



## First principles study of adsorbed $Cu_n$ ( $n=1-4$ ) microclusters on $MgO$ (100): Structural and electronic properties

دراسة الاساسيات الاولية لامتزاز (ادمصاص) عناقيد  $Cu_n$  الميكلورية ( $n = 1 - 4$ ) على  $MgO$  (100): البنية التركيبية والخواص الالكترونية

V. Musolino, A. Selloni and R. Car

نقدم دراسة لدالة الكثافة للتركيب والخواص الالكترونية لتكتلات  $Cu_n$  ( $n = 1, 4$ ) الصغيرة على  $MgO(100)$  خالية من العيوب. تستخدم الحسابات هندسة الشريحة مع شروط حدية دورية، وخلايا فائقة تحتوي على 76 ذرة، وتشتمل على استرخاء كامل لطبقة السطح ولكل الذرات الممتزة. موقع الامتزاز المفضل لذرة نحاس مفردة هو فوق ذرة الاكسجين. طاقة الامتزاز والمسافة  $Cu-O$  هي  $E_{S-A}=0.99$  eV و  $d_{S-A}=2.04$  Å باستخدام دالة ترابط التبادل المصحح بتدرج Perdew-Wang. نقطة السرج لانتشار السطح هي عند موقع التجويف، مع حاجز انتشار بمقدار 0.45 eV. لثنائي النحاس الممتز، هناك شكلين هندسيين، الاول موازي والثاني عمودي على السطح، وهما قريبين جدا في الطاقة. للـ  $Cu_3$  الممتز، فان الترتيب الخطي هو المفضل للشكل المثلثي. وللرباعي فان الشكل الهندسي الممتز الاكثر استقرارا للـ  $Cu_4$  هو الشكل المعين. طاقة الامتزاز لكل ذرة نحاس تتناقص مع زيادة حجم العنقود، بينما طاقة تماسك  $Cu-Cu$  تزداد، بسرعة وتصبح اكثر اهمية من طاقة الامتزاز.



## 1. المقدمة Introduction

تفاعل العناقيد المعدنية مع اسطح اكاسيد المعدن الداعمة هو موضوع من المواضيع التي تلاقي اهتماما كبيرا الان، للتطبيقات التقنية الكثيرة لهذه الانظمة، مثل مجال نمو الافلام الرقيقة والمحفزات [1, 2]. الاهداف الهامة لهذه الدراسات هو فهم كيف يحدث التعديل في التركيب الذري والالكتروني لكلا الانظمة الفرعية من خلال تفاعلاتهم، وكذلك خواص الحد الفاصل الناتج.

في هذه الورقة العلمية نركز على امتزاز عناقيد  $Cu_n$  ( $n=1,2,3,4$ ) الصغيرة على اسطح غير قطبية من  $MgO$ . قد تم دراسة هذا السطح عمليا ونظريا بشكل موسع [1]. في الوقت الحالي، تتفق كل الدراسات بان التركيب الذري للسطح الغير متأثرا قريبا جدا من المادة في صورتها الكتلية، حتى مع ذلك فان من ناحية التركيب الالكتروني، ليس من الواضح بشكل كامل اذا ما كان انخفاض التناسق عند السطح يسبب زيادة في نقصان درجة التأين وفجوة الطاقة بالنسبة للمادة الكتلية.

ازداد الاهتمام في العناقيد المعدنية بشكل كبير في الاعوام القليلة الماضية. السؤال الاساسي هو فهم اعتماد التراكيب الذرية والالكترونية على حجم العنقود وتطورها من نظام العنقود الصغير إلى المادة الكتلية. بالأخص تم دراسة عناقيد النحاس عمليا ونظريا بشكل مكثف. حيث ان  $Cu$  مميز بقشرة  $d$  مغلقة والكترون تكافؤ مفرد، فان من الامور المهمة هو دراسة التشابهات و/أو الاختلافات بين  $Cu_n$  وعناقيد المعادن  $alkali$ . اجريت ابحاث نظرية على مستويات مختلفة [3-7] وخواص عناقيد  $Cu_n$  ( $n = 1, 5$ ) الصغيرة والان اصبحت مفهومة بشكل جيد.

دراسات عن عناقيد  $Cu$  و/أو طبقات الامتزاز على  $MgO$  (100) ليست كثيرة. بينما استنتجت معظم الدراسات ان موقع ربط  $Cu$  المفضل على اعلى سطح الاكسجين وان تبادل شحنة  $Cu$  السطحية صغيرة جدا، تم الحصول على نتائج معاكسة على القضية الاساسية لشدة رابطة  $Cu$  السطحية. من ناحية عملية، قياسات احتمالية الالتصاق الابتدائية  $S_0$  بتشتت ايون طاقة متوسطة  $medium\ energy\ ion\ scattering$  (MEIS) (المرجع 8) قد اعطت  $S_0 \sim 0,5$  عند درجة حرارة الغرفة، والتي تم تفسيرها بدلالة الامتزاز الضعيف لذرات  $Cu$  التي امتزت على سطح  $MgO$ . في الآونة الحديثة على أي حال قيم كبيرة من  $S_0$  تساوي تقريبا 0.82 تم الحصول عليها بتقنيات الامتزاز الحراري (TD) thermal desorption [9]. بشكل نظري وجد بحسابات Hartree-Fock [10] ان  $Cu$  يرتبط بقوة عند مواقع شواغر  $Mg$ ، بينما الارتباط مع سطح بدون عيوب على موقع الاكسجين ضعيف جدا (0.2 eV). بالمقارنة مع حسابات دالة



الكثافة الموضعية (LDF) local density functional الحديثة تبين نشاط تفاعلي قوى للسطح بدون عيوب، مع طاقة امتزاز بمقدار 1.4 eV لذرات Cu المعزولة الممتزة على موقع الاكسجين [11]. حسابات LDF مشابهة لحد الفاصل Cu/MgO(100) [12] اعطت قوة التصاق بمقدار 1.0 eV. على أي حال حسابات التدرج لتصحيح دالة الكثافة للعنقود [13] gradient-corrected density functional cluster بينت ان ارتباط ذرة Cu مفردة عن موقع الاكسجين هو 0.3 eV تقريبا. يبدو ان الشك في قيمة طاقة الامتزاز كبيرة جدا بحيث ان تميز رابطة Cu السطحية غير واضح، بينما طاقات الامتزاز من الرتبة 1 eV او اكبر تقترح رابطة تساهمية ضعيفة، يجب ان تشمل على الية استقطاب في حالة طاقات الربط من الرتبة 0.2 – 0.3 eV.

في هذه الورقة العلمية نعالج هذه القضية بواسطة المبادئ الاولية لحسابات دالة الكثافة داخل اطار عمل طريقة Car-Paceinello [14]. تستخدم حساباتنا هندسة الشريحة مع شروط حدودية دورية ولكي تتمكن من تجنب التفاعلات الغير منطقية بين الصور الدورية للذرات الممتزة تم اعتبار خلايا كبيرة (تزيد عن 76 ذرة). علاوة على السماح باسترخاء كامل لطبقة السطح والذرات الممتزة (بدون قيود التماثل). بينت نتائجنا ان التوقعات النظرية لطاقة ربط Cu-MgO تعتمد على حسابات دالة الكثافة. بالاعتماد على اكثر حساباتنا منطقة والتي تستخدم دوال التصحيح المتدرجة المعروفة على انها تقريبا التدرج العام [15]، فان طاقة الربط لذرة Cu الممتزة على اعلى الاكسجين للسطح الغير معاب هي قريبة من 1.0 eV. علاوة على ان تحليل توزيع الشحنة الالكترونية يؤكد حدوث رابطة تساهمية ضعيفة بين مستويات 3d/4s للـ Cu ومدارات 2p للـ O. الحاجز لذرة Cu الممتزة يقفز بين مواقع الربط المجاورة هو 0.45 eV~، وهذا يقترح حركية كبيرة للذرات الممتزة عند درجة حرارة الغرفة.

ظهرت توجهات محددة المعالم بشكل جيد في الاعتماد على الشكل الهندسي والتركييب والخواص الالكترونية على حجم العنقود الممتز. بشكل خاص وجدنا ان طاقة الامتزاز لكل ذرة تتناقص مع زيادة حجم العنقود، بينما طاقة التماسك Cu-Cu تزداد، وعناقيد ممتزة كبيرة اكثر استقرارا من ناحية الطاقة من العناقيد الاصغر حجما. وعليه فان عناقيد  $Cu_n$  لا تتحلل، لكنها تميل للحفاظ على هويتها عندما تمتز على السطح. كما اننا استنتجنا ان ذرات Cu التي تترسب على السطح عند درجة حرارة الغرفة (او اعلى) بتقنيات ترسيب الافلام الرقيقة تميل للتجمع وتشكل عناقيد كبيرة. علاوة على ان الحسابات لعناقيد  $Cu_5$  او الاكبر تمتز (وسوف يتم ادراج التفاصيل في مكان اخر [16]) تشير إلى تفضيل واضح للشكل الهندسي 3D على الشكل الهندسي



2D. في هذا السياق فانه من الشيق ان نلاحظ ان التجارب [17, 18] تشير إلى الية النمو لـ Cu على MgO (100) هي Stranski-Krastanov أي ان الجزر ثلاثية الابعاد توجد على اعلى الطبقة الاحادية.

ترتيب هذه الورقة العلمية هو على النحو التالي: في الجزء 2 نقدم معلومات عن حساباتنا. وفي الجزء 3 بعد تقديم بعض فحوصات التقارب نقوم بمناقشة التراكيب الذرية والطاقات. يتعامل الجزء 4 مع الخواص الالكترونية. كلا هذين الجزأين مقسمين الى ثلاثة اجزاء رئيسية. في البداية نناقش اسطح MgO(100) النظيفة (الجزء 3C والجزء 4B) وفي النهاية نتعامل مع امتزاز عناقيد النحاس على السطح في الاجزاء 3D و4C. ينتهي كلا من الجزأين 3 و4 بتعليق على التوجهات الملحوظة في الخواص التركيبية والطاقة (الجزء 3 D 5) والالكترونية (الجزء 3 C 4). مختصر موجز والاستنتاجات في الجزء 5.

## 2. تفاصيل الحسابات Computational Details

اجريت الحسابات من خلال طريقة Car-Parrinello [14] باستخدام كلا من تقريبات الكثافة الموضوعية LDA density local (المراجعين 19 و20) وتقريبات التدرج العام generalized gradient (GGA) (المرجع 15). لحسابات قليلة، استخدمنا ايضا ما يعرف باسم تبادل دالة Becke [21, 22]، حيث تم تطبيق تصحيحات التدرج فقط على التبادل، لتبادل LDA. لـ LDA طاقة التبادل المرتبطة، استخدمنا المعاملات Perdew-Zunger [23] للتناج غازل الالكترين Ceperley وAlder [24]. لـ GGA طاقة التبادل المرتبطة استخدمنا الدالة المعطاة في المرجع 15. مالم يذكر ان GGC طبقت الاضطراب أي ان الطاقة الكلية حسبت باستخدام كثافة الشحنة LDA. هذه ليست طريقة ذاتية الاتفاق مع حسابات GGA التي بينت انها تعطي طاقات متفقة بشكل ممتاز مع حسابات GGA الذاتية الاتفاق بالكامل (انظر المرجع 15 على سبيل المثال).

تم وصف تفاعلات التكافؤ الاساسية valence-core من خلال جهود Vanderbilt الفعالة لـ O وCu وBachelet-Hamann-Shluter [26] في الشكل Kleinmann-Bylander [27] لـ Mg. نصف قطر قطع الجهد الفعال كان 1.5 و2.0 a.u. لـ O وCu على التوالي. لـ Cu تشتمل الكترونات التكافؤ القشرة 3d و4s. كانت الجهود الفعالة متفقة دائما مع التقريب المستخدم في حسابات دالة الكثافة أي جهود GGA الفعالة لـ GGA ذاتية الاتساق و جهود LDA الغير ذلك (انظر المرجع 28 على سبيل المثال). الجزء الاملس من



دوال الموجة الالكترونية تم توسعتها في الامواج المستوية مع قطع بمقدار 16 Ry. اجريت فحوصات باستخدام قطع اعلى بمقدار 20 Ry (انظر ادناه). قطع بمقدار 150 Ry استخدم لمزيد من كثافة الالكترون [19, 25]. مع الخلايا الفائقة التي استخدمناها كانت كبيرة جدا، قيدت العينات إلى النقطة  $\Gamma$ .

انظمة المحاكاة كانت مرفقة في الخلايا المكعبة الشكل او الخلايا ذات الشكل المعين بأحجام تتراوح من 5 إلى  $20\text{\AA}$  مع شروط حدودية دورية (periodic boundary conditions PBC). في كل حساباتنا، قمنا في البداية بإجراء تخفيض الكتروني بالنسبة لادني انخفاض و/أو خوارزميات ديناميكا الاخماد لجلب الالكترونات في المستوى الارضي المقابل لترتيب ذري ابتدائي معطى. من ثم قمنا بجعل الايونات تسترخي مع الارتباط الالكتروني وديناميكيات الاخماد الايوني. لقد استخدمنا مخطط Tassone et al [29] لزيادة زمن خطوة المحاكاة. خطوات الزمن كانت في المدى  $1.0-1.4 \times 10^{-4}$  ps مع كتلة الكترونية خيالية  $\mu=1000$  a.u.

**الجدول 1.** مسافات الرابطة (LDA) المحسوبة وتردد الاستطالة (التمدد) لبعض الجزيئات المختارة

Molecule	$d$ (Å)		$\nu$ (eV)	
	LDA	Expt <sup>a</sup>	LDA	Expt <sup>a</sup>
Cu <sub>2</sub>	2.18	2.22	0.034	0.033
CuO	1.69	1.72	0.087	0.079
MgO	1.77	1.75	0.103	0.097

<sup>a</sup> المرجعين 46 و 47.

**الجدول 2.** معاملات البنية التركيبية المحسوبة لـ MgO الكتلية. A هي ثابت الشبكة البلورية، N معامل ينج الكتلي،  $V_0$  و B' معاملات من معادلة Murnhagen للحالة؟



			$a$ (Å)	$B$ (Mbar)	$V_0$ (Å <sup>3</sup> )	$B'$
This work	( $\dot{L}$ DA)	Murnhagen fit	4.25	1.63	68.74	3.70
	(LDA)	Polynomial fit	4.25	1.57	68.63	...
Theory	(Hartree–Fock)	Ref. 48	4.20	1.86	66.18	3.53
Expt	...	Refs. 49–52	4.21	1.55–1.62	66.60	...

كأول فحس لدقة مخطط حساباتنا، قمنا بحساب مسافة الاتزان ( $d$ ) والتردد الاهتزازي ( $\nu$ ) لبعض الجزيئات ذات العلاقة بدراستنا، وبالأخص  $\text{Cu}_2$  و  $\text{CuO}$  و  $\text{MgO}$ . النتائج الملخصة في الجدول 1، تتفق بشكل جيد مع التجربة. كما قمنا بتحديد ثابت الشبكة البلورية  $a$  عند الاتزان ومعامل ينح الكتلي  $B$  لـ  $\text{MgO}$  الكتلي. استخدم لهذه الحسابات خلايا مكعبة فائقة بـ 64 ذرة مع عينات نمذجة ( $\Gamma$  (k-sampling)). كذلك في هذه الحالة كانت نتائج  $a$  و  $B$  قريبة من القيم العملية (انظر الجدول 2).

### 3. التركيب والطاقات Structure and Energies

#### A. فحوصات التقارب Convergence tests

تم نمذجة الاسطح باستخدام هندسية الصفيحة المتكررة بشروط حدية دورية موازية للسطح. ادخل حجم بسمك  $d_v$  بين الصفائح.  $d_v$  يجب ان تكون كبيرة بما فيه الكفاية لتجنب التفاعلات الوهمية بين الصفائح. تتكون كل صفيحة من عدد  $N_L$  من الطبقات واستخدمت خلايا فائقة تحتوي على ذرات ( $N_{at}/2$ ) مغنيسيوم وذرات ( $N_{at}/2$ ) اكسجين لكل طبقة. في عملية مفاضلة البنية التركيبية تم الحفاظ على السطح الادنى للصفيحة ثابتا في الترتيب الذي ينتهي بالمادة في صورتها الكتلية بينما الطبقات الاخرى استرخيت بالكامل.

اجريت فحوصات بقيم مختلفة من  $d_v$  و  $N_L$  و  $N_{at}$  لخواص محددة. موضح في الجدول 3 نتائج هذه الفحوصات لطاقة السطح  $E_{surf}$ ، وطاقة الربط  $E_{S-A}$  لذرة نحاس مفردة ممتزة فوق موقع الاكسجين (انظر المعادلة 2)، وقد تم ايجاد حاجز الانتشار  $E_{diff}$  لذرة نحاس مفردة ممتزة. تعرف  $E_{diff}$  على انها الفرق بين



طاقات الربط لذرة النحاس السطحية عند القيمة الدنيا المطلقة (فوق ذرة الاكسجين السطحية) وعند نقطة السرج (الموقع للمجوف، انظر ادناه). تعرف  $E_{surf}$  على انها

$$E_{surf} = \frac{1}{2A_{cell}} \left[ E_{slab}^{tot} - N_L \frac{N_{at}}{2} E_{bulk} \right], \quad (1)$$

حيث  $E_{slab}^{tot}$  هي الطاقة الكلية للصفحة، و  $E_{bulk}$  هي طاقة زوج (Mg-O) في المادة الكتلية، و  $A_{cell}$  هي مساحة الخلية الفائقة. يحتسب معامل 2 للسطحين المعرضين. تم الحصول على  $E_{bulk}$  من حساب المادة الكتلية باستخدام خلية فائقة مع 64 ذرة.

من الجدول 3، يمكننا ان نرى انه ليس أي من  $E_{S-A}$  و  $E_{surf}$  ولا  $E_{diff}$  تعتمد بشكل كبير على  $d_v$ . تعتمد  $E_{surf}$  بشكل ضعيف على  $N_L$ ، بينما تعتمد بقوة على  $N_{at}$ ، أي ان على حجم الخلية الفائقة. هذا بدوره يكافئ للاعتماد على نمذجة k (k-sampling) لمنطقة برليون السطحية (خلايا فائقة كبيرة تقابل تحسن في النمذجة). الاختلاف في  $E_{diff}$  مع  $N_L$  و  $N_{at}$  صغير جدا. سلوك  $E_{S-A}$  معقد بعض الشيء، لكننا نرى ان ايضا هذه الكمية اكثر استقرارا عندما تستخدم خلايا فائقة كبيرة بما فيه الكفاية.

نتائج فحوصات التقارب في الجدول 3 بالنسبة لطاقة موجة القطع المستوية  $E_{cut}^W$  مدرجة ايضا. نلاحظ عدم وجود تغير واضح بين نتائج الـ 16 Ry و 20 Ry لكلا من  $E_{diff}$  و  $E_{S-A}$  (في حالة  $N_{at} = 18$ ). لهذا فاننا نأخذ  $E_{cut}^W = 16 Ry$  على انها دالة القطع القياسية. على اساس هذه النتائج فاننا نقدر ان فروقات الطاقة المحسوبة دقيقة في حدود 0.1 eV.

## B سطح MgO نظيف Clean MgO surface

قبل دراسة امتزاز النحاس على MgO قمنا في البداية بدراسة خواص السطح النظيف. البنية التركيبية للسطح المتسرخي بالكامل قريب جدا من السطح المثالي، كما تمت الاشارة لذلك في بحوث اخرى [30, 31]. وجدنا ان السطح الداخلي يسترخي بمقدار 1.2% من المسافات بين الطبقات في المادة الكتلية ( $0.02\text{\AA}$ ).







**الجدول 3.** فحوصات التقارب لطاقة السطح ( $E_{\text{surf}}$ )، وطاقة ربط Cu السطحية ( $E_{S-A}$ ) وحاجز انتشار الـ Cu ( $E_{\text{diff}}$ ). الحسابات في حدود الـ LDA.  $N_L$  هي عدد الطبقات، و  $N_{\text{at}}$  هي عدد الذرات لكل طبقة، و  $d_v$  هي اتساع الفراغ. و  $E_{\text{cut}}^W$  هي طاقة القطع للجزء الاملس من دوال الموجة.

$N_L$	$N_{\text{at}}$	$E_{\text{cut}}^W$ (Ry)	$d_v$ (Å)	$E_{\text{surf}}$ (J/m <sup>2</sup> )	$E_{S-A}$ (eV)	$E_{\text{diff}}$ (eV)
2	8	16	7.4	1.59	1.71	...
3	8	16	7.8	1.60	1.29	0.53
3	8	16	19.8	1.77	1.25	0.51
3	8	20	13.8	...	1.50	0.53
2	18	16	12.8	1.19	1.46	0.45
2	18	20	12.8	...	1.50	...
3	18	16	10.7	1.19	1.48	...
2	36	16	12.8	1.04	...	...

**الجدول 4.** طاقة التماسك لكل ذرة ( $D_0/n$ ) ومتوسط مسافة Cu-Cu للعناقيد الموضحة في الشكل 1. تم الحصول على قيم طاقة التماسك في حدود الـ GGA (LDA). تأثيرات استقطاب الغزل متضمنة في اعمال Jackson و Calaminici et al، لكن ليس في Lammers et al.

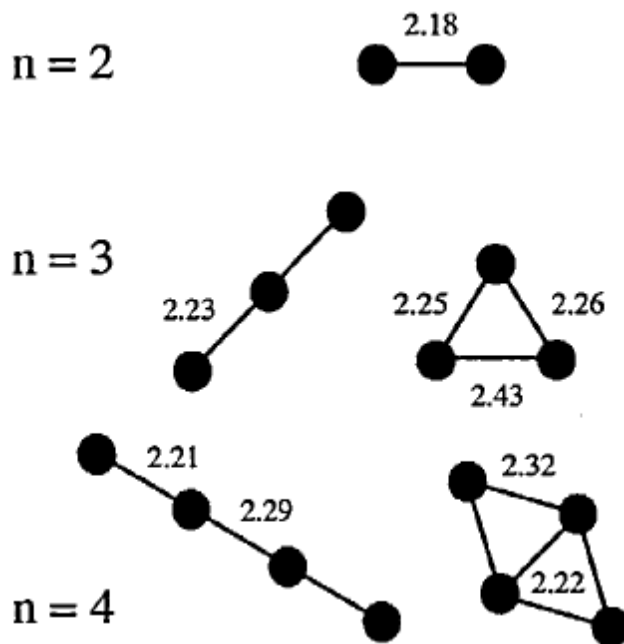
$n$	Geometry	Ref.	$D_0/n$ (eV)	$\bar{d}$ (Å)
2	Line	This work	1.13 (1.33)	2.18
2	Line	Jackson <sup>a</sup>	1.08 (1.36)	2.18
2	Line	Calaminici <i>et al.</i> <sup>b</sup>	1.13 (1.30)	2.20
2	Line	Expt <sup>c</sup>	1.04	2.22
3	Obtuse triangle ( $C_{2v}$ )	This work	1.13 (1.43)	2.31
3	Obtuse triangle ( $C_{2v}$ )	Jackson <sup>a</sup>	1.16 (1.52)	2.27
3	Obtuse triangle ( $C_{2v}$ )	Calaminici <i>et al.</i> <sup>b</sup>	1.12 (1.34)	2.34
3	Obtuse triangle ( $C_{2v}$ )	Expt <sup>d</sup>	1.02	...
3	Line	This work	1.10 (1.36)	2.23
3	Line	Lammers <i>et al.</i> <sup>e</sup>	0.57	...
3	Line	Calaminici <i>et al.</i> <sup>b</sup>	1.18 (1.48)	2.27
4	Rhombus ( $D_{2h}$ )	This work	1.53 (1.89)	2.32
4	Rhombus ( $D_{2h}$ )	Jackson <sup>a</sup>	1.52 (1.95)	2.30
4	Rhombus ( $D_{2h}$ )	Lammers <i>et al.</i> <sup>e</sup>	1.04	...
4	Rhombus ( $D_{2h}$ )	Calaminici <i>et al.</i> <sup>b</sup>	1.59 (1.90)	2.36
4	Line	This work	1.48 (1.74)	2.24

<sup>a</sup> مرجع 5 و <sup>b</sup> مرجع 4 و <sup>c</sup> المرجعين 47 و 53 و <sup>d</sup> مرجع 54 و <sup>e</sup> مرجع 6.

تم التوصل لهذا من خلال تجعد بمقدار 1.5%، مع ازاحة للخارج عن ذرات الاكسجين بالنسبة لذرات الماغنيسيوم. تقديرنا الافضل للطاقة السطحية هو  $1.04\text{J/m}^2$  من خلال LDA (انظر الجدول 3). هذه القيمة تتفق مع نتائج ابحاث نظرية سابقة [30, 32]. تؤدي GGA إلى تناقص كبير للطاقة السطحية، مما ينتج عنه  $E_{\text{surf}}=0.86\text{ J/m}^2$ . وجد تأثير مشابه لـ GGA مقابل LDA في بحث حديث على اسطح  $\text{TiO}_2$  و  $\text{SnO}_2$ . [33].

### C. عناقيد $\text{Cu}_n$ الحرة Free $\text{Cu}_n$ clusters

طاقات التماسك والمسافات المتوسطة للعناقيد الحرة بالنسبة إلى الدراسة الحالية موضحة في الجدول 4 (انظر ايضا الشكل 1). اجريت الحسابات بوضع العناقيد في خلايا مكررة دورية بأحجام تساوي



الشكل 1. عناقيد حرة تم الحصول عليها في LDA باسترخاء اشكالها الهندسية الممتزة. المسافات بوحدة Å.



تلك المستخدمة في الانظمة الممتزة. تم الحصول على التراكيب المفضلة لهذه العناقيد بالبدا من الاشكال الهندسية للعناقيد الممتزة على السطح. هذه التراكيب بصفة عامة تقابل الموضع الادنى في اسطح طاقة الجهد. طاقة التماسك للعناقيد الحرة حسبت على النحو التالي:

$$D_0[n] = -E_{Cu_n} + nE_{Cu_1},$$

حيث  $E_{Cu_n}$  هي الطاقة الكلية للعنقود مع عدد  $n$  من الذرات. تم تحديد طاقة ذرة النحاس الحرة  $E_{Cu_1}$  باستخدام نفس الجهد الفعال وقطع الموجة المستوية المستخدم للعنقود. للأخذ في الحسبان تأثيرات الاستقطاب الناتجة عن عدم التزاوج الالكتروني في المستوى الذري  $4s_1$ ، استخدمنا التصحيح التجريبي  $\Delta E_{LDA-LSD} = -0.18 \text{ eV}(n_{\uparrow} - n_{\downarrow})^2$  [34]، حيث  $n_{\uparrow}(n_{\downarrow})$  هي عدد الغزل الالكتروني للأعلى (للأسفل). قيمنا  $D_0$  تتفق بشكل جيد مع تلك القيم النظرية والعملية في بحوث اخرى (انظر الجدول 4). التوجه العام لـ  $D_0$  هو انها تزداد مع زيادة  $n$ . مسافات الربط يمكن اعادتها بشكل جيد. الشكل الهندسي الاكثر استقرارا هو المثلث لـ  $n=3$  والمعين لـ  $n=4$ .

## D. العناقيد المدعمة supported clusters

في هذا الجزء نقدم نتائجنا للتراكيب والطاقات لعناقيد  $Cu_n$  المدعمة بأحجام  $n = 1, 2, 3, 4$ . سوف يتم تمييز الطاقات بدلالة كميتين هما على النحو التالي:

(1) طاقة امتزاز العنقود بالنسبة للأرضية (الركيزة)  $E_{S-A}$ ،

$$E_{S-A}[n] = -[E_{Cu_n}^{ads} - E_{slab} - E_{Cu_n}^{free}]/n, \quad (2)$$

حيث  $E_{Cu_n}^{ads}$  هي الطاقة الكلية لنظام الارضية والامتزاز، و  $E_{slab}$  هي طاقة السطح النظيف و  $E_{Cu_n}^{free}$  هي طاقة العنقود الحر. كما ذكر اعلاه فان هذه الطاقة تم الحصول عليها بمفاضلة تركيب العنقود بدأ من الشكل الهندسي للعنقود الممتز على السطح.

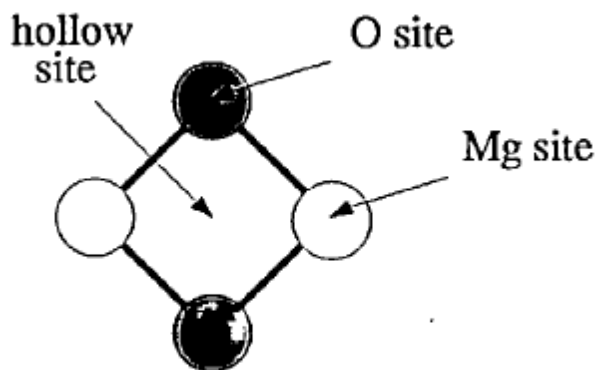


(2) طاقة ربط العنقود البيني  $E_{A-A}$  هي على النحو التالي:

$$E_{A-A}[n] = -[E_{Cu_n}^{ads} + (n-1)E_{slab} - nE_{Cu_1}^{ads}]/n, \quad (3)$$

حيث  $E_{Cu_1}^{ads}$  هي الطاقة الكلية للسطح مع ذرة واحدة ممتزة.

سوف يتم دراسة خواص تركيب العنقود بدلالة متوسط المسافة بين الارضية والامتزاز  $\bar{d}_{S-A}$ ، ومتوسط المسافة بين النحاس والنحاس  $\bar{d}_{A-A}$  والزاوية  $\alpha$  بين ذرة النحاس الممتزة، المدعمة لذرة اكسجين وتقع اسفل ذرة ماغنيسيوم.



الشكل 2. مواقع امتزاز النحاس على  $MgO(100)$ .



الجدول 5. طاقات محسوبة (بوحددة eV) وتراكيب (بوحددة Å) لعناقيد النحاس الممتزة والموضحة في الشكل 4. كل نتائج GGA في هذا الجدول هي من حسابات ذاتية التناسق مع استخدام كثافة شحنة والشكل الهندسي لـ LDA.

n	Geometry	LDA		GGA		LDA	LDA
		$E_{S-A}$	$E_{A-A}$	$E_{S-A}$	$E_{A-A}$	$\bar{d}_{S-A}$	$\bar{d}_{A-A}$
1	On top of O	1.46	...	0.88	...	1.89	...
1	On top of Mg	0.45	...	0.18	...	2.51	...
1	Hollow	1.01	...	0.43	...	2.07	...
2	O-Cu-Cu-O (A)	1.07	0.93	0.58	0.83	1.99	2.25
2	O-Cu-Mg-Cu-O (B)	0.90	0.77	0.47	0.72	2.11	2.34
2	Standing on O (S)	0.96	0.82	0.71	0.96	1.87	2.20
3	Line on O (A)	0.96	0.86	0.52	0.74	2.02	2.30
3	Triangle on O (B)	0.85	0.82	0.45	0.70	2.06	2.51
4	Rhombus on O (A)	0.65	1.08	0.28	0.93	2.14	2.32
4	Line on O (B)	0.80	0.89	0.39	0.81	2.02	2.59

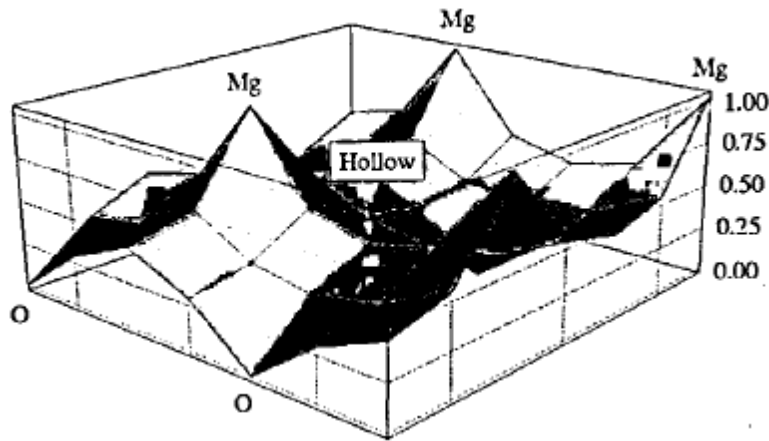
كل النتائج الموضحة في الاجزاء التالية ملخصة في الجدول 5. كنتيجة لامتزاز ذرة نحاس مفردة يتبين ان فوق موقع الاكسجين هو مفضل بشكل كبير (انظر ادناه)، اننا نختار لامتزاز ذرات العنقود عند مواقع الاكسجين.

### Cu<sub>1</sub>.1

لقد تم اعتبار ثلاثة مواقع امتزاز ممكنة لذرة نحاس مفردة على MgO(100)، فوق موقع الاكسجين، وفوق موقع الماغنيسيوم، وبين مواقع الاكسجين (موقع التجويف، انظر الشكل 2). الموقع المفضل يكون فوق ذرة الاكسجين (انظر الجدول 5). في الـ LDA نجد ان طاقة الامتزاز هي 1.46 eV ومسافة الامتزاز هي 1.89Å. ذرة الاكسجين تتجذب نحو ذرة النحاس الممتزة وتتحرك للأعلى بمقدار 0.1Å بالنسبة لذرات الاكسجين الاخرى لأعلى طبقة. الـ (LDA) المستوفاة من طاقة الجهد السطحية لذرة النحاس الممتزة موضحة في الشكل 3.



فوق موقع الاكسجين هو القيمة الدنيا الوحيدة وفوق موقع الماغنيسيوم هو القيمة الاكبر، بينما موقع التجويف هو نقطة السرج وهي بالتالي تقابل حالة التحول للانتشار. حاجز الانتشار هو  $E_{diff}=0.45$  eV. افترض صيغة بسيطة من نوع Arrhenius لتردد محاولة القفز  $\Gamma$  للذرة الممتزة، مع prefactor (معامل يسبق كمية معينة في الصيغة الرياضية)  $\Gamma_0 \sim 10$  THz يمكننا تقدير انه عند درجة حرارة الغرفة  $\Gamma \sim \Gamma_0 \exp(-E_{diff}/kT) \sim 280$  kHz، أي ان زمن البقاء هو  $3.6 \times 10^{-6}$  s. هذا يشير إلى ان حركة ذرة النحاس الممتزة يجب ان تشاهد، على سبيل المثال في تجارب الميكروسكوب النفقي الماسح scanning tunneling microscope (SEM).



الشكل 3 LDA لطاقة الجهد السطحية لذرة النحاس الممتزة على  $MgO(100)$ . وحدات الطاقة بالالكترون فولت eV وقد اخذت بالنسبة إلى ادنى مستوى، أي ان النحاس فوق موقع الاكسجين.

باتباع المرجع 35 يمكننا ان نعرف درجة الحرارة التي يصبح عندها انتشار الذرة الممتزة ممكنا (أي ان ذرات ممتزة تقفز مرة واحدة على الاقل) مثل

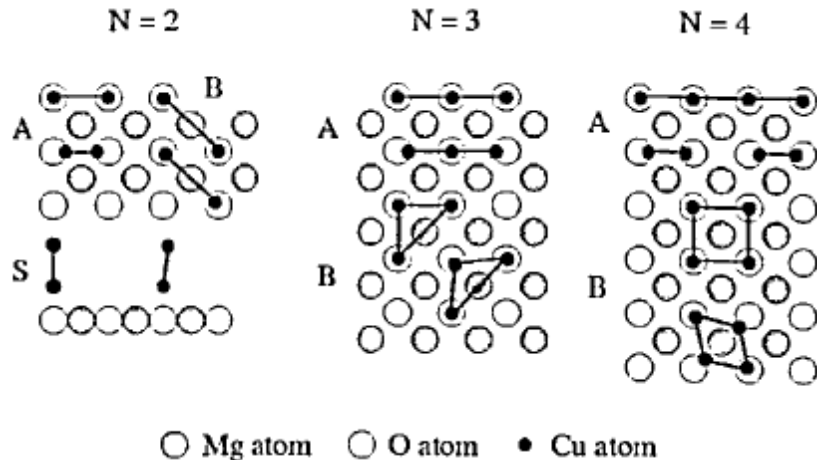
$$T_d = \frac{E_{diff}}{k_B \ln(4D_0/a^2)},$$



حيث  $D_0$  هو prefactor (معامل يسبق كمية معينة في الصيغة الرياضية) في معامل الانتشار و  $a \sim 3\text{\AA}$  هي المسافة بين مواقع الامتزاز المتجاورة. عندما يمكن تشبيه الانتشار بالمشي العشوائي (أي  $\Gamma_0$  ترتبط مع  $D_0$  [36]. مع  $\Gamma_0$  تساوي تقريبا 10 THz، و  $D_0 \sim 2.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ ، و  $(E_{\text{diff}} \gg K_B T)$ ، و  $T_d \sim 180 \text{ K}$  (مع هوامش خطأ في حدود 20K، تقابل خطأ بمقدار رتبة واحدة في  $D_0$ ). تم التحقق من هذه القيمة لـ  $T_d$  لتكون بترتيب صحيح بواسطة تجارب حديثة لمطياف فقد طاقة الالكترون electron energy loss spectroscopy (EELS) [37].

من المعروف أن LDA تبالغ كثيرا في تقدير طاقات الربط، اجريت حسابات GGA (التناسق الذاتي الكامل) (ايضا تشتمل على عملية تفضيل للتركيب الذري). هذا في الحقيقة يؤدي إلى تقليل طاقة الامتزاز بحوالي 0.5eV، بحيث ان القيمة الناتجة هي  $E_{S-A} = 0.99 \text{ eV}$ . في حدود الـ GGA، ايضا حدثت زيادة كبيرة للمسافة Cu-O بالنسبة إلى LDA (من 1.89 إلى 2.01Å). لاحظ ان حسابات GGA التي تستخدم كثافة الشحنة لـ LDA والشكل الهندسي يعطي قيمة لطاقة الربط (0.88 eV) والتي هي قريبة من القيمة المعطاة بواسطة حسابات GGA الكاملة. للتوافق مع نتائج GGA للعناقيد الكبيرة، فان القيمة الاخيرة (التناسق غير ذاتي) موضحة في الجدول 5. من هذا الجدول نلاحظ ايضا ان حاجز انتشار GGA هو 0.45 eV، أي انها تقريبا مساوية لما وجد من خلال LDA.

LDA الخاصة بنا لطاقة الامتزاز، ومسافة الامتزاز، وحاجز الهجرة يتفق بشكل جيد مع حسابات LDA السابقة [11]، بينما هناك العديد من الاختلافات الهامة بين نتائج GGA الخاصة بنا وحسابات Pacchioni و Rosch [13]، اللذان استخدمنا نماذج العنقود مع B-LYP دالة التبادل المرتبط (المرجعين 21 و 38). على اختلاف مع معظم ما هو متوفر من نتائج (عمليا ونظريا)، وجد هؤلاء الباحثون ان موقع Mg اكثر استقرارا من فوق موقع الاكسجين، بينما موقع التجويف يكون اعلى بمقدار 0.1 eV من موقع الاكسجين.



**الشكل 4.** اشكال هندسية لعناقيد  $Cu_n$  المدعمة لكل حالة، نبين كلا من بداية الشكل الهندسي (الاعلى او اليسار) والتركيب المفضل (الاسفل او اليمين).

حصلنا للأخير (موقع التجويف)  $E_{S-A} \sim 0.3eV$  و  $d_{S-A} = 2.18 \text{ \AA}$ ، أي قيم اقل بكثير واعلى بكثير من طاقة الامتزاز التي حسبناها والمسافة على التوالي.

هناك معاملين اساسيين قد يكون لهما مساهمة في الاختلاف الكبير بين نتائجننا وتلك التي حصل عليها كلا من Rosch و Pacchioni. احدها قد يرتبط مع خواص التقارب لنتائجنهم بالنسبة لحجم العنقود والتضمين. العامل الاخر هو في الحقيقة ان دالة التبادل المرتبط المستخدم في الحسابات مختلف.

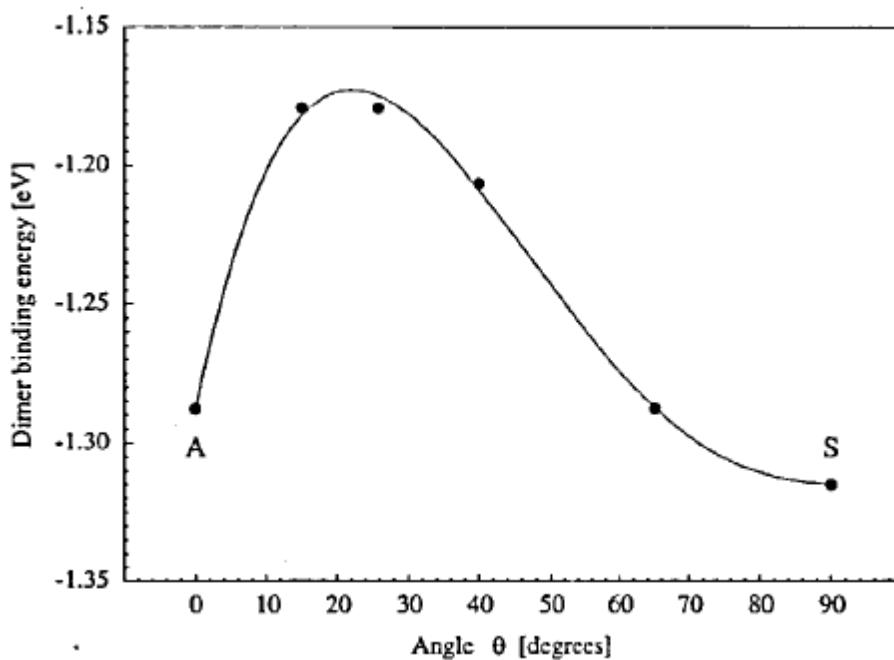
في محاولة لفحص تأثير العامل الاخير، قمنا باجراء حساب (ذاتي التناسق بالكامل) باستخدام دالة تبادل Becke فقط (مرة اخرى يشتمل على التركيب الذري الافضل). اننا نؤكد على ان المقصود من هذا الحساب فقط هو فحص اعتماد  $E_{S-A}$  على نوع دالة التدرج المرتبط، لانه من المقبول على نطاق واسع ان تبادل دالة Becke هو بصفة عامة اقل دقة من GGA (بالرغم من ان للعديد من الجزيئات يعطي طاقات تفكك تتفق بشكل جيد مع التجربة [39]). باستخدام دالة Becke، وجدنا ان مسافة الامتزاز Cu-O تصبح  $2.09 \text{ \AA}$  (اقرب للقيمة في المرجع 13)، بينما طاقة الربط هي الان اقل بشكل كبير،  $0.19 eV$  بدون تصحيح استقطاب الغزل. هذه نتيجة مدهشة تؤكد التوجه نحو underbind لدالة تبادل Becke فقط (انظر المرجع 40 على سبيل المثال، حيث ان هذا التوجه وجد في انظمة الهيدروجين المرتبط). كما انها تبين ان



Cu/MgO حالة اكثر صعوبة مع اعتماد قوي لطاقة الامتزاز على اختيار دالة تصحيح التدرج. مع انه لا توجد قيمة عملية محددة لـ ES-A والتي تحدد بشكل واضح الدوال الاكثر ملائمة لنظام Cu/MgO، فانه من المهم ان نلاحظ ان قياسات EELS حديثة [37] تقترح قيمة حاجز انتشار Cu والتي هي قريبة لنتيجتنا 0.45 eV، بينما حاجز انتشار بمقدار 0.1 eV~ استنتج من الحسابات في المرجع 13.

## Cu<sub>2</sub> 2

لقد اعتبرنا ثلاثة اشكال هندسية كبدائية لنحاس الثنائي على MgO(100)، واحدة مع ذرتين نحاس على جوار ذرات الاكسجين عند مسافة 3 Å تقريباً (A، انظر الشكل 4)، والثانية (B) تمتلك ذرات نحاس على ذرات الاكسجين الثانية عند مسافة 4.2 Å، وذرة ماغنيسيوم بينهم، الثالث (S، انظر الشكل 4) مع نحاس ثنائي عمودي على السطح فوق ذرة الاكسجين.



الشكل 5. طاقة الربط الثنائية كدالة في الزاوية  $\theta$  (انظر النص للتعريف) كما تم حسابها بواسطة GGA. الخط فقط كمرشد للعين.



بعد المفاضلة، الثنائي في الترتيب A تمدد قليلا من الشكل الهندسي الحر (من  $2.18 \text{ \AA}$  في الثنائي الحر إلى  $2.25 \text{ \AA}$ ) ليرضي الربط مع ذرات الاكسجين،  $\alpha$  هي  $166^\circ$ . ذرات الاكسجين التي تدعم الذرات الممتزة تتحرك بمقدار  $0.05 \text{ \AA}$  في اتجاههم. طاقة تماسك Cu-Cu هي في حدود  $0.8-0.9 \text{ eV}$  (انظر الجدول 5). في الترتيب B، ذرتي النحاس لا يمكن ان تتحركا اقرب من مما ترغب لجعل الرابطة في افضل وضع، لان ذرة الماغنيسيوم بينهما. المسافة Cu-Cu الان هي  $2.34 \text{ \AA}$ ، وطاقة تماسك Cu-Cu تتناقص بناء على ذلك. ذرتي الاكسجين الداعمة تراح من موضعها المثالي في اتجاه النحاس بمقدار كبير  $0.14 \text{ \AA}$ . في النهاية في الترتيب S، طول رابطة النحاس الثنائي تكون مشابهة للجزيئ الحر، بينما المسافة Cu-O هي نفسها كما في ذرة النحاس الممتزة. يميل الجزيئ قليلا في المستوى (110)، وزاوية O-Cu-Cu تكون  $175^\circ$ .

ضمن LDA، التركيب ذو الادنى طاقة هو A يتبعه S (بحيث ان الطاقة الكلية هي  $0.22 \text{ eV}$  اعلى من ما هي لـ A) و B ( $+0.33 \text{ eV}$  بالنسبة إلى A). بشكل غير متوقع وجد ان S هو التركيب الاكثر استقرارا ضمن الـ GGA، حتى ان الاختلاف مع A صغير جدا،  $0.15 \text{ eV}$  عندما طبقت GGA تناسق غير ذاتي، و  $0.04 \text{ eV}$  لحسابات GGA الذاتية التناسق بالكامل (تشمل مفاضلة التركيب). هذا يشير إلى توازن دقيق بين تماسك الثنائيات الداخلية (المسيطرة في الترتيب S) ورابطة السطح مع الثنائي (المسيطر في التركيب A).

لمزيد من الدراسة والتحقيق لهذه القضية، قمنا بنمذجة الطاقة السطحية الكلية كدالة في الزاوية ( $\theta$ ) بين الثنائي والسطح، في المستوى العمودي على السطح ويمر عبر ذرتي اكسجين مجاورة (المستوى (110)). لقد قيدنا قيمة  $\theta$  وسمحنا لكل درجات الحرية الاخرى بالاسترخاء. النتيجة  $S \rightarrow A$  حاجز الطاقة، يحدث عند  $20^\circ \sim \theta$ ، وتكون  $\Delta E^{\text{dimer}} = 0.13 \text{ eV}$  (انظر الشكل 5). يمكن توقع حدوث انتقال متكرر بين التراكيبين S و A عند درجة حرارة الغرفة.

### Cu<sub>3</sub>. 3

التركيب الاقل في الطاقة لعنقود Cu<sub>3</sub> الحر هو المثلث، مقابل لتشويهه Jahn-Teller للمثلث المتساوي الساقين [4-6]. بالمقارنة، وجدنا ان الترتيب الخطي على مواقع الاكسجين المجاورة والاقرب (الترتيب A في الشكل 4) هو الشكل الهندسي المفضل للامتزاز للنحاس الثلاثي. انه اكثر ارتباطا في السطح واشد (انظر



القيمة لـ  $(\bar{d}_{S-A})$  اكثر من ترتيب شكل المثلث (الترتيب B). هذا بسبب وجود ذرة الماغنيسيوم على احد حواف المثلث، والتي تمنع ذرتي النحاس من الارتباط بالشكل المفضل. في ترتيب المثلث، كل ذرات النحاس الثلاثة تكون مائلة في اتجاه بعضها البعض، وتكون  $\alpha = 166^\circ$  للذرة المركزية و  $162^\circ$  للذرتين الأخرتين. تتحرك ذرات الاكسجين قليلا خارج مواضع اتزانها. في الترتيب A تكون ذرتي النحاس عند نهايتي الخط مائلة في اتجاه الذرة الوسطى الممتزة للوصول إلى افضل مسافة Cu-Cu ( $\alpha=159^\circ$ ). ذرات الاكسجين التي تدعم ذرات النحاس عند نهاية الخط تتجذب لهم وتتحرك للأعلى بمقدار  $0.08 \text{ \AA}$  بينما لا يلاحظ فرق للذرة الوسطى.

#### Cu<sub>4</sub>.4

لتحديد اكثر الترتيبات استقرارا لـ Cu<sub>4</sub> الممتز، تم اعتبار شكلين هندسيين مختلفين كبداية الترتيب الخطي على اقرب جوار لذرات الاكسجين (A)، والترتيب الهندسي المربع مع اربع ذرات نحاس فوق اقرب ذرات اكسجين على السطح وذرة الماغنيسيوم في مركز المربع (B)، مشابه لما اعتبر بواسطة Pacchioni و Rosch (انظر الشكل 4).

لقد وجدنا بعد الاسترخاء ان المربع يغير شكله لمعين، وهذا مثل حالة عنقود Cu<sub>4</sub> الحر [3 – 5]، ويصبح التركيب ذو الادنى طاقة للرباعي الممتز. على أي حال، المعين الممتز ليس مستوي بشكل تما، حيث ان ذرات النحاس عند نهاية القطر القصير تجذب ذرات الاكسجين الداعمة لها بـ  $0.11 \text{ \AA}$  ( $d_{S-A}=2.11 \text{ \AA}$ ) مع  $\alpha = 154^\circ$ ، بينما ذرتي النحاس الاخرى تبقى فوق الاكسجين، تخفضهم بالنسبة لذرات السطح الاخرى بمقدار  $0.07 \text{ \AA}$  ( $d_{S-A}=2.17 \text{ \AA}$ ) مع  $\alpha=175^\circ$  (انظر الشكل 4). طاقة الامتزاز لكل ذرة في هذا التركيب منخفضة جدا (انظر الجدول 5)، وبالقرب من هذا وجد بواسطة Pacchioni و Rosch [13] لـ Cu<sub>4</sub> في الشكل الهندسي المربع.

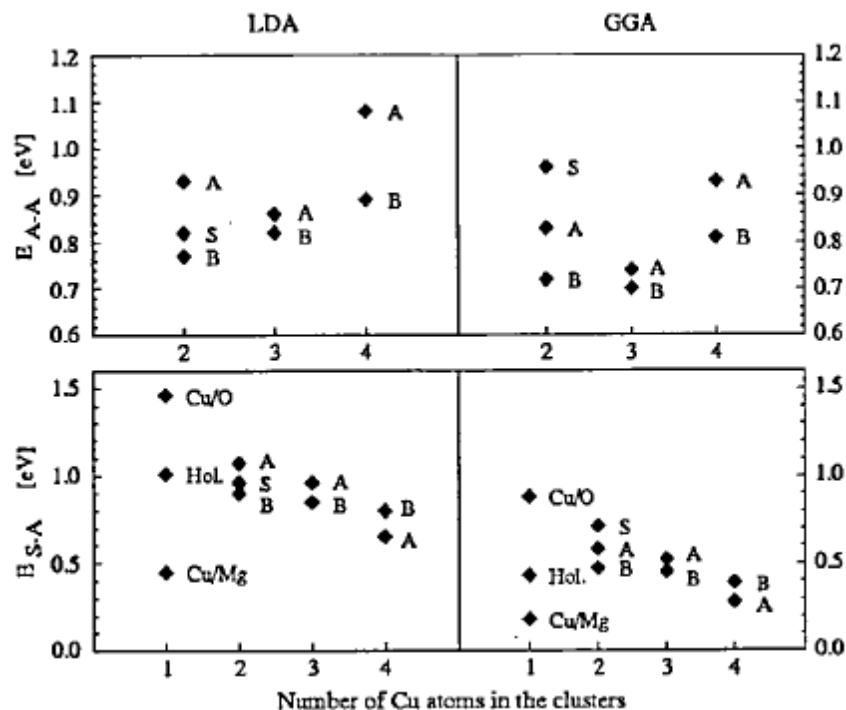
عند الاسترخاء عنقود Cu<sub>4</sub> الخطي ( $\sim 0.7 \text{ eV}$  اعلى في الطاقة من المعين) ينفصل إلى ثنائيين بطول  $2.28 \text{ \AA}$ ، وبمسافة فاصلة بمقدار  $3.28 \text{ \AA}$  (انظر الشكل 4). على أي حال هذه الثنائيات ليست مستقلة تماما، حيث انها تظهر تماثل مستوى بالنسبة إلى مركز الخط،  $\alpha=160^\circ$  للذرات الخارجية و  $\alpha=174^\circ$  للذرات الداخلية.



ذرات الاكسجين التي تدعم الخارجية للخط تتحرك للاعلى بمقدار  $0.06 \text{ \AA}$ ، تنجذب بواسطة الذرات الممتزة، بينما الذرتين الاخرتين تخفض مواقعها بمقدار  $0.02 \text{ \AA}$ .

## 5. توجهات Trends

تنافس بين الامتزاز على السطح والتماسك بين الذرات في العنقود هو ميزة هامة في انظمة Cu/MgO. في حالة  $n=2$ ، يتمدد الثنائي (الترتيبين A و B) من مسافة اترانه في طور الغاز ليأخذ في الحسبان التفاعل مع السطح. الاتزان بين ترابط الثنائي الداخلي والثنائي السطح دقيق.



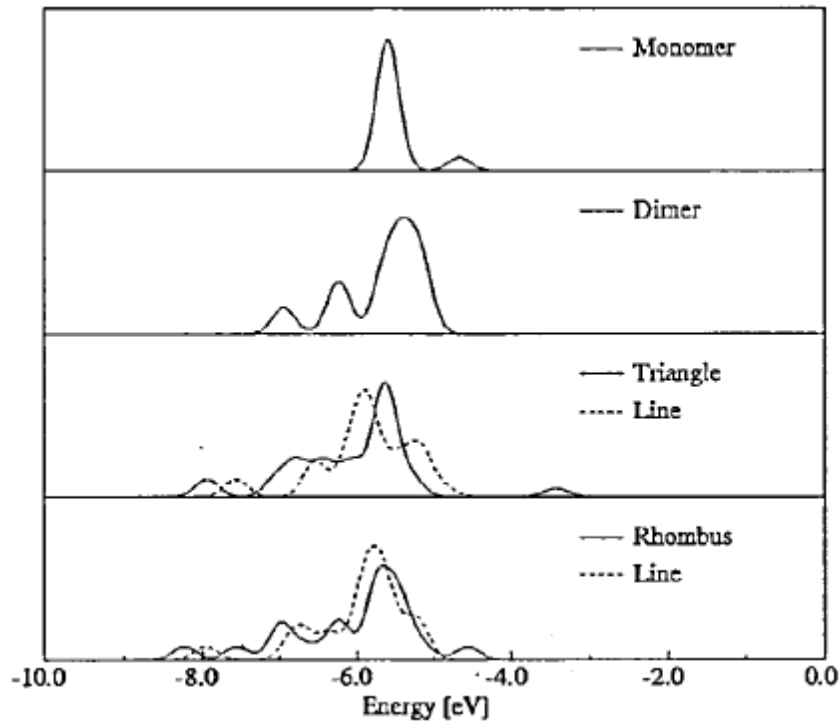
الشكل 6. طاقات الربط  $E_{A-A}$  و  $E_{S-A}$  لعناقيد النحاس على  $MgO(100)$  تشير الرموز للأشكال الهندسية في الشكل 4. نتائج GGA تم الحصول عليها من خلال طريقة التناقص الغير ذاتي (انظر النص لتفاصيل).



في الحقيقة حسابات GGA تنتج طاقات قريبة جدا للأشكال الهندسية A و S. في حالة  $n=3$ ، التركيب الخطي هو المفضل للترتيب بشكل المثلث، والذي يكون أكثر استقرارا في طور الغاز لأنه يسمح برابطة أفضل مع الأرضية. لـ  $n=4$  بدلا من المعين والذي هو الايزومير الأكثر استقرارا في طور الغاز، وهو أيضا مفضل للعنقود الممتز، مع ذلك فهو طاقة امتزاز منخفضة. في حالة  $n=4$  الخطية، يفضل العنقود لان ينفصل إلى ثنائيين لكي يحصل على أفضل تركيب وأفضل ربط مع ذرات الاكسجين الداعمة.

في الشكل 6 خلاصة لنتائجنا لطاقات ربط العناقيد الداخلية الممتزة على السطح [(c) & (d)  $E_{S-A}$ ] والعناقيد الداخلية الممتزة [(a) & (b)  $E_{A-A}$ ]. يمكننا ان نلاحظ ان تأثير تصحيحات التدرج اكثر اهمية على  $E_{S-A}$  من تأثيرها على  $E_{A-A}$ ، والفرق المطلق بين نتائج LDA و GGA لـ  $E_{S-A}$  يقل مع  $n$ . مع زيادة  $n$  طاقة الامتزاز لكل ذرة  $E_{S-A}$  تتناقص بينما  $E_{A-A}$  تتناقص في البداية (من  $n=2$  إلى  $n=3$ ) ومن ثم تزداد. حسابات للعناقيد  $n > 4$  [16] تؤكد التوجه الاخير. هذا يشير إلى ان الترسيب على السطح املس بدرجة كافية فان عناقيد  $Cu_n$  سوف لن تبلل السطح بل سوف تبقى في شكلها العنقودي، بالأخص في حالة العناقيد الكبيرة. تبين نتائجنا أيضا تجمعات كبيرة أكثر استقرارا من التجمعات الصغيرة. لهذا عند ترسيب ذرات النحاس على السطح لينمو فيلم، وعند درجة حرارة عالية تتشكل تجمعات كبيرة من اندماج للعناقيد المنتشرة الصغيرة، بالأخص المونومرات (monomers).

الاستنتاجات لـ  $n > 4$  (المرجع 16) يبين أيضا ان الأشكال الهندسية 3D مفضلة أكثر من 2D. بالأخص لـ  $n=5$  فان الترتيب ذو الأدنى طاقة هو الهرم بقاعدة مربعة ( $E_{S-A}=0.43$  eV،  $E_{A-A}=1.08$  eV، ضمن GGA). وجدت الطاقة الكلية لهذا الترتيب 0.95 eV أقل من الشكل الهندسي شبه المنحرف المستوي.



الشكل 7. LDA لكثافة الحالات للعناقيد الحرة. كل DOS تم تخفيض مقياسها حتى تكون الشحنة الكلية هي الوحدة.

#### 4. الخواص الالكترونية Electronic Properties

##### A. سطح MgO نظيف Clean MgO surface

تم الحصول على الكثافة (LDA) للمستويات المشغولة (DOS) بالاتساع الاصطناعي لقيم الايجن للالكترون الواحد مع اتساع جاوسين بمقدار 0.15 eV وهذا موضح في الشكل 8. هذا يبين الاكسجين 2s (المنطقة I) وحزم 2p (المناطق II و III) منفصلة لحزم اصغر.

حيث ان المستويات المشغولة فقط هي التي شملت، فان مستويات الماغنيسيوم لا يجب ان تظهر اذا تم اعتبار سطح MgO(100) ايوني بالكامل وعليه فان مستويات تكافؤ الماغنيسيوم ستكون فارغة. حسابات حديثة

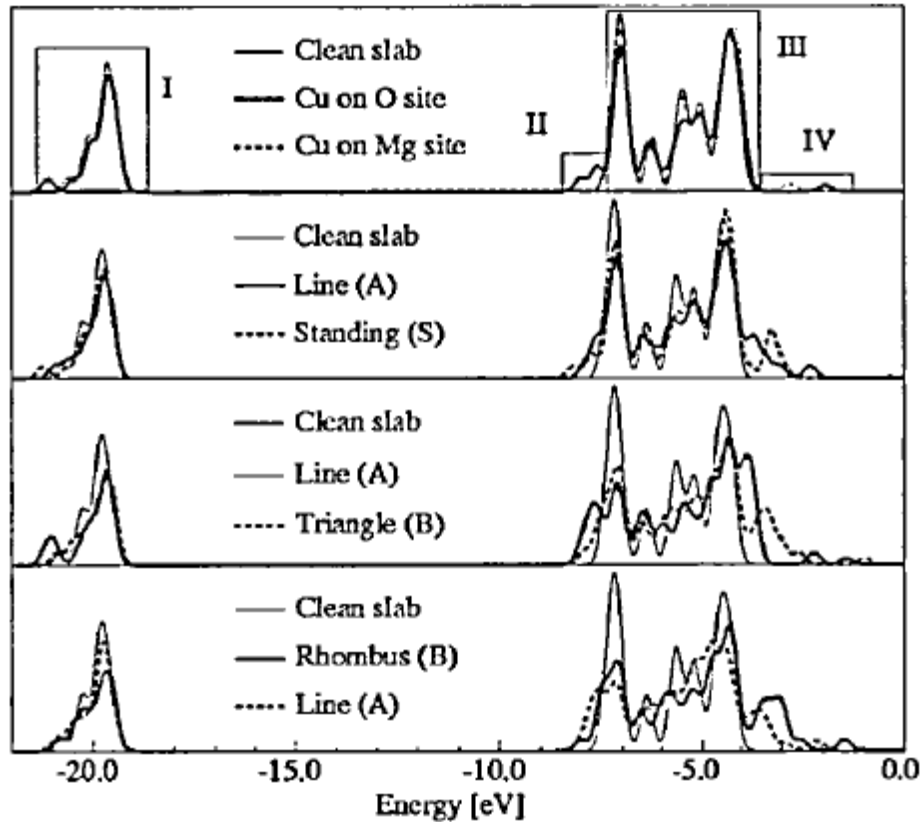


[41] بينت ان بعض الشحنة تبقى على الماغنيسيوم بدلا من الذهاب إلى ذرات الاكسجين. هذا ايضا الحالة في دراستنا عندما ننظر إلى DOS المتوقعة للشكل 9.

الاتساع الكلي (الاختلاف بين اعلى الاكسجين الحزمة 2p واسفل الاكسجين الحزمة 2s) هو 17.0 eV، بينما اتساع الاكسجين الحزمة 2p هو 4.0 eV. قيم التجربة العملية بواسطة Rossler et al [42] هي 20.0 eV و 5-6 eV، على التوالي. لقد حسبنا ايضا فجوة الطاقة بين المستويات المشغولة والفارغة ووجدنا ان  $E_{\text{gap}}=3.0$  eV، مقابل القيمة العملية 7.8 eV (المرجع 43) للمادة في صورتها الكتلية. تم قياس فجوة طاقة السطح وحسبت لتكون في حدود 4.5 eV (المرجع 44) و 5.0 eV (المرجع 45) على التوالي. التقدير الاقل من المطلوب لفجوة الطاقة هو مشكلة معروفة جيدا في نظرية دالة الكثافة.

## B. عناقيد $\text{Cu}_n$ الحرة Free $\text{Cu}_n$ clusters

للمساعدة في فهم الية الربط بين عناقيد  $\text{Cu}_n$  و سطح  $\text{MgO}(100)$ ، في الشكل 7 فإننا نبين الـ DOS للعناقيد الحرة التي تم الحصول عليها بمفاضلة التراكيب الممتازة. DOS مشابهة لـ  $\text{Cu}_n$  حتى  $n=5$  تم مناقشتها من قبل بواسطة Jackson [5]. تبين DOS الخاصة بـ monomer انفصال صغير بين مستوى 4s (عند ~ 4.5 eV) و مستوى 3d (عند ~5.5 eV). للثنائي، فان هذا الانفصال على جانب الطاقة الاعلى لرابطة 3d مفقود. يشير هذا إلى ان الثنائي هو نظام قشرة مغلقة [4]. هذه الميزة متحققة ايضا لعناقيد  $\text{Cu}_3$  و  $\text{Cu}_4$  الخطية، بينما حالة الانفصال على الجانب الاعلى للطاقة لـ COS موجود للـ  $\text{Cu}_3$  بشكل المثلاثة والمعين.



الشكل 8. LDA كثافة المستويات لعناقيد  $Cu_n$  المتمزة ( $n=1$  إلى  $n=4$  من الأعلى إلى الأسفل). كل الكثافات تم تحجيمها بحيث ان الشحنة الكلية تساوي الوحدة ومرتبة فوق حزمة الاكسجين  $2s$ .

الصفة المميزة لمستوى الطاقة العالية هي انها تشبه  $s$  كما وجد ذلك بواسطة Jackson [5] و Massobrio [3] et al. بالتناظر مع عمل Li et al [11] سوف نسمي مستوى الانفصال بـ  $4s^*$ .

### C. عناقيد مدعمة على اكسيد الماغنيسيوم $MgO$ Supported clusters

في هذا الجزء سوف نحاول شرح الربط بين عناقيد  $Cu_n$  و سطح  $MgO(100)$ . إلى هذا الحد سوف نختبر الـ DOS للعناقيد المتمزة كذلك كثافة الشحنة (للحالة  $n=1$ ).



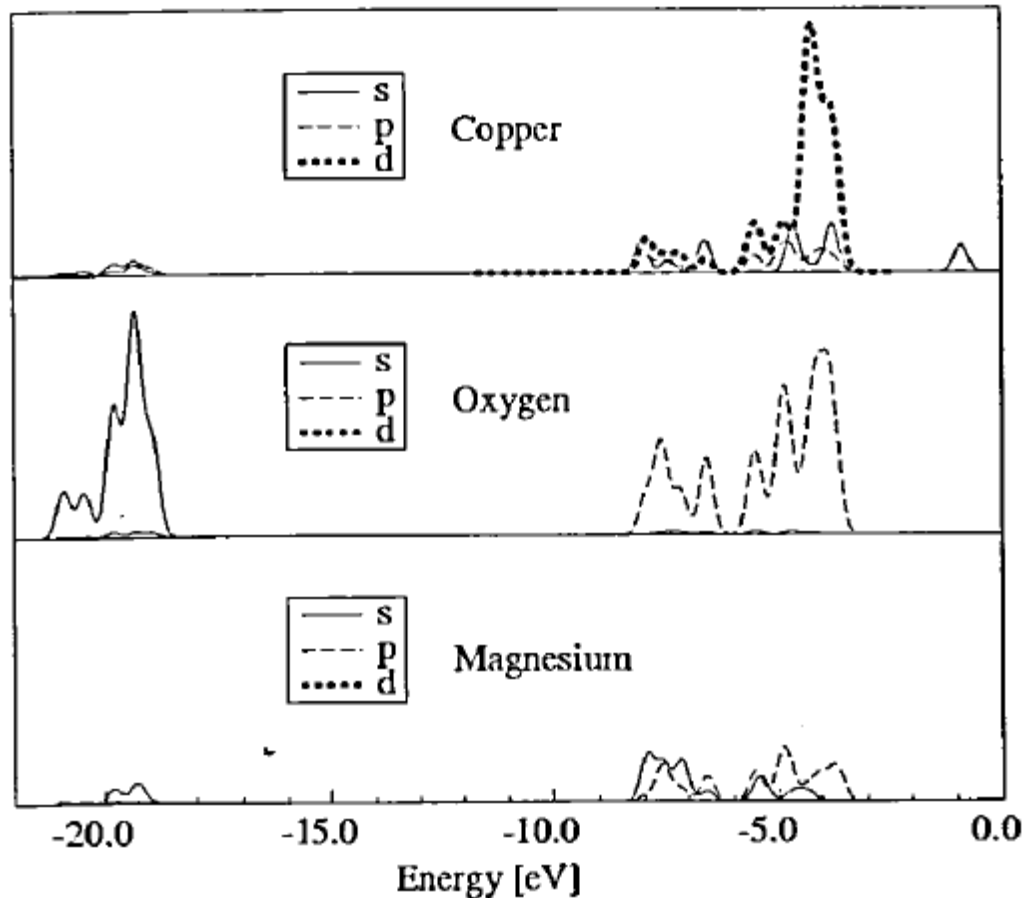


## Cu<sub>1</sub>.1

توضح الشريحة العلوية في الشكل 8 الـ (LDA) DOS لذرة نحاس مفردة عند مواقع الاكسجين والماغنيسيوم لسطح MgO(100). يظهر مستوى انفصال على اعلى الحزمة (المنطقة 4). هذا المستوى داخل فجوة الطاقة لسطح MgO(100) النظيف، ويتسبب في تقليله من قيمة 3.0 eV للسطح النظيف إلى 1.5 eV لاعلى موقع O. في حالة موقع الماغنيسيوم، الميزة المقابلة لمستوى 4s\* مشابهة. لموقع O مستويات مسيطرة موجودة في المنطقة 2. هذه المستويات مسؤولة عن ربط سطح Cu كما هو موضح بواسطة Li et al وادناه.

في الشكل 9 نقدم تفكك s, p, d لـ DOS للنحاس عند الامتزاز المستقر فوق موقع الاكسجين. اجري هذا التفكك باسقاط اساس الموجة المستوية على الامواج الكروية المتمركزة على ذرات النحاس والاكسجين والماغنيسيوم. بتفحص الشكل 9 يتبين ان مستوى الانفصال ينشأ كما هو متوقع من مستوى 4s لـ Cu. هنا لا يوجد مشاركة من المستويات d. المناطق 2 و 3 تحتوي بالاساس على المستويات 2p للاكسجين والمستويات 3d للنحاس، والمشاركة من المستوى 4s للنحاس صغيرة لكنها لا تهمل بالخاص بجوار حواف الحزمة. تحتوي المنطقة 1 بشكل حصري على مستويات 2s للاكسجين. تظهر مستويات الماغنيسيوم في المنطقتين 2 و 3، مما يشير إلى ان تأين السطح قد لا يكون مكتملا.

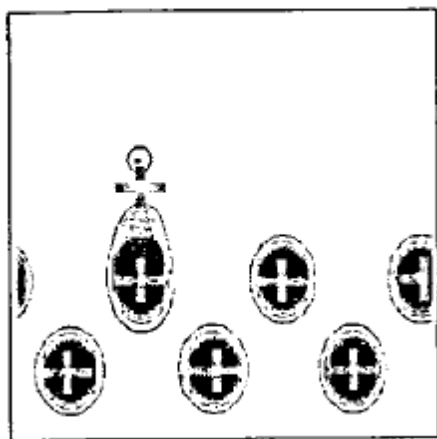
لمزيد من التحقق من خواص الرابطة موضح في الشكل 10 مخططات لـ (LDA) لكثافة الشحنة للعديد من المناطق الطيفية لـ DOS.



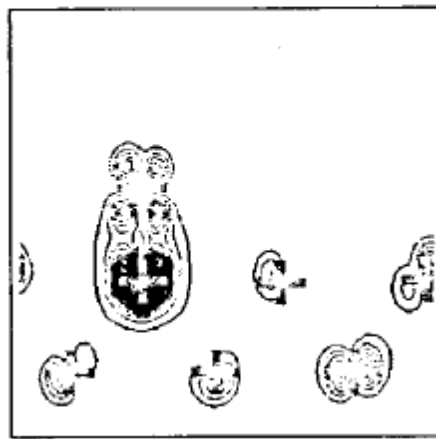
الشكل 9. مساقط s, p, d لـ DOS لذرة النحاس الممتزة على موقع الاكسجين.

هنا الكنتورات لكثافة الشحنة المدمجة موضحة في المستوى العمودي على السطح وتحتوي على ذرات الاكسجين فقط. في المنطقة 1، كثافة الطاقة تتميز بالمستويات s متمركزة على ذرات الاكسجين. تتشوه الشحنة باتجاه ذرة النحاس التي تقع فوقها. في المنطقة 2 من الواضح انها تشير إلى وجود رابطة من خلال التداخل بين المستويات 2p في الاكسجين و3d/4s في النحاس. تبين المنطقة 3 تداخل طفيف بين مدارات الاكسجين والنحاس. في المنطقة 4 مستوى الانفصال يتميز بمضاد للرابطة.

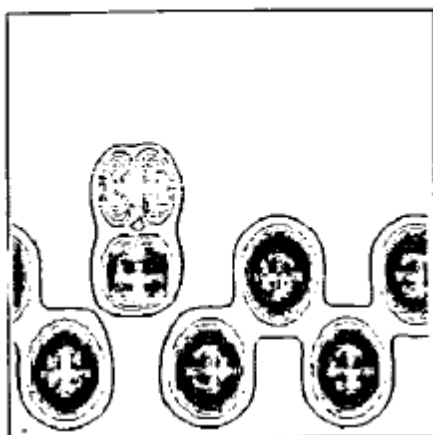
Region I



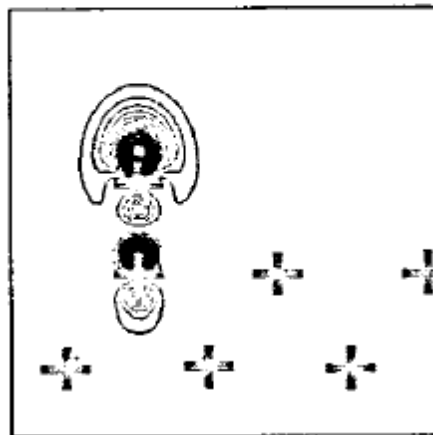
Region II



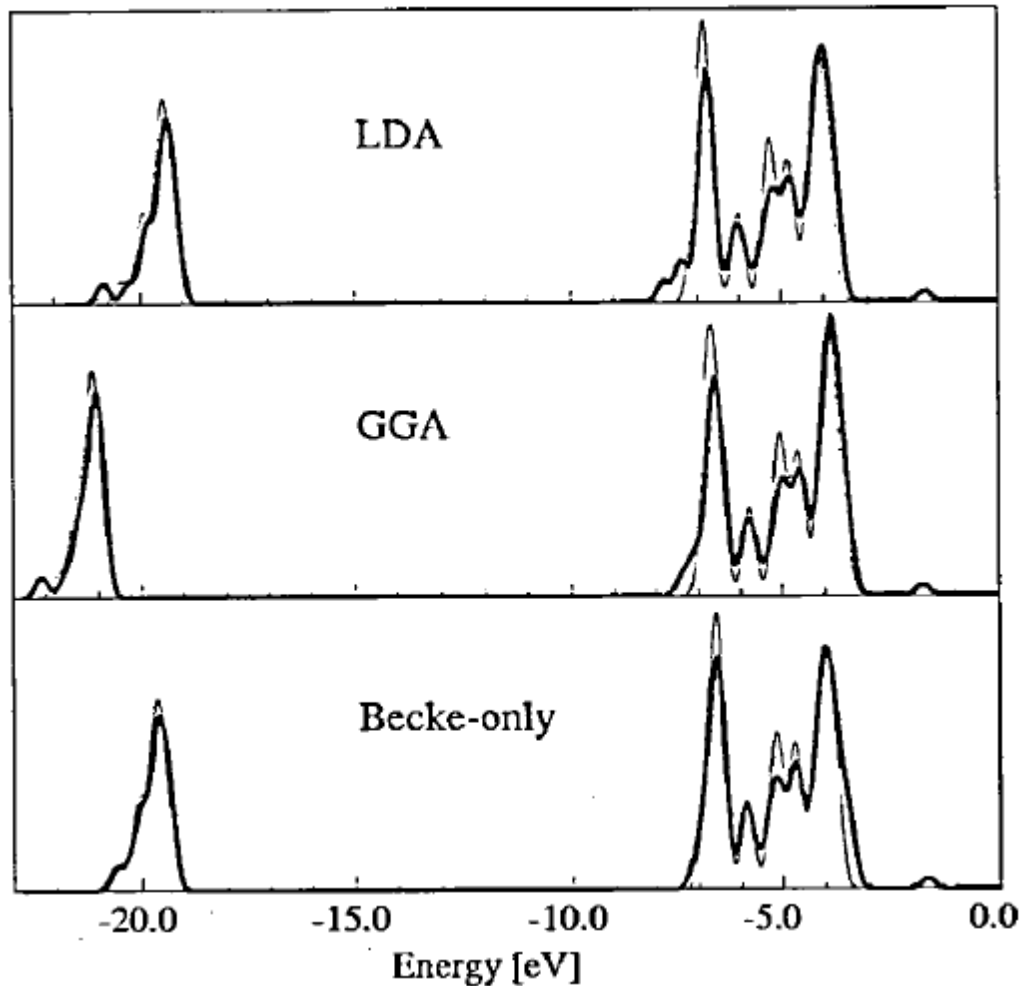
Region III



Region IV



الشكل 10. كثافة شحنة LDA للنحاس الممتز على موقع الاكسجين. هذا العرض على امتداد المستوى (100)، يحتوي على كلا من ذرات الاكسجين والماغنيسيوم للشريحة. اشارة التقاطعات تشير لمواقع الاكسجين والنحاس الذرية.



**الشكل 11.** كثافة المستويات للذرة النحاس الممتزة عند موقع الاكسجين حسب التبادل والترايط المختلفة (الخط السميك). كل الحسابات هي ذاتية التناسق بالكامل وتشتمل على التركيب الذري المفضل. للمقارنة، تم ادراج الـ DOS للسطح النظيف (الخط الرفيع). تم ترتيب الـ DOS فوق حزمة 2s للاكسجين على السطح النظيف المقابل.

بتوافق مع حسابات LDA بواسطة Li et al [11]، فان التحليل اعلاه لكثافة الشحنة يشير إلى ان الرابطة بين النحاس الممتز و MgO(001) هو ناتج عن خط مستويات 3d/4s للنحاس وحزمة 2p للاكسجين. يقع جزء الرابطة في المنطقة 2، بينما جزء مضاد الرابطة المقابل يقع في المنطقة 4.



الحقيقة ان المستويات في المنطقة 2 هي تلك الاكثر مسؤولية عن رابطة النحاس في السطح وهي مؤكدة بشكل واضح في الشكل 11 والتي تقارن الـ DOS لحالة حساب  $n=1$  باستخدام LDA، والـ GGA ودالة تبادل Becke فقط. هناك علاقة واضحة بين  $E_{S-A}$  واهمية مستويات الربط هذه. في الحقيقة، الـ LDA التي تنتج اعلى طاقة امتزاز توضح ايضا اكثر المزايا في DOS وضوحا، بينما في Belcke فقط فان قمم DOS هذه مفقودة.

## 2. $Cu_2, Cu_3, Cu_4$

تبين الـ DOS للثنائيات الممتازة مستويات قليلة متقاربة بجوار اعلى حزمة 2p للأكسجين (انظر الشكل 8). علاوة على ان الثنائي (S) تكون كثافة المستويات في المنطقة 2 مشابهة جدا لتلك في ذرة النحاس المفردة فوق موقع الاكسجين. هذا يشير إلى رابط بين الجزيئات لها تأثير تشويهِ قليل جدا في هذه الحالة. طبيعة القشرة المغلقة للثنائي [4] يمكن ان تشرح لماذا تفضل الامتزاز رأسيا على السطح (على مستوى GGA). هذا يمكن ان يشرح لماذا تتخفض طاقة الامتزاز بمقدار  $\sim 0.4$  eV من  $n=1$  إلى  $n=2$  (انظر الشكل 6(c) والشكل 6(d)). عند الاختلاف مع حالة العنقود الحر، لـ  $n=3$  فان الترتيب الخطي (الترتيب A انظر الشكل 4) هو المفضل للمثلث (الترتيب B). كما ذكر من قبل، فان هذا يمكن ان يعود إلى حقيقة ان الترتيب B توجد ذرة الماغنيسيوم بين زوج ذرات النحاس، ولهذا يمنع رابقتها. من وجهة نظر الكترونية، مستويات الربط في المنطقة 2 تكون اكثر وضوحا للحالة الخطية من الحالة المثالية. كما يمكننا ان نلاحظ ايضا وجود قمتين  $4s^*$  منفصلتين للترتيب الخطي. لـ  $n=4$ ، تنفصل الرباعيات الخطية إلى ثنائيين (الترتيب A في الشكل 4) وتعرض DOS شكل مشابه للثنائي. تشابه مع حالة الرباعي الخطي يمكن ان تلاحظ. للشكل المعين تظهر حزمة محددة جدا فوق حزمة 2p في الاكسجين، بينما مستويات الربط في المنطقة 2 تكون اكثر وضوحا من الترتيب الخطي. في الحقيقة طاقة ربط الامتزاز مع الارضية  $E_{S-A}$  للمعين اقل من الرباعي الخطي (انظر الجدول 5). وبالعكس تكون  $E_{A-A}$  للمعين اكبر بكثير من الحالة الخطية. هذا متفق مع كون عناقيد  $Cu_4$  الحرة للمعين اكثر استقرارا من الايزوميرات الاخرى [4].



### 3. توجهات Trends

عندما تزداد  $n$ ، فإن الفجوة بين المستوى  $4s^*$  وقمة اقرب حزمة مشغولة تمتلئ بسرعة، تشكل حزمة مستقلة يظهر بوضوح في الشكل 8. ميزة مهمة اخرى وهي نقصان خاصية DOS المقابلة لمستويات الربط في المنطقة 2. هذا يؤكد الحقيقة مع زيادة حجمها تقل قدرة عناقيد النحاس الممتازة على الارتباط مع السطح. تصبح الروابط بين العناقيد مسيطرة ويتجمع النحاس وهذا يؤدي الى حفاظها على تركيب طور الغاز لها.

### 4. الاستنتاج Concolusion

افادت هذه الورقة العلمية بدراسة المبادئ الاولية لعناقيد النحاس الميكروية الممتازة على سطح  $MgO(100)$ . مع الاختلاف مع الحسابات السابقة حيث نماذج العناقيد بأحجام صغيرة استخدمت بصفة عامة لتمثيل السطح، استخدمنا في دراستنا نموذج الشريحة والخلايا الفائقة ذات الحجم الكبير (حتى 36 ذرة لكل طبقة) والمتكررة دوريا. علاوة على الاسترخاء الكلي بدون قيود التماثل لكل الذرات في العنقود وفي طبقة السطح المسموحة لها.

بتوافق مع الدراسات السابقة فان نتائجنا تبين ان الموقع المفضل للامتزاز لذرة نحاس مفردة على  $MgO(100)$  خالية من العيوب هو موقع الاكسجين. وجد ان طاقة الربط المحسوبة والمسافة تعتمد بشكل كبير على نوع تصحيحات التدرج المستخدمة. طبقا لافضل تقدير تم الحصول عليه بواسطة GGA، فان طاقة الربط هي  $1\text{ eV}$ ، مما يقترح رابطة تساهمية ضعيفة. تم التحقق من هذا من خلال خاصية كثافة الشحنة الالكترونية، والتي تبين خلط مستويات  $3d$  و  $4s$  للنحاس مع مدارات  $2p$  للاكسجين. حاجز قفز النحاس هو  $0.45\text{ eV}$ ، مما يقترح ان انتشار الذرة الممتازة كبير ويجب ان يشاهد بدأ من  $180\text{ K}$ .

عند زيادة حجم العناقيد، وجدنا ان طاقة الربط بين العناقيد تتجه لتسيطر على طاقة الامتزاز، وتبين ان التكتلات كبيرة هي الاكثر استقرارا من التكتلات الصغيرة. هذه النتائج تقترح ان العناقيد التي تترسب على السطح عند درجات حرارة منخفضة تميل لان تحافظ على تركيب طور الغاز الخاص بها (انظر على سبيل المثال  $Cu_2$  و  $Cu_4$ ) اثناء مفاضلة رابقتها مع السطح. والعكس صحيح أي انه عندما تترسب ذرات النحاس على السطح لينمو فيلم نحاس على  $MgO(100)$  تتشكل تكتلات كبيرة بدمج عناقيد صغيرة (بالاخص



المونومورات) ويجب ان تلاحظ عند درجات حرارة عالية جدا. النتائج لـ  $n > 4$  (والتي ستعرض في مكان اخر) تبين عناقيد نحاس اكبر تميل لتشكّل تراكيب ثلاثية الابعاد بدلا من التراكيب المتسوية.

تمت الترجمة في المركز العلمي للترجمة

[www.trgma.com](http://www.trgma.com)

2012-7-19