



الجزء 2

المسح الادبي Literature Review

1.2 عنقود الكربون Carbon Cluster

قبل العام 1984 كانت معظم المعلومات المتوفرة عن عنقايد الكربون متوفرة فقط في بعض الاوراق العلمية الكلاسيكية [4, 24, 74]. لوحظ الانبعاث الضوئي من C_3 في ذيل مذنب في العام 1881 [75]. في العام 1942 رصد Herzberg [74] نفس الانبعاث في تجربة في المختبر وبعد مرور 9 سنوات اسند هذا طيف الانبعاث هذا الى C_3 بواسطة Douglas Pitzer ووجد Clementi ان عنقايد الكربون يمكن ان تقسم الى مجموعتين، تلك التي تحتوي على 10 ذرات وتلك التي تحتوي على اكثر من 10 ذرات. كتب كلا من Pitzer وClementi وفيما بعد Hoffmann بعض الاوراق العلمية النظرية المفيدة التي تهتم بالشكل الهندسي وبالبنية التركيبية الالكترونية لعنقايد الكربون البسيطة التي تحتوي على اقل من 20 ذرة. حلل Thompson et al [77] طيف بخار الكربون المحصور في مصفوفة غاز نبييل وعدد من المهام تشتمل على عنقايد خطية وحتى تلك التي تشتمل على C_9 على اساس مجال القوة البسيط.

منذ العام 1984، توسعت الابحاث العلمية على عنقايد الكربون لتشمل عدد من المجموعات البحثية والعديد من التقنيات العملية. من ناحية علمية، هذا المجال كان غني وقد انتج عدد من المفاجآت. الاكثر ملاحظة كان عنقود الكربون C_{60} الفلورين المستقر الذي تم اكتشافه في العام 1985 بواسطة Kroto et al [78] كشيء مبتكر من الكربون. هذا الاكتشاف تم من خلال طيف زمن تحليق الكتلة (time of flight mass spectra) لعنقايد الكربون المتولدة بواسطة تقنية تبخير الليزر من فتحة فوق صوتية (laser-vaporization)



(supersonic nozzle technique). مع النجاح في انتاج كميات ماكروسكوبية (جاهرية) من C_{60} في العام 1990 [79]، اصبحت هذه المادة الجديدة جاهزة للتطبيق في الكثير من المجالات.

تم دراسة طيف امتصاص الاشعة تحت الحمراء لنمط التمدد الغير متماثل v_3 لكاربون C_3 بواسطة مجموعة Benaths [2] باستخدام طيف الانعكاس بين النجوم (interstellar reflectance spectroscopy) وكذلك بواسطة Hirota وزملاؤه [80] الذين قاموا بإجراء طيف امتصاص باستخدام ليزر دايود في التفرغ الكهربائي. توفرت بيانات عملية عن C_3^+ فقط بواسطة Faibis وزملاؤه [81] الذين قاموا بدراسة كاتيون C_3^+ للانفجار الكولومي ووجدوا بان له شكل مثلث. كل حسابات ab initio الحديثة لكاتيون C_3^+ تتفق على ان المستوى الارضي يكون في صورة تركيب منحني مع مستوى الكتروني $2B^2$ [82 – 85]. طول الرابطة هو 1.324 \AA وزاوية الرابطة هي 67.8 درجة تم حسابها عند مستوى نظرية $CCSD(T)/4s3p2d1f$ [85].

اجريت حسابات ab initio دقيقة عند المستويات HF و $MP3$ و $MP4$ و $MP4+ST(CCD)$ باستخدام المجموعة الاساسية $6-31G^*$ وذلك لدراسة تركيب وطاقات عناقيد كربون صغيرة من C_n (حيث $n = 2 - 10$) [86]. تم الاخذ بالحسبان تأثير كلا من دوال الاستقطاب والترابط الالكتروني في هذه الحسابات. تم اكتشاف تبادل فردي وزوجي هام في طبيعة الاشكال الهندسية للعناقيد حيث تمتلك العناقيد الفردية العدد تراكيب خطية والكثير من العناقيد الزوجية العدد تفضل تراكيب دورية. وجدت عناقيد فردية العدد نشطة حتى C_7 اكثر استقرارا من العناقيد المجاورة زوجية العدد. تم حساب الجهد الموضعي واستخدم كقرين مع طاقات العنقود لشرح سلوك التجزئة لأيونات عناقيد الكربون الصغيرة [86]. المسافات بين مستويات المركب $^1\Sigma^+g - ^3\Pi_{gg}$ لعنقود C_2 باستخدام مجموعة اساسية كبيرة $[5s4p3d2f1g]$ كان في توافق جيد مع البيانات العملية [87]. كذلك وجدت طريقة $CASSCF/MRCI$ بانها دقيقة لإعادة انتاج فصل كامل لـ CI بين المستويات المنخفضة لعنقود C_2 [88]. وجدت طريقة coupled-pair functional (CPF) بانها تعطي نتائج مشابهة لتلك التي تم الحصول عليها بواسطة طريقة $MP4(SDQ)$ ، عندما كان التلوث الغزلي ليس مشكلة في الطريقة الاخيرة. لقد وجد ان الطريقة الوحيدة التي تعطي نتائج دقيقة ومتوافقة لطاقة التحلل والفصل بين المستويات هي طريقة $CASSCF/MRCI$ [88].

حصل Yang et al [89, 90] على طيف الالكترن الضوئي لأيونات عنقود $C_2 - C_{48}$. حل Arnold et al الطيف الاهتزازي لعناقيد $C_2 - C_{11}$ والتي تم الحصول عليها باستخدام طيف انيون الالكترن الضوئي. انتاج عناقيد كربون طبيعية هو في الغالب يكون مصحوبا بتشكيل ايونات عنقود كربون ووفرة عدد هذه



الايونات يكون اقل بكثير من تلك العناقيد الطبيعية. النشاط الكيميائي العالي يجعلهم مركبات هامة في نمو وتلدن (معالجة حرارية) لعناقيد الكربون. الـ C_2^- يعتبر الاكثر دراسة من بين ايونات العناقيد لأنه يعرض مستويات تكافؤ الكترونية وترتبط بالنسبة الى الانفصال التلقائي للإلكترون [23]. اعلى مستوى دراسة نظرية تمت على عناقيد كاتيونات C_2^- و C_2^+ هي حسابات العناقيد المزدوجة لـ Bartett و Watts [92]. قام الباحثون بحساب طول رابطة الاتزان والتردد الاهتزازي وطاقة التحلل للأيونات. دراسات نظرية حديثة عن C_2^+ شملت حسابات MRD-CI لـ Bruna et al [93]. لايون C_3^- ، توقعت الحسابات النظرية ان هذا الايون خطي مع المستوى الارضي الالكتروني $^2\Pi_g$ [94-96]. قام Raghavachari [95] بحساب التراكيب والطاقات الذرية والترددات الاهتزازية عند المستوى QCISD(T)/6-31C* لانيون C_3^- .

يتحكم في طيف عناقيد انيون C_2^- - C_2^- الانيون الخطي إلى انتقالات الانفصال الضوئي الطبيعي الخطية [91]. تم تحديد الالفة الالكترونية (Electron affinities) للايونميرات (isomers) الخطية لعناقيد C_2^- و C_2^- و C_{11}^- بشك في حدود 0.010 eV [91]. المشاركة الخطية الى الانتقالات الخطية لطيف C_{11}^- تعطي دليلا على الانتقالات المشتملة على الايونات الحلقية او الاصناف المتعادلة. انواع انتقالات مشابهة تم التعرف عليها في طيف جزيئات اصغر اخرى، بالأخص C_6^- و C_8^- ولحد ما في C_5^- [91]. عدد كبير من عناقيد الكربون الاحادية الايون تم اكتشافها من خلال طيف الالكترون الضوئي للأيون السالب. يبدو ان الايونات الاحادية تمتلك المستوى الارضي $^2\Pi$ المتوقع [94].

يبدو ان عنقود C_2 في العديد من الاجسام الفلكية وكمستوى متوسط في العديد من التفاعلات الكيميائية [1]. عدد كبير من التجارب والدراسات النظرية كرسست لدراسة المستويات الاهتزازية والالكترونية لعنقود C_2 . يتوفر تحديد دقيق لطيف عنقود C_2 المستحث في جزء من المقياس الكبير لدراسة ab initio لـ Bauschlicher et al [94, 97, 98] و Taylor و Martin [99] الذين قاموا بحساب الطاقات الذرية لعناقيد الكربون C_n ($n = 2 - 10$) عند مستوى ab initio باستخدام طريقة augmented couple cluster ومجموعات اساسية من spdf و spdfg. الطاقات الذرية المحسوبة تتوافق مع قياسات انتشار Kundsens لـ C_n ($n = 2 - 7$) في حدود الشك التجريبي. لكن تقترح قيم حقيقية على الجانب العالي لمدى تجاربهم العملية [99]. استخدم Pradhan et al طرق multireference configuration interaction (أي التفاعل المتعدد المراجع) للحصول على الثوابت الطيفية للمستوى الارضي لـ C_2 .



تم ايجاد الاشكال الهندسية الامثل لعناقيد C_n ($n = 2 - 30$) باستخدام خوارزمية جينية (genetic algorithm ((GA)) مع طريقة محاكاة التلدين ((SA) simulated annealing) على طاقة جهد سطحية ((PES) potential energy surface) من رتبة رابطة Brenner [101]. الاشكال الهندسية كانت خطية عندما كانت n اقل من 6، وحلقة مفردة عندما كانت n بين 6 و12، وحلقة مزدوجة عندما كانت n تساوي 13 أو 14. تراكيب متعددة الحلقات بدأت عندما كانت n اكبر من 14. وجد المؤلفون ان التركيب الاكثر استقرارا من عنقود C_{20} هو التركيب الشبيه بالوعاء والعنقود C_{28} هو الفلورين، وهذا متفق بشكل جيد مع نتائج Monte Carlo و ab initio [102 - 105]. تم دراسة الاشكال الهندسية وترددات الاهتزازات التوافقية للعناقيد C_n الخطية والعناقيد C_{2n} الحلقية ($n = 2 - 9$) باستخدام طريقة B3LYP density functional وقورنت مع نتائج ab initio للعناقيد المزدوجة. للعناقيد $C_{10} - C_2$ ، ما عدا الطاقات النسبية، تكون النتائج قريبة من نفس جودة تلك التي تم الحصول عليها عند مستوى CCSD(T)/[3s2p1d] (عنقود مزدوج باستبدال مفرد وزوجي وثلاثي شبه مضطرب) [106]. الانماط الاهتزازية الملحوظة تعود إلى تراكيب الازوميرية الاربعة المسيطر: السلسلة الخطية (C_3^- , C_7^- , C_9^-) والحلقة الاحادية وحلقات الدرجة والفلورين [15].

قدرة الطرق المتطورة الحديثة مثل طرق CBS-QB3 و G3B3 لحساب الطاقات الذرية للعناقيد الصغيرة طبقت على عناقيد الكربون الصغيرة C_n ($n = 2 - 6$) [107]. طريقتي CBS-Q و G2 تبدو انها تطبق بشكل جيد على المستويات المفردة، بينما طريقة CBS-QB3 يمكن تطبيقها على اصناف جزئية مفردة وثلاثية. هذه الطرق يمكن ان تستخدم للتوقع السريع للسلوك العملي للطاقات الذرية لجزيئات صغيرة جدا والميزة انها غير مكلفة من ناحية الحسابات الكمبيوترية [107]. خواص الاستقرار لعناقيد الكربون C_n ($n = 2-6$) تم فحصها بمستوى عالي لطرق ab initio المتقدمة CBS-Q و G2 و G3 و G3B3 كذلك نظرية density functional بطريقة B3LYP/6-311++G(3df,3pd) [108]. استنتج المؤلفون ان طريقة DFT تعطي تقديرات مبالغ بها في تقدير الطاقات ولكن التوجه العام هو التقارب في اتجاه القيمة الادنى جيد جدا [108]. الخواص التركيبية والدورانية والاهتزازية لعناقيد C_n^- ($n = 3 - 13$) قد تم فحصها بواسطة طريقة B3LYP، وعندما كان ممكنا استخدمت نظرية العنقود المزدوج coupled cluster (CC) باستخدام مجموعة اساسية aug-cc-pVDZ. تم مقارنة هذه الخواص مع الاصناف المتعادلة والكاتيونية المقابلة لها. تتعرض السلاسل الخطية وال-cumulenic زيادة كبيرة في طول الرابطة وزيادة في الحجم عند الاتصال



الالكتروني الاديبياتيكي. معظم السلاسل مثل C_5 و C_7 و C_8 و C_9 و C_{10} اصبحت منحنية قليلا في الشكل الانيني لتأثيرات Renner-Teller [25].

تم الحصول على مزايا طاقات التحلل وطاقة الجهد السطحي لعناقيد الكربون $C_2 - C_{10}$ بواسطة *ab initio* او النتائج العملية والتي تم مقارنتها مع تلك التي تم الحصول عليها من الشبه تجريبية لطرق MINDO/3 و MNDO و AM1 و AM3. طريقة ال- MNDO/3 مع المعاملات القياسية تعطي حساب جيد بشكل مدهش ل- PES لعناقيد الكربون $C_2 - C_{10}$. اداء الطرق الاخرى اسوء بكثير مع معاملاتها القياسية [109].

استخدم Curtiss و Deutsch [110] طريقة G2 لحساب طاقات الكربون النقي، والسليكون النقي وخليط من عناقيد ثلاثي ذرات الكربون - سليكون. استخدمت الطاقات المحسوبة لاشتقاق دقيق لطاقات الربط، والتي قورنت مع القيم العملية. طاقة ربط المحسوبة بواسطة G2 لعنقود C_3 الخطي كانت 316.8 kcal/mol مدرجة في جداول JANAF [111]. الالفة الالكترونية لعناقيد $C_3 - C_6$ الخطية تم تحديدها بشكل نظري باستخدام طريقة *ab initio* والتي تدمج مدار الترابط ذو الرتبة الاولى وطرق العنقود المزدوج. القيم المحسوبة [112] كانت اقل من تلك المقدرة عمليا بواسطة Smalley [89].

حسابات *ab initio* عند مستوى CISD/DZP تتوقع ان العدد الزوجي من عناقيد الكربون C_4 و C_6 و C_8 تظهر ايزوميرين بتراكيب منخفض الطاقة، وسلسلة خطية مع مستوى الكتروني ارضي \sum_g^- ، وحلقة دائرية 1A_g . معظم التوقعات النظرية تتفق مع التركيبيين منخفضي الطاقة، والتركيبي الخطي والثماني. على أي حال وجد عدم توافق كبير لهذه التركيبي في القيمة الدنيا الحقيقية. الحسابات النظرية التي ظهرت منذ مراجعة Van Zee و Weltner [1] شملت دراسة شكل التفاعل للتركيب الالكتروني للشكل الخطي لعناقيد C_4 و C_6 و C_8 و C_{10} بواسطة Lian و Schaefer [113] و Andreoni et al [114] باستخدام طريقة Car-Parrinello للحصول على التراكيب الامثل لعناقيد C_4 و C_{10} . استخدم Adamowicz [115] مدارات الترابط ذات الرتبة الاولى لحساب الالفة الالكترونية لكلا من ايزوميرات عنقود C_4 عند مستوى العنقود المزدوج. اختبر Lammertsma et al [116] الطبيعة الغير عادية لرابطة حلقة التقاطع للايزومير الثماني باستخدام طريقة MP4. قام Martin et al [117] بدراسة الاشكال الهندسية والطاقات والترددات الاهتزازية لعنقود C_4 . تم حساب الشكل الهندسي والترددات الاهتزازية عند مستوى MP2 وتم الحصول على الطاقات النسبية عند المستوى QCISD(T). لقد وجدوا ان فرق الطاقة بين التراكيب الخطية والحلقية هو 4.23 kcal/mol بتفضيل التركيب الثماني.



تعرض عنقود الكربون C4 لدراسات عملية مكثفة [122 – 118, 77]. في معظم هذه الدراسات، الاشكال الهندسية التي اخذت في الحسبان كمرشح ممكن للمستوى الالكتروني الارضي هي الاشكال الاحادية الحلقة والخطية او القريبة من الخطية. استخدمت طرق MRCI لحساب اشكال هندسية متزنة لتراكيب C₄ مختلفة باستخدام مجموعات قاعدة كبيرة لمدارات طبيعية ذرية. وجد ان المستوى الارضي خطيا للأصناف المتعادلة والانيونية والكاتيونية [123]. درس Parauk وAlmof [123] الشكل الهندسي والتراكيب الالكترونية والطاقات النسبية لسلاسل cumulenenic و polyacetylenenic الخطية والتركييب الثماني عند مستوى CASSCF وMRCI. وجد المؤلفون ان التركيب Cumulenenic الخطي اقل قليلا في الطاقة من الازومير الثماني. على أي حال، تأثرت الطاقات النسبية بشدة بالحجم لمجموعة القاعدة المستخدمة واستخدام مجموعة قاعدة اكبر يؤدي الى تقليل طاقة التركيب الثماني. كما درس المؤلفون امكانية ان يكون العنقود C₄ الخطي منحني قليلا كما جاء بواسطة دراسة ESR من خلال حساب دالة الجهد لنمط الانحناء. وجد المؤلفون ان دالة الجهد توافقية (harmonic) جدا، مما يشير إلى ان العنقود C₄ الثلاثي خطيا وصلبا مقارنة بالنسبة للعنقود C₃. استخدم Watts et al [125] مستوى CCSD(T) من النظرية مع مجموعات قاعدة كبيرة، والتي تشمل على دوال f وg لحساب التراكيب وترددات الاهتزاز والطاقات النسبية للمستويات الالكترونية الارضية لسلسلة cumulenenic وحلقة الدراجة للعنقود C₄. تم حساب الاشكال الهندسية والترددات وشدة الاشعة تحت الحمراء باستخدام مجموعات قاعدة مختلفة. القاعدة الاكبر والاكثر اكتمالا التي استخدمت كانت مجموعة قاعدة PVTZ. للايزومير الخطي كان حساب اطوال الرابطة هي 1.284Å و 1.306Å لأطوال الرابطة الداخلية والخارجية على التوالي، عند مستوى CCSD(T)/PVTZ. بالرغم من تأثير زيادة الاستقطاب لدوال القاعدة وكذلك تضمين الاثارة الثلاثية يؤدي إلى تفضيل الازومير الثماني، واجريت اعلى مستوى من الحسابات، ومستوى CCSD(T)PVTZ كشفت ان الازومير الثماني هو التركيب الاقل في الطاقة.

حسب كلا من Martin و Taylor [126] اطوال الرابطة والترددات الاهتزازية والشدة عند مستوى CCSD(T)/cc-pVDZ من النظرية لعناقيد C₂ – C₁₀. بتوسيع حساب الترددات الاهتزازية للعديد من سلاسل الكربون الخطية مع القيم العملية المعروفة، توقع المؤلفون ان تردد الاستطالة الغير متماثلة v₄ هو $1442.5 \pm 28 \text{ cm}^{-1}$ ، وهذا متفق مع دراسة المصفوفة بواسطة Kranze و Graham [127]. الخواص التركيبية والاهتزازية لعناقيد الكربون ذات الحلقة الكبيرة و الخطية C_n⁺ (n = 4 – 19) تمت دراستها بالتفصيل بواسطة استخدام طريقتي DFT و CCSD(T). الدالتين B3LYP و B3PW91 بالاقتران مع



مجموعة قاعدة cc-pVDZ استخدمت في حسابات DFT. تم الحصول على الاشكال الهندسية والترددات الاهتزازية مع كلا المخططين وكانتا متشابهتين وتقارن بشكل جيد مع نتائج حسابات العنقود المزدوج CCSD(T)/cc-pVDZ. استنتج المؤلفون ان كلا من طريقتي DFT و CCSD(T) يمكن ان تستخدم كأدوات يعتمد عليها لدراسة التركيب والطاقات للأنظمة العالية الترابط مثل كاتيونات عنقود الكربون [128]. استخدم Muhljauser et al حسابات MRCI ذات مقياس كبير لحساب الطيف الالكتروني الرأسي لعناقيد C_4 في اشكالها الهندسية الخطية والثمانية. الطيف الالكتروني للتراكيب الخطية والثمانية لعنقود C_4 كانت مختلفة جدا، على الاقل في مدى الطاقة المنخفض حتى 4.5 eV، وكما هو متوقع حدوث انتقالات قوية في الايزومير الثماني ليبدأ بعد تجاوز 6.5 eV، بينما العنقود C_4 الخطي يمكن دراسة خواصه الطيفية بسهولة في مدى 5.2 eV.

استخدمت حسابات MRD-CI لتحديد الخواص الجزيئية لعناقيد الكربون الخطية C_n ($n = 3 - 6$) في المستويات الارضية والمثارة بالنسبة إلى عمليات التحلل الضوئي [130]. توقعت الحسابات في انفصال العناقيد الاحادية والثلاثية بين المستويات $^1\Pi_u$ و $^1\Pi_g$ التي تظهر من نفس الشكل هي عند حوالي 1 eV. الحالة نفسها لعنقود C_2 . تم تحديد كلا من الطاقة والتركيب لعناقيد الكربون الخطية C_n ($n = 3 - 6$) بواسطة طريقتي CASSCF و MRD-CI [130]. وجد Watts et al [131] ان ايون عنقود C_4 خطيا مع المستوى الالكتروني الارضي $^2\Pi_g$ وهذا التركيب الخطي اكثر استقرار من التركيب الثماني بمقدار 30 kcal/mol. كما توقع المؤلفون ان التراكيب الخطية والثمانية للعناقيد المتعادلة والكاتيونية هي تقريبا متماثلة من ناحية الطاقة. استخدم Schmatz و Botschwina [132] حسابات RCCSD(T)/256 cGTO's (cc-pVOZ) على مقياس كبير لتحديد اطوال رابطة الاتزان للمستوى الارضي لعنقود C_4^- ووجد انه يساوي 1.336 Å و 1.277 Å لأطوال الرابطة الداخلية والخارجية على التوالي. بالمقارنة مع عنقود C_4^- ، هناك القليل من المعلومات المتوفرة عن عناقيد كاتيون C_4^+ . اجرى Raghavachari [133] حسابات HF و MP4 على تركيب الازوميرات لعناقيد $C_2 - C_6$ وايوناتها. بينت النتائج ان الازوميرات الخطية والثمانية متماثلة في الطاقة تقريبا وتظهر مستويات الكترونية ارضية $^2\Pi_g$ و $^2B_{1n}$ على التوالي.

العنقود C_5 هو عنقود الكربون الذي يمكن رصده بشكل كبير في مصدر فلكي، حسابات AB initio بواسطة Raghavachari و Binkley [86] كانت الاولى التي اخذت في الحسبان الطاقات النسبية للايزوميرات الخطية والحلقية لعنقود C_5 . وجد ان المستوى الارضي هو cumulene خطي مع مستوى الكتروني $^1\Sigma_g^+$



والذي هو الاكثر استقرار من ايزومير حلقي عند ادنى طاقة بأكثر من 60 kcal/mol. حسب كلا من Adamowicz و Kurtz [134] اطوال الرابطة والترددات الاهتزازية لعنقود C_5 باستخدام مدارات الترابط ذات الرتبة الاولى مع تقنيات العنقود المزدوج وعند مستوى *MP2/6-31G [135]. افاد Botschwina [136] ان بأكبر مقياس للحسابات على عنقود C_5 . طريقة CCSD(T) مع ترابط كل الالكترونات واستخدام مجموعة قاعدة كبيرة من 275 cGTO's ومجموعة قاعدة (CC-PVQZ) لحساب شكل الهندسي للمستوى الارضي وترددات الاهتزازات التوافقية. اجريت حسابات HF و MP2 و CCSD ايضا باستخدام نفس مجموعة القاعدة للمقارنة. من المعروف ان انيونات عنقود الكربون الزوجية العدد تظهر مستويات الكترونية مثارة مرتبطة والدراسات العملية لانيونات فردية العدد تشير ايضا إلى انها تعرض مستويات الكترونية مرتبطة [139 – 137]. توقعت حسابات عند مستوى ROHF/DZP لعنقود انيون كربون C_5 ان العنقود سوف يكون خطيا مع مستوى الكتروني ارضي ${}^2\Pi_g$ [94, 140]. تم حساب اطوال رابطة الاتزان هي 1.309 Å و 1.269 Å لاطوال الرابطة الداخلية والخارجية على التوالي [94]. تم دراسة انيون C_5 عمليا باستخدام انيون الكترولون ضوئي [91] وطيف الامتصاص الالكتروني في مصفوفات الغاز النادرة [139]. هناك القليل من المعلومات حول تركيب وطيف العنقود C_5^+ . وجد Raghavachari [133] مستويين طاقة منخفضة للمستويين الالكترونيين الارضيين ${}^2\Sigma_u^+$ و ${}^2\Pi_g$ باستخدام طريقتي HF و MP4. وجد المؤلف ان المستوى ${}^2\Sigma_u^+$ اقل في الطاقة من المستوى ${}^2\Pi_g$ بمقدار 9.2242 kcal/mol.

لقد تبين ان المستوى الارضي لعنقود C_5 خطيا. وهذا متفق مع تجارب التبخير بالليزر. تم ايجاد افضل الاشكال الهندسية عند مستوى HF باستخدام مجموعة قاعدة D95، ثم اعيد ايجاد الشكل الامثل عند مستوى *HF/D95. لادنى طاقة ايزوميرات C_5 شمل ترابط الالكترولون من خلال نظرية second order moller plesset perturbation الشاملة (شملت على المدارات الداخلية)، باستخدام مجموعة قاعدة *D95 عند الشكل الهندسي الامثل *HF/D95 [141]. استخدم Gijbels et al [142] نظرية GI واكتشف ان حساب *6-311+G المتضمنة في حساب GI ادت الى مشكلة SCF ذات شرط سيء لعنقود C_5 بسبب الاعتماد الشبه خطي على مجموعة القاعدة.

استخدم Ray و Islam كلا من مستويات HF و MP2 لحساب التراكيب الالكترونية وطاقات الترابط لعناقيد الكربون المتعادلة والمشحونة بشحنة موجبة تحتوي على ما يقارب 28 ذرة. تم توقع الاعداد السحرية عند هذه المستويات وكانت 5, 7, 10, 14, 18, 22, 26, n [143]. استخدم Hanrath و Peyerimhoft



[144] حسابات MRCI مكثفة لحساب وتحليل الطيف الالكتروني منخفض الطاقة لعنقود C_5 الخطي. لقد استنتج ان المهمة السابقة لقياس القمة عند 2.43 eV على انها $^1\Pi_g-X^1\Sigma_g^+$ يجب ان تراجع.

تم حساب عدد من التراكيب الحلقية لعنقود C_n ($n = 3 - 31$) عند المستوى B3LYP/6-31G* وتمت دراسة خواصها [145]. بينت النتائج حلقات زوجية العدد تمتلك رابطة مختلفة عن الحلقات الفردية العدد. يشير تحليل MBO ان عناقيد C_6 و C_{10} و C_{14} و C_{18} و C_{22} و C_{26} و C_{30} تمتلك رابطتين π كبيرتين غير موضوعية والعناقيد C_8 و C_{12} و C_{16} و C_{20} و C_{24} و C_{28} تمتلك رابطة π واحدة كبيرة غير موضوعية. لقد استنتج ان C_4 اروماتية لأنها تمتلك شكل مختلف، وهذا يجعلها تمتلك رابطة خاصة. بالإضافة الى ان تراكيب C_n الخطية تم حسابها لمزيد من الدراسة حول طبيعة التراكيب الحلقية C_n [145].

2.2 عنقود السليكون Silicon cluster

يعتبر السليكون من اهم مواد اشباه الموصلات في الصناعة الالكترونية الدقيقة. هناك العديد من المراجعات للدراسات النظرية والعملية التي اجريت حول فهم طبيعة تركيب واستقرار عناقيد السليكون [146]. كشفت هذه الدراسات ان التركيب الهندسي لعناقيد السليكون Si_n تختلف عن البلورة الكتلية للسليكون. تركيبها وخواصها تعتمد على حجم العنقود. الشكل الهندسي والطاقة لعناقيد سليكون صغيرة تم دراستها بدقة بواسطة حسابات ab initio والتي شملت على تأثيرات دوال الاستقطاب والترابط الالكتروني [38]. اجريت الحسابات عند مستوى MP4/6-3-31G*. كانت النتائج المتعلقة بعنقود Si_2 متوافقة جيدا مع حسابات ab initio. تم التوقع لعناقيد $Si_3 - Si_7$ مستوى ارضي مفرد مع اشكال هندسية بتراكيب تقابل المثلث والمستوى الثماني والهرم المثلثي والهرم المثلثي بحافة قبعة والقبة الثلاثية لرباعي الاسطح على التوالي [38]. اذا استمر نهج التصغير فان اجهزة دقيقة سوف تصل لحجم العنقود الذري. في هذا الحجم، يكون تركيب وخواص المواد مختلفة تماما عن تلك الخواص للمواد الكتلية. على سبيل المثال عناقيد صغيرة Si_n ($n = 2 - 10$) تعرض تناسق عالي بالمقارنة مع الرابطة الرباعية للشبكة البلورية الماسية والتي تتميز بطور بلوري مستقر وطور امورفس. عناقيد السليكون بحجم كبير بعض الشيء تعطي تغيرات كبيرة في نشاطها الكيميائي، بالاعتماد على عدد الذرات في العنقود [147]. اجريت حسابات الدوال الكوانتية الكيميائية ذات الكثافة الموضوعية لعناقيد صغيرة $Si_2 - Si_{10}$ [146]. بينت هذه الدراسات ان عناقيد السليكون الصغيرة



تكون مدمجة اكثر وتختلف كثيرا في أي تركيب والتي يمكن استنتاجها من نماذج البلورات الدقيقة المعتمدة على الشبكة الماسية للسليكون. عرفت العناقيد المحتوية على عدد 4 و6 و7 و10 ذرات بالأعداد السحرية (magic numbers) لعناقيد السليكون الصغيرة وطاقات المستوى الارضي لهذه العناقيد متوافقة مع ملاحظات ونتائج تجارب الالكترن الضوئي والتجزئة الضوئية [146]. عناقيد السليكون الصغيرة هي الاكثر اهمية لان النتائج الحديثة لسلوك التجزئة لعناقيد السليكون على عناقيد متبلورة كبيرة حيث ايونات Si^+ و Si_2^+ تبخرت عند طاقة ليزر عالية [148].

في الاعوام القليلة الماضية تم التحقق عمليا من تركيب المستوى الارضي لعناقيد Si_n ($n = 2 - 8$) ما عدا $n=5$ [10, 30, 42]. من ناحية نظرية بينت عناقيد Si_2 و Si_3 و Si_4 انها تمتلك تراكيب هندسية ثنائية الابعاد، بينما عنقود Si_5 يمتلك تركيب هرمي مثلثي ثلاثي الابعاد من تماثل $D_{(n-2)h}$.

اجريتا حسابات تفاعلية كاملة ((FCI) full configuration interaction) ل Si_2 مع استقطاب zeta الموجب مزدوج التكافؤ على مجموعة قاعدة جسيم واحد. الطريقة الوحيدة التي اعطت نتائج دقيقة متوافقة لطاقة التفكك والمسافة الفاصلة بين المستويات لعنقود Si_2 هي طريقة CASSCF.MRCI والتي تتوقع مستوى $^3\Sigma_g^-$ لتكون هي مستوى الكتروني ارضي [88]. بطريقة حساب مختلفة، تم الحصول على افضل شكل هندسي من خلال كلا من الجهد المركزي الفعال ((ECP) effective core potential) ومجموعات قاعدة *6-31G عند مستوى MPa. يمتلك العنقود Si_2 مستويات طاقة الكترونية ثلاثية منخفضة، المستوى $^3\Sigma_g^-$ والمستوي $^3\Pi_g$. تم حساب المستوى $^3\Pi_g$ ليكون الاكثر استقرارا من المستوى $^3\Sigma_g^-$ مع كلا من ECP و*6-31G، لكن مجموعة قاعدة اكبر، مجموعة القاعدة 6s5p3d2f1g، وجد بالحساب ان المستوى $3\Pi_u$ اكثر استقرارا من المستوى $^3\Sigma_g^-$ [149]. استنتج كلا من Raghavachari و Rohlffing [149] ان عنقود Si_3 يمتلك مستوى ارضي الكتروني $C_{2v}^1A_1$ مثلثي الشكل مع المستوى $D_{3h}^3A_2$ بطاقة قليلة تصل لحوالي بضعة kcal/mol، مع كلا من مجموعات القاعدة ECP و*6-31G، عند المستوى MPn. استخدم Deutsch و Curtiss [110] الطريقة النظرية G2 لحساب الطاقة لعنقود Si_3 [110] وبين ان عناقيد Si_3 تمتلك عدد 2 ايزومير، منها ايزومير مثلثي متساوي الساقين والآخرى ايزومير مثلثي متساوي الاضلاع. دراسة Neumark et al [50] طيف الالكترن الضوئي لانيونات Si_3 و Si_4 . بين كلا الانيونين اهتزازات متعاقبة في المستويات الالكترونية المختلفة للعناقيد المتعادلة.



تم دراسة البنية التركيبية والطاقة لأيونات عناقيد السليكون $Si_2 - Si_{10}$ الصغيرة التي تحمل شحنة سالبة باستخدام طرق *ab initio* الدقيقة. تأثير دوال الاستقطاب، ودوال الانتشار والترابط الإلكتروني أخذت أيضا بالاعتبار. في معظم الحالات هناك توافق جيد بين تركيب المستوى الأرضي لأيونات السالبة والأصناف المتعادلة [37]. بين كلا من Raghavachari و Rohlring [56] ان دمج طيف الإلكترون الضوئي للأيون السالب وحسابات *ab initio* عززت تركيب المستوى الأرضي لعناقيد Si_3 و Si_4 التي اشير لها من قبل. بعض المستويات المثارة و *metastable* (مستويات بمتوسط عمر كبير نسبيا) لانيون Si_4 تم تشخيصه نظريا بطرق الترابط المداري من الرتبة الاولى (HF) والعنقود المزدوج. ثلاثة مستويات ثنائية لعنقود انيون Si_4 تم تحديدها [150]. استخدم DePristo et al [151] كلا من تقريب الكثافة الموضعية وتصحيحات الانحدار لحساب المستوى الإلكتروني الأرضي، والشكل الهندسي المتزن، والترددات الاهتزازية وطاقة الربط للعديد من ايزوميرات عناقيد Si_n ($n = 2 - 8$). النتائج التي تم الحصول عليها كانت متفقة بشكل جيد مع بعضها البعض. طاقات الربط المحسوبة مع دالة الترابط الانحدارية كانت متوافقة بشكل جيد مع النتائج العملية لعناقيد Si_2 و Si_3 . اجري كلا من Curtiss و Deutsch [110] حساب G2 لعنقود Si_3 وحدد موضع مستويين منخفضين للايزوميرات. الاول هو مستوى C_v مثلثي متساوي الساقين 1A_1 والثاني هو مستوى D_{3h} مثلث متساوي الاضلاع $^2A'$ ، يقع فوق مستوى C_{2v} بقليل. عند المستوى G2 يكون D_{3h} ايزومير مثلثي متساوي الاضلاع يقع عند طاقة 3.5 kcal/mol اعلى من C_{2v} المثلي متساوي الساقين. طاقة الربط المحسوبة لمثلث متساوي الساقين كانت 170.9 kcal/mol، بتوافق جيد مع القيمة العملية [111, 152, 153]. نتائج G2 كانت ايضا متوافقة مع بعض الدراسات النظرية السابقة [147 - 154]. اجري Sabin et al [155] حسابات MP4 لتحديد الشكل الهندسي للمستوى الأرضي لعنقود Si_3 . لقد وجدوا ان هذا الجزيء يمتلك مستوى 1A_1 مثلثي متساوي الساقين مع زاوية قمة بمقدار 80.6 درجات. توقعت حسابات HF ان عنقود Si_3 منحني. اسند كلا من McLeod و Weltner [158] الامتصاص الضعيف عند 2.7 eV إلى عنقود Si_3 وذلك الذي عند 2.2 eV لعنقود Si_4 على التوالي. لم يتمكن Sabin et al [155] من تحديد الامتصاص بجوار 2.7 eV واقترح ان القمة عند 2.2 eV قد تكون بسبب الانتقال الضعيف $^1A_1 \leftarrow ^1B_1$.

اول بحث علمي ناقش تركيب الاتزان والترددات الاهتزازية والطاقات النسبية لعنقود كاتيون Si_3 كتبت بواسطة Pascoli et al [159]. اجريت الحسابات عند CCSD(T) ومستويات دالة الكثافة DFT. وجد المؤلفون بشكل غير غامض ان عنقود الكاتيون Si_3 التوافقي يمتلك تركيب حلقي. حسب Zhao و Balasubramanian الشكل الهندسي الامثل وطاقة الفصل لمستويات الكترونية منخفضة لأصناف متعادلة



وكاتيونية وانيونية لعنقود Si_5 باستخدام طرق MP2 و CASSCR تبعتها طريقة MRSDCI. اجريت الحسابات ايضا عند مستوى *CCSD(T)/6-31+G. كلا من العنقود المتعادل والانيوني لعنقود Si_5 يمتلك تركيب هرمي مثلثي D_{3h} لكن كاتيون Si_5 يمتلك تركيب C_{2v} هرمي مثلثي غير منتظم [161]. من ثوابت الدوران للأصناف العادية ونظائر ^{29}Si و ^{30}Si ، تم الحصول على التركيب الهندسي الدقيق. توقع ان يكون العنقود Si_3 مثلث متساوي الساقين مع ترابط مع القمة بطول 2.177 \AA وزاوية قمة بمقدار 78.10 درجة [95].



الجزء الرابع

Carbon C_n ($n = 2 - 4$), Silicon Si_n ($n = 2 - 4$) and Carbon-Silicon Si_nS_m ($n = 1 - 3, m = 1 - 3, n + m = 4$) Nanoclusters

I 1.4. عناقيد الكربون C_n النانوية ($n = 2 - 4$):

اجريت حسابات ab initio لتحديد الشكل الهندسي الامثل، والطاقة والترددات الاهتزازية لعناقيد C_2 و C_3 و C_5 المتعادلة والانيونية والكاتيونية. استبعدت الترددات الاهتزازية التخيلية المصاحبة للتراكيب. في العمل الحالي بدأ HF/STO-3G ذو الشكل الهندسي الامثل، اجريت حسابات لعناقيد C_2 و C_3 عند المستويات HF و B3LYP و LSDA و MP2 و MP4SDTQ و CCSD(T) باستخدام مجموعات قواعد 6-31+G* و 6-31+G# و aug-cc-pVDZ و cc-pVTZ. للعنقود C_4 ، اجريت الحسابات عند المستويات HF و B3LYP و MP2 باستخدام مجموعة القاعدة 6-311+G*. بالإضافة الى ان الحسابات التي اجريت لعناقيد C_2 و C_3 و C_4 كانت عند المستوى G3. وللتقليل من المساحة المطلوبة لعرض البيانات فان النتائج عند مستويات MP2/6-311+G* و MP4SDT/aug-cc-pVTZ و مستويات HF/6-31G* و MP2/6-31G* لطريقة G3 سوف تعرض هنا.

طاقة الربط لكل ذرة للعناقيد المتعادلة تم حسابها من

$$E_b = \{ [nE(C)] - [E(C_n)] \} / (n) \quad 4-1$$

حيث $E(C_n)$ هي الطاقة الكلية الامثل للعنقود.

طاقة الربط لكل ذرة للعناقيد الانيونية تم حسابها من

$$E_b = \{ E[(C^-) + n - 1E(C)] - [nE(C^-)] \} / n \quad 4-2$$

حيث $nE(C^-)$ هي الطاقة الكلية الامثل للعنقود.

طاقة الربط لكل ذرة للعناقيد الكاتيونية تم حسابها من



$$E_b = \{E[(C^+) + n - 1E(C)] - [nE(C^+)]\} / n \quad 4-3$$

حيث $nE(C^-)$ هي الطاقة الكلية الامثل للعنفود.

جهد التأين الرأسي تم حسابه من

$$VIP = E_n^+ - E_n \quad 4-4$$

حيث C_n^+ هي الطاقة الكلية للعنفود الكاتيوني المقابل عند الشكل الهندسي المتعادل. الفة الالكترن الرأسي تم حسابه من

$$VIP = E_n - E_n^- \quad 4-5$$

حيث E_n^- هي الطاقة الكلية للعنفود الانبوني المقابل عند الشكل الهندسي المتعادل. فجوة HOMO-LUMO تم حسابها كفرق طاقة بين اعلى مدارات جزيئية مشغولة وادنى مدارات جزيئية غير مشغولة عند $MP2=Full/GTLarge$. كما اشير من قبل، كل الحسابات اجريت باستخدام Gaussian '03. اجريت نفس الحسابات لـ N_n و Si_n .

يبين الشكل 1-4 وحتى الشكل 3-4 اشكال عناقيد C_2 و C_3 و C_4 المتعادلة والانيونية والكاتيونية على التوالي. وكذلك طول الرابطة والزوايا، كلما كان ذلك ممكنا، حسبت عند مستوى $MP2(full)/6-31G^*$ لطريقة G3 مشمولة ايضا في الشكل 1-4 وحتى الشكل 3-4. كل تركيب مشار له بـ $Xn.1$ حيث X هي اما ان تكون N للمتعادل و A للانيون و C للكاتيون، و 1 هو عدد معطى لعنفود خاص مع عدد n من ذرات C بترتيب متناقص للاستقرار. و عليه على سبيل المثال يكون ثاني اكثر تركيب استقرارا هو التركيب الخطي لعنفود C_4 الخطي والمشار له بـ $N4.2$ ، الشكل 3-4.

مدرج في الجدول 1-4 وحتى الجدول 3-4 الشكل الهندسي الامثل للعناقيد الثلاثة C_2 و C_3 و C_4 المتعادلة والانيونية والكاتيونية على التوالي حسبت عند المستويات $HF/6-31G^*$ و $MP2/6-31G^*$ لطريقة G3.



الشكل الهندسي الامثل عند المستويات *MP2/6-311+G و MP4SDTQ/aug-cc-pVTZ مدرج في الجدول 1-4 وحتى الجدول 3-4. الجدول 4-4 وحتى الجدول 6-4 يدرج الطاقات المحسوبة للعناقيد الثلاثة عند المستويات *MP2/6-311+G و MP4SDTQ/aug-cc-pVTZ وعند مستويات اخرى تم اخذها بالحسبان بواسطة طريقة G3. الاشكال الهندسية الامثل والعملية (من التجربة) المتوفرة في البحوث العلمية المنشورة ملحقه في الجدول 1-4 وحتى الجدول 3-4. الطاقات المحسوبة بالطرق الحسابية الاخرى مدرجة ايضا في الجدول 4-4 وحتى الجدول 6-4.

حسب علمنا فان اول مرة يتم الاشارة الى نتائج G3 لعناقيد C_2 و C_3 و C_4 في الشكل المتعادل والانيوني والكاتيوني، ما عدا لعنقود C_3 المتعادل.

عنقود C_2 المتعادل أو الانينيوني أو الكاتيوني له تركيب واحد فقط والتركيب الخطي ممكن، في الشكل 1-4 جدول Huber و Herzberg [87] الخواص التركيبية والطيفية لعنقود C_2 المعروف قبل العام 1977. الدراسات العملية والنظرية لعنقود C_2 حتى العام 1989 تم تلخيصها بواسطة Van Zee's و Weltner ونشرت كمراجعة علمية. كل الدراسات المتعلقة بالخواص الطيفية والحركية لكل مستويات C_2 الالكترونية وحتى العام 1992 نشرت كمراجعة علمية بواسطة Martin [334]. قام Watts و Bartett [92] بحساب طول رابطة الاتزان، والتردد الاهتزازي التوافقي، و طاقة التحلل والطاقة لعنقود C_2 في المستويات الالكترونية $^1\Sigma_g^+$ و $^3\Pi_u$ و $^3\Sigma_g^-$. على الجانب الاخرى عنقود كاتيون C_2^+ كان من الصعب جدا ان تدرس خواصه باستخدام تقنيات الطيف عالية الدقة وصعوبته فاقت صعوبة دراسة عنقود انيون C_2^- [335].

البيانات في الجدول 1-4 تخص الشكل الهندسي الامثل لعناقيد C_2 و C_2^- وتعطي توافق افضل لطول الرابطة C-C بين المحسوبة والعملية عند مستويات HF و B3LYP اكثر من تلك عند مستويات MP ذات الترابط العالي مثل مستوى MP4SDTQ/aug-cc-pVTZ. اطوال الرابطة C-C المحسوبة لعنقود C_2 عند *HF/6-31G و *B3LYP/6-311+G [336] هي 1.2448 Å و 1.246 Å على التوالي. هذا يقارن مع القيمة العلمية 1.243 Å [87]. اطوال الرابطة C-C المحسوبة لعنقود C_2 عند المستويات MP2(full)/6-31G* و MP4SDTQ/aug-cc-pVTZ هي 1.2638 Å و 1.2777 Å، على التوالي. على أي حال فان طول الرابطة C-C عند CCSD(T)/cc-pVTZ هي 1.45 Å [92].



لعنفود C_2^- ، اطوال رابطة C-C المحسوبة عند المستويات $HF/6-31G^*$ و $B2LYP/6-311+G^*$ [336]، $MP2/6-311+G^*$ و $MP4SDTQ/aug-cc-pVTZ$ هي 1.2515 و 1.258 و 1.2857 و 1.29 Å على التوالي. هذا مقارنة مع القيمة العملية 1.267 Å [337]. انه بالتالي من الممكن ان نستنتج ان توافق افضل بين طول الرابطة C-C المحسوبة والعملية عند المستويات HF و $B3LYP$ من مستويات MP ذات الترابط العالي مثل المستوى $MP4SDTQ/aug-cc-pVTZ$.

طول الرابطة C-C المحسوبة لعنفود انيون C_2^- عند المستوى $MP2(full)/6-31G^*$ لطريقة $G3$ هي 1.2829 Å. هذا مقارنة مع القيمة العملية 1.267 Å [337]. القيم المقابلة المحسوبة والعملية لأطوال رابطة C-C لعنفود C_2 هي 1.2638 و 1.243 Å على التوالي. هذا متفق مع الملاحظ بان اضافة الكترون يؤدي الى زيادة في طول الرابطة، والذي ينعكس في طول رابطة C-C المحسوبة عند كل المستويات المدرجة في الجدول 1-4.

على الجانب الاخر لا يوجد قياس لطول رابطة C-C عمليا لعنفود كاتيون C_2^+ للمقارنة به، بالرغم من طول رابطة C-C المحسوبة عند المستويات HF و $MP2$ اكبر من العنفود C_2 المتعادل لكنه اقصر عند المستوى $B3LYP$.

C_3 : لعناقيد C_3 المتعادلة والانيونية والكاتيونية هناك فقط تركيبين ممكنين. هناك التركيب الخطي والمنحني او الدائري. توضح البيانات في الشكل 2-4 ان التركيب الوحيد الذي يمكن ان نحصل عليه لعناقيد C_3^- و C_3^+ ، بدون ترددات اهتزازية تخيلية، هو التركيب الخطي بينما العنفود C_3^+ الكاتيوني يفضل التركيب الدائري. لقد واجهنا بعض المشاكل في الحصول على التركيب الخطي عند بعض المستويات لعنفود C_3^+ الكاتيوني. على سبيل المثال، المستوى $HF/6-31G^*$ لطريقة $G3$ التي حسبت ترددين اهتزازيين تخيليين لهذا التركيب. على أي حال، تم حساب هذا التركيب ليكون اعلى من ناحية الطاقة من التركيب الدائري بمقدار 8.3096 kcal/mol عند المستوى $B2LYP/6-311+G^*$.

استنتج Raghavachari [95] نظريا وعمليا ان المستوى الارضي للكربون trimmer هو مستوى الكتروني \sum_g^1 . حدد Hinkle et al [2] طول الرابطة C-C عمليا ووجد انها تساوي 1.297 Å. بالمقارنة مع حالة عنفود C_2 فان هناك توافق جيد مع طول الرابطة C-C المحسوبة والعملية عند المستويات HF و $B3LYP$ والمرتبطة في حين ان التوافق مع المستوى $MP4SDTQ/aug-cc-pVTZ$ كان اسوء. طول الرابطة C-C المحسوبة عند المستويات $HF/6-31G^*$ و $MP2/6-311+G^*$ و $MP4SDTQ/aug-cc-$



pVTZ هي 1.2775 و 1.2869 و 1.3037 و 1.3144Å على التوالي. هذا يقارن مع القيمة العملية 1.297 Å. طول الرابطة C-C المحسوبة لعنقود C_3 المتعادل عند المستوى G3 في البحث العلمي الحالي هو نفسه كما في القيمة المحسوبة بواسطة الطريقة G2 بواسطة Curtiss و Deutsch [110] لكن مختلف بشكل كبير عن أولئك عند المستوى G3 في المرجع [407].

بشكل مشابه لحالة العنقود C_3 المتعادل، فإن التركيب الوحيد المتوقع لعنقود انيون C_3^- هو التركيب الخطي مع المستوى الإلكتروني $^2\Sigma_g^-$. كما ذكر من قبل للعنقود الانبوني C_2^- ، بالمقارنة بين طول رابطة C-C المحسوبة لعنقود انيون C_3^- وعنقود C_3 المتعادل يشير إلى ان اضافة الكترون يتسبب في زيادة طول الرابطة C-C. هذا ملاحظ عند المستويات HF و B3LYP ولكن ليس عند المستويات MP2 او MP4 المترابطة. اطوال الرابطة C-C المحسوبة بكل الطرق لعنقود انيون C_3^- في الجدول 4-2 قريبة من المحسوبة عند اعلى مستوى للنظرية لهذا العنقود، والتي تكون عند مستوى CCSD(t)/cGTO هي 1.307 Å [132].

حسابات ab initio التي اجريت بواسطة Raghavachari [133] عند مستوى CASSCF الكامل التكافؤ بواسطة Grev et al [82] عند المستوى CISD وبواسطة Taylor et al [84] عند المستوى CASSCF-MRCI مع مجموعة قاعدة كبيرة (5s3p2d1f) استنتجت ان المستوى الارضي لعنقود كاتيون C_3^+ هو دائري مع مستوى الكتروني 2B_2 . هذا التركيب يختلف عن التركيب الذي تم الحصول عليه لعناقيد C_3 المتعادلة والانيونية التي تمتلك تركيب مستوى ارضي خطي. هذا الاستنتاج متفق مع ما تم الحصول عليه في الدراسة الحالية. في الدراسة الحالية، التركيب الخطي مع مستوى ارضي الكتروني $2\Sigma_u^+$ ، تم حسابه ليتبين انه اقل استقرارا من التركيب الدائري بمقدار -8.40 kcal/mol عند المستوى B3LYP/6-311+G*.

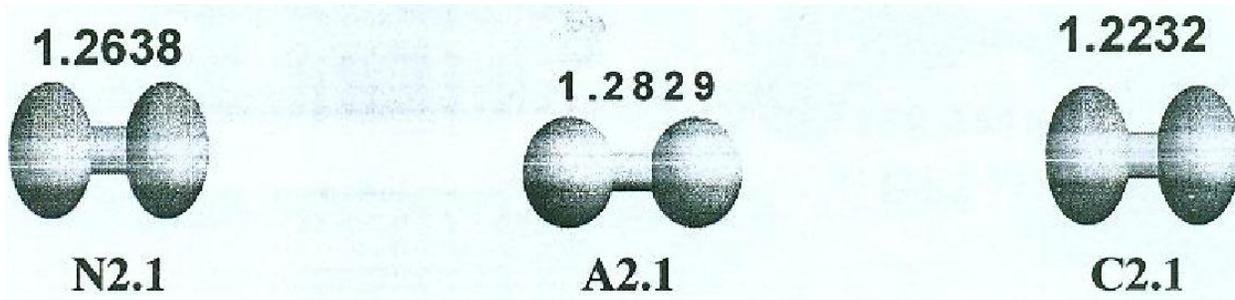
C_4 : هناك اربعة تراكيب ممكنة لنظام الاربعة ذرات. هي الخطية والشكل المعين والرباعية والشكل T. يوضح الشكل 4-3 التراكيب التي تم الحصول عليها لعناقيد C_4^- و C_4^+ و C_4 بدون ترددات اهتزازية تخيلية. التراكيب الخطية والرباعية والشكل المعين لعنقود C_4 المتعادل، والتراكيب ذات الشكل T والشكل المعين لعنقود انيون C_4^- والتركيب الخطي والشكل T لعنقود كاتيون C_4^+ .

تم الحصول على دليل عملي على التركيب المعين الشكل لعنقود C_4 المتعادل بواسطة تصوير انفجار كولوم [23]. النتائج العملية والمحسوبة لعنقود C_4 الخطي مجمعة في المرجع [23]. حسابات ab initio لعنقود C_4 تنتبأ بصفة عامة التراكيب شكل المعين والخطية لتكون قريبة في الطاقة [338, 339].

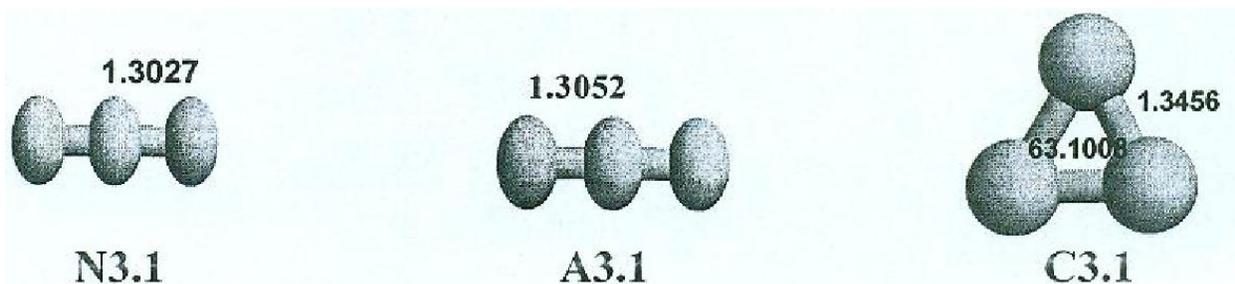


الشكل الهندسي لتركيب الشكل المعين اشير له في العديد من النشرات العلمية المختلفة [23, 125] وكذلك الحال للتركيب الخطي [125].

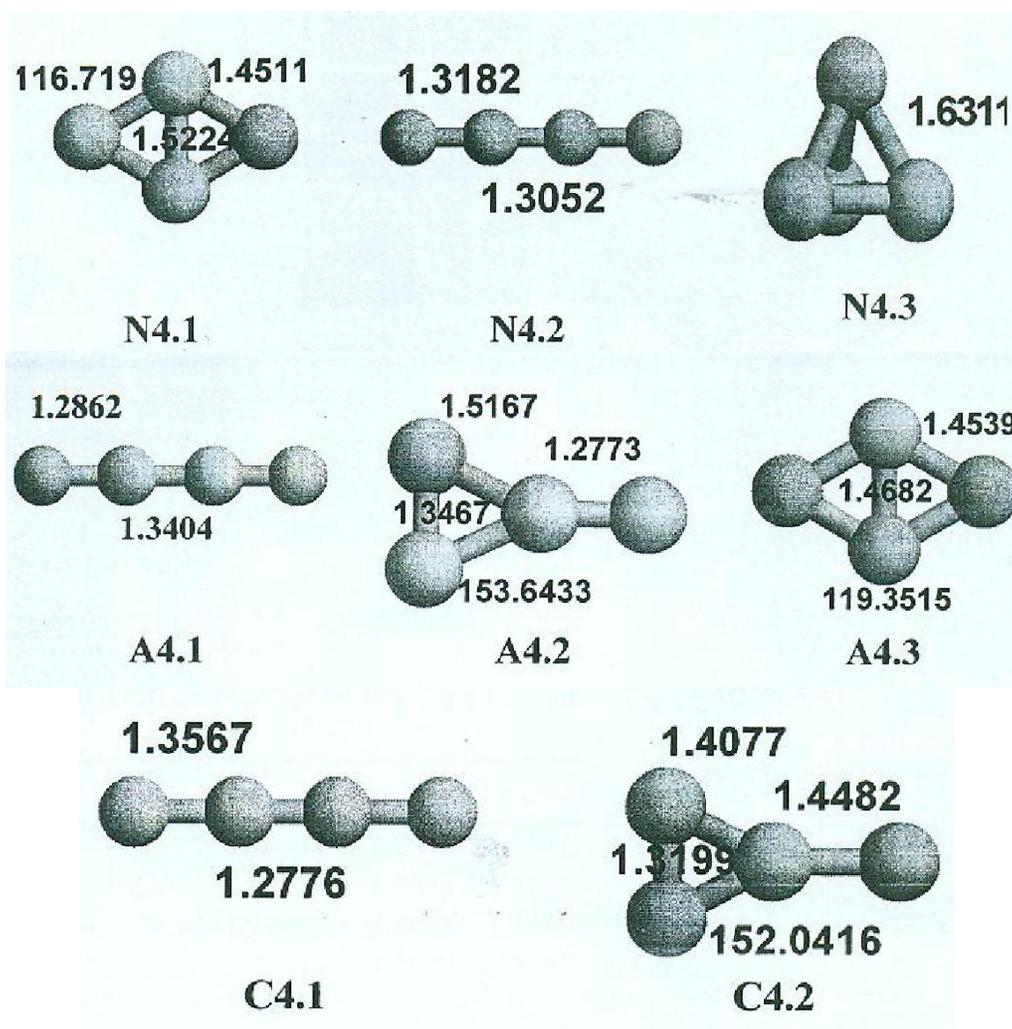
النتائج المحسوبة في العمل الحالي هي بصفة عامة تتفق بشكل جيد مع النتائج السابقة [123, 339, 340, 341]. الطاقات المحسوبة في الجدول 4-6 توضح ان التراكيب الادنى في الطاقة لعناقيد C_4 و C_4^- و C_4^+ هي التراكيب ذات الشكل المعين والخطية والرباعية او الهرمية على التوالي. لعنقود C_4 عند المستوى G3 (0K)، فرق الطاقة بين التراكيب الخطية والتراكيب الرباعية مع التراكيب ذات الشكل المعين هي 7.5 و 165.3 kcal/mol على التوالي. لعنقود C_4^- عند المستوى G3 (0K) فان فرق الطاقة بين التراكيب ذات الشكل T والشكل المعين ومع التراكيب الخطية هي 30.2 و 31.9 kcal/mol على التوالي. لعنقود C_4^+ ايضا عند المستوى G3 (0K) فان فرق الطاقة بين التراكيب ذو الشكل T والتركيب الخطي هو 30.6 kcal/mol . للعنقود C_4^- فان التراكيب ذات الشكل T والشكل المعين قريبة من ناحية الطاقة من بعضها البعض وتعتمد ترتيب الطاقة على مستوى النظرية المستخدمة. من المتوقع ان يكون التراكيب ذو الشكل المعين اكثر استقرارا من التراكيب ذو الشكل T عند المستويات HF و MP2 ولكن عند المستوى G3 من المتوقع ان يكون التراكيب ذو الشكل T هو الاكثر استقرارا.



الشكل 1-4 تركيب عناقيد C_2 و C_2^- و C_2^+ عند المستوى *MP2(full)/6-31G. طول الرابطة بوحدة Å.



الشكل 2-4 تركيب عناقيد C_3 و C_3^- و C_3^+ عند المستوى $MP2(full)/6-31G^*$. طول الرابطة بوحدة Å والزوايا بالدرجات.



الشكل 2-4 تركيب عناقيد C_4 و C_4^- و C_4^+ عند المستوى $MP2(full)/6-31G^*$. طول الرابطة بوحدة Å والزوايا بالدرجات.



الجدول 1-4 الشكل الهندسي الامثل لعناقيد C_2 و C_2^- و C_2^+

Method	C_2	C_2^-	C_2^+
MP2/6-311+G ^{*b}	1.2664	1.2857	1.3203
MP4SDTQ/aug-cc-pVTZ ^b	1.2777	1.2900	1.3248
G3 HF/6-31G ^{*b}	1.2448	1.2515	1.1826
G3 MP2(full)/6-31G ^{*b}	1.2638	1.2829	1.2232
HF/6-31G ^{*86}	1.2450		
RHF/DZP ⁹⁴	1.2530		
ROHF/DZP ⁹⁴		1.2590	
B3LYP/6-311+G ^{*336}	1.2460	1.2580	1.4030
DFT/TZP ³⁴²	1.2590		
MP2/6-31G ^{*343}	1.2640		
CCSD(T)/cc-pVDZ ¹²⁶	1.2705		
CCSD(T)/cc-pVTZ ⁹²	1.2450		
UHF-CCSD(T)/PVQZ ⁹²		1.2670	
Expt.	1.2430 ⁸⁷	1.2670 ³³⁷	
Electronic state	$^1 \Sigma_g^+$	$^2 \Sigma_g^+$	$^2 \Sigma_u^+$

^a طول الرابطة بوحددة Å. ^b هذا العمل.



الجدول 2-4 الشكل الهندسي الامثل لعناقيد C_3 و C_3^- و C_3^+

Method	C_3		C_3^+	
	Linear	Linear	Cyclic	Linear
MP2/6-311+G* ^h	1.3037	1.3055	Error	error
MP4SDTQ/aug-cc-pVTZ ^b	1.3144	1.3141	Error	1.3409
G3 HF/6-31G* ^b	1.2775	1.3012	1.3351	2F ^c
G3 MP2(full)/6-31G* ^b	1.3027	1.3052	1.3456	
G2 HF/6-31G* ¹¹⁰	1.2770			
G2 MP2(full)/6-31G* ¹¹⁰	1.3030			
G3 HF/6-31G* ¹⁰⁸	1.2806			
G3 MP2(full)/6-31G* ¹⁰⁸	1.3116			
HF/6-31G* ⁸⁶	1.2780			
RHF/DZP ⁹⁴	1.2860			
ROHF/DZP ⁹⁴		1.3010		

Method	C_3		C_3^+	
	Linear	Linear	Cyclic	Linear
B3LYP/6-311++G* ¹⁰⁸	1.2869			
B3LYP/6-311+G* ³³⁶	1.2870	1.3010	1.3213 ^b	1.2904 ^b
B3LYP/6-311+G ¹⁵⁹			1.3160	1.2910
B3LYP/aug-cc-pVDZ ²⁵		1.3015		
B3LYP/MRCI ¹⁵⁹			1.3110	
RHF-QCISD(T)/6-31G* ⁹⁵	1.3100			
UHF-QCISD(T)/6-31G* ⁹⁵		1.3220		
CCSD(T)/cc-pVTZ ³⁴⁴	1.3021			
CCSD(T)/cGTO ¹³²		1.307		
Exp. ⁸⁷	1.297			
Electronic state	$^1\Sigma_g$	$^2\Sigma_g$	2B_2	$^2\Sigma_u$

^a طول الرابطة بوحدة Å. ^b هذا العمل. الشكل الهندسي الامثل له ترددتين اهتزازيين تخيليين



الجدول 3-4 الشكل الهندسي الامثل لأكثر التراكيب استقرارا لعناقيد C_4^+ و C_4^- و 4_3

Method	C_4	C_4^-	C_4^+
	Rhombic	Linear	Linear
G3 HF/6-31G*	1.425	1.2587	1.3646
	1.4574	1.3378	1.2336
	118.4892		
G3 MP2(full), 6-31G*	1.4511	1.2862	1.3567
	1.5224	1.3404	1.2776
	116.7189		
MP2/6-31+G*	1.4529	1.2888	1.3587
	116.4751	1.2872	1.3594
	63.5249		
MP2/6-311+G*	1.4598	1.3429	1.2801
	116.2145	1.341	1.2774
	63.7855		
B3LYP/6-311++G* ¹⁵³	1.442	1.27	1.364
		1.333	1.254
CCSD(T)/cc-pVTZ		1.266	
		1.328	
Electronic state	1A_g	$^2\Sigma_g$	$^2\Sigma_{ }$

^a طول الرابطة بوحدّة Å. عند كل مستوى، اول خط يقابل طول الرابطة C-C الخارجي والخط الثاني يقابل الداخلية منها.



الجدول 4-4 طاقة عناقيد C_2 و C_2^- و C_2^+ (بوحدَة au)

Method	C_2	C_2^-	C_2^+
MP2/6-311+G* ^a	-75.72025	-75.83300	-75.25874
MP4SDTQ/aug-cc-pVTZ ^a	-75.80159	-75.91056	-75.33351
G3			
HF/6-31G* ^a	-75.37903	-75.51771	-74.91350
MP2(full)/6-31G* ^a	-75.70462	-75.78166	-75.15346
QCISD(T,E4T)/6-31G* ^a	-75.72560	-75.79526	-75.17532
MP4/6-31+G* ^a	-75.73956	-75.83693	-75.17129
MP4/6-31G(2df,p) ^a	-75.76963	-75.84626	-75.19960
MP2=Full/GTLarge ^a	-75.83686	-75.95532	-75.27518
G3(0 K) ^a	-75.88960	-76.00566	-75.32485
G3 Energy ^a	-75.88724	-76.00330	-75.32248
MP4/6-31G* ⁸⁶	-75.73298		
CCD+ST(CCD)/6-31G* ⁸⁶	-75.72288		
CCSD(T)/cc-pVTZ ⁽⁸⁾	-75.78265		
HOMO-LUMO gap	9.17051	10.18550	9.16507
Binding Energy	4.5111(2.9 ⁸⁶)	5.60209	1.77043(2.35 ⁸⁶)
Expermental	3.1 ⁸⁷		
V.I.P ^b	-15.369		
V.E.A ^c	3.15652		
$\langle S^2 \rangle^d$		0.770319	0.803201

^a هذا العمل

^b جهد التأيين الرأسي. ^c الفة الالكترن الرأسيه. ^d تلوث الغزل



الجدول 4-4 طاقة عناقيد C_3 و C_3^- و C_3^+ (بوحدّة au)

Method	C_3		C_3^+	
	Linear	Linear	Cyclic	Linear
MP2/6-311+G** ^a	-113.73207	-113.78711	Error	Error
MP4SDTQ/aug-cc-pVTZ** ^a	-113.84853	-113.91006	Error	-113.45095
G3				
HF/6-31G** ^a	-113.3551	-113.39884	-112.98715	2F ^b
MP2(full)/6-31G** ^a	-113.70565	-113.72851	-113.27701	
QCISD(T,E4T)/6-31G** ^a	-113.73714	-113.76677	-113.32048	
MP4/6-31+G** ^a	-113.75364	-113.80061	-113.30425	
MP4/6-31G(2df,p)** ^a	-113.80358	-113.83473	-113.35117	
MP2=Full/GTLarge** ^a	-113.91166	-113.97259	-113.46338	
G3(0 K)** ^a	-113.98916	-114.06287	-113.54816	
G3 Energy** ^a	-113.98545	-114.05969	-113.54529	
G2 ¹¹⁰	-113.8579			
G2(QCI) ¹¹⁰	-113.85833			

Method	C_3		C_3^+	
	Linear	Linear	Cyclic	Linear
G2(MP2) ¹¹⁰	-113.85664			
G3(0) ¹⁰⁸	-113.98900			
B3LYP/6-311+G** ¹⁵⁹			113.63806	-133.6249
B3LYP/6-311+G** ^a			-113.63916	-113.6258
B3LYP/MRCI ¹⁵⁹			-113.65107	
CCD+ST(CCD) ⁸⁶	-113.73213			
CCSD(T)/aug-cc-pVDZ ²⁵		-131.74155		
CCSD(T)/cc-pVTZ ^{99,345}	-113.8322			
HOMO-LUMO gap	12.09478	9.23892	14.25648	
Binding Energy	5.91485(6.35 ⁸⁶)	6.25804	5.21020(4.1 ⁸⁶)	
Experimental	4.63 ³⁴⁶			
V.I.P ^c				
V.E.A ^d	2.005752			
$\langle S^2 \rangle^e$		0.872764	1.70396	

^a هذا العمل ^b تم الحصول على ترددتين اهتزازيين تخيليين
^c جهد التأين الرأسي. ^d الفة الالكترن الرأسي. ^e تلوث الغزل



الجدول 6-4 طاقة عنقيد C_4^- و C_4^+ و C_4 (بوحدات au)

Method	C_4^-				C_4^+			
	Rhomic	Linear	Tetrahedral	T-Shaped	Rhomic	Linear	T-Shaped	T-Shaped
MP2/6-31+G**	-151.62997	-151.59035	-151.3408	-151.74586	-151.70762	-151.20807	-151.17112	
MP2/6-311+G**	-151.66843	-151.63040	-151.38958	-151.78976	-151.74964	-151.24341	1F	
G3 ^a								
HF/6-31G**	-151.14598	-151.13560	-150.82938	-151.25576	-151.19463	-150.80394	-150.73692	
MP2(full)/6-31G**	-151.63473	-151.59574	-151.34281	-151.72686	-151.68749	-151.22181	-151.18237	
QCISD(T,E4T)/6-31G**	-151.66238	-151.64577	-151.38708	-151.76366	-151.71543	-151.28080	-151.23077	
MP4/6-31+G**	-151.67772	-151.65577	-151.40284	-151.79987	-151.74704	-151.27635	-151.23168	
MP4/6-31G(2df,p) ^a	-151.74711	-151.72579	-151.48287	-151.85736	-151.81024	-151.34287	-151.29629	
MP2=Full/GTLarge ^a	-151.90619	-151.87302	-151.62431	-152.03888	-151.99372	-151.47669	-151.43961	
G3(0 K) ^a	-151.99449	-151.98249	-151.73104	-152.13877	-152.08789	-151.59308	-151.54436	
G3 Energy ^a	-151.99085	-151.97831	-151.72722	-152.13489	-152.08666	-151.58848	-151.54046	
G3(0 K) ¹⁰⁸	-151.98294							
B3LYP/6-311++G** ¹⁰⁸	-152.1165	-152.11344		-151.81989				
CCSD(T)/aug-cc-pVDZ ²⁵								
CCSD(T)/cc-pVTZ ^{109,345}								
MRCI ²³	-151.7908	-151.79078						
HOMO-LUMO gap	11.05245	8.10120	9.23864	10.05162	9.15538	-151.27392	10.32249	
Binding energy	5.97569(4.325 ⁸⁶)	5.89406	4.18348	6.71316	6.38533	9.56236	5.38510	
Experimental	4.75 ³⁴⁶					5.71653(4.45 ⁸⁶)		

Method	C_4^-				C_4^+			
	Rhomic	Linear	Tetrahedral	T-Shaped	Rhomic	Linear	T-Shaped	T-Shaped
VTP ^b	3.684396	3.754085						
VEA ^c	2.541545	4.252598						
$\langle S^2 \rangle^d$				0.847172	0.970897	0.903448	0.792722	

^a هذا العمل

^b جهد التأيين الرأسي. ^c الفة الالكترن الرأسي. ^d تولوث الغزل



II 2.4 عناقيد السليكون النانوية Si_n ($n = 2 - 4$)

حسب علمنا، ما عدا لعنقود Si_3 المتعادل حيث نتائج G2 قد اعلنت من قبل [110]، لا يوجد نتائج G3 معلنة من قبل لاي من عناقيد Si_2 و Si_3 و Si_4 في الاشكال المتعادلة والانيونية والكاتيونية. تم الاعتماد على طريقة G3 كأدق طريقة لتقدير الطاقة في المجال الكيميائي الكوانتي. ان استخدام طريقة G3 في الدراسة الحالية يستفيد من الميزة بان هذه الطريقة ذات المستوى العالي لم تطبق لمعظم العناقيد قيد الدراسة والمعروف على انها تعتبر من اكثر العناقيد اهمية من بين انواعها.

اجريت حسابات ab initio النظرية لتحديد الشكل الهندسي الامثل والطاقة والترددات الاهتزازية لعناقيد Si_2 و Si_3 و Si_4 في الاشكال المتعادلة والانيونية والكاتيونية. التراكيب مع التردد الاهتزازي التخيلي تم استبعادها. دراسة السليكون Si_n ($n = 2 - 4$) تم بالتوازي مع عناقيد الكربون النانوية C_n ($n = 2 - 4$).

يوضح الشكل 4-4 إلى الشكل 6-4 التراكيب المتوقعة لعناقيد Si_2 و Si_3 و Si_4 ، على التوالي، في الاشكال المتعادلة والانيونية والكاتيونية. اطوال الرابطة وزوايا الرابطة عندما كان ذلك ممكنا حسبت عند المستوى MP2(full)/6-31G* لنظرية G3 وهي مدرجة في الشكل 4-4 وحتى الشكل 6-4. بالمثل مثل عناقيد الكربون النانوية C_n ($n = 2 - 4$)، يشار لكل تركيب بـ $X_n.1$ حيث X هي اما N للمتعادل و A للانيون أو C لعنقود خاص بعدد n من ذرات السليكون بترتيب استقرار متناقص. الجدول 7-4 وحتى الجدول 9-4 يدرج الشكل الهندسي الامثل للعناقيد الثلاثة Si_2 و Si_3 و Si_4 على التوالي في الاشكال المتعادلة والانيونية والكاتيونية عند المستويات CCSD(T)/aug-cc-pVTZ و MP2/6-311+G* هي ايضا مدرجة في الجدول 7-4 وحتى الجدول 9-4. الجدول 10-4 حتى الجدول 12-4 يدرج الطاقات المحسوبة للعناقيد الثلاثة عند المستويات MP2/6-311+G* و MP4SDTQ/aug-cc-pVTZ والمستويات المختلفة تحت الاعتبار بواسطة طريقة G3. الاشكال الهندسية الامثل والطاقات وكذلك الاشكال الهندسية العملية المتوفرة في النشرات العلمية متضمنة ايضا في الجدول 7-4 وحتى الجدول 12-4.

Si_2 : تم دراسة السليكون الثنائي باستخدام مستويات مختلفة وعديدة من النظرية - [37, 38, 88, 190, 347- 353]. قدر [353] Nimlos et al طول رابطة Si-Si عمليا بمقدار 2.246Å. اجري حساب ab initio باعلى مستوى بواسطة [354] Feller et al عند المستوى UCCSD/aug-cc-pV6Z مع توقع لطول رابطة Si-Si بمقدار 2.252Å. بطريقة DFT، حساب طول رابطة Si-Si عند المستوى BHLYP/DZP++ كان 2.248Å، والتي توفر افضل مقارنة مع طول رابطة Si-Si من الناحية



التجريبية. طول رابطة Si-Si المحسوبة عند المستويات B3P86/DZP++ و BLYP/DZP++ هي 2.271 و 2.318Å على التوالي، يتبين اسوء توافق مع طول رابطة Si-Si التجريبية من تلك التي عند المستوى BHLYP/DZP++.

لعناقيد Si₂ فان التركيب الوحيد الممكن هو التركيب الخطي، الشكل 4-4. اطوال رابطة Si-Si العملية لعناقيد Si₂ و Si₂⁻ هي 2.246 و 2.187Å على التوالي [28, 353]. هناك توافق جيد بين اطوال الرابطة العملية والمحسوبة لعناقيد Si₂ و Si₂⁻ على كل المستويات التي اخذت في الحسبان في الجدول 4-7. طول رابطة Si-Si المحسوبة لعناقيد Si₂/Si₂⁻ عند المستوى CCSD(T)/aug-cc-pVTZ هي 2.3059/2.2078Å. هذا يقارن مع طول رابطة Si-Si العملية والتي كانت 2.246/2.187Å، لنفس عناقيد Si₂/Si₂⁻. ما عدا عند المستوى HF، لوحظ ان اطوال الرابطة المحسوبة بكل الطرق اعلى من قيمتها للعناقيد المتعادلة والانيونية لكن لا يوجد طول رابطة مقاسة عمليا للعنقود الكاتيوني للمقارنة به. لعنقود Si₂، فان اطول رابطة Si-Si المحسوبة عند المستويات HF/6-30G* و MP2/6-311+G* و MP2(full)/6- و 31G* و CCSD(T)/aug-cc-pVTZ هي 2.2559 و 2.2972 و 2.2978 و 2.3059Å على التوالي [28]. انه من الواضح ان طول الرابطة Si-Si المحسوبة عند المستوى HF/6-31G* لم يكن تقديرها اعلى من اللازم مثل تلك التي عند المستويات MP2/6-31+G* و MP2(full)/6-31G* و CCSD(T)/aug-cc-pVTZ. هذا ايضا لوحظ لعنقود انيون Si₂⁻. اطوال رابطة Si-Si المحسوبة عند المستويات HF/6-31G* و MP2/6-311+G* و MP2(full)/6-31G* و CCSD(T)/aug-cc-pVTZ هي 2.1591 و 2.198 و 2.2022 و 2.2078Å على التوالي. هذا يقارن مع طول رابطة Si-Si العملية لعنقود انيون Si₂⁻ والتي كانت بمقدار 2.187Å [353].

من المهم ان نلاحظ ان طول رابطة Si-Si حوالي ضعفي طول رابطة C-C. اطوال رابطة Si-Si/C-C العملية لعناقيد Si₂ و C₂ هي 2.246/1.243Å و لعناقيد انيونات Si₂⁻ و C₂⁻ هي 2.187/1.267Å. لقد لوحظ انه لعنقود C₂ ان اضافة الكترون ينتج عنه زيادة في طول رابطة C-C. في الحقيقة الحالة معكوسة تماما في عنقود Si₂ سواء في المحسوبة او العملية. طول رابطة Si-Si لعنقود Si₂/Si₂⁺ العملية هو 2.246/2.187Å وطول رابطة Si-Si المحسوبة لعنقود Si₂/si₂⁻/Si₂⁺ عند المستوى CCSD(T)/aug-cc-pVTZ هو 2.3059/2.2078/2.4701Å. من الواضح انه عند المستوى CCSD(T)/aug-cc-pVTZ يكون طور رابطة Si-Si لعنقود انيون Si₂⁻ اقصر بحوالي 0.01Å من عنقود Si₂ المتعادل وطول رابطة Si-Si لعنقود Si₂⁺ اطول بمقدار 0.16Å من العنقود المتعادل.



مستويات الطاقة الالكتروني لعنفود انيون Si_2^- هو المستويات $^2\Pi_u$ و $^2\Sigma_g^+$. هذين المستويين قريبين جدا في الطاقة وتغير ترتيب الطاقة لهذين المستويين الالكترونين بإدخال تأثيرات الترابط الالكتروني متوافق بشكل جيد مع الحسابات السابقة ومتفق جيدا ايضا مع التفسيرات العملية [353].

Si_3 : هناك تركيبين ممكنين لأنظمة الذرة الثلاثية. هي التراكيب الخطية والدائرية. لقد تبين ان عناقيد C_3 المتعادلة والانيونية تمتلك تركيب خطي بينما عنقود كاتيون C_3 يمتلك تركيب دائري. على الجانب الاخر عناقيد Si_3 المتعادلة والانيونية والكاتيونية تفضل التركيب الدائري كما في الشكل 4-5. لقد تبين بالمقارنة مع عناقيد S_2 ان عناقيد Si_3 المتعادلة والانيونية والكاتيونية تمتلك طول رابطة Si-Si اقصر كما في الشكل 4-4 والشكل 4-5 والجدول 4-7 والجدول 4-8.

من الواضح من الشكل 4-5 ان هناك زيادة في طول الرابطة Si_1-Si_2 عند اضافة الكترون لعنفود Si_3 ليشكل عنقود Si_3^- . هذا يكون مصاحبا لتناقص حاد لزاوية الربط $Si_1Si_2Si_3$ من 77.0 إلى 56.0 درجة. على أي حال فان ازالة الكترون من عنقود Si_3 المتعادل ليشكل عنقود كاتيون Si_3^+ ، يبقى طول الرابطة Si-Si بدون تغير وزاوية الرابطة تتناقص من 77.0 إلى 64.7 درجة. على الجانب الاخر طول الرابطة Si_1-Si_2 لعنفود Si_3^+ اقول قليلا من الرابطة المقابلة له C_1-C_2 لعنفود C_3^+ ولكن طول الرابطة $Si_1Si_2Si_3$ لعنفود Si_3^+ تقريبا نفسه مثل زاوية الرابطة $C_1C_2C_3$ لعنفود C_3^+ .

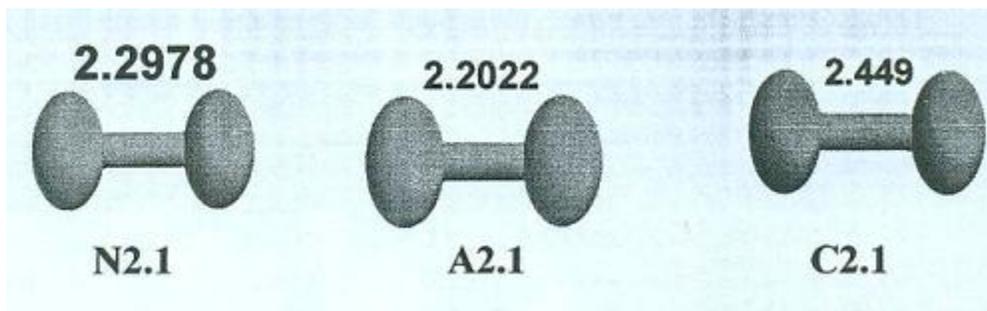
طول الرابطة المحسوبة والزاوية عند المستوى G3 في البحث الحالي هو نفسه مثل ما هو وارد في المرجع [110, 104] عند المستوى G2، كما هو موضح في الجدول 4-8. طول الرابطة المحسوبة والزاوية عند مستوى $MP2(full)/6-31G^*$ لنظرية G3، موضح في هذا البحث، وهو قريب من المذكور في المراجع [38, 151, 353] عند المستوى $MP2/6-31G^*$. على أي حال لا يوجد شكل هندسي عملي لعناقيد Si_3 المتعادلة والانيونية والكاتيونية للمقارنة بها.

المستويات الالكترونية الارضية لعنفود Si_3^- هي المستويات 2A_2 و 2B_2 . مستويي الطاقة الالكترونين قريبين جدا في الطاقة ويتغير ترتيب المستويين مع تضمين تأثيرات الترابط الالكتروني. هذا متفق بشكل جيد مع الحسابات السابقة [37].

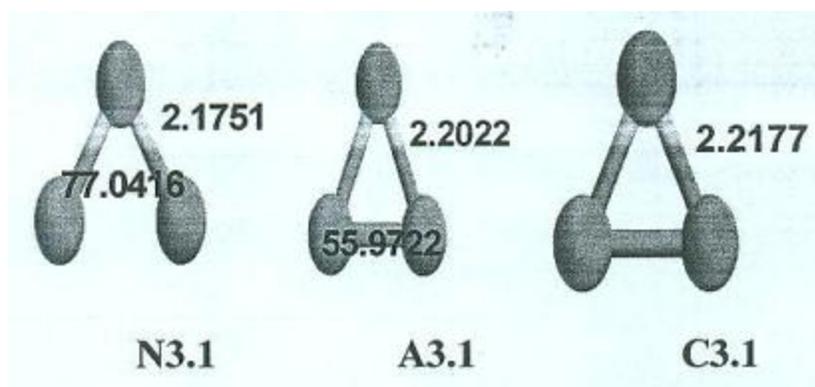


Si₄: كما ذكر من قبل لعناقيده C₄، انظمة رباعية الذرات يمكنها تمتلك التراكييب الخطية والشكل المعين والرباعية وعلى شكل حرف T. التركيب المفضل لعنقود C₄ الانيونية والكاتيونية هو التركيب الخطي. من الواضح من الشكل 4-6 والبيانات في الجدول 4-12 ان كل العناقيده Si₄ المتعادلة والانيونية والكاتيونية تفضل الشكل المعين المسطح D_{2h}. هذا مشابه لحالة عناقيده C₃ و Si₃ حيث الاول (C₃) يفضل التركيب الخطي والثاني (Si₃) يفضل التركيب المنحني او الدائري. العنقود Si₄ المتعادل يمتلك تركيب رباعي كتركيب مستقر ممكن ولكن بطاقة اعلى بمقدار 49.7 kcal/mol عند المستوى G3 (OK). الاستنتاج هو ان العنقود Si₄ المتعادل يمتلك تركيب بشكل معين هو في الحقيقة متفق مع دراسات سابقة [38, 39, 46, 56, 151, 355-357].

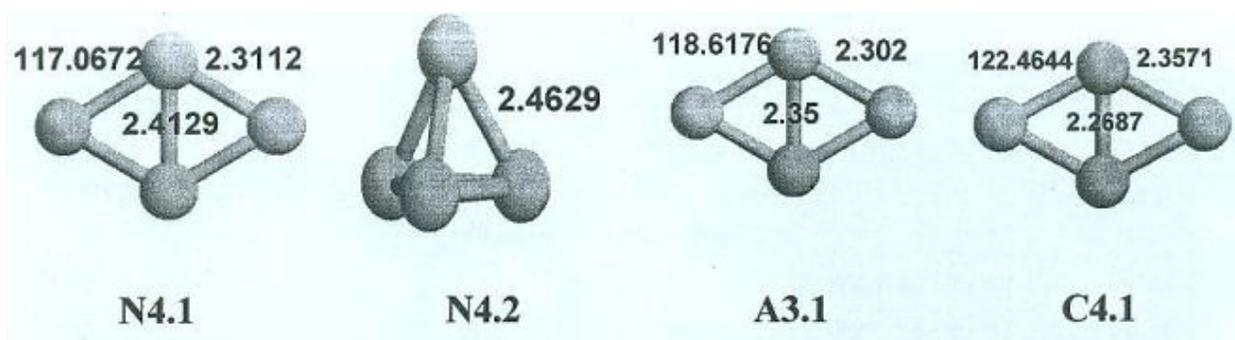
اطوال الرابطة المحسوبة والزوايا في هذا البحث تقارن مع تلك المحسوبة في مراجع اخرى عند نفس المستوى لكل العناقيده الثلاثة Si₄ المتعادلة والانيونية والكاتيونية. على سبيل المثال اطول الرابطة Si₁-Si₂ و Si₁-Si₃ لعنقود S₄ المتعادل عند المستوى MP2(full)/6-31G* لطريقة G3 في البحث الحالي هي 2.3112 و 2.4129Å على التوالي. هذا مقارن مع تلك المحسوبة عند المستوى MP2/6-31G* في المرجع [56] بمقدار 2.312 و 2.413Å على التوالي، لكن بشكل مختلف عن تلك المشار لها في المرجع [150] عند المستوى MP2/6-31+G* لمقدار 2.2438 و 2.7361Å على التوالي.



الشكل 4-4 تركيب عناقيده Si₂ و Si₂⁻ و Si₂⁺ عند المستوى MP2(full)/6-31G*. طول الرابطة بوحدة Å



الشكل 5-4 تركيب عناقيد Si_3^+ و Si_3^- عند المستوى $MP2(full)/6-31G^*$. طول الرابطة بوحدة Å والزوايا بالدرجات.



الشكل 5-4 تركيب عناقيد Si_4^+ و Si_4^- عند المستوى $MP2(full)/6-31G^*$. طول الرابطة بوحدة Å والزوايا بالدرجات.



الجدول 7-4 الشكل الهندسي الامثل لعناقيد Si_2^+ و Si_2^- و Si_2 ^a

Method	Si_2	Si_2^-	Si_2^+
MP2/6-311+G* ^b	2.2972	2.198	2.459
CCSD(T)/aug-cc-pVTZ ^b	2.3059	2.2078	2.4701
MP4SDTQ/ aug-cc-pVTZ ^b	2.3137	2.2135	2.4769
G3 HF/6-31G* ^b	2.2559	2.1591	2.4126
G3 MP2(full)/6-31G* ^b	2.2978	2.2022	2.449
HF/6-31G*	2.227 ³⁸	2.159 ³⁷	
HF/6-31+G* ³⁷		2.162	
BHLYP/DZP++ ³⁵⁸	2.248		
B3P86/DZP++ ³⁵⁸	2.271		
BLYP/DZP++ ³⁵⁸	2.318		
MP2/6-31G* ³⁷		2.202	
MP2(full)/6-31G* ³⁴⁷	2.260		
MRCI+Q ⁸⁸	2.267		
MP4SDTQ ¹⁹⁷	2.272		
CCI ¹⁹⁷	2.292		
UCCSD/aug-cc-pV6Z ³⁵⁴	2.252		
Expt.	2.246 ⁸⁸	2.187 ³⁵³	
Electronic state	$^3\Sigma_g^-$	$^2\Pi_u, ^2\Sigma_g^+$	$^2\Pi_u$

^a طول الرابطة بوحدة Å. ^b هذا البحث



الجدول 8-4 الشكل الهندسي الامثل لعناقيد Si_3^+ و Si_3^- و Si_3 ^a

Method	Si_3	Si_3^-	Si_3^+
	Cyclic	Cyclic	Cyclic
MP2/6-311+G* ^b	2.175	2.1614	2.2183
	78.5681		65.2077
MP4SDTQ/aug-cc-pVTZ ^b	2.2038	2.1738	2.2593
	78.9707	100.406	66.2301
G3 HF/6-31G* ^b	2.1655	2.3525	2.1961
	77.7117	55.9722	54.1997
G3 MP2(full)/6-31G* ^b	2.1751	2.2022	2.2177
	77.0416	55.9722	64.7291
G2 HF/6-31G* ¹¹⁰	2.165		
	77.3		
G2 MP2(full)/6-31G* ¹¹⁰	2.175		
	77		
HF/6-31G* ³⁷		2.353	
		55.9	
B3LYP/6-311G* ¹⁵⁹			2.423
			52.7
B3LYP/aug-cc-pVTZ ¹⁵⁹			2.423

Method	Si_3	Si_3^-	Si_3^+
	Cyclic	Cyclic	Cyclic
			53.1
MP2/6-31G* ^{39,157}	2.179		
	77.2, ^{39,157} 81.4 ¹⁵¹		
MP2/6-31G* ³⁷		2.323	
		57.3	
MBPT ¹⁵⁵	2.2		
	80.6		
QCISD(T)/6-31G* ⁵⁶	2.191		
	79.6		
Electronic state	¹ A ₁	² A ₂ , ² B ₂	² B ₂

^a لكل مستوى من النظرية، الخط الاول يقابل طول الرابطة والخط الثانية زاوية الرابطة. طول الرابطة بوحدة Å والزوايا بالدرجات. ^b هذا البحث.



الجدول 9-4 الشكل الهندسي الامثل لعناقيد Si_4 و Si_4^- و Si_4^+ ^a

Method	Si_4		Si_4^-	Si_4^+
	Rhombic	Tetrahedral	Rhombic	Rhombic
MP2/6-31+G* ^b	2.3175	2.4754	2.3084	2.3629
	2.4212		2.3605	2.2773
MP2/6-311+G* ^b	117.0165		118.5007	122.3805
	2.3169	2.4925	2.3067	2.3647
G3 HF/6-31G* ^b	2.4291		2.3644	2.2795
	116.7696		118.3379	122.3691
G3 MP2(full)/6-31G* ^b	2.3027	2.4583	2.3219	2.3454
	2.4024		2.3677	2.2822
HF/6-31G* ³⁷	117.1138		118.6909	121.7763
	2.3112	2.4629	2.302	2.3571
B3LYP/6-311G* ²⁴⁴	2.4129		2.35	2.2687
	117.0672		118.6176	122.4644
HF/6-31G* ³⁸			2.322	
			2.368	
LSDA ¹⁵¹				2.306
				108.8
MP2/6-31G* ¹⁴⁷	2.3	2.458		
	2.401			
MP2/6-31G* ⁵⁶	2.316	2.259		
	2.397			
MP2/6-31+G* ¹⁵⁰			2.303	
			2.351	
Electronic state				
	¹ A _g	¹ A ₁	² B _{2g}	² B _{1u}

^a لكل مستوى من النظرية، الخط الاول يقابل طول رابطة Si_1-Si_2 والخط الثانية يقابل طول القطري لرابطة Si_1-Si_3 والخط الثالث لزاوية الرابطة $Si_1Si_2Si_3$. طول الرابطة بوحدة Å والزوايا بالدرجات. ^b هذا البحث.



الجدول 10-4 الطاقة لعناقيد Si_2 و Si_2^- و Si_2^+ (بوحدة au):

Method	Si_2	Si_2^-	Si_2^+
MP2/5-311+G**	-577.85309	-577.94911	-577.58061
CCSD(T)/aug-cc-pVTZ ^f	-577.96015	-578.05843	-577.67331
MP4SDTQ/ aug-cc-pVTZ ^h	-577.95527	-578.05743	-577.66873
G3			
HF/6-31G**	-577.67852	-577.74965	-577.43234
MP2(full)/6-31G** ^d	-577.83221	-577.91777	-577.56025
QCISD(T,E4T)/6-31G** ^d	-577.85463	-577.93101	-577.58080
MP4/6-31+G** ^d	-577.85219	-577.94220	-577.57851
MP4/6-31G(2df,p) ^d	-577.90031	-577.99067	-577.61661
MP2=Full/GTLarge ^d	-578.47119	-578.57662	-578.18811
G3(0 K) ^d	-578.54554	-578.64646	-578.25506
G3 Energy ^d	-578.54295	-578.64391	-578.25239
G2(0 K) ³⁴⁷	-577.98130	-578.06490	
G1(0 K) ³⁴⁷	-577.98327	-578.06721	
MP4/6S,5P,3D,1F ³⁸	-577.96362		
CCD+ST(4)/6-31G ³⁸	-577.87211		
QCISD(T)/6-31+G ³⁷	-577.87804	-577.94324	
FCI ⁸⁸	-577.95385		
HOMO-LUMO gap	6.04637	6.85374	7.17728
Binding energy	2.13229(2.8 ¹⁹⁷ 1.3 ¹³³ 1.6 ³⁴⁷)	2.90026	1.86438
Experimental	1.61 ⁸⁷		
V.I.P ^b	7.904367		
V.E.A ^c	2.746174		
$\langle S^2 \rangle^d$		0.761673	0.76036

^a هذا العمل

^b جهد التأين الرأسي. ^c الفة الالكترن الرأسي. ^d تلوث الغزل



الجدول 11-4 الطاقة لعناقيد Si_3 و Si_3^- و Si_3^+ (بوحدة au):

Method	Si_3	Si_3^-	Si_3^+
	Cyclic	Cyclic	Cyclic
MP2/6-311+G** ^f	-866.91788	-866.93450	1F ^h
MP4SDTQ/aug-cc-pVTZ ^g G3 ^d	-867.06256	-867.07621	-866.75734
HF/6-31G** ^f	-866.60705	-866.67746	-866.33361
MP2(full)/6-31G** ^f	-866.88718	-866.95028	-866.59495
QCISD(T,E4T)/6-31G** ^f	-866.90030	-866.96227	-866.61493

Method	Si_3	Si_3^-	Si_3^+
	Cyclic	Cyclic	Cyclic
MP4/6-31+G** ^d	-866.90348	-866.9715	-866.61224
MP4/6-31G(2df,p) ^f	-866.98107	-867.05412	-866.67823
MP2=Full/GTLarge ^d	-867.85271	-867.93198	-867.54702
G3(0 K) ^d	-867.94246	-868.02606	-867.63835
G3 Energy ^d	-867.93860	-868.02199	-867.63471
G2 ¹¹⁰	-867.07212		
G1(0 K) ³⁴⁷	-867.07972	-867.16062	
G2(0 K) ³⁴⁷		-867.15338	
G2(QCI) ¹¹⁰	-867.07270		
G2(MP2) ¹¹⁰	-867.06553		
E(HF) ¹⁵⁵	-866.62347		
B3LYP/6-311G* ¹⁵⁹			-868.12648
B3LYP/aug-cc-pVTZ ¹⁵⁹			-868.14881
E(MBPT) ¹⁵⁵	-867.24769		
QCISD(T)/7S6P3D1F ⁵⁶	-867.04393		
QCISD(T)/6-31+G* ³⁷	-866.90450	-866.96234	
CCSD(T)/6-311G* ¹⁵⁹			-868.67312
CCSD(T)/aug-cc-pVTZ ¹⁵⁹			-866.76291
HOMO-LUMO gap	7.24421	7.02816	7.45266
Binding energy	3.25834(3.299 ²⁰⁶ , 2.47 ³⁴⁷ , 2.11 ¹³³)	3.61327	2.95615
Experimental	2.5 ± 0.2 ¹⁵²		
V.I.P	8.27526		
V.E.A	2.27487		
$\langle S^2 \rangle$		0.814159	0.880528

^a هذا العمل ^b تم الحصول على ترددات اهتزازيين تخيليين
^c جهد التأيين الرأسي. ^d الفة الالكترن الرأسي. ^e تلوث الغزل



الجدول 4-12 الطاقة لعناقيد Si_4 و Si_4^- و Si_4^+ (بوحدة au):

Method	Si_4		Si_4^-	Si_4^+
	Rhombic	Tetrahedral	Rhombic	Rhombic
MP2/6-311+G** G3 ^d	-1155.97570	-1155.8749	-1156.03626	-1155.70067
HF/6-31G**	-1155.54894	-1155.4375	-1155.60919	-1155.28705
MP2(full)/6-31G**	-1155.93707	-1155.8336	-1155.99226	-1155.63775
QCISD(T,E4T)/6-31G**	-1155.94139	-1155.8487	-1156.00116	-1155.65155
MP4/6-31+G**	-1155.95016	-1155.8554	-1156.01222	-1155.65445
MP4/6-31G(2df,p) ^d	-1156.05681	-1155.9737	-1156.12330	-1155.75117
MP2=Full/GTLarge ^d	-1157.22522	-1157.1343	-1157.29609	-1156.91417
G3(0 K) ^d	-1157.33195	-1157.2528	-1157.41223	-1157.02489
G3 Energy ^d	-1157.32667	-1157.2475	-1157.40683	-1157.01950
G2 ¹¹⁰				
G1(0 K) ³⁴⁷	-1156.18313		-1156.25774	

Method	Si_4		Si_4^-	Si_4^+
	Rhombic	Tetrahedral	Rhombic	Rhombic
G2(0 K) ³⁴⁷	-1156.17213		-1156.24801	
G2(QCI) ¹¹⁰				
G2(MP2) ¹¹⁰				
B3LYP/6-311G* ²⁴⁴				-1157.68476
MP4/6-31G* ³⁸	-1155.94402	-1155.848		
QCISD(T)/6-31+G* ³⁷	-1155.94688		-1156.01276	
QCISD(T)/7S6P3D1F ³⁶	-1156.13324		-1156.13238	
HOMO-LUMO gap	7.42599	6.49781	6.85455	8.09675
Binding energy	3.7709(3.96 ²⁰⁶ , 2.99 ³⁴⁷ , 2.64 ¹³³)	3.23244	4.01446	3.52414
V I P ^b	8.46411			
V E A ^c	5.08880			
$\langle S^2 \rangle$ ^d			0.87922	0.825202

^a هذا العمل

^b جهد التأيين الرأسي. ^c الفة الالكترن الرأسي. ^d تلوث الغزل



الجزء 5

Pure Carbon C₅, Silicon Si₅ and Nitrogen N₅ Nanoclusters

عناقيد الكربون C₅ والسليكون Si₅ والنيتروجين N₅ النقية النانوية

للأنظمة المكونة من 5 ذرات من النوع X₅، حيث X يمكن ان تكون C أو Si أو N وقد تم تجربة ما يقارب 11 تركيب مختلف. هذه التراكيب موضحة في الشكل 5-1. تم اجراء الحسابات لأشكال العناقيد المتعادلة والانيونية والكاتيونية لكل من C₅ و Si₅ و N₅. لم يكن من الممكن الحصول على الاشكال الهندسية الامثل لبعض التراكيب بسبب مشاكل مختلفة مثل ال SCF ومشاكل تقارب الاشكال الهندسية الامثل وتقارب تركيب محدد إلى الاخر. لتوفير زمن الحسابات في الحسابات الأولية تم استنتاج اشكال هندسية اولية عند المستوى HF/STO-3G. اجريت المزيد من الحسابات على مستويات مختلفة من النظرية مثل مستويات HF و B3LYP و MP2 و CCSD(T) باستخدام مجموعة القاعدة *G3-311+G[369]. بالإضافة الى ان الحسابات اجريت لكل العناقيد تحت الدراسة باستخدام الطريقة G3. تم تشخيص كل شكل هندسي في حالة اتران بتحليل الترددات الاهتزازية التوافقية التي تم الحصول عليها من تقنيات تحليلية لاشتقاق من الرتبة الثانية. القيم الدنيا الموضعية والعامية لم تمتلك ترددات اهتزازية تخيلية. حيث لوحظ انه لأنظمة العناقيد المكونة من اربعة ذرات اعتماد قوي للشكل الهندسي الامثل على مستوى الحسابات المستخدمة مثل بعض التراكيب تمتلك ترددات اهتزازية تخيلية عند مستوى محدد ولا تمتلك عند مستوى اخر، تم اعتبار مستوى HF/6-31G* للطريقة G3 كمستوى مرجعي للتركيب المقابل للتركيب المستقر. نتيجة لذلك فان التراكيب بترددات اهتزازية تخيلية عند المستوى HF/6-31G* لطريقة G3 تم استبعادها. فيما يلي مناقشة لنتائج حسابات العناقيد النقية من C₅ و Si₅ و N₅ في الاشكال المتعادلة والانيونية والكاتيونية. يشار لكل تركيب بـ X_n.1 حيث X هي N للمتعادل او A للانيون و C للكاتيون وتشير n إلى عدد ذرات C او Si او N في العنقود و 1 هو العدد المعطى لعنقود محدد مع عدد ذرات n بترتيب تناقصي للاستقرار.

I 1.5 عناقيد الكربون C₅

يوضح الشكل 5-2 تركيب عناقيد C₅⁻ و C₅⁺ عند المستوى MP2(full)/6-31G*. طاقات عناقيد C₅ و C₅⁻ و C₅⁺ عند المستويات HF/6-311+G* و MP2/6-311+G* و CCSD(T)/6-311+G* من



النظرية بالإضافة إلى استخدام طريقة G3 والموضحة في الجدول 1-5 إلى الجدول 3-5 على التوالي. الطاقات المحسوبة والمتوفرة في النشرات العلمية اضيفت ايضا في الجدول 1-5 إلى الجدول 3-5. الترددات الاهتزازية المحسوبة للتراكيب المتوقعة عن المستوى *HF/6-31G للطريقة G3 مدرجة في الجدول 4-5 إلى الجدول 6-5 لعناقيد C_5 و C_5^- و C_5^+ على التوالي.

C_5 : البيانات العملية والنظرية المتوفرة لعنقود C_5 الخطي تم تجميعها من بعض المراجعات الحديثة [23, 130, 370]. في الدراسة الحالية، التركيب الخطي، N5.1 في الشكل 2-5 هو تركيب مستوى ارضي لعنقود C_5 المتعادل عند المستويات *HF/6-311+G و B3LYP/6-311+G لكن عند المستوى MP2/6-311+G* يمتلك هذا التركيب ترددين اهتزازيين تخليبيين. لاحظ انه لعنقود C_4 وجد ان التركيب الشكل المعين هو تركيب ادنى طاقة لكن العنقود المتعادل C_3 وجد ان التركيب الخطي هو التركيب ذو الطاقة الادنى. على الجانب الاخر فان تراكيب N5.2 و N5.3 و N5.4 لم تمتلك ترددات اهتزازية تخيلية عند أي المستويات *HF/6-311+G و B3LYP/6-311+G* و MP2/6+311+G* ما عدا للتركيب N5.4 عند المستوى MP2/6-311+G*.

نستنتج من ذلك ان التركيب الخطي هو التركيب ذو الطاقة الأدنى للمستوى الارضي لعنقود C_5 المتعادل وهذا متوفق مع حسابات ab initio الحديثة [130, 136, 141]. توقع Cao et al انه عند المستوى *DFT/B3LYP/6-311G* يمتلك التركيب الخطي اطوال رابطة C_1C_2 و C_2C_3 بمقدار 1.281 و 1.287Å على التوالي. اعتمد ايضا Botschwina [370] التركيب الخطي واستنتج ان اطوال الرابطة C_1C_2 و C_2C_3 بمقدار 1.2820 و 1.2893Å على التوالي، عند المستوى CCSD(T)/cc-p-CVQZ. عند المستوى CCSD(T)/cc-pVQZ توقع Botschwina [136] ان اطوال الرابطة C_1C_2 و C_2C_3 بمقدار 1.2819 و 1.2896Å، على التوالي. عند المستويات *HF/6-31G* [86, 126] و *MP2/6-31G* [126] و CCSD(T)cc-pVDZ [126]، كان حساب اطوال رابطة C_1C_2 و C_2C_3 هي 1.271 و 1.275Å/1.2999 و 1.2908Å/1.3164 و 1.3057Å على التوالي. هذه القيم تتفق بشكل مناسب مع اطوال الرابطة C_1C_2 و C_2C_3 العملية بمقدار 1.283 و 1.261Å على التوالي [23]. في الدراسة الحالية وجدت اطوال الرابطة C_1C_2 و C_2C_3 عند المستويات *HF/6-311+G*/B3LYP/6-311+G* هي 1.268 و 1.271Å/1.2857 و 1.2812Å.



العنقود C_5 المتعادل هو العنقود الخماسي الذرات والذي تم ملاحظته عمليا في المراجع [127, 245, 371-373]. الترددات الاهتزازية الملاحظة للعنقود المتعادل C_5 متوافق بشكل جيد مع العنقود المتعادل C_5 بافتراض تركيب خطي للعنقود، الجدول 4-5 [247, 374, 375]. فرق الطاقة بين التراكيب N5.2 و N5.3 و N5.4 والتركيب N5.1 عند المستوى G3 (0K) هو 49.64 و 69.30 و 80.68 kcal/mol على التوالي.

C_5^- : البيانات العملية والنظرية المتوفرة عن C_5^- ذات التركيب الخطي هي المتوفرة في المراجع [91, 94, 112]. عند المستويات HF/6-311+G* و B3LYP/6-311+G* التركيب الخطي هو تركيب المستوى الارضي لكن عند المستوى MP2/6-311+G* التركيب الخطي يمتلك ترددين اهتزازيين تخيليين، هذه حالة مشابهة للعنقود C_5 المتعادل. التركيب A5.2 يمتلك ايضا تردد اهتزازي تخيلي عند المستوى MP2/6-311G*. التركيبين الاخرين A5.3 و A5.4 لا يمتلكا تردد اهتزازي تخيلي عند كل المستويات تحت الدراسة. الاستنتاج هو ان التركيب الخطي هو تركيب ادنى طاقة لعنقود C_5^- وهذا مشابه لحالة عناقيد C_4^- و C_3^- ، حيث كان التركيب الخطي هو تركيب ادنى طاقة ايضا. التوقع بان التركيب الخطي هو تركيب المستوى الارضي في العنقود C_5^- متفق ايضا مع النتائج السابقة [91, 94, 112]. فرق الطاقة بين التركيب A5.1 والتراكيب A5.2 و A5.3 و A5.4 عند المستوى G3 (0K) هو 14.27 و 49.31 و 51.33 kcal/mol على التوالي. فرق الطاقة بين التركيبين A5.1 و A5.2 عند المستوى HF/6-311+G* هو 11.186 kcal/mol [112]، وهذا متفق بشكل جيد مع ما تم الحصول عليه في الدراسة الحالية.

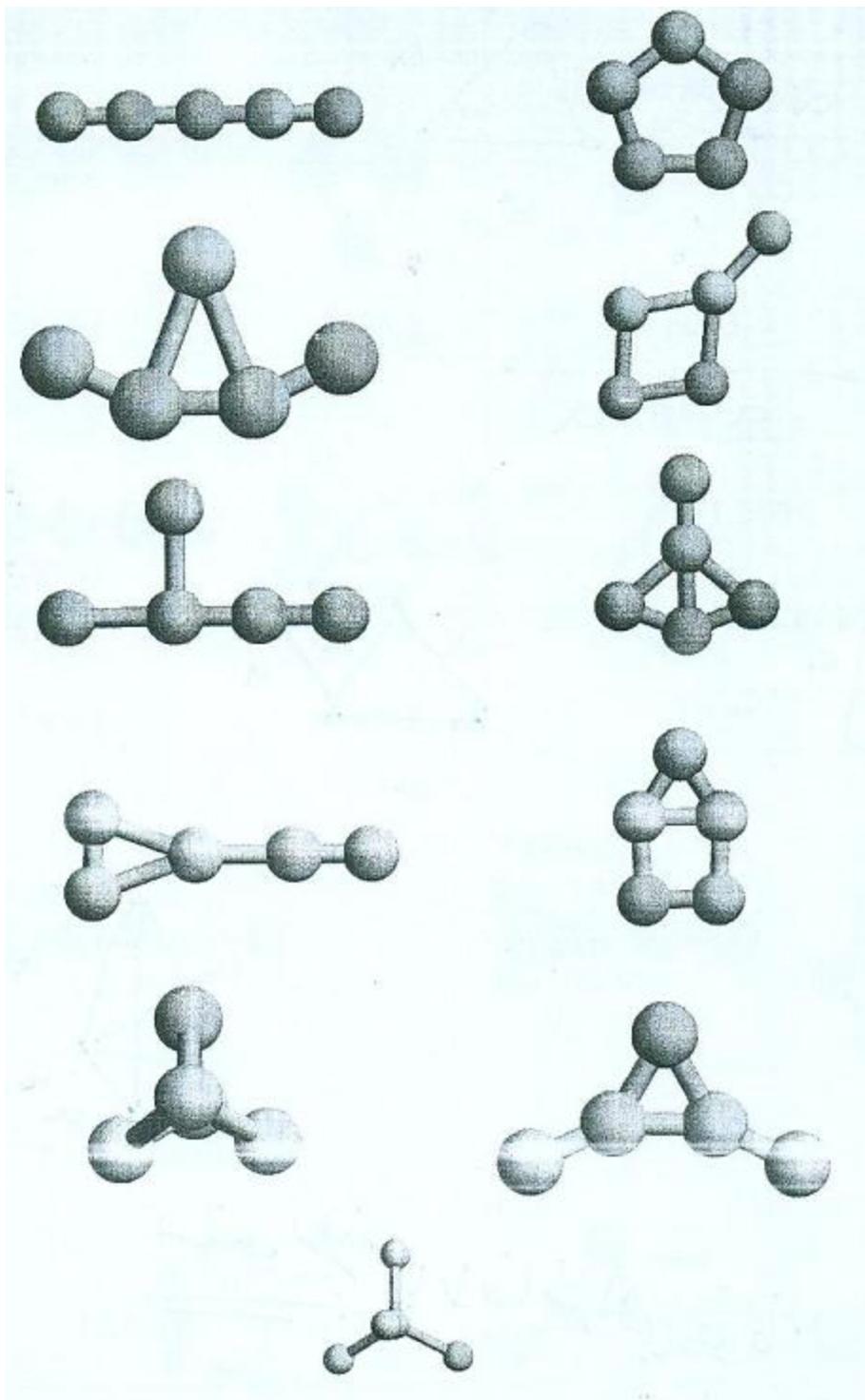
اطوال الرابطة المحسوبة C_1C_2 و C_2C_3 عند المستوى RHF/DZP+sp هو 1.269 و 1.309 Å على التوالي [94]. في الدراسة الحالية اطوال الرابطة C_1C_2 و C_2C_3 عند المستويات HF/6-311+G*/B3LYP/6-311+G* هي 1.2761 و 1.2828/1.295 Å و 1.2999 Å على التوالي. لقد لوحظ في العناقيد C4- و C3- وجود زيادة في طول الرابطة C-C عند اضافة الكترون. عند المستوى MP2/6-311+G*، فان حساب اطوال الرابطة C_1C_2/C_2C_3 لادنى طاقة تركيب خطي لعنقود C_5 هي 1.2998/1.2909 Å. هذا يقارن لأطوال الرابطة C_1C_2/C_2C_3 المحسوبة لادنى طاقة للتركيب الخطي لعنقود C5- بمقدار 1.2751/1.3063 Å. لقد استنتج ان هناك فقط زيادة لطول الرابطة C-C الداخلية لكن هناك تناقص في طول الرابطة C-C، عند اضافة الكترون لعنقود C_5 .

C_5^+ : بالتشابه مع عناقيد C_5 و C_5^- ، التركيب بأدنى طاقة لعنقود C_5^+ هو التركيب الخطي. التركيب الخطي ايضا هو تركيب ادنى طاقة لعناقيد C_4^+ و C_3^+ . تم توقع 6 تراكيب لعنقود C_5^+ مع تركيب C5.4 غير معتاد

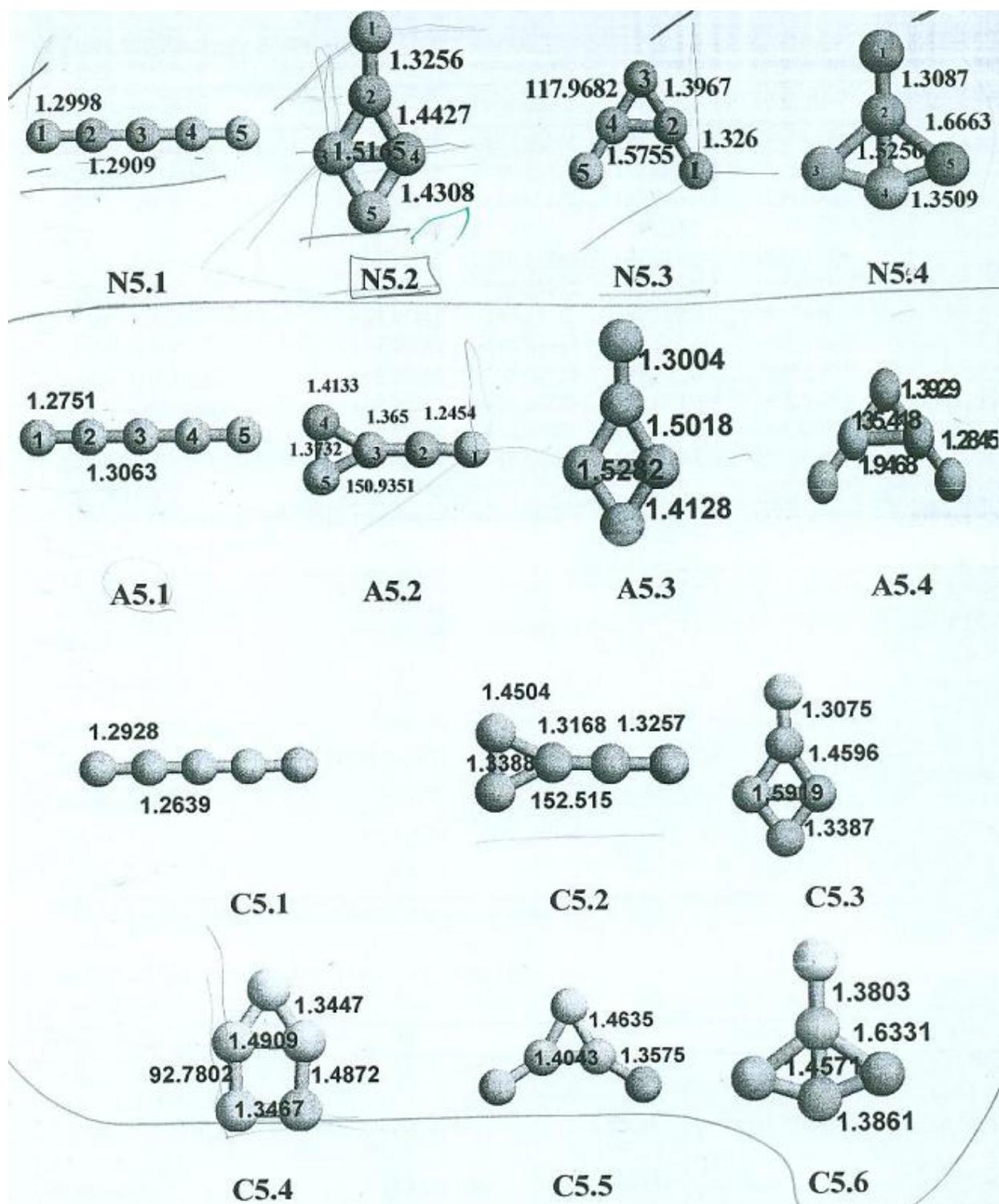


والذي يكون تركيب حلقي مستطيل، مع انه رابع ادنى طاقة لهذا العنقود. عند المستوى G3 (0K) فرق الطاقة بين التركيب ذو ادنى طاقة C5.1 والتراكيب C5.2 و C5.3 و C5.4 و C5.5 هو 31.06 و 34.07 و 47.31 و 61.94 و 66.39 kcal/mol على التوالي. تم توقع التركيب الخطي لتركيب المستوى الارضي ايضا عند المستويات HF/6-311+G* و B3LYP/6-311+G* و MP2/6-311+G*.

البيانات النظرية المتوفرة عن عنقود C₅⁺ جمعت من المراجع [128, 249]. اطوال الرابطة C₁C₂ و C₂C₃ المحسوبة عند المستويات HF/6-311+G*/B3LYP/6-311+G*/MP2/6-311+G* في البحث الحالي هي 1.246 و 1.2796Å/1.2648 و 1.2844Å/1.2942 و 1.2602Å على التوالي. هذه القيم متفقة بشكل جيد لما تم الحصول عليه عند المستوى B3LYP/cc-pVDZ بمقدار 1.253 و 1.303Å على التوالي. القيم المحسوبة لأطوال رابطة C₁C₂/C₂C₃ لادنى طاقة للتركيب الخطي لعنقود C₅⁺ عند المستوى MP2/6-311+G* هو 1.2928/1.2639Å. هذا بالمقارنة مع 1.2998/1.2909Å لأدنى طاقة للتركيب الخطي لعنقود C₅ المتعادل و 1.2751/1.3063Å لأدنى طاقة للتركيب الخطي لعنقود C₅⁻. لقد استنتج من هذا ان هناك تناقص كبير لطول رابطة C-C الداخلية عند ازالة الكترون من عنقود C₅ المتعادل وتناقص كبير لطول رابطة C-C الخارجية عند اضافة الكترون لعنقود C₅ المتعادل.



الشكل 5-1 التراكيب المعتبرة لنظام الخمسة ذرات



الشكل 2-5 تركيب عنقايد C_5 , C_5^- , C_5^+ عند المستوى $MP2(full)/6-31G^*$. يتم الحصول على تراكييب لعنقايد Si_5^- أو Si_5^+ ، انظر النص.



الجدول 1-5 طاقة العنقود C₅ بوحدة au

Method/Structure	N5.1	N5.2	N5.3	N5.4
HF/6-311+G*	-189.05739	-188.95594	-188.983586	-188.94696
MP2/6-311+G*	2F	-189.55410	-189.600040	2F
CCSD(T)/6-311+G*	-189.73080	-189.65693	-189.626012	-189.60635
G3				
HF/6-31G*	-189.0161	-188.94354	-188.916691	-188.907296
MP2(Full)/6-31G*	-189.63906	-189.55861	-189.510098	-189.494318
QCISD(T,E4T)/6-31G*	-189.67186	-189.59729	-189.560830	-189.544850
MP4/6-31+G*	-189.70325	-189.61448	-189.579001	-189.55840
MP4/6-31G(2df,p)	-189.79554	-189.70353	-189.67094	-189.64810
MP2=Full/GTLarge	-189.98887	-189.90223	-198.858890	-189.83947
G3(0 K)	-190.09471	-190.01561	-189.984268	-189.966136
G3 Energy	-190.08932	-190.01085	-189.979038	-189.960495
G3(0 K) ³³⁶	-190.09442			
CCSD(T)/CC-PVTZ ^{99,345}	-189.83469			
B3LYP/6-311++G** ³³⁶	-190.24821			
MP4/6-31G* ⁸⁶	-189.68261			
CCD+ST(CCD) ⁸⁶	-189.66322			
MP2/D95* ¹⁴¹	-189.69468	-189.56357		
Electronic state	\sum_g^+	1A_1	1A_1	1A_1
HOMO-LUMO gap	9.54576	10.47312	9.23038	9.58957
Binding Energy	6.52861(4.78 ⁸⁶)	6.098129	5.92756	5.82888
Experimental	4.78 ³⁴⁶			
VIP ^a	11.14525			
VEA ^b	2.83374			

^a جهد التأيين الرأسي، ^b الفة الالكترن الرأسي



الجدول 2-5 طاقة العنقود C_5^- بوحدة au

Method/Structure	A5.1	A5.2	A5.3	A5.4
HF/6-311+G*	-189.16343	-189.13121	-189.07112	-189.06660
MP2/6-311+G*	2F	1F	-189.69637	-189.67394
CCSD(T)/6-311+G*	-189.82581	-189.80658	-189.75266	-189.74638
G3				
HF/6-31G*	-189.103969	-189.0699013	-189.0123636	-189.0063265
MP2(Full)/6-31G*	-189.682638	-189.675336	-189.6265295	-189.599686
QCISD(T,E4T)/6-31G*	-189.735747	-189.7137008	-189.6628026	-189.6542756
MP4/6-31+G*	-189.766703	-189.7547791	-189.7029259	-189.6914592
MP4/6-31G(2df,p)	-189.847437	-189.8286601	-189.7794948	-189.7671535
MP2=Full/GTLarge	-190.065219	-190.0574035	-190.0036303	-189.9828127
G3(0 K)	-190.198848	-190.176103	-190.120273	-190.117049
G3 Energy ^a	-190.193764	-190.171235	-190.115685	-190.112043
HF ¹⁹⁷	-189.14561			
CCSD(T)/aug-cc-pVDZ ²⁵	-198.797292			

Method/Structure	A5.1	A5.2	A5.3	A5.4
Electronic state	${}^2\Pi_u$	2B_2	2B_2	2B_2
HOMO-LUMO gap	8.60669	10.42387	9.90740	9.85570
Binding Energy	6.900125	6.776341	6.472498	6.454952
$\langle S^2 \rangle^a$	1.01393	0.888693	0.871254	0.905135

^a تلوث الغزل



الجدول 3-5 طاقة العنقود C_5^+ بوحدة au

Method\Structure	C5.1	C5.2	C5.3	C5.4	C5.5	C5.6
HF/6-311+G*	-188.59378	-188.68527	-188.65211	-188.62855	-188.61529	-188.61162
MP2/6-311+G*	-189.30472	-189.20965	-189.20618	-189.19236	error	-189.15688
CCSD(T)/6-311+G* G3	-189.33049	-189.28213	-189.28256	-189.25975	-189.24003	-189.23324
HF/6-31G*	-188.55851	-188.65301	-188.61857	-188.59386	-188.58355	-188.57819
MP2(Full)/6-31G*	-189.27839	-189.18220	-189.17887	-189.16282	-189.11739	-189.12656
QCISD(T,E4T)/6-31G*	-189.29027	-189.24242	-189.23213	-189.21224	-189.19202	-189.18393
MP4/6-31+G*	-189.35796	-189.23278	-189.22770	-189.20513	-189.18621	-189.18538
MP4/6-31G(2df,p)	-189.44819	-189.32007	-189.31570	-189.29893	-189.26934	-189.27264
MP2=Full/GTLarge	-189.60596	-189.50543	-189.50438	-189.49205	-189.43909	-189.45008
G3(0 K)	-189.68513	-189.63562	-189.63081	-189.60970	-189.58643	-189.57932
G3 Energy	-189.67969	-189.63100	-189.62583	-189.60589	-189.58103	-189.57439
Electronic state	$^2 \sum_u$	$^2 A_1$	$^2 A_1$	$^2 B_2$	$^2 A_1$	$^2 B_1$
HOMO-LUMO gap	9.62467	10.89544	11.63315	10.95014	10.22169	11.61138
Binding Energy	6.27682(4.84 ³⁶)	6.007374	5.981196	5.86631	5.739668	5.700973
$\langle S^2 \rangle^a$	0.947316	1.705741	1.007682	1.711358	0.890324	0.772926

^a تلوث الغزل



C ₄				C ₅ ⁻				C ₅ ⁺					
NS.1	NS.2	NS.3	NS.4	NS.4	NS.4	NS.4	NS.4	NS.4	NS.4	NS.4	NS.4	NS.4	NS.4
111.2	207.6	116.7	81.9	156.8	184.4	249.2	208.7	113.5	168.0	135.8	471.7	162.0	217.6
111.2	273.9	233.5	103.8	222 ⁹¹	164.7	218.9	279.9	113.5	229.5	232.8	509.4	189.8	270.1
222.0	286.7	252.5	203.0	512 ⁹¹	295.2	473.1	330.6	227.4	528.1	287.1	554.2	279.4	341.9
648.4	580.0	382.5	377.1	386.2	570.0	611.6	441.0	227.4	616.0	569.3	918.5	283.5	530.8
648.4	893.7	794.6	604.6	798 ⁹¹	436.7	589.5	506.8	590.9	805.7	807.6	940.2	577.2	544.6
862.7	1075.6	876.3	872.3	1447	704.8	769.9	960.3	590.9	1199.1	1047.5	1158.4	945.3	849.3
1632.5	1241.0	1147.6	1353.3	1544 ²⁷	811.0	1387.7	1139.5	840.8	1344.4	1068.4	1209.6	1122.8	1224.9
2220.4	1584.3	1757.2	1665.9	2164 ²⁷	1499.5	1703.5	1936.2	1695.2	1821.3	1481.1	1754.6	1455.5	1464.1
2344.0	2004.2	2047.5	1887.3	2169 ^{27,31,36,37}	1803.5	1944.5	1974.0	2243.0	1998.4	1683.2	1914.7	1945.1	1616.0

الجدول 4-5 الترددات الاهتزازية التوافقية (بوحد cm^{-1}) لعناقيد C_5 , C_5^- , C_5^+ عند المستوى MP2/6-

311+G*

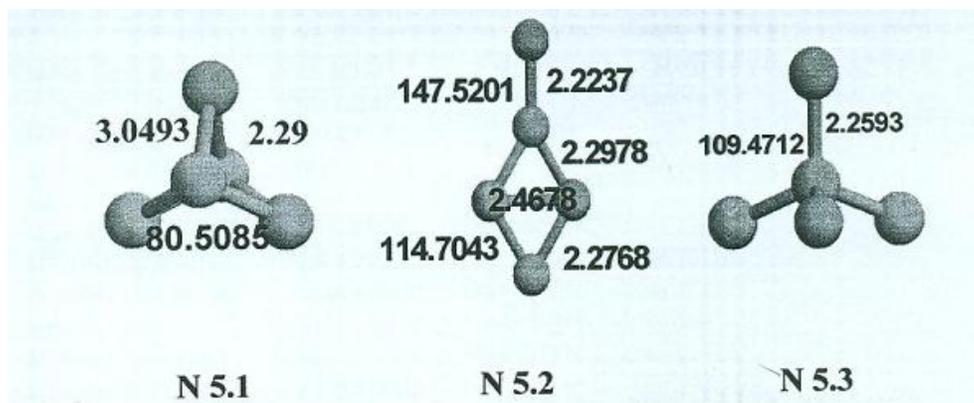


II 2.4 عناقيد السليكون Si_5

يوضح الشكل 3-5 تراكيب عنقود Si_5 المتعادل عند المستوى *MP2(full)/6-31G. لم توجد تراكيب لعناقيد Si_5^- أو Si_5^+ . طاقة عنقود Si_5 المتعادل عند المستوى *MP2/6-311+G بالإضافة إلى ذلك مع الطريقة G3 موضح في الجدول 5-5. الترددات الاهتزازية المحسوبة للتراكيب المتوقعة عند المستوى *HF/6-31G لطريقة G3 لعنقود Si_5 المتعادل مدرجة في الجدول 5-6.

Si_5 : لقد ذكر من قبل ان نظام الاربعة ذرات لعناقيد الكربون تفضل التركيب الخطي بينما عناقيد السليكون تفضل التركيب الدائري او الشكل المعين. توضح البيانات في الجدول 5-5 ان عنقود Si_5 المتعادل يفضل التركيب الهرمي الثنائي D_{3h} . هذا متفق مع النتائج السابقة [36-38, 149,151,160]. هذا التركيب لا يمتلك ترددات اهتزازية تخيلية عند المستويات HF و B3LYP و MP2 باستخدام مجموعة القاعدة *6-311+G. التركيبين الاخرين N5.2 و N5.3 تمتلك ترددات اهتزازية تخيلية عند المستوى *MP2/6-311+G لكن لا يمتلك تلك الترددات التخيلية عند المستوى *HF/6-31G لطريقة G3.

التركيب الهرمي الثنائي D_{3h} له اطوال رابطة Si-Si متساوية. طول الرابطة Si-Si المحسوبة عند المستويات HF و B3LYP و MP2 باستخدام مجموعة القاعدة *6-311+G هي 2.3298 و 2.3367 و 2.2952Å على التوالي. هذه القيم متفقة بشكل جيد مع ما تم الحصول عليه بواسطة Raghavachari [38] عند المستوى *HF/6-31G والتي تساوي 2.338Å ولكن اطول من المحسوبة بواسطة Fournier et al [151] عند PW/VWN والتي تساوي 2.304. جوانب المثلث الصغير تمتلك اطوال بمقدار 2.8057 و 2.9479 و 3.0616Å عن المستويات HF و B3LYP و MP2 على التوالي. هذا مقارنة مع الطول 3.256Å عند المستوى *6-31G، والذي هو متفق بشكل جيد مع ما ذكر في المرجع [151] (3.047).



الشكل 3-5 تركيب عنقود Si_5 عند المستوى $MP2(full)/6-31G^*$. اطوال الرابطة بوحدة Å والزوايا بالدرجات. لم يتم الحصول على تراكيب لعناقيد Si_5^- أو Si_5^+ ، انظر النص.

الجدول 5-5 طاقة عنقود Si_5 بوحدة au

Method\Structure	N5.1	N5.2	N5.3
HF/6-311+G*	-1444.524309	1F	-1444.28724
MP2/6-311+G*	-1444.996926	1F	2F
CCSD(T)/6-311+G*	-1445.047861		-1444.868328
G3			
HF/6-31G*	-1444.431468	-1444.400254	-1444.196777
MP2(Full)/6-31G*	-1444.954915	-1444.883648	-1444.763162
QCISD(T,E4T)/6-31G*	-1444.949478	-1444.896922	-1444.771999
MP4/6-31+G*	-1444.966137	-1444.905034	-1444.806823
MP4/6-31G(2df,p)	-1445.119275	-1445.037274	-1444.926759
MP2=Full/GTLarge	-1446.588731	-1446.494885	-1446.373899
G3(0 K)	-1446.711396	-1446.636317	-1446.50578
G3 Energy	-1446.70451	-1446.629075	-1446.498952
G2(0 K) ³⁴⁷	-1445.25926		
G1(0 K) ³⁴⁷	-1445.27750		
MP4/6-31 ³⁸	-1444.94983		
QCISD(T)/6-31+G* ³⁷	-1444.9553		
Electronic state	1A_1	1A_1	1A_1
HOMO-LUMO gap	7.00857	6.12175	4.80417
Binding Energy	4.02373	3.61513	2.904708



الجدول 5-6 الترددات الاهتزازية التوافقية (بوحددة cm^{-1}) لعناقيد Si_5 عند المستوى MP2/6-311+G^*

Si_5		
N5.1	N5.2	N5.3
170.1627	47.2387	92.0189
170.1627	63.3672	92.0194
200.0724	148.2211	256.9298
302.2992	242.7692	256.9303
302.2992	293.9306	256.9304
353.2338	412.9833	352.3833
467.3407	444.3608	654.5899
479.8462	539.2200	654.5900
479.8462	659.5109	654.5902

تمت الترجمة في المركز العلمي للترجمة

2012-7-7

www.trgma.com