



جامعة قاصدي مرباح ورقلة
كلية الرياضيات و علوم المادة



قسم الفيزياء

مذكرة تخرج لنيل شهادة

ماستر أكاديمي

الميدان: علوم المادة

تخصص: فيزياء اشعاعات

من إعداد الطالبتين:

حمودي نور الهدى و حاجي إيمان

بعنوان:

رقم الترتيب:.....
رقم التسلسلي:.....

دراسة بنيوية ، الكترونية ، مغناطسية وضوئية لعناقد الذهب المطعمة بذرة البلاتينيوم

نوقشت يوم: 2021/06/17م

أمام لجنة المناقشة المكونة من:

رئيسا	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	أستاذ محاضر أ -	بن مبروك لزه
مناقشا	جامعة قاصدي مرباح ورقلة	أستاذ محاضر أ -	عاشوري عبد الرحيم
مشرفا	المدرسة العليا للأساتذة بورقلة	أستاذ محاضر ب -	بن كريمة يمينة
مساعد مشرف	المدرسة العليا للأساتذة بورقلة	أستاذ محاضر أ -	سويقات عبد القادر

الموسم الجامعي: 2021/2020م

شكر و عرفان

قبل كل شيء نحمد الله عز وجل و نشكره الذي أنعم علينا بنعمة العلم،
و أنار طريقنا نحو سبل النور و المعرفة.
و من باب الاعتراف بالجميل لا يسعنا إلا أن نتقدم ببالغ عبارات الشكر
و التقدير لأستاذنا "بن كريمة يمينة"، على قبولها مؤطراً لنا،
و على المجهودات الكبيرة، و نصائحها العلمية القيمة.
كما لا ننسى الأستاذ المساعد "سويقات عبد القادر"
و نشكر أيضاً الأستاذ "بن مبروك لزهرة" لقبوله ترؤس لجنة المناقشة،
كما نشكر الأستاذ "عاشوري عبد الرحيم" لقبوله مناقشة هذه المذكرة
و نتمنى أن يفيدونا بأرائهم القيمة و البناءة.
و نشكر كل من ساهم و مدّ لنا يد العون
على مساعدتهم لنا و تشجيعهم المتواصل لإكمال
هذه المذكرة في إنجاز هذا العمل المتواضع.

نور الهدى + ايمان





الإهداء

الحمد لله الذي هدانا إلى طريق العلم و المعرفة ووفقنا لإنجاز هذه
المذكرة و إتمام
هذا البحث العلمي المتواضع الذي أهديته:
إلى من كان دعاؤهما سراجا يبين الطريق إلى أبي "أحمد" و أمي "بن ساسي
خيرة" متعهما الله
بالصحة و العافية و أطال في عمرهما.
إلى من كان دعمهم خير زاد
إلى زوجي "زرقين عمر" و أولادي "عبد المؤمن و مريم"
إلى إخوتي و فقههم الله كل باسمه
إلى الذين مهدوا لنا طريق العلم و المعرفة
إلى جميع أساتذتنا الأفاضل.

"نور الهدى"



الإهداء

أهدي ثمرة جهدي و خلاصة عملي إلى أعز ما في الوجود على قلبي " أمي " و " أبي "

إلى من تذوقت معهم أجمل اللحظات إخوتي و أخواتي

إلى كل من ساهم في هذا الإنجاز و كل من علمني حرفا

من معلمي إلى أستاذي.

إلى كل الأقارب و الأصدقاء من بعيد أو قريب

وإلى كل عائلة " حاجي ".

"إيمان"

فهرس المحتويات

I	شكر و عرفان
II	إهداء
IV	الفهرس
X	فهرس الأشكال
XI	فهرس الجداول
1	مقدمة عامة
الفصل الأول: عموميات حول الذهب والبلاتينيوم	
2	I. مقدمة
2	1.I. المعادن
2	2.I. الذهب
3	1.2.I. أنواع الذهب
3	1.1.2.I. الذهب الأبيض
3	2.1.2.I. الذهب الأصفر
3	I.2.2. موقع الذهب في الجدول الدوري
4	1.2.2.I. حسب السلسلة الأفقية
4	2.2.2.I. حسب السلسلة العمودية
4	3.2.I. التركيب الكيميائي
5	1.3.2.I. تفاعلاته
5	1.1.3.2.I. تفاعله مع الهالوجينات
5	2.1.3.2.I. تفاعله مع الأحماض
6	3.1.3.2.I. تفاعله مع المحاليل الأساسية
6	2.3.2.I. درجات الأكسدة
6	1.2.3.2.I. درجة الأكسدة (+1)
6	2.2.3.2.I. درجة الأكسدة (+3)

74.2.I التركيب البلوري
75.2.I الخصائص الفيزيائية
76.2.I تواجد الذهب في الطبيعة
87.2.I استخداماته
81.7.2.I مجال الطب
82.7.2.I مجال الفضاء
83.7.2.I مجال الصناعة
93.I معدن البلاتينيوم
91.3.I تعريف البلاتينيوم
92.3.I تاريخ اكتشاف البلاتينيوم
93.3.I مجموعة معادن البلاتينيوم
104.3.I التركيب الكيميائي
105.3.I النظام البلوري
106.3.I الخصائص الفيزيائية
107.3.I الخصائص العامة
118.3.I استخداماته (تطبيقاتها)
124.I العناقيد الذرية
121.4.I لمحة تاريخية عن العناقيد
122.4.I مفهوم العناقيد
123.4.I تصنيف العناقيد
124.4.I أنواع العناقيد
135.4.I ترتيب الذهب والبلاتينيوم في الجدول الدوري
136.4.I العناقيد المعدنية
131.6.4.I مفهوم العناقيد المعدنية

13 2.6.4.I أنواع العناقيد المعدنية.
14 7.4.I تشكيل العناقيد.
14 8.4.I خصائص العناقيد.
14 9.4.I دور العناقيد.
14 10.4.I مجالات استعمالها (تطبيقاتها).
15 5.I التطعيم (Doping)
15 1.5.I مفهوم التطعيم.
15 2.5.I أنواع التطعيم.
15 1.2.5.I شبه موصل موجب (+).
15 2.2.5.I شبه موصل سالب (-).
15 3.5.I أهمية التطعيم.
16 مراجع الفصل الأول.
الفصل الثاني: نظرية دالية الكثافة DFT و برنامج Siesta	
18 II مقدمة.
18 1.II نظرية دالية الكثافة.
18 1.1.II معادلة شرودينجر للبلورة.
19 2.1.II التقريب الأديباتيكي.
20 3.1.II تقريب هارترتي فوك (Hartree fock).
20 1.3.1.II تقريب هارترتي.
21 2.3.1.II تقريب فوك.
21 4.1.II نظرية دالية DFT الكثافة.
21 5.1.II نظرية توماس فارمي.
22 1.5.1.II فعل التبادل المقترح من طرف ديراك.
22 2.5.1.II فعل الارتباط المقترح من طرف فيغندر.

22 نظرية هوهنبارغ- كوهن 6.1.II
23 نظرية كوهن شام 7.1.II
23 مبدأ كوهن شام 1.7.1.II
23 معادلة كوهن شام 2.7.1.II
24 حلول معادلة كوهن شام 3.7.1.II
26 التقريبات 8.1.II
26 تقريبات كثافة الموضوع 1.8.1.II
26 تقريبات التدرج المعمم 2.8.1.II
26 تقريبات أنخل و فوسكو 3.8.1.II
27 طريقة شبه الكمون 9.1.II
27 تعريف واستخدام برنامج المبادرة الاسبانية للمحاكاة لآلاف من الذرات (Siesta) 2.II
28 تعريف برنامج Siesta 1.2.II
28 الخصائص الأساسية للبرنامج 2.2.II
28 استخدامات البرنامج 3.2.II
30 استخدامات تطبيق محاكاة التلدين 1.3.2.II
30 مبدأ تطبيق محاكاة التلدين 2.3.2.II
30 طريقة تطبيق محاكاة التلدين 3.3.2.II
31 الشروط الابتدائية وخوارزمية التكرار ... 4.3.2.II
31 المعايير المستخدمة في تطبيق محاكاة التلدين 5.3.2.II
33 مراجع الفصل الثاني
الفصل الثالث: النتائج والمناقشة	
35 مقدمة III
35 الخصائص البنوية و الإلكترونية و الضوئية لعناقيد معدن الذهب Au_{n+1} و الذهب المطعم بذرة البلاتينيوم $PtAu_n$ ($n=1-9$)

35 الخصاص النبوية. 1.1.III
35 PtAu _n و Au _{n+1} العناقيد 1.1.1.III
36 متوسط طول الرابطة. 2.1.1.III
38 طاقة الربط للعناقيد 3.1.1.III
40 دراسة الخصائص الإلكترونية. 2.1.III
40 التغيير الثاني في طاقة الربط. 1.2.1.III
41 المستوى الأدنى و الأعلى في الطاقة. 2.2.1.III
41 الحد الأعلى والأدنى للفجوات 1 2.2.1.III
42 التقارب الإلكتروني الأديباتيكي (AEA) و التقارب الإلكتروني العمودي (VEP)..... 3.2.1.III
44 جهد التأين العمودي (VIP) و إمكانات التأين الأديباتيكي (AIP) 4.2.1.III
46 طاقة التهديم. 5.2.1.III
48 الإنتالية 6.2.1.III
49 الصلابة الكيميائية. 7.2.1.III
50 كثافة الحالات. 8.2.1.III
51 دراسة الخصائص المغناطيسية 3.1.III
51 العزم المغناطيسي. 1.3.1.III
52 دراسة الخصائص الضوئية 4.1.III
52 الإمتصاصية 1.4.1.III
54 الناقلية (الموصلية) الضوئية. 2.4.1.III
55 الجزء التخيلي لدالة العزم. 3.4.1.III
56 قرينة الإنكسار 4.4.1.III
57 معامل التخامد 5.4.1.III
59 مراجع الفصل الثالث
61 خلاصة عامة.

فهرس الأشكال

الفصل الأول: عموميات حول الذهب والبلاتينيوم و عناقيد التطعيم	
2	الشكل (1-I): مظهر الذهب الأصفر.....
3	الشكل (2-I): التوزيع الإلكتروني للذهب حسب مستويات الطاقة.....
9	الشكل (3-I): البلاتينيوم.....
13	الشكل (4-I): عناقيد المعادن الأكثر استقرار ل Pt_n, Cu_n, Au_n, Ag_n (n=3-10).....
الفصل الثاني: نظرية دالية الكثافة DFT	
25	الشكل (1-II): مخطط نظرية دالية الكثافة DFT.....
الفصل الثالث: النتائج والمقارنة	
36	الشكل (1-III): عناقيد معدن الذهب النقي الأكثر استقرارا.....
36	الشكل (2-III): عناقيد معدن الذهب المطعم بذرة البلاتينيوم.....
37	الشكل (3-III): متوسط طول الرابطة للعناقيد $PtAu_n$ و Au_{n+1} بدلالة حجم العنقود من أجل (n=1-9).....
39	الشكل (4-III): طاقة الرابطة للعناقيد $PtAu_n$ و Au_{n+1} بدلالة حجم العنقود من أجل (n=1-9).....
40	الشكل (5-III): التغير الثاني في طاقة الربط لعناقيد $PtAu_n$ و Au_{n+1} بدلالة حجم العنقود من أجل (n=1-9)....
41	الشكل (6-III): الحد الأعلى و الأدنى للفجوة للعناقيد $PtAu_n$ و Au_{n+1} بدلالة حجم العنقود من أجل (n=1-9)
42	الشكل (7-III): التقارب الإلكتروني العمودي (VEA) و التقارب الإلكتروني الأديباتيكي (AEA) للعناقيد Au_{n+1} و $PtAu_n$ بدلالة حجم العنقود في تقريب (GGA) من أجل (n=1-9).....
43	الشكل (8-III): التقارب الإلكتروني العمودي (VEA) و التقارب الإلكتروني الأديباتيكي (AEA) للعناقيد Au_{n+1} و $PtAu_n$ بدلالة حجم العنقود في تقريب (LDA) من أجل (n=1-9).....
45	الشكل (9-III): كمون التأين العمودي (VIP) و كمون التأين الأديباتيكي (AIP) للعناقيد $PtAu_n$ و Au_{n+1} بدلالة حجم العنقود في تقريب (GGA) من أجل (n=1-9).....
46	الشكل (10-III): كمون التأين العمودي (VIP) و كمون التأين الأديباتيكي (AIP) للعناقيد $PtAu_n$ و Au_{n+1} بدلالة حجم العنقود في تقريب (LDA) من أجل (n=1-9).....
47	الشكل (11-III): طاقة التهديم للعناقيد $PtAu_n$ و Au_{n+1} بدلالة حجم العنقود في تقريبي (GGA) و (LDA) من أجل (n=1-9).....

48	الشكل (أ): الإنتالبية للعناقيد $PtAu_n$ و Au_{n+1} بدلالة حجم العنقود في تقريب (GGA) من أجل (n=1-9)
48	الشكل (ب): الإنتالبية للعناقيد $PtAu_n$ و Au_{n+1} بدلالة حجم العنقود في تقريب (LDA) من أجل (n=1-9)
49	الشكل (12-III): الصلابة الكيميائية للعناقيد $PtAu_n$ و Au_{n+1} بدلالة حجم العنقود في تقريبي (GGA) و (LDA) من أجل (n=1-9).....
50	الشكل (أ): كثافة الحالات لعنقود Au_2 بدلالة الطاقة.
50	الشكل (ب): كثافة الحالات لعنقود $PtAu$ بدلالة الطاقة.
51	الشكل (أ): العزم المغناطيسي للعناقيد $PtAu_n$ و Au_{n+1} بدلالة حجم العنقود في تقريب (GGA) من أجل (n=1-9).....(9)
51	الشكل (ب): العزم المغناطيسي للعناقيد $PtAu_n$ و Au_{n+1} بدلالة حجم العنقود في تقريب (LDA) من أجل (n=1-9).....
52	الشكل (13-III): تفاعلات الإشعاع الكهرومغناطيسية مع إمتصاص المادة و انعكاسها و انكسارها و نفاذها.....
53	الشكل (14-III): تغيرات الإمتصاصية لعنقودي $PtAu$ و Au_2 بدلالة الطاقة.....
54	الشكل (15-III): الناقلية الضوئية لعنقودي $PtAu$ و Au_2 بدلالة الطاقة.....
56	الشكل (16-III): أطيايف الجزء التخيلي لعنقودي $PtAu$ و Au_2 بدلالة الطاقة.....
57	الشكل (17-III): أطيايف قرينة الإنكسار لعنقودي $PtAu$ و Au_2 بدلالة طاقة الفوتونات.....
58	الشكل (18-III): معامل التخامد للعنقودي $PtAu$ و Au_2 بدلالة طاقة.....

فهرس الجداول

الفصل الأول: عموميات حول الذهب و البلاتينوم و عناقيد التطعيم

- 4 الجدول (1-I): عناصر السلسلة الانتقالية الثلاث المجاورة للذهب.....
- 4 الجدول (2-I): مجموعة الذهب.....
- 6 الجدول (3-I): ألوان مركبات الذهب ثلاثي التكافؤ.....
- 7 الجدول (4-I): الخصائص الفيزيائية لمعدن الذهب.....
- 11 الجدول (5-I): الخصائص العامة لمعدن البلاتينيوم.....

الفصل الثاني: دالية الكثافة و برنامج الحساب Siesta

- 26 الجدول (1-II): مخطط دالية الكثافة.....

مقدمة عامة

مقدمة عامة

توجهت اهتمامات الباحثين في السنوات الأخيرة، لدراسة عناقيد المعادن و هذا يرجع أساساً لاستعمالاته الواسعة في شتى المجالات نظراً لتمييزه بخصائص ضوئية و مغناطيسية و إلكترونية تنفرد بها عن المعادن النقية. و في هذا العمل سنحاول دراسة عناقيد معدن الذهب النقي Au_{n+1} و الذهب المطعم $PtAu_n$ و ذلك من العنقود المتكون من ذرتين إلى 10 ذرات باستعمال برنامج المحاكاة (Siesta) لتحديد الخصائص البنيوية و الإلكترونية و المغناطيسية و الضوئية للعناقيد المدروسة.

لذلك اعتمدنا على الخطة التالية في دراستنا و التي تبدأ بمقدمة عامة لتقديم العمل إضافة إلى ثلاث فصول لنختتمها بملخص عام تلخص مختلف النتائج المتوصل إليها.

حيث يتضمن:

❖ **الفصل الأول:** تم فيه تقديم معلومات حول معدني الذهب و البلاتينيوم و استخداماتهما إلى جانب العناقيد و التطعيم.

❖ **الفصل الثاني:** يتضمن وصف نظرية دالية الكثافة DFT و المبادئ الأساسية لها، مع التقريبات المدرجة فيها و التعريف ببرنامج المحاكاة (Siesta) بالإضافة إلى تقنية التحسين (محاكاة التلدين).

❖ **الفصل الثالث:** تم فيه تقديم النتائج الحاسوبية المتوصل إليها لعناقيد الذهب النقي Au_n و الذهب المطعم $PtAu_n$ و المتعلقة بطاقات ربطها و متوسط أطوال روابطها، التغير الثاني في طاقة الربط، فجوة الطاقة و الكثافة الإلكترونية، العزم المغناطيسي بالإضافة إلى نتائج دراسة عنقودي Au_2 و $PtAu$ في الظواهر الضوئية. ثم قمنا بتحليل النتائج المتحصل عليها و مقارنتها بما توصل إليه في الدراسات السابقة (إن وجدت).

و أخيراً نختتم العمل بملخص عام للنتائج المتوصل إليها.

الفصل الأول

عموميات حول الذهب

و البلاتينيوم

مقدمة

في هذا الفصل سنتطرق إلى معدني الذهب و البلاتينيوم و اللذان يكتسبان أهمية علمية كبيرة, و سنتطرق إلى الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لهما، كتركيبهما الكيميائي و تواجدهما في الطبيعة و التعرف على أهم المجالات التي يتم فيها استخدامهما، ثم نقدم بعد ذلك أهم خصائص عناقيدهما و تطبيقاتهما في مختلف المجالات.

1.I. المعادن

هي مادة صلبة متجانسة غير عضوية طبيعية التواجد، ذو تركيب كيميائي ثابت و نظام بلوري معين تنشأ تحت ظروف طبيعية, فيزيائية أو كيميائية تمثلها عملية جيولوجية معينة [1].

2.I. الذهب (Aurum)

الذهب هو معدن ثمين جدا و عنصر كيميائي يرمز له بالرمز Au و عدده الذري $Z=79$ في الجدول الدوري، يسمى في حالته الطبيعية قبل الضرب بالتيار، استخدم كوحدة نقد عند العديد من الشعوب و الحضارات و الدول، ذو لون أصفر براق، يكون على هيئة كتل بإمكانها عكس الضوء [1].

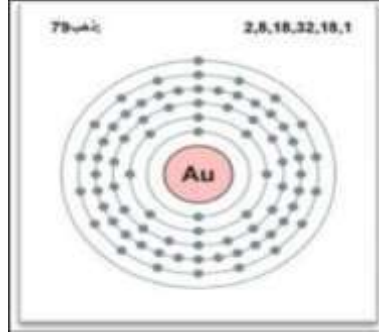


الشكل (1-I): صورة الذهب الأصفر [2].

• التوزيع الإلكتروني

و توزيعه الإلكتروني هو: $[Au]: 4f^{14}5d^{10}6s^1$

يوضح الشكل (I-2): التوزيع الإلكتروني لهذا العنصر حسب المستويات الطاقة الذرية لتواجد الإلكترونات.



الشكل (I-2): التوزيع الإلكتروني للذهب حسب مستويات الطاقة [3].

1.2.I. أنواع الذهب

يوجد لذهب أكثر من نوع من حيث الألوان و سنذكر منها عنصرين [4].

1.1.2.I. الذهب الأبيض

هو ذهب مزوج بالبلاديوم من أجل اكسابه اللون الأبيض و قد تم تقديم هذا المعدن خلال العشرينات من القرن الماضي ليكون بديلا للبلاتين، و يستخدم الذهب الأبيض عادة كقاعدة لأطقم المجوهرات.

2.1.2.I. الذهب الأصفر

للذهب الخالص لون أصفر قوي مع مسحة برتقالية و خلط الذهب مع النحاس و الفضة والزنك في بعض الأحيان، ينتج عنه عبارات للذهب صفراء اللون، بشرط التحكم في نسبة النحاس و الذهب و الفضة و عموما فإن اللون يميل إلى الشحوب كلما تم إنقاص العيار.

2.2.I. موقع الذهب في الجدول الدوري

حسب سلسلتين أفقية و عمودية

1.2.2.I. حسب السلسلة الأفقية

يتواجد عنصر الذهب ضمن السلسلة الانتقالية الثالثة الشكل (1-I) التي تقع في الدور السادس للجدول الدوري.

رمز	العدد Z	التوزيع الإلكتروني
Pt	78	[Pt]: $4f^{14}5d^96s^1$
Au	79	[Au]: $4f^{14}5d^{10}6s^1$
Hg	80	[Hg]: $4f^{14}5d^{10}6s^2$

الجدول (1-I): عناصر السلسلة الانتقالية الثلاث المجاورة للذهب [5].

2.2.2.I. حسب السلسلة العمودية

يتواجد عنصر الذهب ضمن العمود التاسع للجدول الدوري الشكل (1-I) أي العمود I_g و ضمن هذا العمود توجد ثلاثة

عناصر يطلق عليها مجموعة المعادن العملة.

رمز	العدد Z	التوزيع الإلكتروني
Ag	74	[Ag]: $4d^{10}5s^1$
Au	79	[Au]: $4f^{14}5d^{10}6s^1$
Rg	111	[Rg]: $5f^{14}6d^{10}7s^1$

الجدول (2-I): مجموعة الذهب [5].

3.2.I. التركيب الكيميائي

يعتبر الذهب من المعادن الخاملة جدا، حيث يحتوي معدن الذهب على كميات متفاوتة من العناصر الأخرى، أهمها

الفضة Ag (التي ربما تصل إلى 40%) و الحديد و النحاس و البزموت و نتيجة لذلك يتفاوت وزنه النوعي الذي يتراوح بين

(15.6 - 19.3)، لا يذوب في الأحماض و لكنه يذوب في الماء الملكي، هو مخلوط حمضي و ينصهر الذهب في درجة حرارة

1063°C [6].

لا يتأثر الذهب بالهواء و لا بالغبار و لا بغالبية الكواشف الأكالة، رغم ذلك فالذهب غير حامل كيميائياً، إذ أن الهالوجينات الحرة تؤثر فيه و الماء الملكي (Acquariga) يخلطهم ليتشكل الكلور الغازي الذي يهاجم الذهب، و يشكل أيون الذهب $AuCl_4^-$ ، ينحل الذهب في المحاليل الأساسية مثل سيانيد البوتاسيوم و الزئبق.

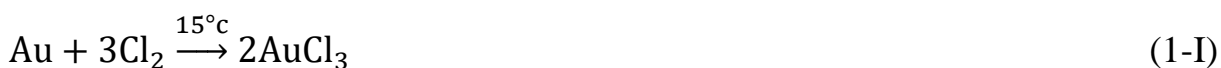
يمكن إرجاع أيونات الذهب بسهولة في محاليل ترسبه على هيئة معدن، و ذلك من خلال إضافة معادن أخرى كعوامل

إرجاع، و يتأكسد المعدن المضاف [3].

1.3.2.I. تفاعلاته

1.1.3.2.I. تفاعله مع الهالوجينات

يتفاعل الذهب مع الكلور و البروم لتشكيل على الترتيب ثلاثي كلوريد الذهب و ثلاثي بروميد الذهب، وفق التفاعلات التالية



أما عند تفاعله مع اليود فإنه يعطي هاليد الأحادي و هو يوديد الذهب، وفق التفاعل التالي:



كما يمكنها التفاعل مع الكلور كذلك لتشكيل معقد من $H[AuCl_4]$ و وفق التفاعل التالي:



2.1.3.2.I. تفاعله مع الأحماض

الذهب معدن انتقالي يمكنه تشكيل كاتيونات أحادية و ثلاثية التكافؤ، أثناء انحلاله لا يمكن حل الذهب باستعمال أي

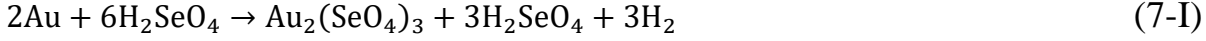
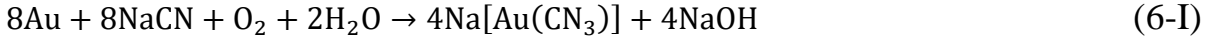
حمض من الأحماض التالية منفرداً: حمض الكبريت، حمض الكلور، أو حمض النيتروجين، غير أنه استعمل الماء الملكي الذي يتشكل

بمزج حجم من حمض النتروجين المركز مع ثلاثة أحجام من حمض الكلور المركز، يؤدي هذا الأخير إلى حل الذهب وفق التفاعل

التالي:



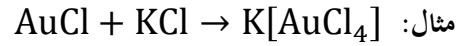
3.1.3.2.I. تفاعله مع المحاليل الأساسية



2.3.2.I. درجات الأكسدة

1.2.3.2.I. درجة الأكسدة (+1)

تتأكسد مركبات الذهب (حتى بأكسجين الهواء الجزيئي) متحولة إلى نواتج مستقرة للأيون Au^{+3}



2.2.3.2.I. درجة الأكسدة (+3)

هذه الدرجة تميز الذهب بشكل خاص، كما أن ديامغناطيسية مركبات الذهب الثلاثي تتوافق مع مشاركة المدارات

$5d, 6s, 6p$ ، للشاردة Au^{+3} في تشكيل الروابط، من مركبات الذهب الثلاثي:

الجدول التالي يوضح ألوان مركبات الذهب ثلاثي التكافؤ:

AuF_3 برتقالي	AuBr_3 بني غامق
AuCl_3 أحمر	AuBr_3 بني مسود
AuS_3 أسود	$\text{Au}(\text{OH})\text{O}_3$ بني محمر

الجدول (3-I): ألوان مركبات الذهب ثلاثي التكافؤ [3].

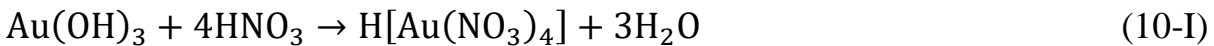
AuCl_3 مركب أساسي في تحضير بقية مركبات الذهب و الذي يحصل عليه بتفاعل مسحوق الذهب مع زيادة من Cl_2

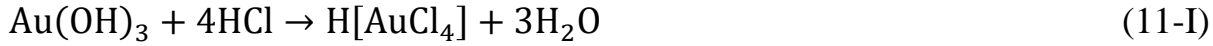
عند 200°C .

ينحل $\text{Au}(\text{OH})\text{O}_3$ بسهولة في الأسس مشكلا حسب المعادلة:



وينحل في الأحماض معطيا:





4.2.I. التركيب البلوري

يتبلور الذهب من فصيلة المكعب، النظام الكامل الثماني و الشكل الغالب على البلورة هو ثماني الأوجه و قد تكون البلورات في هيئة مفلطحة أو شجرية متشابكة و يوجد المعدن غالبا في هيئة صفائح غير منتظمة الشكل أو قشور أو في حبيبات أو كتل [7].

5.2.I. الخصائص الفيزيائية

يعتبر الذهب الخالص من أكثر المعادن القابلة للطرق و السحب، كما أن الذهب هو أحد المعادن التي تتميز بكونها ذات ملمس ناعم، كما تبلغ صلادته من (2.5-3) على مقياس الصلابة، كما أنه يعتبر موصل جيد للحرارة و الكهرباء، حيث لا يفوقه في هذه الخاصية سوى الفضة أو النحاس، للذهب لون أصفر ذهبي، من مميزاته أنه لا يتآكل، و لا يصدأ، و بالتالي لا يغير لون سطحه كالنحاس مثلا [6].

6.2.I. تواجد الذهب في الطبيعة

يعد من المعادن الثمينة التي اكتشفت منذ القدم، حيث يتواجد الذهب في الطبيعة غالبا على شكل مجاميع صفائحية غير منتظمة الشكل، أو مجاميع على شكل أسلاك حيث البلورات المكتملة الشكل البلوري (المثالية) للذهب نادرة الوجود، و يتواجد على شكل متضمنات (شوائب) في الخامات الكبريتيدية مثل البيريت (FeS_2) أو الارسينوبيريت (Fe As) [1].

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

الجدول (4-I): الخصائص الفيزيائية لمعدن الذهب [9].

7.2.I. استخداماته

يتمتع معدن الذهب بخصائص مميزة جعلته مناسب للكثير من المجالات نذكر منها:

1.7.2.I. مجال الطب

- يستخدم في طب الأسنان نظرا لليونته و مقاومته للتآكل في الفم.
- يستخدم محلول الذهب لعلاج الروماتيزم و التهابات العظام.
- يستخدم الذهب المشع (198) في علاج بعض أنواع السرطانات.
- يستخدم في جراحة العيون.
- يستخدم في الأشعة السينية و التخطيط فوق الصوتية و الرنين المغناطيسي [4].

2.7.2.I. مجال الفضاء

تغلف أجزاء كثيرة في مركبات الفضاء بغلاف من الذهب (gold coated film) و هذا الغلاف يعكس الأشعة تحت الحمراء، كما يساعد على استقرار درجة حرارة المركبة الفضائية، و تستخدم بعض مركبات الذهب كمادة تشحيم بين الأجزاء الميكانيكية لمركبة الفضاء [10].

3.7.2.I. مجال الصناعة

- يستخدم في صناعة الحلبي و المجوهرات لزيينة.
- يستخدم في صناعة الدوائر الكهربائية الدقيقة.
- يستخدم على الأسطوانات الرقيقة كطبقة عاكسة.
- تستخدم النظائر المشعة من الذهب في الأبحاث البيولوجية.
- تستخدم في تغطية النوافذ الزجاجية مما يساعد في تحقيق و تقليل الأشعة تحت الحمراء في حين تسمح بدخول الضوء.
- تستخدم السبائك الذهبية في معدات القياس و القياسات الحرارية.

- يخلط مع معادن أخرى كالنحاس و الفضة أو النيكل للحصول على سبائك أكثر متانة.
- تستخدم في الهواتف الخلوية الحديثة, حيث تصنع منه النواقل للمحافظة على الهواتف من التآكل [4].

3.I. معدن البلاتينيوم (Platinum)

1.3.I. تعريف البلاتينيوم

هو عنصر كيميائي و معدن ثمين لونه رمادي أبيض، و يعود أصل كلمة بلاتينيوم إلى الكلمة الإسبانية (بلاتا) و تعني (الفضة الصغيرة) و البلاتينيوم أقوى من معدن الحديد، و له مرونة الذهب كما يرمز له بالرمز Pt و عدده الذري $Z = 78$ [1].



الشكل (3-I): مظهر البلاتينيوم [1].

2.3.I. تاريخ اكتشاف البلاتينيوم

يعتبر البلاتينيوم من المعادن النادرة و أثنىها في العالم، اكتشف أول مرة في عام (1557م) و ذلك على يد العالم الإيطالي جولوس سكاليجر في عام (1750م)، ثم تم اكتشاف كميات كبيرة من معدن البلاتينيوم و ذلك عندما عثر الاسبان على ترسبات لخام البلاتينيوم في أمريكا اللاتينية، و لكنه كان رخيصا لعدم معرفة الناس لقيمته، و لكن بدأت قيمته في الارتفاع عندما انتشر و أصبح العالم على علم باستخداماته و فوائده [1].

3.3.I. مجموعة معادن البلاتينيوم

نادرا ما يوجد البلاتينيوم في الطبيعة بمفرده، و لكنه يوجد مختلطاً بخمسة معادن أخرى و هي البلاتينيوم (Pd) و الأوزميوم (Os)، الاريزديوم (Ir)، الروثينيوم و الروديوم (Ru) و ذلك بنسب مختلفة و أطلق على اسم هذه المعادن الستة مجتمعة اسم معادن البلاتينيوم [6].

4.3.I. التركيب الكيميائي

يوجد البلاتينيوم في معظم الحالات في الهيئة العنصرية، و نادرا ما يكون معدنا مع عنصر آخر، و لكنه غالبا ما يحتوي على الحديد وربما تصل نسبته إلى 20 % و البلاديوم (Pd) و الاريزديوم (Ir) و الروديوم (Ru) و الاوزميوم (Os) و النحاس (Cu) و في بعض الأحيان الذهب (Au) [6].

5.3.I. النظام البلوري

يتبلور معدن البلاتين في فصيلة المكعب، نظام سداسي الثماني الأوجه، يوجد المعدن غالبا في هيئة قشور أو حبيبات أو كتل غير منتظمة الصلادة 4-4.5 (تعتبر عالية بالنسبة لمعدن) الوزن النوعي له هو 21.4 عندما يكون نقيًا، و لكن عادة ما يتراوح بين 14-19 لوجود شوائب، معتم قابلة للطرق و السحب، لونه أبيض فضي أو رصاصي، له بريق ناصع، ربما يكون مغناطيسيا إذا كان يحتوي على كمية كبيرة من الحديد [7].

6.3.I. الخواص الفيزيائية

البلاتينيوم ذو وزن نوعي يبلغ 21.4 و عندما يكون نقيًا و صلادته حوالي (4-4.5) و لونه الأصلي فضي أو رصاصي وهو ذو بريق معدني ناصع و لكن يصير معتمًا بعض الشيء عندما يحتوي على شوائب وهو قابل للطرق و السحب وربما يكون مغناطيسيا عندما يحوي قدرًا عاليًا من الحديد و البلاتين لا يذوب إلا في الماء الملكي و هو غير قابل للانصهار إلا في درجات حرارة عالية جدا و لذلك يستعمل في أواني الأفران الحرارية Platinum curricible [6].

7.3.I. الخواص العامة

يمكن الحصول على البلاتينيوم على هيئة مسحوق ذي رقائق صغيرة يجعله عامل محفز نشط.

- لا يتأثر البلاتين بتعرضه للهواء.
- لا يتفاعل مع معظم الحموض، و لكن ينحل في الماء الملكي، و هو مزيج من حمض الأزوت و حمض كلور الماء.
- قابل للطرق و السحب.
- معدن رمادي إلى فضي لماع.

• معدن يتحمل درجة الحرارة العالية [1].

الجدول التالي يوضح بعض الخواص العامة لمعدن البلاتينيوم.

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

الجدول (5-I): الخصائص العامة للمعدن البلاتينيوم [9].

8.3.I. استخدامات البلاتينيوم

- يستخدم كمحفز فعال في التفاعلات الكيميائية، حيث أنه يزيد من سرعة التفاعلات الكيميائية دون أن يحدث أي تغيير عليها، حيث إنها تتأكسد أسرع عند ملامسة البلاتينيوم، كما يستخدم كمحفز في صناعة العديد من المواد الكيميائية مثل حمض الخل و النيتريك.
- يستخدم صانعو الزجاج البلاتينيوم لتشكيل الليف الزجاجي.
- يستخدم في طب الأسنان و في الحشوات.
- يدخل في صناعة بعض من أجزاء ومحركات السيارات.
- يستخدم في بعض الأحيان في صناعة العديد من الألواح و الأسلاك الرقيقة التي تستخدم في العديد من المجالات.

- يمكن استخدامه أيضا في صناعة بعض الأسلاك و الموصلات الكهربائية.
- يمكن استخدامه في علاج بعض الأمراض كالأمراض السرطانية.
- يستخدم في صناعة أفضل المعدات الجراحية و أدوات المختبرات.
- يستخدم في صناعة المغناط القوية عند مزجه بالكوبالت [11].

4.I. العناقيد الذرية (Heclustersatomic)

1.4.I. تاريخها

استخدمت مركبات العنقود الذري بشكل غير مقصود في العصور القديمة حيث يعتبر عنقود الفلز كالميل أقدم عنقود أنتج صناعيا في الهند في القرن 12م, و في أوائل الستينات القرن العشرين استخدم العالم (إن- ايه كوتون) مصطلح العنقود للإشارة للمركبات التي تحتوي على روابط فلزية، و في عام (1981م) اكتشف لأول مرة عناقيد الكربون بفضل العلماء (إريك- آيه رولفينغ، دونالدرام-كوكس، أندرو كالدور) في تجارب بحروا فيها الغرافيت بالليزر وبردو البخار في وسط يحتوي على الهيليوم [11].

2.4.I. مفهوم العناقيد

في الكيمياء يطلق مصطلح العنقود الذري على مجموعة من الذرات أو الجزيئات التي ترتبط فيما بينها بواسطة روابط معدنية أو تساهمية أو أيونية بطريقة منظمة لتكوين أحجام مختلفة أو متماكبات مختلفة كنفس الحجم [11-14].

3.4.I. تصنيف العناقيد

العناقيد الدقيقة, العناقيد الصغيرة, العناقيد الكبيرة, الجسيمات النانوية.

4.4.I. أنواع العناقيد

توجد عدة أنواع منها:

عناقيد المعادن, عناقيد أنصاف النواقل, العناقيد الأيونية, عناقيد الغازات الحاملة.

5.4.I. ترتيب العناقيد في الجدول الدوري

تقع معادن هذه العناقيد في الجدول الدوري للعناصر بين المعادن القلوية و المعادن الانتقالية [15].

6.4.I. العناقيد المعدنية

1.6.4.I. تعريفها

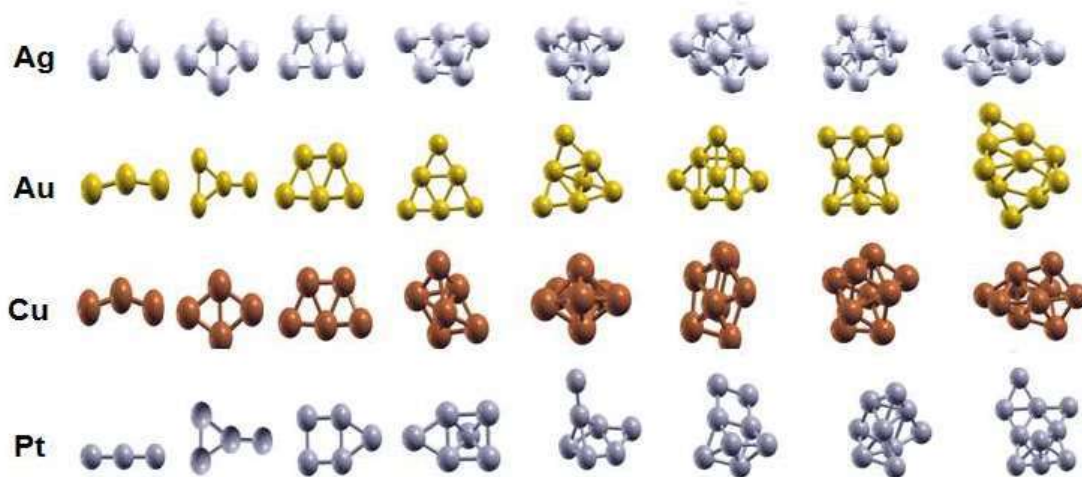
تتكون من عدد صغير من الذرات، على الأكثر في العشرات، يمكن أن تتكون هذه العناقيد إما من عنصر واحد أو من عدة عناصر. ويقاس عادة أقل من 2 نانومتر [16].

2.6.4.I. أنواع العناقيد المعدنية

• عناقيد المعادن النبيلة: تتكون من ذرات لها نفس الهيكل الإلكتروني و شبكتها البلورية من نوع المكعب متمركزة

الوجوه (CFC) منها عناقيد معدن الفضة (Ag_n)، الذهب (Au_n)، النحاس (Cu_n)، البلاتينيوم (Pt_n)

[17].



الشكل (4-I): عناقيد المعادن الأكثر استقرار ل Pt_n, Cu_n, Au_n, Ag_n ($n=3-10$) [17].

- عناقيد المعادن الانتقالية.
- عناقيد المعادن القلوية الأرضية.
- عناقيد المعادن القلوية.

7.4.I. تشكيل العناقيد

تتشكل العناقيد من المادة الصلبة البلورية و ذلك بتقليل أبعادها بطريقة ما، كما يمكن تشكيلها بتجميع الذرات بعضها لبعض لتشكيل كتلة عن طريق التمازج التدريجي للذرات بواسطة الطاقة النووية.

8.4.I. خصائص العناقيد

تختلف خصائص العناقيد الذرية الفيزيائية و الكيميائية اختلاف كبير عن خصائص المادة الصلبة البلورية ذات التركيبة نفسها و هذا يعود إلى:

- أن جزء كبير من الذرات المكونة لها متموضعة على السطح بالنسبة للنوى العنقودية و هذا ما يؤثر من الخصائص الفيزيائية [18].
- كما أن العناقيد غير مستقرة و غير دورية أي لا تحتوي على نفس التركيب و يمكن تغيير هيكلها بإضافة ذرة أو عدد من الذرات مثلما هو الحال في المادة الصلبة البلورية [16-19].

9.4.I. دور العناقيد

تلعب العناقيد خاصة عناقيد المعادن النبيلة دورا مهما في مجال الكيمياء مثل: الترسيب في المحاليل، التكتيف و تبخير السوائل و المواد الصلبة [20].

و في السنوات الأخيرة طورت تقنيات متقدمة جدا لإنتاج و تحليل العناقيد من أجل دراسة خصائصها (البنوية- الإلكترونية المغناطيسية)، و سلوكها مع زيادة حجم العنقود، و هذا يفيدنا في معرفة الانتقال من الذرة أو الجزيء إلى الحالة الصلبة [21].

10.4.I. مجالات استعمالها

تستعمل العناقيد بشكل كبير في عدة مجالات ك:

- الكيمياء: الحفز الكيميائي و أجهزة الاستشعار [22-23].
- الهندسة الإلكترونية: عن طريق تقنيات مثل المطيافية الضوئية.
- الفيزياء: تبخر السوائل، و المواد الصلبة والتجميد و الصهر.

- الطب: التصوير و توصيل العقاقير الدوائية.
 - المواد المكثفة: تعتبر المحط الواصل بين الذرة و البلورة.
- وفي مجالات أخرى كالبيولوجيا و مواد التلامس الكهربائية [24].

5.I. التطعيم (Doping)

1.5.I. مفهوم التطعيم

هي عملية إدخال شوائب (ذرات عناصر) في بلورة و تحل محل ذرات المادة الرئيسية.

2.5.I. أنواع التطعيم

1.2.5.I. شبه موصل موجب P-Type : (P-Type Semiconductor)

في حالة بلورة (+) تكون عدد الشحنات الموجبة أكبر ويعبر عن الشحنة (+) بالفجوة و تسمى الفجوات حاملات الشحنة الأكثرية.

2.2.5.I. شبه موصل سالب N-Type : (N-Type Semiconductor)

في حالة البلورة (-) تكون الإلكترونات أكبر (ذات الشحنة-) و تسمى حاملات الشحنة الأكثرية و الفجوات تكون أقل و تسمى حاملات الشحنة الأقلية.

3.5.I. أهمية التطعيم

تكمن أهميته في زيادة موصلية المواد الشبه الموصلة عن طريق زيادة عدد الإلكترونات الحرة أو الفجوات.

مراجع الفصل الأول

- [1] K.MENGEL ، K.W.STRAUB, مقدمة في علم الجيولوجيا(علم المعادن)
- [2] د. صلاح شريف عثمان, الجيوفيزياء والثروات المعدنية , (2011م).
- [3] د. حسن بوزيان, دراسة كيميائية تحليلية مفصلة لعناصر الجدول الدوري, أستاذ بقسم الكيمياء بالمدرسة العليا للأساتذة الجزائر, المنظمة العربية للتربية والثقافة والعلوم, إدارة العلوم والبحث العلمي تونس, (2017م).
- [4] د. عماد الدين أفندي, أطلس الصخور و المعادن, دار الشرق العربي, (2014م) .
- [5] Ham, B.The periodic Table.infobase Publishing,(2009).
- [6] د. إبراهيم مضوي بابكر, علم المعادن جزء الثاني , مدرسة علو الأرض التطبيقية كلية العلو والثقافة جامعة النبلين, 1425هـ / 2004م).
- [7] د. عماد إبراهيم خليل, علم المعادن , جامعة الزقازيق جمهورية مصر العربية,(2014م).
- [8] فاروق كامل تقلا, مقدمة في فيزياء أشباه الموصلات, ديوان المطبوعات الجامعية, بن عكنون الجزائر.
- [9] د. محمد سميح عافية, تأليف ناجي شوقي بطرس, الذهب في مصر (هل ذهب الذهب مع الفراعنة), (2015م).
- [10] Saki and T. Tatsuma, Qne-step.synthesis of glutthione-protected metal (Au, Ag, Cu, Pd and Pt) cluster pow ders,pages 5915-5922, J. Mater clem A1(19)(2013).
- [11] Mouhssin Boulbazine, Réactivité et propriétés électronique des nanoclusters bimétalliques CuM (M=Ni et Mn), Thèse de doctorat, Université de 8 Mai 1945, Gualma (2018).
- [12] Boudarbala Wissam, Etude des propriétés physico-chimique des clusters bimétallique à base de palladium, Thèse de doctorat, Université 8 Mai 1945Galma (2015).
- [13] Ana Martinez, Annick Goursot, Bernard Coq, Gérard Delahay, theoretical study of dissociation of N2O in a transition metal ion-catalysed reaction, J. Phys. Chem, p: 8823-8829, B 108 (2004).
- [14] Jean Louis Marignier, Synthesis of metal nanoaggregates induced by ionizing radiation, structure and thermodynamical properties, Thesis of doctorat, Université de paris-sud, orsay (1987).

[15] بن كريمة بمينة, دراسة الخصائص البنوية و الإلكترونية لعناقيد Au_n و Cu_n المعادن النبيلة المتوضعة على سطح نصف

ناقل (ZnO) , أطروحة دكتوراه, جامعة قاصدي مرباح ورقلة,(2017م).

[16] Marvin L Cohen, and Walter D Knight, The physics of metal clusters, physics today, p: 42-50, 43 (12) (1990).

[17] Hong-Ying Mao, Bao-Xing Li, Wang-Fang Ding, Tu-Hong Zhu, Xu-Xinyang, Chao-Yang Li, Gao-Xiang Ye, Theoretical Study on the Aggregation of Copper Clusters on a Liquide Surface, Journal Materials, p: 3877, 12 (23) (2019).

[18] S.Mahtout, théorie et clcul des propriétés des clusters, université de Bejaia,(2007).

[19] J. P. Neirotti, F. calvo, CEA Grenoble, David L. Freeman, J. D. Doll, phase changes in 38 atoms Lennard- Jones clusters. I: A parrallel tempring study in the canonical ensemble, J. Chem. Phys, p: 10340-10349, 112 (23) (2000).

[20] Ly Yizhong, Wei Wentao, Chen Wei, copper nanoclusters : synthesis, characterisation and properties, Chinese Science Bulletin, p : 41-47, 57 (1) (2012).

[21] Ana Martinez, Annick Goursot, Bernard Coq, Gérard Delahay, theoretical study of dissociation of N2O in a transition metal ion-catalysed reaction, J. Phys. Chem, p: 8823-8829, B 108 (2004).

[22] T. T. Li, C. He, W. X. Zhang, M. Cheng, Structural and melting properties of Cu-Ni clusters : A simulation study, J. Alloys Compounds, p: 76-84, 752 (2018).

[23]

[24]

الفصل الثاني

نظرية دالية الكثافة DFT

و برنامج Siesta

مقدمة

تعتبر دالية الكثافة من أهم الطرق المستعملة في الفيزياء و الكيمياء النظريين و نستطيع بما أن نحدد خصائص نظام متعدد الجسيمات (الطاقة الكلية للنظام، الكثافة الإلكترونية للمدارات ...) و هي أكثر الطرق استعمالاً في العمليات الحسابية المعتمدة لمختلف التقريبات و أهم الطرق الحساب المدججة في برنامج المحاكاة [1].

ويكون حل معادلة شرودينجر بالطريقة المباشرة جد معقد و يتطلب جهد كبير، لذلك و جب إدخال نظرية دالية الكثافة [2]. و في هذا الفصل سنتطرق لوصف شامل للنظرية وبرنامج المحاكاة Siesta المعتمد في دراستنا.

1.II. نظرية دالية الكثافة

1.1.II. معادلة شرودينجر للبلورة

تعد معادلة شرودينجر منطلق كل الدراسات الكمية للنظام الكوانتي للبلورات، حيث تصف النظام المتكّن من الجسيمات (أيونات + إلكترونات) و المتفاعلة فيما بينها بمعادلة شرودينجر التالية [3]:

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

حيث:

H : الهاملتونيان.

ψ : دالة الموجة.

E : طاقة النظام.

حيث الهاملتونيان الكلي للجملة مؤلف من الطاقة الحركية للجسيمات و طاقة التفاعل فيما بينها، و عند الاقتضاء طاقة التفاعل مع الوسط الخارجي، وفي غياب الحقل الخارجي يكتب الهاملتونيان بالشكل التالي:

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

حيث:

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

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

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

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

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

m و M كتل الإلكترونات و الأنوية على الترتيب.

$Z_\alpha e$ شحنة الأنوية.

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

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

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

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

في حالة السكون مُعادلة شرودينجر مستقلة عن الزمن فُكُتبت على الشكل التالي:

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

حيث ψ : يُعبر عن دالة الموجة وتكون مُتعلقة بمواقع الجسيمات (إلكترونات+أنوية).

E : تُعبر عن القيمة الذاتية الموافقة.

في هذه الحالة نلاحظ أنَّ مُعادلة شرودينجر لـ N ذرة تحوي $3(Z + 1)N$ مُتغير، تحوي عدد كبير من المجاهيل، مما يجعلها مُستحيلة الحل، لذلك وُضعت عدَّة تقريبات لتبسيط حلها نذكر منها:

2.1.II. التقريب الأدياباتيكي (Born - Oppenheimer)

يعتبر هذا التقريب من أول التقريبات المستخدمة في حل معادلة شرودينجر للأنظمة المعقدة وهو يستند على أنَّ كتلة النواة أكبر بكثير من كتلة الإلكترونات، فإنَّ سرعتها أقل بكثير من سرعة الإلكترونات [4]، و بالتالي إهمال طاقتها الحركية (اعتبار طاقتها الحركية ساكنة مُقارنة بالإلكترونات) بأخذ طاقة تفاعل الأنوية كمقدار ثابت أي:

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

وعلى هذا الأساس اعتمد هذا التقريب بافتراض لأن حركة الإلكترونات منفصلة عن حركة النواة وبالتالي المهملون الكلي للجملة ينقسم إلى هاملتونيان إلكتروني و هاملتونيان نووي بالشكل:

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

حيث:

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

H_e : هاملتونيان الإلكترونات.

فتكون مُعادلة شرودينجر للإلكترونات بالشكل التالي:

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

باستخدام هذا التقريب نجد أن معادلة شرودينجر غير قابلة للحل الرياضي إلا من أجل ذرة الهيدروجين وأشباهاها نظرا لتعقيد التفاعلات بين الإلكترونات، فوجب استعمال تقريب آخر هو تقريب هرتري - فوك.

3.1.II. تقريب هارترى- فوك (Hartree - Fock)**1.3.1.II. تقريب هارترى (Hartree)**

اعتمد هارترى [5]، على نموذج الإلكترون الحر أي أن كل إلكترون يتحرك مستقل في الحقل المتوسط الناتج عن الأنوية،

ليتم إهمال حدّ تفاعل (إلكترون - إلكترون)، فالهاملتونيان الكلي للجملة يكتب بالشكل التالي:

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

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

يمثل الطاقة الكامنة للإلكترون i في حقل الأنوية k

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

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

R_k^0 : يُمثل موضع الأنوية.

و بالتالي يُكتب:

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

لتكون دالة الموجة الكلية للنظام كجدااء دوال الحالة لجميع الإلكترونات بالشكل:

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

أما الطاقة الكلية للنظام فهي مجموع الطاقات الموافقة لكل حالة إلكترونية وهي:

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

فتصبح مُعادلة شرودينجر للإلكترونات بالشكل:

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

وبالتالي الحلول الناتجة تُمثل القيم المتوسطة للطاقة باختبار كيفية Ψ_i حسب مبدأ التغيرات الذي يُنص على أنّ Ψ_i المفضلة هي الموافقة لقيمة E الأصغرية.

هذا يعني أنّ الإلكترون j يأخذ الموضع r_j و يخضع لكُمون الشبكة U_j ، مضاف له الكُمون الكولومبي،

و تكون دالة الموجة ضد تناظرية بالنسبة لتبادل العنصرين أي:

$$\psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_j, r_k, \dots) = -\psi(r_1, r_2, \dots, r_k, r_j, \dots) \quad (13-II)$$

2.3.1.II. تقريب فوك (Fock)

لاحظ فوك (Fock) في عام (1930م) [6]، أن الدالة الموجية لهالتري لا تحترم مبدأ باولي فقام ببعض التعديلات و التحسينات على تقريب هارتري (Hartree) بإدخال مبدأ السبين (Spin) لنظام الإلكترونات، أي أنه يُوجد $N!$ احتمال لوضع N إلكترون على N موضع. فنجد في أول إمكانية:

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

و ثاني إمكانية:

$$\psi_1(r_1)\psi_3(r_2)\psi_2(r_3) \dots \dots \dots \psi_N(r_N) \quad (15-II)$$

و عند إجراء كل التعديلات نحصل على $N!$ حد لنفس النوع.

حيث تعتبر دالة الموجة مجموع كل الحدود، بأخذ بعين الاعتبار الإشارتين (+) و (-) لتكون بشكل مُحدّد سلاتر (Slater).

$$\Psi(r_1, r_2, r_3, \dots, r_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \left| \begin{array}{c} \psi_1(r_1) \dots \dots \dots \psi_N(r_1) \\ \psi_1(r_N) \dots \dots \dots \psi_N(r_N) \end{array} \right| \quad (16-II)$$

: معامل التقنين (ثابت النظامية). $\frac{1}{\sqrt{N!}}$

نلاحظ أن هذا التقريب أكثر استعمالاً في الكيمياء الكمية لدراسة الجزيئات والذرات أما بالنسبة للجسم الصلب، فنستعمل طرق أكثر دقة لتحديد الخصائص الإلكترونية لنظرية دالية الكثافة.

4.1.II. نظرية دالية الكثافة (DFT)

الهدف الرئيسي لهذه النظرية هو الاعتماد على مبادئ ميكانيك الكم للتنبؤ بطاقات الارتباط الموجودة بين الذرات [7]، حيث تستخدم لتحديد خصائص نظام متعدد الجسيمات كحساب الطاقة الكلية E للنظام، باعتبار الكمون و دالة الموجة، و بالتخلي عن دالة الموجة وتحل محلها الكثافة الإلكترونية $\rho(r)$ لكتابة هذه المؤثرات و التي تكون كدالة للإحداثيات (x, y, z) ، وتكثُب الطاقة الكلية للنظام على الشكل:

$$E = E(\rho) \quad (17-II)$$

5.1.II. نظرية توماس - فارمي (Tomas - Fermi)

توصلا العالمان توماس و فارمي عام (1927م) ، للفكرة الأساسية لهذه النظرية التي تعتمد على نموذج إحصائي لتقريب التوزيع الإلكتروني حول الذرات حيث صاغوا الطاقة الكلية لغاز الإلكترونات اللامتجانس بافتراض الكثافة الإلكترونية لها عبارة عن غاز مُتجانس [8]، حيث يمكن تقدير احتمال وجود إلكترون في عنصر الحجم و يتوافق مع كثافة الإلكترون و اعتبارها ثابتة في كل منطقة من المناطق المقسمة بعد إجراء تقسيم لمنطقة بريلوين [9]، و بالتالي تكون الطاقة الكلية للنظام E كما يلي:

$$E = \int \epsilon_i [\rho(r)] dr \quad (18-II)$$

حيث أن كثافة الغاز المتجانس هي:

$$\rho = \frac{1}{3\pi^2} \left(\frac{2m_e}{\hbar^2} \right)^{3/2} E_f^{3/2} \quad (19-II)$$

E_f : تمثل طاقة فيرمي.

و الطاقة الحركية لهذا الغاز هي:

$$T = \frac{3}{5} \rho E_f \quad (20-II)$$

من المعادلتين السابقتين نجد أن:

$$T = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} \rho^{5/3} \quad \text{و} \quad E_f = \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} \rho^{2/3} \quad (21-II)$$

فالطاقة الحركية لتوماس - فارمي هي:

$$T_{TF} = \int T dr \Rightarrow T_{TF} = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3} dr \quad (22-II)$$

نلاحظ أن هذه النظرية أهملت الارتباط بين الإلكترونات، فكانت النتائج ضعيفة فأصبحت بذلك الطاقة الكلية لنظام الإلكترونات في هذا التقريب بالشكل:

$$E_{TF} = \frac{3}{5} \frac{\hbar^2}{2m_e} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho^{5/3} dr + \int V(r) \rho(r) dr + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} dr dr' \quad (23-II)$$

وعلى هذا أجرى العلماء بعدها عدة تحسينات منها:

1.5.1.II. فعل التبادل المقترح من طرف ديراك (Dirac)

بعد سنوات من (1930م) أضاف ديراك فعل التبادل لتحسين النظرية السابقة

$$E_{TFD} = E_{TF} - C_x \int \rho^{4/3} dr \quad (24-II)$$

لكن لوحظ أن هذا الفعل غير قادر على تكرار البنية الإلكترونية لطبقة من الذرات.

2.5.1.II. فعل الارتباط المقترح من طرف فيغنر (Wigner)

$$E_c[\rho] = - \frac{0,056\rho^{4/3}}{0,079+\rho^{1/3}} \quad (25-II)$$

6.1.II. نظرية هوهنبارغ-كوهن (Hohenberg – Kohn)

قام العالمان هوهنبارغ و كوهن عام (1964م)، بوضع القاعدة الأساسية للنظرية التي اثبتت وجود علاقة تابعة بين

الطاقة و الحالة الأساسية للجسيمات وكثافة إلكتروناتها [10]. و تعتمد على نظريتين:

النظرية الأولى: تنص على أن الطاقة الكلية لنظام الإلكترونات المتفاعلة في كمون خارجي V_{ext} هو دالية وحيدة لكثافة

$$E = E(\rho)$$

النظرية الثانية: برهن العالمان أن الطاقة الكلية للنظام، في الحالة الأساسية هي نفسها دالة الكثافة الإلكترونية، التي تعطي الحد

الأدنى للطاقة.

$$E(\rho_0) = \text{Min } E(\rho) \quad (26-II)$$

و تُكتب دالية الطاقة بالشكل التالي:

$$E(\rho) = \langle \psi | H | \psi \rangle \quad (27-II)$$

$$F_{H,K}(\rho) = \langle \psi | T + U | \psi \rangle \quad (28-II)$$

حيث:

U: يمثل كُمون تفاعل الإلكترونات.

T: تمثل الطاقة الحركية للإلكترونات.

و عند إدخال تقريب هرتري نجد أن:

$$F_{H,K}(\rho) = \frac{1}{2} \iint 2 \frac{\rho(r)\rho(r')}{|r-r'|} drdr' + G(\rho) \quad (29-II)$$

وتمثل G(ρ): الطاقة الحركية للإلكترونات مع إضافة الفرق بين طاقة التفاعل الحقيقية و طاقة تفاعل هرتري.

بعد كل التعديلات عجزت النظرية في تحديد الطاقة و كثافة الشحنة للحالة الأساسية من اجل كُمون خارجي.

7.1.II. نظرية كوهن - شام (Kohn- Sham)

1.7.1.II. مبدأ (كوهن شام)

مبدأهما تحويل نظام جملة إلكترونات متفاعلة ضمن كُمون حقيقي إلى نظام وهمي لإلكترونات غير متفاعلة ضمن كُمون

كوهن - شام المتولد عن إلكترونات و الأنوية الأخرى التي لها نفس الكثافة ρ(r) لوصف الحالة الإلكترونية [11]، و لأجل ذلك تم استبدال دالية الطاقة لهوهنبارغ كوهن بنظام من المعادلات المتعاكسة ذاتيا.

2.7.1.II. معادلة (كوهن - شام)

في عام (1965م) قام العالمان بالاعتماد على مبدأ التغيرات بكتابة كثافة الإلكترونات كمجموعة لكثافة الجسيمات لإيجاد

طاقة الحالة الأساسية، و على هذا تعطى كثافة احتمال تواجد الشحنة بالشكل التالي:

$$\rho(r) = \sum \psi_i^*(r)\psi_i(r) \quad (30-II)$$

الطاقة الكلية للإلكترونات هي:

$$E_e = T + V \quad (31-II)$$

طاقة هرتري-فوك:

$$E_{HF} = T_0 + (V_H + V_x) \quad (32-II)$$

بحيث:

T: الطاقة الحركية للجسيمات في حالة التفاعل.

V: كُمون التفاعل (إلكترون- إلكترون).

V_H: كُمون هرتري.

T₀: الطاقة الحركية للإلكترونات الحرة.

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

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

لتصبح الدالية $F_{H,K}$ كما يلي :

$$F_{H,K} = T + V + T_0 - T_0 = T_0 + V_H + (V_x + V_c) \quad (33-II)$$

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

بالتالي دالية الطاقة الكلية هي:

$$E(\rho) = T_0(\rho) + V_H + V_{xc} + V_{ext}(\rho) \quad (34-II)$$

و منه تكون مُعادلة كوهن-شام بالشكل:

$$(T + V_{ei}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r))\phi_i(r) = \epsilon_i\phi_i(r) \quad (35-II)$$

3.7.1.II. حلول مُعادلة (كوهن - شام)

مبدئياً تعتمد طرق حساب بُنية عُصابات الطاقة على نظرية دالية الكثافة (DFT)، و تُرتَّب حسب استعمالها

للكثافة، و للكُمون و المدارات كوهن-شام [12]، حيث تستخدم المدارات لتطبيق طريقة الموجة المستوية المتزايدة خطياً لتكون

دالة الموجة الأساسية لها كالتالي:

$$\Psi_i(r) = \sum C_{i\alpha}\phi_\alpha(r) \quad (36-II)$$

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

ولإيجاد المعاملات $C_{i\alpha}$ ، يَجِب حل المعادلات الأساسية عملياً بطريقة الدورات التكرارية الممثلة في مخطط الشكل (1-II) حيث

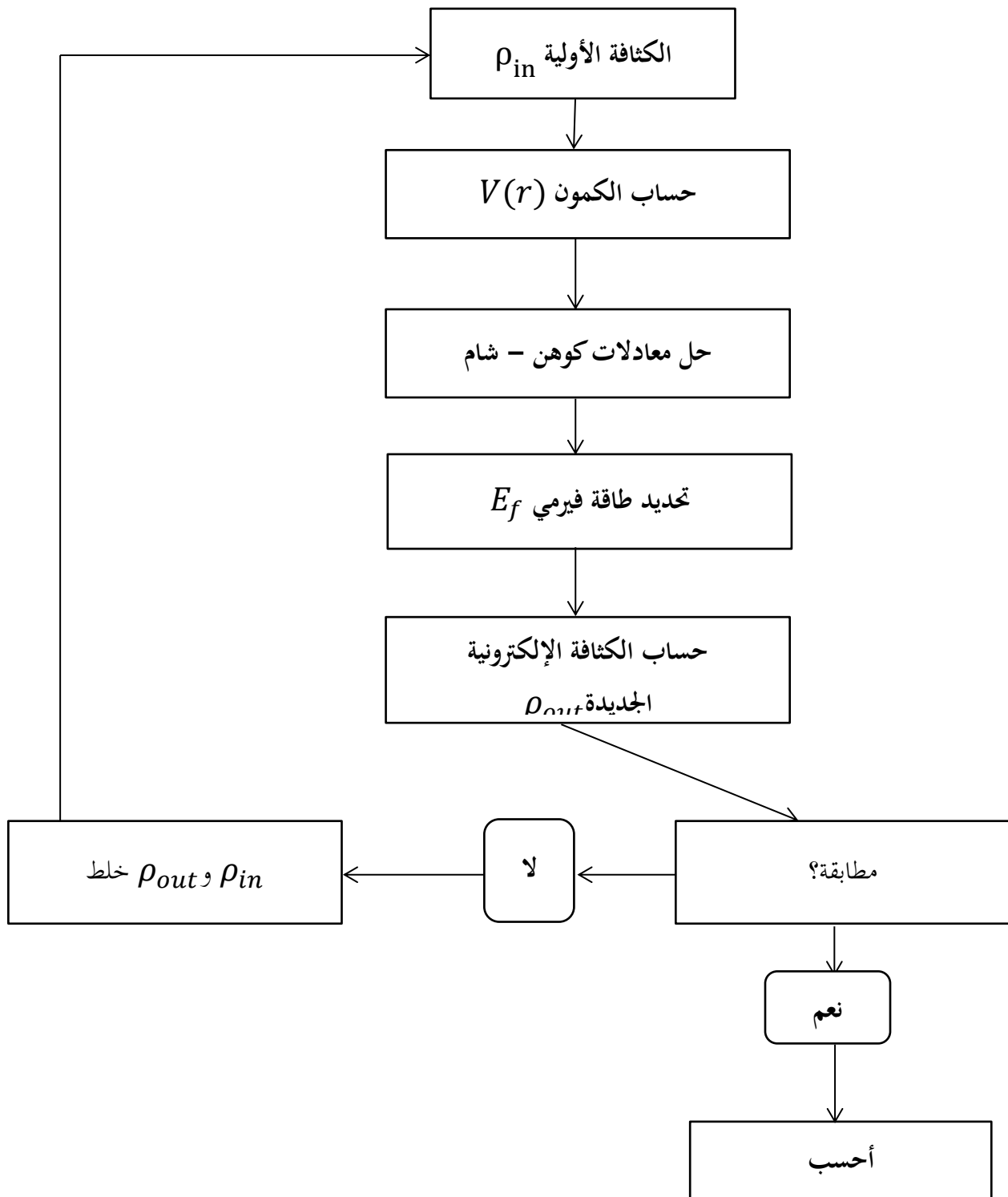
تأخذ طاقة التّظام القيمة الأصغرية، و عليه تكون حُلُول مُعادلة كوهن-شام بالشكل:

$$(H - \epsilon_i O)C_i = 0 \quad (37-II)$$

حيث:

H : هاميلتونيان كوهن-شام.

O : مصفوفة التغطية.



الشكل II-1: مُخطط لنظرية دالية الكثافة (DFT).

8.1.II. التقريبات

1.8.1.II. تقريب كثافة الموضع (LDA Approximation of Local

(Density

تقريب كثافة الموضع هو تقريب لنظام الإلكترونات غير المتجانس باعتباره موضعياً متجانساً [13], بحيث تُعطي طاقة

(تبادل-ارتباط) بالشكل:

$$E_{xc}^{LDA}(\rho) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho(r)) dr^3 \quad (38-II)$$

باستخدام مبدأ الشين تكتب طاقة تبادل ارتباط بالشكل:

$$E_{xc}^{LSDA}(\rho \uparrow, \rho \downarrow) = \int \rho(r) \varepsilon_{xc}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)) dr^3 \quad (39-II)$$

و التي تقسم إلى:

$$\varepsilon_{xc}(\rho) = \varepsilon_x(\rho) + \varepsilon_c(\rho) \quad (40-II)$$

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

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

و لحساب الكثافة الإلكترونية نقوم بالجمع على كل المدارات كالتالي:

$$\rho(r) = \sum \psi_i^*(r) \psi_i(r) \quad (41-II)$$

2.8.1.II. تقريب التدرج المعمم (GGA Approximation of the Generalized

(Gradient

تعاد ترجمة النتائج المتحصل عليها في تقريب كثافة الموضع (LDA) على شكل سلسلة لمنشور تايلور في تقريب التدرج

المعمّم (GGA) [14-15].

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

$$E_{xc}^{GGA}(\rho \uparrow(r), \rho \downarrow(r)) = \int (f(\rho \uparrow, \rho \downarrow, \nabla \rho \uparrow, \nabla \rho \downarrow)) dr^3 \quad (42-II)$$

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

3.8.1.II. تقريب أنجل و فوسكو (Approximation GGA - EV)

كما هو معروف أنّ كلاً من تقريبات كثافة الموضع (LDA) و تقريب التدرج المعمّم (GGA) تُعطي قيمة الفاصل

الطاقي أقلّ بكثير من القيم التجريبية، و سبب ذلك هو أنّ كلاً من تقريبي كثافة الموضع و التدرج المعمّم لديهما شكل بسيط،

بحيث لا يكفيان للحصول على الصيغة الحقيقية و الدقيقة لكمون (تبادل-ارتباط)، لذلك قام كل من **Vosko** و **Engle**

بالبحث في هذا العجز من أجل إيجاد أفضل صيغة لكمون (تبادل - ارتباط)، و التي تكون فيها طاقة التبادل أقل [16].

9.1.II. طريقة شبه الكمون (Pseudo – Potentiel)

و وضعت هذه الطريقة من أجل تبسيط الحسابات، حيث قام فرمي (Fermi) (1934م) بطرح طريقته التي يتناول فيها دراسة الحالة الذرية للطبقات الرقيقة، و التي استعملها فيما بعد هيلمان (Hellman) سنة (1950م) عند دراسته لمستويات الطاقة للألكانات [17]، و من ثمَّ إيجاد خواص أنصاف النواقل، و التي تُعتبر امتداداً لطريقة (OPW) [13-14].

تكتب الدالة Φ_k^c كمجموع دوال الموجة للحالات الذرية المشغولة قليلاً Φ_k^c .

$$\Psi_k = \Phi_k^v + \sum_c b_c \Phi_k^c \quad (43-II)$$

حيث أن دالة الموجة Ψ_k يمكن أن نجدها مُتعامدة مع كل الحالات القليلة Φ_k^c .

$$\langle \Phi_k^v | \Phi_k \rangle = 0 \quad (44-II)$$

$$\Phi_k = \Phi_k^v - \sum_c \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c \quad (45-II)$$

Ψ_k تحقق مُعادلة شرودينجر.

$$H\Psi_k = E_k\Psi_k \quad (46-II)$$

بالتعويض نجد:

$$H\Phi_k^v - H\sum_c \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c = E_k\Psi_k \quad (47-II)$$

إذاً:

$$H\Psi_k^v - E_k^c \sum_c \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c = E_k\Psi_k = E_k[\Phi_k^v + \sum_c -\langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c] \quad (48-II)$$

$$H\Psi_k^v + \sum_c (E_k - E_k^c) \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c = E_k\Phi_k^v \quad (49-II)$$

$$V_R\Phi_k^v = \sum_c (E_k - E_k^c) \langle \Phi_k^c | \Phi_k^v \rangle \Phi_k^c \quad (50-II)$$

و منه تُكتب المعادلة (48-II) على النحو التالي:

$$(H + V_R)\Phi_k^c = E_k\Phi_k^v \quad (51-II)$$

أي:

$$\left(\frac{p^2}{2m} + V_e + V_R\right)\Phi_k^v = E_k\Phi_k^v \quad (52-II)$$

حيث V_R : كمون التنافر الموجب.

2.II. تعريف و استخدام برنامج المبادرة الإسبانية للمحاكاة الإلكترونية لآلاف من الذرات**(Siesta)**

يُعتبر مُصطلح Siesta مختصر للجمله باللغة الإنجليزية

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

1.2.II. تعريف برنامج Siesta

هي طريقة و تنفيذ برنامج الكمبيوتر الخاص بها لإجراء عمليات حسابية فعالة للهيكال الإلكتروني، و محاكاة الديناميكيات الجزيئية للجزيئات و المواد الصلبة فقد كُتب هذا البرنامج بواسطة لغة فورتران 90، و يُستخدم في نظرية دالية الكثافة لتحديد الخصائص الفيزيائية لمجموعات من المعادن [19].

2.2.II. الخصائص الأساسية لبرنامج Siesta

يتمتع هذا البرنامج بعدة خصائص أهمها:

- يعتمد هذا البرنامج على الشروط الحدية الدورية.
- يستعمل هذا البرنامج الكُمون الزائف غير المحلي لـ: (Kleinman-Bylander) الذي تم إنشاؤه ببرنامج آخر يسمى ATOM [20-21].
- يركز على عدة (PAO) و هو كُمون المدارات العددية الذرية.
- تتم الحسابات في هذا البرنامج وفقاً لمخطط كوهن-شام التابع لنظرية دالية الكثافة الموضع.
- يُمكن من إجراء الحسابات إمّا على التوازي أو التسلسل ضمن حواسيب لها نسبة كافية.

3.2.II. استخدامات البرنامج

يمكننا الاستفادة من هذا البرنامج من خلال [20]:

- القيام بعمليات الاسترخاء للبنى، بغرض الحصول على البنى الأكثر استقراراً.
- القيام بتحريك الجزيئي لثوابت الخلية الأولية.
- القيام بالحسابات في حالة تواجد السبين.
- حساب الكثافة الإلكترونية.
- حساب عزم ثنائي الأقطاب.
- حساب كثافة الحالات.
- حساب الطاقة الكلية للنظام المدروس.
- حساب ثوابت الخلية الأولية.

- حساب القوى المطبقة على الذرات.
- حساب بُنية عُصابات الطاقة.

و كغيرها من البرامج الحسابية، يتطلب هذا البرنامج إدخال عدّة مُعطيات مُهمّة تتعلق بالّظام (المشكّل) المدروس، فهو يحتاج إلى التعريف بالخلية الأساسية المكوّنة للّظام و ذلك انطلاقاً من الزوايا و أشعة الوحدة الثلاثة، ثم إعطاء المواقع الذرية الابتدائية لذرات الخلية الأولى، أمّا في حالة دراسة العناقيد فيجب وضعها داخل عُلبة مُحاكاة (خلية كبيرة) تجنباً للتفاعلات الحادثة بين ذراتها و الذرات المجاورة لها و الموجودة ضمن صورتها في جميع الجهات. كما لنا حُرّية الاختيار في استعمال القاعدة المتعلقة بكل مدار (I, n) فلدينا القاعدة البسيطة (SZ) و التي تُستخدم عند استعمال مدارات سلتر (Slater) ممّا يعني أخذ مدار واحد [17]، في حين أنّ القاعدة الثنائية (DZ) [18-19] يتم فيها أخذ مدارين، كما يُمكننا اختيار دراسة الأنظمة و هي في حالة استقطاب باستعمال القاعدة البسيطة المستقطبة (SZP) أو الثنائية المستقطبة (DZP) ، على أنّ اعتمادنا على هته الأخيرة ستجعل النتيجة المتوصل إليها دقيقة، من خلال تمتّع النظام المدروس بدرجة حُرّية أكبر، و بالمقابل سيستغرق الحساب وقتاً أطول.

كما أنّ هناك مُتغير آخر يجب إدراجه في الحساب لما يلعبه من دور كبير في دقّة النتائج و مُدة الوقت المستغرق و هي طاقة الشبكة (E_{mesh}) و المعرفة بالشعاع k في الموجة المستوية، و أيضاً التقسيمات (النقاط) الموجودة ضمن منطقة بريلوين الأولى و التي تُعطي حلاً لمعادلة كوهن-شام، التي لها تأثير مُباشر على نتيجة الحل، حيث $k = 0$ تُوافق تقريب النقطة Γ ، لذا يجب علينا أخذ ما يكفي في هذه المنطقة من التّقط الكافية للدراسة، كما يَسمح لنا برنامج **Siesta** باختيار نوع (تبادل-ارتباط) الموجود في النظام للاستعانة به في الحساب، كالذي سنستخدمه نحن و هو تقريب التدرّج المعمّم (GGA) لـ: **Perdew-Burke-Ernzerhof** [20].

في حين يتم اختيار شبه الكُمون المستعمل في إطار تقريب التدرّج المعمّم من أجل حساب الكثافة الإلكترونية عند نفس التقريب، و يُمكن أيضاً إضافة العديد من المتغيرات للبرنامج قبل بدأ الحساب و ذلك بعد البحث عن القيم المثلى لها بغرض تحسين التقارب في حساب الكثافة الإلكترونية.

فعملية استرخاء البُنى في جميع اتجاهات محاور الإحداثيات تجعلنا نبحث عن البُنى التي تتميز بطاقة أقل، و التي تتم إمّا بطرق ثابتة (statique) كطريقة التدرّج المقارن (CG) أو بطرق ديناميكية مثل (محاكاة التلدين... الخ)، كما يُوفر لنا هذا البرنامج إمكانية التّحكم في بعض المواضع الذرية، كأن نثبّت البعض و نترك البعض الآخر في حالة استرخاء.

II.1.3.2. استخدام تطبيق محاكاة التلدين (Simulated annealing)

قام S. Kirkpatrick et al سنة (1982م) [21]، باقتراح تطبيقه الذي استعمل فيه خوارزمية متروبوليس (1953م) التي تصف تطور نظام حراري للوصول إلى طاقة أدنى.

وبما أن عدد العناقيد المشكّلة حسب عدد الذرات في تزايد أُسي، فمن الصّعب إحصاءها، فوجب تطبيق طريقة إحصائية فعّالة للحصول على تشكيلات للعناقيد بحسب عدد الذرات، و من بين أكثر و أفضل الطرق استعمالاً في دراسة العناقيد هي طريقة محاكاة التلدين، حيث تتركز هذه الطريقة على مبدأ الحصول على طاقة دُنيا للنظام المدروس من أجل استقرار أكبر و يكون هذا عند تطبيقها على الأنظمة الصغيرة.

II.2.3.2. مبدأ تطبيق محاكاة التلدين

تستعمل فكرة تطبيق محاكاة التلدين على التغيير في درجة حرارة النظام المدروس، و مبدأها افتراض أن النظام يتكون من N بُنية، فمن الضروري دراسة كل بُنية لهذا النظام للتوصّل إلى طاقة دنيا لها، من خلال هذا التطبيق نتحصل على التشكيلة الأمثل بطاقة كَلّية أقل.

I.3.3.2. طريقة تطبيق محاكاة التلدين

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

ففي حالة تعريض الذرات إلى درجات حرارة مُنخفضة يتمُّ الحصول على نوعين من الجسم الصلب:

- في حالة الانخفاض الحاد لدرجات الحرارة، ينتج لنا هيكل ذا بُنية غير مُتبلورة (لا بلوري) ذا طاقة محلية دنيا.
- في حالة الانخفاض التدريجي، فيتمُّ فيه الحصول على بُنية مُتبلورة (معدن بلوري)، تكون طاقته الكَلّية أقل ما يُمكن.

فعلى الرغم من كون التبريد التدريجي هو الأمثل، إلا أنّنا نجد بعض العيوب داخل البلورات.

II.4.3.2. الشروط الابتدائية و خوارزمية التكرار

يتم أخذ طاقة الحل الأولي للطاقة الأولية $E = E_0$ بشكل عشوائياً ضمن فضاء الحلول الممكنة، وحينها يتم حساب هذه الطاقة على أساس المتغيرات المدخلة في بداية الحل و التي تتميز بدرجة حرارة $T = T_0$ ، ويكون هناك تعديل لعناصر مُعينة في الحل عند كل تكرار من الخوارزمية، هذا التعديل للحصول على مقدار صغير يمثل التغير في الطاقة ΔE للنظام المدروس.

و يُمكن التمييز بين طريقتين يتم الأخذ بهما عند التغيير في درجة الحرارة و هما:

الطريقة الأولى: يتم فيها تكرار الخوارزمية عند نفس درجة الحرارة.

الطريقة الثانية: يتم فيها التكرار أثناء الرفع أو الانخفاض في درجة الحرارة.

على أنّ الخوارزمية تتوقف في كلاً الحالتين عندما يُصبح النظام ثابتاً.

و يتأثر النظام المدروس بعامل درجة الحرارة، حيث أن ارتفاعها يجعل هذا النظام يمتلك درجة حرية أكبر للتحرك و البحث عن الحل الذي يكون بالضرورة يوافق الطاقة الأقل، في حين نجد طاقة النظام تنخفض تلقائياً عند درجات الحرارة المنخفضة، لتظهر بذلك حلولاً متعددة يُمكن تقبلها، ليأتي هنا دور الخوارزمية في منع الوقوع في هذا الأمر، من خلال تجنّب السقوط في الحد الأدنى للطاقة المحلبة لا الكليّة.

إذا طريقة محاكاة التلدين تستند على عملية الانتقال من حالة طاقة عالية (درجة حرارة مُرتفعة) إلى حالة ذات طاقة مُنخفضة (درجة حرارة مُنخفضة جداً)، ففي حالة الأنظمة الذرية الصغيرة أو العناقيد فيتم البحث عن الطاقة الكليّة الدنيا، و هذه الأخيرة تتعلق بحسب المواقع الذرية التي تشغلها ذرات هذا النظام و التي تكون بدورها خاضعة لعملية الاسترخاء [22-23].

II.5.3.2. المعايير المُستخدمة في تطبيق محاكاة التلدين

القواعد التي يجب مُراعاتها عند استخدام تطبيق محاكاة التلدين:

- أن تكون درجة الحرارة المعرض لها النظام في البداية عالية بما فيه الكفاية، و ذلك للتغلب على الحواجز الطاقية لبُنية هذا النظام، كما ينبغي وضع ذرات العناقيد ضمن عُلبة محاكاة كبيرة بما فيها الكفاية لتجنب التفاعلات الممكنة حُصولها مع الذرات المجاورة لها عند تطبيق الشروط الحدية الدورية.
- اختيار درجات الحرارة العالية شريطة أن لا تصل إلى حدّ تفكيك المعدن كُلياً. ففي حالة البنى الجزيئية الصغيرة تُصبح الدرجة هذه مُنخفضة نوعاً ما عن درجة حرارة المعدن.

فعند تطبيقنا لبرنامج محاكاة التلدين على النظام المدروس، فإنه يتم المرور على عدّة بُنى، يتم إثناؤها استغراق وقت أطول. في هذه الرسالة، جميع الحسابات التي تم إجراؤها على عناقيد كل من معدن الفضة، الذهب، النحاس و البلاينيوم و المتشكلة انطلاقاً من العنقود الذي يحوي ثلاث ذرات إلى غاية العنقود الذي يحوي عشرة ذرات كانت باستخدام برنامج Siesta المعتمد على نظرية دالية الكثافة و التي يُستخدم خلالها تقريب التدرُّج المعتم (GGA)، أمّا بالنسبة لمعيار التقارب المأخوذ خلال الحسابات فهو: 5.10^{-4} و ذلك خلال جميع مراحل الحساب، على أن يتم الحفاظ على غلبة المحاكاة لتجنب التفاعلات بين عناقيد كل خلية، حيث حجم الخلية المأخوذ هو 20 \AA مع الأخذ بالتقريب المتواجد عند النقطة $k=0$ و الذي يُوافق Γ كعينة أساسية في منطقة بربلوين.

و للإشارة فإنّ عناقيد المعادن النبيلة سُنسَحَن إلى درجة حرارة 1000 K و ذلك في 1000 تكرارة ليتم تركها بعد ذلك تتوازن عند هذه الدرجة لحوالي 500 تكرارة، و في الأخير يتم تبريدها ببطء إلى درجة حرارة 0 K في 1000 تكرارة، لتتحصّل في الأخير على المواقع النهائية لذرات العناقيد المتشكلة الأكثر استقراراً.

مراجع الفصل الثاني

- [1] Yamina Chaballah, Etude «ab initio» des propriétés optiques et magnétique des surfaces des nitrures XN des métaux de transition, X= (Fe, Co, Ni, Cu), Thèse de doctorat, Université mouloud mammeri de Tizi Ouzou (2014).
- [2] Bioud Nadhira, Etude des propriétés structurales, élastique et thermodynamiques des halogénures à base de cuivre, Thèse de doctorat, Université de sétif 1 (2018).
- [3] بري السعدي، مساهمة في دراسة الخصائص الفيزيائية , أطروحة دكتوراه، جامعة سطيف 1, (2013م).
- [4] M. Born and J. R. Oppenheimer, Zur Quanttheorie der Moleculen. Ann. Phys. pages 457-484, 87 (20) (1927).
- [5] D. R. Hartree, The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. Proc. Cambridge philos. Soc. pages 89-110, 24 (1) (1928) .
- [5] V. Fock, Naherungsmethode zur Losung des quantenmechanischen Mehrkorperproblems. Z. Phys. pages 126-148, 61 (1-2) (1930).
- [4] L. H. Thomas, The calculation of atomic fields. Proc. Cambridge Philos. Soc. pages 542-548, 23 (5) (1927).
- [6] E. Fermi, Eine statistische Methode zur Bestimmung einiger Eigenschaften des Atoms und ihre Anwendung auf die Theorie des periodischen Systems der Elemente. Z. Phys. pages 73-79, 48 (1-2) (1928).
- [7] P. Hohenberg and W. Kohn, Inhomogeneous Electron Gas. Phys. Rev. pages 864-871, B136 (3B) (1964).
- [8] L. J. Sham and W. Kohn, One-Particle Properties of an Inhomogeneous Interacting Electron Gas. Phys. Rev. pages 561-567, 145 (2) (1966).
- [9] S. Cottenier, Density Functional Theory and the Family of (L) APW-methods: a step-by-step introduction. version 1.05. August 6 (2004).
- [10] J. P. Perdew and W. Wang, Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. Phys. Rev. pages 13244-13249, B45 (23) (1992).
- [11] J. P. Perdew, S. Burke and M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple. Phys. Rev. Lett. pages 3865-3868, 77 (18) (1996).
- [12] Z. Wu and R. E. Cohen, More accurate generalized gradient approximation for solids. Phys. Rev. B73 (23) (2006) pages 235116-1-235116-6.
- [13] H. Hellmann and W. Kassatotschkin, Die metallische Bindung nach dem kombinierten Näherungsverfahren. Acta Physicochim. pages 23-44, 5 (1936).

- [14] C. Herring, A New Method for Calculating Wave Functions in Crystals. *Phys. Rev.* page 1169, 57(12) (1940).
- [15] J. R. Chelikowsky and M. L. Cohen, Nonlocal pseudopotential calculations for the electronic structure of eleven diamond and zinc-blende semiconductors. *Phys. Rev.* page 556, B14 (2) (1976).
- [16] P. Ordejón, E. Artacho and J. M. Soler, Self-consistent order-N density-functional calculations for very large systems. *Phys. Rev.* pages 10441-10443, B53 (16) (1996).
- [17] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. García, J. Junquera and P. Ordejón, D. Sánchez-Portal, the siesta method for ab initio order $-N$ materials simulation. *J. Phys. Condens. Matter.* pages 2745-2779, 14 (11) (2002).
- [18] J. L. Rivail, *Elements de chimie quantique à l'usage des chimistes* (InterEdition/CNRS Editions. Chap 4 (1994).
- [19] O. F. Sankey and D. J. Niklewski, Ab initio multicenter tight-binding model for molecular-dynamics simulations and other applications in covalent systems. *Phys. Rev.* pages 3979- 3995, B40 (6) (1989).
- [20] D. Sanchez-Portal, E. Artacho and J. M. Soler, Analysis of atomic-orbital basis sets from the projection of plane-wave results. *J. Phys. Condens. Matter* 8 (21) (1996).
- [21] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.* pages 3865-3868, 77 (18) (1996).
- [22] S. Kirkpatrick, C. D. Gelatt and M. P. Vecchi, Optimization by simulated annealing. *Science.* pages 671- 680, 220 (4598) (1983).
- [23] L. Ingber, Simulated annealing: Practice versus theory. *J. Math. Comput. Modelling.* pages 29-57,18 (11) (1993).
- [24] P. J. M. van Laarhoven and E. H. L. Aarts, *Simulated Annealing: Theory and Applications*, D. Reidel, Publishing company, Kluwer Academie Publishers, Dordrecht, The Netherlands (1987).
- [25] N. E. Collins, R. W. Egelese and B. L. Golden, Simulated Annealing-An Annotated Bibliography. *Am. J. Math. Management Sci.* pages 209-307, 8 (3) (1988).

الفصل الثالث

النتائج و المناقشة

مقدمة

في السنوات الأخيرة إهتم الباحثين بشكل كبير بدراسة الخصائص الفيزيائية و الكيميائية لعناقيد معدن الذهب و الذهب المطعم بالبلاتينيوم, و قد أثبتت تمتعها بخصائص بنيوية و إلكترونية و مغناطيسية فريدة [1] مقارنة بالمادة في حالتها البلورية [2]- [3], و أبرزت أهميتها بتطبيقها في مجالات عديدة.

فمعظم الدراسات النظرية و التجريبية اهتمت بدراسة و تطوير تلك الخصائص على البنى المستقرة لعناقيد الذهب الحر و الذهب المطعم. و تحقيقا لهذه الأهداف سنسعى في هذا الفصل لدراسة الخصائص البنيوية و الإلكترونية و المغناطيسية و الضوئية لعناقيد الذهب و الذهب المطعم بالبلاتينيوم و على أحجام متتالية (Au_n ($n=2-10$), $Pt Au_n$ ($n=1-9$). حيث نسعى لتحليل النتائج المتوصل إليها و مقارنتها بنتائج الأعمال السابقة.

و تم إجراء هذه الدراسة في إطار نظرية دالية الكثافة (DFT) و باستخدام تقريب كثافة الموضع (LDA) و تقريب التدرج المعمم (GGA).

1.III. الخصائص البنيوية و الإلكترونية و المغناطيسية و الضوئية لعناقيد معدن الذهب

Au_{n+1} و الذهب المطعم بذرة البلاتينيوم $PtAu_n$ ($n = 1 - 9$)

1.1.III. دراسة الخصائص البنيوية

تعتمد الخصائص البنيوية لعناقيد معدن الذهب الحر و الذهب المطعم بذرة البلاتينيوم على بنية العناقيد و مواقع الذرات و متوسط طول الرابطة بينها.

1.1.1.III. العناقيد $PtAu_n$ و Au_{n+1}

باختيار نظرية دالية الكثافة (DFT) و باستعمال تقريبي (GGA) و (LDA) للوصول للبنى الأكثر استقرار و المتمتعة بطاقة أقل. سنوضح في هذا العمل البنى الإلكترونية المتوصل إليها لعناقيد Au_n ($n = 1 - 10$) و عناقيد $PtAu_n$ من ($n = 1 - 9$) و هذا باستعمال تطبيق محاكاة التلدين (SA) التي تتم عبر المراحل التالية:

المرحلة (1): قمنا بوضع مجموعة عشوائية مكونة من ذرة في علبة محاكاة عنقود.

المرحلة (2): تسخين العناقيد برفع درجة حرارة النظام إلى حوالي $T = 1000^\circ K$ في 1000 تكرارة.

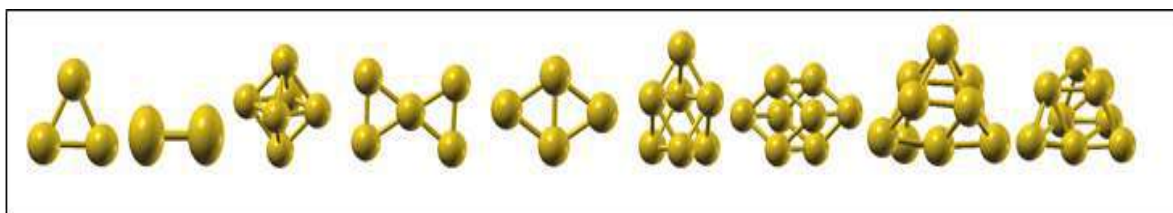
المرحلة (3): تستقر درجة حرارة النظام في $T = 1000^{\circ}\text{K}$ لحوالي 500 تكرارة.

المرحلة (4): نقوم بخفض درجة حرارة النظام تدريجياً إلى $T = 0^{\circ}\text{K}$ في 1000 تكرارة.

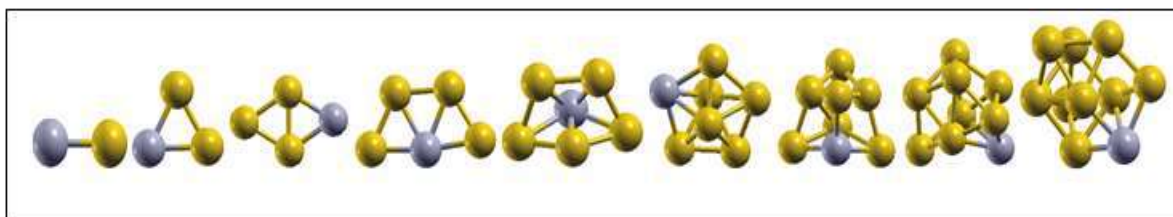
و الشكلين (1-III) و (2-III) يمثلان عناقيد معدن الذهب النقي الأكثر استقراراً و عناقيد معدن الذهب المطعم بذرة

البلاتينيوم على التوالي:

حيث تم تطعيم ذرات الذهب بذرة البلاتينيوم بشكل عشوائي.



الشكل (1-III): عناقيد معدن الذهب النقي Au_n الأكثر استقراراً من أجل $(n=1-9)$.



الشكل (2-III): عناقيد معدن الذهب المطعم بذرة البلاتينيوم PtAu_n من أجل $(n=1-9)$.

2.1.1.III. متوسط طول الرابطة

تم حساب متوسط طول الرابطة لعناقيد الذهب الحر بالعلاقة:

$$R_{\text{Au}} = \frac{\sum R_{\text{Au-Au}}}{n} \quad (1\text{-III})$$

حيث: $R_{\text{Au-Au}}$ هو طول الرابطة بين ذرتين من الذهب.

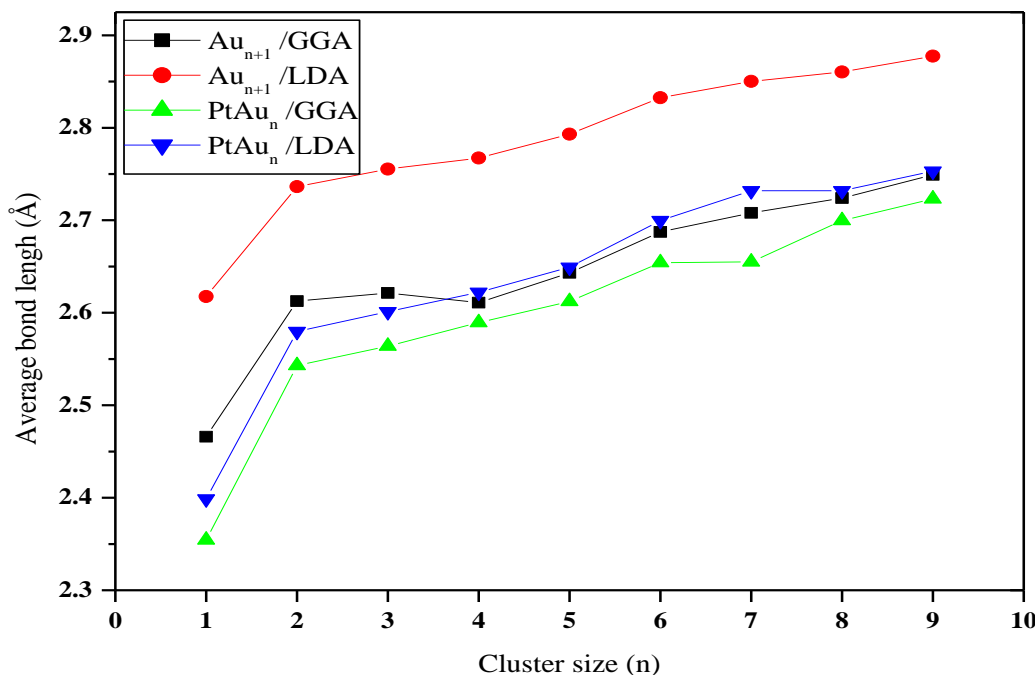
و للذهب المطعم بذرة البلاتينيوم بالعلاقة:

$$R_{\text{PtAu}} = \frac{\sum R_{\text{Au-Au}} + \sum R_{\text{Pt-Au}}}{n} \quad (2\text{-III})$$

حيث: $R_{\text{Pt-Au}}$ هو طول الرابطة بين ذرة من الذهب و ذرة من البلاتينيوم.

و تم استخراج طول الرابطة بين ذرات عناقيد معدني الذهب و الذهب المطعم بذرة البلاتينيوم من برنامج XCRYSDEN .

و يمثل الشكل (3-III) المنحنى البياني لمتوسط طول الرابطة بين الذرات بدلالة حجم العنقود.



الشكل (3-III): متوسط طول الرابطة للعناقيد Au_{n+1} و $PtAu_n$ بدلالة حجم العنقود من أجل $(n=1-9)$.

من خلال منحنى الشكل (3-III) يتضح أن متوسط طول الرابطة يزداد بازدياد حجم العنقود مهما كان التقريب المستخدم، نلاحظ أن العناقيد Au_{10} , Au_6 , Au_2 تتميز بمتوسط طول رابطة يقدر بـ 2.62 \AA , 2.77 \AA , 2.86 \AA بتقريب (LDA) و 2.46 \AA , 2.63 \AA , 2.70 \AA بتقريب (GGA) على الترتيب، بينما عناقيد $PtAu_5$, $PtAu_1$ و $PtAu_9$ فمتوسط طول الرابطة بتقريب (LDA) يقدر بـ 2.40 \AA , 2.64 \AA , 2.73 \AA و بتقريب (GGA) بـ 2.35 \AA , 2.58 \AA , 2.70 \AA . بمقارنة ما سبق نلاحظ وجود اختلاف طفيف لمتوسط طول الرابطة لنفس العنقود من العناقيد السابقة في تقريبن مختلفين (LDA) و (GGA).

كما سجلنا متوسط طول الرابطة للعناقيد Au_8 , Au_6 , Au_2 بتقريب (LDA) بـ 2.62 \AA , 2.77 \AA , 2.85 \AA و بتقريب (GGA) بـ 2.46 \AA , 2.63 \AA , 2.71 \AA على الترتيب، بينما عناقيد $PtAu_5$, $PtAu_1$ و $PtAu_7$ فمتوسط طول الرابطة بتقريب (LDA) يقدر بـ 2.40 \AA , 2.64 \AA , 2.72 \AA و بتقريب (GGA) بـ 2.35 \AA , 2.58 \AA , 2.65 \AA على الترتيب.

على سبيل المثال نلاحظ أن متوسط طول الرابطة للعناقيد Au_8 , Au_6 , Au_2 إذا طعمت بذرة البلاتينيوم تتناقص في

قيمة متوسط طول الرابطة و هذا باستعمال كلا التقريبن (LDA) و (GGA).

و نلاحظ أن أكبر قيمة لمتوسط طول الرابطة عند العنقود Au_{10} بقيمة تقدر بـ 2.86 \AA بتقريب (LDA) تتناقص هذه القيمة إلى 2.73 \AA بتقريب (GGA).

أما بالنسبة للذهب المطعم سجلنا أكبر قيمة عند $PtAu_9$ بطاقة تقدر بـ 2.73 \AA في (LDA) و تتناقص إلى 2.70 \AA في (GGA).
من القرأتين نلاحظ:

أن متوسط طول الرابطة لـ Au_{10} في (GGA) نفسها لـ $PtAu_9$ في (LDA) وتقدر بـ 2.73 \AA .

و كنتيجة لتحليل المنحنيات الأربع و على العموم نلاحظ تزايد في متوسط طول الرابطة لعناقيد Au_n و $PtAu_n$ بزيادة حجم العنقود و ذلك من العنقود المتكون من ذرتين إلى 10 ذرات بإستثناء العنقودين Au_5 و $PtAu_7$ فحدث تناقص لقيمة متوسط طول الرابطة و عليه فإن عناقيد معدن Au_n هي الأكثر استقرار من عناقيد $PtAu_n$ و هذا في التقريبن (LDA) و (GGA).

3.1.1.III. طاقة الربط للعناقيد

تعرف طاقة الربط على أنها كمية الطاقة المخزنة لإنشاء عنقود مترابط [4], فإذا كانت للبنية طاقة ربط عالية (ارتباط كبير بين ذراتها) كانت البنية أكثر استقراراً.

و لحساب طاقة الربط بين ذرات عناقيد معدن الذهب و الذهب المطعم بذرة البلاتينيوم يجب معرفة الطاقة الكلية للعنقود و طاقة الذرة الواحدة حسب العلاقة:

$$E_{\text{bir}}(\text{Kn}) = E_{\text{tot}}(\text{Kn}) - nE_{\text{at}}(\text{Kn})/n \quad (3\text{-III})$$

حيث:

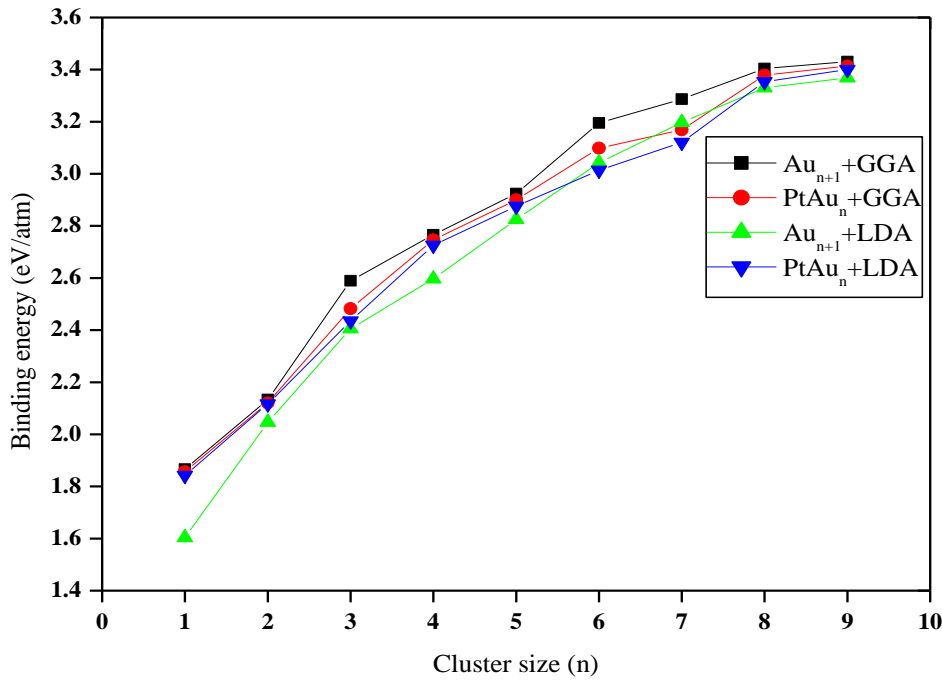
E_{tot} : الطاقة الكلية للعنقود.

E_{at} : طاقة ذرة واحدة.

n : عدد ذرات العنقود.

kn : رمز العنقود.

و يمثل الشكل (4-III) الموالي قيم طاقة الربط للعناقيد Au_{n+1} و $PtAu_n$ بدلالة حجم العنقود.



الشكل (4-III): طاقة الربط لعناقيد Au_{n+1} و $PtAu_n$ بدلالة حجم العنقود من أجل $(n=1-9)$.

من خلال الشكل (4-III) الذي يمثل طاقة الربط بدلالة حجم العنقود، نلاحظ وجود علاقة طردية بين طاقات ربط العناقيد و حجم العنقود، بحيث كلما زاد حجم العنقود زادت طاقة الربط بين الذرات، فنجد طاقة الربط في العناقيد Au_2 ، Au_9 ، Au_6 على الترتيب هي حسب (LDA) $(1.6, 2.7, 3.28 \text{ eV/atom})$ و بالتقريب (GGA) هي $(1.82, 2.88, 3.38 \text{ eV/atom})$ و بالنسبة للعناقيد $PtAu_1, PtAu_5, PtAu_8$ فلها طاقات حسب تقريب (LDA) $(1.82, 2.78, 3.28 \text{ eV/atom})$ و بتقريب (GGA) $(1.83, 2.79, 3.29 \text{ eV/atom})$. فنلاحظ أن لهذه العناقيد نفس قيمة طاقة الربط تقريبا و ذلك في التقريبين (LDA) و (GGA).

و في تقريب (GGA) سجلنا نفس طاقة الربط بالنسبة لعناقيد Au_n و $PtAu_n$ بإستثناء ثلاث عناقيد و هي Au_4, Au_7, Au_8 تختلف عن $PtAu_3, PtAu_6, PtAu_7$ التي لها على الترتيب الطاقات التالية: $2.58, 3.18, 3.3, 2.46, 3.08, 3.1$ و كذلك الأمر بتقريب (LDA) بإستثناء العنقودين Au_2, Au_5 تختلف الطاقة عن $PtAu_1, PtAu_4$ حيث طاقتها على الترتيب $1.6, 2.6, 1.82, 2.7 \text{ eV/atom}$ بوحدة (eV/atom) .

عموما نلاحظ أن لعناقيد Au_n و $PtAu_n$ نفس طاقات الربط تقريبا إلا في بعض الحالات الاستثنائية المذكورة سابقا وهذا باستخدام التقريبين (GGA) و (LDA)، يعني أن هناك استقرار جد عالي لعناقيد Au_n بتقريب GGA و ذلك من العنقود $(n=2-10)$.

و بمقارنة نتائجنا بالنسبة لعناقيد الذهب نجدها متوافقة تقريبا مع نتائج [5].

2.1.III. دراسة الخصائص الإلكترونية

1.2.1.III. التغير الثاني في طاقة الربط

في مجال فيزياء العناقيد يعتبر التغير الثاني في طاقة الربط مهم جدا، حيث يوضح مدى إستقرارية البنى الإلكترونية و يمكن حسابه

انطلاقا من العلاقة التالية:

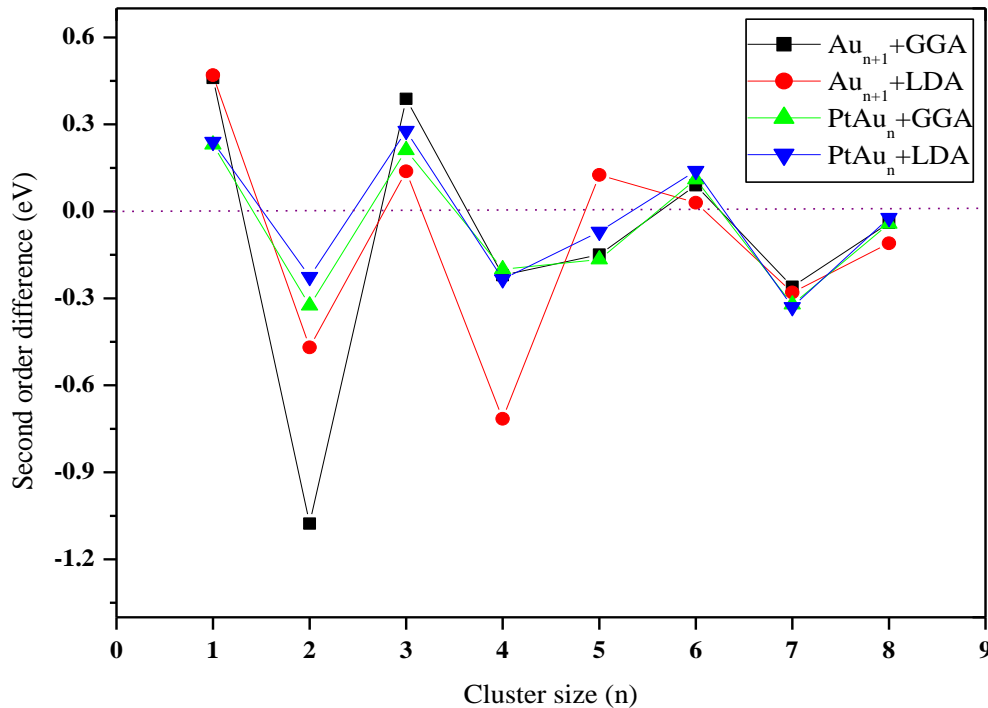
$$\Delta_2 E = E(n + 1) + E(n - 1) - 2E(n) \quad (4-III)$$

حيث يمثل كل من:

$E(n + 1)$ و $E(n - 1)$ و $E(n)$ طاقات الربط لكل ذرة الموافقة للأحجام $n + 1$ و $n - 1$ و n بالترتيب.

و نتائج قيم التغير الثاني في طاقة الربط $\Delta_2 E(n)(eV)$ مدرجة في الشكل (5-III)

يمثل الشكل (5-III) التالي قيم التغير الثاني في طاقة الربط للعناقيد Au_{n+1} و $PtAu_n$ بدلالة حجم العنقود.



الشكل (5-III): التغير الثاني في طاقة الربط للعناقيد Au_{n+1} و $PtAu_n$ بدلالة حجم العنقود من أجل $(n=1-9)$.

من خلال الشكل العام للمنحنيات التغير الثاني في طاقة الربط بدلالة حجم العنقود، نلاحظ شكل ذبذبات من أجل

عنقود الذهب النقي Au_{n+1} حسب تقريبي (GGA) و (LDA) من أجل القيم $(n=2, 4, 6, 8)$ عند $n=6$ نجدها

هي الأكثر استقراراً مقارنة بالعناقيد المجاورة لها, بينما عند الذهب المطعم $PtAu_n$ حسب (GGA) و (LDA) فهي تمتلك أكبر لقيم لطاقة التغير الثاني في طاقة الربط من أجل ($n=1,3,6, 8$) مقارنة بالعناقيد المجاورة لها في طرفيها, أي أنها هي التي تتمتع باستقرار أكبر بينما نجد العناقيد من أجل ($n=2,7,9$) ل Au_{n+1} و ($n=1,3,6, 8$) ل $PtAu_n$ هي الأكثر استقراراً مقارنة بالعناقيد المجاورة لها في طرفيها من أجل تقريب (GGA) و (LDA).

نتائج التغير الثاني في طاقة الربط قريبة من النتائج المتوصل إليها في العمل [6-7].

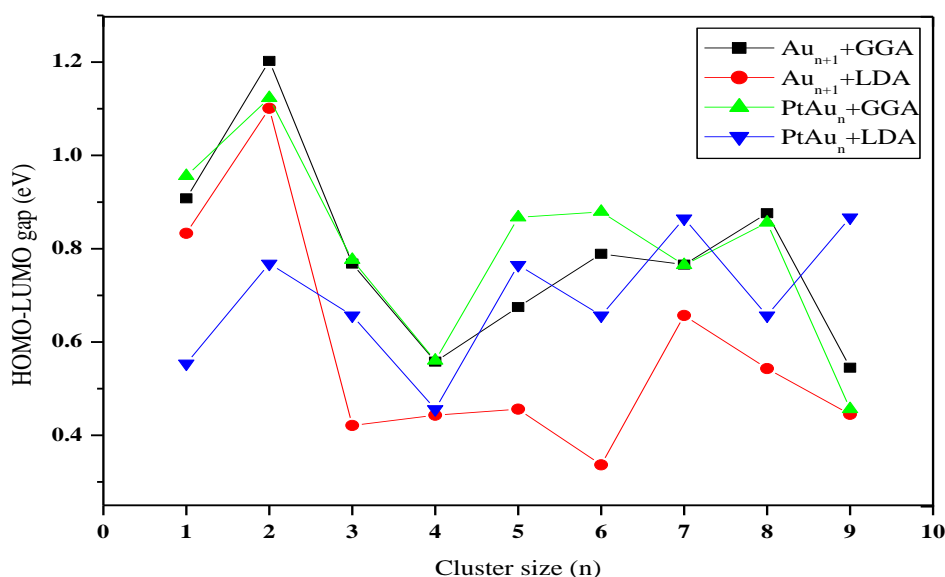
2.2.1.III. المستوى الأدنى والأعلى لفجوة الطاقة

تعرف فجوة الطاقة على أنها الحد الأدنى من الطاقة اللازمة لنقل الإلكترون من المدار الأعلى المشغول (HOMO) إلى المدار الأدنى غير المشغول (LUMO), حيث أثبتت الأبحاث العلمية أن لفجوات الطاقة دور كبير في تمثيل قدرة العنقود على تحقيق الاستقرار الكيميائي, بمعرفة مدى تفاعله مع المؤثرات الخارجية [8].

فبالأنظمة ذات الحجم الكبير تزداد التفاعلات فيها بين المدارات الجزئية و بالتالي تزداد طاقة المستوى الأعلى (HOMO) و تنقص طاقة مستوى الأدنى (LUMO) و بالتالي تقل الفجوة بينهما.

1.2.2.1.III. الحد الأعلى و الأدنى للفجوة

تم التوصل إلى النتائج الممتلة في الشكل (III-6) الذي يمثل قيم الحد الأعلى و الأدنى للفجوة لعناقيد Au_{n+1} و $PtAu_n$ بدلالة حجم العنقود.



الشكل (III-6): الحد الأعلى و الأدنى لفجوة العناقيد Au_{n+1} و $PtAu_n$ بدلالة حجم العنقود من ($n=1-9$).

يتبين لنا من خلال منحنى الشكل (6-III) أن قيم الحد الأعلى و الأدنى للفجوات الطاقية تسجل تذبذبات بالزيادة تارة وبالانقضاء تارة أخرى، و هذا على طول الحجم n , كما نسجل قيما عليا في الحد الأعلى و الحد الأدنى لفجوة الطاقة و هذا عند العنقود Au_3 بالتقريبين (GGA) و (LDA) و $PtAu_2$ بتقريب (GGA) المقدرة بـ 1.1, 1.12, 1.2 eV على الترتيب مما يدل على أنها أكثر استقراراً مقارنة ببقية العناقيد.

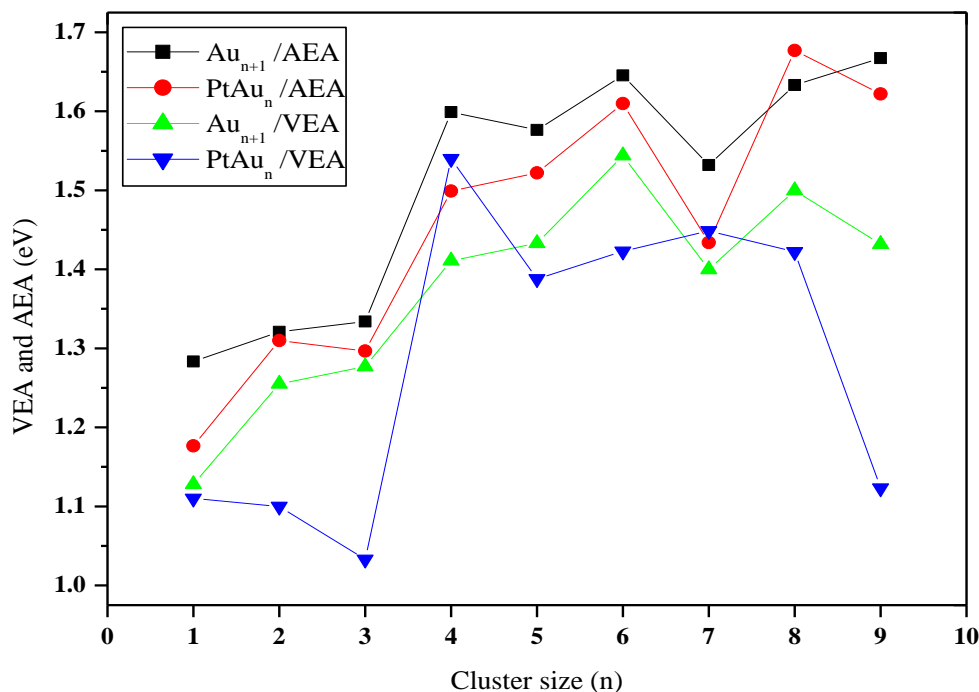
كما نلاحظ أقل قيم الحد الأعلى و الأدنى لفجوة الطاقة عند العناقيد Au_n بتقريب (LDA) ابتداءً من ($n=3-9$) هي الأقل في القيم، هذا يعني أنها الأكثر نشاطاً كيميائياً.

3.2.1.III. التقارب الإلكتروني الأديباتيكي Adiabatic Electronic Affinity

(AEA) و التقارب الإلكتروني العمودي (VEA) Vertical Electronic Affinity

• في حالة تقريب (GGA)

توصلنا في الشكل (7-III) الموالي لقيم التقارب الإلكتروني الأديباتيكي (AEA) و الإلكتروني العمودي (VEA) لعناقيد Au_{n+1} و $PtAu_n$ بدلالة حجم العنقود في تقريب (GGA).



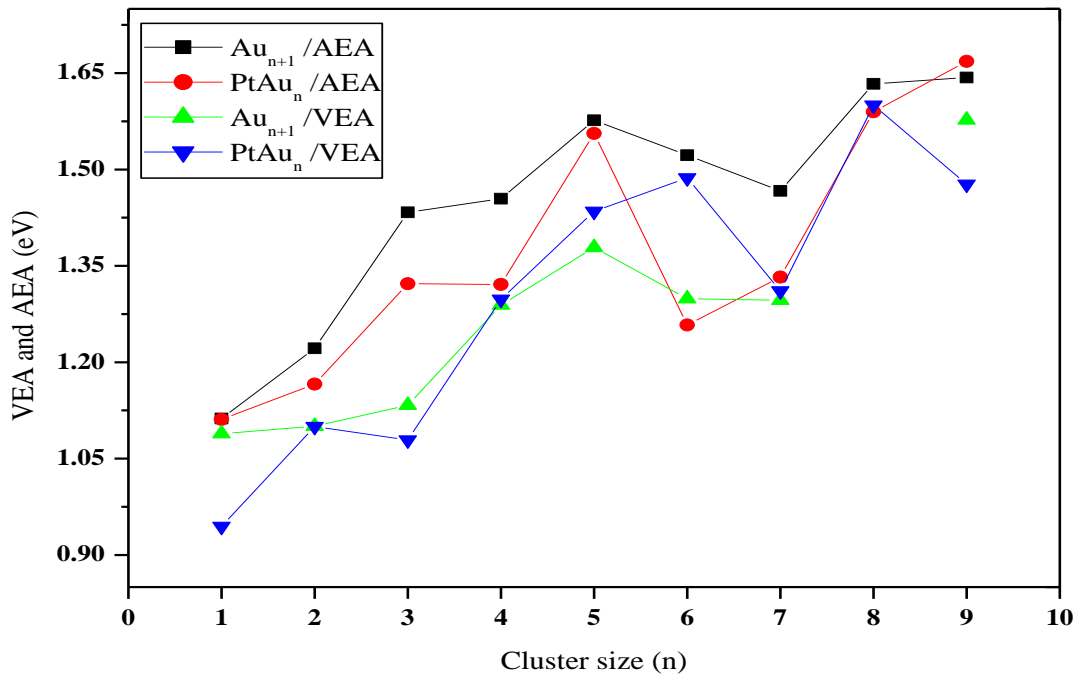
الشكل (7-III): التقارب الإلكتروني الأديباتيكي (AEA) و الإلكتروني العمودي (VEA) لعناقيد Au_{n+1} و $PtAu_n$ بدلالة حجم العنقود في تقريب (GGA) من ($n=1-9$).

يتضح من خلال المنحنى الممثل في الشكل (7-III) أن خاصية التقارب الإلكتروني الأديباتيكي في تزايد مع حجم العنقود المدروس و هذا عند كل من عنقايد Au_n و $PtAu_n$ عموماً. كما يتضح أن العناقيد التي من أجل $(n=4,6,9)$ هي العناقيد الأقل استقراراً مقارنة بالعناقيد الأخرى و هذا من أجل عنقايد Au_n , بينما نجد العناقيد من أجل قيمة $(n=3,6,8)$ هي أيضاً أقل استقراراً مقارنة ببقية العناقيد $PtAu_n$ و عموماً يتضح: أن عنقايد $PtAu_n$ تتميز باستقرار عالي مقارنة بعناقيد Au_n عدا ما تم تسجيله في العنقود Au_9 الذي أبدا استقراراً أعلى من العنقود $PtAu_8$.

كما يتبين من منحنى تغير خاصية التقارب الإلكتروني العمودي للعناقيد Au_n أن عنقودين Au_7 و Au_9 تبدي أقل استقرارية مقارنة ببقية عنقايد Au_n , بينما عنقودين $PtAu_4$ و $PtAu_7$ هي أيضاً أقل استقرارية مقارنة بالعناقيد الأخرى. و بالتالي يتبين أنه عموماً عنقايد $PtAu_n$ هي الأكثر استقراراً مقارنة بعناقيد Au_n , عدا ما تم تسجيله عند كل من العناقيد $PtAu_4$ و $PtAu_8$ فهما يتميزان باستقرار أقل مقارنة مع العنقودين Au_5 و Au_8 .

• في حالة تقريب (LDA)

و حصلنا أيضاً على المنحنى المبين في الشكل (8-III) الموالي الذي يعطي قيم التقارب الإلكتروني الأديباتيكي (AEA) و الإلكتروني العمودي (VEA) لعناقيد Au_{n+1} و $PtAu_n$ بدلالة حجم العنقود في تقريب (LDA).



الشكل (8-III): التقارب الإلكتروني الأديباتيكي (AEA) و الإلكتروني العمودي (VEA) لعناقيد Au_{n+1} و

$PtAu_n$ بدلالة حجم العنقود في تقريب (LDA) من أجل $(n=1-9)$.

يتبين من خلال المنحنى الممثل في الشكل (8-III) أن خاصية التقارب الإلكتروني الأديباتيكي في تزايد مع حجم العنقود المدروس, و هذا عند كل من عنقايد Au_{n+1} و $PtAu_n$ عموما. كما يتضح أن العناقيد Au_{n+1} التي من أجل $(n=5,8)$ هما العنقودين الأقل استقرارا مقارنة بالعناقيد الأخرى النقية. بينما نجد العناقيد المطعمة و من أجل القيم $(n=5,9)$ هما أيضا أقل استقراراً مقارنة ببقية العناقيد المطعمة.

يمكن استنتاج: أن عنقايد $PtAu_n$ تبدي جميعا استقرار عاليا مقارنة بعناقيد Au_{n+1} , عدا في حالة Au_{10} أين أظهر استقرارية أكبر مقارنة بنظيره العنقود $PtAu_9$.

كما يتضح أيضا: من منحنى تغير خاصية التقارب الإلكتروني العمودي للعناقيد Au_{n+1} أنها تبدي استقرار ملحوظ مقارنة بالعناقيد Au_6 و Au_9 , بينما سجلت العناقيد من أجل $(n=2,6,8)$ لعناقيد الذهب المطعمة بذرة البلاتينيوم استقرارا أقل مقارنة ببقية العناقيد.

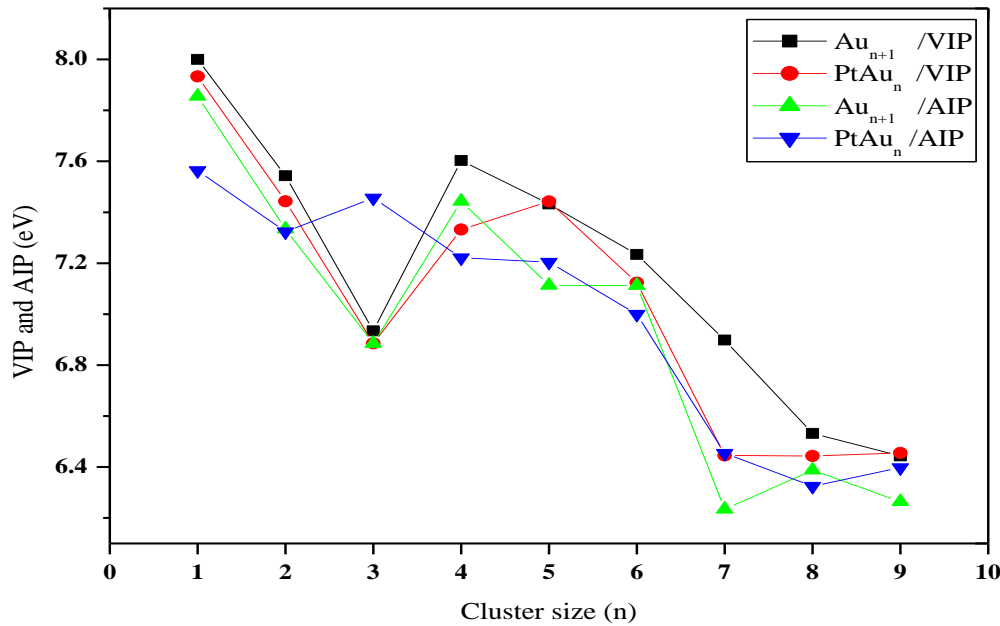
و عموما نجد أن العناقيد Au_{n+1} هي الأكثر استقرارا من العناقيد $PtAu_n$ أحيانا, و تكون أقل استقرارية منها أحيانا أخرى و هذا من أجل قيم محددة. و هذا حسب ما وضعه الشكل.

و بمقارنة نتائجنا بالنسبة لعناقيد الذهب نجدها متوافقة تقريبا مع نتائج [9].

4.2.1.III. كمون التأين العمودي (VIP) و كمون التأين الأديباتيكي (AIP)

- في حالة استخدام التقريب (GGA)

و النتائج المتوصل إليها ممثلة في الشكل (9-III) الذي يمثل قيم كمون التأين العمودي (VIP) و كمون التأين الأديباتيكي (AIP) لعناقيد Au_{n+1} و $PtAu_n$ بدلالة حجم العنقود.

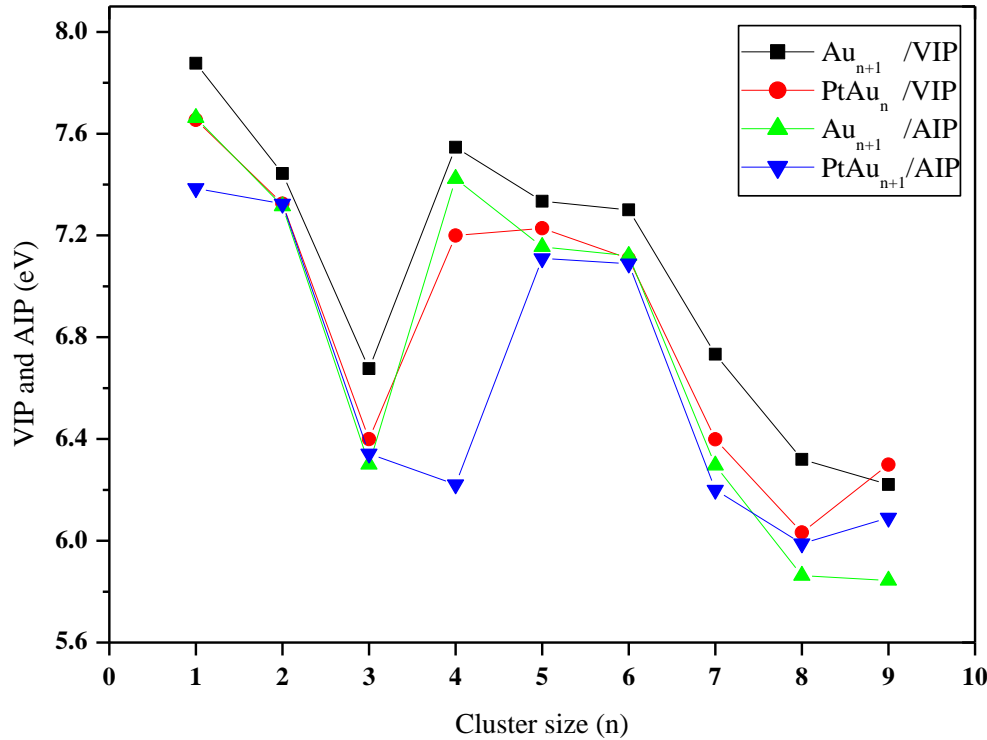


الشكل (9-III): كمون التأين العمودي (VIP) و كمون التأين الأديباتيكي (AIP) لعناقيد Au_{n+1} و $PtAu_n$ بدلالة حجم العنقود في تقريب (GGA) من أجل (n=1-9).

يتضح من خلال المنحنى الممثل في الشكل (9-III) أن خاصية كمون التأين العمودي (VIP) و كمون التأين الأديباتيكي (AIP) في تناقص و هذا كلما زاد حجم العنقود، فالمعلوم أنه كلما كانت قيم كمون التأين العمودي صغيرة، جعلت العنقود يتصف بمميزات مماثلة للمعادن، و لهذا يتبين أن عناقيد كل من Au_{n+1} أو $PtAu_n$ من أجل قيم مساوية أو أكبر من $n=7$ هي ذات الخصائص المعدنية البارزة بوضوح، بينما القيم الصغرى لكل من كمون التأين العمودي و كمون التأين الأديباتيكي تبين أن العناقيد ($PtAu_9, Au_{10}$) و ($PtAu_8, Au_8$) على الترتيب أنها تتأين بسهولة أكثر من غيرها. كما يلاحظ أن العنقود Au_2 هو العنقود الأكثر استقرارا مقارنة مع العنقود $PtAu$ و هذا ما ينطبق على العنقود Au_{10} عند مقارنة العنقود $PtAu_9$.

• في حالة استخدام التقريب (LDA)

و النتائج المتوصل إليها ممثلة في الشكل (10-III) الذي يمثل قيم كمون التأين العمودي (VIP) و كمون التأين الأديباتيكي (AIP) لعناقيد Au_{n+1} و $PtAu_n$ بدلالة حجم العنقود.



الشكل (10-III): كمون التأين العمودي (VIP) و كمون التأين الأديباتيكي (AIP) لعناقيد Au_{n+1} و

PtAu_n بدلالة حجم العنقود في تقريب (LDA) من أجل (n=1-9).

يتضح من خلال الشكل (10-III) أن قيم كل من كمون التأين العمودي (VIP) و كمون التأين الأديباتيكي (AIP) في تناقص بزيادة حجم العنقود عموماً، حيث تبين القيم الصغرى لكل من كمون التأين العمودي و كمون التأين الأديباتيكي التي يتميز بها أي عنقود أن له خصائص مماثلة لخصائص المعادن، فيتبين لنا أن عناقيد كل من Au_{n+1} أو PtAu_n من أجل قيم مساوية أو أكبر من n=8 هي ذات الخصائص المعدنية بارزة، و يتضح من ذلك أن القيم الصغرى لكل من (VIP) و (AIP) تبين أن عناقيد (PtAu₉, Au₁₀) و (PtAu₉, Au₁₀) على الترتيب أنها تتأين بسهولة أكثر من غيرها.

كما يلاحظ أن العنقود Au₂ هو العنقود الأكثر استقراراً مقارنة مع العنقود PtAu₉، بينما يبدي العنقود PtAu₉ هذه

الخاصية مقارنة بنظيره Au₁₀.

5.2.1.III. طاقة التهديم

من بين الخصائص المحسوبة أيضاً، حسبنا طاقة التجزئة (التهديم)، و الذي يعد أيضاً معياراً جيداً للتنبؤ بالاستقرار النسبي الذي تشهده العناقيد المدروسة و هذا تبعا لطاقة التجزئة التلقائية. ففي هذا العمل تم إيجادها من أجل عناقيد الذهب النقية

Au_{n+1} و المطعمة بذرة البلاتينيوم PtAu_n.

طاقة التجزئة المحسوبة تخضع للعلاقة التالية:

$$E_F(\text{Au}_{n+1}) = E(\text{Au}_n) + E(\text{Au}) - E(\text{Au}_{n+1}) \quad (5\text{-III})$$

$$E_F(\text{PtAu}_{n+1}) = E(\text{PtAu}_n) + E(\text{Au}) - E(\text{PtAu}_{n+1}) \quad (6\text{-III})$$

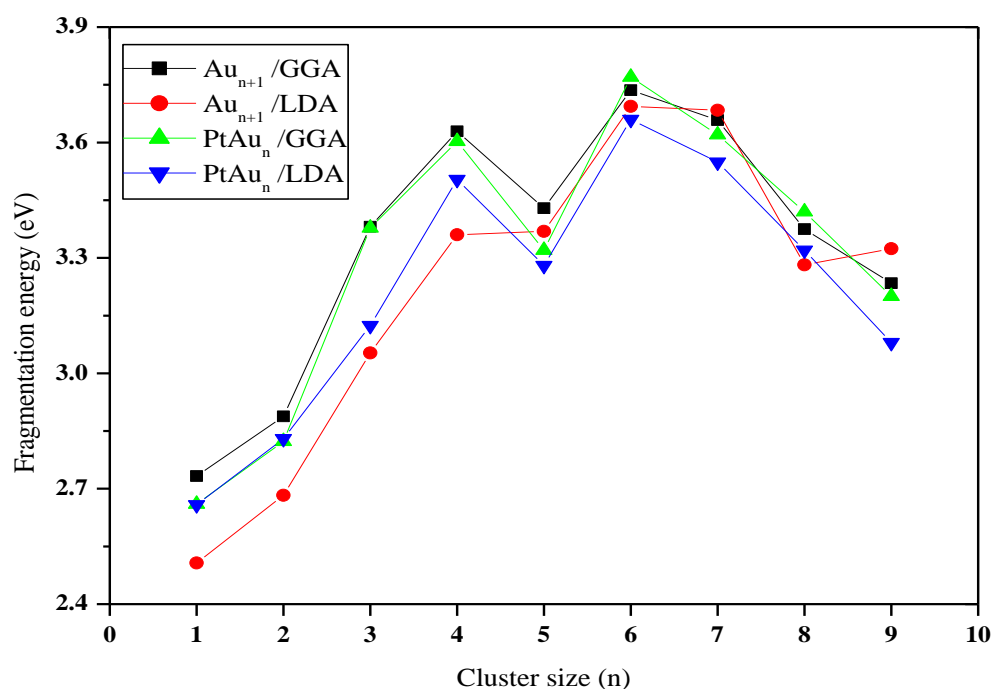
بحيث: $E(\text{Au})$ و $E(\text{Au}_{n+1})$ و $E(\text{PtAu}_{n+1})$ هي الطاقات الكلية لذرة الذهب الحرة، عنقود الذهب المطعم

بالبلاتينيوم على الترتيب.

بناءً على الصيغة أعلاه، تطور قيم طاقة التجزئة المحسوبة مقارنة بحجم العنقود موضحة في الشكل (11-III).

حيث يمثل الشكل (11-III) طاقة التهديم للعناقيد Au_{n+1} و PtAu_n بدلالة حجم العنقود في كلا التقريبين المستخدمين

(GGA) و (LDA).



الشكل (11-III): طاقة التهديم للعناقيد Au_{n+1} و PtAu_n بدلالة حجم العنقود في التقريبين (GGA) و (LDA)

من أجل (n=1-9).

الملاحظ من خلال المنحنى أن هناك سلوكيات متذبذبة لهذه الطاقة، فنجدها متناقصة أحيانا عند بعض العناقيد، و متزايدة

أحيانا أخرى لعناقيد أخرى، كما يظهر أن العناقيد ذات قيم $n=4, 6, 7$ هي العناقيد الأكثر استقرارا و هذا عند كل من

الذهب و الذهب المطعم و في كلا التقريبين مقارنة بالعناقيد المجاورة لهم.

كما نشاهد أيضا من خلال المنحنى أن عنقودين Au_7 و $PtAu_6$ هما الأكثر استقراراً من بين جميع العناقيد المدروسة و هذا في كلا التقريبين.

6.2.1.III. الإنتالبية

يتم حساب قيم الإنتالبية لعناقيد كل من الذهب النقي و المطعم بذرة البلاتينيوم باستخدام تقريب (GGA) و الذي يعطى بالعلاقة التالية:

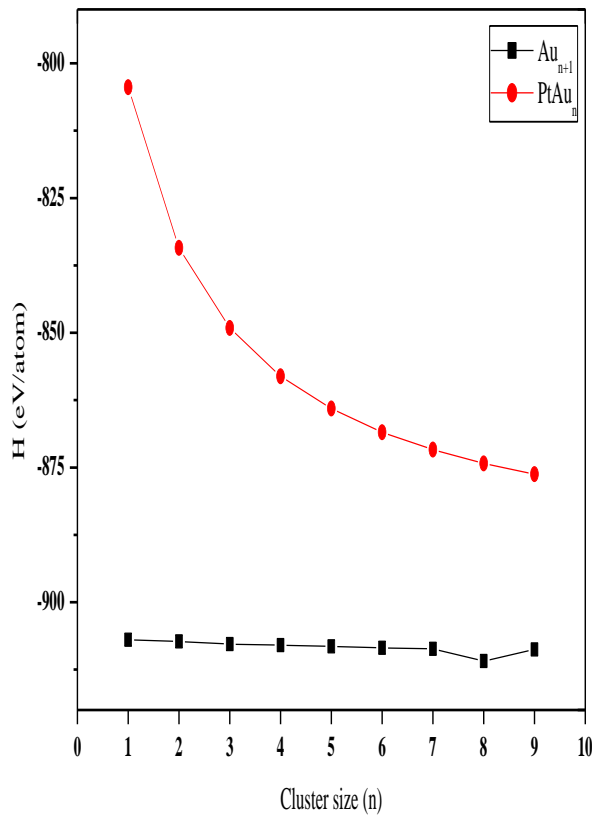
$$H(eV) = E + PV \quad (7-III)$$

حيث:

E: هي طاقة العنقود.

PV: هي قيمة الضغط الممارس على العنقود جداء حجم الفضاء الذي يشغله.

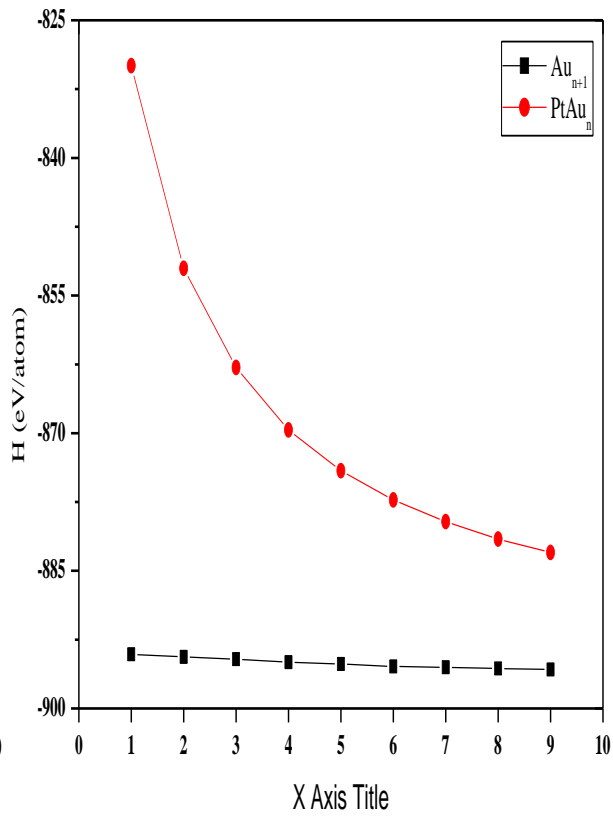
حيث يمثل الشكلين التاليين (أ) و (ب) الإنتالبية للعناقيد Au_{n+1} و $PtAu_n$ بدلالة حجم العنقود في تقريبين (GGA) و (LDA) على الترتيب.



الشكل (ب) : الإنتالبية للعناقيد Au_{n+1}

و $PtAu_n$ بدلالة حجم العنقود في تقريب (LDA)

من أجل (n=1-9).



الشكل (أ) : الإنتالبية للعناقيد Au_{n+1}

و $PtAu_n$ بدلالة حجم العنقود في تقريب (GGA)

من أجل (n=1-9).

من خلال المنحنى المبين في الشكل (أ) و(ب) يتضح أن قيم الإنتالبية لعناقيد Au_n تأخذ أدنى القيم، و كلما زاد حجم العنقود بقيت الإنتالبية تقريبا تتذبذب عند نفس القيمة. بينما عناقيد $PtAu_n$ فنجد أن العنقود $PtAu$ يملك أكبر قيمة في الإنتالبية لتتناقص بعد ذلك بزيادة حجم العنقود، لتصل في الأخير عند أدنى قيمة لها و ذلك عند العنقود $PtAu_9$. فقيم الإنتالبية تبين و بشدة أن عناقيد Au_n أكثر استقراراً من عناقيد $PtAu_n$.

كما أنه تسجل نفس الملاحظة بالنسبة لقيم الإنتالبية المحسوبة باستعمال تقريب (LDA).

7.2.1.III. الصلابة الكيميائية

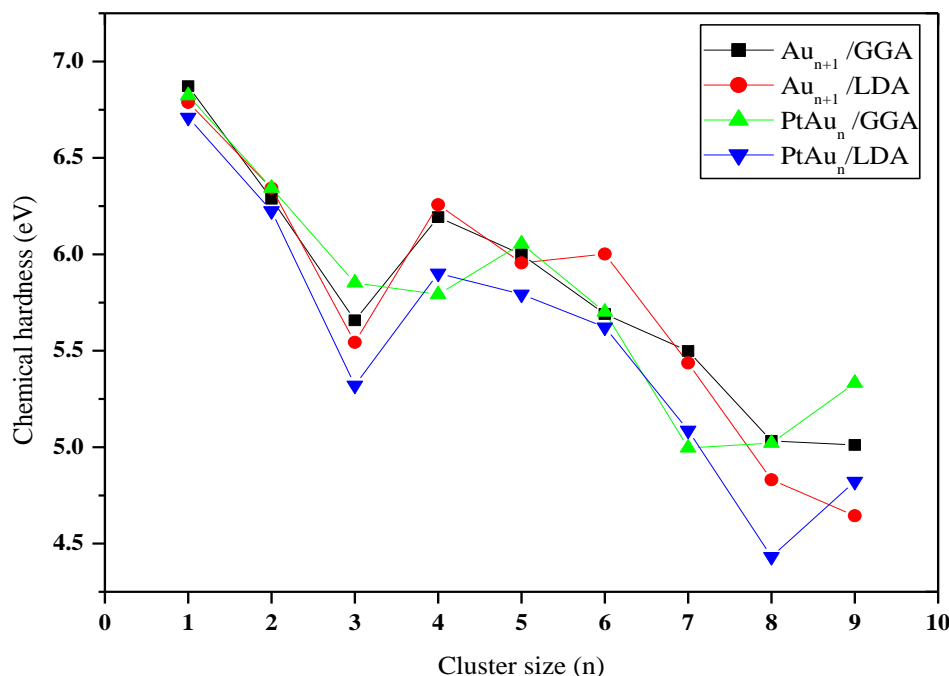
يرمز للصلابة بالرمز η , ويتم حسابها للعناقيد من أجل فهم ثباتها الكيميائي , حيث تشير القيم الكبيرة من الصلابة الكيميائية إلى أن العنقود أقل تفاعلا [11-10] و هذا في الحالة الأساسية للمعدن.

تعطى الصلابة بالعلاقة التالية:

$$\eta = VIP - VEA \quad (8-III)$$

النتائج المتحصل عليها ممثلة في المنحنى (14-III) حيث يمثل قيم الصلابة الكيميائية للعناقيد Au_{n+1} و $PtAu_n$ بدلالة

حجم العنقود في كلا التقريبي (GGA) و (LDA).



الشكل (12-III): الصلابة الكيميائية للعناقيد Au_{n+1} و $PtAu_n$ بدلالة حجم العنقود في تقريبي (GGA) و

(LDA) من أجل (n=1-9).

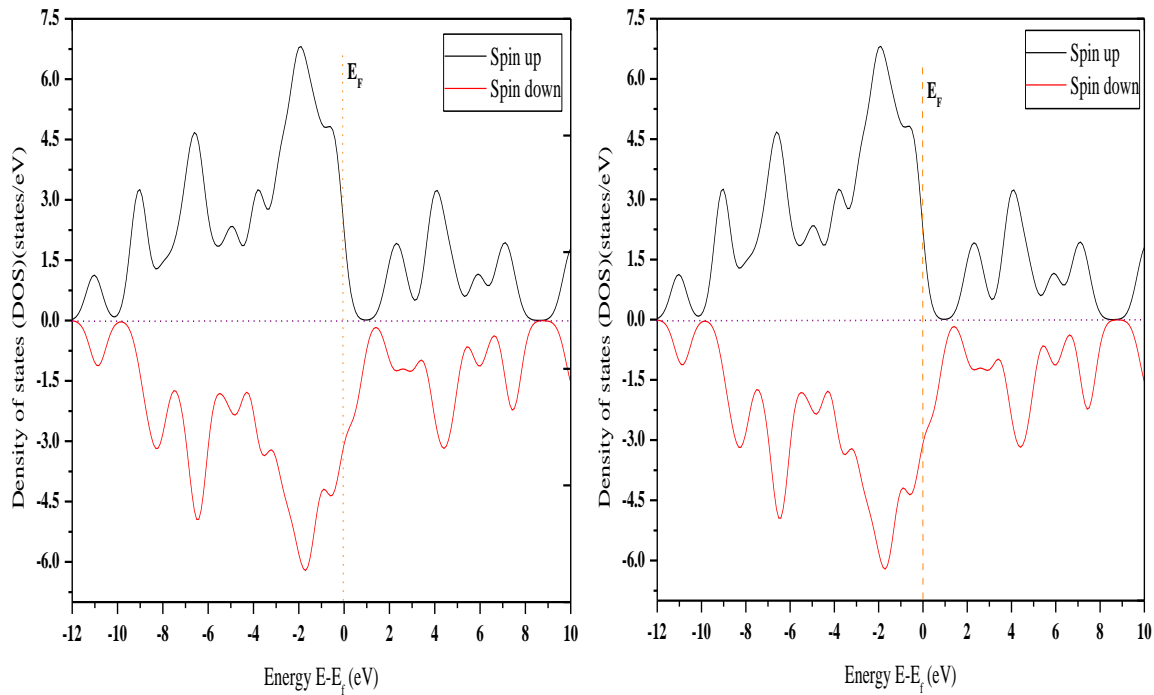
نلاحظ أن قيم الصلابة الكيميائية عموماً تتناقص بزيادة حجم العنقود و هذا بالنسبة لعناقيد Au_{n+1} أو $PtAu_n$ في كلا التقريبين المستخدمين.

يعني هذا أن العناقيد ذات الحجم الكبير تكون أقل تفاعلاً و أكثر استقراراً من العناقيد ذات الحجم الصغير.

بالإضافة إلى ذلك تم تسجيل قيم أخرى و هذا عند Au_5 في تقريبي (GGA) و (LDA) و القمة عند العنقود $PtAu_4$ في تقريب (LDA), أين أظهرت هذه العناقيد على أنها أقل تفاعلاً من العناقيد الأخرى.

8.2.1.III. كثافة الحالات

يمثل الشكلين التاليين (أ) و (ب) : كثافة الحالات للعنقود Au_2 و $PtAu$ بدلالة الطاقة على الترتيب.



الشكل (أ) : كثافة الحالات لعنقود Au_2 بدلالة الطاقة.
الشكل (ب) : كثافة الحالات لعنقود $PtAu$ بدلالة الطاقة.

من خلال المنحنى المبين في الشكل (أ), يتبين أن كثافة الحالات للعنقود Au_2 تشهد قمم مرتفعة في منطقة عصابة التكافؤ. حيث تصل إلى قيمة 7 States/eV و هذا لحدود الطاقة -1.7eV , كما تشهد المنطقة المتواجدة عند 0eV أي مستوي فيرمي تواجداً ملحوظاً لكثافة حالات تواجد الإلكترونات تقدر بـ 1-6 States/eV.

هذا الأمر يحول العنقود إلى أن تحدث به عملية إنتقال الإلكترونات من عصابة التكافؤ نحو عصابة النقل واردة بشكل واضح, أي أن العنقود يميل للإنتصاف بخصائص المعادن.

كما يظهر جليا من خلال قيم spin(up) و spin(down) أن العنقود يتميز بخصائص مغناطيسية و هذا لعدم وجود التناظر بين السبينين.

بالنسبة للعنقود PtAu نفس التحليل السابق ينطبق عليه.

3.1.III. دراسة الخصائص المغناطيسية

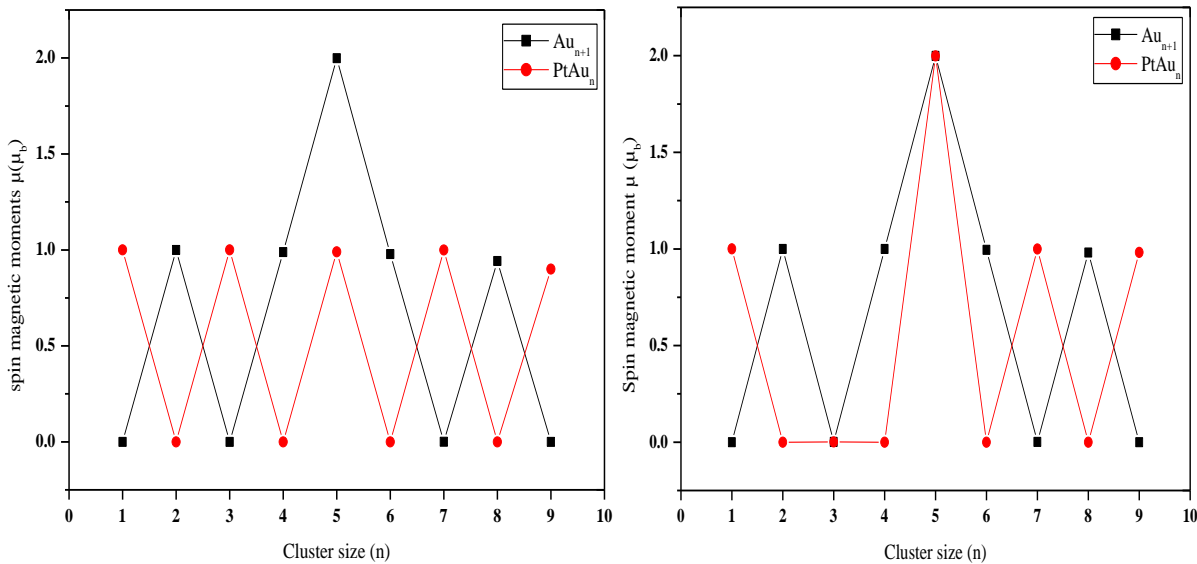
1.3.1.III. العزم المغناطيسي

من خلال دراستنا للعناقيد تم التطرق إلى تقييم الخصائص المغناطيسية و هذا بواسطة تقييم إجمالي لعزم الدوران المغناطيسي لكل عنقود.

حيث تم تعريفه على أنه الفرق بين إجمالي مجموع شحنة الإلكترونات ذات الدوران نحو الأعلى و إجمالي شحنة الإلكترونات نحو الأسفل.

جميع نتائج العزم المغناطيسي المحسوبة لعناقيد الذهب النقي و المطعم مبينة في الشكلين المواليين.

حيث يمثل الشكلين المواليين (أ) و (ب) قيم العزم المغناطيسي للعناقيد Au_{n+1} و $PtAu_n$ بدلالة حجم العنقود في كلا تقريبين (GGA) و (LDA) على الترتيب.



الشكل (أ) : العزم المغناطيسي للعناقيد Au_{n+1} و الشكل (ب) : العزم المغناطيسي للعناقيد Au_{n+1} و

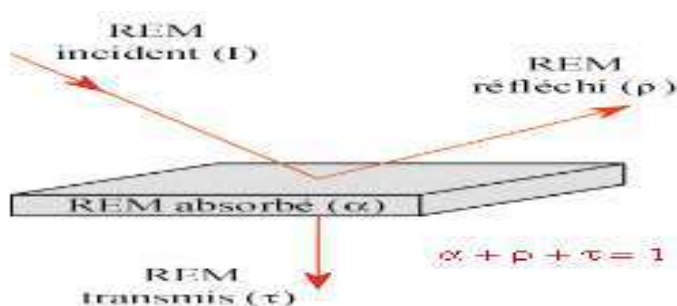
$PtAu_n$ بدلالة حجم العنقود في تقريب (GGA) و $PtAu_n$ بدلالة حجم العنقود في تقريب (LDA)

من أجل (n=1-9). من أجل (n=1-9).

نلاحظ أن العناقيد Au_{n+1} تمتلك عزم مغناطيسي عدا العناقيد Au_4 , Au_8 , Au_{10} , بينما نجد أن عناقيد الذهب المطعم لها أيضاً قيمة للعزم المغناطيسي عدا العناقيد من أجل ($n=2, 3, 4, 6, 8$) فهي معدومة العزم المغناطيسي, كما أن قيم العزم المغناطيسي المسجلة لدى جميع العناقيد المدروسة تتراوح بين $(1 - 2)\mu_B$. و نتائج بالنسبة لعناقيد الذهب النقي تتوافق إلى حد ما مع نتائج [12], بإستثناء Au_5 .

4.1.III. دراسة الخصائص الضوئية

تحدث الظواهر الضوئية نتيجة تسليط حزمة من الأشعة الكهرومغناطيسية على جسم مادي فيحدث لها إمتصاص و إنعكاس و إنكسار و نفاذ.



الشكل (III-13): تفاعلات الإشعاع الكهرومغناطيسي مع إمتصاص المادة و انعكاسها و انكسارها و نفاذها.

و بتحليل هذه الظواهر ستفيدنا في معرفة العديد من الخصائص الضوئية للمادة [5].

و ستمت الدراسة في هذا الجزء لعنقودي الذهب النقي Au_2 و الذهب المطعم $PtAu$.

1.4.1.III. الإمتصاصية (cm^{-1}) Absorptin coefficient

تحدث الامتصاصية عند سقوط الإشعاع الكهرومغناطيسي على المادة فتتحول طاقة الفوتونات إلى طاقة داخلية. و يعرف

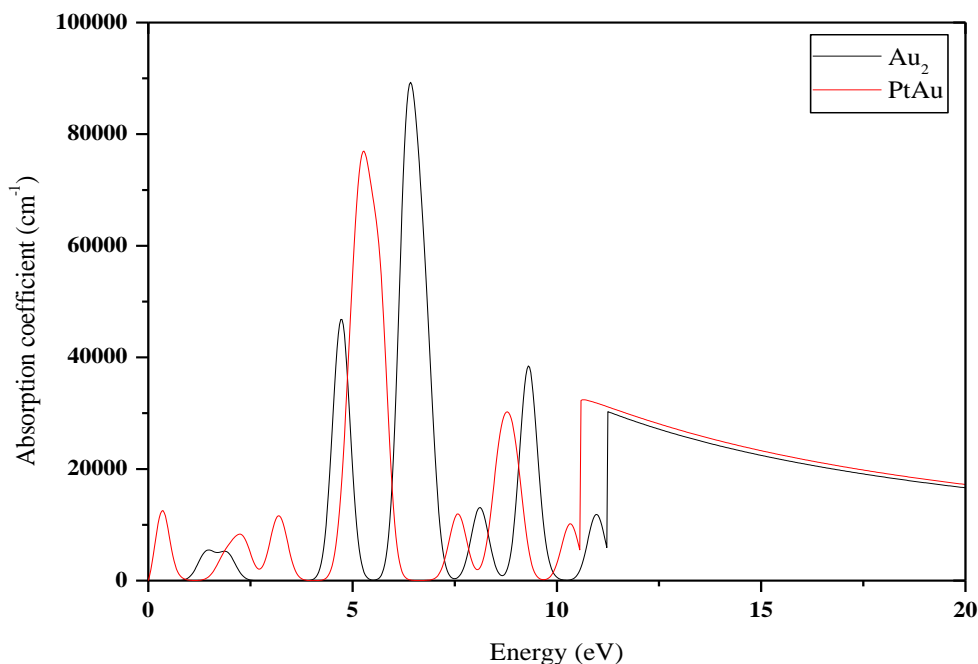
معامل الإمتصاص α على أنه نسبة نقصان طاقة الإشعاع لوحدة المسافة باتجاه الانتشار داخل الوسط [12].

و يحسب بالعلاقة:

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (9-III)$$

و يمثل المنحنى (20-III) المبين في الشكل التالي تغيرات الإمتصاصية بدلالة الطاقة E_g لعنقود الذهب النقي Au_2 و الذهب

المطعم $PtAu$.



الشكل (14-III) : تغيرات الإمتصاصية لعقودي Au_2 و $PtAu$ بدلالة الطاقة.

من خلال تحليل المنحى نسجل بالنسبة للذهب النقي Au_2 في المجال من $[0 - 0.9 \text{ eV}]$ عدم حدوث إمتصاصية للضوء، أي هناك قيمة للحد الأعلى و الأدنى لفجوة الطاقة تقدر بـ 0.9 eV يعني عدم حدوث إنتقالات إلكترونية مباشرة من الحالات الفارغة في عصابة النقل.

أما في المجالات $[0.9 - 2.5 \text{ eV}]$, $[7.5 - 8.55 \text{ eV}]$, $[10.8 - 11.5 \text{ eV}]$ التي توافق $[0 - 5000]$, $[0 - 12000]$, $[0 - 11000]$ على الترتيب سجلنا إمتصاصات واطية، عدا هذه المجالات سجلنا ذروات ذات إمتصاص عالي، و أعلى قيمة تبلغها هي 90000 عند الطاقة 7 eV .

بالنسبة للذهب المطعم $PtAu$ نلاحظ عند تعريض العينة لقيم طاقة دنيا تحدث إمتصاص بقيمة تقدر بـ cm^{-1} 12000 ثم تتناقص لنلاحظ زيادتها تارة و انخفاضها تارة أخرى لتسجل أعلى قيمة لها عند 5.5 eV بقيمة مقدرة بـ cm^{-1} 78000 تليها ذروتين أقل شدة عند الطاقات 8.5 eV , 11 eV بقيم مقدرة بـ cm^{-1} 30000 , cm^{-1} 35000 على الترتيب، كما يشاهد تطابق للمنحيين الإمتصاصية لهما انطلاقاً من طاقة 11.25 eV .

و أخيراً نستنتج أن العقود Au_2 هو الذي يتميز بإمتصاصية عالية في المجال $[4.5 \text{ eV} - 5.7 \text{ eV}]$.

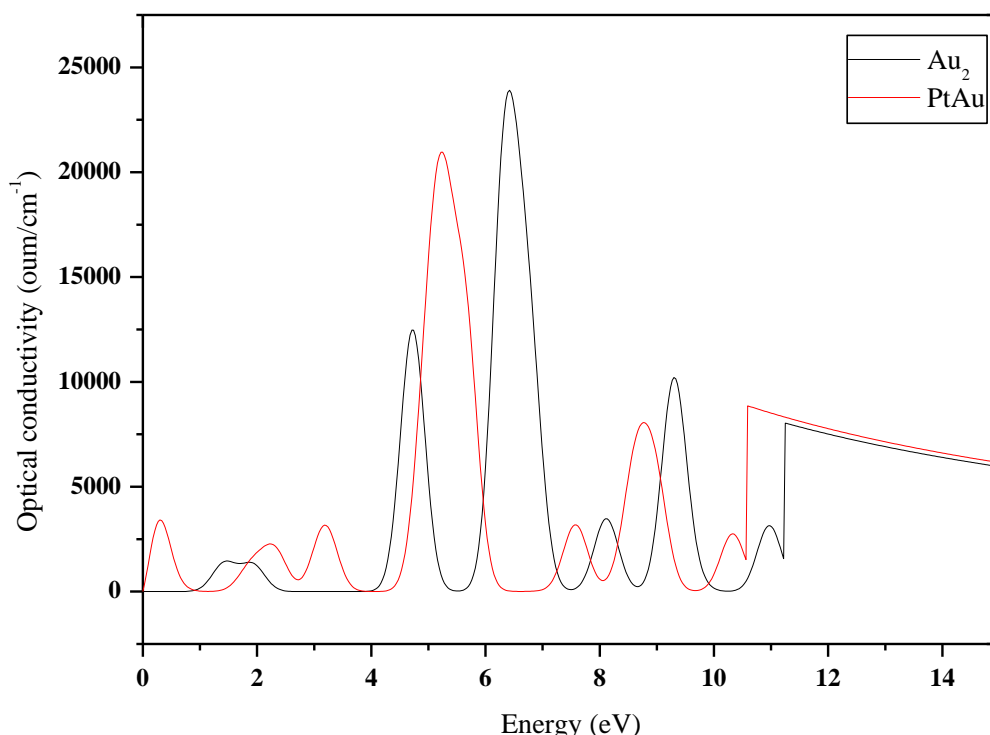
2.4.1.III. الناقلية (الموصلية) الضوئية Optical Constuertivity

هي ظاهرة كهربائية حيث تصبح المادة أكثر موصلية للكهرباء نتيجة إمتصاص الإشعاع الكهرومغناطيسي مثل الضوء و بالتالي الزيادة في فجوات الإلكترونات [12] و تم التوصل إليها بالعلاقة:

$$\sigma(\omega) = \frac{J(\omega)}{E(\omega)} \quad (10-III)$$

يمثل المنحنى (21-III) المبين في الشكل الموالي تغيرات قيمة الناقلية الضوئية لعنقود Au_2 و $PtAu$ بدلالة الطاقة المسلطة

عليهما.



الشكل (III-15): الناقلية الضوئية للعنقودي $PtAu$ و Au_2 بدلالة الطاقة.

من خلال المنحنى يتضح أنه في المجال الطاقوي [0.9eV - 0] لا توجد ناقلية ضوئية لعنقود الذهب النقي Au_2 بينما

يسجل عكس ذلك عند الذهب المطعم فيسجل ذروة صغيرة عند 0.5eV بقيمة $27000 \Omega/cm^{-1}$.

بالنسبة للذهب النقي Au_2 تشهد الموصلية الضوئية تذبذبات إما بالزيادة أو الإنعدام و هذا إنطلاقاً من 0.9eV حيث

تسجل الناقلية الضوئية أعلى شدة لها بقيمة مقدرة بـ $22500 \Omega/cm^{-1}$ و هذا عند الطاقة 6.5eV لتليها ذروتين أقل

شدة ضمن هذا المجال و المقدرتين بـ $1200 \Omega/cm^{-1}$ و $9500 \Omega/cm^{-1}$ على الترتيب, بينما يسجل الذهب المطعم

أعلى شدة لقيمة الناقلية الضوئية تقدر بـ $20000 \Omega/\text{cm}^{-1}$. و إنطلاقا من الطاقة 11.3eV يلاحظ تماثل لمنحني الناقلية الضوئية لكلا العنقودين.

نستنتج أخيرا أن منحني أطيايف الإمتصاص و أطيايف الناقلية متطابقة .

3.4.1.III. الجزء التخيلي لثابت العزل

الجزء التخيلي ϵ يميز إمتصاص المادة للضوء أي يتوافق مع الطاقة التي تمتصها المادة [13] و يحسب نظريا باستعمال العلاقة:

$$\epsilon = \epsilon_r - i\epsilon_i \quad (11\text{-III})$$

حيث:

ϵ : ثابت العزل

ϵ_r : الجزء الحقيقي لثابت العزل

ϵ_i : الجزء التخيلي لثابت العزل

و من العلاقة التي تربط ثابت العزل بمعامل الانكسار

$$\epsilon = N^2 \quad (12\text{-III})$$

نستطيع أن نجد قيمتي العزل الحقيقي و التخيلي بعد التعويض عن قيمة (N) لنحصل على

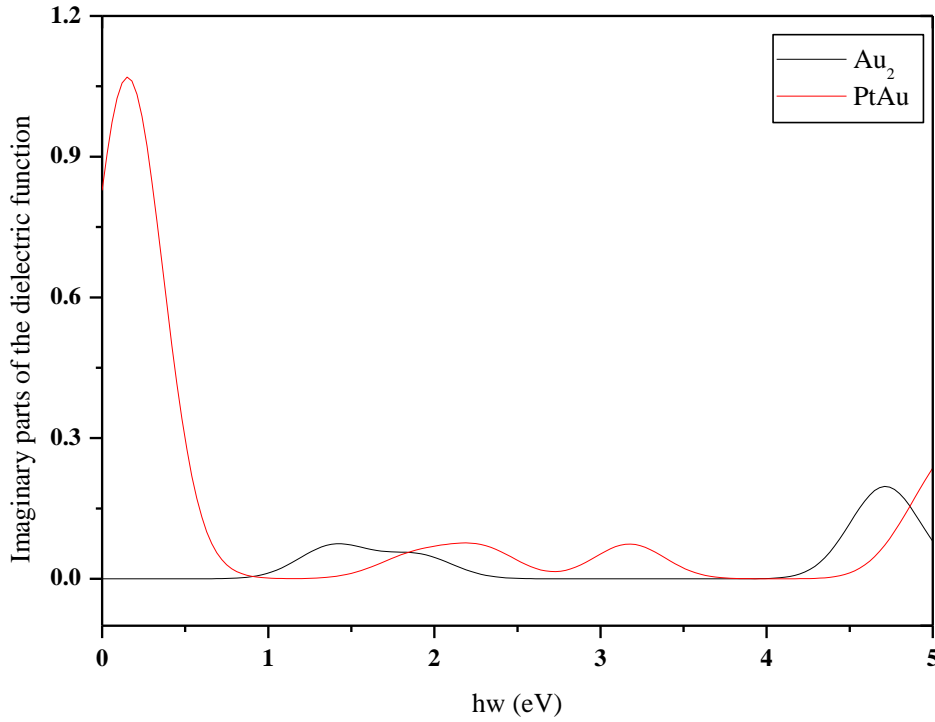
$$(n_0 - iK_0)^2 = \epsilon_r - i\epsilon_i \quad (13\text{-III})$$

بحل هذه المعادلة نتحصل على:

$$\epsilon_r = n_0^2 - K_0^2 \quad (14\text{-III})$$

$$\epsilon_i = 2n_0K_0 \quad (15\text{-III})$$

نتائج الحساب ممثلة في المنحنى (22-III) الذي يمثل أطيايف الجزء التخيلي للعنقودي Au_2 و PtAu بدلالة الطاقة.



الشكل (16-III): أطيف الجزء التخيلي للعنقودي Au_2 و $PtAu$ بدلالة الطاقة.

من المنحنى يمكن استنتاج مباشرة قيمة الحد الأعلى و الأدنى لفجوة الطاقة للذهب النقي المقدرة بـ 0.9eV و على عكس

ذلك نسجل انعدامها عند الذهب المطعم.

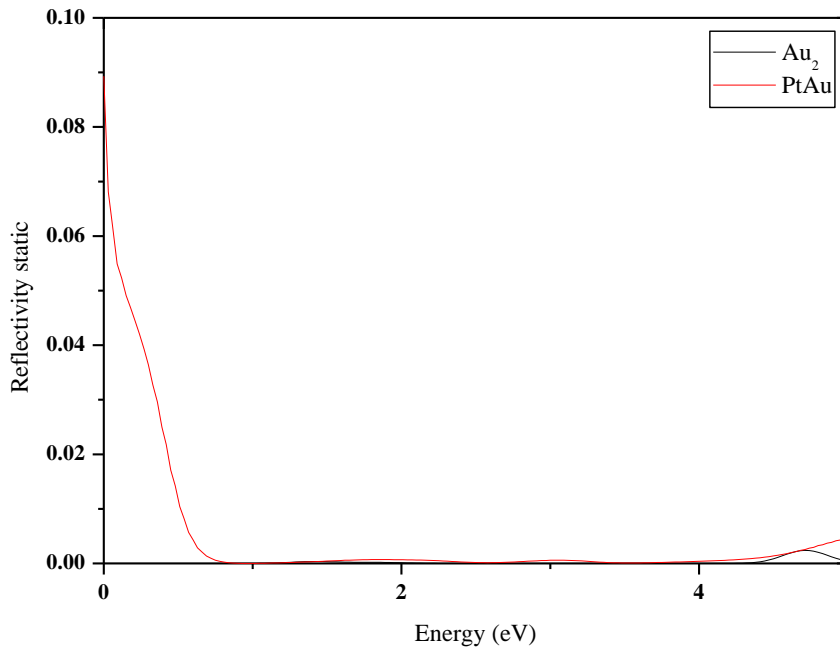
4.4.1.III. قرينة الإنكسار

تعرف قرينة إنكسار الضوء n_0 على أنها تغير مسار أشعة الضوء من وسط شفاف لوسط آخر [14].

$$n_0 = \left[\left(\frac{1+R}{1-R} \right)^2 - (K_0^2 + 1) \right]^{\frac{1}{2}} + \frac{1+R}{1-R} \quad (16-III)$$

يمثل المنحنى (23-III) المبين في الشكل الآتي أطيف قرينة الإنكسار الضوء بدلالة طاقة الفوتونات لعنقودي الذهب النقي

Au_2 و الذهب المطعم $PtAu$.



الشكل (17-III): أطيف قرينة الإنكسار لعنقودي Au_2 و $PtAu$ بدلالة طاقة الفوتونات.

من خلال المنحنى نلاحظ أن الذهب النقي Au_2 كلما زادت طاقة الفوتونات فإن قرينة الإنكسار تبقى تقريبا ثابتة عند القيمة (1.0n) عدا حدوث بعض التغيرات في القيمة عند الطاقة $4.8eV$ و $6.4eV$ أين يشاهد عندها ارتفاع طفيف جداً لقيمة قرينة الإنكسار.

أما بالنسبة للعنقود $PtAu$ فنلاحظ عند الطاقة $0.1eV$ كانت قرينة الإنكسار في أعلى قيمة لها تقدر حوالي (1.8n) لتبدأ في تناقص لتصل إلى القيمة (0.89n) و هذا ضمن مجال الطاقة $[0.5eV - 0]$ لتتزايد تدريجياً بزيادة طاقة الفوتونات لتصل إلى ذروة أقل شدة من سابقتها المقدرة بـ (1.1 n), و إنطلاقاً من $7eV$ يشاهد تذبذبات في قرينة الإنكسار حول القيمة 1 لكلا المنحنين.

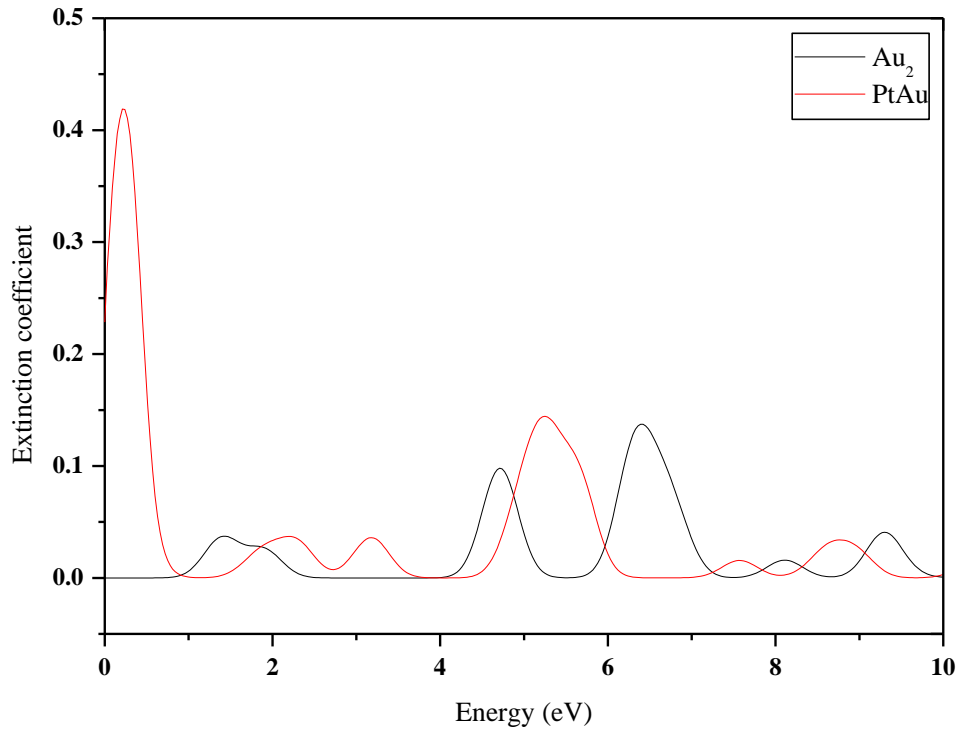
III.5.4.1. معامل التخامد

يعرف معامل التخامد K على أنه كمية طاقة فوتونات الإشعاع الساقطة الممتصة من طرف إلكترونات المادة [15] و يحدد

وفق العلاقة:

$$k_0 = \frac{\alpha\lambda}{4\pi} \quad (17-III)$$

و تم التوصل إلى المنحنى (24-III) المبين في الشكل الموالي الذي يمثل تغيرات معامل التخامد بدلالة الطاقة لعنقودي الذهب النقي Au_2 و الذهب المطعم $PtAu$.



الشكل (III-18): معامل التخماد للعنقودي Au_2 و $PtAu$ بدلالة طاقة .

نلاحظ من خلال المنحنى بالنسبة للعنقود $PtAu$ يسجل في المجال $[0.9eV - 0]$ أعلى ذروة بلغت عند 0.43 الموافقة لـ $0.4eV$, و في المجال $[10eV - 0.9]$, كما نلاحظ تذبذبات في طيف معامل التخماد بإستثناء تسجيله لذروة عند $5.2eV$ الموافقة لـ 0.15 .

من مقارنة المنحنيات نلاحظ أن معامل التخماد يتناسب عكسياً مع أطراف الإمتصاص بالنسبة للذهب المطعم. من خلال منحنى العنقود Au_2 نلاحظ أنه في المجال $[0.9eV - 0]$ لم يتم تسجيل طيف لمعامل التخماد لعدم وجود طيف إمتصاص, و في المجالات $[2.2eV - 0.9]$, $[5.2eV - 4.2]$, $[7.2eV - 5.8]$, $[9.8eV - 8.8]$ سجلنا أربع ذروات تبلغ قيمتها $0.04, 0.1, 0.14, 0.05$ الموافقة للطاقات $9.3eV-6.4eV-4.8eV-1.4eV$ على الترتيب.

و بمقارنة المنحنيات نستنتج أن أطراف معامل التخماد تتوافق مع أطراف الإمتصاص.

مراجع الفصل الثالث

- [1] Ly Y Z, Wei W T, Chen W, copper nanoclusters : synthesis, characterization and properties, Chin. Sci. Bull, p: 41-47, 57 (01) (2012).
- [2] D. A. Kilmis, and D. G. Papageorgiou, Structural and electronic properties of small bimetallic Ag-Cu clusters, The European Physical Journal D, p: 189-19756 (2010).
- [3] Raman K. Singht, Takeshi Iwasa, and Tetsuya Taketsugu, Insight into geometries, stabilities, electronic structures, reactivity descriptors, and magnetic properties of bimetallic Ni_mCu_n ($m=1,2 ; n=3-13$) clusters : comparison with pure copper clusters, Journal of Computational Chemistry, p : 1878-1889, 39 (23) (2018).
- [4] Mouhssin Boulbazine, Réactivité et propriétés électronique des nanoclusters bimétalliques CuM ($M=Ni$ et Mn), Thèse de doctorat, Université de 8 Mai 1945, Gualma (2018).
- [5] علائي جمال, مساهمة في دراسة الخواص البنيوية و الإلكترونية و الضوئية والمرونة و الترموديناميك للمواد السبينية SnX_2O_4 ($X = Mg, Zn, Cd$), أطروحة دكتوراه, جامعة فرحات عباس سطيف 1, (2017م).
- [6] cakil, D. and Gulseren, O. Adsorption of Pt and bimetallic PtAu clusters on the partially reduced rutile (100) TiO_2 , surfacem: a first-principles study the journal of physical chemistry C, 116(9), 5735-5746, (2012).
- [7] Jain, P.K. ADFT-based study of low-energy electronic structures and properties of small gold clusters. Structural Chemistry, 16(4), 421-426, (2015).
- [8] A. Kodlaa, and J. Sattouf, Quntum-Chemical Study of Structural and Thermodynamic Properties of Free Small Tin Clusters, Jordan Journal of Chemistry, p : 183-197, 1 (2) (2006).
- [9] Peng Shao, Xiao Yu Kunag and Ya Ru Zhao, Structral, electronic and magentic of gold cluster doped with calcium Au_nCa ($n=1-8$), Science Business Media, B.V, (2011).
- [10] A. Nijamudheen, Ayan Datta, Effects of Charging on the Structural and Electronic Properties of Aun Nanoclusters ($n = 2-20$), cluster chemistry (2011).
- [11] X. Yu, X. Zhang, S. Wang and G. Feng, Adsorption of Aun ($n = 1-4$) clusters on $Fe_3O_4(001)$ B-termination. RSC Adv, pages 45446-45453, 5 (56) (2015).
- [12] B. L. Mattes, and L. Kazmrsk, polycrystalline and Amophous thin Films and Devices, 2nd edition, Academic Press, (1980).
- [13] S.O kasap, principles of Electronic Materials and Devices, 2nd ed., McGraw-Hil, New York, (2002).

- [14] H.U. Lgwe, O. E. I. Ugwu, Effect of themal Annealing On The optical properties of Titanium oxide thin films prepared by chemical Bath Deposition Techique, J.Applied science, Engineering and technology, vol. 2, P.447, (2010).
- [15] A.B, bilnitto calculalion onstructural, Electronic and optical Iroperties ZnO in Wurtzite Phase, Januaey(2016).

خلاصة عامة

خلاصة عامة

في هذه المذكرة تم دراسة الخصائص البنيوية و الإلكترونية و المغناطيسية و الضوئية لعناقيد الذهب النقي و الذهب المطعم بذرة البلاتينيوم من (n=0-9) ولقد اعتمدنا في حساباتنا على برنامج **Siesta** في إطار نظرية دالية الكثافة **DFT** مستعملين تقريب التدرج المعمم (**GGA**) و تقريب كثافة الموضع (**LDA**). و يمكن تلخيص النتائج المتوصل إليها فيما يلي:

الخواص البنيوية:

- نستخلص أن اختلاف حجم العنقود يؤدي إلى اختلاف في البنى الإلكترونية لكل من العناقيد $PtAu_n$ و Au_{n+1} (n=1-9).
- و أن تطعيم عناقيد الذهب النقي بذرة البلاتينيوم يؤدي إلى تغير في الشكل الهندسي لها ابتداءً من (n=4-9).
- و استنتجنا من متوسط طول الرابطة أن عناقيد Au_{n+1} أكثر استقراراً من عناقيد $PtAu_n$ (n=1-9) و هذا باستخدام كلا التقريبين (**GGA**) و (**LDA**), و أن كلما زاد حجم العنقود تزداد معه قيم متوسط طول الرابطة بالتقريبين, Au_{10} هو الأكثر استقراراً من بقية العناقيد باستخدام تقريب (**LDA**).
- و أستخلصنا من منحى طاقة الربط أنه كلما زاد حجم العنقود تزداد طاقة الروابط بين الذرات (Au-Au), و
- لعناقيد (Pt-Au) $PtAu_n$ و Au_{n+1} .
- عناقيد الذهب Au_{n+1} هي الأكثر استقراراً من بقية العناقيد و هذا باستخدام تقريب (**GGA**).
- أدخل استعمال تقريب (**GGA**) تحسناً ملحوظاً في متوسط طول الرابطة العناقيد Au_{n+1} (n=1-9).

الخواص الإلكترونية:

- نستنتج أن قيمة فجوة الطاقة في الخصائص الإلكترونية نفسها في الخصائص الضوئية.
- نستنتج من التقارب الإلكتروني العمودي أن العناقيد $PtAu_n$ أكثر استقراراً من العناقيد Au_{n+1} باستثناء العنقودي Au_4 و Au_7 باستخدام تقريب (**GGA**), و العنقودي Au_5 و Au_6 باستخدام تقريب (**LDA**).

- من خلال تحليل منحني طاقة التهديم نستنتج أنه كلما زاد حجم العنقود زادت طاقة اللازمة لتهديمه و هذا عند $(n=1-4)$ بالنسبة للعناقيد Au_{n+1} و $PtAu_n$.
- من خلال دراستنا لقيم الإنتالبية نستنتج أن العناقيد Au_{n+1} أكثر استقراراً من العناقيد $PtAu_n$ و هذا باستخدام كلا التقريبين.
- من خلال كمون التأين العمودي (VIP) و كمون التأين الأديباتيكي (AIP) نجد أن العناقيد Au_{n+1} أكثر استقراراً من $PtAu_n$ و هذا من أجل $(n=1-8)$ باستخدام تقريب (LDA), و من أجل $(n=1-8)$ باستخدام تقريب (GGA) بإستثناء $(n=3)$.
- كما يمكن استنتاج أن العناقيد Au_{n+1} هي الأكثر استقراراً من بقية العناقيد من حيث (طاقة التهديم, و كمون التأين الأديباتيكي باستخدام كلا التقريبين (GGA) و (LDA)).
- نستنتج أنه بالقرب من مستوى فيرمي كثافة الحالات عالية للعنقود, فهذا يمكنه بأن يكون أكثر نشاطاً كيميائياً و هذه الخاصية هامة جداً في مجال التحفيز الكيميائي.

الخواص المغناطيسية:

- من خلال دراستنا للخصائص المغناطيسية تبين أن العناقيد كل من Au_{n+1} و $PtAu_n$ تتمتع بثابت عزم مغناطيسي عند $(n=2-4-6-8)$ بالنسبة للعناقيد Au_{n+1} و هذا عند استخدام التقريبين (GGA) و (LDA), و من $(n=1-5-7-9)$ للعناقيد $PtAu_n$ باستخدام تقريب (GGA) و $(n=1-3-5-7-9)$ باستخدام تقريب (LDA).
- في حين تم تسجيل أعلى قيمة لمنحني العزم المغناطيسي عند $Au_6, PtAu_5$ و هذا باستخدام تقريب (GGA).

الخواص الضوئية:

- وجدنا من خلال دراسة هذه الخصائص وجود تطابق في منحنيات الإمتصاصية و الناقلية و فعلا لا يكون للعنقود ناقلاً في حالة ما لم يمتص طاقة في المجال $[0-0.8eV]$.

خلاصة عامة

- يبدو أن العنقود Au_2 يمتلك قيمة فجوة طاقة الحد الأعلى و الأدنى و المقدرة بـ $0.9eV$ أين يكون ضمنها العنقود غير ناقل و لا يمكنه امتصاص الفوتونات.
- يكون العنقود Au_2 ماصاً جيد للطاقة عند المجال $[20eV - 0.8]$ أين يتمتع حينها بخاصية نقل جيدة.

ملخص

في هذه العمل قمنا بدراسة بنيوية, إلكترونية, ضوئية و مغناطيسية للعناقيد Au_{n+1} و $PtAu_n$, و هذا بالاستعانة بنظرية دالية الكثافة DFT, تمت هذه الدراسة باستعمال برنامج Siesta و استخدام تقريبي التدرج المعمم (GGA) و (LDA) تقريب كثافة الموضع, حيث قمنا بإيجاد البنى الأكثر استقراراً لهذه العناقيد و التي تتفق إلى حد كبير مع دراسات نظرية سابقة. كما تم حساب العديد من الخصائص الإلكترونية و المغناطيسية لها مثل: متوسط طول الرابطة, طاقة الربط, التغير الثاني في طاقة الربط, الحد الأدنى والأعلى للفجوة, كمون التآين (العمودي و الأديباتيكي), طاقة التهديم, العزم المغناطيسي... الخ كما تم حساب الخصائص الضوئية للعنقودين Au_2 و $PtAu$ مثل: الإمتصاصية, الموصلية, قرينة الإنكسار, التخامد... الخ, حيث بينت جميع الحسابات أن لهذين العنقودين مميزات فريدة من نوعها تؤهلها لأن يكونا ضمن تركيبة المركبات الإلكترونية و الإلكتروضوئية.

Abstract

In this work, we conducted a structural, electronic, optical and magnetic study of AU_{n+1} and $PtAu_n$ clusters using the density function theory DFT, this study was done using Siesta software and using Generalized Gradient Approximation (GGA) and Local-density approximations (LDA), where we found the most stable structures of these clusters that are largely consistent with previous theoretical studies. Many electronic and magnetic properties have also been calculated such as: average bonds length, bond energy, second variation of bond energy, minimum and maximum gap, ionization potential (vertical and adiabatic), dissociation energy, magnetic moment,...etc.

The optical properties of the Au_2 and $PtAu$ clusters such as: absorbance, conductivity, refractive index, damping ... etc, were also calculated. All the calculations showed that these clusters have unique characteristics that qualify them to be within the composition of electronic and optoelectronic compounds.