بسم الله الرحمن الرحيم

٩٥٩١٢

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد

در رشته شیمی فیزیک

بررسی ویژگیهای الکترونی نانو کلاسترهای مس

استاد راهنما

دکتر سیف الله جلیلی

استاد مشاور

دکتر رضا بهجت منش اردکانی

نگارش

لعیا صبوحی

آبان ۸۶

۱۳۸۷ /۲/ ۱۱

۸۵۹۱۲

جمهوری اسلامی ایران

وزارت علوم، تحقیقات و فناوری

دانشگاه پیام نور

بسمه تعالی

تصویب نامه پایان نامه

پایان نامه تحت عنوان: **بررسی ویژگیهای الکترونی نانو کلاسترهای مس** که توسط خانم **لعیا صبوحی** دانشجوی دورهٔ کارشناسی ارشد رشته **شیمی فیزیک** مرکز **اردکان** تهیه و به هیئت داوران ارائه گردیده است مورد تائید می باشد.

تاریخ دفاع:۱۳۸۶/۸/۲۴ **نمره :** ۱۹/۸ **درجه ارزشیابی :** عالی

اعضای هیئت داوران:

نام و نام خانوادگی	هیئت داوران	مرتبه علمی	امضاء
دکتر سیف اله جلیلی	استاد راهنما	دانشیار	
دکتر رضا بهجت منش	استاد مشاور	استادیار	
دکتر علی اصغر شکری	استاد ممتحن	استادیار	
دکتر هادی کارگر	نماینده گروه آموزشی	استادیار	

تقدیم به :

همسفر زندگیم مهدی عزیزم

بخاطر روح بزرگ و پر مهرش که همواره آرامش بخش وجودم بوده و هست، کسی که با گذشت از حق خود مشوق من در دوران تحصیلم بود.

دو ستاره همیشه درخشان آسمان زندگیم ، **پدر و مادر** عزیز و مهربانم به سپاس تمامی فدارکاریها، محبتها، تشویقها و امیدهایی که همواره قدمهایم را در پیمودن مراحل مختلف زندگی استوار می کردند.

خواهران و برادر نازنینم لیلا، راحله و محمد

بخاط قلب پاک و روح پر از مهرشان

با تشکر فراوان از دوستان عزیزم، سرکار خانم مهکامه وزیری، معصومه نصرتی و مژده اخوان که طی این مدت خاطرات به یادماندنی را در ذهنم رقم زدند.

با تشکر فراوان از استاد ارجمندم جناب آقای دکتر **سیف الله جلیلی** که با مهربانی، صبر و حوصله فراوان و دقت نظر وصف ناپذیر در تمامی مراحل کار راهنما و مشوق من در اتمام این پایان نامه بوده اند و زحمات بسیاری را متحمل شدند.

و با تشکر از استاد محترم جناب آقای دکتر رضا بهجت منش اردکانی که مشاور من در اتمام این پایان نامه بوده اند .

فهرست

فصل اول : آشنایی با نانوخوشه‌های فلزی

۱-۱ مقدمه ۱

۱-۲ خوشه‌های کوانتومی ۳

۱-۳ خوشه‌های فلزی ۵

۱-۴ اثر اندازه خوشه‌ها ۸

۱-۵ پایداری خوشه‌های فلزی ۱۰

۱-۶ پایداری خوشه‌ها ۱۵

فصل دوم : شیمی محاسباتی ۱۸

۲-۱ شیمی محاسباتی ۱۸

۲-۲ روش‌های آغازین ۱۹

۲-۲-۱ روش میدان خودسازگار هارتری- فاک ۲۱

۲-۲-۱-۱ اتم‌های چند الکترونی ۲۱

۲-۲-۱-۲ مولکول‌ها ۲۸

۲-۳ عناصر آرایه روتان ۳۵

۲-۴ توابع پایه ۳۹

۲-۴-۱ مجموعه‌های پایه به سبک پاپل ۴۷
۲-۴-۲ خطای انطباق مجموعه پایه ۵۰
۲-۵ همبستگی الکترونی ۵۱
۲-۶ نظریه اختلال مولر- پلست ۵۴
۲-۷ برهمکش پیکربندی ۵۵
۲-۸ روش نیمه‌تجربی ۵۶
۲-۹ نظریه تابعی دانسیته ۵۷
۲-۹-۱ تقریب دانسیته محلی ۶۳
۲-۹-۲ تقریب دانسیته اسپین محلی ۶۴
۲-۹-۳ تقریب گرادیان تعمیم یافته ۶۴

فصل سوم : بحث و بررسی نتایج

۳-۱ مقدمه ۶۸
۳-۲ محاسبات مکانیک کوانتومی و روش کار ۶۸
۳-۳ دانسیته حالت ۷۸
۳-۳-۱ محاسبه دانسیته حالت ۷۸
۳-۳-۲ دانسیته حالت برای الکترون آزاد در فاز گازی در یک فضای یک بعدی ۸۰
۳-۴ جذب اکسیژن بر روی نانوخوشه‌های مس ۹۳۰
۳-۵ بحث و نتیجه‌گیری ۹۳

فهرست شکل‌ها

۱-۳ سطوح الکترونی در یک چاه پتانسیل مربعی با دیواره نامتناهی..... ۱۲

۳-۱ ساختار بهینه شده خوشه‌های دواتمی تا هشت‌اتمی مس..... ۷۲

۳-۲ نمودار انرژی بر حسب تعداد اتم‌ها..... ۷۳

۳-۳ نمودار پایداری بر حسب ساختارهای مختلف خوشه‌های شش‌اتمی ۷۷

۳-۴ نمودار پایداری بر حسب ساختارهای مختلف خوشه‌های هفت‌اتمی..... ۷۷

۳-۵ نمودار چگالی حالت خوشه دواتمی..... ۸۱

۳-۶ نمودار چگالی حالت خوشه سه‌اتمی..... ۸۲

۳-۷ حالت‌های مختلف جذب اکسیژن بر روی خوشه سه‌اتمی..... ۸۳

۳-۸ نمودار پایداری خوشه سه‌اتمی پس از جذب اکسیژن بر حسب فاصله..... ۸۴

۳-۹ نمودار چگالی حالت خوشه سه‌اتمی بعد از جذب اکسیژن..... ۸۴

۳-۱۰ حالت‌های مختلف جذب اکسیژن بر روی خوشه چهاراتمی..... ۸۸

۳-۱۱ میزان پایداری خوشه چهاراتمی بعد از جذب اکسیژن برحسب فاصله..... ۸۸

۳-۱۲ نمودار چگالی حالت خوشه چهاراتمی قبل از جذب اکسیژن..... ۸۹

۳-۱۳ نمودار چگالی حالت خوشه چهاراتمی بعد از جذب اکسیژن..... ۸۹

۳-۱۴ نمودار چگالی حالت خوشه پنج‌اتمی قبل از جذب اکسیژن..... ۹۰

۳-۱۵ نمودار چگالی حالت خوشه پنج‌اتمی بعد از جذب اکسیژن..... ۹۰

۳-۱۶ نمودار چگالی حالت خوشه شش‌اتمی قبل از جذب اکسیژن..... ۹۱

۳-۱۷ نمودار چگالی حالت خوشه شش‌اتمی بعد از جذب اکسیژن..... ۹۱

۳-۱۸ نمودار چگالی حالت خوشه هفت‌اتمی قبل از جذب اکسیژن..... ۹۲

۳-۱۹ نمودار چگالی حالت خوشه چهاراتمی بعد از جذب اکسیژن..... ۹۲

فهرست جدول‌ها

۳-۱ ساختار، انرژی، بار، چندگانگی اسپین و گاف انرژی خوشه های دو تا هشت‌تایی مس..... ۷۴

۳-۲ میزان پایداری خوشه‌ها بعد از جذب اکسیژن در محل‌ها و فاصله‌های مختلف ۸۵

چکیده

نانوخوشه‌های مس کاربردهای فراوانی در صنایع مختلف، بویژه صنایع الکترونیک پیدا کرده‌اند و در سال‌های اخیر به‌عنوان یکی از جالب‌ترین موضوعات مطالعاتی مورد تحقیق قرار گرفته‌اند.

در این پروژه به مطالعه خوشه‌های مس و خواص الکترونی آن‌ها با تعداد اتم‌های محدود ($۲ < n < ۸$) پرداخته شده‌است .

نرم افزارهای مورد استفاده در این پایان‌نامه Gaussian 98 و Gauss View 2.1 و Gauss Sum ۲ و روش استفاده شده به منظور بهینه‌کردن ساختار خوشه‌های مس B3LYP است. مجموعه پایه LANL2DZ که برای عناصر واسطه و سنگین استفاده می‌شود، انتخاب شده‌است.

خواص الکترونی نانوخوشه‌های مس و نمودار چگالی حالت و سایر ویژگی‌های این خوشه‌ها نیز با تغییر تعداد اتم‌ها تغییر کرده و با افزایش تعداد اتم‌ها پایداری آن‌ها افزایش می یابد.

جذب مولکول O_2 در این خوشه‌ها در محل‌های مختلف بررسی شده است و مشاهده می‌شود که تغییرات زیادی در مقدار انرژی و نمودار چگالی حالت بعد از جذب بوجود آمده است و خوشه‌ها پس از جذب پایدارتر شده‌اند.

۱-۱ مقدمه

در سالهای اخیر نانو تکنولوژی به عنوان علمی پیشرو در زمینه های مختلف تحقیق در رشته های شیمی، فیزیک، مهندسی وزیست شناسی مطرح شده است و در آینده نزدیک شاهد پیشرفتهای عظیمی در این علم خواهیم بود. این علم جهت پیشرفتهای تکنولوژیکی را در گستره وسیعی از کاربردها تغییر خواهد داد و مانند میکروتکنولوژی در قرن گذشته، باعث تحول روش زندگی انسان در قرون آتی خواهد شد.

نانو تکنولوژی بر اساس این مفهوم که ذرات با ابعاد کمتر از ۱۰۰ nm (نانوساختارها) رفتار و خواص جدیدی را از خود نشان می دهند، بنا شده است. خواص الکترونیکی، رسانندگی، واکنش پذیری، دمای ذوب و خواص مکانیکی یک سیستم، زمانیکه اندازه ذرات آن به مقدار کمتر از حد واقعی خود می رسد تغییر می کنند در نتیجه با کنترل ابعاد، می توان تغییرات تقریبا کنترل شده و دلخواهی را بوجود آورد.

ذرات در مقیاس نانومتری دو خاصیت مهم دارند، اولا" در ابعاد کمتر از ۱۰۰ نانومتر، قوانین فیزیک کلاسیک در مورد اغلب پدیده های مربوط به آنها صادق نیست و قوانین مکانیک کوانتومی از اهمیت ویژه ای برخوردار می شوند، بنابراین خواص اپتیکی، الکتریکی و مغناطیسی آنها در مقایسه با توده همان ماده تغییر می کند. ثانیا" با کاهش اندازه ذرات، نسبت سطح به حجم[1] سیستم زیاد می شود. سطح بسیار بزرگ نانو ذرات موجب تاثیر بیشتر بر محیط اطراف و واکنش آنها با مواد دیگر می گردد. به عنوان مثال نانو ذرات با ساختار بلوری، دارای تعداد زیادی اتم سطحی هستند که نسبت به اتمهای درونی تر پیوندهای ضعیف تری تشکیل می دهند. به علت شرایط ناپایدار و انرژی سطحی بالا، اتمها در تلاش برای تغییر وضعیت خود هستند و در نتیجه فعالیت بیشتری برای واکنش با محیط از خود نشان می دهند. بنابراین هر چه اندازه ذره کوچک تر باشد تعداد اتمهای سطحی بیشتر می شود.

برای انجام تحقیقات در مقیاس نانومتری و اندازه گیری خواص مواد در این حوزه، نیاز به تجهیزات و ابزارهای جدیدی است. تحولات اساسی تکنولوژیکی در این زمینه پس از سخنرانی معروف ریچارد فاینمن[2] در سال ۱۹۵۹ با عنوان " فضاهای زیادی در پایین وجود دارد"[3] آغاز شد. او در این سخنرانی در مورد احتمال وجود پتانسیل ها و امکانات خاص در مواد نانومتری، مواردی را مطرح کرد. علاوه بر این، فاینمن در مورد ایجاد خطوطی به پهنای چند اتم توسط پرتو الکترونی که پیش بینی لیتوگرافی پرتو الکترون[4] بود و مدارهای نانومتری که می تواند در کامپیوترهای پر قدرت استفاده شود و نانو ساختارها در

1- (A/V)
2- Rechard Feynman
3- There is plenty of room at the bottom
4- E-Beam Lithography

سیستمهای بیولوژیکی صحبت کرد. بسیاری از پیش بینی های فاینمن امروزه به واقعیت پیوسته است. همزمان با این پیشرفتها، گسترش قابل توجهی در محاسبات مکانیک کوانتومی و شبیه سازیهای رایانه ای از رفتار ماده در مقیاس نانو صورت گرفته است به همین منظور روش ها و ابزارهای تولید نانو ساختارها در ابعاد زیادی گسترش یافته اند.

تحقیق در زمینه نانو ساختارها با هدف بهبود خواص در مقیاس ماکروسکوپی صورت می گیرد. از جمله این بهبود خواص می توان به افزایش استحکام، شکل پذیری، بهبود خواص کاتالیزوری، نوری و الکتریکی مواد اشاره نمود. در این میان، ویژگی های نانو ساختارهای فلزی و کاربردهای منحصر بفردشان مورد توجه بسیاری از دانشمندان و محققان علوم و فناوری نانو قرار گرفته است.

در این میان خوشه های کوچک فلزی یکی از جالبترین و جدیدترین شاخه های شیمی فیزیک و فیزیک حالت جامد است. امروزه نانو ذرات فلزی کاربردهای فراوانی در زمینه های مختلف بیوتکنولوژی، تشخیص بیماری، حسگرها، کاتالیزور ها، چسب ها و اجزای اپتیکی پیدا کردند.

۱-۲ خوشه های کوانتومی

صنعت الکترونیک به دنبال ساده کردن روش های جدید ساخت سیستم های نانومتری است تا بتواند به ساخت ابزارهای کوچکتر، سریعتر و ارزانتر بپردازد. اخیرا پیشرفت در ساخت وسایل میکروالکترونیک باعث بوجود آمدن زمینه های کاری تجربی و نظری فراوانی بر روی قطعات در حدود

نانومتر شده است. در این زمینه شبیه سازی رایانه ای راهی برای فهم بهتر اساس فیزیکی و بهینه کردن ساخت وسایل مورد نظر فراهم کرده است. امروزه، روش های خود سازگار مانند تقریب تابعی چگالی DFT[1] را می توان برای خوشه های کوچک بکار برد و با استفاده از روش هایی مانند بستگی قوی و شبه پتانسیل می توان خواص خوشه های بزرگ را بدست آورد. با توجه به تقریبهایی که در نظر گرفته می شود حجم محاسبات رایانه ای به میزان قابل توجهی کاهش می یابد.

خوشه های کوانتومی بخش کوچکی از یک بلور کپه ای هستند و قطر این تکه کوچک بلور در حدود نانومتر است. از آنجا که الکترون ها در ناحیه کوچکی از فضا محدود می شوند، خواص فیزیکی خوشه ها با خواصی که بلورهای کپه ای از خود نشان می دهند متفاوت است. خوشه های کوانتومی به دلیل کوچک بودنشان گروه منحصر بفردی از نیم رساناها بشمار می روند.

در این ابعاد کوچک، مواد رفتار متفاوتی دارند و این رفتار متفاوت قابلیت های بی سابقه ای در کاربردهای علمی و فنی به خوشه های کوانتومی داده است.

کارایی خوشه های کوانتومی به خاطر قابل تنظیم بودن طول موجی است که از این نوع ساختارها گسیل می شوند. مقدار این طول موج به جنس و اندازه خوشه ها بسیار حساس است. با استفاده از روشهای جدید در فناوری نانو، می توان این طول موج را کنترل کرد. خوشه های کوانتومی با شعاع های متفاوت را امروزه می توان با تکنیک های تجربی تهیه نمود. در این خوشه ها امکان تغییر اندازه گاف انرژی وجود دارد و می توان با این امکان، طول موج نور تابش شده را تنظیم کرد.

1- Density of state

از آنجا که ترازهای انرژی در خوشه های کوانتومی پیوسته نیستند، کم وزیادکردن تعداد اتم ها به خوشه ها، باعث تغییر در گاف انرژی آنها می شود. چون این خوشه ها دارای ترازهای انرژی گسسته ای شبیه اتم ها هستند به آنها اتم های مصنوعی نیز می گویند. اغلب خوشه ها از سه قسمت هسته، سطح و یک لایه پوشاننده تشکیل شده اند. اتمهای سطح در یک ساختاری همانند ساختار کپه ای چیده می شوند.

۱-۳ خوشه های فلزی

خوشه ها مجموعه ای از تعداد محدودی اتم یا مولکول هستند که خواصی بین حالت اتمی و کپه ای ماده دارند وبه همین منظوردر دو دهه اخیر مورد توجه خاصی واقع شده اند.

یک ریزخوشه[1] به مجموعه ای از اتمها، یونها، مولکولها و غیره اطلاق می شود که اندازه آن به قدری کوچک است که در هر لحظه نسبت قابل ملاحظه ای از این واحدها (اتمها، یونها ...) باید بر روی سطح وجود داشته باشند. منظور از عبارت قابل ملاحظه بیش از ۱۰٪ است که این مرز بیشنه ای در محدوده 10^{4} تا 10^{5} برای اندازه خوشه ایجاد می کند [۱]. این مجموعه از ذرات، خواص فیزیکی و شیمیایی یکسانی از خود نشان می دهند.

گروهی از پژوهشگران، اولین آرایش بزرگ و کاملا" منظم از نانو خوشه های فلزی را با اندازه ذرات تقریبا یکسان تولید کرده اند. این روش در ساخت رسانه های ضبط مغناطیسی مافوق چگال قابل استفاده

1 -Micro cluster

است. هدف اصلی از انجام این آزمایش ها که توسط دانشمندان آکادمی علوم چین در پکن و با همکاری گروههایی در آمریکای شمالی انجام شده، دستیابی به روش های جدیدی جهت ساخت وسایل است. اساس این روشها بر "خود سامانی" یا هدایت گروه بزرگی از اتم ها یا مولکولها به سمت ساختاری دلخواه است. بوسیله لیتوگرافی یا با بهره گیری از خواص یک سطح احیاء شده، می توان اتمها را به شکلهای دلخواه مرتب کرد.

دکتر زنیو، مدیر مرکز بین المللی ساختارهای کوانتومی در آکادمی علوم چین بیان نمود که:"ما با ترکیب دو مفهوم علمی مهم(جادوی خوشه ها و خودسامانی) موفق به تشکیل آرایش بزرگی ازخوشه های فلزی کاملا منظم، با اندازه یکسان شده ایم."

خوشه ها، با تعداد مشخصی از اتمها (اعداد جادویی)، ساختار های دو بعدی پایداری را تشکیل می دهند. به گفته دکتر زانگ، خوشه های دو بعدی، بر خلاف خوشه های جادویی سه بعدی در فاز گاز، هر دو نیمه سلول واحد را اشغال می کنند که این امر منجر به نظم فضایی کامل آنها می شود. او معتقد است، چنین نظم بالایی در آرایش خوشه های جادویی کاربردهای بالقوه ای در الکترونیک و سایر صنایع دارد. همچنین بیان نمود "در صورت استفاده از عناصر مغناطیسی در ایجاد چنین خوشه هایی می توان از آنها در وسایل ضبط مغناطیسی با ظرفیت بالا استفاده کرد.

نتیجه این اکتشاف منجر به ساخت وسایل الکترونیکی و مغناطیسی جدیدی برای ذخیره و انتقال اطلاعات می گردد، که موجب پیشرفت محیطهای مغناطیسی ذخیره اطلاعات خواهد شد[۲].

با توجه به اینکه خوشه ها از نظر واپاشیدگی شبه پایدار هستند فرض بر این است که طول عمر آنها به اندازه قابل توجهی از عکس بسامد حرکت داخلی آنها طولانی تر است. فیزیک ریز خوشه ها طی چند دهه اخیر از مجموع چند زمینه علمی کاملا متمایز، چه از جنبه نظری و چه از نظر آزمایشگاهی تشکیل یافته و توجه عمومی به این رشته افزایش پیدا کرده است.

طیف سنجهای جرمی بسیار پیشرفته که برای واپاشی مولکولها مورد استفاده قرار می گیرند، برای واپاشی خوشه ها نیز کاربرد دارند. اطلاعات بدست آمده در مورد آنها نشان می دهد که خوشه ها پل هایی را بین فیزیک مولکولی، شیمی سطح و فیزیک ماده چگال ایجاد می کنند. بطور طبیعی در تمام حالت های ماده چگال یافت می شوند، (جامد، مایع، گاز و پلاسما). همچنین در اغلب فرآیندهای برخورد، نقش مهمی در فهم ویژگی های مختلف سیستم های فیزیکی دارند. برای مثال، خوشه های یونی مثبت و منفی که در پلاسما وجود دارند، نقش مهمی در توصیف ویژگی های پلاسما، ایفا می کنند[۳].

خوشه های بزرگ برای کشف پدیده های عجیبی مانند ساختار سطوح ابر لایه ای فرمیون برای هسته [٤] و ابر رسانایی در سیستم های محدود که برای ستاره های نوترونی مورد تحقیق قرار می گیرد در نظر گرفته شده اند. بطور کلی با استفاده از روشهای محاسباتی و نظری مانند محاسبات مکانیک کوانتومی و شبیه سازی های رایانه ای می توان اثر اندازه خوشه ها بر ویژگی های الکترونیکی، دینامیکی و شیمیایی را بررسی نمود. این واقعیت به عنوان پایه ای برای ظهور برخی از ویژگی های ماکروسکوپی در محدوده ریز خوشه ها وجود دارد و بسیار جالب به نظر می رسد.

در فیزیک خوشه ها، ترمودینامیک سیستم های کوچک قابل توجه است، زیرا کنترل دمایی آنها مسئله مهمی است. به ویژه برای سیستم هایی با پیوند ضعیف، مثل خوشه های واندروالسی که در آنها اثرات دمایی حتی در دماهای پایین قابل صرفنظر کردن نیست. در اینجا فقط به بررسی مکانیک کاملا کلاسیک ریز خوشه های ساده می پردازیم. منظور از عبارت ساده این است که این ریز خوشه ها از اتم هایی تشکیل شده اند که با نیروی مرکزی دو ذره ای با یکدیگر بر همکنش می کنند.

از آنجایی که یکی از ویژگی های مهم خوشه ها، بزرگ بودن نسبت سطح به حجم آنها است می توان از مدل قطره مایعی در فیزیک هسته ای استفاده کرد. بنابراین برای مکانیک کوانتومی آنها نظریه هسته ای[1] را در نظر می گیریم و امیدواریم که این نظریه گرایش مفیدی در زمینه مطالعه خوشه ها و مکانیک کوانتومی آنها باشد [۱]. شباهت بین اعداد جادویی مشاهده شده در فیزیک اتمی و هسته ای دانشمندان را به جستجوی شباهتی بین پدیده های اتمی و هسته ای ترغیب نموده است [۵]. ریز خوشه ها و هسته های سنگین، سیستم هایی شامل تعداد محدودی ذره هستند که علی رغم تفاوت بنیادی که در برهمکنش های بین ذرات آنها وجود دارد، شباهتهایی را در رفتار فیزیکی آنها انتظار داریم :

۱- در هسته های سنگین چگالی ذرات مستقل از اندازه سیستم است و انرژی کل به صورت جمع انرژی های حجمی وسطحی داده می شود. این خاصیت به طور طبیعی درخوشه ها نیز صادق است [۶و۷] .

۲- مدل لایه ای که برای توصیف هسته ها بکار می رود، برای خوشه ها به ویژه خوشه های فلزی نیز قابل کاربرد است.

1- nucleation