



استقرار البنية التركيبية وطاقات التراكيب الميكروية للسيلينيوم والتيليريم:

حسابات دالة طاقة الجهد التجريبية لعدد الأجسام

**Structural stability and energetics of selenium and tellurim microstructures:  
empirical many-body potential energy function calculation**

بواسطة

**Ahmet Unlu**

سبتمبر 1990



## الخلاصة

باستخدام دالة طاقة الجهد التجريبية لعدد الأجسام المطورة حديثا (PEF)، تم دراسة استقرار التركيب وطاقات العناقيد الميكروية لعنصري السيلينيوم والتيلوريوم. تحتوي PEF على تفاعلات ذرية من جسمين وثلاثة أجسام. استخدم كلا النوعين من PEF (PEF1 و PEF2) لإيجاد قيم الطاقة للعناقيد الميكروية التي تم نمذجتها. تم تحديد معاملات PEF بالاعتماد على الخواص الطيفية وخواص المادة الكتلية للعنصرين تحت الدراسة.



## I – 1. معلومات عن العناقيد clusters

ما هي العناقيد clusters؟ كيف تعرف؟ الوصف الدقيق للعناقيد يمكن الوصول له باستخدام أربعة مخططات تصنيف مختلفة بالاعتماد على التركيب والمحيط والحجم وتركيب مستوى الطاقة الإلكتروني.

تصنيف العناقيد بناء على التركيب ينقسم إلى جزئيين هما عناقيد الانوية المتجانسة وعناقيد الانوية غير المتجانسة. عناقيد الانوية المتجانسة هي أنظمة أحادية الذرة (monatomic) وتشكل ابسط فئة. تستخدم بشكل متكرر في أبحاث العناقيد الصغيرة لأنها ذات أهمية في فهم السلوك العام للعناقيد. ومن جهة أخرى فان عناقيد الانوية غير المتجانسة تشمل أنواع المخاليط والأنواع الجزيئية. أنواع الذرات التي تشكل العناقيد هي في الأغلب اهم العوامل المسؤولة عن تحديد خواص العناقيد. بداية التركيب يعكس نوع الرابطة (مثل رابطة تساهمية أو رابطة معدنية أو رابطة فان درفال وإلخ) والتفاعلات بين الذرات في العناقيد. في حين انه يتوقع وجود نوع واحد من التفاعلات في عناقيد الانوية غير المتجانسة، لحالات عناقيد الانوية غير المتجانسة قد يتواجد أنواع مختلفة من الروابط مع بعض.

في تصنيف العناقيد بالنسبة للتركيب فان تأثيرات البيئة على خواص العناقيد يكون كبيرا. في هذا السياق فانه ينظر للعناقيد من خلال فئتين أساسيتين: عناقيد معزولة أو عناقيد محصورة و/أو مدعمة.

العناقيد المعزولة هي تلك التي بدون أي تأثيرات (أو تأثيرات مهملة) بيئية تؤثر عليها [1]. بصفة عامة عناقيد طور الغاز تحت ظروف ضغط منخفض يمكن ان تكون ضمن هذه المجموعة. لان الحاجة لفهم العديد من الخواص المحددة المرتبطة مع العناقيد ونوع التأثيرات البيئية، فان الأبحاث على العناقيد الصغيرة المعزولة قد حظي بالكثير من الاهتمام في العقد الأخير.

على الجانب الآخر فان العناقيد المحصورة و/أو المدعمة كانت موضوع الكثير من الدراسات المبكرة التي أجراها كيميائيو التحفيز. في هذه الحالات تكون العناقيد تحت تأثير بعض التأثيرات البيئية والتي قد تغير العديد من خواصها الكيميائية والفيزيائية بالنسبة للعناقيد المعزولة. امثله على العناقيد المحصورة تشمل



العناقيد في مصفوفات وفي الزيولايت وفي البوليمرات وفي المحاليل أو العناقيد المترسبة على اسطح أرضيات الترسيب.

التصنيف بالنسبة للحجم يعتبر واحد من اهم مخططات التصنيف الشائعة. بصفة عامة عناقيد صغيرة جدا (أو عناقيد ميكروية) عرفت على إنها تلك التي تحتوي على ذرتين إلى 10 ذرات، عناقيد صغيرة الحجم هي تلك التي تحتوي 10 إلى  $10^2$  ذرة، والعناقيد المتوسطة الحجم هي تلك التي تحتوي على  $10^2$  إلى  $10^3$  ذرة، والعناقيد الكبيرة الحجم هي تلك التي تحتوي على  $10^3$  إلى  $10^4$  ذرة فيحين ان العناقيد التي تحتوي على اكثر من  $10^5$  ذرة فإنها تصنف تحت عناقيد كبيرة جدا. الحدود في مخطط التصنيف هذا هي على نحو ما اختيارية وهناك الكثير من الاختلافات ليس فقط خواص العناقيد عند الانتقال من مجموعة إلى مجموعة أخرى. في حين ان خواص العناقيد في الأحجام الكبيرة تتجمع كمجموعات لها خواص تشبه المادة في صورتها الكتلية، والكثير من خواص العناقيد ذات الحجم الصغير جدا تحيد بحدة عن خواصها في الصورة الكتلية.

في حالة وصف العناقيد الميكروية فان المستويات الثيرموديناميكية والإلكترونية للجسيمات تلعب دورا هاما. في حالة التصنيف بالنسبة لتركيب المستويات، فان العناقيد قد تتجمع في مجموعتين، تسمى واحدة من هذه المجموعتين بالنوع المتعادل والأخرى تعرف باسم بالنوع الايوني. معظم الابحاث التي جرت على العناقيد الصغيرة تضمنت جسيمات متعادلة والتي افترضت على انها في المستوى الأرضي، ولهدف دراسة الخواص فان تجارب طور الغاز بشكل خاص استخدمت اعلى مستويات إثارة (الدورانية والاهتزازية والإلكترونية) للعناقيد. في هذا السياق على سبيل المثال العناقيد المذابة يمكن ان تصنف على إنها جسيمات متعادلة مثارة حراريا. في تجارب على عناقيد بطور الغاز تستخدم جسيمات مشحونة بشحنة موجبة أو سالبة. التأين الأحادي أو الثنائي للجسيمات استخدم مع العديد من طرق التشخيص والفصل في أبحاث العناقيد الصغيرة الحجم المعزولة [1].

من المعروف جيدا اليوم ان العديد من الخواص المرتبطة مع العناقيد الصغيرة تتغير بشكل غير متوقع من حالة ثنائيات (dimer) إلى حالة كتلية (bulk). على سبيل المثال الاختلافات المثيرة للاهتمام هي في التفاعل الكيميائي والانتقائية الكيميائية وهما اهم ميزتين تتغلبان على التحفيز الكيميائي للوصول إلى سيطرة كاملة. تظهر العناقيد تراكيب بلورية شاذة لا توجد في المادة في حالتها الكتلية [1, 2].

بعض خواص العناقيد تظهر اعتماد كبير على الحجم. بالأخص، في الأنظمة ذات الحجم الصغير جدا الكثير من خواص العناقيد تظهر درجة تغير في الاعتماد على أنواع الذرات التي تشكل العناقيد [3]. وهذا ربما



يعود إلى توفر المعدات المتكاملة المتقدمة والتطورات العملية التي يبدو انها تتفوق على الإنجازات النظرية في أبحاث العناقيد.

حسابات الطاقة والاستقرار تبين ان تراكيب العناقيد مفضلة بقوة عندما تقارن مع التراكيب الكتلية العادية. الإثارة الإلكترونية والخواص الأيونية للعناقيد وجدت إنها تختلف عن العمليات المقابلة لها في المادة في صورتها الكتلية [4, 5].

بدون شك، فهم عميق لخواص العناقيد والعمليات المصاحبة على الأبعاد الذرية سوف توفر مزايا هائلة في التحكم في تفاعلات تقنية هامة في الاتجاهات المفضلة. من وجهة نظر أكاديمية، فان تقييم التركيب والخواص الإلكترونية والخواص الأخرى كذرات من عناقيد اكبر بشكل متدرج تؤدي إلى مواد صلبة بحجم مجهري كان بمثابة مشكلة تحدي للعلماء الفيزياء النظرية وفيزياء الحالة الصلبة.



## I – 2. طرق لدراسة العناقيد

### I – 1.2. طرق عملية

#### I – 1.1.2 مقدمة

تم تطوير الكثير من التقنيات العملية والنظرية لدراسة العناقيد. كمية كبيرة من المعلومات تعلق بالطيف والتركيب والتفاعلية للعناقيد المعدنية. ومع ذلك فإن المعرفة التي حصلنا عليها اظهرت اسئلة اكثر من الاجابات، والكثير بحاجة لتعلمه [6].

كرست الدراسات لشرح وتوضيح آلية تشكل العناقيد الصغيرة المحتوية على جزيئات متصلة بأيونات والتي ازدادت بشكل مطرد خلال عقد ونصف من الزمن مضت ودراسة خواصها [7]. في حين ان الاهتمام الأساسي في فهم القوى بين الأيونات والجزيئات المتعادلة قد دفع بعض الأسئلة المتعلقة بالاختلافات في الروابط ونشاط التفاعل في طور الغاز بالمقارنة مع طور الحالة الصلبة وقد كان بمثابة الحافز خلف الكثير من الدراسات [8, 9].

دراسات تفاعلات طور الغاز داخل العناقيد أدى إلى معلومات عن تركيب وروابط المعقدات. بدأت التجارب أيضا بتزويد معلومات اعمق في خواص الاستقرار والخواص الديناميكية للعناقيد في الأشعة فوق صوتية، على سبيل المثال خواص التكتل والتجزئة. لسوء الحظ المجسات (probes) العملية المرتبطة بالهندسيات نادرة جدا [10].

في الحقيقة، من وجهة نظر عملية يمكن تصنيف العناقيد في مجموعتين كما سبق ذكره، عناقيد متعادلة وعناقيد أيونية. سوف نقوم بمناقشة هذا بالتفصيل في الأجزاء التالية.

#### I – 2.1.2 طرق للعناقيد المتعادلة

في هذا الجزء سوف نذكر طرق توليد ودراسة العناقيد المتعادلة. من بين طرق إنتاج عناقيد صغيرة تعتبر تقنية التكتيف في مجرى نفاث حر من الطرق الأكثر استخداما لتوليد عناقيد ميكروية بطور الغاز. توليد عناقيد صغيرة معزولة في اتزانها المورفولوجي هي مشكلة كبيرة حتى للغازات الدائمة أو لأنظمة فان



درفال. بصفة عامة، الحالة الثيرموديناميكية للغاز قبل تمدده وأبعاد فتحة خروجه تحدد خواص العناقيد المتعلقة بظاهرة التكتيف في المجرى النفاث الحر على كل حال قام Hagen [11] بتحليل نظريات التكتيف للحصول على توقع دقيق عن تكثف عناقيد الأبخرة المعدنية في تجارب التكتيف في مجرى نفاث حر.

لإنتاج حزم عناقيد المعادن (أو أشباه الموصلات)، يجب ان تسخن المادة لدرجة اعلى من نقطة انصهارها وذلك للحصول على ضغط بخار كافي لعملية التمدد. في معظم التجارب الحديثة تولد الحزم بواسطة تبخير المعادن المناسبة باستخدام الليزر في مجرى من غاز يحمل هيليوم. تمرر عناقيد المعادن والغاز الحامل من فوهة فتحة ضيقة إلى قناة تفاعل سريع التدفق لتكوين حزم العناقيد عندما يتدفق الخليط في الفراغ [12]. طاقة الربط المتحررة من تشكل العناقيد يجب ان تتبدد في التصادمات مع الغاز الحامل. وعلى فترات زمنية قصيرة تشمل فقط أجزاء صغيرة من الطاقة الفائضة لنبضة التبخر يمكن ان تنتقل إلى جدران الفوهة، معظم الطاقة الفائضة تبقى كحرارة في غاز الهيليوم الحامل [13].

طريقة أخرى لتحضير العناقيد الميكروية لمزيد من الدراسات هي تقنية شبكة أو مصفوفة العزل. في هذه الطريقة تنحصر العناقيد الميكروية في بيئة صلبة. للتخلص أو لتقليل تأثيرات البيئة الغير مرغوب بها بسبب عزل شبكة العناقيد فانه يستخدم بصفة عامة شبكات من غازات نادرة في هذه التقنية. تشمل تقنية شبكة العزل للعناقيد على خطوة تكتيف مشترك لبخار مع الغاز النادر على اسطح باردة.

قام Jacox [14] بتحليل شبكات الغاز النادر على مستوى الطاقة الإلكتروني للعديد من الثنائيات (dimers). ما وجده يشير إلى ان تأثيرات الشبكة قليلة للنيون وتزداد للغازات النادرة الثقيلة. على كل حال للثلاثيات (trimers) والعناقيد الأكبر اتضح ان الشبكة تلعب دورا هاما في الخواص التركيبية للعناقيد المحصورة.

لتحضير عناقيد ميكروية مدعمة على أرضيات ترسيب، فان اكثر الطرق استخدامها هي تقنية الترسيب بالتبخير. في الماضي القريب، تم تطوير الكثير من التقنيات العملية للتحضير وكذلك لدراسة خواص العناقيد الصغيرة المترسبة على أرضيات. بعض التجارب [15] تشير إلى ان التبلور والنقاوة والتناسب الكيميائي (الستوشوميترى stoichiometry) وكمال التركيب للأسطح الداعمة تلعب دورا أساسيا في تحديد خواص العناقيد التركيبية.

من المحتمل ان الطريقة الأكثر استخداما لتصنيع عناقيد متعادلة هو من خلال التمدد الايدياتيكي للغاز أو البخار من خلال فوهة ضيقة في الفراغ. تصميم شكل الفوهة وحجمها يتحكم في شروط التمدد (الضغط



ودرجة الحرارة وخليط الغاز) ويسمح ببعض المرونة في حجم توزيع العناقيد الناتجة. يمكن أيضا تعديل تراكيب العناقيد من خلال إضافة غازات تفاعلية أثناء أو بعد التمدد [16].

تقنية مطيف زمن تحليق الكتلة (TOFMS) Time-of-flight mass spectrometry هي تقنية هامة تستخدم بشكل عادة لتحليل طور الغاز المنتج لعناقيد صغيرة أثناء زمن تحليقها من حجرة المفاعل الى الفراغ. اليوم، في الكثير من قياسات TOFMS تضاف خطوة تأيين فوتوني لتوفير معلومات عن حجم الجسيمات مع البيانات الطيفية [7].

تقنيات أشعة اكس x-ray تستخدم أيضا لدراسة خواص تركيب العناقيد الصغيرة المترسبة على اسطح الأرضيات، وأفلام الكربون والجسيمات الميكروية المحصورة في الزيولايت أو الشبكات [17].

تركيب الامتصاص الدقيق لأشعة اكس الموسعة extended x-ray absorption fine structure (EXAFS) التي تتطلب إشعاع سينكروترون، توفر تقنية دقيقة وقوية لاستشعار التركيب وهندسة السطح. استيفاء بيانات EXAFS عملية مرهقة. إنها تعتمد على نظرية التشتت الأحادية وطبقا لذلك فان معلومات التركيب نحصل عليها من بيانات EXAFS تكون في شكل دوال ترابط مزدوجة. لمختلف أحجام العناقيد تزود تقنية EXAFS قياسات دقيقة للمسافة بين العناقيد المتجاورة وإحداثياتها. علاوة على إنها تبدو تقنية كافية لدراسة الجسيمات المعدنية المزدوجة [18].

تقنية اخرى مهمة لتحديد التركيب والمورفولوجي للدعامات العناقيد هي طريقة توزيع الالكترن القطري (RED) Radial electron distribution والتي تعتمد على قياسات تشتت اشعة اكس. توفر طريقة RED مجموعة كاملة من المسافات بين الذرات الموجودة في العناقيد بجانب قياسات ESAFS التي تستشعر بشكل اساسي اول احداثيات كروية حول الذرة الماصة [7]. تطورت الكثير من التقنيات لتحليل التركيب البلوري للسطح، وقد استخدمت لدراسة خواص دعامات العناقيد.

### I – 3.1.2 طرق للعناقيد الأيونية

المجموعة الأخرى من العناقيد هي أيونات العناقيد والعناقيد الأيونية. لتوليد الأيونات تتأين العناقيد في الشعاع بواسطة تصادمات الالكترن أو بواسطة فوتونات الليزر لإنتاج جسيمات موجبة الشحنة. أو باستخدام طريقة



ارتباط إلكترون للحصول على جسيمات سالبة الشحنة قبل وصولها إلى حجرة الرصد. كما انه من الممكن إنتاج أيونات عناقيد من ذرات غاز أيوني (أو جزيئي) التي تتعرض لتفاعلات عنقدة [7].

استخدمت تقنيات الانتزاع sputtering بواسطة Begemann et al. [19] لتوليد أيونات عنقودية في دراستهم لعمليات ترسيب العناقيد.

طريقة أخرى تستخدم بكثرة والتي تنتج في تشكل أيونات عنقودية تشمل توليد أيونات في الوسط الغازي. في هذه الحالة تدخل أيونات في الأيونات العنقودية من خلال سلسلة من التفاعلات الكيميائية، تشمل تفاعلات عنقدة مع الغاز المحيط. طرق التأيين الأولية تشمل الانبعاث الحراري الأيوني حيث تنبعث الأيونات المعدنية من شبكة منتشرة في على فتيلة ساخنة [20] انبعاث إلكترون من الفتيلة الساخنة [21]، وحزم الفوتونات [22] والمصادر المشعة [23]، واللهب [24] والتفريغ الكهربائي لمختلف الغازات تشمل الشرارة والقوس الكهربائي ومفرغات الميكروويف [25].

يمكن الحصول على أيونات العناقيد أيضا من سطح أو طور التكثف. هذه التقنية يمكن ان تقسم إلى طرق الانتزاع sputtering والرش spray. تعتمد تقنيات الانتزاع على ترسيب طاقة على سطح ينتج عنه تبخر وتأين للجسيمات عند السطح أو بالقرب منه. آلية تشكل أيونات العناقيد بعملية الانتزاع ليست واضحة بشكل تام [26]. في تقنيات الرش يدخل سائل من خلال أنبوبة شاعرية أو من خلال إبرة حقن. من المعروف ان الرش ينتج قطرات مشحونة كهربيا [27]. يدخل المجال الكهربائي في طرق تبخير الأيونات والرش الكهربائي حيث تشتمل على رش سائل (في الأغلب مذيب كهربائي) تحت تأثير المجال الكهربائي في منطقة تحت ضغط جوي واستخلاص أيونات العناقيد في حجرة التفريغ [28].

تقنية الشفق المتدفق (flowing afterglow) التي طورها Ferguson et al. [29] وطرق مفاعلات التدفق الأخرى مثل أنابيب انجراف التدفق وأنابيب تدفق أيونات منتقاة [30]، أعطت الكثير من البيانات على تفاعلات الجزيء والأيون بصفة عامة [31].

مطياف الكتلة ذو الضغط العالي كان جهازا قيما في تحديد استقرار العناقيد الأيونية. تم تطوير هذه التقنية وتطبيقاتها لتحديد ثيرموديناميكا تفاعلات العناقيد بواسطة Hogg و Kebarle [32]. في هذه الطريقة تنتشر الأيونات من مصدر الضغط العالي من خلال فتحة صغيرة في مطياف الكتلة حيث يتم تحديد توزيع العناقيد



الأيونية. بالاعتماد على طبيعة الأيونات تحت الدراسة يمكن بدء عملية التأيين بالعديد من الطرق بما فيها استخدام المصادر المشعة والفتيلة الساخنة أو المفرغات الكهربائية.

التجارب على الأيونات المحصورة كهربية أو مغناطيسيا يمكن توفر نفس نوع المعلومات التي يمكن الحصول عليها من تجارب الشعاع. علاوة على ان فترات المراقبة الطولية نسبيا وترددات التصادمات المنخفضة تسمح بدراسة العمليات البطيئة مثل الإشعاع المصاحب للتفاعلات [33]. التقنية الأكثر استخداما تستخدم رنين سيكلوترون أيوني (ICR) Ion Cyclotron Resonance. تقنيات ICR فريدة من نوعها حيث ان كل المراحل الأساسية في تجارب الشعاع يمكن ان تتم في خلية واحدة، أي التأين واختيار الأيون وتفاعل الأيون وتحليلات كتلة الأيون الناتج بواسطة سلسلة من النبضات لتبدأ سلسلة أحداث مختلفة [34].

## I – 2.2 طرق نظرية

### I – 1.2.2 حسابات الكترونية

في هذا الجزء سوف نستعرض بعض التقنيات الأساسية (ab-initio) وجهد المركز الفعال (جهد بيسيدو Pseudo potential) لحساب الاستقرار وخواص التركيب الإلكتروني للعناقيد.

تنقسم الطريقة الأساسية ab-initio إلى طرق المجال ذو اتساق ذاتي (SCF) self consistent-field، والجزينات المدارية (MO) Molecular Orbital، و (HF) Hartree-Fock وتكوين وتهيئة التفاعل (CI) Configuration Interaction والكثافة الوظيفية (DF) Density Functional.

أجريت طريقة SCF بواسطة Roothan [35] منذ حوالي 40 سنة. هذه الطريقة لها مزايا فعالة، حيث انها متباينة وتنفذ عدديا بطريقة مباشرة وتعطي وصفات واضحة لأفضل التحسينات وتؤكد بشكل جيد التوقعات الكيميائية. على كل حال هي طريقة غير فعالة بدرجة كبيرة لحل معادلة غير خطية ثلاثية الأبعاد. في الواقع طرق مماثلة استخدمت بشكل قليل [36] بواسطة مهندسين أو متخصصين في الرياضيات التطبيقية.

حسابات انتقال المعادن الثنائية الذرات تشير إلى انه من الممكن في الوقت الحالي الحصول على معلومات كمية عن انتقال العناقيد المعدنية. من الممكن الحصول على حسابات دقيقة لعناقيد صغيرة من معادن بسيطة.



لبعض الخواص تبين ان الترابط يمكن ان يهمل وعليه يمكن اعتبار عناقيد كبيرة نسبيا في مستوى SCF. هذا  
سمح بدراسة تقارب بعض خواص العناقيد إلى المادة في صورتها الكتلية [1].

النماذج النظرية الأخرى تعتمد على طريقة عناقيد المجال ذو الاتساق الذاتي بتشتت موجة  $X_\alpha$  (SCF- $X_\alpha$ -SW) التي طورها كلا من Slater و Johnson [37] وطبقت في الأساس على المعقدات المتناسقة لانتقال المعدن بواسطة Johnson و Smith [38]. هذه الطريقة لها تطبيق لنظرية الإلكترون المستقلة والتي تتجنب معظم الصعوبات المرتبطة مع تقريب HF-SCF الخطي للمدارات الذرية (AHF-SCF-LCAO) وطرق CI [39]. بالاعتماد على الاستخدام المشترك لنظرية  $X_\alpha$  الإحصائية للارتباط المتبادل وتشكلات الموجة المتشتت المتعددة، تسمح هذه التقنية لحساب دقيق للطاقات المدارية المغزلية ذاتية التناسق، والدوال الموجية وكثافات الشحنة والطاقات الكلية للجزيئات المعقدة والعناقيد، وحتى الأن تتطلب زمن قليل نسبيا من الكمبيوتر مثل طريقة AHF-SCF-LCAO وطريقة SCF- $X_\alpha$  التي هي تقريب لنظرية HF.

طريقة SCF- $X_\alpha$ -SW وطريقة مستويات الانتقال استخدمت بالفعل بنجاح على مدى واسع من الجزيئات والعناقيد في المواد الصلبة [40].

طريقة أساسية (ab-initio) هي SCF-LCAO لأنظمة الإلكترونات المكافئة مع مراكز ذرية مستبدلة بنموذج شبه مركزي بجهد بيسيدو من النوع التالي:

$$V(r) = -\frac{Q}{r} - \frac{A}{r} \exp(-\alpha r^2) + \sum_{l=0}^{l_{\max}} [B_l \exp(-\beta_l r^2) - C_l \exp(-\gamma_l r^2)] P_l \quad (I.1)$$



هنا  $Q$  هي الشحنة في المركز، و  $P_1$  هي مؤثر المسقط الزاوي و  $I_{max}$  هي أقصى عدد كمي زاوي في المركز. المعاملات  $A, \alpha, B_1, C_1, \gamma_1$  تم ضبط قيمها لتعيد إنتاج القيم العملية لذرات بتكافؤ أحادي الإلكترون (أيونات)  $K, Be^+, Mg^+, Ca^+$ . تفاصيل عملية الملائمة لقيم المعاملات موضح في المرجع 41.

أثبتت طرق الجزيئات المدارية (MO) انها تنتج نتائج دقيقة للغاية للجزيئات الصغيرة. مع الطرق الحالية وأجهزة الكمبيوتر الفائقة، فان حجم النظام الذي يتم التعامل معه كبير بالمقارنة مع سنتين مضت. على كل حال فان طرق MO تعاني من نمو سريع في العمل مع حجم المشكلة. وعليه كلما ازداد حجم النظام فانه من الطبيعي ان تقوم بعمل المزيد من التقريبات سواء في مجموعة المدارات الأساسية أو في معالجة الارتباطات. كلا من هذه التقريبات تقلل بشكل طبيعي دقة الطريقة. بعض طرق MO الأكثر استخداما هي Huckel، طرق Huckel الموسعة و Jellium وطرق السقوط الكلاسيكي سوف نقوم بمناقشة بعضها أدناه.

نموذج جزيئات Huckel المدارية (HMO) [42-44] تعطي ايسط وصف ميكانيكا كم للترابط الجزيئي. في شكلها الابتدائي تختزل مشكلة Huckel الى إيجاد قيم الايجن ومتجهات ايجن لمصفوفة Huckel التي أخذت عناصرها على النحو التالي:

$$\langle i | H | i \rangle = H_{ii} = \alpha \quad (I.2)$$

$$\langle i | H | j \rangle = H_{ij} = \begin{cases} -\beta & \text{if } i \text{ is bonded to } j \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (I.3)$$

مع  $1 \leq i \neq j \leq n$ . الشكل المفصل للهاملتونيان غير معرف ومعاملات كولوم Huckel ( $\alpha$ ) والاستجابة ( $\beta > 0$ ) تم اختيارهم بصفة عامة بواسطة المقارنة مع البيانات العملية. بالمثل لا يجب اتخاذ إجراء لاختيار خاص للدوال الذرية  $|i\rangle$ . مجموعة من الدوال الأساسية لعناقيد المعادن الفلزية القلوية يمكن ان نجدها في المرجع 45.

لعدد  $n$  من ذرات في عناقيد متعادلة فان طاقة الربط الجزيئية  $E^0(n)$  نحصل عليها من مبدأ Aufbau وتعطى على النحو التالي



$$E^0(n) = n \alpha + \sum_{i=1}^{n-1} n_i \varepsilon_i \quad (I.4)$$

حيث

$$n = \sum_{i=1}^n n_i \quad (I.5)$$

مع  $n_i$  على انها إشغال الالكترن لقيم الايجن للعناقيد المتعادلة  $c_i$ . بالمثل لكاتيون عناقيد ذات شحنة مفردة تمتلك طاقة ربط تعطي على النحو التالي:

$$E^+(n) = (n-1) \alpha + \sum_{i=1}^n n_i \varepsilon_i^+ \quad (I.6)$$

مع

$$n-1 = \sum_{i=1}^{n-1} n_i \quad (I.7)$$

من الأكثر ملائمة ان نعتبر الهاملتونيان عديم الأبعاد

$$H_{ii} = 1 \quad (I.9)$$

$$H_{ij} = \begin{cases} -1 & \text{if } i \text{ bonded to } j \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (I.10)$$

تسلك الذرات في نموذج HMO مثل كرات صلبة بنصف قطر  $r_0$ ، ولذرتين بهذا الشكل مع متجهات موضع  $r_i$  و  $r_j$ ، فان القيد الفيزيائي التالي يطبق على كل من  $1 \leq i \neq j \leq n$ :



$$|r_i - r_j| = 2r_0 \quad \text{if} \quad H_{ij} = -1 \quad (\text{I.11})$$

$$|r_i - r_j| > 2r_0 \quad \text{if} \quad H_{ij} = 0 \quad (\text{I.12})$$

طريقة Huckel الموسعة [45] هي ابسط طريقة MO-LCAO تنطبق على النموذج المعطى في المرجع 46. عناصر المصفوفة المتداخلة  $S_{pq}$  للمعادلة

$$(\tilde{H} - \epsilon \tilde{S}) \tilde{C} = 0 \quad (\text{I.13})$$

حسبت مع المدارات الذرية  $\chi_p$ . عنصر المصفوفة القطري  $H_{pp}$  وضع مساوي لطاقتا تأين المستوى الذري المكافئ التجريبي (Valence State Ionization Energies) (VSIE) [47]، العناصر الغير قطرية تم تقريبها بواسطة صيغة Wolfsberg-Helmholtz [48]،

$$H_{pq} = K S_{pq} (H_{pp} + H_{qq}) / 2 \quad (\text{I.14})$$

تحويل معادلة Secular equation بمصفوفة  $S^{-1/2}$  وتطبيق لو غاريثم لحساب مصفوفة قيم الايجن ومتجهات الايجن ينتج عنها الطاقات المدارية  $\epsilon_i$  والمدارات الجزيئية،

$$\varphi_i = \sum_p \chi_p \epsilon_{pi} \quad (\text{I.15})$$

طريقة Huckel الموسعة لا تعطي بوضوح تفاعلات الالكترين - الكترين أو تفاعلات الالكترين المركزية. لقد تبين [49]، على كل حال ان تقريب جيد لطاقة الربط يمكن ان تعطى بدلالة الطاقات المدارية،

$$\Delta E = \sum_{\text{molecule (AB)}} n_i^{AB} \epsilon_i^{AB} - \sum_{\text{part (A)}} n_i^A \epsilon_i^A - \sum_{\text{part (B)}} n_i^B \epsilon_i^B \quad (\text{I.16})$$

والتي تعرف على فروق الطاقة بين الجزيئات ومكوناتها المنفصلة، وحيث يمتد المجموع على كل المدارات للأصناف المشار لها، مضروبة في عدد الإشغال  $n_i$ .



بالرغم من ان معظم الحسابات الاساسية (ab-initio) ركزت على الفلزات القلوية الثلاثية [49] (او الجزيئات الاصغر [50]، مجموعة قليلة من عناقيد المعادن الفلزية القلوية تم معالجتها بطريقة منهجية في مدى من اربعة الى ثمانية ذرات [51] وفي بعض الاحيان حتى 13 ذرة [52]. الاكثر شهرة كان نموذج القطرة الكلاسيكي Classical Drop model [53] وتغيرات عديدة على نموذج Jellium [54].

الارتباطات بين حسابات HMO ونموذج Jellium يمكن ان تكون اكثر دقة [55]. يمكن كتابة طاقة عناقيد نموذج Jellium الجزيئية  $E_1^{MJ}(n)$  على النحو التالي

$$E_1^{MJ}(n) = A_1 + B_1 (n^{1/3} + 1)^{-2} \quad (I.17)$$

والتي معاملاتها تحدد بواسطة ملائمة اقل مربع (least square fit) إلى طاقة عناقيد HMO الكلية  $E_1^{HMO}(n)$ . استخدام المعادلة (I.17) مبرر كما في المرجع 56. لان لجسيم في صندوق كروي تكون قيم الايجن متناسبة مع  $1/r$ ، ويمكن ان نتوقع ان

$$E_1(n) = A_1 + B_1 n^{-2/3} \quad (I.18)$$

حيث  $A_1$  هي حد طاقة الجهد. على كل حال، تتحرك الالكترونات في حائط الجهد اكبر بشكل ما من المحدد بالمعادلة (I.18). الحل التحليلي لعناقيد ذات بعد واحد معطاة في المرجع [56]. ولمزيد من المعلومات توجد في المرجع 57.

يمكن الحصول على ملائمة مرضية اكثر لبيانات HMO للعناقيد المتعادلة باستخدام نموذج القطرة الكلاسيكي [53]. معلومات اكثر حول CDM يمكن ان توجد في المراجع 53 و54.

طريقة الإهمال الكامل للتداخل التفاضلي (Complete Neglect of Differential Overlap) ((CNDO)) هي طريقة أخرى والتي هي معادلات Roothan [58] و LCAO-SCF، والتي هي مبسطة بإهمال وتقريب عدد كبير من التكاملات. طريقة CNDO كانت في الأساس تعديل لهذا بواسطة Poppa et al [59]. التعديلات الأخرى تحتوي بشكل أساسي على التعرف على المدارات d على انها مختلفة بشكل كافي عن مدارات S و p وتتطلب معالجة منفصلة [60]. حسابات CNDO تحتوي بوضوح على حد الكترون – الكترون [61].



بصفة عامة، بالإشارة لبعض المراجع في طريقة CNDO يمكن ان تعطي قيم معقولة لخواص العناقيد المعدنية.

طرق ab-initio الخاصة بكيمياء الكم تتميز بالجهد الكبير للحصول على المعلومات حول خواص الأنظمة الجزيئية من تقريب الدالة الموجية التي تقلل من قيم التوقع للهاملتونيون الصحيح. الهاملتونيون الصحيح عادة ما يهمل كل التأثيرات النسبية، والتي بالتأكيد من الممكن ان يكون لها تأثير غير مهم على نتائج النظرية اذا شملت ذرات اثل (مثل ذرات المعادن الانتقالية) [2].

في تقريب Born-Oppenheimer على دالة N الكترون الموجية  $\phi_i$  يمكن ان تكتب كتجميع خطي لمحددات Slater  $D_k$  (طريقة تفاعل التكوين (CI) Configuration Interaction) [2].

$$\phi_i = \sum_k C_{ik} D_k \quad (I.19)$$

بني المحدد Slater  $D_k$  لمجموعة مختارة من K من الفراغ V لدوال الكترون واحد (الغزل - المدار)  $\phi_i\alpha$  و  $\phi_k\beta$  اذا كان كلا من  $\phi_i\alpha$  و  $\phi_k\beta$  متضمنة في الترتيب K، فان المدار  $\phi_j$  يسمى الغزل المزدوج وغيرها تكون غير متزاوجة.

الترتيبات الرياضية والمعلومات المفصلة عن هذه الطريقة موجودة في المراجع 2 و 62.

التعقيدات في تقريب Hartree-Fock (HF) الناتجة عن وجود قشرة مفتوحة التي يمكن تجنبها اذا اعتبرت أجزاء MO المكانية المتحدة مع الغزل للأعلى وأجزاء MO المكانية المتحدة مع الغزل للأسفل بشكل منفصل. طريقة Hartree-Fock الغير مقيدة (UHF) لها الكثير من المزايا العملية كما إنها تأخذ في الحسبان تأثير الارتباط لحد ما. استخدمت مؤثرات Hartree-Fock مختلفة للإلكترونات باتجاهات غزل مختلفة في طريقة UHF [2].

التمم الطبيعي لنظريات MO هي طريقة الرابطة التكافؤية ((VB) Valence Bond). ونسخة جديدة اقوى بكثير لهذه الطريقة والتي لا تقوم بحدود التفكك بشكل خاطئ كما تفعل نظرية HF والنظريات المرتبطة بها، انها طريقة الرابطة التكافؤية المعممة ((GVB) Generalized Valence Bond) [2]. استخدمت



هذه الطريقة في بعض الدراسات على عناقيد صغيرة. تمثل نظريات زوج الالكترنون مجموعة أخرى مهمة لطريقة كيمياء الكم [62-65].

تطورت نظرية دوال الكثافة (DF) وطبقت في مجال نظرية الحالة الصلبة، وأصبحت شائعة جدا أيضا في مجال كيمياء الكم [65]. كذلك استخدمت لعلم العناقيد [66].

في نموذج DF، كل خواص الأنظمة الإلكترونية يعبر عنها بدلالة كثافة الالكترنون  $\rho(r)$  والتي بالأساس يمكن ان نحصل عليها من دالة N الكترنون الموجية المضبوطة  $\psi(1,2,3,\dots)$ ، طبقا للتعريف الأساسي التالي:

$$\rho(\vec{r}) = N \int |\psi|^2 d\vec{r}_2 d\vec{r}_3 \dots d\vec{r}_N \quad (I.20)$$

كما تم إثباتها بواسطة Kohn و Hohenberg [65]، فإن  $\rho(r)$  تحدد بشكل كامل الجهد الذي يتعرض له الإلكترونات. الخطأ في الكثافة يعطي قيم طاقة اعلى من المرتبطة بـ  $\rho(r)$  المضبوطة. لهذا فان المبدأ المستقر للطاقة يمكن ان يعاد صياغته بدلالة الدالة الموجية كما يتم بالضبط في سياق النظرية المدارية HF.

كما هو معروف جيدا من نظرية HF، كل التعقيدات الحسابية المرتبطة مع مؤثر التبادل تكون مرتبطة مع رمزها الغير محلي. عدد هائل من عمليات التبسيط متوقعة اذا تم استنباط تقريب كثافة موضعية مناسب. هذا يعرف على انه تقريب الكثافة الموضعية لنظرية DF. توسعها إلى حالة الغزل المستقطب حيث عرفت كثافات مختلفة للعزل للأعلى ( $\rho_+$ ) والغزل للأسفل ( $\rho_-$ ) وعرفت ( $\rho = \rho_+ + \rho_-$ ) على انها تقريب كثافة الغزل الموضعي Local Spin Density (LSD). العديد من مخططات حسابات LD أو LSD تنتهك المبدأ الأساسي وهو ان الالكترنون لا يمكن ان تفاعل مع نفسه [66].

في هذه التطبيقات، تم حساب دالة موجة محدد مفرد طبقا لطريقة HF بينما استخدم تقريب LSD لتقدير طاقة الترابط فقط طبقا لـ [67].

$$H_C(\rho^{HF}) = \int \rho^{HF}(\vec{r}) \epsilon_C(\rho_+^{HF}, \rho_-^{HF}) dr \quad (I.21)$$



تعتمد هذه الطريقة على ملاحظة ان معالجة الترابط لا تغير بشكل كبير كثافات بداية HF، والتي يمكن ان تستخدم مباشرة لتقدير طاقة الترابط correlation energy [2].

طريقة من اكثر الطرق انتشارا، تعتمد على تقريب  $X_\alpha$  وهي تعرف باسم طريقة المتوجة المشتتة ( $X_\alpha$ -SW) [68-69] بحيث ان متوسط الجهد يكون كرويا داخل كرات متمركزة حول كل ذرة وقد افترض على انها ثابتة في المناطق الداخلية للكرة (جهد له شكل قوالب القصدير لعمل الكعك Muffin-tin potential). في هذه الحالة يكون الحل لمعادلة شرودنجر في كل منطقة جزيئية مبسط بشكل كبير. في المقابل، زمن الحساب المطلوب بواسطة طريقة  $X_\alpha$ -SW اقل بكثير، من الزمن المطلوب في طريقة HF [2,70].

اقترحت طريقة مركز الجهد الفعال (Pseudopotential) [71] لدراسة الدالة الموجية لإلكترونات التكافؤ فقط، من خلال اعتبار ان الكتلونات مركز الجهد استبدل بواسطة مؤثر مناسب بسيط.

يمكن تبرير استخدام مركز الجهد الفعال effective core potential (ECP) فيزيائيا باعتبار ان الكتلونات التكافؤ هي المسؤولة الأساسية عن الطاقات التي تشكل الرابطة الكيميائية أو شكل الطاقة السطحية المرتبطة مع الحركات الجزيئية البينية [71].

من اهم المزايا لطريقة ECP هي السماح بتعريف مرن للمركز ومجموعات التكافؤ للالكترولونات، انها تعتمد على خواص النظام تحت الدراسة والكميات الفيزيائية التي سوف تحسبها. بصفة عامة، على كل حال، هذا لم يتم، ويعود السبب الرئيسي في ذلك الى ان تحديد مؤثرات المركز الفعال وقواعد التكافؤ المناسبة يتطلب عمل عددي شاق جدا [70].

المجال المناسب لتطبيق طريقة ECP هو بالتأكيد اذا الأنظمة الجزيئية أو العنقودية كانت تحتوي على ذرات ثقيلة. ومن المعروف جيدا انه في مثل هذه الحالة تلعب التأثيرات النسبية دورا هاما، على سبيل المثال، تبدو طبيعيا جدا ان طريقة ECP يجب ان تطور كل ذرة لكي تشمل الأجزاء الرئيسية لمساهمات النسبية في النهاية [70-72].



## I 2.2.2 دوال طاقة الجهد التجريبية

### I 1.2.2.2 مقدمة

أي دالة طاقة جهد (PEF) Potential Energy Function  $\phi$  تصف التفاعلات بين عدد  $N$  من الجسيمات المتماثلة يمكن ان تحل في جسم واحد أو جسمين أو ثلاثة أجسام الخ، المساهمات على النحو التالي [73].

$$\begin{aligned} \Phi(1, 2, 3, \dots, N) = & \sum_i U_1(r_i) + \sum_{i < j} U_2(r_i, r_j) \\ & + \sum_{i < j < k} U_3(r_i, r_j, r_k) + \dots + U_N(r_1, \dots, r_N) \end{aligned} \quad (I.22)$$

لكي تكون هذا التمثيل مفيدا في النوع المعتاد للنموذج النظري، فانه من الضروري ان مركبة الدالة  $U_N$  تقتارب بسرعة إلى الصفر مع زيادة  $N$ .

يصف جهد الجسيم المفرد  $U_1$  في العادة القوى المؤثرة على الجدران والقوى الخارجية التي يتعرض لها النظام. هذه غائبة في الحالة التي اعتبرت هنا، وبالتالي فان دالة التوسع (I.22)، تبدأ بحد تفاعل الاثنين.

تقتارب هذه المتسلسلة بسرعة لكن الحدين الأولين (الحد ذو الجسمين والثلاثة أجسام) تعطي تقريب معقول لجهد التفاعل. في التطبيقات المبكرة تم تقطيع دالة التوسع بعد حد الجسمين. على كل حال، لقد تم توضيح [74] ان حد الثلاثة أجسام يعمل مساهمة هامة للتركيب والاستقرار للعناقيد الميكروية المختلفة، وهو أساسي لفهم استرخاء الطبقات السطحية المتعددة في البلورات.

هناك طرق عديدة تستخدم PEF تجريبية والديناميكا الجزيئية (MD)، والمونتي كارلو (MC) والطرق الاستاتيكية تستخدم بكثرة في الأبحاث العلمية المنشورة.

الطرق أعلاه تعرف بتقنيات محاكاة الكمبيوتر معتمدة على اعتبارات ذرية، توفر طريقة مفيدة لدراسة العناقيد الصغيرة. استخدمت طريقة MD وطريقة MC لدراسة الخواص الديناميكية للعناقيد [76]. الخواص الحرارية مثل دراسة منحنى الكالوري وحرارة الذوبان النوعية وأجزاء العناقيد. استخدمت طريقة MC أيضا لدراسة خواص الديناميكا الحرارية لعناقيد ذرات الغاز النادرة [77].



استخدمت طرق ديناميكا الجزيئات [76] لدراسة الخواص التفاعلية للعناقيد الميكروية مثل التحلل والامتزاز الكيميائي للذرات الخارجية الخ. العناقيد الميكروية تمتلك الكثير من التراكيب المستقرة المقابلة للمطلق الأدنى والموضع الأدنى لسطح طاقة الجهد المنفصلة بواسطة حواجز الجهد [77]، مع تذكر هذا، فحص كلا من Sugano و Savada [76] الخواص الديناميكية للعناقيد الميكروية. كذلك تم فحص زمن تطور تركيب العناقيد وخواصها الديناميكا الحرارية. تم دراسة المنحنى الكلوري (منحنى درجة الحرارة والطاقة الكلية) أيضا.

استخدمت تقنيات مونتي كارلو في محاكاة العناقيد الصغيرة المعتمدة على طريقة Metropolis [78]. بالبداية من ترتيب الذرات الابتدائي في العناقيد حيث تكون موزعة بعشوائية طبقا لتوزيع ماكسويل بولتزمان. بعد توليد عدد كافي من خطوات العناقيد الميكروية تم حساب الكميات المرغوب بها كمتوسطات لكل مجموعة من الكميات المعتمدة على الموضع في كل خطوة. بهذه الطريقة يمكن حساب أي كمية في حالة اتزان كدالة في درجة الحرارة التي أدخلت من خلال معامل ماكسويل بولتزمان [1].

الطريقة الإحصائية، على الجانب الآخر، تعتمد على تقنية التقليل البسيطة لترتيب العناقيد المقابلة لأقرب ادنى طاقة أو اقل قوة. انها طريقة لا تعتمد على درجة الحرارة ويمكن اعتبارها كحالة  $T=0$ . بسبب سهولة الطريقة الإحصائية ومتطلباتها القليلة على وقت الكمبيوتر، فانها تستخدم بشكل متكرر للحصول على ادنى موضع. بالاعتماد على الترتيب الابتدائي المختار، فان هذه الطريقة يمكنها ان توفر فقط واحدة من ترتيبات مستويات الطاقة المصاحبة للعناقيد. حتى للعناقيد في أنظمة الحجم الصغير، إيجاد ترتيب العناقيد المقابل لأدنى مستوى طاقة (المستوى الأرضي) قد يصبح عمل صعب، اذا مجموعة التماثل للمستوى الأرضي لا يمكن تخمينه في البداية [1].

كل طرق المحاكاة الثلاثة هذه تعتمد على نوع ما من دالة طاقة الجهد التي تصف طاقة التفاعل الكلية بين الذرات كدالة في مواقعها في العناقيد. بصفة عامة، دالة طاقة جهد مناسبة تستهلك اهم واصعب جزء في تقنيات المحاكاة هذه، والتي هي أساسا إجراءات طويلة متكررة [1].

استخدام نموذج دوال طاقة الجهد المعتمدة فقط على تفاعل الجسمين غير كافية لشرح استقرار التراكيب البلورية المختلفة. للأسباب المذكورة سابقا، فانه سوف يتم اعتبار PEF مع جسمين وثلاثة أجسام في هذا العمل.



## I – 2.2.2.2 جهد (PTHT) Pearson-Takai-Haliciogu-Tiller

يوفر تقريب Born-Oppenheimer تعريف غير غامض لـ PEF للنواة التي تعتمد على مواقعها وتحتوي على الطاقة لدالة الموجية للمستوى الإلكتروني الأرضي التي تربطهم مع بعض [79]. يمكن ان تتوسع لتشمل سلسلة من عدة أجسام.

$$\Phi = \Phi_2 + \Phi_3 + \dots + \Phi_N + \dots \quad (I.23)$$

جهود أجسام N هو  $\Phi_N$  وهي دوال في المواضع لـ N من الذرات أخذت في وقت واحد، وحسبت لكل الذرات المختلفة حسب ترتيب N-tuples.

جهد PTHT له ابسط شكل تحليلي [80] حيث يكون حد الجسمين  $\Phi_2$  هو من نوع Lennard-Jones وحد الثلاثة أجسام  $\Phi_3$  من النوع Axillrod-Teller وهي دوال ثنائية وثلاثية الأقطاب.

$$\Phi_2 = \sum_{i < j} U_{ij} \quad (I.24)$$

$$\Phi_3 = \sum_{i < j < k} W_{ijk} \quad (I.25)$$

دالة Lennard-Jones تعطى على النحو التالي [79]

$$U_{ij} = \epsilon \left[ \left( \frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_0}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (I.26)$$

حيث  $r_{ij}$  تشير إلى المسافات النووية و  $\epsilon$  هي طاقة الجسمين عند  $r_{ij}=r_0$ . دالة Axillrod-Teller تعطى على النحو [81, 82].



$$W_{ijk} = \frac{Z(1+3\cos\theta_i \cos\theta_j \cos\theta_k)}{(r_{ij} r_{ik} r_{jk})^3} \quad (\text{I.27})$$

حيث  $\theta_i$  و  $\theta_j$  و  $\theta_k$  و  $r_{ij}$  و  $r_{ik}$  و  $r_{jk}$  تمثل الزوايا وجوانب المثلث المتشكل من الجسيمات الثلاثة  $i$  و  $j$  و  $k$  على التوالي. معامل الشدة للثلاثة أجسام يشار له بـ  $Z$ . هذا الجهد يحتوي على ثلاثة معاملات  $(\epsilon, r_0, Z)$  والتي ستحسب.

### I – 3.2.2.2 جهد Hamann و Biswas

طور كلا من Hamann و Biswas جهود ذرية كلاسيكية لجسمين و ثلاثة أجسام تنمذج تركيب طاقات السليكون. توفر هذه الجهود ملائمة عالمية للبيانات المعتمدة على مبادئ الحسابات الأولية للطاقة لتراكيب السليكون في الحالة الكتلية والسطح والذي يمتد على مدى واسع من الإحداثيات الذرية والروابط الهندسية.

كما انهم توصلوا لتقليل كبير في التعقيدات الكمبيوترية لنموذج الثلاثة أجسام التي ساهمت بشكل كبير في المحاكاة. لقد ادخلوا شكل قابل للانفصال جديد للجهد الذي يسمح للطاقة بان تحسب لـ  $n^2$  من الخطوات الكمبيوترية بدلا من  $n^3$  خطوة حيث  $n$  تمثل عدد الذرات المتفاعلة.

يعرف نموذج الجسمين والثلاثة أجسام هذا بواسطة دوال التوسع لطاقة التركيب التالية:

$$E = \frac{1}{2} \sum'_{1,2} V_2(1,2) + \sum'_{1,2,3} V_3(1,2,3) \quad (\text{I.28})$$

حيث العلامات ، تشير إلى ان كل معاملات الجمع معروفة.

في توسعات طاقة التركيب لجزء الجسمين هي جهود Mores المعممة لجسمين، والتي تعطى على النحو التالي:



$$V_2(r) = A_1 \exp(-\lambda_1 r) + A_2 \exp(\lambda_2 r) \quad (I.29)$$

حيث  $\lambda_1$  و  $\lambda_2$  معاملات غير خطية، و  $A_1$  و  $A_2$  هي متغيرات خطية.

أي جهد ثلاثة أجسام  $V_3(1,2,3)$  يمكن ان يعبر عنه كدالة في طولين  $r_{12}$  و  $r_{13}$  وكذلك الزاوية  $\theta_1$ .

هذا الجهد متمثل على الثلاثة جسيمات في مجاميع المعادلة I.28. يوسعوا الاعتماد الزاوي لهذا الجهد في المجموعة الكاملة لمتواليات لاجيندر بدون فقد العمومية. المعاملات في هذا التوسع هي دوال  $F_1$  في اطوال الرابطة مضروبة في معامل  $C_1$  الخطي.

$$V_3(r_{12}, r_{13}, \theta_1) = \sum_l C_l F_l(r_{12}, r_{13}) P_l(\cos \theta_1) \quad (I.30)$$

حيث الدوال  $F_1$  هي قابلة للانفصال والنواتج المتماثلة للدوال  $\phi_1$  لكل طول رابطة. الذرة المقيدة 1 عدلت رابطة التفاعلات مع الذرة 3. القيود يجب ان تكون ذات تماثل اسطواني حول المحور 1-2، والشدة والتي هي دالة في  $r_{12}$ . التفاعلات المقيدة دوال في  $r_{13}$ ، والطريقة الأبسط لتمثيل تماثل النظام هو ان تجعل دوال المقيد والمتفاعل متساوية لكل 1. هذا يؤدي إلى شكل قابل للانفصال متمثل،

$$V_3(r_{12}, r_{13}, \theta_1) = \sum_l C_l \phi_l(r_{12}) \phi_l(r_{13}) P_l(\cos \theta_1) \quad (I.31)$$

حيث  $\phi_l = \exp(-\alpha_l r)$  على انها  $\alpha_l$  وهو المعامل الغير خطي.



#### I – 4.2.2.2 جهد Pandey و Kaxiras

بين كلا من Pandey و Kaxiras [84] ان وجود الجهود الكلاسيكية غير مناسبة لحساب طاقة العملية الذرية في  $S_i$  التي تعرض جهد كلاسيكي جديد والذي يناسب بشكل خاص عمليات المحاكاة في شبكة الماس البلورية بدلا من تراكيب كتلية ذات طاقة عالية للسليكون. يعتمد هذا الجهد على قاعدة بيانات ميكانيكا كم كبيرة. تحتوي على حدود جسمين وثلاثة أجسام مع أشكال قابلة للانفصال ذات مدى قصير، وتنتج بدقة طاقة السطح للتبادل الذري في السليكون.

بعد البحث في أشكال دالية مختلفة، قاموا باختيار الفرق بين 2 جاوسيان كحد جسمين للجهد المبين على النحو التالي:

$$V_{ij} = A_1 \exp(-\alpha_1 r_{ij}) - A_2 \exp(-\alpha_2 r_{ij}) \quad (I.32)$$

حيث  $r_{ij}$  هي المسافة بين ذرتين  $i$  و  $j$ . حد الجسمين ذو مدى قصير، يصل الى صفر عند أنصاف أقطار قطع محددة  $r_c$ ، بدون استخدام دالة القطع.

يحتوي حد الثلاثة أجسام الطاقة المعتمدة على الزاوية  $\theta$  بين رابطتين والاعتماد اللحظي على طول رابطتين المقابلة لـ  $\theta$ . اختيار الاعتماد القطري على حد الثلاثة أجسام على ان يكون جاوسيان بالتشابه مع حد الجسمين. تم اختيار الاعتماد الزاوي مرة أخرى بعد البحث عن أشكال دوال مختلفة ليكون بشكل Keating المعمم، والذي هو  $g(\theta) = \cos\theta + 1/3$  power expansion of the binomial، والتي تنعدم عند زاوية رباعية. جهد الثلاثة أجسام الكلي هو المجموع لكل الذرات الثلاثية  $ijk$ ،  $V_3 = V_{ijk} + V_{jki} + V_{kij}$ ، حيث

$$V_{ijk} = \exp \left[ -\beta (r_{ij}^2 + r_{ik}^2) \right] \left[ Bg^2(\theta) + Dg^4(\theta) \right] \quad (I.33)$$

حيث  $\theta$  هي الزاوية التي عندها نقطة قمة  $i$  في المثلث  $ijk$ ، بروابط  $r_{ij}$  و  $r_{ik}$ . الشكل أعلاه لجهد الثلاثة أجسام هو قابل للفصل. هذه الخاصية مهمة لأسباب عملية، لأنها تقلل بشكل كبير مقدار حسابات الكمبيوتر. ينعدم حد الثلاثة أجسام أيضا لأطوال الروابط الأكبر من نصف قطر القطع  $r_c$ .



## I – 5.2.2.2 جهد Tersoff

افترض Tersoff [85] نوع مختلف من الجهد الذري البيني. استوحى شكل الجهد من أفكار ابتدائية من اعتماد ترتيب الرابطة على البيئة الموضعية. هذا من الواضح هو أول جهد لمحاولة مشاركة التركيب الكيميائي للأنظمة التكافؤية، ولكنه في مرحلة بدائية.

عرف الجهد الكلي على انه

$$E = \sum_i E_i = \frac{1}{2} \sum_{i < j} V_{ij} \quad (I.34)$$

مع

$$V_{ij} = f_c(r_{ij}) \left[ A \exp(-\lambda_1 r_{ij}) - B_{ij} \exp(-\lambda_2 r_{ij}) \right] \quad (I.35)$$

حيث  $E$  هي الطاقة الكلية للنظام، و  $E_i$  هي طاقة الموقع  $i$ ، و  $V_{ij}$  هي طاقة التفاعل بين الذرات  $i$  و  $j$ ، و  $r_{ij}$  هي المساف بينهم و  $A$  و  $B$  و  $\lambda_1$  و  $\lambda_2$  كلها موجبة مع  $\lambda_1 \gg \lambda_2$ .  $f_c$  هي دالة القطع الاختيارية، لتقييد مدى الجهد [86]. تشمل  $B_{ij}$  ترتيب الرابطة ويجب ان تعتمد على البيئة الموضعية. بالتحديد شدة الرابطة  $B_{ij}$  للزوج  $ij$  يجب ان تكون دالة تتناقص بشكل رتيب مع عدد الروابط المنافسة، والشدة للروابط المنافسة. تم إدخال هذه العوامل الثلاثة في الجهد التجريبي البسيط التالي:

$$B_{ij} = B_0 \exp(-z_{ij}/b) \quad (I.36)$$

$$z_{ij} = \sum_{k \neq i, j} \left[ \frac{w(r_{ik})}{w(r_{ij})} \right]^2 * \left[ c + \exp(-d \cos \theta_{ijk}) \right] \quad (I.37)$$



حيث  $w(r)$  هو جهد الرابطة المجرد

$$w(r) = f_c(r) \exp(-\lambda_2 r).$$

هنا  $Z_{ij}$  هي مقياس وزن عدد روابط المنافسة مع الرابطة  $ij$  وتحدد  $b$  سرعة سقوط شدة الرابطة مع زيادة التناسق الفعال. الحد الأول في المعادلة (I.37) هو النسبة بين شدة الرابطة الغير قابلة للمقارنة للروابط  $ik$  و  $ij$ ، مرفوعة للاس  $n$ . المعامل الذي يحدد مدى قرب الجوار مفضل على الأكثر بعدا في المنافسة لتشكيل الروابط. يعطي الحد الأخير الاعتماد على زاوية الرابطة، والتي أخذت كدالة في  $\cos(\theta_{ijk})$  لضمان سلوك تحليلي مناسب.  $\theta_{ijk}$  هي الزاوية بين الروابط  $ij$  و  $ik$ .

بشكل عملي، هذا الجهد ذو مدى اقصل من شكله الوظيفي، لان الرابطة مع الجوار الاكثر بعدا يخمد بشكل كبير بالاجسام المنافسة في المعادلة (I.36). كنتيجة لذلك يكون من المناسب ( $n$  كبيرة) قطع الجهد عند المسافات المتوسطة [86].

### I – 6.2.2.2 – Stillinger – Weber جهد

طور كلا من Stillinger و Webr [87] نموذج جهد يحتوي على مشاركات من الجسمين والثلاثة أجسام لوصف التفاعل في الأشكال الصلبة والسائلة للأنظمة ذات الروابط التساهمية. هذا جهد تفاعل غير مضاف للأطوار المكثفة للسليكون.

ونظرا للحقيقة ان بلورة Si تحتوي على ذرات مثبتة في المكان بروابط قوية وموجهة، فانه من المناسب ان  $\phi$  يمكن تقريبا بواسطة الدمج بين  $\phi_2$  و  $\phi_3$  لأجزاء الجسمين والثلاثة أجسام.

وهذه الأجزاء تعطى على النحو التالي:



$$\phi_2(r_{ij}) = \varepsilon f_2(r_{ij}/\sigma) \quad (I.38)$$

$$\phi_3(r_i, r_j, r_k) = \varepsilon f_3(r_i/\sigma, r_j/\sigma, r_k/\sigma) \quad (I.39)$$

حيث ان  $\varepsilon$  اختيرت لتعطي  $f_2$  بعمق 1- و  $\sigma$  اختيرت لتجعل  $f_2(2^{1/6})$  تنعدم.

تم اختيار جهد الزوج المختزل المستخدم في الدراسة [87] من عائلة المعاملات الخمسة التالية:

$$f_2(r) = \begin{cases} A (B r^{-p} - r^{-q}) \exp[(r-a)^{-1}], & r < a \\ 0, & r \geq a \end{cases} \quad (I.40)$$

هنا، مجموعات المدى للجهد، تم ضبط B بحيث يحدث ادنى جهد عند القيمة المفضلة وهي مجموعة تجعل قيمة  $f_2$  عند الجهد يكون 1-.

هذا الشكل العام ينقطع بشكل اتوماتيكي عند  $r=a$  بدون انفصالات في أي من مشتقات r، والتي تعتبر ميزة هامة في تطبيقات محاكاة الديناميكا الجزيئية. نفس ميزة القطع يمكن ان تمتد لتشمل تفاعلات الثلاثة أجسام  $f_3$  بشكل خاص. هي بالشكل التالي:

$$f_3(r_i, r_j, r_k) = h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) + h(r_{ji}, r_{jk}, \theta_{ijk}) + h(r_{ki}, r_{kj}, \theta_{ikj}) \quad (I.41)$$

حيث  $\theta_{jik}$  هي الزاوية بين  $r_i$  و  $r_k$  عند نقطة القمة i الخ. الدالة h تعود إلى عائلة المعاملين  $(\lambda, \gamma > 0)$ . وكلا من  $r_{ik}$  و  $r_{ij}$  اقل من القطع a السابق، والتي لها الشكل التالي:

$$h(r_{ij}, r_{ik}, \theta_{jik}) = \lambda \exp \left[ \gamma (r_{ij}-a)^{-1} + \gamma (r_{ik}-a)^{-1} \right] * \left( \cos \theta_{jik} + \frac{1}{3} \right)^2 \quad (I.41)$$



غير ذلك تتعدم  $h$ . الزوايا الرباعية المثالية  $\theta_t$  هي

$$\cos \theta_t = -\frac{1}{3} \quad (I.42)$$

وبالتالي فان الجزء المثلي للصيغة (I.41) لا يمكن تميزه بوضوح عن زوج الروابط.

هناك سبعة معاملات هي  $\gamma, \lambda, a, p, q, B, A$  لتعريف خيار مناسب لـ  $f_2$  و  $f_3$ .

### I – 7.2.2.2 جهد Er koc

افترض S. Er koc دالة طاقة جهد ((PEF) potential energy function) تجريبية متعددة الأجسام [88] والتي تحتوي على تفاعلات جسمين وثلاثة أجسام. تم تعريف الطاقة الكلية للنظام بواسطة S. Er koc [88]

$$\Phi = \phi_2 + B\phi_3 \quad (I.42)$$

حديثا دالة طاقة الجهد هذه تم تعديلها بواسطة S. Er koc [89]

$$\Phi = C_2\phi_2 + C_3\phi_3 \quad (I.43)$$

أجزاء الجسمين والثلاثة أجسام عرفت على النحو التالي:



$$\phi_2 = \sum_{i < j} U_{ij} \quad (I.44)$$

$$\phi_3 = \sum_{i < j < k} W_{ijk} \quad (I.45)$$

جهد الجسمين  $U_{ij}$  هو من نوع الدالة الهجينة ويعبر عن الثلاثة أجسام بدلالة تفاعلات الجسمين. العوامل الخاصة بـ PEF يمكن حسابها بسهولة باستخدام بيانات الثنائيات وطاقة تماسك الكتلة للنظام تحت الدراسة. دالة طاقة الجهد ذات معاملات لأكثر من عشرين عنصر في تراكيب fcc و hcp و bcc وماسية وطبقت لدراسة استقرار التركيب وطاقات العناقيد الميكروية [88].

يعبر عن جزء الجسمين لدالة طاقة الجهد على النحو التالي:

$$U_{ij} = A \left[ \left( \frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{2n} \exp \left( -2\alpha \left( \frac{r_{ij}}{r_0} \right)^2 \right) - \left( \frac{r_0}{r_{ij}} \right)^n \exp \left( -\alpha \left( \frac{r_{ij}}{r_0} \right)^2 \right) \right] \quad (I.46)$$

حيث  $A$  و  $\alpha$  و  $n$  هي معاملات الجهد.  $r_{ij}$  هي المسافة الذرية بين الذرتين  $i$  و  $j$ ، و  $r_{ij} = |r_i - r_j|$ .

افتراض جهد تفاعل الثلاثة أجسام  $W_{ijk}$  كتركيب خطي لطاقات الزوج المتشكل بواسطة دالة الجاوسين والتي تعتمد على المسافة من زوج الذرات إلى الذرة الثالثة. يمكن التعبير عن دالة طاقة الجهد على النحو التالي:

$$W_{ijk} = U_{ij} f_{ijk} + U_{ik} f_{ikj} + U_{jk} f_{jki} \quad (I.47)$$



$$f_{ijk} = \exp \left[ - \frac{r_{ik}^2 + r_{jk}^2}{r_0^2} \right] \quad (I.48)$$

$$f_{ikj} = \exp \left[ - \frac{r_{ij}^2 + r_{jk}^2}{r_0^2} \right] \quad (I.49)$$

$$f_{jki} = \exp \left[ - \frac{r_{ij}^2 + r_{ik}^2}{r_0^2} \right] \quad (I.50)$$

هي معاملات جاوسيان. كل عمليات الجهد الفيزيائية تتطلب خواص ثابتة [89].

في هذا العمل قمنا باستخدام جهد Erkoç لدراسة استقرار التركيب وطاقات العناقيد الميكروية لعناصر السلينيوم والتيليريوم. تم اعتبار هذه العناصر لنقص المعلومات حول اشكال عناقيدها الميكروية في البحوث العلمية. كذلك هذين العنصرين يمتلكان مكانة خاصة في الجدول الدوري. تراكيبها متشابهة وتتشكل في حلقات وسلاسل باحجام متنوعة واشكال مختلفة.

تفاصيل دالة طاقة الجهد، وطريقة المعاملات والتراكيب البلورية للعناصر سوف نعرضها في الجزء الثاني. في الجزء الثالث سوف ندرس انماط العناقيد الميكروية. والجزء الرابع والاخير سوف يشمل على النتائج والمناقشات.



## الجزء II

### دالة طاقة الجهد

#### 11 – 1 مقدمة

في هذا الجزء، سوف نناقش الخواص العامة لدالة طاقة الجهد التجريبية لعدة أجسام المستخدمة في هذا العمل. الحسابات التركيبية المطلوبة للجهود التجريبية التي تكون سهلة بما فيه الكفاية لتسمح بحساب سهل لطاقة العناقيد. مثل هذه الجهود التجريبية يجب على الأقل ان تأخذ في الحسبان تفاعلات الثلاثة أجسام لوصف رابطة الذرات والتراكيب المستقرة للعناقيد. الجهد التجريبي يجب ان يكون جهد تفاعل معقول من الناحية الفيزيائية والذي سوف ينتج خواص المواد ذات الاهتمام. كما يجب أيضا ان يسمح بالتفاعلات الذرية في هندسيات غير مثالية، مثل تلك التي واجهتنا في دراسة استقرار النمو لتنمذج بشكل مناسب.

الخواص الفيزيائية حساسة للجهد بين الذرات. من المتوقع ان نحصل على بعض المعلومات على الأقل، في مدى الانفصال المقابل لشروط الاتزان، من ملاحظة الخواص الفيزيائية. استخدمت هذه الطريقة بشكل واسع، بالأخص كوسيلة لتحديد قيم معاملات الثوابت للجهد التحليلي النظري. على سبيل المثال، الثوابت المرنة وانضغاط البلورات يمكن التعبير عنها بدلالة الجهد بين الذرات. بذلك يكون هناك ارتباط بين الخواص الفيزيائية والجهد بين الذرات.

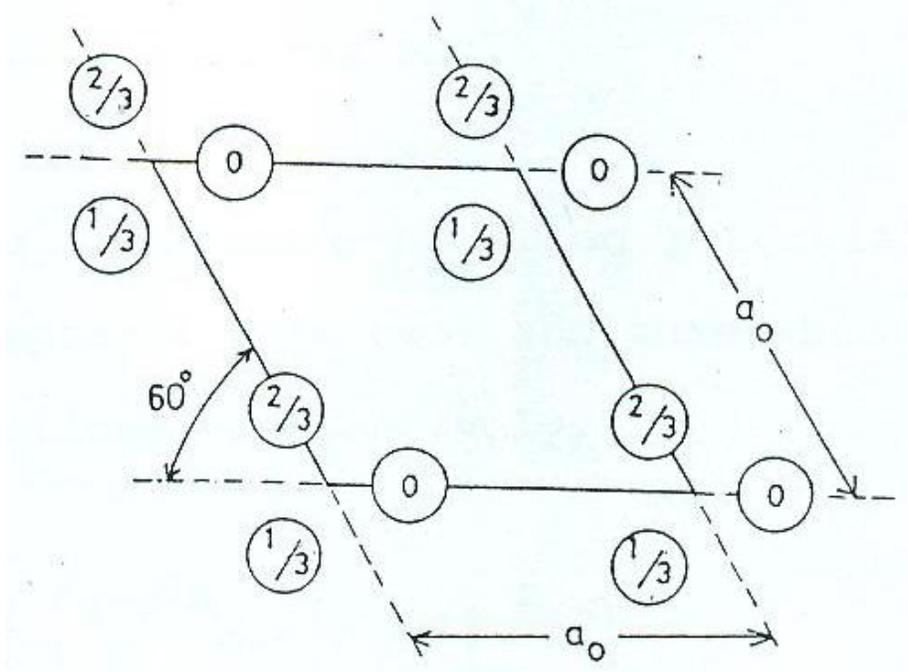
سوف نقوم باعتبار دالة طاقة جهد Erkoç في حساباتنا حيث الشكل العام معطى في الجزء I. التركيب البلوري لعنصري السيلينيوم (Se) والتيلينيوم (Te) هما الذين سوف يتم التعامل معهما في هذا البحث ومعايير وثوابت دالة طاقة الجهد لـ Se و Te سوف تعرض في الأجزاء التالية (2 و 3) على التوالي.

#### II – 2 تراكيب الشبكة البلورية لـ Se و Te

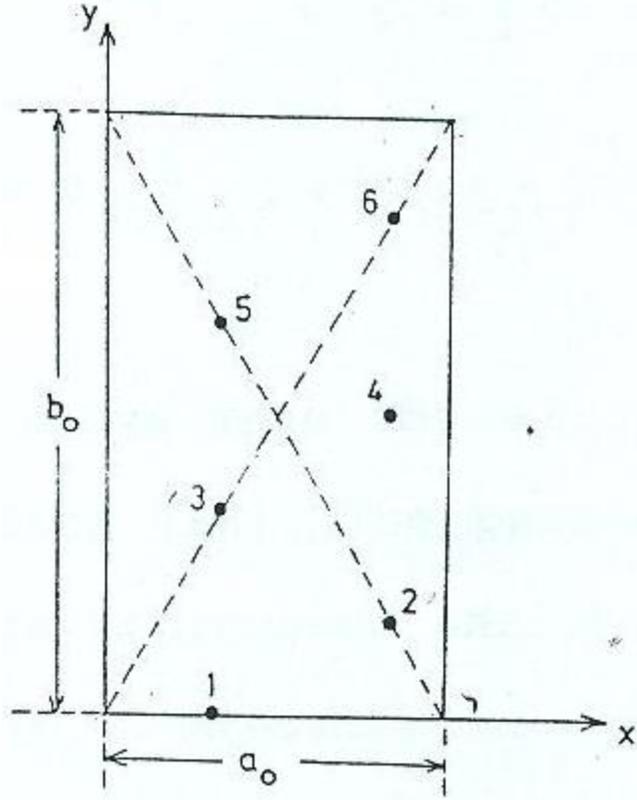
لتحضير معايير وثوابت العناصر التي سندرهما في هذا الجزء، سوف نوضح التركيب البلوري لهذه العناصر. يمتلك عنصري Se و Te نفس التركيب البلوري ويعرف باسم السلسلة السداسية مع ثوابت مختلفة. الترتيب في هذا التركيب تختلف فيه الثوابت وهو موضح في الشكل II.1. كلا من Se و Te تمتلك ستة ذرات في



وحدة الخلية. ثوابت التركيب للعناصر  $a_0$  و  $c_0$  معطاة في الجدول 1.II والثابت الهندسي  $g$  ( $=2.5060$  للـ Se و  $=1.6667$  للـ Te). وحدة الخلية المستخدمة لتوليد الشبكة البلورية موضحة في الشكل 2.II.



الشكل 1.II مسقط basal للتركيب Te و Se السداسي الأضلاع [91].



الشكل 2.II. ازاحات الذرات في وحدة الخلية (ستة ذرات)، و ( $b_0 = \sqrt{3} a_0$ )

## II – معايير وثوابت دالة طاقة الجهد Parameterization of the PEF

التركيب العام لجهد Erkoç ذكر باختصار في الجزء I. حدود تفاعلات الجسمين والثلاثة أجسام كانت كما يلي على التوالي

$$U_{ij} = A \left[ \left( \frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{2n} \exp \left( - 2\alpha \left( \frac{r_{ij}}{r_0} \right)^2 \right. \right.$$

$$\left. \left. - \left( \frac{r_0}{r_{ij}} \right)^n \exp \left( - \alpha \left( \frac{r_{ij}}{r_0} \right)^2 \right) \right] \quad (\text{II.1})$$



$$W_{ijk} = U_{ij} f_{ijk} + U_{ik} f_{ikj} + U_{jk} f_{jki} \quad (II.2)$$

معاملات جاوسيان في الأعلى تجعل الأجزاء  $1/r$  أكثر مرونة لتلائم البيانات الثنائية [88]. المعاملات (A,  $\alpha$ , n) لجهد الزوج يعبر عند بدلالة مسافة الاتزان ( $r_0$ )، وطاقة الاتزان ( $\epsilon_0$ )، وثابت القوة عند الاتزان (k) للثنائيات.

$$U(r_{ij}) \Big|_{r_{ij}=r_0} = \epsilon_0 \quad (II.3)$$

$$\frac{\partial^2 U(r_{ij})}{\partial^2 r_{ij}} \Big|_{r_{ij}=r_0} = k \quad (II.5)$$

من العلاقات أعلاه

$$A = -4 \epsilon \quad (II.6)$$

$$\alpha = \ln(2) \quad (II.7)$$

$$n = \sqrt{\frac{r_0^2 k}{2 |\epsilon_0|}} - 2\alpha \quad (II.8)$$

هذه العلاقات البسيطة، المعادلات II-6-8، تكون ممكنة فقط لجهد الثنائي المقترض من خلال المعادلة II-1. لهذا فان الجهد الثنائي الحالي يلائم بالتمام البيانات الثنائية التي تضمن مشاركة الجسمين بدقة اكر في مفكوك المتعدد الأجسام.

في بحثنا، قمنا بأخذ معايير ومقاييس لدالة طاقة الجهد بطريقتين بالنسبة لطاقة التفاعل الكلية. بدوم معاملات، يمكن كتابة طاقة التفاعل الكلية لأجزاء الجسمين والثلاثة أجسام على النحو التالي:



$$\phi_2 = \sum_{i<j} U_{ij} \quad (II.9)$$

$$\phi_3 = \sum_{i<j<k} W_{ijk} \quad (II.10)$$

النوعين من دالة طاقة الجهد، التي تعرف بـ PEF1 و PEF2 على التوالي يمكن ان تكتب على النحو التالي:

$$\Phi^{(1)} = \phi_2 + B \phi_3 \quad (II.11)$$

$$\Phi^{(2)} = C_2 \phi_2 + C_3 \phi_3 \quad (II.12)$$

هنا B و C<sub>2</sub> و C<sub>3</sub> هي معاملات سوف نقوم بتحديددها. أخذت كلا من  $\phi^{(1)}$  و  $\phi^{(2)}$  على انها طاقة تماسك المادة في صورته الكتلية لكل ذرة.  $\phi_2$  و  $\phi_3$  هي طاقات التفاعل للجسمين والثلاثة أجسام التي يمكن ان تحسب.

من المعادلة II.11 المعامل B يمكن يفصل على النحو التالي:

$$B = \frac{\Phi^{(1)} - \phi_2}{\phi_3} \quad (II.13)$$

In PEF2, there are two parameters, C<sub>2</sub> and C<sub>3</sub>, to be com-

في PEF2، هناك معاملين C<sub>2</sub> و C<sub>3</sub> ليتم حسابهما. الان من الضروري، على الأقل، نحتاج معادلتين لإيجاد هاتين. معادلة أخرى يمكن اشتقاقها لشرط الاستقرار الذي هو  $(\partial\phi/\partial V=0)$ ، عند (T=0K) باستخدام المعادلة II.12 على النحو التالي:

$$0 = C_2 \phi'_2 + C_3 \phi'_3 \quad (II.14)$$



الآن، توجد معادلتين للحصول على  $C_2$  و  $C_3$ . في حساب معاملات الجهد B لـ (PEF1) و  $C_2$  و  $C_3$  لـ (PEF2) قمنا بفحص التقارب لمجاميع الشبكة من خلال تغيير نصف قطر القطع  $R_c$ . لقد وجدنا لـ B،  $R_c=5$  و  $d_{nn}$  و لـ  $C_2$  و  $C_3$ ،  $R_c=6$  dnn وكان هذا كافي للحصول على ستة خانات على الأقل من الدقة في المعاملات. هنا  $d_{nn}$  هي مسافة اقرب جوار في الشبكة.

المعامل B لـ PEF1 يمتلك قيم سالبة لكلا العنصرين. المعاملين  $C_2$  و  $C_3$  لـ PEF2 تمتلك قيم موجبة وسالبة على التوالي. يعني هذا ان أجزاء الثلاثة أجسام لكلا PEF له مشاركة موجبة ولأجزاء الجسمين له مشاركة سالبة لطاقة التفاعل الكلية. المعاملات المستخدمة في الحسابات معطاة في الجدول II.1. معاملات الجهد المحسوبة معطاة في الجدول II.2.

القيم الأخيرة للمعاملات B, C2, C3 استخدمت لحساب طاقة العناقيد الميكروية.

### الجدول II.1. المعاملات المستخدمة في الحسابات

Element	Dimer data			Crystal data		Bulk cohesive energy
	$r_0$ (Å)	$\epsilon_0$ (eV)[c]	$k$ (eV/Å) <sup>2</sup> [b]	$a_0$ (Å) [b]	$c_0$ (Å) [b]	
Se	2.1660 [c]	-3.4110	6.9431	4.3552	4.9595	-2.13
Te	2.5574 [b]	-2.6770	4.6408	4.4469	5.9141	-2.00

### الجدول II.2. المعاملات المحسوبة لـ PEF1 و PEF2، $\alpha=\ln(2)$ لكلا العنصرين

Element	A (eV)	n (unitless)
Se	13.644	0.798851542
Te	10.708	0.994674653



**الجدول II.3.** قيم حساب فحص التقارب لمعامل B للثلاثة أجسام (لـ PEF1).

$R_C$	Se	Te
3.0	-13.713248	-7.799969
4.0	-13.743160	-7.804718
5.0	-13.743285	-7.804733

**الجدول II.4.** قيم حساب فحص التقارب لمعامل  $C_2$  والمعامل  $C_3$  للثلاثة أجسام (لـ PEF2).

$R_C$	Se		Te	
	$C_2$	$C_3$	$C_2$	$C_3$
3.0	0.152266	0.730500	0.131688	0.342363
4.0	0.152448	0.737961	0.131752	0.343560
5.0	0.152450	0.738018	0.131752	0.343566
6.0	0.152451	0.738030	0.131753	0.343575



### الشبتر III

#### العناقيد الميكروية Microclusters

#### III – 1 نماذج العناقيد الميكروية

في البحث الحالي تم عرض 44 شكل تمثل نماذج كلا من  $Te_n$  و  $Se_n$  و  $n=3-7$ . في كل هذه النماذج افترضت ان مسافة اقرب جوار لكل الذرات هي نفسها.

لكل مجموعة عناقيد، عدد من الأشكال المختلفة اخذ في الحسبان. نماذج هذه العناقيد موضحة في الجدول I. في هذا الجدول، عمود كود العنقود "cluster code" يحتوي على ثلاثة أعداد بين قوسين مثل  $n_1, n_2, n_3$  على التوالي، والتي لها المعنى التالي:

$n_1$  عدد الذرات في العنقود

$n_2$  أبعاد العنقود، أي 1 تعني بعد واجد (خطي) و 2 تعني بعدين (مستوي) و 3 تعني ثلاثة ابعاد

$n_3$  الترتيب في نفس المجموعة والذي له نفس الأبعاد.



### الجدول 1.III نماذج العناقيد الثلاثية

#	Cluster code	Geometry	Point symmetry
1	3.1.1		$D_{\infty h}$
2	3.2.1		$D_{3h}$
3	4.1.1		$D_{\infty h}$
4	4.2.1		$D_{4h}$
5	4.2.2		$D_{2h}$
6	4.2.3		$C_{2v}$
7	4.3.1		$T_d$
8	5.1.1		$D_{\infty h}$
9	5.2.1		$C_{2v}$
10	5.2.2		$D_{2h}, C_{2v}$

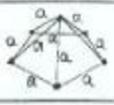
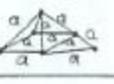
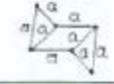
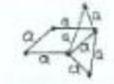
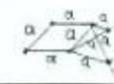
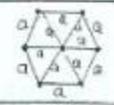
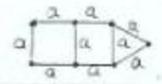
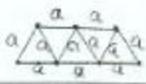


#	Cluster code	Geometry	Point symmetry
11	5.2.3		$D_{5h}$
12	5.2.4		$C_{2v}$
13	5.2.5		$D_{4h}$
14	5.3.1		$D_{3h}, C_{3v}$
15	5.3.2		$D_{4h}$
16	5.3.3		$T_d$
17	6.1.1		$D_{\infty h}$
18	6.2.1		$D_{6h}$
19	6.2.2		$D_{3h}$
20	6.2.3		$D_{2v}$



#	Cluster code	Geometry	Point symmetry
21	6.2.4		$D_{2V}$
22	6.2.5		$D_{2V}$
23	6.2.6		$C_{2h}, C_s$
24	6.2.7		$D_{2V}$
25	6.2.8		$D_{2V}$
26	6.2.9		$D_{2V}$
27	6.2.10		$D_{2V}$
28	6.2.11		$D_{2V}$
29	6.3.1		$D_{3h}$
30	6.3.2		$O_h$



#	Cluster code	Geometry	Point symmetry
31	6.3.3		$D_{5v}, D_{5h}$
32	6.3.4		$D_{2v}$
33	6.3.5		$D_{3d}$
34	6.3.6		$C_{2v}$
35	6.3.7		$C_{2v}$
36	6.3.8		$D_{3h}$
37	7.1.1		$D_{\infty h}$
38	7.2.1		$D_{6h}$
39	7.2.2		$D_{2v}$
40	7.2.3		$C_{2v}$



#	Cluster code	Geometry	Point symmetry
41	7.3.1		D <sub>2h</sub>
42	7.3.2		D <sub>5h</sub>
43	7.3.3		C <sub>2v</sub>
44	7.3.4		C <sub>3v</sub> , C <sub>s</sub>

## I - 2 حسابات العناقيد الميكروية

دالة طاقة الجهد التجريبية المتعددة الأجسام المستخدمة في دراسة استقرار تركيب وطاقات العناقيد الميكروية للعناصر في الجزء II. تمت هذه الحسابات بـ PEF1 و PEF2. المعاملات المستخدمة في الحسابات هي:

$$\downarrow \text{PEF1: } B(\text{Te}) = -7.80473, B(\text{Se}) = -13.7432$$

$$\downarrow \text{PEF2: } C_3(\text{Se}) = -0.738030, C_2(\text{Se}) = 0.152451$$

$$\downarrow \text{PEF2: } C_3(\text{Te}) = -0.343575, C_2(\text{Te}) = 0.1317453$$

تم اعتبار عناقيد تتكون من ثلاثة الى سبعة ذرات. طاقة التفاعل الكلي للعناقيد، التي تحتوي على مشاركات من جسمين أو ثلاثة أجسام، قلت بواسطة تغير المسافات بين الذرات في نفس اللحظة. المسافات بين الذرية الفاصلة الأفضل (a) مشاركة طاقة جسمين (E<sub>2</sub>) وثلاثة أجسام (E<sub>3</sub>)، لكن الطاقة الكلية (E<sub>T</sub>) للعنقود، ومتوسط الطاقة لكل ذرة (E<sub>b</sub>) وحسبت نسب الطاقات E<sub>2</sub> و E<sub>3</sub> (|E<sub>2</sub>/E<sub>3</sub>|) لكل نماذج العناقيد الميكروية ولكلا من عنصري Se و Te. العناقيد التي امتلكت افضل تراكيب مستقرة لكل مجموعة من PEF1 و PEF2 هي الموضحة في الجدول III.2 و III.3. الاختلاف في متوسط الطاقات للعناقيد الميكروية لـ Se و Te



الجدول 2.III. مسافات بين الذرات المحسوبة (بوحدة Å)، وطاقات العنقود (بوحدة eV).  $E_2$  و  $E_3$  هي مشاركات الجسيمين والثلاثة اجسام على التوالي، في طاقة العنقود الكلية،  $E_T = E_2 + E_3$ .  $E_b$  هي متوسط الطاقة الكلية لكل ذرة في العنقود  $E_b = E_T/n$ .  $|E_2/E_3|$  هي النسبة المطلقة للطاقات  $E_2$  و  $E_3$ . كل هذه الحسابات تمت باستخدام PEF1.

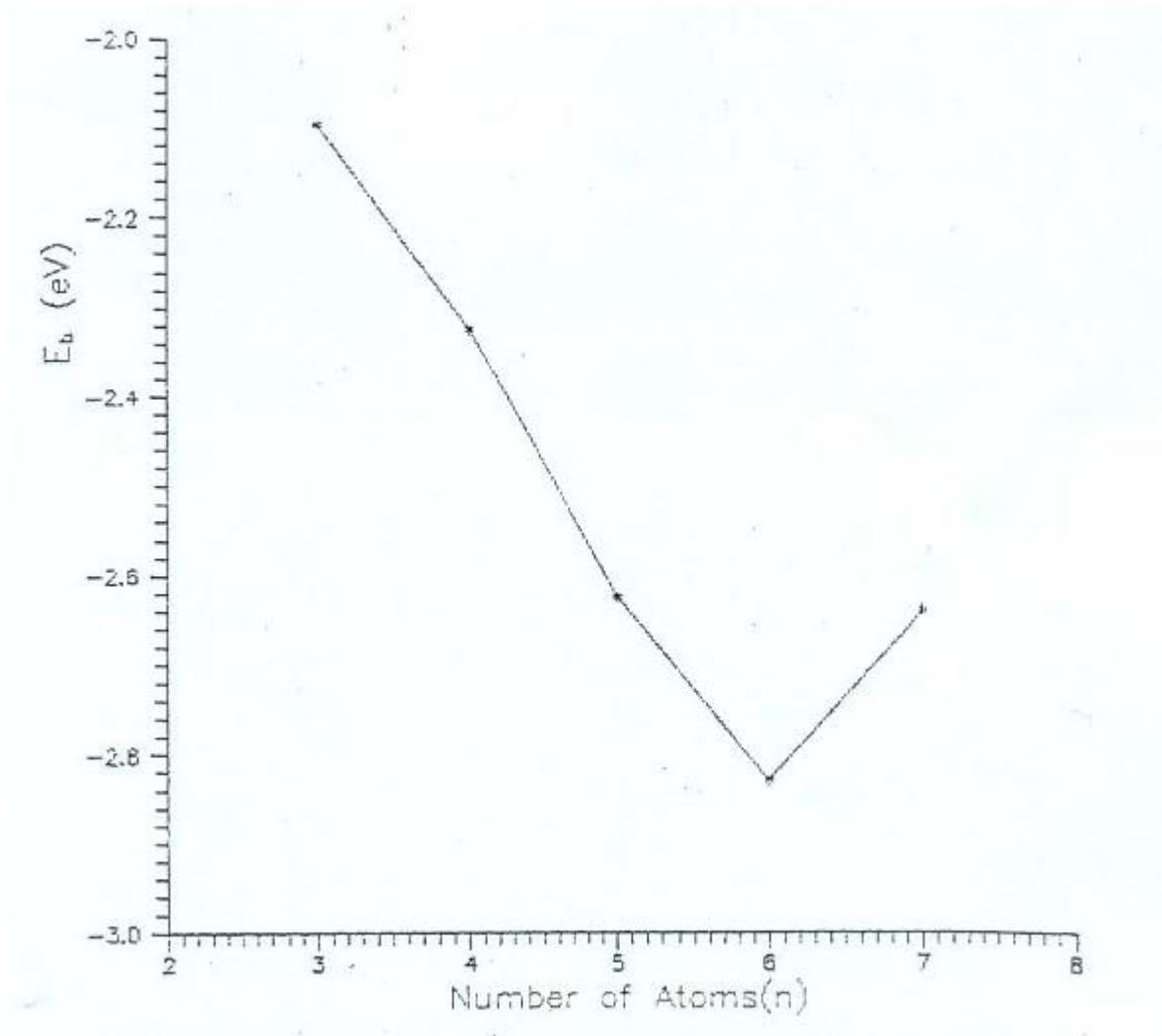
Element	Cluster code	a	$-E_2$	$E_3$	$-E_T$	$-E_b$	$ E_2/E_3 $
Se	3.1.1	2.36656	6.85193	0.56458	6.28735	2.09578	12.13641
Se	4.1.1	2.39688	10.25793	0.95871	9.29922	2.32481	10.69977
Se	5.2.3	2.70938	16.02905	2.90522	13.12382	2.62476	5.52732
Se	6.2.1	2.59688	20.40496	3.42814	16.97682	2.82947	5.95220
Se	7.3.3	3.24376	25.13656	6.65403	18.48753	2.64036	3.77764
Te	3.1.1	2.68125	5.52783	0.37543	5.15240	1.71747	14.72415
Te	4.1.1	2.70625	8.34416	0.67497	7.66919	1.91730	12.36231
Te	5.2.3	3.01250	13.91664	2.55713	11.35952	2.27190	5.44230
Te	6.2.1	2.89625	17.53034	2.92780	14.60254	2.43376	5.98754
Te	7.3.3	3.59686	22.85673	6.14470	16.71203	2.38743	3.71975



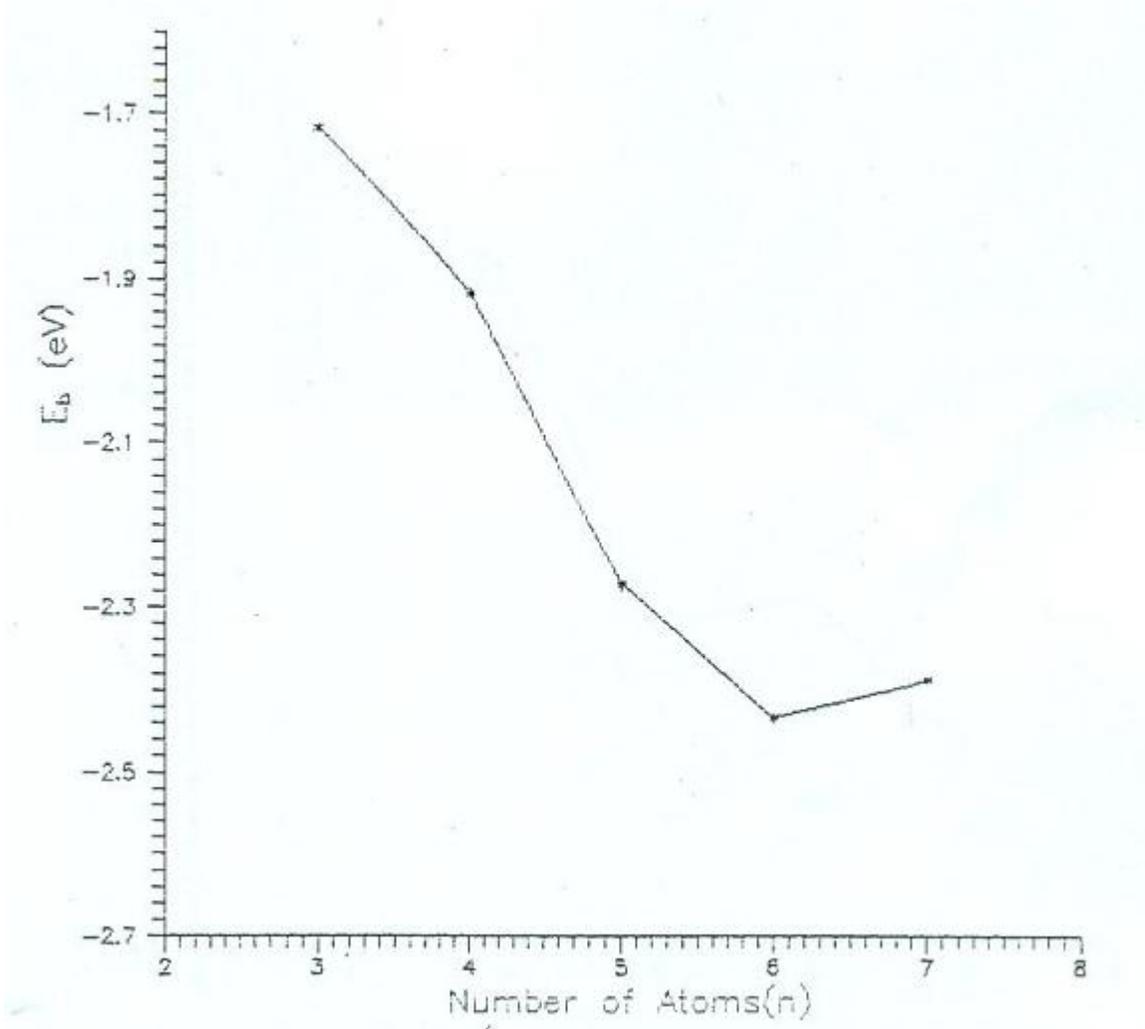
الجدول 3.III. مسافات بين الذرات المحسوبة (بوحدة Å)، وطاقات العنقود (بوحدة eV).  $E_2$  و  $E_3$  هي مشاركات الجسمين والثلاثة اجسام على التوالي، في طاقة العنقود الكلية،  $E_T = E_2 + E_3$ .  $E_b$  هي متوسط الطاقة الكلية لكل ذرة في العنقود  $E_b = E_T/n$ .  $|E_2/E_3|$  هي النسبة المطلقة للطاقات  $E_2$  و  $E_3$ . كل هذه الحسابات تمت باستخدام PEF2.

Element	Cluster code	a	$-E_2$	$E_3$	$-E_T$	$-E_b$	$ E_2/E_3 $
Se	3.1.1	2.22500	1.09739	0.06136	1.03603	0.34534	17.88471
Se	4.2.1	2.60313	2.13744	0.40967	1.72776	0.43194	5.21742
Se	5.2.3	2.45313	3.01758	0.51490	2.50268	0.50054	5.86048
Se	6.3.1	2.80313	4.26518	1.00501	3.26017	0.54336	4.24391
Se	7.3.3	2.90625	5.40358	1.34995	4.05363	0.57909	4.00280
Te	3.2.1	2.91875	0.96969	0.18686	0.78284	0.26095	5.18949
Te	4.2.1	2.85000	1.61339	0.29074	1.32265	0.33066	5.54936
Te	5.3.2	3.15625	2.46898	0.58569	1.88328	0.37666	4.21544
Te	6.3.2	3.26875	3.42496	0.85035	2.57461	0.42910	4.02773
Te	7.3.3	3.16875	4.29917	1.06296	3.23787	0.46255	4.05086

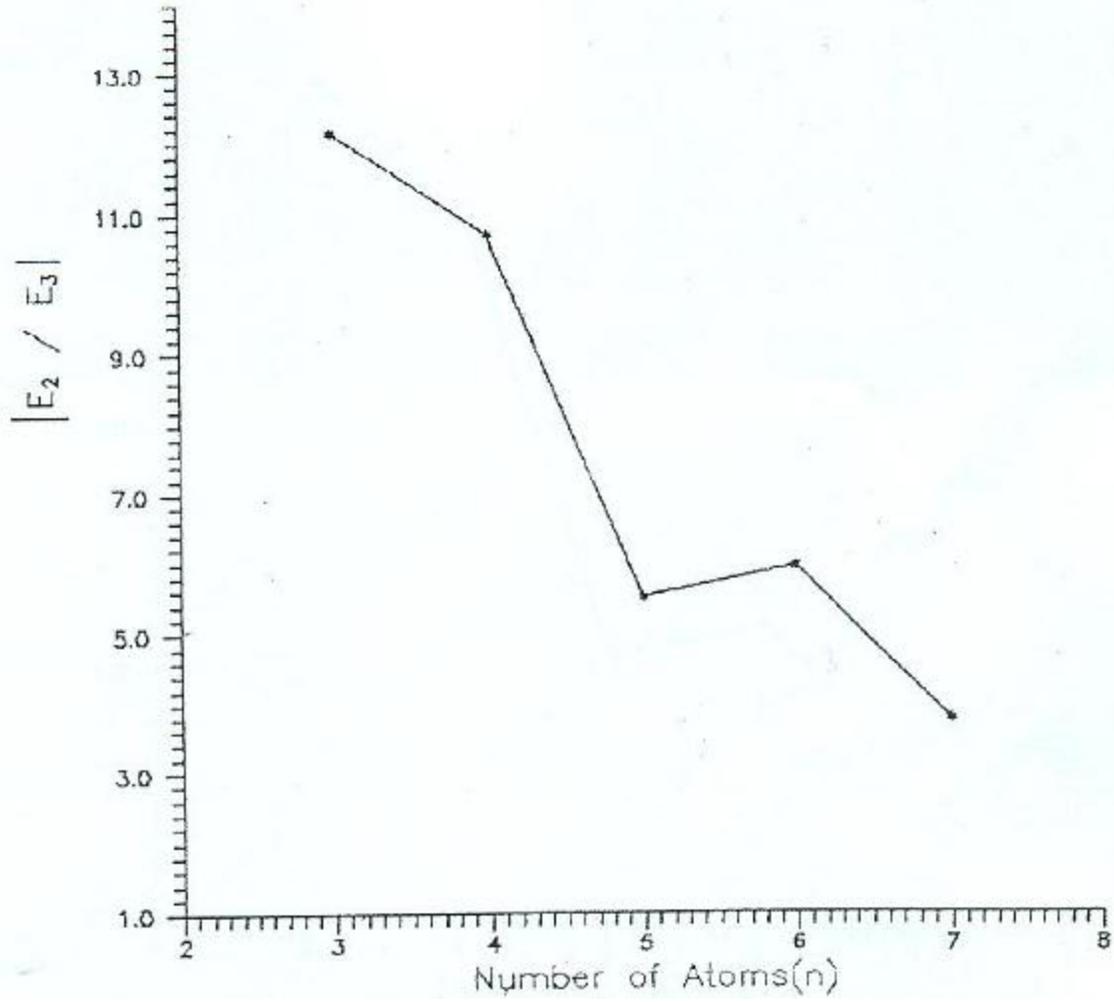
تلك التي حسبت بواسطة PEF1 و PEF2 مرسومة بالنسبة لـ  $n$  (عدد الذرات في العنقود)، موضحة في الشكل III 1 و 2 و 5 و 6 على التوالي. النسب  $|E_2/E_3|$  لطاقات الجسمين  $E_2$  والثلاثة أجسام  $E_3$  للعناقيد الميكروية Se و Te حسبت باستخدام PEF1 و PEF2 بالنسبة لـ  $n$  مرسومة وموضحة في الشكل III 3 و 4 و 7 و 8 على التوالي.



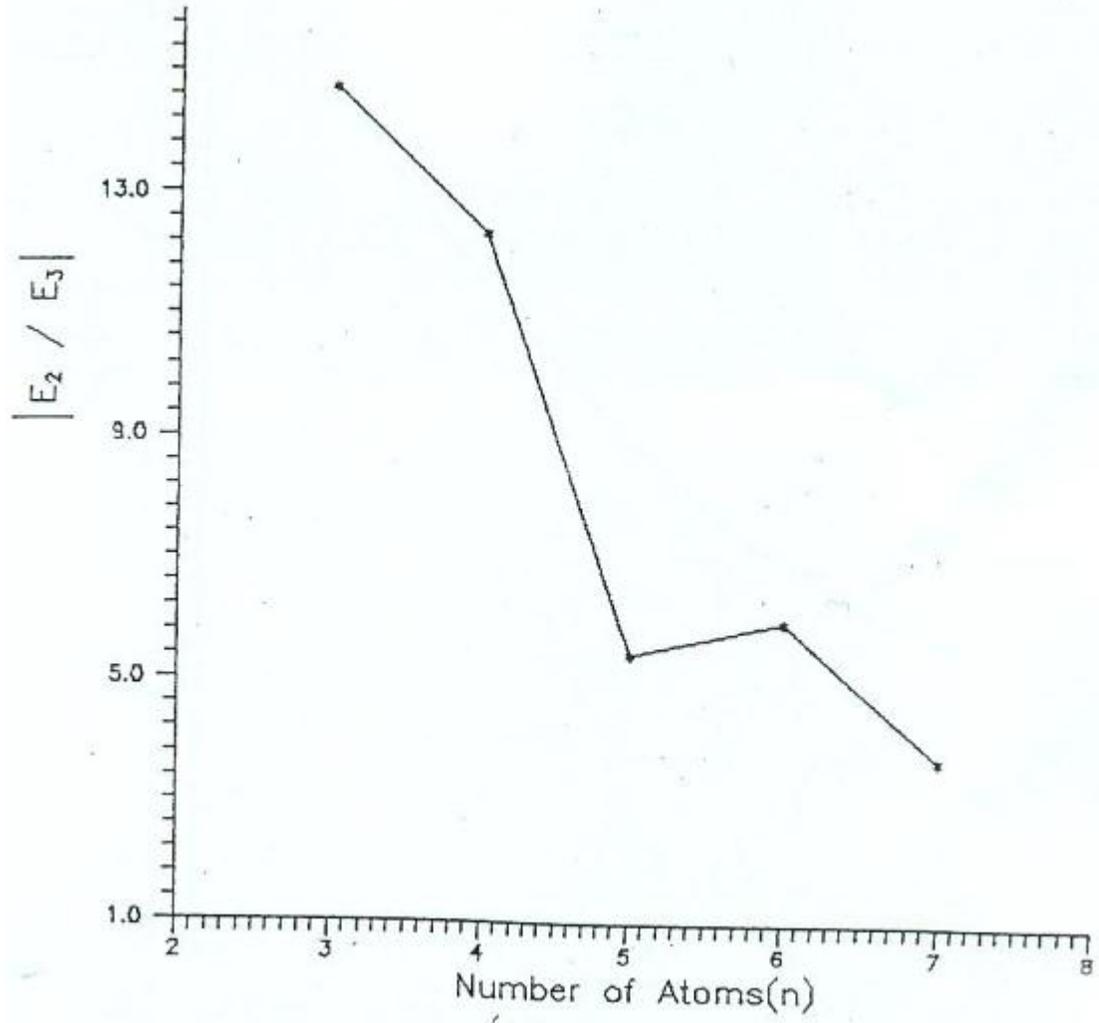
الشكل 1.III تغير  $E_b$  مقابل  $n$  للـ Se باستخدام PEF1.



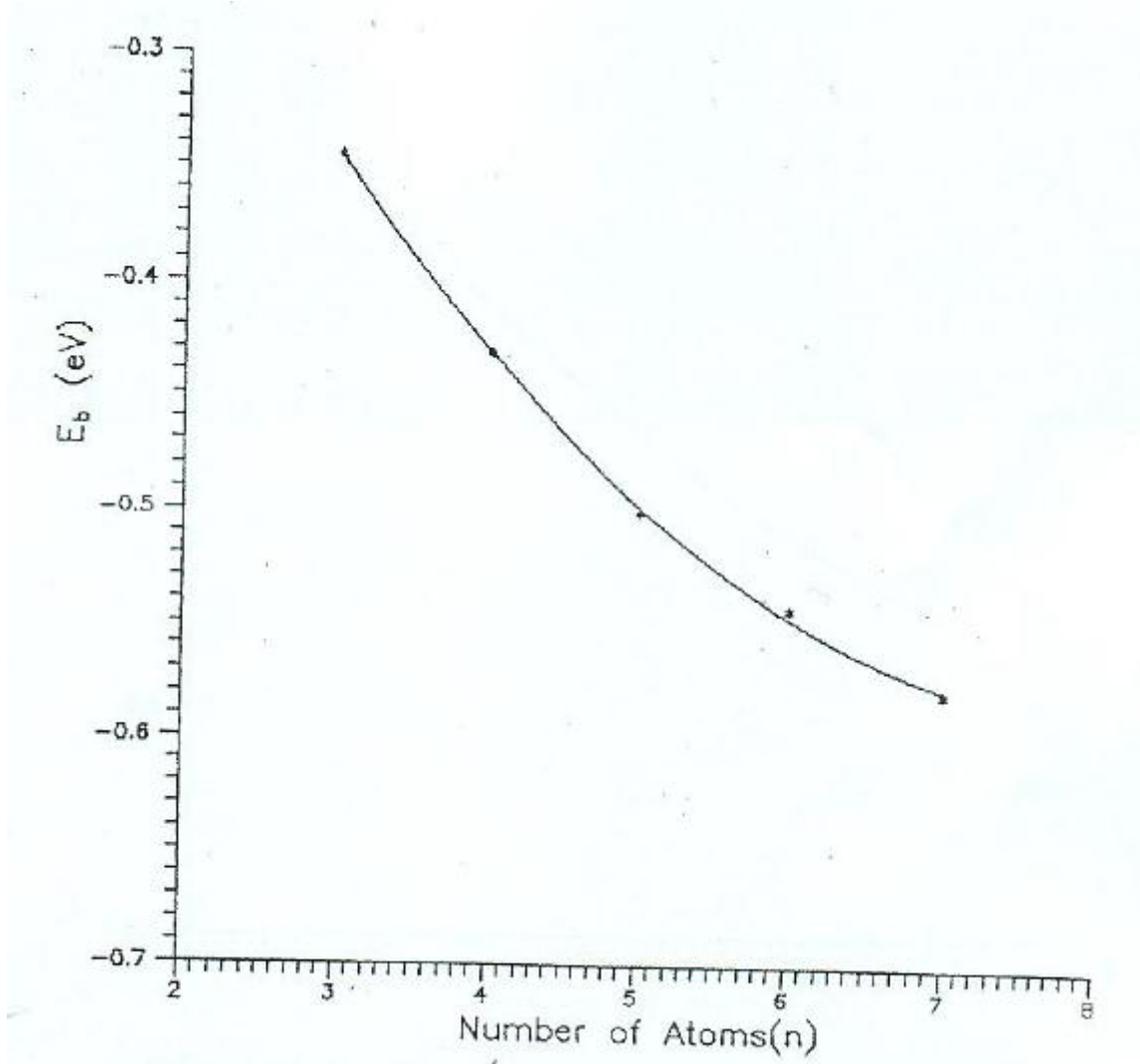
الشكل 2.III تغير  $E_b$  مقابل  $n$  للـ Te باستخدام PEF1.



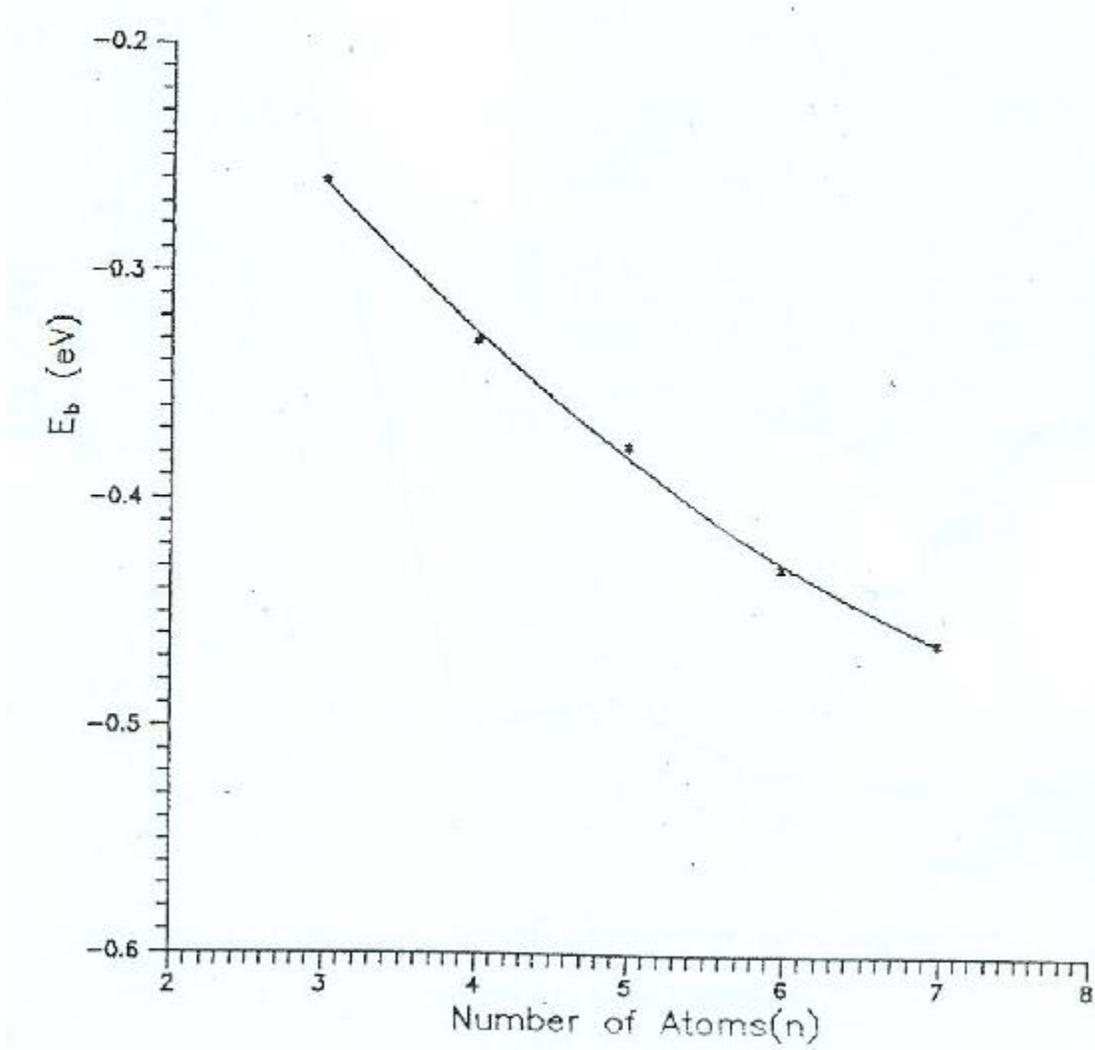
الشكل 3.III تغير النسبة  $|E_2/E_3|$  مقابل n للـ Se باستخدام PEF1.



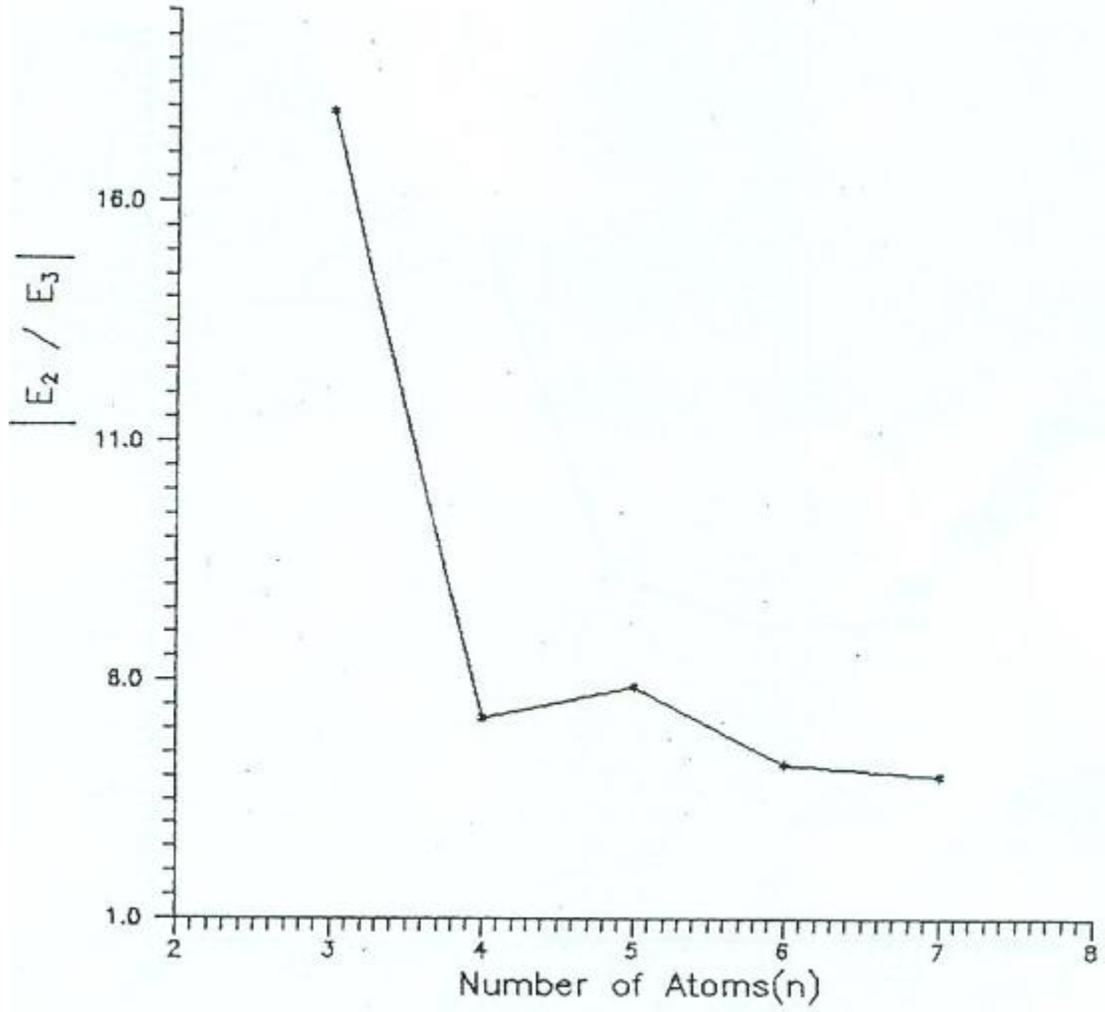
الشكل 4.III تغير النسبة  $|E_2/E_3|$  مقابل n للـ Te باستخدام PEF1.



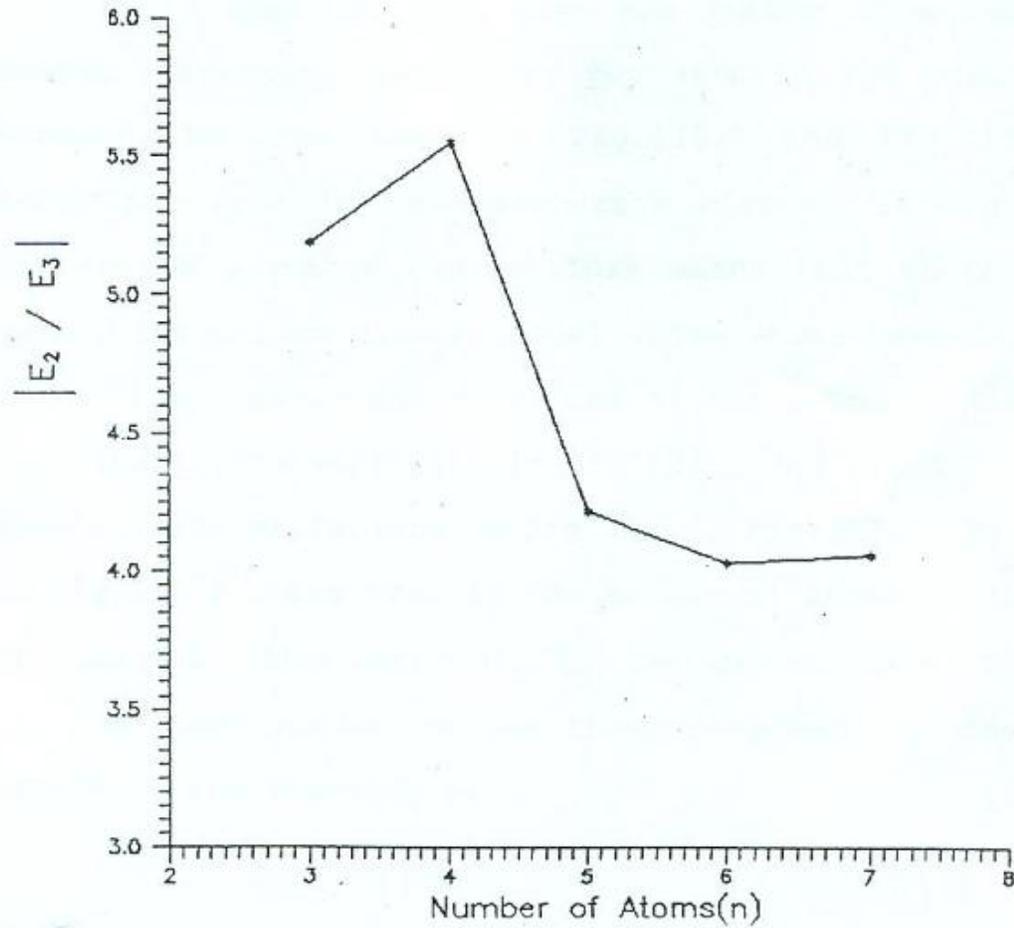
الشكل 5.III تغير  $E_b$  مقابل  $n$  للـ Se باستخدام PEF2.



الشكل 6.III تغير  $E_b$  مقابل  $n$  للـ Te باستخدام PEF2.



الشكل 7.III تغير النسبة  $|E_2/E_3|$  مقابل n للـ Se باستخدام PEF2.



**الشكل 8.III** تغير النسبة  $|E_2/E_3|$  مقابل  $n$  للـ Te باستخدام PEF2.

من المتوقع انه عندما يزداد عدد الذرات في العنقود، فان الطاقة لكل ذرة في العنقود سوف تتناقص. لكن كما نرى في الشكل III.1 والشكل III.2 ان الطاقة لكل ذرة في العنقود الذي يحتوي على سبعة ذرات اكبر من العنقود الذي يحتوي على ستة ذرات. هذا يعني ان هناك يجب ان يكون نموذج عنقود بسبع ذرات اخر ذراته تمتلك طاقة اقل من قيم الطاقة الحالية للذرات في عنقود السبع ذرات. الاختلاف في الشكل III.5 والشكل III.6 هو كما هو متوقع. الاختلافات في الشكل III.3 و III.4 و III.7 و III.8 يبين انه اذا كان عدد الذرات في العنقود يزداد فان النسبة  $|E_2/E_3|$  تصبح اقل. هذا يعني ان مشاركة جزء الثلاثة اجسام يزداد بالنسبة لجزء الجسمين.



## الجزء IV

### الاستنتاج

بنية العناقيد الميكروية الأكثر استقرارا لعنصري الـ Se و Te وجد باستخدام PEF1 و PEF2 من أنواع PEF. لا يوجد بيانات متوفرة للعناقيد الميكروية لعنصر Te في البحوث العلمية المنشورة. هناك بيانات متوفرة فقط عن العناقيد الميكروية للـ  $Se_n$  ( $n=3-8$ ).

مقارنة النتائج الحالية للعناقيد الميكروية  $Se_n$  ( $n=3-7$ ) مع القيم المنشورة في البحوث العلمية هي على النحو التالي:

$Se_3$ : الترتيب الخطي لـ  $Se_3(D_{\infty h})$  وجدت على انها اكثر بنية تركيبية استقرارا لكلا من PEF1 و PEF2. لكن الترتيب  $Se_3(D_{3h})$  و  $Se_3(C_{2v})$  وجد انه الأكثر استقرارا من ناحية الطاقة في البحوث العلمية.

$Se_4$ : وجدت البنية التركيبية  $Se_4(D_{\infty h})$  و  $Se_4(D_{4h})$  الأكثر استقرارا لـ PEF1 و PEF2 على التوالي. في البحوث العلمية المنشورة وجد ان نموذج  $Se_4(C_{2v})$  الأكثر استقرارا.

$Se_5$ : وجدنا ان البنية التركيبية  $Se_5(D_{5h})$  الأكثر استقرارا، لكل من PEF1 و PEF2. وفي البحوث العلمية كانت البنية التركيبية  $Se_5(C_5)$  الأكثر استقرارا.

$Se_6$ : في البحث الحالي، البنية التركيبية  $Se_6(D_{6h})$  و  $Se_6(D_{3h})$  هي الأكثر استقرارا لـ PEF1 و PEF2، والبنية التركيبية  $Se_6(D_{3d})$  هو الأكثر استقرارا في البحوث العلمية.

$Se_7$ : وجدنا ان للعناقيد ذات السبعة ذرات نفس البنية  $Se_7(C_{4v})$  هو الأكثر استقرارا، لكن في البحوث العلمية المنشورة نموذج الكرسي والقارب لـ  $Se_7(C_s)$  هما الأكثر استقرارا مع قيم طاقة قريبة جدا.

بنية بلورات Se و Te متشابهة مع ثوابت مختلفة. عليه يكون من المتوقع ان اكثر البنى التركيبية استقرارا للعناقيد الميكروية Se و Te لهما نفس الهندسة لأي PEF. البنية الأكثر استقرارا للعناقيد من أربعة ذرات ومن ستة ذرات لـ Se، كانت مختلفة لـ PEF1 و PEF2.

لعناقيد  $Te_n$  الميكروية، اكثر البنى التركيبية استقرارا من ناحية الطاقة لكل مجموعة معطاة في الجدول I والجدول II لـ PEF1 و PEF2 على التوالي.



النتائج الحالية لعناقيد  $Se_n$  الميكروية ليست متفقة مع القيم المنشورة في البحوث العلمية. بينت الحسابات الإلكترونية [90] ان عناقيد  $Se_n$  الميكروية تفضل أشكال puccert تشبه الحلقة، مثل عناقيد الكبريت الميكروية. يجب علينا ان نقول ان الحسابات الإلكترونية أعطت نتائج اكثر قبولاً من حسابات الجهد التجريبية. لهذا فان PEF الحالية يجب ان تعدل اكثر للحصول على نتائج افضل، وهذا ما سيكون هدفنا القادم.

تمت الترجمة في المركز العلمي للترجمة

2012-4-1

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