



Chapter 4

Energetics of NanoCrystals Model

2: Two and Three Body Potential Energy Function of Mie-Type and Axilord-Teller

علم الطاقة لنموذج البلورات النانوية

2: دالة طاقة الجهد لجسمين وثلاثة أجسام لمـ Mie-Type و Axilord-Teller

1.4 مقدمة Introduction

حديثاً تم تقديم نموذج معاملات الجهد المعتمد على الحجم (size-dependent potential parameters) ((SDPP)) وطبق لدراسة مدى جهد جسمين (نوع Mie) على طاقة تماسك بلورات معدنية نانوية [22]. لقد كان الأداء مرضياً لتوسعة نموذج SDPP لدراسة طاقة التماسك للبلورات المعدنية النانوية باستخدام دالة طاقة جهد (PEF) تجريبية لأجسام عدة في هذه المرة. هذا النموذج بسيط جداً لتطبيقه والنتائج دقيقة بما فيه الكفاية للأهداف العملية. علاوة على أن نموذج SPDD يمكن أن يوفر رؤية في فيزياء هذه البلورات عندما نبحث عن توضيح لاعتماد سلوك الديناميكا الحرارية لها على حجمها. أصبحت فوائد طريقة SDPP واضحة بصورة متزايدة مع نقصان حجم النظام. تم اعتماد تفاعلات ذرية من جسمين وثلاثة أجسام لمحاكاة وإعادة إنتاج الطاقات والخواص المعتمدة على البيئة التركيبية. الجسمين من نوع دالة طاقة جهد Mie بينما الثلاثة



أجسام هي من نوع دالة طاقة جهد Axilord-teller كما سوف نوضح ذلك بالتفصيل في الجزء القادم. طاقة جهد Mie لها الشكل العام التالي:

$$\phi = \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\epsilon}{m-k} [k \left(\frac{r_0}{r_{ij}}\right)^m - m \left(\frac{r_0}{r_{ij}}\right)^k], \quad (4.1)$$

حيث تشير r_{ij} للمسافة بين الذرة i والذرة j ، وتشير r_0 إلى مسافة الاتزان الفاصلة بين مراكز أي ذرتين، و ϵ هي طاقة الجسمين عند $r_{ij}=r_0$. و m و k أعداد صحيحة. بالرغم من ان هذا النوع من الجهد قد تم تطويره في الأساس لنموذج تفاعل بين ذرات الغاز الخامل مع $m=12$ و $k=6$ ، لقد استخدمت بواسطة الباحثين بنجاح لوصف التفاعل في تحول المعادن ($[44]$ Zn) والعناصر الأخرى ($[61]$ Ga، $[62]$ Al، $[63, 64]$ Si). جهد Axilord-Teller للثلاثة أجسام اشتق في الأساس لوصف تفاعل ثنائي القطب الثلاثة بين ذرات الغاز الخامل $[65]$ وقد لا يكون الأفضل لوصف الرابطة للبلورات الأخرى، لكنه تم تطويره وتحديد معاملاته مع Lennard-Jones للسليكون بواسطة Pearson-Takai-Halicioгло-Tiller $[44]$. نفس دالة طاقة الجهد PEF استخدمت أيضا وطورت لتشمل الأنظمة الثنائية مثل $[66]$ GaAs.

2.4 نموذج وطريقة الحسابات Model and Method of Calculations

لبناء نموذج SDPP، افترضنا بلورات معدنية نانوية كروية في حجم النانومتر بتراكيب بلورية مثالية من BCC أو FCC وتركيبها الداخلي هو نفس البلورة الكتلية. أخذت ذرة كذرة مركزية واعتبرت مسافة أول اقرب مجاور كنصف قطر القشرة الأولى والمسافة ثاني اقرب جوار كنصف قطر القشرة الثانية، وهكذا. عدد القشور في البلورة النانوية، ونصف قطر البلورة النانوية، وعدد الذرات في كل قشرة وعدد الذرات الكلي (N) في البلورة النانوية يمكن ان يتم تحديدها جميعا بسهولة. لقد افترضنا انه في غياب القوى الخارجية توجد دالة $\phi(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ لنظام من عدد N من الذرات لوصف طاقة جهدها كدالة في مواقعها والتي يمكن ان تمتد على النحو التالي:

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^N u_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \frac{1}{6} \sum_{i,j,k=1}^N u_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k), \quad (4.2)$$



حيث، $u_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ و $u_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k)$ تشير لتفاعلات الجسمين والثلاثة أجسام على التوالي [67]. هذا ما يعرف باسم توسع أجسام عديدة من ϕ_n ، ويعتقد عادة ان السلسلة لها تقارب سريع، ولهذا فان العزوم العالية يمكن ان تهمل. في هذا العمل، افترضت تفاعلات الجسمين تعطى بواسطة جهد من نوع Mie [68]:

$$u_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \varepsilon \left[\left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^8 - 2 \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^4 \right], \quad (4.3)$$

حيث تشير r_{ij} للمسافة بين الذرة i والذرة j ، وتشير r_0 إلى مسافة الاتزان الفاصلة بين مراكز أي ذرتين، و ε هي طاقة الجسمين عند $r_{ij}=r_0$. حد الثلاثة أجسام تمثل بواسطة دالة ثنائي القطب الثلاثي من النوع [69] Axilord-Teller.

$$u_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) = \frac{z(1+3 \cos \theta_i \cos \theta_j \cos \theta_k)}{(r_{ij}r_{ik}r_{jk})^3}, \quad (4.4)$$

حيث r_{ij} ، r_{ik} ، و r_{jk} و θ_i و θ_j و θ_k تمثل الجوانب والزوايا على التوالي للمثلث المتشكل بثلاثة بلورات i و j و k . المعامل z هو شدة تفاعل الثلاثة أجسام. في هذا النموذج يمكن تحديد الطاقة الكلية للبلورة النانوية بافتراض طاقة كل الذرات. وبالتالي فانه بدمج المعادلات (1.4) و (4.4)، يمكن ان نكتب طاقة التماسك الفعالة لكل ذرة ϕ_a للبلورة النانوية المعدنية الكروية بتركيب داخلي مكعب على النحو التالي:

$$\phi_a^* = \frac{1}{2} A_8 (r^*)^8 - A_4 (r^*)^4 + z^* T_h (r^*)^9, \quad (4.5)$$

حيث $\phi_a^* = \phi / (N\varepsilon)$ ، $z^* = z / \varepsilon r_0$ ، و $r^* = r_0 / d$ تمثل مسافة اقرب جوار في البلورة. المعاملات A_4 و A_8 و T_h هي مجاميع الشبكة البلورية وتعطى على النحو التالي:

$$A_8 = \frac{1}{N} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \left(\frac{d}{r_{ij}} \right)^8, \quad (4.6)$$

$$A_4 = \frac{1}{N} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N \left(\frac{d}{r_{ij}} \right)^4, \quad (4.7)$$



و

$$T_h = \frac{1}{6N} \sum_{\substack{i,j,k=1 \\ i \neq j \neq k}}^N \frac{z(1+3 \cos \theta_i \cos \theta_j \cos \theta_k)}{\left(\frac{r_{ij} r_{ik} r_{jk}}{d d d}\right)^3} \quad (4.8)$$

من الواضح ان معاملات الجهد A_8 و A_4 و T_h ترتبط مع حجم البلورة، وترتبط في البنية التركيبية للبلورة النانوية من خلال d ، ويعتمد بشدة على طاقات الجهد. بمعنى ان تغيير طاقات الجهد يعني تغيير مدى الجهد. شرط الاستقرار لترتيب ادنى طاقة للبلورة النانوية عند $T=0K$ يمكن ان نحصل عليه باعتبار $\partial\phi/\partial V=0$ أو $\partial\phi_a/\partial d=0$. هذا لان الحجم الذري V يرتبط مع d بواسطة $V=N_0gd^3$ ، حيث تشير N_0 لعدد افوجادرو و g هو ثابت هندسي. لهذا فان شرط الاستقرار يصبح:

$$A_8(r^*)^8 - A_4(r^*)^4 + \frac{9}{4}z^*T_h(r^*)^9 = 0. \quad (4.9)$$

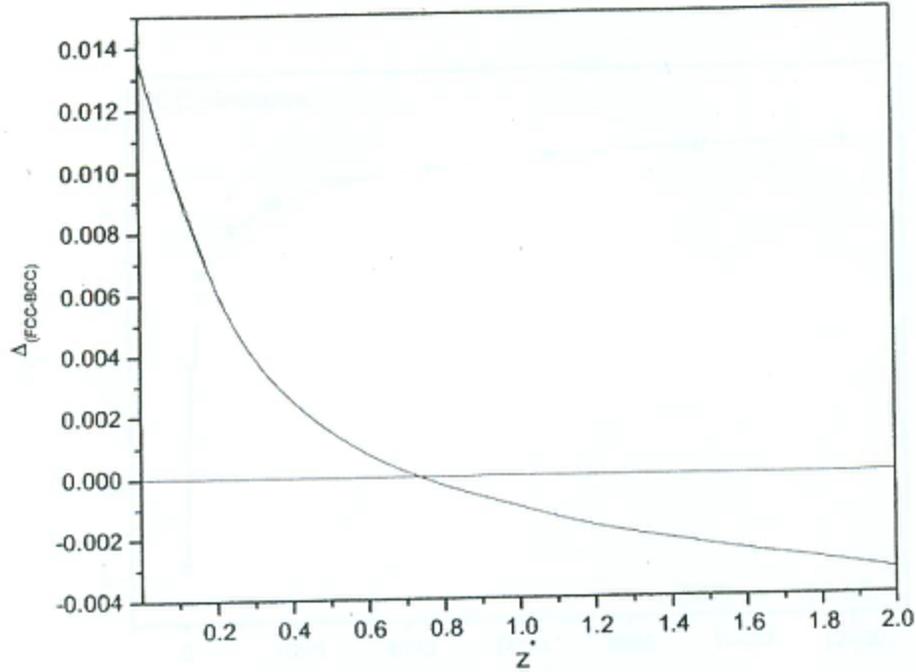
بشكل اكثر وضوحا، المعادلة (9.4) تشبه صيغة طاقة التماسك للمواد في صورتها الكتلية. على الجانب الآخر، فانه يمكن الحصول على تأثير حد تفاعل الأجسام الثلاثة على طاقة التماسك للمواد في صورتها الكتلية من خلال تغير z^* بين 0.0 و 2.0 بأجزاء بمقدار 0.2. لهذا فان قيم r^* الأولى للتراكيب BCC و FCC للمادة في صورتها الكتلية تم حسابها من شرط الاستقرار كدالة في z^* . معاملات الجهد A_8 و A_4 و T_h للتراكيب الكتلية استخدمت في هذه المرحلة [22, 70]. الجذر الحقيقي الموجب من المعادلة (9.4) يفترض كحل مقبول. طاقات التماسك الدنيا لكل ذرة ϕ_a للتراكيب البلورية من النوع BCC و FCC تم حسابها كدالة في z^* . علاوة على انه في الشكل 1.4 تكون اختلافات الطاقة النسبية $\Delta_{(FCC-BCC)} = (\phi_{a(FCC)} - \phi_{a(BCC)})$ رسمت كدالة في z^* لتبين مناطق الاستقرار المقابلة. بوضوح، لهذه الحالة الخاصة يكون التركيب FCC مفضل اكثر من حيث الطاقة لـ $0.3 \leq z^* \leq 0.7$ ولـ $0.7 \leq z^*$ وجد التركيب BCC الأكثر استقرارا. على أي حال من الشكل 1.4 نرى بوضوح ان تغيير ادنى طاقة يتسبب اختلاف التركيب البلوري بين BCC و FCC يكون صغيرا ومن الممكن يؤدي إلى تحول الطور عند أحجام صغيرة. لهذا قمنا بحساب ادنى طاقة لكلا من تركيب BCC و FCC عند $z^*=0.70$ و $z^*=1.20$. على الجانب الآخر في مدى النانو، معاملات الجهد A_8 و A_4 و T_h في المعادلات (6.4) – (8.4) يعتمد على حجم البلورة N ، وأجريت الدراسة مرة أخرى لتراكيب BCC و FCC مع تغير R_{cut} قشرة بقشرة حول ذرة واحدة مركزية. لكل قيمة من R_{cut} يتولد حجم بلورة نانوي جديد. الاختلافات A_8 و A_4 و T_h مع حجم البلورة يعاد إنتاجها وهي موضحة في



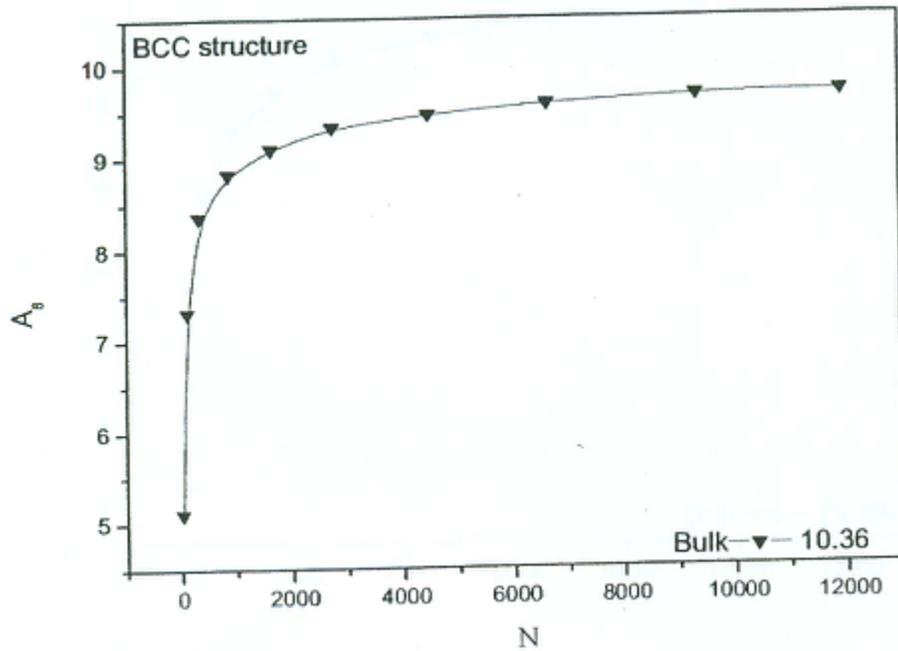
الأشكال 2.4-7.4، حيث الخطوط المتصلة هي نتائج الحسابات بواسطة المعادلات (6.4) – (8.4). يتضح من هذه الأشكال ان A_8 و A_4 و T_h تزداد مع زيادة حجم البلورة وتتقارب بسرعة لقيم المادة الكتلية المقابلة. لكل بلورة معدنية كروية متولدة من التركيب BCC أو FCC، تم حساب r^* من شرط الاستقرار عند $z^*=0.70$ و $z^*=1.20$. افترض ان الجذر الحقيقي الموجب للمعادلة (9.4) كحل مقبول. ادنى طاقة تماسك لكل ذرة ϕ_a للبلورات المعدنية كروية بتركيب BCC و FCC تم حسابها كدالة في N . لجعل ادنى طاقة تماسك حرة من المعامل ε قمنا بحساب ادنى طاقة تماسك نسبية للبلورة النانوية بالنسبة لطاقة التماسك للمادة الكتلية المقابلة أي ان ϕ_a/ϕ_0 ، حيث اشرنا لطاقة التماسك للمادة الكتلية بـ ϕ_0 . نتائج النموذج SDPP لطاقة التماسك النسبية لبلوراتنا النانوية المعدنية الكروية بأحجام وتراكيب مختلفة موضحة في الأشكال 8.4 و 9.4. في هذه الأشكال تكون الخطوط المتصلة نتيجة للحسابات بواسطة المعادلة 5.4، وتلك التي تحتوي على رموز في صورة نجوم تشير لقيم التجارب العملية لبلورات Mo و W النانوية [29].

3.4 النتائج العددية والمناقشة Numerical Results and Discussion

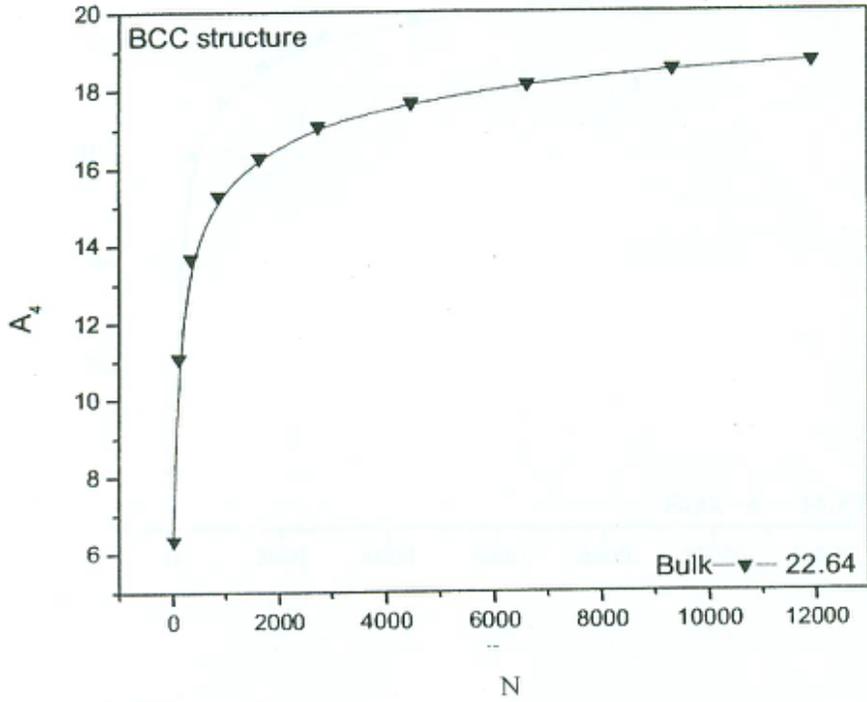
كما ذكر من قبل قيم التجارب المتوفرة فقط لطاقة تماسك بلورات Mo و W النانوية [71, 29]. افيد بان طاقة التماسك لبلورات Mo النانوية ذات الحجم $N = 2000$ هي -4.25 eV/atom، حيث ان طاقة التماسك لمادة Mo الكتلية هي -6.2 eV/atom. على الجانب الأخر، لبلورة W النانوية بحجم $N=7000$ ، طاقة تماسكه هي -6.42 eV/atom ومادة W الكتلية المقابلة هي -8.55 eV/atom. من الاشكال 8.4 و 9.4 يمكن ان نرى ان طاقة التماسك النسبية للبلورات النانوية تعتمد على حجم البلورة، أي طاقة التماسك النسبية للبلورة النانوية تزداد عندما يزداد حجم البلورة، وتصل للمادة الكتلية المقابلة عندما تصبح N كبيرة جدا. كذلك يتضح أيضا ان طاقة التماسك النسبية للبلورات النانوية تعتمد على شدة تفاعل الأجسام الثلاثة لـ z^* ، وكنتيجة لاعتمادها على استقرار البلورة، حيث لوحظ ان طاقة التماسك النسبية للعمل الحالي لكلا من بلورات Mo و W النانوية انتجت عند القيمة $z^*=0.70$ و $z^*=1.20$. هذه النتيجة تدعم فكرة تحول الطور [72, 73]، هذا ان المعادن بتركيب BCC سوف يمتلك تركيب FCC عندما حجم البلورة صغير بما فيه الكفاية.



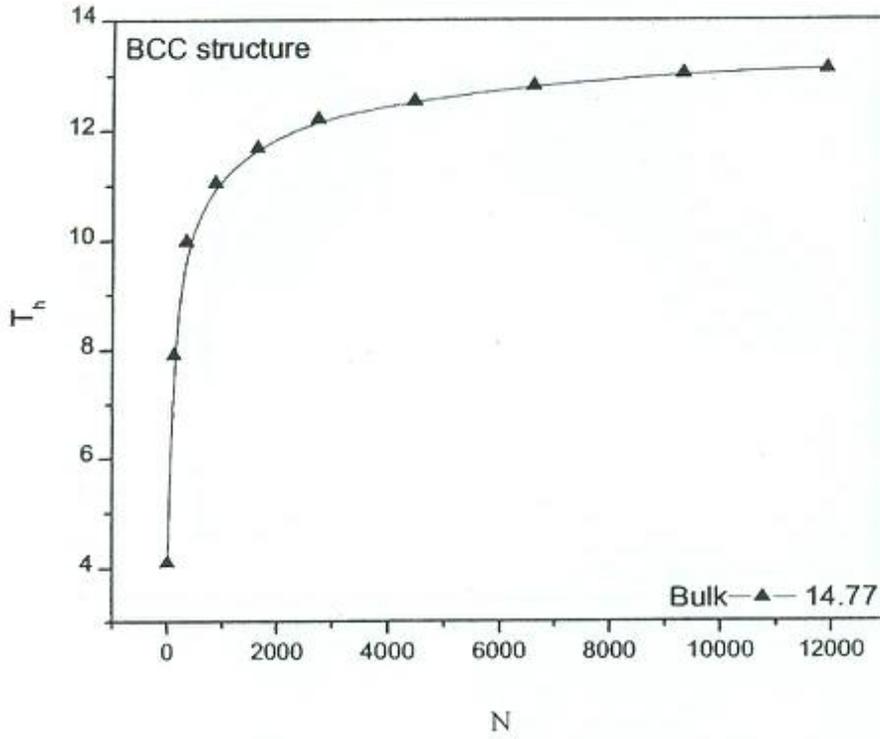
الشكل 1.4: فرق ادنى طاقة نسبي كدالة في z^* بين التراكيب FCC و BCC، و $z^* \geq 0.70$ يكون التركيب BCC اكثر استقرارا



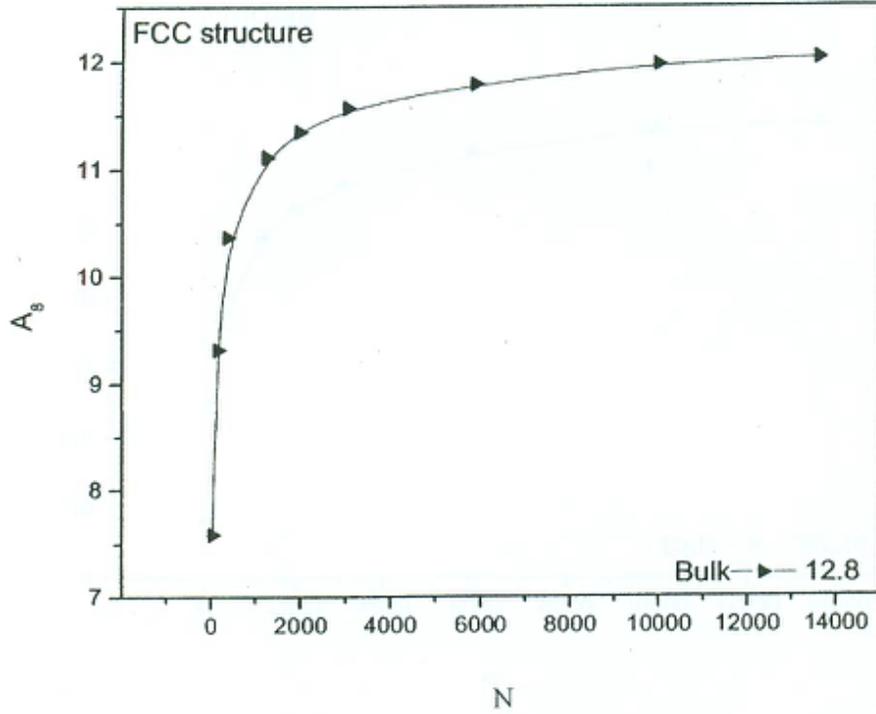
الشكل 2.4: معامل الجهد المعتمد على الحجم A_8 لتركيب مكعب متمركز الجسم كدالة في حجم البلورة النانوي N .



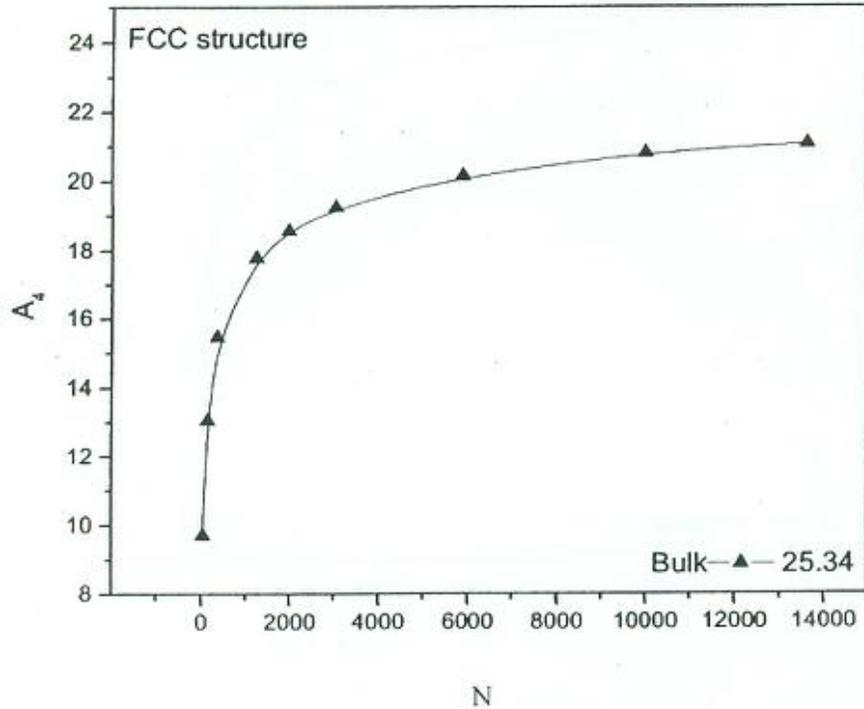
الشكل 3.4: معامل الجهد المعتمد على الحجم A_4 لتركيب مكعب متمركز الجسم كدالة في حجم البلورة النانوي N .



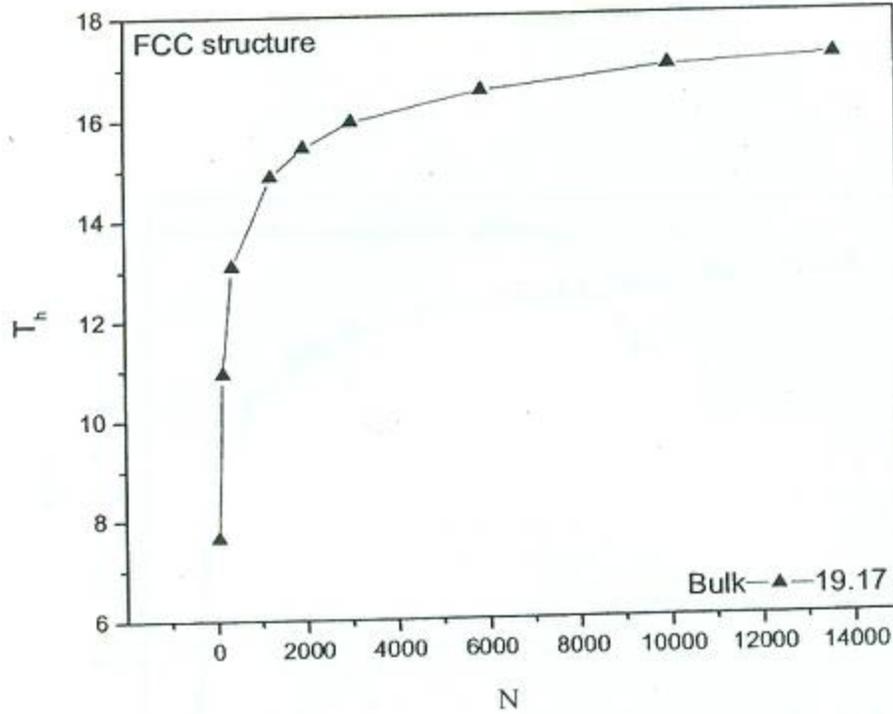
الشكل 4.4: معامل الجهد المعتمد على الحجم A_h لتركيب مكعب متمركز الجسم كدالة في حجم البلورة النانوي N .



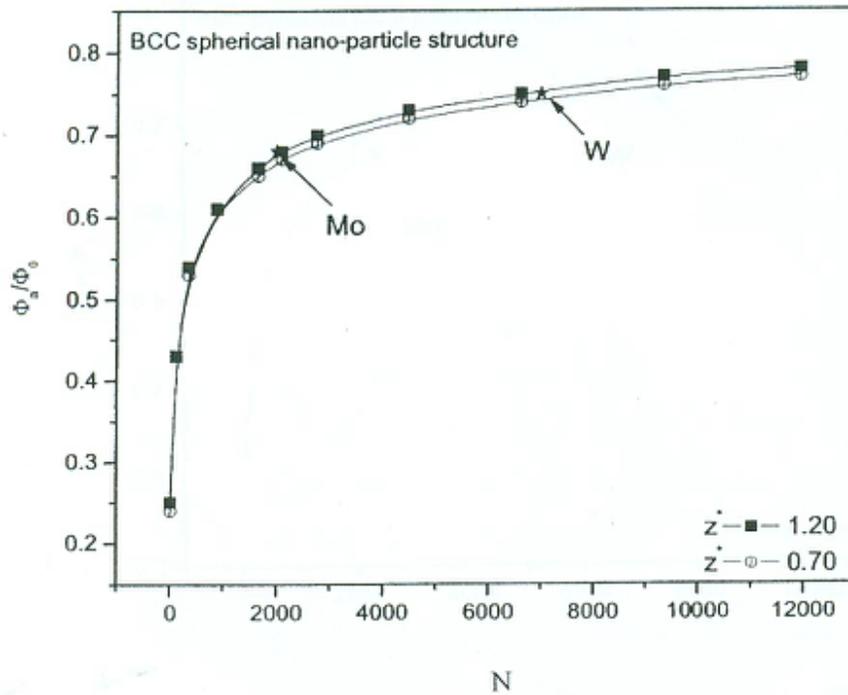
الشكل 5.4: معامل الجهد المعتمد على الحجم A_8 لتركيب مكعب متمركز الوجه كدالة في حجم البلورة النانوي N .



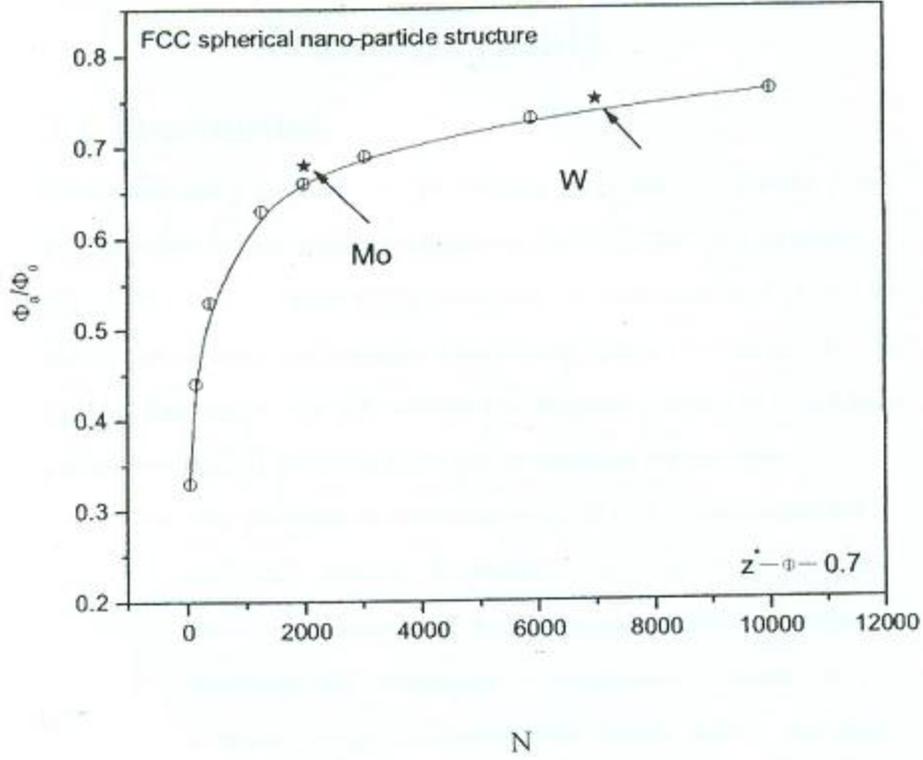
الشكل 6.4: معامل الجهد المعتمد على الحجم A_4 لتركيب مكعب متمركز الوجه كدالة في حجم البلورة النانوي N .



الشكل 7.4: معامل الجهد المعتمد على الحجم A_h لتركيب مكعب متمركز الوجه كدالة في حجم البلورة النانوي N .



الشكل 8.4: اعتماد طاقة التماسك النسبية على حجم البلورة لبلورات كروية نانوية بتركيب مكعب متمركزة الجسم كدالة في حجم البلورات النانوية N .



الشكل 9.4: اعتماد طاقة التماسك النسبية على حجم البلورة لبلورات كروية نانوية بتركيب مكعب متمركزة الوجه كدالة في حجم البلورات النانوية N .

تمت الترجمة في المركز العلمي للترجمة

www.trgma.com

1 - 6 - 2012