

## بررسی ابتدا به ساکن خواص ساختاری، مغناطیسی و الکترونی نانوخوشه‌های مس و نقره و آلیاژ آنها با یک اتم پالادیم

حلیمه نجف‌وندزاده، حمیده کهنوجی، سید جواد هاشمی‌فر، هادی اکبرزاده

دانشکده فیزیک، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان

پست الکترونیکی: hashemifar@cc.iut.ac.ir

(دریافت مقاله: ۱۳۹۱/۱۰/۴؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۳/۴/۱۵)

### چکیده

در این مقاله، خواص ساختاری، مغناطیسی و الکترونی نانوخوشه‌های دو تا ۱۰ اتمی مس و نقره و آلیاژ آنها با پالادیم با استفاده از محاسبات کوانتومی در چارچوب نظریه تابعی چگالی و با به کارگیری محاسبات تمام الکترونی و پتانسیل کامل مورد بررسی قرار می‌گیرد. با بررسی انرژی کمینه ایزومرهای ساختاری مختلف هر نانوخوشه، نشان می‌دهیم که در اندازه‌های کوچک، نانوخوشه‌ها ایزومرهای ساختاری مسطح را ترجیح می‌دهند، در حالی که با افزایش اندازه، یک گذر ساختاری از ایزومرهای دوبعدی به سه‌بعدی در خوشه‌ها مشاهده می‌شود. گذر ساختاری نانوخوشه‌های خالص مس و نقره و آلیاژی مس-پالادیم در اندازه هفت و گذر نانوخوشه‌های آلیاژی نقره-پالادیم در اندازه شش رخ می‌دهد. با محاسبه و بررسی انرژی واپاشی و وردش دوم انرژی ایزومرهای پایدار نشان داده می‌شود که نانوخوشه‌های خالص دو و هشت اتمی و آلیاژی سه و هفت اتمی، خوشه‌های جادویی هستند. خواص الکترونی و مغناطیسی ایزومرهای پایدار پس از اعمال تصحیح بس‌ذره‌ای مبتنی بر تابع گرین مورد محاسبه و بررسی قرار می‌گیرد.

**واژه‌های کلیدی:** نظریه تابعی چگالی، محاسبات تمام الکترونی، توابع پایه عددی اتم مرکز، نانوخوشه مس، نانوخوشه نقره

### ۱. مقدمه

خواص و کاربردهای مطلوب را جستجو و طراحی کرد. بنابراین درک صحیح نحوه وابستگی خواص نانوخوشه‌ها به اندازه، در شناسایی پتانسیل‌های کاربردی این دستگاه‌ها امری ضروری است. بررسی تجربی این مسأله نیاز به تجهیزات پیشرفته و گران‌قیمت آزمایشگاهی دارد و در برخی موارد

نانوخوشه‌ها پلی میان اتم‌ها و حالت بلوری ماده هستند که به علت بروز آثار کوانتومی و همچنین غلبه آثار سطحی، خواصی وابسته به اندازه، و متفاوت از حالت بلوری از خود نشان می‌دهند و بنابراین با تنظیم اندازه آنها می‌توان دستگاه‌هایی با

این نرم‌افزار در چارچوب نسبیته اسکالر و بدون در نظر گرفتن تصحیح اسپین-مدار می‌باشد. با توجه به این که اتم‌های مس و نقره به طور نسبی سبک هستند، انتظار می‌رود که برهم‌کنش اسپین-مدار تأثیر چندانی در رفتار دستگاه‌های مورد بررسی نداشته باشد. نتایج مطالعات اخیر این موضوع را تأیید می‌کند. اخیراً با استفاده از محاسبات ابتدا به ساکن تمام نسبیته (شامل برهم‌کنش اسپین-مدار) نشان داده شده است که این برهم‌کنش تأثیر قابل توجهی در خواص مغناطیسی و ساختاری خوشه‌های کوچک مس و نقره ندارد [۷ و ۸].

در بسته FHI-aims، اوربیتال‌های تک‌ذره کوهن-شم برحسب توابع پایه اوربیتالی اتم-مرکز عددی (NAO)، که به شکل کلی زیر هستند، بسط داده می‌شود:

$$\varphi_i(r) = \frac{u_i(r)}{r} Y_{lm}(\Omega), \quad (1)$$

در این رابطه  $u_i(r)$  ویژه توابع بخش شعاعی یک معادله شرودینگرگونه و  $Y_{lm}(\Omega)$  هماهنگ‌های کروی هستند. از آنجایی که توابع شعاعی  $u_i(r)$  برای اتم‌های مختلف به طور عددی جدول‌بندی شده‌اند، از انعطاف‌پذیری بالایی برای توصیف دستگاه‌های غیرتناوبی برخوردار هستند، که این عامل باعث افزایش چشم‌گیر کارایی (سرعت و دقت) این نرم‌افزار محاسباتی در توصیف مولکول‌ها و خوشه‌های اتمی شده است. برای توصیف نظری بسامدهای ارتعاشی، انرژی پتانسیل دستگاه، تا تقریب هماهنگ حول مکان تعادلی اتم‌ها بسط داده می‌شود:

$$V(R) = V(\circ) + \sum_i \left( \frac{\partial V}{\partial R_i} \right) R_i + \frac{1}{2} \sum_{ij} \left( \frac{\partial^2 V}{\partial R_i \partial R_j} \right) R_i R_j \quad (2)$$

که در آن اندیس‌های  $i$  و  $j$  شمارنده  $3N$  مختصه فضایی متعلق به  $N$  اتم است. جمله مربوط به مشتق مرتبه اول در وضعیت تعادلی دستگاه صفر است و جمله  $V(\circ)$  را نیز می‌توان با انتخاب مناسب مبدأ پتانسیل، صفر در نظر گرفت. ماتریس  $3N$  بعدی  $\partial^2 V(R) / \partial R_i \partial R_j$  ماتریس ثابت‌های نیرو نامیده می‌شود و ویژه‌مقادیر آن بسامدهای ارتعاش طبیعی دستگاه هستند. البته تعدادی از این ویژه‌مقادیر به دلیل این که حرکت انتقالی مرکز

ادوات پیشرفته نیز در شناسایی خواص نانوساختارها دچار محدودیت و چالش می‌شود. محاسبات ابتدایه ساکن کوانتومی به عنوان یک راه‌کار جایگزین و قابل اعتماد برای بررسی طیف وسیعی از خواص نانوساختارها مورد توجه قرار گرفته است.

از جمله نانوخوشه‌های فلزی جذاب و مورد علاقه، نانوخوشه‌های فلزات نجیب (مس، نقره و طلا) هستند که پتانسیل‌های کاربردی قابل توجهی دارند. آرایش الکترونی لایه ظرفیت فلزات نجیب  $d^9 s^1$  است و انتظار می‌رود که این عناصر هم‌گروه، خواص مشابهی از خود نشان دهند. اما به دلیل اهمیت آثار نسبیته، طلا در برخی موارد رفتاری متفاوت از خود نشان می‌دهد [۱]. به منظور بهبود خواص کاتالیزوری نانوذرات مس و نقره، راه‌کار آلیاژسازی با فلز پالادیم اخیراً مورد توجه قرار گرفته است [۲ و ۳]. فلز پالادیم، به علت داشتن فعالیت بالا و پایداری شیمیایی خوب، کاتالیزوری مناسب اما گران‌قیمت است [۴]. از این رو بررسی خواص نانوخوشه‌های آلیاژی مس-پالادیم و نقره-پالادیم اخیراً مورد توجه قرار گرفته است. در این مقاله خواص مختلف نانوخوشه‌های خالص مس و نقره و آلیاژ آنها با پالادیم را با استفاده از محاسبات کوانتومی مورد بررسی و مطالعه قرار می‌دهیم. برای این منظور ابتدا تابعی تبدلی-همبستگی مناسب را برای انجام محاسبات انتخاب می‌کنیم. سپس با استفاده از این تابعی، پایدارترین ساختار نانوخوشه‌ها را تعیین کرده و به بررسی خواص ساختاری، مغناطیسی و الکترونی آنها خواهیم پرداخت.

## ۲. روش محاسبات

برای انجام محاسبات از بسته نرم‌افزاری تمام الکترونی و پتانسیل کامل FHI-aims<sup>۱</sup> که قابلیت‌های ارزشمندی برای توصیف دقیق و کارآمد ویژگی‌های خوشه‌ها و مولکول‌ها دارد، استفاده شده است [۵]. این بسته در درجه اول متکی بر اصول نظریه تابعی چگالی است و همچنین نظریه هارتری-فوک، برهم‌کنش وان‌دروالس و تصحیحات بس‌ذره‌ای مانند نظریه اختلال مرتبه دوم مولر-پلست (MP2) و همچنین تصحیح GW [۶] را در بر می‌گیرد. تصحیحات نسبیته به کار رفته در

۲. Numerical atom-center orbital

۱. Fritz Haber Institute ab initio molecular simulations

جدول ۱. خواص ساختاری محاسبه شده دوتایی مس و نقره با تابعی‌های تبدیلی-همبستگی مختلف و نتایج تجربی متناظر.

دوتایی	روش	انرژی بستگی (eV/atom)	طول پیوند (Å)	بسامد ارتعاشی (cm <sup>-1</sup> )
مس	PBE	-۱٫۱۳	۲٫۲۱	۲۶۹
	revPBE	-۱٫۰۲	۲٫۲۴	۲۵۹
	نتایج تجربی	-۱٫۰۴ [۱۳]	۲٫۲۲ [۱۴]	۲۶۵ [۱۵]
نقره	BLYP	-۰٫۸۳	۲٫۶	۱۷۲
	PBE	-۰٫۹۱	۲٫۵۷	۱۸۰
	نتایج تجربی	-۰٫۸۲ [۱۶]	۲٫۵۳ [۱۷]	۱۹۲ [۱۷]

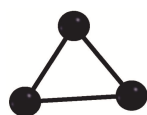
هر دو تابعی PBE و revPBE طول پیوند و بسامد ارتعاشی را خوب توصیف می‌کنند [۹ و ۱۰]، اما انرژی بستگی محاسبه شده با استفاده از تابعی revPBE به مقدار تجربی متناظرش نزدیک‌تر است. از این رو به نظر می‌رسد که بررسی پایداری نانوخوشه‌های مس با این تابعی معتبرتر می‌باشد. برای دوتایی نقره، تابعی PBE طول پیوند و بسامد ارتعاشی را نسبت به داده‌های تجربی بهتر توصیف می‌کند؛ اما تابعی BLYP انرژی پیوند را نزدیک‌تر به مقدار تجربی می‌دهد [۱۱]. با وجود این، در مرجع [۱۲] خواص نانوخوشه‌های کوچک نقره با استفاده از تابعی‌های PBE، BLYP و ۲۱ تابعی دیگر بررسی شده و نتیجه گرفته شده است که اگرچه تابعی BLYP انرژی بستگی دوتایی نقره را خوب توصیف می‌کند، اما ساختار هندسی نانوخوشه‌های بزرگ‌تر را مطابق با تجربه پیش‌بینی نمی‌کند. بنابراین در مقاله حاضر از تابعی‌های PBE و revPBE به ترتیب برای انجام محاسبات نانوخوشه‌های نقره و مس استفاده شده است.

به منظور درک بهتر هیبریدشدگی بین اوربیتال‌ها و سازوکار پیوندها در نانوخوشه‌های مس و نقره، از تحلیل بار مولیکن برای بررسی ساختار الکترونی دوتایی مس و نقره استفاده کردیم. حالت پایه اتم‌های آزاد مس و نقره، حالتی مغناطیسی به ترتیب با آرایش الکترونی  $3d^1 4s^1$  [Ar] و  $3d^1 4s^1 5s^1$  [Kr] است،

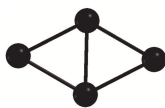
جرم و همچنین دوران حول مرکز جرم، منجر به ارتعاش نمی‌شود، صفر هستند. در نرم‌افزار FHI-aims مشتق دوم انرژی با مشتق‌گیری عددی از نیروهای ایجاد شده از جابه‌جایی‌های محدود کوچک محاسبه می‌شود. برای محاسبه دقیق بسامد ارتعاشی باید از پایدارترین ساختار بهینه استفاده شود.

### ۳. انتخاب تابعی تبدیلی-همبستگی

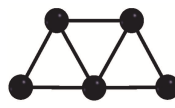
با وجود این که نظریه تابعی چگالی علی‌الاصول دقیق است، اما شکل دقیق تابعی انرژی تبدیلی-همبستگی که یک کمیت محوری در این نظریه است، شناخته شده نیست و لذا در عمل تقریب‌های گوناگونی برای این تابعی تولید شده است. بنابراین لازم است که برای انجام محاسبات، ابتدا تابعی تبدیلی-همبستگی مناسب انتخاب شود. بسته محاسباتی FHI-aims قابلیت استفاده از تابعی‌های مختلفی PBE، revPBE، BLYP، RPBE، PW-LDA را دارد. در این مقاله به منظور یافتن تابعی مناسب برای انجام محاسبات نانوخوشه‌های خالص و آلیاژی مس و نقره، خواص ساختاری و الکترونی دوتایی (خوشه دو اتمی) مس و نقره با تقریب‌های مختلف محاسبه شده، و با نتایج تجربی موجود مقایسه شده است. نتایج به دست آمده توسط تابعی‌هایی که با مقادیر تجربی هم‌خوانی بهتری داشته‌اند، در جدول ۱ آورده شده است. با توجه به داده‌های مربوط به دوتایی مس می‌توان گفت که

 $C_{2v}$ 

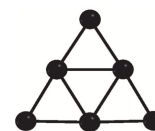
-۱,۰۹(-۰,۸۹۹)

 $D_{4h}$ 

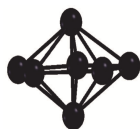
-۱,۴۲(-۱,۱۸)

 $C_{2v}$ 

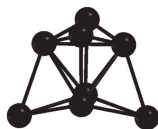
-۱,۵۳(-۱,۲۹)

 $D_{3h}$ 

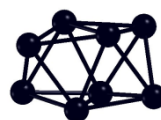
-۱,۷۲(-۱,۴۶)

 $D_{5h}$ 

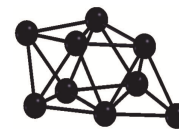
-۱,۸۱(-۱,۴۸)

 $T_d$ 

-۱,۹۰۳(-۱,۵۸۰)

 $C_{2v}$ 

-۱,۹۰۱(-۱,۵۷۶)

 $C_s$ 

-۱,۸۹۵(-۱,۵۵)

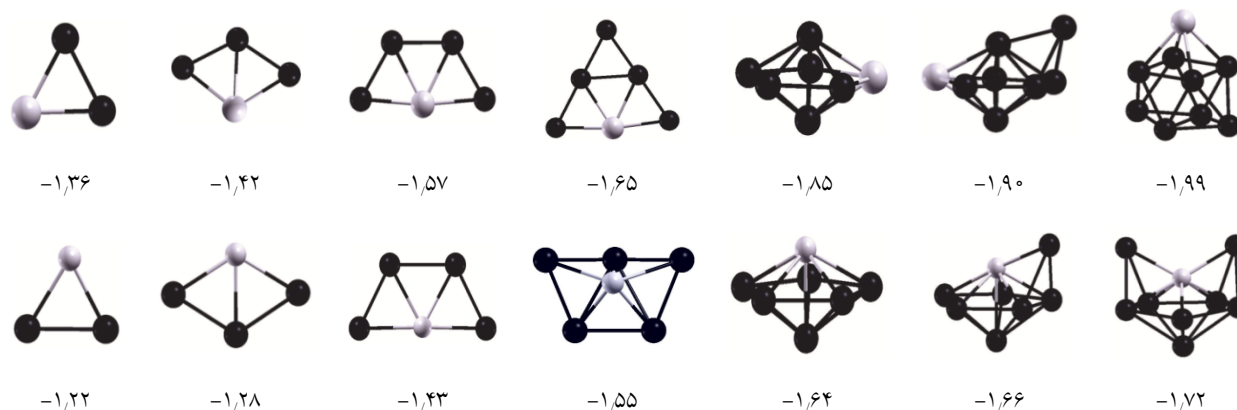
شکل ۱. هندسه تعادلی، گروه تقارنی و انرژی بستگی (eV/atom) پایدارترین ساختار نانوخوشه‌های ۳ تا ۹ اتمی مس و نقره داده‌های مربوط به نقره در پرانتز ذکر شده است.

#### ۴. ساختار پایدار نانوخوشه‌ها

اولین گام برای محاسبه خواص یک نانوخوشه، پیدا کردن هندسه تعادلی آن می‌باشد. برای تعیین هندسه تعادلی یک نانوخوشه، باید کمینه مطلق سطح انرژی پتانسیل بورن-اپنهایمر آن را پیدا کنیم. بدین منظور، برای هر نانوخوشه، پیکربندی‌های اتمی اولیه مختلفی را در نظر گرفتیم و سپس با اعمال واهلش ساختاری، یعنی صفر کردن نیروی وارد بر اتم‌ها از طریق جابه جا کردن آنها در جهت نیروها، ساختارهای واهلیده نهایی و انرژی مربوط به آنها را به دست آوردیم. ساختار متناظر با کمترین انرژی، به عنوان هندسه تعادلی و ایزومر پایدار و بقیه ساختارهای واهلیده به عنوان ایزومرهای ساختاری شبه پایدار نانوخوشه در نظر گرفته شد.

هندسه تعادلی پایدار نانوخوشه‌های خالص سه تا نه‌تایی مس و نقره در شکل ۱ آورده شده است. مشاهده می‌شود که برای نانوخوشه هشت اتمی مس و نقره، دو ساختار تقریباً هم انرژی با تقارن  $C_{2v}$  و  $T_d$  وجود دارد و نمی‌توان با اطمینان یکی از این دو را به عنوان ساختار تعادلی پایدار معرفی کرد. در بخش‌های بعد خواهیم دید که نانوخوشه مس با تقارن  $C_{2v}$  سختی شیمیایی

در حالی که اتم آزاد پالادیم یک دستگاه غیرمغناطیسی با ساختار الکترونی  $5s^1 4d^9 [Kr]$  می‌باشد. تحلیل بار مولیکن نشان می‌دهد، که ساختار الکترونی دو تایی مس ( $3d^{10} 4p^6 4s^1$ ) و نقره ( $4d^9 5s^1 4p^6 4s^1$ ) می‌باشد که نشان می‌دهد هیبریدشدگی بین اوربیتال‌های s و d بسیار ضعیف است. به عبارت دیگر، الکترون‌های فعال خوشه‌های مس و نقره عمدتاً مشخصه اوربیتال s اتمی هستند و الکترون‌های d که پوسته‌های تقریباً بسته‌ای را تشکیل می‌دهند، نقش اندکی در پیوندها و خواص مغناطیسی دستگاه دارند. لو و همکارانش نیز در سال ۲۰۰۷ میلادی، شکل‌گیری حالت فرومغناطیس ناشی از اوربیتال s را در نانوخوشه‌های طلا و نقره تأیید کرده‌اند [۱۸]. به دلیل الکترون‌خواهی بیشتر اتم پالادیم، در پیوندهای مس-پالادیم و نقره-پالادیم انتقال بار از اتم مس و نقره به پالادیم صورت گیرد. به منظور تأیید این مطلب، تحلیل بار مولیکن بر دو تایی  $CuPd$  و  $AgPd$  اعمال و مشاهده شد که مطابق انتظار، اتم‌های مس و نقره دارای بار مثبت و اتم پالادیم بار منفی است.



شکل ۲. هندسه تعادلی و انرژی بستگی (eV/atom) پایدارترین ساختار نانوخوشه‌های آلایژی مس-پالادیم (سطر بالا) و نقره-پالادیم (سطر پایین)، اتم پالادیم با کره‌های روشن نشان داده شده است.

نانوخوشه خالص، برخی ایزومرهای شبه پایدار آن نیز برای جانشینی اتم پالادیم بررسی شد.

پایدارترین ایزومرهای ساختاری به دست آمده برای نانوخوشه‌های آلایژی در شکل ۲ آورده شده است. همان طور که دیده می‌شود، در این ایزومرها، به استثنای نانوخوشه هشت و نه اتمی مس-پالادیم، اتم پالادیم در جایگاهی با بیشترین عدد هم‌آرایی قرار گرفته است. همچنین قابل مشاهده است که در نانوخوشه‌های آلایژی مس-پالادیم، گذار از ساختارهای مسطح به سه بعدی از نانوخوشه هفت اتمی آغاز می‌شود؛ در صورتی که برای نانوخوشه‌های نقره-پالادیم این گذار در نانوخوشه شش اتمی رخ می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که هندسه پایدار نانوخوشه‌های آلایژی هشت و نه اتمی، برخلاف نانوخوشه‌های کوچک‌تر، متفاوت از هندسه تعادلی نانوخوشه‌های خالص است.

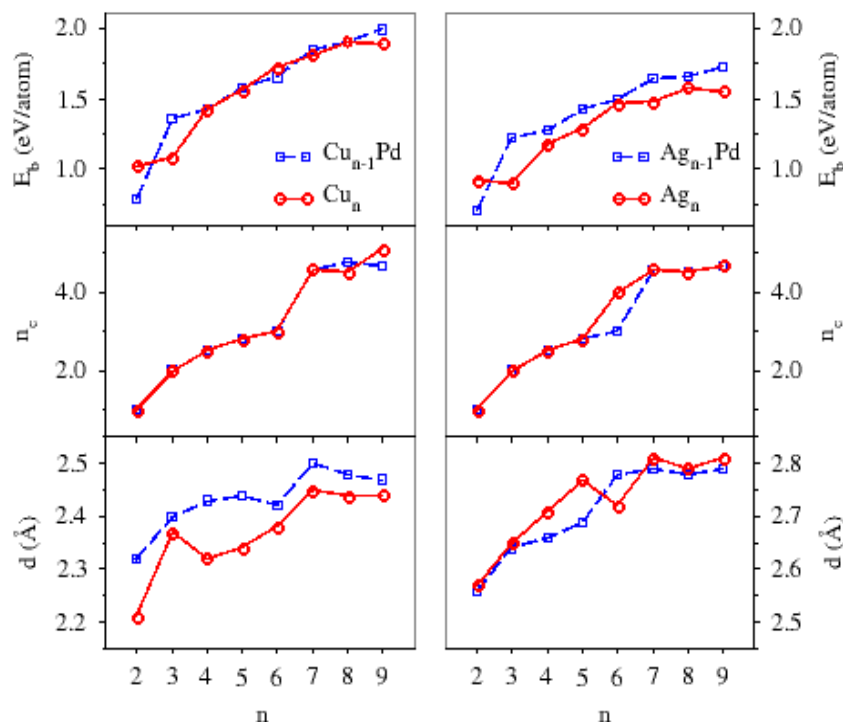
خواص فیزیکی و شیمیایی خوشه‌های کوچک می‌تواند حساسیت زیادی به اندازه داشته باشد و غالباً افزودن یا حذف کردن یک اتم در این دستگاه‌ها می‌تواند به تغییرات چشم‌گیری منجر شود. در بخش‌های بعد، تغییرات وابسته به اندازه برخی خواص نانوخوشه‌های محاسبه شده را بررسی می‌کند.

## ۵. خواص ساختاری

انرژی بستگی که نشان دهنده پایداری و همچنین قدرت

نزدیک‌تری به تجربه دارد و نانوخوشه نقره با تقارن  $T_h$  از سختی شیمیایی بیشتری نسبت به ساختار  $C_{2v}$  برخوردار است. همان طور که دیده می‌شود نانوخوشه‌های سه تا شش اتمی هر دو عنصر، ساختارهای مسطح دوبعدی و خوشه‌های بزرگتر ساختارهای سه‌بعدی تشکیل می‌دهند. همچنین یک نظم هندسی ساده که برای نانوخوشه‌های مسطح قابل مشاهده است؛ این است که هر ساختار پایدار از اضافه شدن یک مثلث به هندسه پایدار نانوخوشه قبلی ساخته می‌شود.

از آنجایی که تعداد هندسه‌های اولیه ممکن برای نانوخوشه‌های ناجور هسته (شامل دو یا چند نوع اتم)، در مقایسه با نانوخوشه‌های خالص، خیلی بیشتر است، یافتن پایدارترین ساختار هر نانوخوشه آلایژی کاری زمان‌بر خواهد بود. اخیراً نشان داده شده است که در نانوخوشه‌های کمتر از شش اتم نقره [۱۹] و کمتر از هفت اتم مس [۲۰]، آلایزاسازی با پالادیم، هندسه تعادلی پایدار سیستم را تغییر نمی‌دهد. بنابراین برای کاهش حجم محاسبات، ساختار پایدار نانوخوشه‌های خالص را به عنوان ساختار پایه خوشه‌های آلایژی در نظر گرفته و اتم پالادیم را با اتم‌های مس و نقره در موقعیت‌های مختلف جایگزین کردیم. سپس با مقایسه انرژی کمینه ایزومرهای مختلف محاسبه شده، پایدارترین ساختار هر نانوخوشه آلایژی تعیین شد. البته برای یافتن پایدارترین ساختار نانوخوشه‌های آلایژی بزرگتر از هفت اتم، علاوه بر پایدارترین ایزومر



شکل ۳. نمودارهای انرژی بستگی ( $E_b$ )، طول میانگین پیوند ( $d$ ) و عدد هم‌آرایی میانگین ( $n_c$ ) نانوخوشه‌های خالص مس و آلیاژی مس-پالادیم (سمت چپ) و نانوخوشه‌های خالص نقره و آلیاژی نقره-پالادیم (سمت راست)، بر حسب تعداد اتم.

نتایج نشان می‌دهند که آلیاژ کردن با یک اتم پالادیم، غالباً اندازه انرژی بستگی نانوخوشه‌های نقره را افزایش می‌دهد، در حالی که تأثیر زیادی بر نانوخوشه‌های مس ندارد [۲۱]. این موضوع دلالت می‌کند که پیوند بین اتم پالادیم و نقره قوی‌تر از پیوند آن با اتم مس است.

برای توصیف و مقایسه خواص ساختاری نانوخوشه‌های مطالعه شده، از کمیت‌های طول پیوند میانگین و عدد هم‌آرایی میانگین استفاده می‌کنیم. رفتار این کمیت‌ها بر حسب اندازه برای نانوخوشه‌های خالص و آلیاژی در شکل ۳ ارائه شده است. مشاهده می‌شود که با افزایش تعداد اتم‌ها، طول پیوند میانگین افزایش یافته و لذا قدرت پیوند کاهش می‌یابد. هر چند این رفتار در نگاه اول با افزایش اندازه انرژی بستگی و بهبود پایداری با افزایش اندازه، در تضاد به نظر می‌رسد، اما بررسی دقیق‌تر نشان می‌دهد که این گونه نیست. با افزایش تعداد اتم‌ها، تعداد نزدیک‌ترین همسایه‌های هر اتم (عدد هم‌آرایی) افزایش یافته و در نتیجه بار ظرفیت هر اتم بین پیوندهای بیشتری تقسیم می‌شود. بنابراین هر پیوند بار الکترونی کمتری دریافت

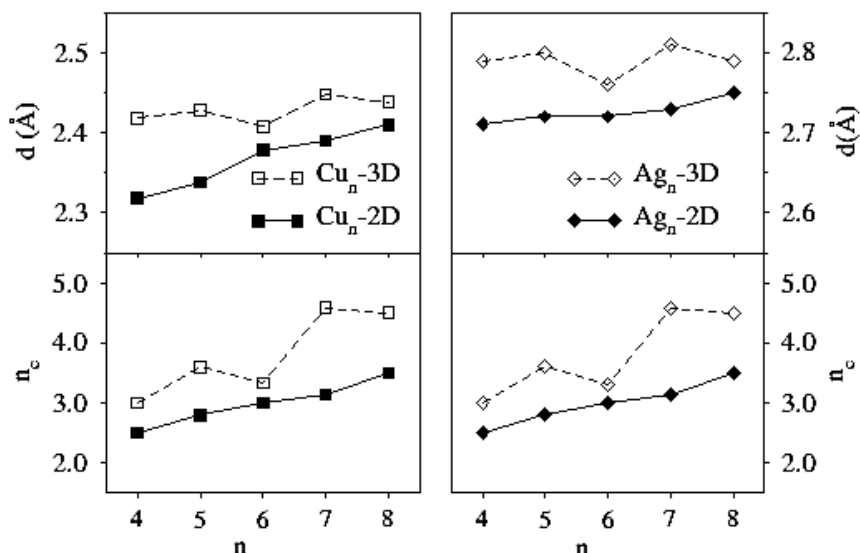
پیوندهای بین اتمی در یک دستگاه است، از رابطه زیر محاسبه می‌شود:

$$E_b = \frac{[E_{\text{tot}}(M_n) - nE_{\text{tot}}(M)]}{n} \quad (3)$$

و برای نانوخوشه‌های آلیاژی با یک اتم پالادیم از این رابطه تعمیم یافته استفاده می‌شود:

$$E_b = \frac{[E_{\text{tot}}(M_{n-1}Pd) - (n-1)E_{\text{tot}}(M) - E_{\text{tot}}(Pd)]}{n} \quad (4)$$

در روابط بالا،  $E_{\text{tot}}(M_n)$  و  $E_{\text{tot}}(M_{n-1}Pd)$  به ترتیب انرژی کل خوشه‌های  $n$  اتمی خالص و آلیاژی،  $E_{\text{tot}}(M)$  انرژی اتم آزاد نقره یا مس و  $E_{\text{tot}}(Pd)$  انرژی اتم آزاد پالادیم می‌باشد. نتایج به دست آمده در مورد انرژی بستگی (شکل ۳) نشان می‌دهد که بزرگ شدن نانوخوشه، پایداری سیستم را افزایش می‌دهد. این رفتار کاملاً قابل درک است، زیرا با افزایش اندازه، نسبت تعداد اتم‌های سطحی به اتم‌های درون نانوخوشه کاهش یافته، اثر پیوندهای بریده شده سطحی در سیستم ضعیف می‌شود و در نتیجه، انرژی بستگی خوشه‌های خالص به سمت انرژی بستگی بلور مس ( $3.50 \text{ eV}$ ) و نقره ( $2.95 \text{ eV}$ ) افزایش می‌یابد.



شکل ۴. طول پیوند میانگین ( $d$ ) و عدد هم‌آرایی میانگین ( $nc$ ) پایدارترین ساختارهای دوبعدی و سه‌بعدی نانوخوشه‌های خالص مس (سمت چپ) و نقره (سمت راست).

### ۶. گذر از دوبعد به سه‌بعد

در بخش‌های قبل دیدیم که نانوخوشه‌های بررسی شده، در اندازه‌های کوچک در ساختارهای دوبعدی پایدار می‌شوند، در حالی که در اندازه‌های بزرگ‌تر، ساختارهای سه‌بعدی را ترجیح می‌دهند. این گذر ساختاری در نمودارهای عدد هم‌آرایی و طول پیوند میانگین به صورت یک پرش در بین نانوخوشه خالص شش و هفت اتمی مشاهده می‌شود. برای درک بهتر این گذر ساختاری باید به این نکته توجه کرد که پایداری ساختارها به دو عامل کلی قدرت و تعداد تک‌پیوندها بستگی دارد. قدرت تک‌پیوندها را به صورت غیر مستقیم می‌توان با طول پیوند میانگین اندازه‌گیری کرد، در حالی که عدد هم‌آرایی میانگین، معرف تعداد پیوندهای دستگاه است. با علم به شرایط فوق و به منظور بررسی علت گذر ساختاری مشاهده شده، پایدارترین ساختار دوبعدی و سه‌بعدی خوشه‌های خالص با اندازه‌های مختلف را به دست آوردیم و طول پیوند و عدد هم‌آرایی میانگین آنها را با هم مقایسه کردیم (شکل ۴).

همان‌طور که دیده می‌شود، ساختارهای دوبعدی، عدد هم‌آرایی و طول پیوند میانگین کمتری نسبت به ساختارهای سه‌بعدی دارند. مشابه قبل، این رفتار بدین صورت توضیح داده می‌شود که بار ظرفیت اتم‌ها در دستگاه‌های دوبعدی بین تعداد

کرده و در نتیجه قدرت آن کاهش و طول آن افزایش می‌یابد. در شکل ۳ این افزایش برای نانوخوشه‌های خالص و آلیاژی مشاهده می‌شود. پس جمع‌بندی نهایی این است که با افزایش اندازه، قدرت تک‌پیوندها کاهش می‌یابد، اما با توجه به افزایش تعداد پیوندها در دستگاه در مجموع پایداری نانوخوشه افزایش می‌یابد.

نتایج ارایه شده در شکل ۳ نشان می‌دهد که طول پیوند میانگین هر نانوخوشه نقره بزرگ‌تر از نانوخوشه مس با تعداد اتم‌های یکسان می‌باشد. دلیل این امر، شعاع اتمی کوچک‌تر مس ( $1.28 \text{ \AA}$ ) نسبت به نقره ( $1.44 \text{ \AA}$ ) است. همچنین از آنجایی که شعاع اتمی پالادیم ( $1.37 \text{ \AA}$ ) کوچک‌تر از نقره و بزرگ‌تر از مس می‌باشد، طبیعی است که آلیاژسازی با پالادیم به ترتیب منجر به کاهش و افزایش طول پیوند میانگین خوشه‌های خالص نقره و مس شود. مشاهده می‌شود که با افزایش تعداد اتم‌ها، طول پیوند و عدد هم‌آرایی میانگین خوشه‌های خالص به سمت مقادیر متناظرشان در بلور مس و نقره میل می‌کند. عدد هم‌آرایی در بلورهای مس و نقره برابر با ۱۲ و طول پیوند بین اتم‌ها به ترتیب  $2.55 \text{ \AA}$  و  $2.89 \text{ \AA}$  است [۲۱]. اما اندازه نانوخوشه‌های مطالعه شده در اینجا خیلی کوچک است و بنابراین مقادیر محاسبه شده فاصله زیادی با مقادیر بلوری دارد.

در این روابط، کمیت‌ها مفهومی مشابه روابط (۳) و (۴) را دارند. انرژی واپاشی به گونه‌ای تعریف شده که مثبت بودن آن پایداری نسبی یک خوشه را نسبت به خوشه یک اندازه کوچک‌تر نشان می‌دهد. انرژی واپاشی نانوخوشه‌های خالص و آلیاژی، طبق رابطه فوق محاسبه و در شکل ۵ نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که نانوخوشه‌های خالص زوج در قله‌های نمودار واپاشی قرار گرفته‌اند، و بنابراین نسبت به نانوخوشه‌های فرد کوچک‌تر، از پایداری بیشتری برخوردار هستند. برای درک این مسأله باید توجه کرد که تراز ظرفیت اتم‌های مس و نقره شامل تنها یک الکترون در اوربیتال s است. بنابراین آخرین تراز اشغال شده (HOMO) در نانوخوشه‌های زوج این عناصر با یک جفت الکترون و در نانوخوشه‌های فرد با یک الکترون منفرد اشغال شده است، از این رو به این دستگاه‌ها، به ترتیب، دستگاه پوسته بسته و پوسته باز گفته می‌شود. دستگاه‌های پوسته باز به دلیل داشتن الکترون جفت نشده، فعالیت شیمیایی بیشتری دارند و بنابراین نسبت به دستگاه‌های پوسته بسته ناپایدار هستند. در نانوخوشه‌های آلیاژی، قله‌های انرژی واپاشی در اندازه‌های فرد رخ داده‌اند. دلیل آن خالی بودن تراز s و کاملاً پر بودن تراز d اتم پالادیم است که موجب می‌شود تراز ظرفیت نانوخوشه‌های آلیاژی توسط اتم‌های مس یا نقره تعیین شود. بنابراین باز یا بسته بودن پوسته الکترونی نانوخوشه‌های آلیاژی به تعداد اتم‌های مس یا نقره دستگاه بستگی دارد.

معیار انرژی مرسوم برای مقایسه پایداری نسبی نانوخوشه‌های با اندازه‌های مختلف و سپس استخراج اعداد جادویی، وردش دوم انرژی می‌باشد که برای نانوخوشه‌های خالص و آلیاژی به ترتیب از روابط زیر محاسبه می‌شود:

$$\Delta_2 E(n) = E_{\text{tot}}(M_{n-1}) - 2E_{\text{tot}}(M_n) + E_{\text{tot}}(M_{n+1}), \quad (7)$$

$$\Delta_2 E(n) = E_{\text{tot}}(M_{n-2}Pd) - 2E_{\text{tot}}(M_{n-1}Pd) + E_{\text{tot}}(M_nPd). \quad (8)$$

در این روابط، کمیت‌ها مفهومی مشابه روابط (۳) و (۴) را دارند. با توجه به تعاریف فوق، کمیت وردش دوم انرژی،  $\Delta_2 E(n)$ ، از تفاضل انرژی واپاشی دو خوشه مجاور ساخته شده است  $D(n) - D(n+1)$ . همان طور که گفته شد،

کمتری پیوند تقسیم می‌شود، و بنابراین ساختارهای دوبعدی نسبت به ساختارهای سه‌بعدی، تعداد پیوندهای کمتر، اما تک‌پیوندهای قوی‌تری دارند. بنابراین پایداری نسبی ایزومرهای دوبعدی و سه‌بعدی از رقابت بین دو کمیت تعداد و قدرت تک‌پیوندها نتیجه می‌شود. نتایج ارایه شده در شکل ۴ نشان می‌دهد که اختلاف عدد هم‌آرایی ساختارهای دوبعدی و سه‌بعدی برای خوشه‌های کوچک‌تر از هفت اتم، چندان زیاد نیست و لذا در این محدوده، قدرت تک‌پیوندها عامل موثرتری می‌باشد که منجر به پایداری ساختارهای دوبعدی می‌شود. در اندازه‌های بزرگتر، اختلاف عدد هم‌آرایی میانگین، و بنابراین اختلاف تعداد پیوندهای ایزومرهای دوبعدی و سه‌بعدی به صورت مشهودی افزایش می‌یابد و منجر به پایداری ساختارهای سه‌بعدی می‌شود. بنابراین بیشتر بودن پایداری ساختار سه‌بعدی خوشه‌های بزرگ‌تر به عدد هم‌آرایی (تعداد پیوندهای) بیشتر آنها نسبت داده می‌شود، در حالی که در خوشه‌های کوچک‌تر، قدرت تک‌پیوند عامل مهم‌تری بوده و لذا ایزومرهای دوبعدی پایداری بیشتری دارند.

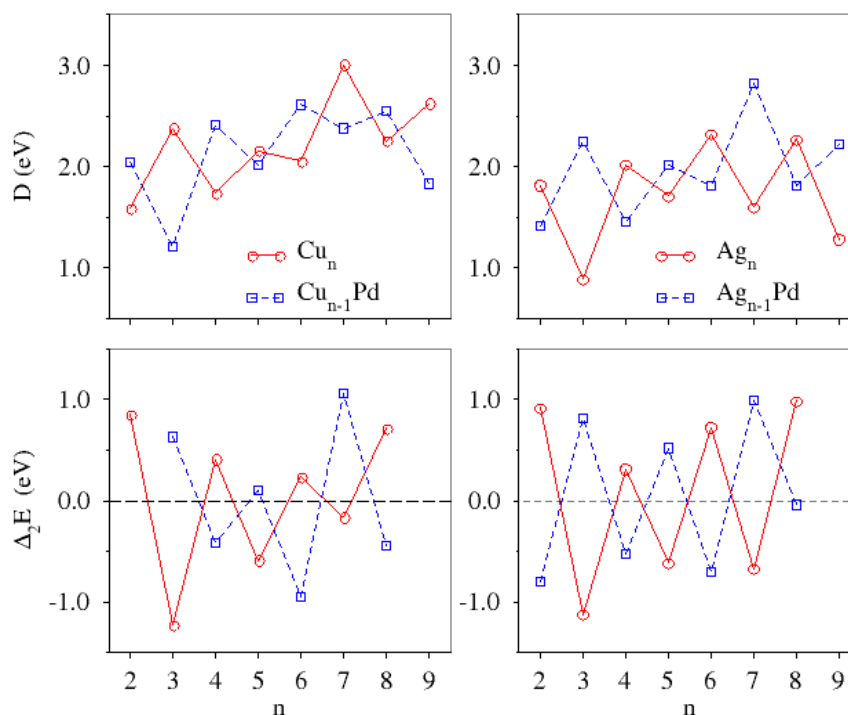
## ۷. اعداد جادویی

یکی از مشخصه‌های بارز نانوخوشه‌ها، وجود قله‌های چشم‌گیر در طیف گرمی‌شان می‌باشد، بدین معنی که فراوانی برخی از اندازه‌ها بسیار بیشتر از اندازه‌های دیگر می‌باشد. در علم نانو به خوشه‌های متناظر با قله‌های برجسته در طیف گرمی، که از خوشه‌های دیگر بسیار پایدارتر هستند، نانوخوشه‌های با اندازه جادویی گفته می‌شود. برای بررسی نظری اعداد جادویی، معیارهایی برای مقایسه پایداری نسبی نانوخوشه‌های با اندازه‌های مختلف مورد نیاز است. یکی از این معیارها، انرژی واپاشی است که در حالت کلی به صورت انرژی لازم برای شکستن یک نانوخوشه به اجزای کوچک‌تر تعریف می‌شود. در حالت خاص، انرژی واپاشی یک خوشه خالص (آلیاژی)  $n$  اتمی به خوشه  $n-1$  اتمی، از رابطه (۵) رابطه (۶) محاسبه می‌شود:

$$D(n) = E_{\text{tot}}(M_{n-1}) + E_{\text{tot}}(M) - E_{\text{tot}}(M_n), \quad (5)$$

$$D(n) = E_{\text{tot}}(M_{n-2}Pd) + E_{\text{tot}}(M) - E_{\text{tot}}(M_{n-1}Pd) \quad (6)$$





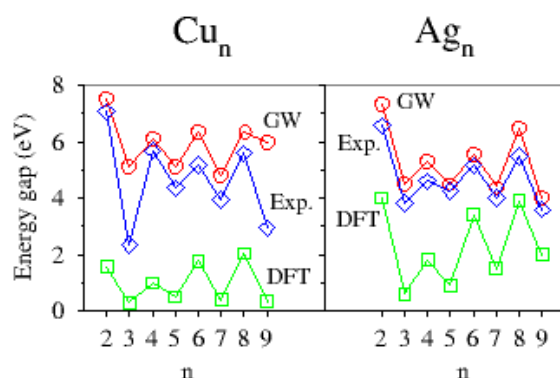
شکل ۵. (رنگی در نسخه الکترونیکی) نمودارهای انرژی واپاشی ( $D$ ) و مشتق دوم انرژی ( $\Delta_2 E(n)$ ) برحسب اندازه در نانوخوشه‌های خالص مس و آلیاژی مس-پالادیم (سمت چپ) و نانوخوشه‌های خالص نقره و آلیاژی نقره-پالادیم (سمت راست).

شده نشان می‌دهند که جانشینی اتم پالادیم در نانوخوشه‌های خالص مس و نقره باعث تغییراتی در پایداری نسبی این دستگاه‌ها شده به گونه‌ای که خوشه‌های سه و هفت اتمی با داشتن پوسته الکترونی بسته به عنوان پایدارترین و در واقع اندازه‌های جادویی نانوخوشه‌های آلیاژی به دست آمده‌اند.

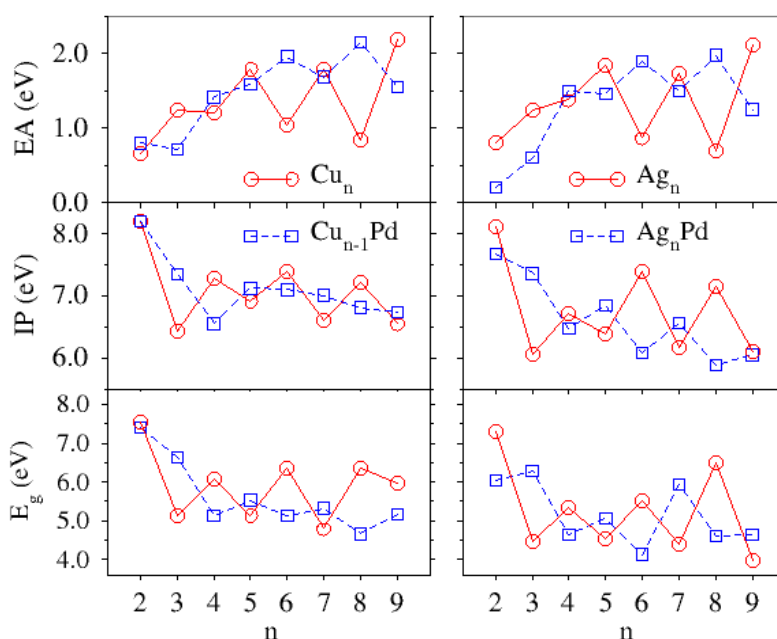
## ۸. خواص الکترونی

یکی از محدودیت‌های بنیادی رهیافت کوهن-شم این است که ترازهای انرژی تک‌ذره در این نظریه معادل ترازهای انرژی الکترون‌های واقعی نیستند، و بنابراین نمی‌توان انتظار داشت که ساختار الکترونی به دست آمده از این رهیافت هم‌خوانی کاملی با نتایج تجربی داشته باشد. البته در عمل، معمولاً ترازهای اشغال شده با دقت خوبی محاسبه می‌شوند، و ضعف فوق عمدتاً در ترازهای اشغال نشده مشهود است. در نتیجه، خواص الکترونی برانگیخته دستگاه (نظیر گاف نواری) در رهیافت کوهن-شم غالباً با خطای چشم‌گیری همراه است. یک راه‌کار موفق ارایه شده برای رفع محدودیت فوق و استخراج ترازهای

انرژی واپاشی، پایداری خوشه را نسبت به خوشه کوچک‌تر نشان می‌دهد، بنابراین منفی این کمیت، پایداری خوشه را نسبت به خوشه بزرگ‌تر تعیین می‌کند. بنابراین وردش دوم انرژی، پایداری نسبی خوشه  $n$  اتمی را نسبت به خوشه‌های  $n-1$  و  $n+1$  اتمی اندازه می‌گیرد و مثبت بودن این کمیت نشان می‌دهد که نانوخوشه  $n$  اتمی از نانوخوشه‌های مجاورش پایدارتر است. بنابراین انتظار می‌رود که نمودار  $\Delta_2 E(n)$  برحسب اندازه، در اندازه‌های جادویی دارای قله‌های مشهود و مرتفعی باشد. این نمودار که در شکل ۵ ارایه شده است، نشان می‌دهد که نانوخوشه‌های خالص با تعداد زوج اتم پایدارتر از نانوخوشه‌های فرد می‌باشند. مشابه قبل، این پایداری به بسته بودن پوسته الکترونی خوشه‌های زوج نسبت داده می‌شود. همچنین قله نمودار  $\Delta_2 E(n)$  در نانوخوشه‌های دو و هشت‌تایی مرتفع‌تر است و از این رو این دو نانوخوشه را می‌توان به عنوان اولین اندازه‌های جادویی خوشه‌های خالص مس و نقره در نظر گرفت. این نتیجه در توافق با مدل الکترونی ژله‌ای و همچنین نتایج تجربی [۲۲-۲۳] می‌باشد. نتایج ارایه



شکل ۶. (رنگی در نسخه الکترونیکی) نمودارهای گاف نواری ( $E_g$ ) قبل و بعد از اعمال تصحیح GW و مقادیر تجربی به عنوان تابعی از اندازه، در نانوخوشه‌های خالص مس (سمت چپ) و نانوخوشه‌های خالص نقره (سمت راست).



شکل ۷. (رنگی در نسخه الکترونیکی) نمودارهای پتانسیل یونش (IP)، انرژی الکترون‌خواهی (EA) و گاف نواری ( $E_g$ ) به عنوان تابعی از اندازه، در نانوخوشه‌های خالص مس و آلیاژی مس-پالادیم (سمت چپ) و نانوخوشه‌های خالص نقره و آلیاژی نقره-پالادیم (سمت راست).

آورده شده است. به وضوح تطابق بهتری بین نتایج بعد از اعمال تصحیح GW و نتایج تجربی مشاهده می‌شود.

نمودار پتانسیل یونش و انرژی الکترون‌خواهی نانوخوشه‌های خالص و آلیاژی در شکل ۷ نشان داده شده است. همان طور که گفته شد، با توجه به تراز ظرفیت اتم‌های مس و نقره، نانوخوشه‌های زوج و فرد این عناصر، به ترتیب، دستگاه‌های الکترونی پوسته بسته و پوسته باز هستند. در نتیجه، کندن یک الکترون از آخرین تراز اشغال شده نانوخوشه‌های زوج سخت‌تر از نانوخوشه‌های فرد می‌باشد. این امر منجر به

انرژی ذرات واقعی، نظریه اختلال بس‌ذره‌ای مبتنی بر تابع گرین است [۶]. مرتبه اول این اختلال، تصحیح GW نام دارد و پس از اعمال آن به ترازهای کوهن-شم، می‌توان انرژی بالاترین تراز اشغال شده را معادل پتانسیل یونش (IP) و انرژی پایین‌ترین تراز اشغال نشده را معادل انرژی الکترون‌خواهی (EA) دستگاه در نظر گرفت [۲۴]. به منظور درک بهتر تصحیح GW بر گاف نواری (انرژی HOMO-LUMO)، نمودارهای گاف انرژی به عنوان تابعی از اندازه نانوخوشه‌های خالص مس و نقره، قبل و بعد از اعمال تصحیح GW به همراه مقادیر تجربی متنظر در شکل ۶

پالادیم را نیز می‌توان با بررسی پوسته الکترونی‌شان درک کرد. همان طور که گفته شد، آخرین تراز اشغال شده نانوخوشه‌های خالص عمدتاً از الکترون‌های s تشکیل شده و بنابراین در صورت زوج (فرد) بودن تعداد اتم‌های دستگاه، عدد کوانتومی اسپینی آن در واحد مغناطش بوهر برابر با صفر (یک) می‌شود. بنابراین نانوخوشه‌های خالص زوج (پوسته بسته) و فرد (پوسته باز) به ترتیب تشکیل یک دستگاه غیرمغناطیسی و مغناطیسی می‌دهند. در حالی که برای نانوخوشه‌های آلیاژی، به دلیل بسته بودن پوسته الکترونی ظرفیت اتم پالادیم، عدد کوانتومی اسپینی دستگاه توسط اتم‌های میزبان (نقره و مس) تعیین می‌شود. بنابراین، خوشه‌های آلیاژی با تعداد زوج اتم میزبان، غیرمغناطیسی و خوشه‌های با تعداد فرد اتم‌های میزبان دارای مغناطش کل  $1\mu_B$  هستند.

### ۱۰. نتیجه‌گیری

با حل دسته معادلات تک‌ذره کوهن-شم با پتانسیل کامل، پایداری انرژی و ساختار الکترونی نانوخوشه‌های خالص مس و نقره در اندازه‌های کمتر از نه اتم و آلیاژ آنها با یک اتم پالادیم مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهند که نانوخوشه‌های خالص کمتر از هفت اتم، ایزومرهای ساختاری مسطح متشکل از مثلث‌های متساوی‌الاضلاع را ترجیح می‌دهند، اما خوشه‌های بزرگ‌تر، در پیکربندی‌های اتمی سه‌بعدی پایدار می‌شوند. پس از بررسی‌های دقیق، پایداری ایزومرهای دوبعدی در خوشه‌های کوچک به پیوندهای قوی‌تر این دستگاه‌ها نسبت داده شد، در حالی که تعداد پیوندهای زیاد در ایزومرهای سه‌بعدی خوشه‌های بزرگ‌تر، منشاء پایداری این ساختارها تشخیص داده شد. مشاهده کردیم که آلیاژسازی با یک اتم پالادیم تأثیری در گذر ساختاری نانوخوشه‌های مس ندارد در حالی که در مورد نانوخوشه‌های نقره، باعث رخ دادن گذر ساختاری در یک اندازه کوچک‌تر می‌شود. پس از محاسبه و مقایسه انرژی واپاشی و وردش دوم انرژی ایزومرهای پایدار نانوخوشه‌ها، دریافتیم که اولین اندازه‌های جادویی نانوخوشه‌های خالص مس و نقره، دو و هشت است، در حالی که آلیاژسازی با یک اتم پالادیم باعث

بروز یک رفتار نوسانی مشهود در نمودار پتانسیل یونش شده است، به طوری که نانوخوشه‌های زوج در بیشینه‌های موضعی این نمودار قرار دارند. رفتار نوسانی الکترون‌خواهی وارونه است، زیرا تراز HOMO در نانوخوشه‌های فرد (دستگاه پوسته باز) نسبت به تراز LUMO در نانوخوشه‌های زوج (دستگاه پوسته بسته) تمایل بیشتری به دریافت الکترون دارد، از این رو نانوخوشه‌های فرد الکترون‌خواهی بزرگ‌تری دارند.

آلیاژ کردن نانوخوشه‌های خالص با پالادیم منجر به تغییراتی در پتانسیل یونش و الکترون‌خواهی نانوخوشه‌ها شده؛ به طوری که نوسانات زوج-فرد در نمودارهای انرژی پتانسیل یونش و الکترون‌خواهی نانوخوشه‌های آلیاژی تا حدودی کمتر از خوشه‌های خالص است. شاید بتوان این امر را به تأثیر الکترون‌های اوربیتال d پالادیم که تا حدودی در تشکیل پیوند میان اتم‌های پالادیم و اتم‌های مس و نقره شرکت می‌کند، نسبت داد. همچنین از شکل می‌توان دید که نانوخوشه‌های سه و هفت اتمی  $M_{n-1}Pd$  تمایل کمی به از دست دادن الکترون (پتانسیل یونش پایین) دارند، این عدم تمایل نشان دهنده پایداری این نانوخوشه‌ها است. برای الکترون‌خواهی رفتاری عکس پتانسیل یونش مشاهده می‌شود.

در نهایت، گاف انرژی HOMO-LUMO که معادل سختی شیمیایی و معیاری از پایداری یک خوشه در برابر برانگیختگی‌های الکترونی است؛ برای نانوخوشه‌های خالص و آلیاژی محاسبه و در شکل ۷ ارائه شده است. همان طور که مشاهده می‌شود، نانوخوشه‌های خالص زوج و آلیاژی فرد به دلیل داشتن پوسته الکترونی بسته دارای پایداری شیمیایی بیشتری نسبت به نانوخوشه‌های مجاورشان می‌باشند.

### ۹. رفتار مغناطیسی

مغناطش اسپینی کل یک دستگاه از تفاضل تعداد الکترون‌های با اسپین بالا و پایین آن به دست می‌آید. نتایج نشان می‌دهد که نانوخوشه‌های خالص زوج و آلیاژی فرد غیرمغناطیسی هستند، در حالی که نانوخوشه‌های دیگر مغناطش کل  $1\mu_B$  دارند. رفتار مغناطیسی نانوخوشه‌های خالص مس و نقره و آلیاژ شده آنها با

مغناطیسی بدست آمده نشان می‌دهد که نانوخوشه‌های خالص فرد و آلیاژی زوج به دلیل داشتن یک الکترون منفرد در تراز ظرفیت (پوسته باز)، دارای مغناطش کل  $1/2B$  می‌باشند، در حالی که نانوخوشه‌های دیگر به دلیل داشتن پوسته الکترونی بسته، غیرمغناطیسی هستند.

تغییر اعداد جادویی به سه و هفت می‌شود. پتانسیل یونش، الکترون‌خواهی و گاف انرژی HOMO-LUMO ایزومرهای پایدار نانوخوشه‌ها پس از اعمال تصحیح بس‌ذره‌ای GW محاسبه شد و رفتار نوسانی مشاهده شده در این کمیت‌ها به باز و بسته بودن پوسته الکترونی‌شان نسبت داده شد. خواص

## مراجع

1. E M Fernández, J M Soler, I L Garzón, and L C Balbás. *Phys. Rev. B* **70** (2004) 165403.
2. M Neergat, A K Shukla, and K S Gandhi, *J. Appl. Electrochem.* **31** (2001) 373.
3. W Li, W Zhou, H Li, Z Zhou, B Zhou, G Sun, and Q Xin, *Electrochim. Acta* **49** (2004) 1045.
4. C Sousa, V Bertin, and F Illas, *J. Phys. Chem. B* **105** (2001) 1817.
5. V Blum, R Gehrke, F Hanke, P Havu, V Havu, X Ren, K Reuter, and M Scheffler, *Comp. Comm. Phys.* **180** (2009) 2175.
6. Ch Friedrich and A Schindlmayr, *John von Neumann Institute for Computing Ulich, NIC Series* **31** (2006) 335.
7. M Afshar and M Sargolzaei. *AIP Advances* **3** (2013) 112122.
8. M J Piotrowski, P Piquini, and J L F Da Silva, *Phys. Rev. B* **81**, (2010) 155446.
9. J P Perdew, K Burke, and M Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77** (1996) 3865 .
10. Y Zhang and W Yang, *Phys. Rev. Lett.* **80** (1998) 890.
11. C Lee, W Yang, and R G Parr, *Phys. Rev. B* **37** (1988) 785.
12. S Zhao, Z H Li, W-N Wang, Z P Liu, and K N Fan, *J. Chem. Phys.* **124** (2006) 184102.
13. E A Rohlfing and J J Valentini, *Chem. Phy.* **84** (1986) 6560.
14. D E Powers, S G Hansen, M E Geusic, D L Michalopoulos, and R E Smalley, *J. Chem. Phys.* **78** (1982) 2866.
15. K P Huber and G Herzberg, "Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules", Van Nostrand Reinhold Company, New York (1979) 716.
16. V A Spasov, T H Lee, Maberry, J P Ervin, and K M Ervin, *J. Chem. Phys.* **110** (1999) 5208.
17. K Kobayashi, N Kurita, H Kumaharo, and K Tago. *Phys. Rev. A* **43** (1991) 5810.
18. L Weidong, J Pennycook Stephen, and Sokrates, *Nano Lett.* **7** (2007) 3134.
19. D A Kilimis and D G Papageorgiou, *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM.* **939** (2010) 112.
20. I Efremenko, M Sheintuch, *Chemical Physics Letters.* **401** (2005) 232.
21. C Kittel, 8th Ed. "Introduction to Solid State Physics", Wiley, New York (2005).
22. W de Heer, *Rev. Mod. Phys.* **65** (1993) 611.
23. M Brack, *Rev. Mod. Phys.* **65** (1993) 677.
24. در نانوخوشه‌های خالص و همچنین نانوخوشه‌های آلیاژی مس-پالادیم، پتانسیل یونش و الکترون‌خواهی با اعمال تصحیح GW محاسبه شد، اما در نانوخوشه‌های آلیاژی نقره-پالادیم، اعمال این تصحیح به یک خطای محاسباتی منجر شد. با وجود تلاش فراوان و همچنین تماس با نویسندگان کد، این اشکال محاسباتی برطرف نشد و لذا ناچار شدیم از روش عمودی (مبتنی بر انرژی کل) برای محاسبه پتانسیل یونش و الکترون‌خواهی نانوخوشه‌های آلیاژی نقره-پالادیم استفاده کنیم.
25. J Ho, K M Ervin, and W C Lineberger, *J. Chem. Phys.* **93** (1990) 6987.
26. M B Knickelbein, *Chem. Phys. Lett.* **192** (1992) 129.
27. C Jackschath, I Rabin, and W Schulze. *Zeitschrift fur Physik D: Atoms, Molecules and Clusters* **22** (1992) 517.