0.705	3.122	(a)C <sub>1</sub>	8
2.685	2.781	5.647	1.483	7.130	1	0.703	3.122	(b)C <sub>1</sub>	
2.726	2.727	5.273	1.897	7.170	1	0.496	3.142	(a)C <sub>s</sub>	9
2.727	2.727	5.263	1.903	7.166	1	0.467	3.141	(b)C <sub>s</sub>	
2.688	2.791	7.612	0.623	8.235	1	0.657	3.177	(a)C <sub>1</sub>	10
2.688	2.791	7.703	0.734	8.437	1	0.655	3.177	(a)C <sub>1</sub>	
2.639	2.735	8.105	0.312	8.419	1	0.580	3.179	(a)C <sub>s</sub>	11
2.639	2.736	8.112	0.310	8.422	1	0.580	3.179	(b)C <sub>s</sub>	
2.818	2.607	9.001	1.483	10.484	1	0.358	3.310	(a)C <sub>2</sub>	12
2.695	2.773	8.760	0.042	8.802	1	0.379	3.196	(b)C <sub>1</sub>	
2.666	2.792	7.077	1.234	8.311	1	0.456	3.181	(a)C <sub>1</sub>	13
2.666	2.793	6.455	1.856	8.311	1	0.459	3.181	(b)C <sub>1</sub>	
2.933	2.763	9.560	0.583	10.143	1	0.581	3.296	(a)C <sub>2v</sub>	14
2.933	2.763	9.561	0.586	10.147	1	0.580	3.296	(b)C <sub>2v</sub>	
2.621	2.823	8.176	0.765	8.941	1	0.684	3.220	(a)C <sub>s</sub>	15
2.622	2.823	8.168	0.770	8.938	1	0.684	3.220	(b)C <sub>s</sub>	
2.857	2.788	9.422	0.688	10.110	1	0.603	3.268	(a)C <sub>1</sub>	16
2.685	2.816	7.681	0.629	8.310	1	0.657	3.196	(b)C <sub>s</sub>	
2.798	2.734	9.117	0.620	9.737	1	0.558	3.232	(a)C <sub>1</sub>	17
2.665	2.747	8.158	0.372	8.530	1	0.507	3.211	(b)C <sub>1</sub>	
2.785	2.738	9.095	0.164	9.259	1	0.617	3.249	(a)C <sub>1</sub>	18
2.729	2.781	9.301	0.496	9.797	1	0.646	3.248	(b)C <sub>1</sub>	
2.842	2.762	8.781	0.679	9.460	1	0.557	3.255	(a)C <sub>1</sub>	19
2.880	2.691	9.186	0.248	9.434	1	0.357	3.244	(b)C <sub>1</sub>	
2.839	2.740	6.402	1.471	7.873	1	0.408	3.241	(a)C <sub>1</sub>	20
2.915	2.757	9.041	0.123	9.164	1	0.641	3.235	(b)C <sub>1</sub>	

بشكل عام نلاحظ من خلال الشكل (31.IV) أن الهياكل الأدنى طاقة تأخذ بنى ثلاثية الأبعاد ابتداء من  $n = 4$  وأن ذرة الروديوم  $Rh$  تأخذ موقعا على سطح العناقيد وابتداء من العنقود ذو الحجم  $n = 14$  يتم تغليفها داخل العنقود. تم حساب متوسط طول الرابطة للعنقود  $RhGe$  لتكون  $a_{Rh-Ge} = 2.213 \text{ \AA}$  أصغر من تلك الخاصة بعنقود الجرمانيوم النقي المقابل له  $Ge_2$  ب  $0.290 \text{ \AA}$  وبطاقة ربط لكل ذرة  $E_b = 1.976 eV$  وهي أكبر أيضا من تلك الموجودة في العنقود المقابل للجرمانيوم النقي  $Ge_2$  بحوالي  $0.531 eV$ . من أجل العنقود  $RhGe_2$  الأكثر إستقرار حصلنا على بنية مثلث مستوي بتناظر  $C_{2v}$  ومتوسط طول الرابطة  $Rh-Ge$  حوالي  $2.442 \text{ \AA}$  و  $2.510 \text{ \AA}$  لمتوسط طول الرابطة  $Ge-Ge$  أكبر من تلك المقابلة لها حالة الجرمانيوم النقي  $\Delta a_{Ge-Ge} = 0.140 \text{ \AA}$ . حالة العنقود  $RhGe_3$  تم العثور على بنية معين مستوي لتكون البنية الأكثر إستقرار بتناظر  $C_{2v}$  مع متوسط طول رابطة  $2.460 \text{ \AA}$  و  $2.518 \text{ \AA}$  لكل من  $Ge-Ge$  و  $Rh-Ge$  على الترتيب.

حالة العنقود  $RhGe_4$  فإن الحالة الأقل طاقة تأخذ بنية ثلاثية أبعاد على هيئة هرم بقاعدة معين بتناظر  $C_s$  مع متوسط طول الرابطة  $Rh-Ge$  تقدر ب  $2.612 \text{ \AA}$  و  $2.683 \text{ \AA}$  للرابطة  $Ge-Ge$ . بنية هرمين بقاعدة مربعة مشتركة هي الحالة الأساسية للعنقود  $RhGe_5$  وبتناظر عالي  $C_{4v}$  أين تقع ذرة التطعيم الروديوم  $Rh$  في إحدى مواقع القاعدة المربعة مع متوسط طول رابطة لكل من  $Rh-Ge$  و  $Ge-Ge$  حوالي  $2.538 \text{ \AA}$  و  $2.733 \text{ \AA}$  على الترتيب. يأخذ العنقود  $RhGe_6$  الأدنى طاقة بنية هرمين بقاعدة خماسية مشتركة تقع ذرة التطعيم  $Rh$  في إحدى قمتي الهرم وبطاقة ربط لكل ذرة أكبر مقارنة مع عنقود  $Ge_7$  المقابل له ( $3.128 eV$  مقابل  $2.974 eV$ ) مع تناظر عالي  $C_{5v}$ . الحالة الأساسية للعنقود  $RhGe_7$  ببنية مكعب مشوه أين تقع ذرة التطعيم الروديوم  $Rh$  في أحد رؤوسه مع تناظر  $C_s$  وطاقة ربط لكل ذرة أكبر ب  $0.278 eV$  من طاقة ربط العنقود  $Ge_8$  المقابل لها. يمكن وصف الهيكل الأكثر ثباتا للعنقود  $RhGe_8$  على أنه بنية قريبة من موشور ثلاثي الزوايا تقع ذرة الروديوم  $Rh$  على السطح بتناظر  $C_s$  متوسط طول الرابطة  $Ge-Ge$  قريب من المقابل له في العنقود  $Ge_9$  حيث  $\Delta a_{Ge-Ge} = 0.001 \text{ \AA}$  في حين يبلغ متوسط طول الرابطة  $Rh-Ge$  حوالي  $2.684 \text{ \AA}$ .

يأخذ العنقود  $RhGe_9$  بنية قريبة من دمج موشورين بتناظر  $C_s$  يبلغ متوسط طول الرابطة  $Ge-Ge$  و  $Rh-Ge$  حوالي  $2.727 \text{ \AA}$  و  $2.726 \text{ \AA}$  على الترتيب. الحالة الأدنى طاقة للعنقود  $RhGe_{10}$  تأخذ بنية قفص مشوه بتناظر  $C_1$

طول الرابطة  $Ge-Ge$  أكبر بحوالي  $0.021 \text{ \AA}$  من المقابلة لها حالة عنقود الجرمانيوم النقي ( $Ge_{11}$ )  $2.791 \text{ \AA}$  مقابل  $2.770$  (بينما يبلغ متوسط طول الرابطة  $Rh-Ge$  حوالي  $2.688 \text{ \AA}$ ).

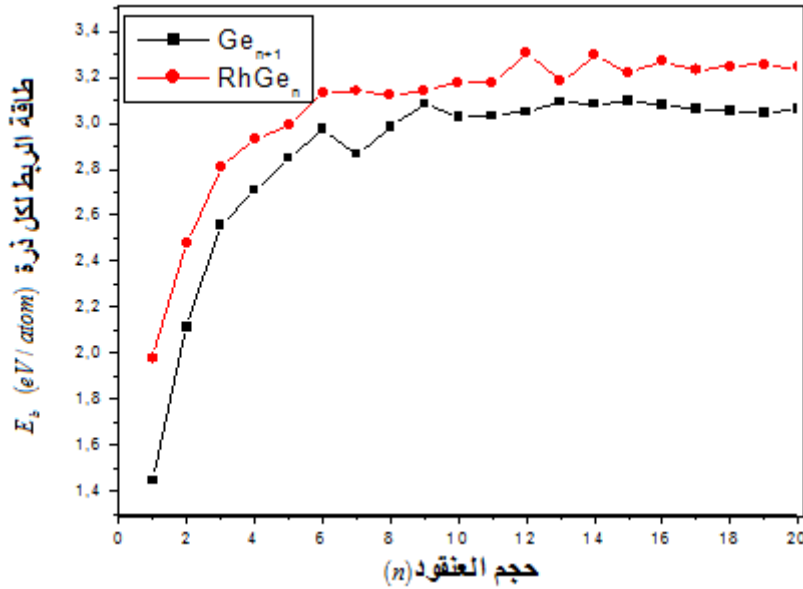
بالنسبة للعنقود  $RhGe_{11}$  فإنه يظهر ببنية غير منتظمة ممتدة بتناظر  $C_1$  أين تتموقع ذرة التطعيم الروديوم  $Rh$  على سطح العنقود مع متوسط طول الرابطة  $Ge-Ge$  قريب من القيمة المقابلة لها في العنقود  $Ge_{12}$  ( $2.735 \text{ \AA}$ ) مقابل  $2.744$  (بينما طول متوسط الرابطة  $Rh-Ge$  حوالي  $2.639 \text{ \AA}$ ). نصف البنية الأكثر إستقرار حالة  $n=12$  على هيئة قفص أين تغلف ذرة الروديوم  $Rh$  بداخله مع تناظر  $C_2$  وطول متوسط الرابطة لكل من  $Ge-Ge$  و  $Rh-Ge$  حوالي  $2.607 \text{ \AA}$  و  $2.818 \text{ \AA}$  على الترتيب أين قيمة متوسط طول الرابطة  $Ge-Ge$  أقل من المقابلة لها في العنقود  $Ge_{13}$  بحيث قيمة الإرتياب  $\Delta a_{Ge-Ge} = 0.153 \text{ \AA}$  بطاقة ربط لكل ذرة أكبر من قيمتها في حالة عنقود جرمانيوم المقابل لها ( $Ge_{13}$ )  $3.310$  مقابل  $3.050 \text{ eV}$ ). تأخذ ذرة الروديوم  $Rh$  موقعا طرفيا بالنسبة للعنقود الأكثر ثباتا  $RhGe_{13}$  والذي يأخذ ببنية ممتدة غير منتظمة بتناظر  $C_s$  ومتوسط طول رابطة  $Rh-Ge$  حوالي  $2.666 \text{ \AA}$  ومتوسط طول الرابطة  $Ge-Ge$  قريبة منه في عنقود الجرمانيوم النقي  $Ge_{14}$  بحيث قيمة الإرتياب  $\Delta a_{Ge-Ge} = 0.005 \text{ \AA}$ . تم الحصول على هيكل العنقود الأكثر إستقرار  $RhGe_{14}$  ببنية تشبه القفص أين تغلف ذرة الروديوم  $Rh$  بداخله وبتنسيق وتناظر عالي  $C_{2v}$  ومتوسط طول الرابطة لكل من  $Ge-Ge$  و  $Rh-Ge$  حوالي  $2.763 \text{ \AA}$  و  $2.933 \text{ \AA}$  على الترتيب والإرتياب في طول الرابطة  $Ge-Ge$  بين  $RhGe_{14}$  - أقل منها في حالة عنقود الجرمانيوم النقي - و  $Ge_{15}$  حوالي  $\Delta a_{Ge-Ge} = 0.051 \text{ \AA}$ .

العنقود  $RhGe_{15}$  يأخذ ببنية قفص تغلف ذرة التطعيم الروديوم  $Rh$  داخله بتناظر  $C_s$  وطول متوسط الرابطتين من  $Ge-Ge$  و  $Rh-Ge$  حوالي  $2.823 \text{ \AA}$  و  $2.621 \text{ \AA}$  على الترتيب أين متوسط طول الرابطة  $Ge-Ge$  أكبر بحوالي  $0.043 \text{ \AA}$  مقارنة بعنقود الجرمانيوم النقي المقابل  $Ge_{16}$ . تأخذ العناقيد المطعمة بالروديوم الأكثر إستقرار  $RhGe_n$  ابتداء من  $n=16$  إلى غاية  $n=20$  بنيات على شكل أقفاص تغلف ذرة التطعيم الروديوم  $Rh$  بداخلها وتناظر  $C_s$  ويبلغ متوسط طول الرابطة  $Rh-Ge$  حوالي  $2.857 \text{ \AA}$  و  $2.798 \text{ \AA}$  و  $2.785 \text{ \AA}$  و  $2.842 \text{ \AA}$  و  $2.839 \text{ \AA}$  على الترتيب ويكون متوسط طول الرابطة  $Ge-Ge$  أكبر منه مقارنة بعناقيد الجرمانيوم النقية المقابلة لها بإستثناء الحجم  $n=16,18$

## 2.4.2.IV. الخصائص الطاقوية - الإستقرار النسبي -

### ➤ طاقة الربط لكل ذرة

في الجدول (4.IV) ندرج قيم طاقة الربط لكل ذرة  $E_{b/atom}$  التي تم حسابها لعناقيد الجرمانيوم المطعمة بذرة واحدة من الروديوم  $RhGe_n$  بحيث  $n=1-20$  للهيكل الأقل طاقة وإيزوميراتها المرافقة - باللون الداكن- وفي الشكل (32.IV) نمثل تطور قيم طاقات الربط لكل ذرة للعناقيد المطعمة  $RhGe_n$  الأكثر إستقرار وعناقيد الجرمانيوم النقية  $Ge_{n+1}$  بدلالة تغير حجم العنقود  $n$ .



الشكل (32.IV): تغيرات طاقة الربط لكل ذرة لعناقيد  $Ge_{n+1}$  و  $RhGe_n$  ( $n=1-20$ ) الأكثر إستقرار بدلالة تغير حجم

العنقود  $n$ .

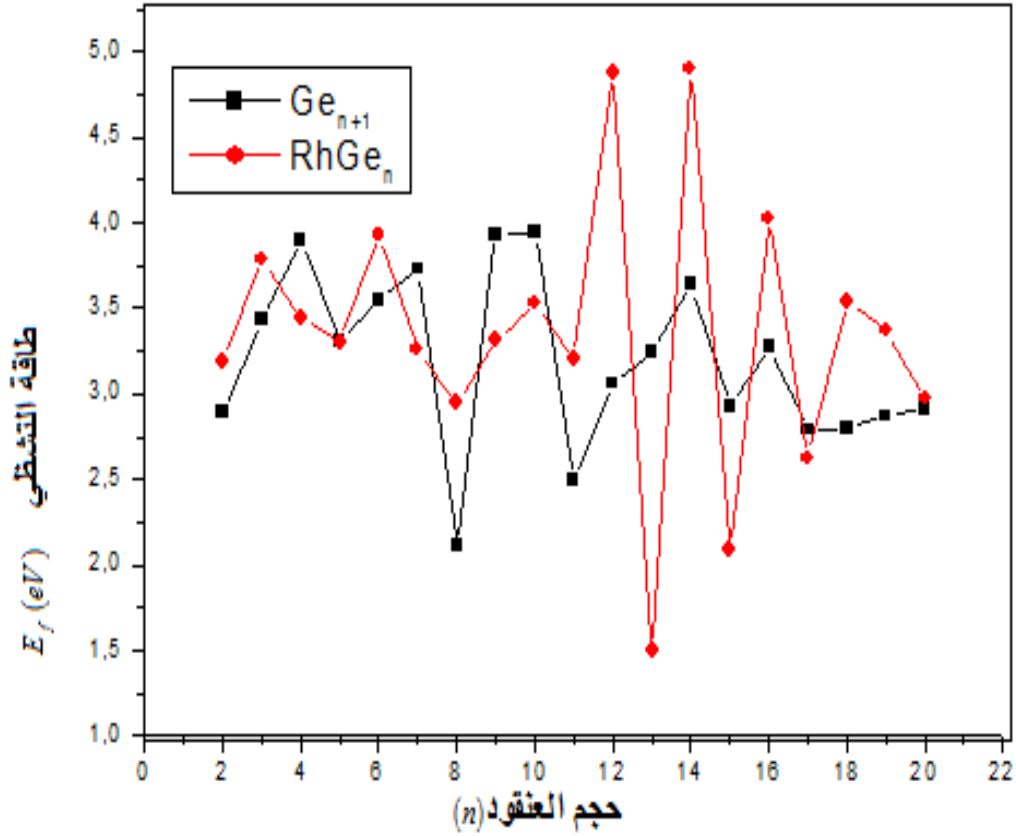
من خلال الشكل (31.IV) نلاحظ بشكل عام أن طاقة الربط لكل ذرة تزداد مع زيادة حجم العنقود وأن طاقات الربط لكل ذرة للعناقيد المطعمة بذرة واحدة من الروديوم  $RhGe_n$  هي دائما أكبر من تلك المقابلة لها من عناقيد الجرمانيوم النقي  $Ge_{n+1}$  إذ يمكننا إستنتاج أن التطعيم بذرة الروديوم  $Rh$  يؤثر بشكل ملحوظ على الإستقرار النسبي للعناقيد وعليه يمكننا القول - حسب فيزياء العناقيد- أن التطعيم بذرة الروديوم عمل على زيادة وتعزيز إستقرار عناقيد الجرمانيوم النقية بشكل كبير وأن



لهاته الذرة قدرة عالية ومساهمة كبيرة في تشكيل روابط كيميائية. تتطور قيم طاقات الربط لكل ذرة بشكل كبير وسريع من  $n=1$  إلى  $n=7$  ثم تواصل الزيادة بشكل بطيء وسلس. ونلاحظ أكبر قيمتين لهاته الطاقة عند العنقودين  $RhGe_{12}$  و  $RhGe_{14}$  بحيث تبلغ قيمتها على الترتيب  $3.310 eV$  و  $3.296 eV$  مع تناظر  $C_2$  و  $C_{2v}$  ويتوافق ذلك مع بنيتيهما التي هي عبارة عن قفص أين يتم تغليف ذرة التطعيم الروديوم  $Rh$  بداخله.

### ➤ طاقة التشظي

يمكن لطاقة التشظي أن تعكس الإستقرار النسبي للعناقيد وعليه فإننا نعرض تطوراتها لكل من عناقيد الجرمانيوم النقية  $Ge_{n+1}$  والمطعمة بذرة الروديوم  $RhGe_n$  بدلالة تغير حجم العنقود  $n$  في الشكل (33.IV). بشكل عام نلاحظ وجود سلوك متذبذب وتأثير كبير وواضح لذرة الروديوم  $Rh$  على أغلب عناقيد الجرمانيوم النقية  $Ge_{n+1}$  أين تأخذ جل العناقيد المطعمة  $RhGe_n$  قيم أكبر مقارنة بالعناقيد النقية  $Ge_{n+1}$  المقابلة لها بإستثناء العناقيد ذات الحجم  $n = 4,7,9,10,13,15$  ومنه يمكننا القول أن ذرة الروديوم ساهمت بشكل كبير في الإستقرار النسبي لأغلب عناقيد الجرمانيوم النقي  $Ge_{n+1}$ . ونلاحظ وجود قيمتين لقيم طاقة التشظي للعنقودين  $RhGe_{12}$  و  $RhGe_{14}$  ما يعني أن هذين العنقودين أقوى من ناحية الإستقرار الديناميكي الحراري مقارنة بالعناقيد الأخرى.

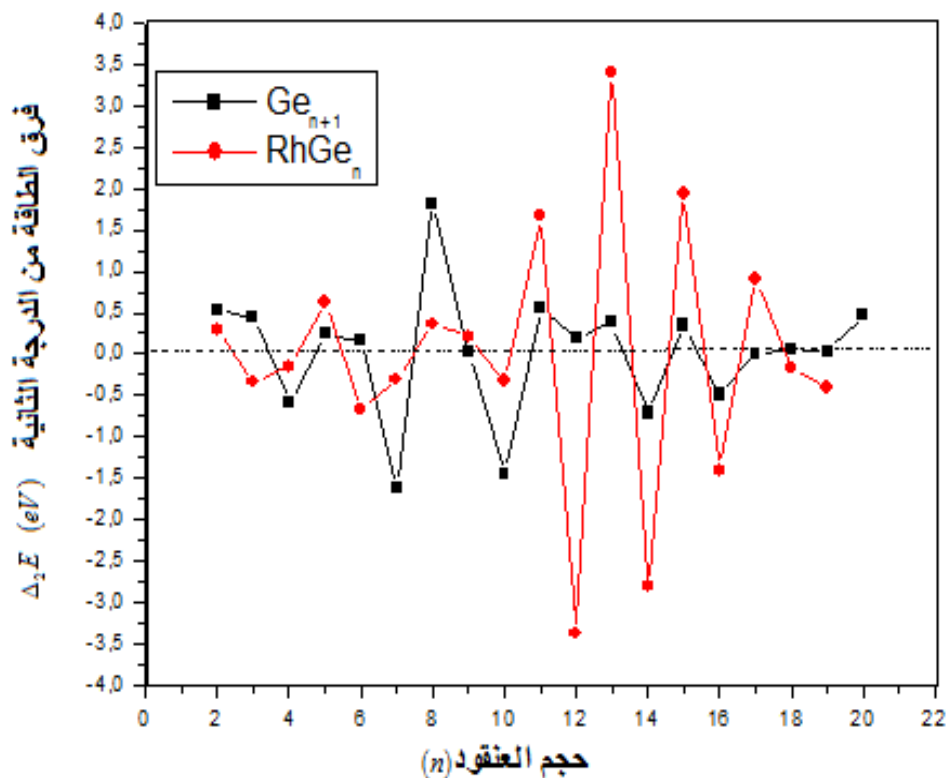


الشكل (33.IV): تغيرات طاقة التشظي لعناقيد  $Ge_{n+1}$  و  $RhGe_n$  ( $n = 1-20$ ) الأكثر إستقرار بدلالة تغير حجم

العنقود  $n$ .

### ➤ فرق الطاقة من الدرجة الثانية

يمكننا إعتداد مؤشرا آخر إلى جانب كل من طاقة الربط لكل ذرة وطاقة التشظي حسب فيزياء العناقيد وهو فرق الطاقة من الدرجة الثانية للطاقة  $\Delta_2 E$  من أجل تنبؤ بالإستقرار النسبي للعناقيد. فالقيمة الموجبة لها تعكس إستقرار وثبات نسبي أعلى في حين أن القيمة السالبة لها تعني العكس. من خلال الشكل (34.IV) نعرض تمثيل تغيرات فرق الطاقة من الدرجة الثانية  $\Delta_2 E$  بدلالة تغير حجم العنقود  $n$ . ونلاحظ من خلاله سلوك متذبذب وغير رتيب لقيمتها في كلا الحالتين عناقيد الجرمانيوم النقية  $Ge_{n+1}$  والمطعمة بذرة الروديوم  $RhGe_n$ . كما نلاحظ وجود قيم موجبة بارزة لفرق الطاقة من الدرجة الثانية  $\Delta_2 E$  عند  $RhGe_{11}$  و  $RhGe_{13}$  و  $RhGe_{15}$  في إشارة إلى أن هاته العناقيد تتمتع بإستقرار نسبي خاص وأكبر مقارنة ببقية العناقيد إلى جانب قيم موجبة أخرى عند  $RhGe_2$  و  $RhGe_5$  و  $RhGe_8$  و  $RhGe_9$  و  $RhGe_{17}$ .



الشكل (34.IV) : تغيرات فرق طاقة من الدرجة الثانية لعناقيد  $Ge_{n+1}$  و  $RhGe_n$  ( $n = 1 - 20$ ) الأكثر إستقرار بدلالة تغير حجم

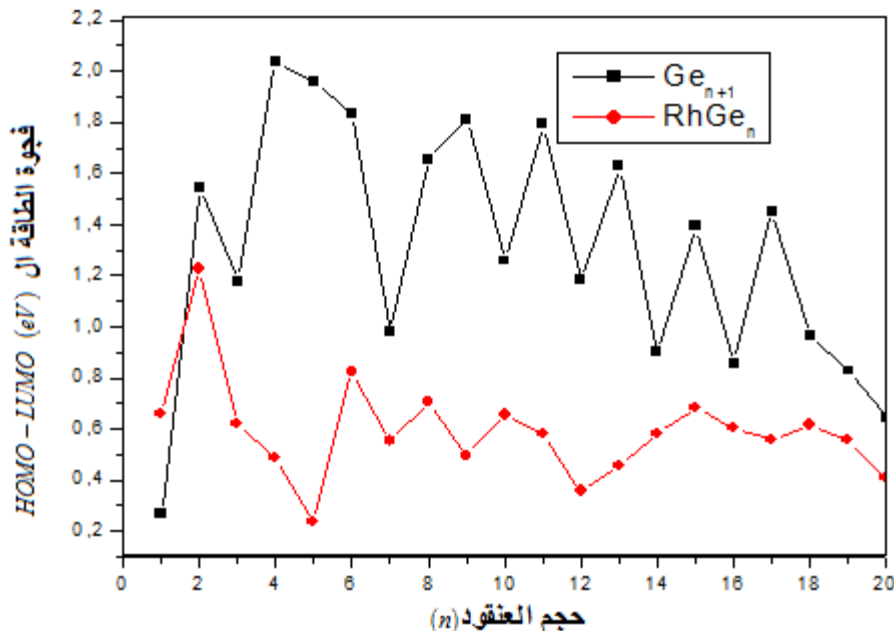
العنقود  $n$ .

### 3.4.2.IV. الخصائص الإلكترونية

#### ➤ فجوة الطاقة

تعتبر فجوة الطاقة  $HOMO-LUMO$  من أبرز الخصائص الإلكترونية إثارة في مجال فيزياء العناقيد ومؤشر مهم للتنبؤ بالإستقرار الكيميائي كما أسلفنا الذكر. في الجدول (4.IV) أدرجنا قيم فجوة الطاقة  $HOMO-LUMO$  لعناقيد الجرمانيوم المطعمة بالروديوم  $RhGe_n$  الأكثر ثباتاً وإيزوميراتهما المرافقة ومثلنا تطوراتهما في الشكل (35.IV) إلى جانب عناقيد الجرمانيوم النقية  $Ge_{n+1}$  بدلالة تغير حجم العنقود  $n$ . كما هو متوقع فإننا نلاحظ سلوك متذبذب لتغيرات فجوة الطاقة  $HOMO-LUMO$  كلما زاد حجم العنقود. بشكل عام قيم فجوة الطاقة  $HOMO-LUMO$  للعناقيد المطعمة  $RhGe_n$  هي أقل مقارنة بعناقيد الجرمانيوم النقية  $Ge_{n+1}$  ما يعني أن ذرة التطعيم الروديوم  $Rh$  تزيد من تنشيط تفاعل عناقيد

الجرمانيوم وتفضل ظهور السلوك المعدني لها بإستثناء العنقود  $RhGe$  والذي يأخذ القيمة  $0.659 eV$  أعلى من عنقود الجرمانيوم المقابل له.



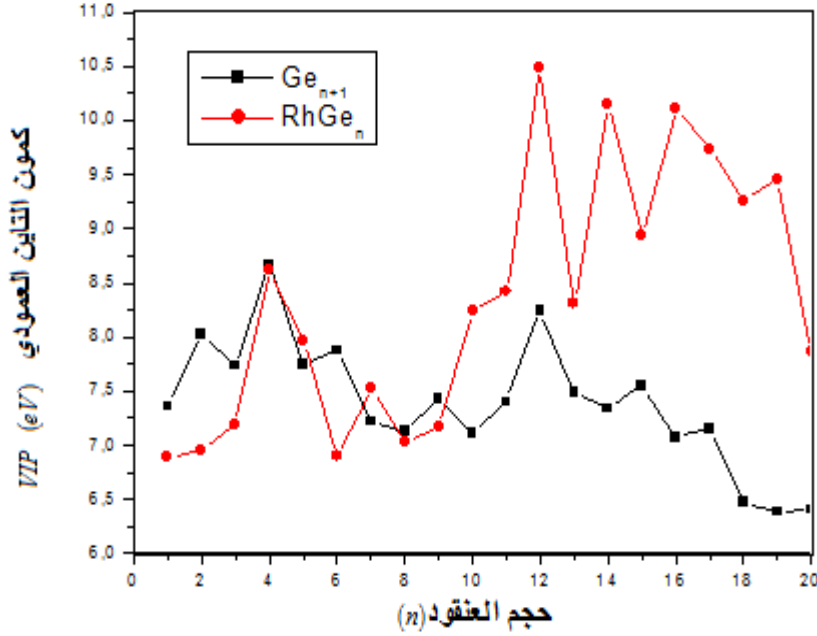
الشكل (35.IV): تغيرات فجوة  $HOMO-LUMO$  لعناقيد  $Ge_{n+1}$  و  $RhGe_n$  ( $n = 1-20$ ) الأكثر إستقرار بدلالة تغير حجم العنقود  $n$ .

### ➤ كمون التأين العمودي والألفة الإلكترونية العمودية

إلى جانب فجوة الطاقة فإن كل من كمون التأين العمودي  $VIP$  وكذا الألفة الإلكترونية العمودية  $VEA$  يعتبران مؤشرا لتحديد وفهم سلوك الإستقرار الكيميائي للعناقيد. في الجدول (4.IV) أدرجنا قيمهم ومثلنا تطوراتهم في الشكلين (36.IV) و (37.IV) على الترتيب كدالة لمتغير حجم العنقود  $n$  لكل من عناقيد الجرمانيوم المطعمة بذرة من الروديوم  $RhGe_n$  وعناقيد الجرمانيوم النقية  $Ge_{n+1}$ .

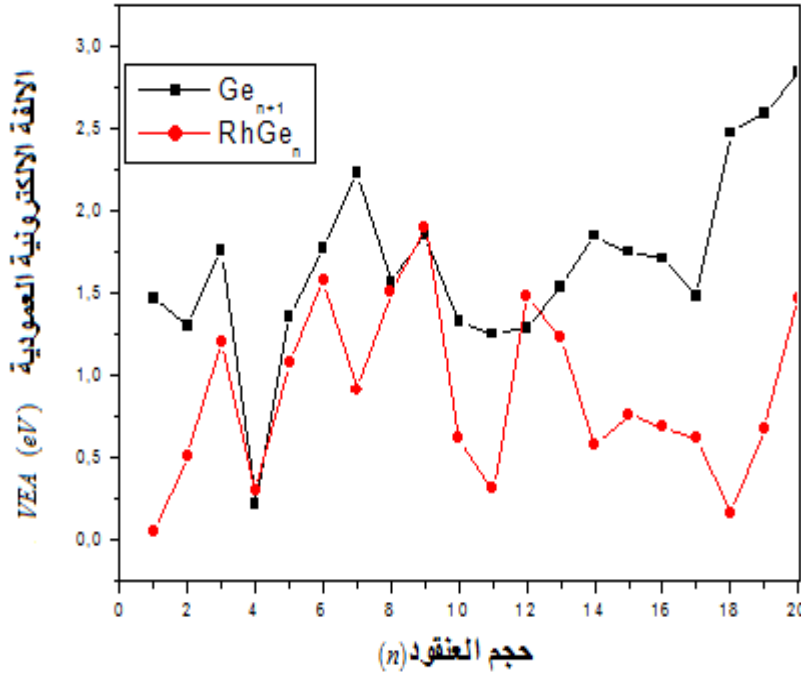
نلاحظ من خلال الشكل (36.IV) أن قيم كمون التأين العمودي  $VIP$  تتطور بشكل متذبذب غير رتيب مع زيادة حجم العنقود  $n$  وفي الغالب عناقيد الجرمانيوم المطعمة  $RhGe_n$  تأخذ قيم أكبر من عناقيد الجرمانيوم النقي  $Ge_{n+1}$  بإستثناء

العناقيد ذات الحجم  $n=1,2,3,6,9$  ويكون تأثير ذرة التطعيم بارزا ابتداء من  $n=10$  أين تزداد قيم كمون التأين العمودي  $VIP$  بشكل كبير مقارنة بقيم عناقيد الجرمانيوم النقي وأعلى قيمة تلاحظ عند الحجم  $n=12$ .



الشكل (36.IV): تغيرات قيم كمون التأين العمودي  $VIP$  لعناقيد  $Ge_{n+1}$  و  $RhGe_n$  ( $n=1-20$ ) الأكثر إستقرار بدلالة تغير حجم العنقود  $n$ .

من خلال الشكل (37.IV) والذي يمثل تطورات الألفة الإلكترونية العمودية لعناقيد الجرمانيوم الأكثر إستقرار النقية  $Ge_{n+1}$  والمطعمة  $RhGe_n$  بدلالة تغير حجم العنقود  $n$  نلاحظ تطور متذبذب وغير رتيب لقيم الألفة الإلكترونية والعمودية  $VEA$  أن العناقيد المطعمة  $RhGe_n$  تأخذ قيم أقل من المقابلة لها بالنسبة لعناقيد الجرمانيوم النقية - بإستثناء العناقيد ذات الحجم  $n=4,9,12$  - ما يشير إلى أن هاته العناقيد لها قدرة على إتقاط إلكترون بسهولة أكبر.

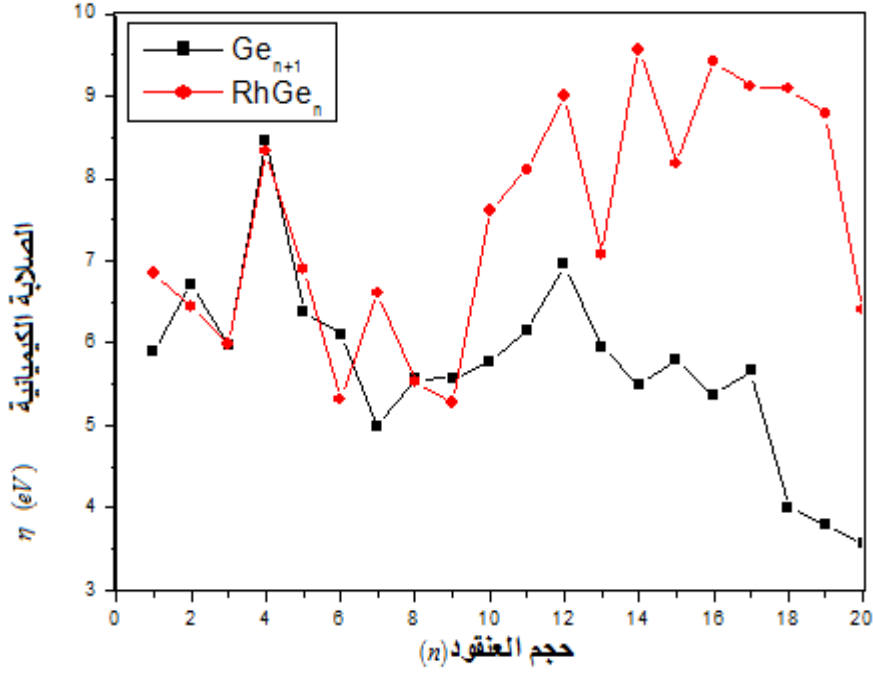


الشكل (37.IV): تغيرات قيم الألفة الإلكترونية العمودية VEA لعناقيد  $Ge_{n+1}$  و  $RhGe_n$  ( $n = 1 - 20$ ) الأكثر إستقرار بدلالة تغير

حجم العنقود  $n$ .

### ➤ الصلابة الكيميائية

يمكن إعتبار الصلابة الكيميائية مؤشرا للتنبؤ بالإستقرار والثبات الكيميائي للعناقيد وهذا إستنادا إلى مبدأ الصلابة القصوى (PMH) الذي إقترحه بيرسون. فالعناقيد ذات القيم الأقل للصلابة الكيميائية  $\eta$  تكون أكثر تفاعل وبالتالي أقل ثبات وإستقرار. قمنا بحساب قيم الصلابة الكيميائية والتي تمثل الفرق بين الألفة الإلكترونية العمودية VEA وكمون التأين العمودي VIP وقمنا بإدراج قيمها في الجدول (4.IV) ومن خلال الشكل (38.IV) مثلنا تطوراتها لعناقيد الجرمانيوم النقية  $Ge_{n+1}$  الأكثر ثباتا إلى جانب المطعمة  $RhGe_n$  بدلالة تغير حجم العنقود أين نلاحظ أن أغلب عناقيد الجرمانيوم النقية  $Ge_{n+1}$  تأخذ قيم الصلابة الكيميائية  $\eta$  أقل مقارنة بعناقيد الجرمانيوم المطعمة بذرة الروديوم  $RhGe_n$  بإستثناء العناقيد ذات الحجم  $n = 2, 4, 6, 9$ . ويكون تأثير ذرة التطعيم الروديوم  $Rh$  واضحا بشكل كبير إبتداء من  $n = 10$  حيث تزداد قيم الصلابة الكيميائية  $\eta$  بشكل كبير ما يعني أن هذه العناقيد حاملة كيميائيا وعليه يمكن إعتبارها كمرشح جيد لتصنيع مواد عنقودية للتطبيق في مجال إلكترونيات النانو والتقنيات النانوية خاصة العنقود  $RhGe_{14}$  الذي يأخذ أكبر قيمة للصلابة الكيميائية.



الشكل (38.IV): تغيرات قيم الصلابة الكيميائية لعناقيد  $Ge_{n+1}$  و  $RhGe_n$  ( $n = 1 - 20$ ) الأكثر إستقرار بدلالة تغير حجم العنقود  $n$ .

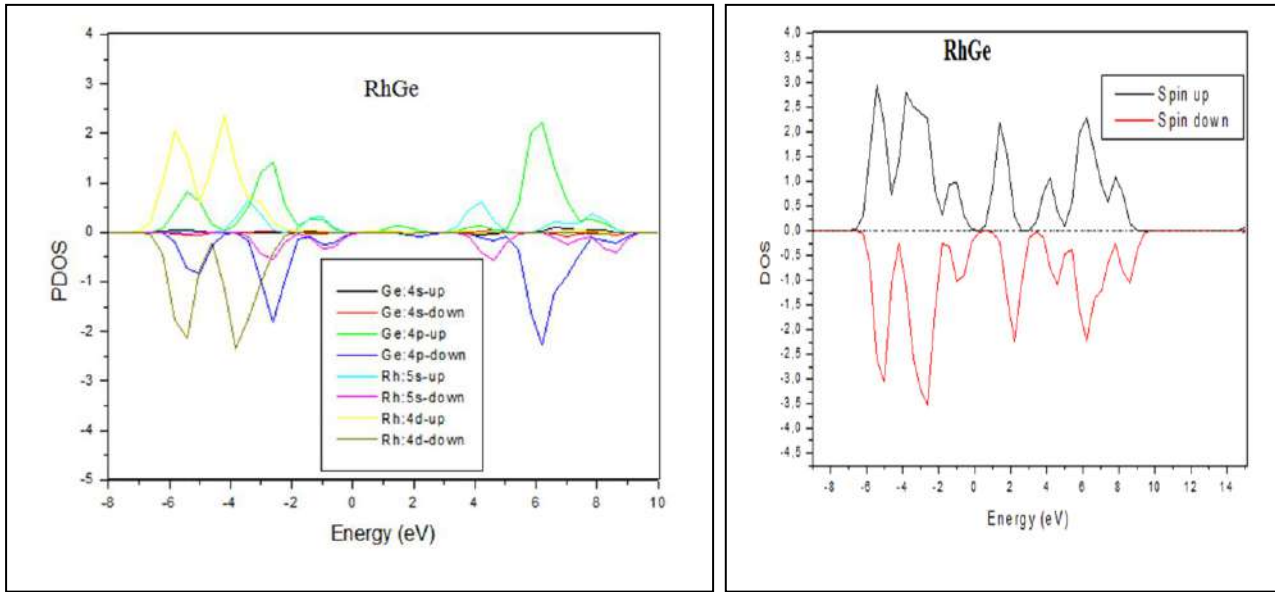
#### 4.4.2.IV. الخصائص المغناطيسية

تعتبر العناقيد الصغيرة ذات قيم محددة للزم المغناطيسي من الأنظمة الأكثر إثارة وجلبا للإهتمام لإحتمالية إستخدامها في تكنولوجيا النانو. في الجدول (4.IV) نبلغ عن قيم العزوم المغناطيسية الكلية  $\mu$  لعناقيد الجرمانيوم المطعمة بالروديوم  $RhGe_n$  الأكثر ثباتا وإيزوميراتها المرافقة. يتم تعزيز الحالة المغناطيسية لجميع العناقيد المطعمة أين يكون العزم المغناطيسي الكلي مساو إلى  $1\mu_B$  بإستثناء العنقود  $RhGe_2$  الذي يأخذ أكبر قيمة  $\mu_{RhGe_2} = 3\mu_B$  ويفسر هذا السلوك بنقل الشحنة من مدارات التكافؤ بين ذرة التطعيم الروديوم  $Rh$  وذرات الجرمانيوم المجاورة.

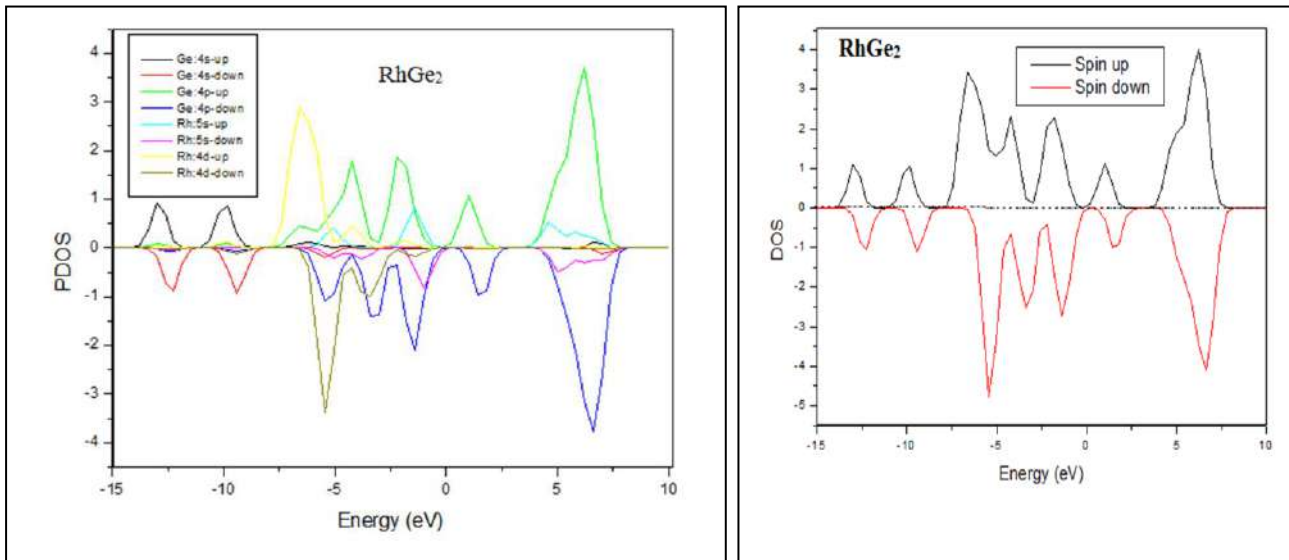
نعرض من خلال الشكلين (39.IV) و (40.IV) كثافة الحالات الكلية  $DOS$  وكثافة الحالات الجزئية  $PDOS$

لكل من العنقودين  $RhGe$  - كمثال عن عناقيد الجرمانيوم المطعمة بالروديوم ذات  $\mu = 1\mu_B$  - والعنقود  $RhGe_2$  على الترتيب وهذا بغرض فهم مساهمة مدارات التكافؤ في قيم العزوم المغناطيسية الكلية للعناقيد. من خلال الشكل (39.IV) نلاحظ أن قيمة العزم المغناطيسي للعنقود  $RhGe$  والمقدرة ب  $\mu_{RhGe} = 1\mu_B$  ترجع أساسا للمساهمة الكبيرة للمدار  $4d$  لذرة الروديوم  $Rh$  إلى جانب المدار  $4P$  لذرة الجرمانيوم  $Ge$ . في حين نلاحظ من خلال الشكل (40.IV) والذي يمثل كثافة

الحالات الكلية  $DOS$  والجزئية  $PDOS$  للعنقود  $RhGe_2$  الذي يأخذ أكبر قيمة للعزم المغناطيسي  $3\mu_B$  سيطرة كبيرة للمدار  $4P$  لذرة الجرمانيوم و  $4d$  لذرة الروديوم  $Rh$  الذي يظهر مساهمة كبيرة مقارنة ببقية المدارات.



الشكل (39.IV): كثافة الحالات الكلية  $DOS$  والجزئية  $PDOS$  للعنقود  $RhGe$ .



الشكل (40.IV): كثافة الحالات الكلية  $DOS$  والجزئية  $PDOS$  للعنقود  $RhGe_2$ .



### 3.IV. أهم ما يستخلص

من خلال هذا الفصل والمتمثل في دراسة مختلف خصائص عناقيد الجرمانيوم المطعمة إتضح لنا وبعد مناقشتنا للنتائج المتحصل عليها أن تطعيم عناقيد الجرمانيوم النقية بذرة واحدة مختلفة "  $MGe_n (M = B, As, Ru, Rh; n = 1 - 20)$  " يعمل على إحداث تغيير في مختلف خصائصها والتي نلخصها فيما يلي:

#### ➤ الخصائص البنيوية

جميع عناقيد الجرمانيوم المطعمة تأخذ بنى هيكلية تختلف تماما عن بنية الجرمانيوم في حالته البلورية وأغلبها عن هيكلية عناقيد الجرمانيوم النقية. ويرجع ذلك إلى إعادة هيكلية العناقيد من أجل الحصول على الحد الأدنى لقيمة الطاقة للنظام ومن أهم نتائج إعادة الهيكلية هي أن طول متوسط الرابطة بين الذرات في العناقيد المطعمة يختلف تماما عن تلك المقابلة لها في حالة الجرمانيوم البلورية وحالته في عناقيد الجرمانيوم النقية.

بالنسبة لعناقيد الجرمانيوم المطعمة بذرة واحدة من البورون فإن العناقيد تأخذ بنى هيكلية ثلاثية الأبعاد إبتداء من حجم العنقود  $n = 5$  وتأخذ ذرة التطعيم البورون موقعا سطحيا على العنقود في العموم بإستثناء العناقيد ذات الحجم  $n = 9, 12, 16, 18, 19, 20$  أين يتم تغليفها داخل العنقود.

عناقيد الجرمانيوم المطعمة بذرة واحدة من الزرنيخ تأخذ بنى مشابهة إلى حد كبير هيكل عناقيد الجرمانيوم النقي المقابلة لها بإستثناء العناقيد ذات الحجم  $n = 8, 10, 11, 16$  وتأخذ هيكل ثلاثية الأبعاد إبتداء من الحجم  $n = 4$  وفي جميع الهياكل تتواجد ذرة الزرنيخ على سطح العنقود.

بالنسبة لعناقيد الجرمانيوم المطعمة بكل من ذرتي الروثينيوم والروديوم فإن الهياكل العناقيد تأخذ بنى ثلاثية الأبعاد إبتداء من الحجم  $n = 4$  وتأخذ ذرات التطعيم موقعا سطحيا وإبتداء من الحجم  $n = 14$  يتم تغليفها داخل العنقود.

#### ➤ الإستقرار النسبي

بالنسبة لطاقة الربط لكل ذرة فإننا وجدنا أن قيمها تزداد بزيادة حجم العنقود والعناقيد المطعمة بكل من البورون والروثينيوم والروديوم تأخذ قيم أكبر دائما من قيم عناقيد الجرمانيوم النقي المقابلة لها ما يعني أن التطعيم يعزز من إستقرار وثبات

العناقيد بالخصوص حالة التطعيم بذرة الروثينيوم. وعلى النقيض فإن التطعيم بذرة الزرنيخ لا يعزز من إستقرار عناقيد الجرمانيوم، أعلى قيم لطاقات الربط لكل ذرة كانت لكل من  $BGe_9, AsGe_{20}, RuGe_{11}, RhGe_{12}$  بقيم طاقات ربط لكل ذرة  $3.226, 3.056, 3.349, 3.310 eV/atom$  على الترتيب.

بالنسبة لطاقة التشظي تحصلنا في العموم على سلوك متذبذب لتطوراتها وتأخذ العناقيد المطعمة قيم أكبر مقارنة بالنقية المقابلة لها. وأبرز القمم شوهدت للعناقيد  $BGe_{2,9,20}$  و  $AsGe_9$  و  $RuGe_{11,14,16}$  و  $RhGe_{12,14}$ .

فرق الطاقة من الدرجة الثانية لوحظت القيم الموجبة للعناقيد  $BGe_{9,17,19}$  و  $AsGe_{5,7,11,19}$  و  $RuGe_{13,15}$  و  $RhGe_{11,13,15}$ .

### ➤ الخصائص الإلكترونية

بالنسبة لفجوات الطاقة حصلنا على سلوك متذبذب مع زيادة حجم العناقيد وجميع التطعيمات أضفت السلوك المعدني بحيث أخذت قيم أصغر من عناقيد الجرمانيوم النقية بإستثناء العناقيد  $BGe_{1,7}$  و  $AsGe_{3,20}$  و  $RuGe_{2,3}$  و  $RhGe$  والتي يمكن ترشيحها كلبينات أساسية لتطوير مواد نانوية جديدة خاصة العنقود  $BGe$  الذي يأخذ أكبر قيمة  $2.843eV$ . حالة كمون التآين العمودي لجميع حالات التطعيم كانت قيمه متذبذبة غير رتيبة وقيم العناقيد المطعمة أعلى من قيم عناقيد الجرمانيوم النقية المقابلة لها وأعلى القيم كانت للعناقيد:  $BGe_{12}$  و  $AsGe_4$  و  $RuGe_{12}$  و  $RhGe_{12}$ . في حين أن قيم الألفة الإلكترونية العمودية تتزايد بشكل غير رتيب مع تغير حجم العنقود وفي جميع حالات التطعيم قيم العناقيد المطعمة أقل من تلك المقابلة لها حالة عناقيد الجرمانيوم النقي في العموم.

بالنسبة لقيم الصلابة الكيميائية فإننا نجد أن في كل حالات التطعيم فإن عناقيد الجرمانيوم المطعمة تأخذ قيم أكبر مقارنة بعناقيد الجرمانيوم النقي وأعلى قيم للعناقيد:  $BGe_{12}$  و  $BGe_{15}$  و  $AsGe_4$  و  $RuGe_{16}$  و  $RhGe_{14}$  ما يعني أنها خاملة للغاية وبالتالي يمكن إعتقادها في تصنيع المواد العنقودية المجهزة للتطبيق في مجال الإلكترونيات النانوية والتقنيات النانوية.

### ➤ الخصائص المغناطيسية

بالنسبة للخصائص المغناطيسية فإن ذرات التطعيم في أغلبها تحفز الخاصية المغناطيسية لعناقيد الجرمانيوم النقية إذ أن جميع عناقيد الجرمانيوم المطعمة بالبورون والزرنيخ والروديوم تأخذ عزم مغناطيسي كلي مساو إلى  $1\mu_B$  بإستثناء العنقودين  $BGe$

و  $RhGe_2$  أين تكون قيمة العزم المغناطيسي مساوي إلى  $\mu = 3\mu_B$  أما عناقيد الجرمانيوم المطعمة بالروثونيوم فإنه يتم إخماد

قيمة العزم المغناطيسي لذرة التطعيم فأغلبها بقيمة معدومة للعزم المغناطيسي بإستثناء العناقيد ذات الحجم

$$n = 1, 2, 3, 4, 5, 7, 8, 13, 15 \text{ فتأخذ قيمة عزم مغناطيسي مساو إلى } \mu = 2\mu_B .$$

من خلال نتائجنا المتحصل عليها فإننا نجد أنه بإمكاننا التحسين في خصائص مادة الجرمانيوم والحصول على خصائص

مميزة جديدة من أجل التطبيقات الصناعية على سلم النانو من خلال العناقيد المشكلة لها ويمكننا التغيير بخصائصها أكثر من

خلال تطعيم هاته العناقيد خاصة بذرات المعادن الإنتقالية.

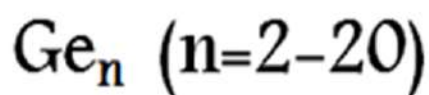
- [1] Mahtout, S, Belkhir, M. A. Structural, magnetic and electronic properties of Fe encapsulated by silicon clusters. *Physics Letters A*, 360(2), 384-389. (2006).
- [2] Harb, M, Rabilloud, F, Simon, D, Rydlo, A, Lecoultre, S, Conus, F, ... & Félix, C. Optical absorption of small silver clusters:  $Ag_n$  ( $n= 4-22$ ). *The Journal of chemical physics*, 129(19), 194108. (2008).
- [3] Sporea, C, Rabilloud, F, Cosson, X, Allouche, A. R, Aubert-Frécon, M. Theoretical Study of Mixed Silicon- Lithium Clusters  $Si_nLi_p^{(+)}$  ( $n= 1- 6$ ,  $p= 1- 2$ ). *The Journal of Physical Chemistry A*, 110(18), 6032-6038. (2006).
- [4] Harb, M, Rabilloud, F, Simon, D. Density Functional Study of Structural and Electronic Properties of Small Bimetallic Silver-Nickel Clusters. *The Journal of Physical Chemistry A*, 111(32), 7726-7731. (2007).
- [5] Safer, S, Mahtout, S, Rezouali, K, Belkhir, M. A, Rabilloud, F. Properties of neutral and charged cobalt-doped arsenic  $CoAs_n^{(0\pm 1)}$  ( $n= 1-15$ ) clusters by density functional theory. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1090, 23-33. (2016).
- [6] Artacho, E, Anglada, E, Diéguez, O, Gale, J. D, García, A, Junquera, J, ... & Soler, J. M. The SIESTA method; developments and applicability. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 20(6), 064208. (2008).
- [7] Perdew, J.P, Zunger, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 23(10): p.5048 . (1981).
- [8] Perdew, J.P, Burke, K, Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18): p. 3865. (1996).
- [9] Mahtout, S, Tariket, Y. Electronic and magnetic properties of  $CrGe_n$  ( $15 \leq n \leq 29$ ) clusters: A DFT study. *Chemical Physics*, 472, 270-277. (2016).
- [10] Djaadi, S, Aiadi, K. E, Mahtout, S. First principles study of structural, electronic and magnetic properties of  $SnGe_n^{(0,\pm 1)}$  ( $n= 1-17$ ) clusters. *Journal of Semiconductors*, 39(4), 042001. (2018).
- [11] Benaida, M, Aiadi, K. E, Mahtout, S, Harb, M. Theoretical study of the physicochemical characteristics for Boron-Germanium  $BGe_n$  ( $n= 1-20$ ) clusters. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1186, 112909. (2020).

[12] Benaida, M, Aiadi, K. E, Mahtout, S, Djaadi, S, Rammal, W, Harb, M. Growth behavior and electronic properties of  $\text{Ge}_{n+1}$  and  $\text{AsGe}_n$  ( $n= 1-20$ ) clusters: a DFT study. *Journal of Semiconductors*, 40(3), 032101. (2019).

[13] Benaida, M, Aiadi, K. E, Mahtout, S, Bentouila, O, Djaadi, S, Harb, M. DFT-based investigation of different properties for transition metal-doped germanium  $\text{TMGe}_n$  (TM= Ru, Rh;  $n= 1-20$ ) clusters. *Journal of Molecular Modeling*, 26(12), 1-15. (2020).

## الفصل الخامس

دراسة العناصر الضوئية لعناقيد الجرمانيوم النقية



## دراسة الخصائص الضوئية لعناقيد الجرمانيوم النقية

### $Ge_n (n=2-20)$

تعتبر الخصائص الضوئية واحدة من بين أهم الخصائص في فيزياء العناقيد وفي مجال أشباه النواقل على وجه التحديد خاصة في صناعة الكواشف الضوئية والخلايا الشمسية وغيرها من المركبات الضوئية.

من خلال هذا الفصل الأخير لأطروحتنا سنعرض النتائج النظرية للخصائص الضوئية لعناقيد الجرمانيوم النقية -  $Ge_n (n=2-20)$  وهذا باستخدام برنامج *turbo TDDFT* والذي يطبق مقارنة ليوفيل لانكزوس لنظرية الإضطراب للكثافة التابعة المتعلقة بالزمن ويعتبر كأحد الوحدات الأساسية لبرنامج المحاكاة *Quantum ESPRESSO*. وقد طبق هذا البرنامج بنجاح مع مختلف الأنظمة كعناقيد السيليكون النانوية [2,1] والعديد من الأنظمة الكهروضوئية [5,4,3]. وكانت نتائجه متوافقة لحد كبير والأبحاث التجريبية [6] ولذا إعتدنا في حساباتنا للخصائص الضوئية لنظامنا والمتمثل في عنقيد الجرمانيوم النقية.

### 1.V. طريقة الحساب

في البداية قمنا بتحسين جميع الهياكل الهندسية للعناقيد النقية باستخدام نظرية الكثافة التابعة *DFT* المطبقة في برنامج المحاكاة *SIESTA*. هذا الأخير الذي يمنح لنا فرصة لإستخدام الكمونات الزائفة [8,7] بمعيار محفوظ *normes conservée* ويستخدم مجموعة أساس مرنة من المدار الذري من نوع غاوسي. ومن أجل طاقة تفاعل تبادل-إرتباط إستخدمنا تقريب التدرج المعمم *GGA* والمحدد بواسطة كل من *Perdew: PBE* و *Zunger* [9] و *Perdew* و *Burke* و *Ermserhof* [10]. أثناء المحاكاة قمنا بإستخدام خلية مكعبة بطول حرف كبير يبلغ  $40 \text{ \AA}$  وهذا لتجنب التفاعل بين العناقيد. وجميع الحسابات أجريناها وفقا لمعيار التقارب  $10^{-4} a.u$  على إجمالي الطاقة. وإستخدامنا تقرب النقطة  $(\Gamma) K=0$  في أخذ عينات منطقة بريلوان والأساس المزدوج  $(DZ)$  لذرات الجرمانيوم *Ge*. قيمة طاقة القطع للشبكة *MeshCutoff* هي  $150 \text{ Ry}$  وطاقة التحول *shift* مأخوذ إلى  $50 \text{ meV}$ . إلى جانب طريقة التدرج المقارن داخل قوى هيلمان-فاينمان *Hellmann - Feynmann* وكانت جميع القوى بعد الإسترخاء الهيكلي أقل من  $10^{-3} eV/\text{ \AA}$ . وبعد تحصلنا على البنية

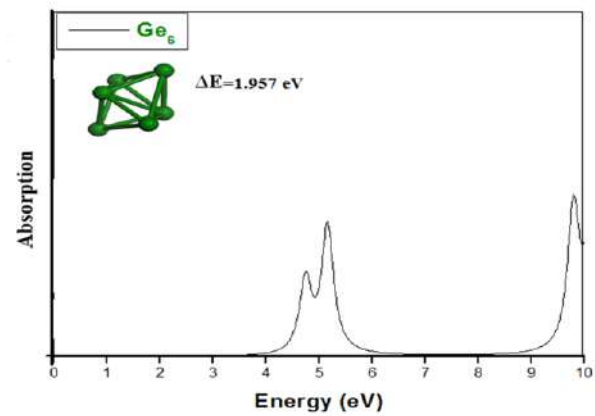
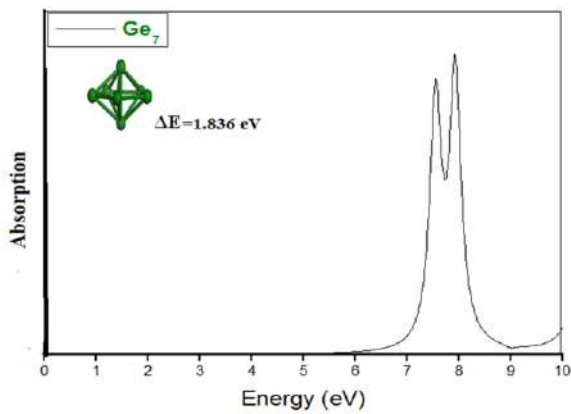
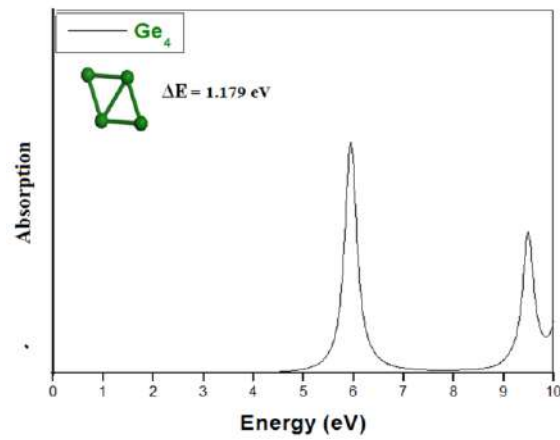
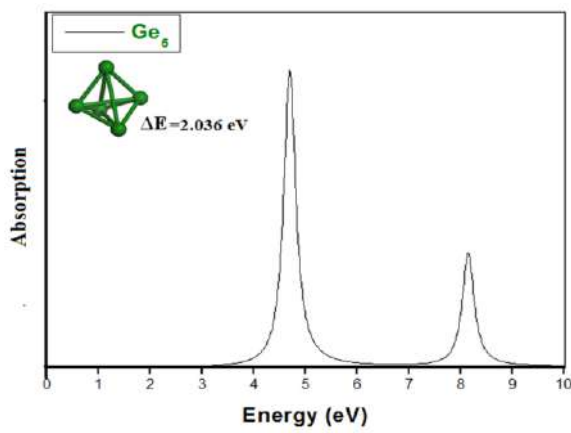
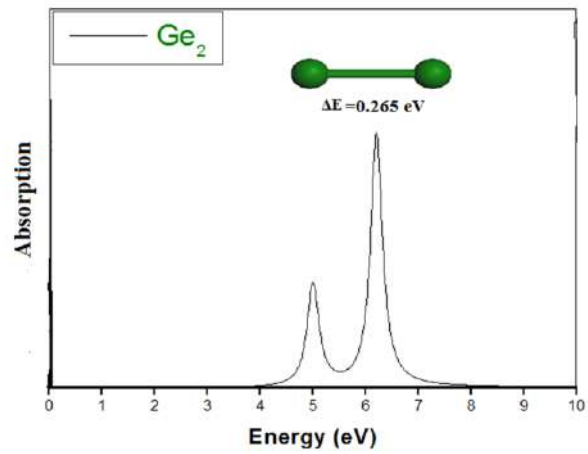
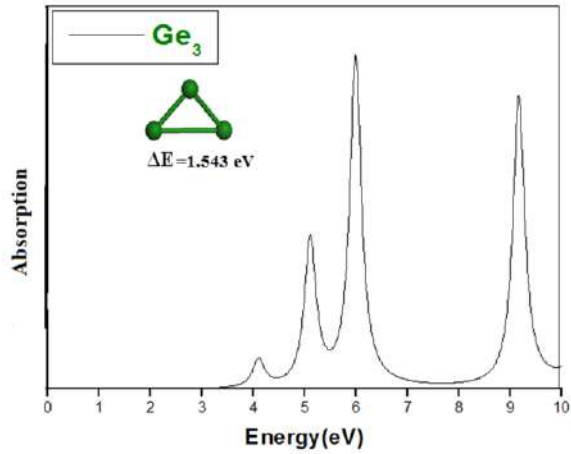
الأقل طاقة للعناقيد النقية - بإستخدام النهج الموصوف أعلاه - إستخدامنا نظرية الكثافة التابعية المتعلقة بالزمن  $TDDFT$  الخطية والمصممة لمحاكاة الأطياف الضوئية للأنظمة الجزيئية المتكونة من عدة مئات من الذرات. وهو برنامج مفتوح المصدر يعتبر كمكون رئيسي لبرنامج  $Quantum ESPRESSO$ . من أجل مسح الخصائص الضوئية أي الحصول على أطياف الإمتصاص.

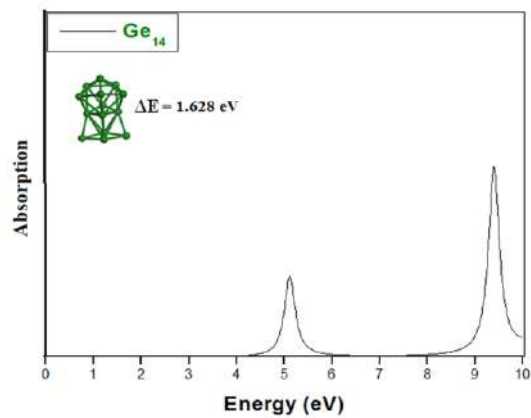
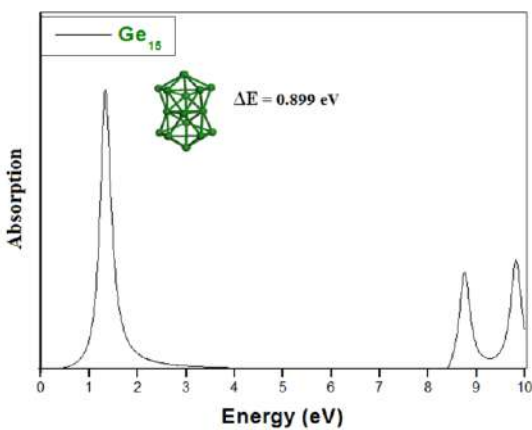
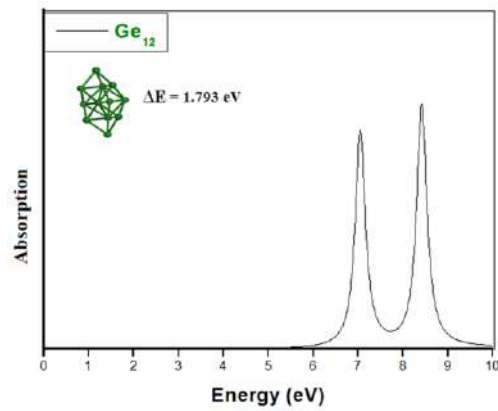
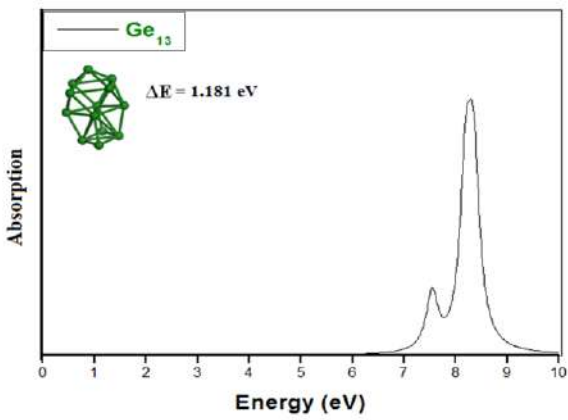
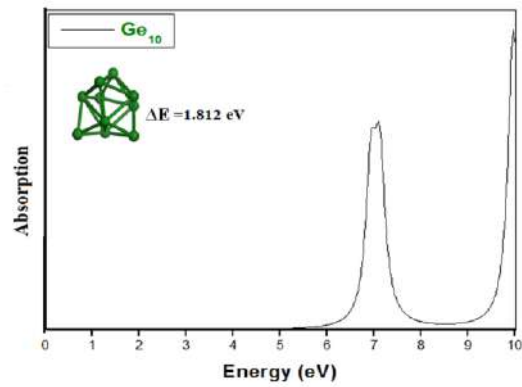
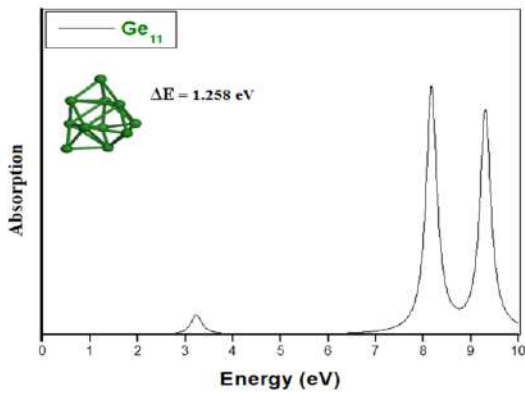
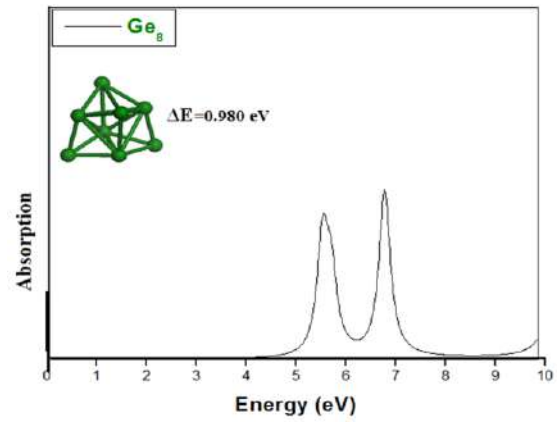
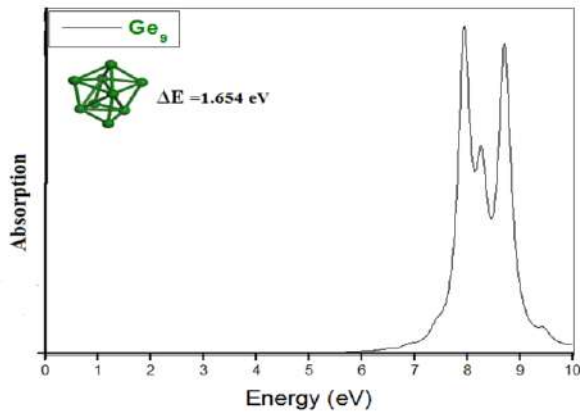
## 2.V. النتائج والمناقشة

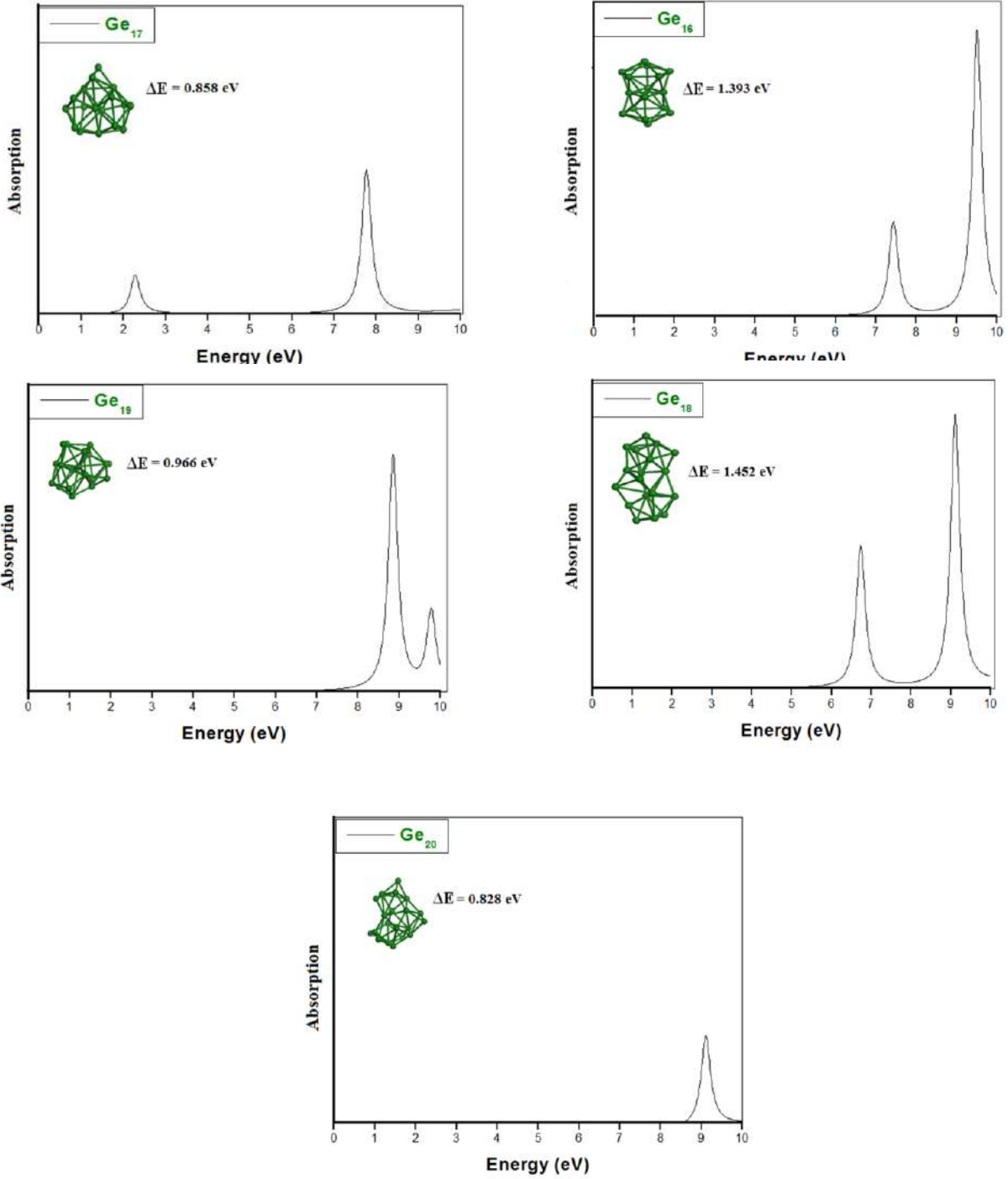
تتأثر الخصائص الضوئية بشكل عام وأطياف الإمتصاص الضوئي بشكل خاص بعاملين مهمين أولهما البنية الهندسية للعنقود - الهيكل الهندسي - إذ تؤثر بشكل كبير على جميع الخصائص الأخرى للنظام الذري الصغير. وقد تتغير هذه الخصائص بشكل جذري من بنية إلى أخرى لنفس حجم العنقود وهذا وفقا للتداخل المداري بين الذرات المجاورة التي تشكل العنقود والمواقع الذرية لمختلف الذرات المشكلة له أي تأثير العامل الثاني وهو الهيكل الإلكتروني. وعليه إستخدامنا في حساباتنا النتائج البنيوية المتحصل عليها عند حالة الإستقرار للعناقيد النقية - الحالة الأقل طاقة - لتحديد الأطياف الضوئية للإمتصاص [11].

في هذا القسم نعرض أطياف الإمتصاص الضوئي لجميع هياكل عناقيد الجرمانيوم النقية  $Ge_n$  حيث حجم العنقود  $n$  يتغير بين:  $n = 2$  و  $n = 20$  الشكل  $(1-V)$ . وهذا بعد إستخدام مخطط الحساب الموضح أعلاه. في مجال الأشعة المرئية وفوق البنفسجية  $UV-Vis$  وقسم من الأشعة تحت الحمراء القريبة  $IR$  فقط - أي في المجال الطاقوي  $[0eV - 10eV]$  - لأن نظرية الكثافة التابعية المتعلقة بالزمن  $TDDFT$  تكون غير كافية بشكل دقيق لوصف السلوك والخصائص الضوئية في غيرها [12].









الشكل (1- V) : أطراف الإمتصاص الضوئي لعناقيد الجرمانيوم النقية ( $n = 2 - 20$ ) في  $Ge_n$

الجال الطاقى  $[0eV - 10eV]$ .

نرد في ما يلي وصف عام لنتائجنا من أجل كل عنقود:

### ➤ طيف الإمتصاص الضوئي للعنقود $Ge_2$

يظهر لنا الطيف الضوئي النظري للعنقود الثنائي  $Ge_2$  وجود قمتان مزدوجتان مميزتان ضيقتان عند  $4.99eV$  وهي أقل شدة من القمة المجاورة لها والتي شوهدت عند حوالي  $6.19eV$ . بقيمة فجوة طاقة صغيرة جدا تقدر بحوالي  $\Delta E = 0.265eV$ .

### ➤ طيف الإمتصاص الضوئي للعنقود $Ge_3$

البنية الهيكلية مثلث مستو للعنقود النقي الثلاثي  $Ge_3$  الأكثر إستقرارا تظهر لنا وجود أربع إنتقالات ضوئية محددة بشكل واضح بحيث أقصى ذروة الإمتصاص للعنقود سجلت عند  $6.00eV$  إلى جانبها تظهر ثلاث قمم أخرى مع كثافة إمتصاص أقل عند  $4.06eV$  و  $5.10eV$  و  $9.16eV$ . بقيمة فجوة طاقة تقدر بحوالي  $\Delta E = 1.543eV$  وهي كبيرة جدا مقارنة مع مادة الجرمانيوم في حالتها البلورية بفارق  $0.88eV$ .

### ➤ طيف الإمتصاص الضوئي للعنقود $Ge_4$

البنية الهندسية للعنقود  $Ge_4$  تظهر بشكل معين إذ يتميز طيف الإمتصاص النظري لها بوجود قمتين منفصلتين ضيقتين وهذا عند كل من  $5.95eV$  وهي أعلى شدة وقمة إمتصاص أخرى أقل شدة شوهدت عند  $9.49eV$ .

### ➤ طيف الإمتصاص الضوئي للعنقود $Ge_5$

يتبنى العنقود  $Ge_5$  بنية بأسطح ثنائية المثلث بتناظر عال  $D_{3h}$  ويبيد طيف الإمتصاص النظري له تواجد قمتين محددتين منفصلتين عند كل من  $4.69eV$  و  $8.14eV$ . بفجوة طاقة كبيرة جدا مقارنة مع تلك المقابلة لها حالة الجرمانيوم البلوري إذ تقدر بحوالي  $2.036eV$ .

### ➤ طيف الإمتصاص الضوئي للعنقود $Ge_6$

طيف الإمتصاص النظري للإيزومر الأكثر إستقرار للعنقود  $Ge_6$  والذي يأخذ بنية ممتدة ذات شقين على شكل هرمين لهما نفس القاعدة يظهر لنا وجود قمتين مزدوجتين عند  $4.76eV$  و  $5.18eV$  وقمة محددة ضيقة عند  $9.80eV$ . ويتميز هذا العنقود هو الآخر بقيمة كبيرة لفجوة الطاقة حوالي  $1.957eV$ .

### ➤ طيف الإمتصاص الضوئي للعنقود $Ge_7$

شاهدنا من خلال طيف الإمتصاص الضوئي للعنقود  $Ge_7$  والذي يتركب من بنيتين خماسيتين متكافئتين بتناظر عال  $D_{5h}$  قمتين مزدوجتين في عرض طاقى يمتد من  $6eV$  إلى حوالي  $9eV$  وتحدد القمتان عند  $7.54eV$  و  $7.91eV$ .

### ➤ طيف الإمتصاص الضوئي للعنقود $Ge_8$

العنقود  $Ge_8$  خماسي الوجوه محذب بقاعدة على شكل معين ومن خلال الطيف النظري للإمتصاص له نجد قمتين مزدوجتين بأقل شدة للإمتصاص عند  $5.56eV$  و  $7.68eV$ .

### ➤ طيف الإمتصاص الضوئي للعنقود $Ge_9$

من خلال الطيف الضوئي للعنقود  $Ge_9$  نلاحظ وجود ثلاث قمم متداخلة لتشكل عرض إمتصاص كبير وبكثافة عالية عند  $7.94eV$  و  $8.25eV$  و  $8.71eV$ . والذي يأخذ بنية غير منتظمة قريبة من كونها مكعب برأس محذب.

### ➤ طيف الإمتصاص الضوئي للعنقود $Ge_{10}$

بالنسبة للحالة الأساسية للعنقود  $Ge_{10}$  فهي موشور غير منتظم وسجلنا من خلال طيفه النظري للإمتصاص وجود قمتين متداخلتين بشدة إمتصاص عالية عند  $6.96eV$  و  $7.10eV$  وقمة أخرى عند  $9.98eV$ .

### ➤ طيف الإمتصاص الضوئي للعنقود $Ge_{11}$

يمثل الأيزومر الأكثر إستقراراً للعنقود  $Ge_{11}$  بنية غير منتظمة بقاعدة خماسية رأسية ومن خلال طيف الإمتصاص له نلاحظ وجود ثلاث إمتصاصات محددة. واحدة ضمن المجال المرئي عند  $3.22eV$  وقمتين متداخلتين بعرض وشدة إمتصاص كبيرة عند  $8.15eV$  و  $9.31eV$  في مجال الأشعة فوق البنفسجية.

### ➤ طيف الإمتصاص الضوئي للعنقود $Ge_{12}$

العنقود النقي  $Ge_{12}$  عبارة عن بنية مدججة غير منتظمة تقترب من الهيكل الكروي إذ نلاحظ من خلال طيف الإمتصاص له وجود قمتين مزدوجتين محددتين عند  $7.05eV$  و  $8.40eV$ . بعرض إمتصاص كبير يمتد من  $6eV$  إلى غاية  $10eV$ .

### ➤ طيف الإمتصاص الضوئي للعنقود $Ge_{13}$

من خلال طيف الإمتصاص الضوئي للعنقود  $Ge_{13}$  نلاحظ وجود قمتين متداخلتين عند  $7.54eV$  و  $8.28eV$  وهي أعلى شدة إمتصاص من سابقتها. ويأخذ هذا العنقود هيكل مدمج غير منتظم يقترب من الهيكل الكروي.

### ➤ طيف الإمتصاص الضوئي للعنقود $Ge_{14}$

يظهر العنقود  $Ge_{14}$  ذو الطاقة الأقل بهيكل مدمج يقترب من هيكل كروي . ومن خلال طيف الإمتصاص النظري له نجد قمتان منفصلتان عند كل من  $5.12eV$  و  $9.40eV$ .

### ➤ طيف الإمتصاص الضوئي للعنقود $Ge_{15}$

بالنسبة للحالة الأساسية للعنقود  $Ge_{15}$  فهي تظهر بنية هندسية غير منتظمة قريبة من كونها كروية ويظهر لنا بها ثلاث قمم إمتصاص. واحدة منهم محددة وبشدة إمتصاص عالية في مجال الأشعة تحت الحمراء القريبة عند  $1.34eV$ . في حين عند  $8.75eV$  و  $9.81eV$  نلاحظ قمتين متداخلتين بشدة إمتصاص صغيرة.

### ➤ طيف الإمتصاص الضوئي للعنقود $Ge_{16}$

نلاحظ من خلال طيف الإمتصاص الضوئي للعنقود  $Ge_{16}$  وجود قمتان متداخلتان عند  $7.45eV$  بشدة صغيرة وعند  $9.50eV$  شدة إمتصاص عالية جدا مقارنة بسابقتها. ويأخذ هذا العنقود هيكل مدمج غير منتظم يقترب من الهيكل الكروي.

### ➤ طيف الإمتصاص الضوئي للعنقود $Ge_{17}$

العنقود النقي  $Ge_{17}$  الأكثر ثباتا يأخذ هيكل شبه كروي. ويظهر لنا طيف إمتصاصه النظري تواجد قمتين محددتين ومنفصلتين واحدة في مجال الأشعة المرئية والأخرى في مجال الأشعة فوق البنفسجية أي عند  $2.26eV$  و  $7.77eV$  على الترتيب.

### ➤ طيف الإمتصاص الضوئي للعنقود $Ge_{18}$

يتبنى العنقود  $Ge_{18}$  هيكل مدمج بالقرب من الهيكل الكروي وييدي طيف الإمتصاص النظري له تواجد قمتين محددتين منفصلتين في مجال الأشعة فوق البنفسجية عند كل من  $6.72eV$  و  $9.11eV$  وهي أعلى شدة إمتصاص من سابقتها.

### ➤ طيف الإمتصاص الضوئي للعنقود $Ge_{19}$

بالنسبة للحالة الأساسية للعنقود  $Ge_{19}$  فهي تظهر ببنية هندسية غير منتظمة مدججة قريبة من كونها كروية ويظهر لنا من خلال طيف الإمتصاص الضوئي لها وجود قمتين متداخلتين في مجال الأشعة فوق البنفسجية عند كل من  $8.86eV$  و  $9.78eV$  وهي أقل شدة إمتصاص من سابقتها.

### ➤ طيف الإمتصاص الضوئي للعنقود $Ge_{20}$

تميز طيف الإمتصاص الضوئي للعنقود النقي  $Ge_{20}$  ذو البنية الهيكلية غير المنتظمة بوجود قمة وحيدة وبشدة إمتصاص ضعيفة جدا شوهدت في مجال الأشعة فوق البنفسجية عند  $9.11eV$ .

## 3.V. أهم ما يستخلص

من خلال دراسة الخصائص الضوئية لعناقيد الجرمانيوم النقية إتضح لنا وبعد مناقشتنا للنتائج المتحصل عليها أنه وبشكل عام تظهر لنا أطراف الإمتصاص الضوئي لعناقيد الجرمانيوم النقية  $Ge_n$  سلوك متباين ومتذبذب وفقا لتزايد حجم العناقيد ونلخص أهم ما توصلنا إليه فيما يلي:

في مجال الأشعة تحت الحمراء القريبة أي المجال الطاقى:  $[0.886eV - 1.58eV]$  - الموافق لمجال الطول الموجي  $[0.78\mu m - 1.39\mu m]$  - لا تظهر لنا إمتصاصات ضوئية لعناقيد الجرمانيوم النقية بإستثناء العنقود النقي  $Ge_{15}$  والذي تظهر به قمة محددة وبشدة إمتصاص عالية عند  $1.34eV$ . وبهذا يمكن إستخدام هذا العنقود في مطيافية الأشعة تحت الحمراء وغيرها من المعدات الضوئية الحساسة للغاية التي تتطلب كاشفات الأشعة تحت الحمراء في حين يمكن إستخدام بقية العناقيد والتي تعتبر شفافة في هذا المجال في التطبيقات التي تتماشى مع هذه الخاصية.

كما نلاحظ جليا عدم وجود إمتصاص ضوئي في أغلب هاته العناقيد النقية في مجال الأشعة الضوئية المرئية أي في المجال الطاقى  $[1.59eV - 3.26eV]$  الموافق لمجال طول الموجي  $[0.38\mu m - 0.78\mu m]$  وهذه الخاصية تمكننا من إستخدام هاته العناقيد في المجالات الصناعية التي تتطلب مواد يمكننا التحكم في موصليتها وشفافيتها للأشعة المرئية كالأخلايا الشمسية وغيرها.



وتتوافق هاته النتائج مع الأعمال النظرية لكل من: مصطفى العاصمي *Mustafa Lasmi* وآخرون [13] في دراستهم الحديثة - لسنة 2021 - للخصائص الإلكترونية والضوئية لعناقيد الجرمانيوم المطعمة بذرة واحدة من الإيريديوم -  $IrGe_n (n=1-20)$  - وكذا عمل *Zabiollah Mahdavifar* وآخرون [14] لدراستهم المنهجية لبنية والخصائص الكهروضوئية لعناقيد الجرمانيوم النقية والمطعمة بعنوان:

Systematic Investigation of Structure and Optoelectronic Properties of  $Ge_n (n=3-20)$ ,  $MGe_9 (M=Ga, Si, Sn, As)$  and  $Ga_xGe_{(10-x)} (x=1-10)$  Clusters: Computational Approach.

إلا أننا نستثني العقنودين  $Ge_{17}$  و  $Ge_{11}$  اللذين تظهر بهما قمم محددة بشدة إمتصاص صغيرة في مجال الضوء المرئي عند  $3.22eV$  و  $2.26eV$  على الترتيب ويمكننا إستخدامهما ككواشف ضوئية في مجال الإلكترونيات الضوئية في هذا المجال.

أما في مجال الأشعة فوق البنفسجية  $UV$  وفي المجال الطاقوي  $[3.26eV - 10eV]$  - أي في مجال الطول الموجي  $[0.124\mu m - 0.38\mu m]$  - نجد أن أغلب عناقيد الجرمانيوم النقية يظهر بها وإبتداء من  $4eV$  وجود إمتصاصات ضوئية محددة جيدا وضيقة في العناقيد صغيرة الحجم ويزداد عرض هاته الإمتصاصات إتساعا مع زيادة حجم العناقيد لتكون قمم مزدوجة في أغلبها وبالتالي إمتصاص نطاق أوسع من الأطوال الموجية للأشعة فوق البنفسجية  $UV$  بينما تنخفض شدة ذروة الإمتصاص مع زيادة حجم العناقيد وتتوافق هاته النتيجة مع النتائج النظرية للأعمال السابقة [15,14,13]. ويمكن إستخدام هاته العناقيد في المجالات الصناعية التي تتطلب مواد يمكننا التحكم في موصليتها وكواشف للأشعة فوق البنفسجية.

وتجدر بنا الإشارة أيضا إلى أن أكثر الإنتقالات وأعلى كثافة إمتصاص لاحظناها من أجل العقنودين  $Ge_4$  و  $Ge_3$  وهو ما يتوافق مع العمل النظري للباحث *Zabiollah Mahdavifar* وزملائه [14]. فقد ظهرت ذروة الإمتصاص القصوى للعنقود  $Ge_3$  عند  $6.00eV$  إلى جانبها تظهر ثلاث قمم أخرى مع كثافة إمتصاص أقل عند  $4.06eV$  و  $5.10eV$  و  $9.16eV$ . في حين تظهر أعلى كثافة إمتصاص بالنسبة للعنقود  $Ge_4$  عند  $5.95eV$  وتظهر قمة أخرى أقل شدة إمتصاص عند  $9.49eV$ .

- [1] Walker, B. G, Hendy, S. C, Gebauer, R, Tilley, R. D. Application of Lanczos based time-dependent density-functional theory approach to semiconductor nanoparticle quantum dots. *The European Physical Journal B*, 66(1), 7-15. (2008).
- [2] Walker, B. G, Hendy, S. C, Gebauer, R, Tilley, R. D. Application of Lanczos-based time-dependent density-functional theory approach to semiconductor nanoparticle quantum dots. *The European Physical Journal B*, 66(1), 7-15. (2008).
- [3] Rocca, D, Gebauer, R, De Angelis, F, Nazeeruddin, M. K, Baroni, S. Time-dependent density functional theory study of squaraine dye-sensitized solar cells. *Chemical Physics Letters*, 475(1-3), 49-53. (2009).
- [4] Huang, L, Rocca, D, Baroni, S, Gubbins, K. E, Nardelli, M. B. Molecular design of photoactive acenes for organic photovoltaics. *The Journal of chemical physics*, 130(19), 194701. (2009).
- [5] De Angelis, F, Fantacci, S, Gebauer, R. Simulating dye-sensitized TiO<sub>2</sub> heterointerfaces in explicit solvent: absorption spectra, energy levels, and dye desorption. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2(7), 813-817. (2011).
- [6] Malcioğlu, O. B, Gebauer, R, Rocca, D, Baroni, S. turbo TDDFT–A code for the simulation of molecular spectra using the Liouville–Lanczos approach to time-dependent density-functional perturbation theory. *Computer Physics Communications*, 182(8), 1744-1754. (2011).
- [7] Mahtout, S, Tariket, Y. Electronic and magnetic properties of CrGe<sub>n</sub> (15 ≤ n ≤ 29) clusters: A DFT study. *Chemical Physics*, 472: p. 270-277. (2016) .
- [8] Safer, S, Mahtout, S, Rezouali, K, Belkhir, M. A, & Rabilloud, F. Properties of neutral and charged cobalt-doped arsenic CoAs<sub>n</sub> (0±1)(n= 1–15) clusters by density functional theory. *Computational and Theoretical Chemistry*, 1090, 23-33. (2016).
- [9] Perdew, J.P, Zunger, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 23(10): p.5048 . (1981).
- [10] Perdew, J.P, K, Burke, Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18): p. 3865. (1996).

- [11] Rabilloud, F. UV-visible absorption spectra of metallic clusters from TDDFT calculations. *The European Physical Journal D*, 67(1), 1-5. (2013).
- [12] Yabana, K, Bertsch, G. F. Time-dependent local-density approximation in real time: Application to conjugated molecules. *International journal of quantum chemistry*, 75(1), 55-66. (1999).
- [13] Lasmi, M, Mahtout, S, Rabilloud, F. Growth behavior and electronic and optical properties of IrGe<sub>n</sub> (n= 1–20) clusters. *Journal of Nanoparticle Research*, vol. 23, no 1, p. 1-12. (2021).
- [14] Mahdavifar, Z, Afshari, M, Bagheri, A, Arab, A. Systematic investigation of structure and optoelectronic properties of Ge<sub>n</sub> (n= 3–20), MGe<sub>9</sub> (M= Ga, Si, Sn, As) and Ga<sub>x</sub>Ge<sub>(10-x)</sub> (x= 1–10) Clusters: *Computational approach.Polyhedron*, 193, 114874. (2021).
- [15] Djaadi, S. Eude d'un semi-conducteur dopé à l'usage des composant opto-électroniques. *Thèses Doctorat*, Université d'Ouargla, Algérie. (2021).

# الخلاصة العامة

## الخلاصة العامة

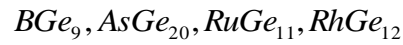
لقد سعينا من خلال عملنا هذا إلى البحث عن خصائص جديدة قد تكون أكثر عملية وإثارة لمادة الجرمانيوم في مجال التطبيقات الصناعية على سلم النانو والتي من شأنها المساهمة في دعم الأبحاث التجريبية في هذا المجال. ومن أجل ذلك قمنا بتحقيق دراسة نظرية منهجية لعناقيد الجرمانيوم النقية والمطعمة باستخدام الحساب من المبادئ الأولية وفق محاكاة الكمون الزائف داخل تقريب التدرج المعمم  $GGA$  لنظرية الكثافة التابعة  $DFT$ . فقد قمنا بالبحث عن البنيات الهندسية الأكثر إستقراراً لعناقيد الجرمانيوم النقية ذات الأحجام الصغيرة والمتوسطة  $Ge_n^q (n = 2-30, q = 0, \pm 1)$  معتمدين طريقة الديناميكا الجزيئية - التدرج المقارن  $conjugate gradient$  - المنفذة في برنامج المحاكاة  $SIESTA$ . و حددنا عناقيد الجرمانيوم النقية الأكثر إستقرار من خلال مقارنة طاقات الربط لكل ذرة  $E_{b/atom}$  وهذا من أجل ترتيبات وتوضعات مختلفة لذرات الجرمانيوم الممكنة لكل حجم عنقود. وإزداد الأمر صعوبة لنا كلما كبرنا حجم العنقود وهذا لإزداد عدد الإحتمالات الممكنة. وإلى جانب حساب طاقات الربط لكل ذرة  $E_{b/atom}$  قمنا بتحديد كل من: طاقات التشظي  $E_f$  وفرق الطاقة من الدرجة الثانية  $\Delta_2 E$  لجميع البنيات. إلى جانب الدراسة الإلكترونية لقيم فجوات الطاقة  $HOMO-LUMO$  وكمون التآين العمودي  $VIP$  والألفة الإلكترونية العمودية  $VEA$  والصلابة الكيميائية  $\eta$  ودراسة الخصائص المغناطيسية والمتمثلة في حساب قيم العزوم المغناطيسية  $\mu$ . بالإضافة إلى كل ذلك قمنا أيضاً بتحديد وحساب الخصائص الضوئية باستخدام برنامج المحاكاة  $QuantumEspresso$  من أجل العناقيد النقية فقط وفي حجم  $Ge_n (n = 2-20)$ . كما تطرقنا أيضاً إلى دراسة إمكانية تحسين إستقرار عناقيد الجرمانيوم النقية عن طريق تطعيمها بذرة واحدة من عناصر مختلفة:  $MGe_n (M = B, As, Ru, Rh; n = 1-20)$ .

وبعد تحليلنا ومناقشتنا للنتائج المتحصل عليها وجدنا أن تغير حجم العنقود يعمل على إحداث تغيرات كبيرة في مختلف خصائص العناقيد ونلخص أهم ما توصلنا إليه فيما يلي:

- جميع عناقيد الجرمانيوم النقية تأخذ بني هيكلية تختلف تماماً عن بنية الجرمانيوم في حالته البلورية وتكون ثلاثية الأبعاد إبتداءً من الحجم  $n = 5$ . بالنسبة لعناقيد الجرمانيوم المطعمة بذرة واحدة من البورون فإنها تأخذ بني هيكلية ثلاثية الأبعاد إبتداءً من حجم العنقود  $n = 5$  وتأخذ ذرة التطعيم البورون موقعا سطحيا على العنقود في العموم بإستثناء العناقيد ذات الحجم  $n = 9, 12, 16, 18, 19, 20$  أين يتم تغليفها داخل العنقود. عناقيد الجرمانيوم المطعمة بذرة واحدة

من الزرنيخ تأخذ بنى مشابهة إلى حد كبير هياكل عناقيد الجرمانيوم النقي المقابلة لها بإستثناء العناقيد ذات الحجم  $n = 8,10,11,16$  وتأخذ بنيات ثلاثية الأبعاد إبتداءً من الحجم  $n = 4$  وفي جميع الهياكل تتواجد ذرة الزرنيخ على سطح العنقود. أما عناقيد الجرمانيوم المطعمة بكل من ذرتي الروثينيوم والروديوم فإنها تأخذ بنى ثلاثية الأبعاد إبتداءً من الحجم  $n = 4$  وتأخذ ذرات التطعيم موقعا سطحيا وإبتداءً من الحجم  $n = 14$  يتم تغليفها داخل العنقود.

- بالنسبة لطاقة الربط لكل ذرة فإننا وجدنا أن قيمها تزداد بزيادة حجم العنقود. والعناقيد المطعمة بكل من البورون والروثينيوم والروديوم تأخذ قيم أكبر دائما من قيم عناقيد الجرمانيوم النقي المقابلة لها. وعلى النقيض فإن التطعيم بذرة الزرنيخ لا يعزز من إستقرار عناقيد الجرمانيوم، أعلى قيم لطاقات الربط لكل ذرة كانت لكل من



- بالنسبة لطاقة التشظي تحصلنا في العموم على سلوك متذبذب لتطوراتها وتأخذ العناقيد المطعمة قيم أكبر مقارنة بالنقية المقابلة لها. وتتميز العناقيد  $Ge_4$  و  $Ge_9$  و  $Ge_{10}$  و  $Ge_{27}$  و  $BGe_{2,9,20}$  و  $AsGe_9$  و  $RuGe_{1,14,16}$  و  $RhGe_{12,14}$  بقيمة أكبر لطاقة التشظي ما يعني أنها قوية نسبيا من العناقيد المجاورة لها.

- لوحظت القيم الموجبة لفرق الطاقة من الدرجة الثانية عند العناقيد ذات الحجم  $n = 3,4,6,7,9,10,12,13,14,16,18,19,20,21,24,25,27,29$  و  $BGe_{8,17,19}$  و  $AsGe_{5,7,11,19}$  و  $RuGe_{13,15}$  و  $RhGe_{11,13,15}$  مما يعني أن هذه العناقيد تتمتع بإستقرار أقوى من العناقيد الأخرى.

- حصلنا على سلوك متذبذب لفجوات الطاقة مع زيادة حجم العناقيد وكل قيمها كانت في أغلبها قريبة جدا أو أكبر بقليل من القيمة المقابلة لها حالة الجرمانيوم البلوري والتي تبلغ  $0.66eV$  ما يعني أن هاته العناقيد بقيت ضمن طابع أشباه النواقل. وجميع التطعيمات أضفت السلوك المعدني بحيث أخذت قيم أصغر من عناقيد الجرمانيوم النقية بإستثناء العناقيد  $BGe_{1,7}$  و  $AsGe_{3,20}$  و  $RuGe_{2,3}$  و  $RhGe$  والتي يمكن ترشيحها كلبنات أساسية لتطوير مواد نانوية جديدة خاصة العنقود  $BGe$  الذي يأخذ أكبر قيمة قدرت ب:  $2.843eV$ .

- كمون التأين العمودي  $VIP$  لجميع حالات كانت قيمه متذبذبة ووجدنا العنقود  $Ge_6$  له قيمة كبيرة  $eV$   $VIP = 8.672$  وقيم العناقيد المطعمة أعلى من قيم عناقيد الجرمانيوم النقية المقابلة لها وأعلى القيم كانت للعناقيد:  $BGe_{12}$  و  $AsGe_4$  و  $RuGe_{12}$  و  $RhGe_{12}$ . في حين أن الألفة الإلكترونية العمودية  $VEA$  تظهر ميل متزايد مع

سلوك متذبذب وفي جميع حالات التطعيم قيم العناقيد المطعمة أقل من تلك المقابلة لها حالة عناقيد الجرمانيوم النقي في العموم.

- بالنسبة لقيم الصلابة الكيميائية فإننا نجد أكبر قيم لها كانت للعناقيد التي تحتوي على 5 و 13 و 30 ذرة وهذه إشارة إلى أن هذه العناقيد أكثر إستقراراً وأقل تفاعلاً مقارنة ببقية العناقيد وفي كل حالات التطعيم فإن عناقيد الجرمانيوم المطعمة تأخذ قيم أكبر مقارنة بعناقيد الجرمانيوم النقي ومن الناحية التحريية فإن هذه العناقيد خاملة للغاية ويمكن إستبارها مرشحة جيدة لمواد التصنيع الجمعة للتطبيق في مجال الإلكترونيات النانوية والتقنيات النانوية.

- بالنسبة للخصائص المغناطيسية فإن جميع عناقيد الجرمانيوم النقية هي عموماً غير مغناطيسية وهذا ما يشابه الجرمانيوم في حالته السائبة بإستثناء العنقود  $Ge_2$  الذي له عزم دوران مغناطيسي إجمالي يبلغ  $2\mu_B$  ما يجعل منه أكثر إثارة وجلباً للإهتمام لإحتمالية إستخدامه في تكنولوجيا النانو. في حين نجد أن ذرات التطعيم في أغلبها تحفز الخاصية المغناطيسية لعناقيد الجرمانيوم النقية إذ أن جميع عناقيد الجرمانيوم المطعمة بالبورون والزرنيخ والروديوم تأخذ عزم مغناطيسي كلي مساو إلى  $\mu = 1\mu_B$  بإستثناء العنقودين  $BGe$  و  $RhGe$  أين تكون قيمة العزم المغناطيسي مساوي إلى  $\mu = 3\mu_B$  أما عناقيد الجرمانيوم المطعمة بالروثونيوم فإنه يتم إخماد قيمة العزم المغناطيسي لذرة التطعيم. فأغلبها بقيمة معدومة للعزم المغناطيسي بإستثناء العناقيد ذات الحجم  $n = 1,2,3,4,5,7,8,13,15$  فتأخذ قيمة عزم مغناطيسي مساو إلى  $\mu = 2\mu_B$ .

- بالنسبة للخصائص الضوئية ففي مجال الأشعة تحت الحمراء القريبة لا تظهر لنا إمتصاصات ضوئية لعناقيد الجرمانيوم النقية بإستثناء العنقود النقي  $Ge_{15}$  والذي تظهر به قمة محددة وبشدة إمتصاص عالية عند  $1.34eV$ . كما نلاحظ جلياً عدم وجود إمتصاص ضوئي في أغلب هاته العناقيد النقية في مجال الأشعة الضوئية المرئية وهذه الخاصية تمكننا من إستخدام هاته العناقيد في المجالات الصناعية التي تتطلب مواد يمكننا التحكم في موصليتها وشفافيتها للأشعة المرئية كالحلاليات الشمسية وغيرها. إلا أننا نستثنى العنقودين  $Ge_{11}$  و  $Ge_{17}$  اللذين تظهر بهما قمم محددة بشدة إمتصاص صغيرة في مجال الضوء المرئي عند  $3.22eV$  و  $2.26eV$  على الترتيب ويمكننا إستخدامهما ككواشف ضوئية في مجال الإلكترونيات الضوئية في هذا المجال. أما في مجال الأشعة فوق البنفسجية  $UV$  نجد أن أغلب عناقيد الجرمانيوم النقية يظهر بها وإبتداءً من  $4eV$  وجود إمتصاصات ضوئية محددة جيداً وضيقة في العناقيد صغيرة الحجم ويزداد عرض هاته الإمتصاصات إتساعاً مع زيادة حجم العناقيد لتكون قمم مزدوجة في أغلبها وبالتالي إمتصاص نطاق أوسع من الأطوال

الموجية للأشعة فوق البنفسجية UV بينما تنخفض شدة ذروة الإمتصاص مع زيادة حجم العناقيد ويمكن إستخدام هاته العناقيد في المجالات الصناعية التي تتطلب مواد يمكننا التحكم في موصليتها وككواشف للأشعة فوق البنفسجية.

من خلال عملنا النظري هذا سجلنا عدة ملاحظات هامة من شأنها أن تكون منطلقا لأبحاث وأعمال المحتملة مستقبلا

نلخص أهمها في النقاط التالية:

- من المحتمل التحسين في مختلف خصائص العناقيد والحصول على خصائص مميزة جديدة من أجل التطبيقات الصناعية على سلم النانو من خلال تطعيم هاته العناقيد بأكثر من ذرة وبعناصر مختلفة في نفس حجم العنقود.
- من المثير جدا في المستقبل حساب ترددات الإهتزاز من أجل الحصول على أفضل الأيزومرات وأكثرها إستقرارا.
- إستخدام الهياكل الأولية التي تحصلنا عليها من أجل تطوير مواد نانوية جديدة ذات خصائص مضبوطة وفقا للتطبيقات المرغوبة في تقنية النانو.
- الدراسات التجريبية المناسبة والتي سوف تدعم الكثير من الخصائص وإستقرار هذه العناقيد.
- الخوض في تحديد مختلف الخصائص الضوئية للعناقيد والتي من شأنها تعزيز إستخداماتها في مجال الإلكترونيات الضوئية.



أنجزنا دراسة نظرية منهجية لعناقيد الجرمانيوم النقية  $Ge_n^q (n=2-30, q=0, \pm 1)$  والمطعمة  $MGe_n (M = B, As, Ru, Rh; n = 1-20)$  باستخدام الحساب من المبادئ وفق محاكاة الكمون الزائف داخل تقريب التدرج المعمم  $GGA$  لنظرية الكثافة التابعة  $DFT$  المنفذة في برنامج المحاكاة  $SIESTA$ . فحددنا الهياكل الأكثر إستقرار للعناقيد من خلال حساب طاقات الربط لكل ذرة  $E_{b/atom}$  وطاقات التنشيط  $E_f$  وفرق الطاقة من الدرجة الثانية  $\Delta_2 E$  لجميع البنات. إلى جانب الدراسة الإلكترونية لقيم فجوات الطاقة  $HOMO-LUMO$  وكمون التأين العمودي  $VIP$  والألفة الإلكترونية العمودية  $VEA$  والصلابة الكيميائية  $\eta$  ودراسة الخصائص المغناطيسية والمتمثلة في حساب قيم العزوم المغناطيسية  $\mu$ . بالإضافة إلى كل ذلك قمنا أيضا بتحديد وحساب الخصائص الضوئية باستخدام برنامج المحاكاة  $Quantum ESPRESSO$  من أجل العناقيد النقية فقط وفي حجم  $Ge_n (n = 2-20)$ .

الكلمات المفتاحية: عناقيد الجرمانيوم،  $SIESTA$ ،  $DFT$ ،  $Quantum ESPRESSO$ ، الخصائص الضوئية.

## Abstract

We have conducted a systematic theoretical study of pure germanium clusters  $Ge_n^q (n = 2-30, q = 0, \pm 1)$  and doped  $MGe_n (M = B, As, Ru, Rh; n = 1-20)$  clusters using the ab-initio in the simulation of pseudo potential within the generalized gradient approximation  $GGA$  of the density functional theory  $DFT$  implemented in the simulation  $SIESTA$  program. We determined the most stable clusters' structures by calculating the binding energies  $E_{b/atom}$  of each atom and the fragmentation energies  $E_f$  and second-order energy difference  $\Delta_2 E$  for all the structures. In addition to the electronic study of the energy gap  $HOMO-LUMO$  values, the vertical ionization potential  $VIP$ , the vertical electronic affinity  $VEA$  and the chemical hardness  $\eta$  and the study of the magnetic properties which is the calculation of the magnetic moment  $\mu$  values. In addition to all of this, we also determined and calculated the optical properties using  $Quantum ESPRESSO$  simulation software for pure clusters only and of the size  $Ge_n (n = 2-20)$ .

**Key words:** Germanium clusters,  $DFT$ ,  $SIESTA$ ,  $Quantum ESPRESSO$ , Optical properties.

## Résumé

Nous avons fait une étude théorique systématique des clusters de germanium pur  $Ge_n^q (n = 2-30, q = 0, \pm 1)$  et des clusters dopés  $MGe_n (M = B, As, Ru, Rh; n = 1-20)$  en utilisant ab-initio à la simulation du pseudo potentiel dans l'approximation généralisée de gradient  $GGA$  de la théorie de la densité fonctionnelle  $DFT$  implémentée dans le programme de simulation  $SIESTA$ . Nous avons déterminé les structures des amas les plus stables en calculant les énergies de liaison de chaque atome  $E_{b/atom}$  et les énergies de fragmentation  $E_f$  et la différence d'énergie de second ordre  $\Delta_2 E$  pour toutes les structures. En plus de l'étude électronique des valeurs du gap d'énergie  $HOMO-LUMO$ , du potentiel d'ionisation verticale  $VIP$ , de l'affinité électronique verticale  $VEA$  et de la dureté chimique  $\eta$  et de l'étude des propriétés magnétiques, qui est le calcul des valeurs des moments magnétiques  $\mu$ . En plus de tout cela, nous avons également déterminé et calculé les propriétés optiques à l'aide d'un logiciel de simulation  $Quantum ESPRESSO$  pour les clusters purs uniquement et de leur taille  $Ge_n (n = 2-20)$ .

**Mots clés:** clusters de germanium,  $DFT$ ,  $SIESTA$ ,  $Quantum ESPRESSO$ , propriétés optiques.