استقرار البنية التركيبية وطاقة التماسك لبلورات معدنية كروية نانوية

Structural Stability and Cohesive Energy of Spherical Metallic Nanocrystals

By

Esam bin Hamed Abdul-Hafidh

قدمت هذه الرسالة لاستكمال متطلبات درجة الدكتوراه في قسم الفيزياء والفلك في كلية العلوم بجامعة الملك سعود

فبراير 2010

الجزء 1

مقدمة

بعد اختراع الميكروسكوب النفقي tunneling microscope في العام 1985، اصبح بالإمكان بناء البلورة ذرة بذرة مما فتح المجال أمام مجال جديد في العلوم يعرف باسم العلوم النانوية nanoscience [1]. لقد لوحظ ان خواص المواد على المقياس النانوي تختلف بشكل كبير عن خواصها على المقياس الميكروي. هذا يظهر بوضوح في البلورات النانوية، حيث تحقق العلماء عمليا ونظريا بان بعض الخواص المغناطيسية والكهربية والضوئية والميكانيكية والحرارية الغريبة لم تلحظ من قبل مع البلورات الكبيرة، وهذا أدى إلى تطبيقات جديدة. يعتقد ان هذه التغيرات الجزرية في الخواص هي بسبب النسبة الكبيرة للمساحة السطحية بالنسبة لحجم عدد الذرات في البلورات النانوية. على مستوى المقياس النانوي، فانه من الواضح أيضا ان الانتقالات في البنية التركيبية والتي من الممكن ان تحدث في ظروف معينة تؤدي إلى تغيرات في الخواص الفيزيائية والكيميائية للبلورات النانوية.

حتى الآن، معظم التجارب العملية في مجال العلوم النانوية تقع في فئتين هما: تحضير البلورات النانوية [2-7] وقياس خواصها الكهربية والمغناطيسية الخ [8-14]. على الجانب النظري [15-27]، لقد كان هناك الكثير من الجهود نحو نمذجة طاقة الجهد بين الذرات، والتي تتحكم في التفاعلات الداخلية داخل البلورات النانوية، باستخدام العديد من الطرق مثل محاكاة الكمبيوتر وحسابات ab initio والتقنيات الأخرى للتنبؤ بانتقال البنية التركيبية والخواص الفائقة.

من بين الكميات الفزيائية العديدة، فان لطاقة التماسك cohesive energy اهتمام خاص لان كل الكميات الديناميكية الحرارية مثل السعة الحرارية ودرجة الحرارة الخ.، يمكن اشتقاقها من معرفة طاقة التماسك. تعرف طاقة التماسك للبلورة على انها الطاقة التي يجب ان تضاف إلى البلورة لفصلها إلى مكوناتها في صورة ذرات حرة في حالة سكون، عند مسافات لا نهاية [28]. من اهم الأشياء المثيرة حول البلورات النانوية هو اعتماد خواصها على الحجم.

قياسات دقيقة للبلورات النانوية اثبت تان طاقة التماسك تعتمد على الحجم [29]، بينما تكون ثابتة للبلورات في صورتها الكتلية. طورت نماذج نظرية للتنبؤ باعتماد طاقة التماسك على الحجم [15-26]. هناك العديد من الطرق لحساب طاقة التماسك للبلورات النانوية والبلورات الكتلية وهذا ما سوف نناقشه بالتفصيل في

الجزء 2. بالرغم من ان كل هذه النماذج تتوقع بنجاح اعتماد طاقة التماسك على الحجم، الا ان بعضها ظاهري [16, 23] وليست حسابية بحيث انها لا تستطيع ان تؤكد بعض الخواص المرتبطة بالبلورات مثل البنية الانتقالية. من بينها، عدل W.H. Qi et al [16] نموذجا بناء على حساب الطاقة السطحية للمادة الصلبة عند درجة حرارة 0 K. انهم لم يهتموا بالبنية التركيبية او شكل البلورات. استخدمت طريقة اخرى بواسطة Q. Sun et al [17] في نموذج الرابطة – الطول – الشدة (Bond-Length-Strength (BLOS)). هذا النموذج اخذ بالحسبان بطريقة غير مباشرة الشكل والحجم لحساب درجة حرارة الانصهار والتي ترتبط مع طاقة التماسك وتوقعت سلوكها بشكل جيد [15, 30, 31]. ومع ذلك، اهمل النموذج البنية التركيبية ولم يعطي أي فكرة عن البنية الانتقالية. كلا من فريقي Jiang et al [18] وChun Chen et al [21] استخدم نفس النموذج للتنبؤ بطاقة التماسك وقاموا بملائمة ذلك مع البيانات العملية على الموليبدنيم (Mo) والتنجستين (W) [18]، والحديد (Fe)، والنحاس (Cu)، والذهب (Au) [21] على التوالي. حصل الفريقين على ملائمة جيدة للبيانات العملية وبينت اعتماد طاقة التماسك على الحجم لكن كان ينقص النموذج اعتبار كلا من الشكل والبنية التركيبية للبلورات. طبق بنجاح نموذج القطرة السائلة liquid drop model لشرح الكتلة المستخدمة هنا لنواة الذرة بواسطة K. K. Nanda et al [15] للتحقق من اعتماد طاقة التماسك على الحجم للأنظمة ذات الأبعاد القليلة. الصيغة المعطاة للطاقة التماسك هي نفس صيغة W.H. Qi et al [16]، تأخذ في الحسبان الحجم ولكن لا تعتبر الشكل ولا البنية التركيبية. اقترح W.H. Qi et al [25] نموذج بسيط لملائمة البيانات العملية للـ Mo وW وأعطت نتائج جيدة لهذا الغرض، لكن الباحثين وضعوا الكثير من الافتراضات مما جعلت النموذج متحققا فقط لهذه الافتراضات.

الافتراضات هي على النحو التالي:

i. بنية تركيبية ذات شكل مكعب بسيط.
ii. البلورة النانوية هي مكعب مثالي.
iii. تتكون البلورة النانوية من نفس عدد وحدات الخلايا في الأبعاد الثلاثة.

هناك العديد من المجموعات البحثية التي استخدمت دوال طاقة الجهد الشبه تجريبية semi-empirical potential energy لدراسة سلوك طاقة التماسك للبلورات النانوية. حاول W.H. Qi et al [19] ملائمة البيانات العملية لـ Mo وW باستخدام دالة طاقة جهد Lennard-Jones لجسمين (PEF). وجد مرة أخرى الاعتماد على الحجم لكن النسبة بين طاقة التماسك للبلورة النانوية إلى البلورة في الحالة الكتلية لا تتوافق مع

البيانات. مشكلة أخرى مع هذا النموذج هو انها تشمل فقط حد لجسمين وهذا لا يكفي للعناصر غير الغازات النادرة لتعطي استقرار مطلق للنظام. مجموعة أخرى هي T. Batakat et al [22] استخدمت دالة PEF لجسمين وحققت نتائج ممتاز لملائمة Mo وW باستخدام دالة جهد Mie-Type بـ (m, k) على أساس (6 ,5). هناك مشكلتين رئيسيتين لاستخدام هذا النموذج. المشكلة الأولى، كما في النموذج السابق، انها تشتمل على حد الجسمين والمشكلة الثانية هي إنها تحتوي على حدي قوة بنفس الرتبة. لذلك فان كلاهما يعتبران حدود مدى قصير. لقد افترض بوضوح في هذا النموذج ان التفاعل طول المدى مهمل وهذا غير مقبول فيزيائيا. حديثا قامت مجموعتنا [24]، بتصميم نموذج يشمل على كلا من حدود الجسمين والثلاثة اجسام في دالة PEF. حد الجسمين كان Mie-Type بـ ((m, k) هي (8, 4). بذلك فان احدهما هو لحدود المدى القصير والأخر لحدود المدى الطويل. الثلاثة أجسام كان حد ثنائي القطب الثلاثي Teller-Axilord. الافتراض الوحيد الذي تم هنا هو ان البلورة اعتبرت كروية، وبهذا اهمل معامل الشكل. ينطبق النموذج على كل العناصر في الجدول الدوري بشكل استثنائي ويظهر استقرار. نموذج اخر جيد احتوى على الحجم والشكل والبنية التركيبية لحساب طاقة التماسك للبلورة النانوية اقترح بواسطة W.H. Qi [20]. لكن عمله كان محدودا لأنه ينطبق فقط على الكروميوم (Cr) وليس معمم على العناصر الأخرى. النموذج الاخير الذي سنناقشه هنا هو النموذج الظاهري بواسطة F. Aslam et al [23] الذي استخدم دالة PEF تجريبية تحتوي عل حدود جسمين بمدى طويل مثل حدود كولوم coulomb وفانردفال Van Der Waals وجونز لينارد Lennard-Jones.

في هذه الرسالة، دارسة عميقة لسلوك طاقة التماسك للبلورات النانوية. تم تبني اكثر من نموذج واحد وفحصه واختباره ليعطي افضل ملائمة للنتائج العملية في البحوث العلمية المنشورة. الطريقة المقترحة هنا هي أداة ديناميكية جزيئية قوية. لقد تشجعنا للقيام بهذا العمل لعدم وجود نموذج عملي يثبت انه قادر على ملائمة كل العناصر في الجدول الدوري. النموذج والطريقة مشروحة بالتفصيل في الجزئيين الثاني والرابع على التوالي.

يقدم الجزء الثاني شرح موجز للتقنيات المختلفة المستخدمة لحساب طاقة التماسك لاي بلورة تشمل على المبدأ الأول ab initio وطرق محاكاة الكمبيوتر. يتشمل ab initio على Hartree-Fock (HF)، وطريقة المجال ذاتي التماسك متعدد الترتيب Multi-Configuration Self Consistent Filed Method (MCSFM)، ونظرية الكثافة الوظيفية Density Functional Theory (DFT)، وطريقة الربط الشديد Tight Binding Method (TBM). على كل حال، طرق محاكاة الكمبيوتر تشمل الديناميكا الجزيئية

Molecular Dynamics (MD)، ومونتي كارلو Monte Carlo (MC)، تقليل الطاقة Energy Minimization (EM). تعتبر EM فئة فرعية من MD ويمكن ان تنفذ بواسطة طريقتين لإنجاز التقليل:

1. تستخدم دالة الطاقة بمفردها وتبحث في كل شكل الفراغ حتى تحدد القيمة الأدنى.
2. باستخدام معامل الجهد المعتمد على الحجم Size Dependent Parameter (SDPP). يتم هذا من خلال الحصول على الأدنى باستخدام طرق الانحدار بحيث يتم احتساب $\partial E/\partial x$ بالنسبة إلى كل متغيرات التركيب x_i. الطريقة الأولى استخدمت في الجزء 3 والجزء 5 من هذه الرسالة، بينما الطريقة الثانية استخدمت في الجزء 4 من هذه الرسالة. كلا الطريقتين أعطت نتائج مرضية بالنسبة لسلوك طاقة التماسك كدالة في حجم البلورة.

في الجزء الثالث من هذه الرسالة استخدمت دالة PEF الشبه عددية المقترحة بواسطة Erkoc، لحساب طاقة التماسك للبلورات النانوية. تحتوي EPEF (Ercok PEF) على حدود جسمين وثلاثة أجسام. دوال طاقة جهد الجسمين غير كافية لإعادة إنتاج النتائج بشكل متفق مع التجارب. كذلك كما سوف يتم تفصيله في هذه الرسالة، إضافة حد الثلاثة أجسام هو هام جدا للحصول على الصورة الكاملة لدالة طاقة الجهد التي تصف التفاعلات بين الذرات داخل البلورات النانوية.

يشتمل حد الجسمين على أجزاء تجاذبية وتنافرية من خلال حدود جاوسيان. يعبر عن جزء الثلاثة اجسام بدلالة الجسمين. تحتوي EPEF على خمسة معاملات ليتم حسابها باستخدام شرط الاستقرار لكل من الثنائيات (dimmers) وكامل البلورة. تم اقتراح هذا النموذج في العام 1989 لوصف أنظمة العناقيد (cluster systems).

يختبر الجزء الرابع النموذج المستخدم بكثرة من قبل العديد من الباحثين في الثمانينات من القرن العشرين لمواد في صورتها الكتلية ويقارن أجزاء الجسمين والثلاثة أجسام لـ PEF. الجسمين هو Mie-Type بـ (m, k) هي (8, 4) في حين ان الثلاثة أجسام هي حد ثنائي قطب ثلاثي Teller-Axilored. أعطى النموذج توافق ممتاز مع البيانات العملية لطاقة التماسك للبلورات النانوية.

بالإضافة إلى ذلك فان النموذج يتوقع استقرار البلورات النانوية. الطريقة المستخدمة هنا في الجزء الرابع من الرسالة هي SDPP وأثبتت بانها قوية وفعالة. كما ان النموذج يتوقع اعتماد طاقة التماسك على الحجم.

في الجزء الخامس من الكتاب، استخدمت طريقة MD عند درجة حرارة 0K لإيجاد استقرار البلورات النانوية باستخدام نفس PEF التي فحصت بنجاح في الجزء الرابع بواسطة SDPP. كما ان هذا الجزء يناقش بالتفصيل مقارنة بين الطريقتين أي SPDD وMD. انتقال البنية التركيبية بين BCC وFCC نوقشت أيضا في هذا الجزء.

الجزء الاخير من الرسالة يشمل على الاستنتاجات من هذه الرسالة. النتائج الممتازة التي تحققت في هذا البحث درست بكثافة وبدقة ونمذجة التفاعلات بين الذرات في البلورات النانوية ومعاملات الاكثر من PEF التي تلائم وصف التفاعلات بين الذرات.

الجزء 2

طاقة التماسك وطرق الحساب

Cohesive Energy and Method of Calculation

1.2 مقدمة

قبل مناقشة طاقة التماسك وطريقة الحساب، يجب ان نوضح كيف تبنى الشبكة البلورية والبلورات الكروية من عناصر معطاة. كذلك بعض التعريفات التي نحتاج مثل القاعدة basis وخلايا الشبكة الأولية primitive lattice cells والقاعدة الأولية primitive basis الخ.

2.2 الشبكة البلورية والتركيب البلوري

بدأ علم دراسة فيزياء الحالة الصلبة باكتشاف حيود أشعة اكس في البلورات. الوحدة البنائية في المواد الصلبة هي البلورة. نماذج وأشكال حيود أشعة اكس بواسطة البلورات توضح بشكل قاطع طبيعتها الدورية، وكذلك تسمح أيضا بالتوقع بالعديد من خواص المادة. البلورة في شكلها المثالي تتكون من عدد لا نهائي من التكرارات لوحدات البناء في الفراغ [32]. في ابسط بلورة، تكون وحدة البناء عبارة عن ذرة واحدة، مثل Cu, Ag, Au, Fe, Al أو المعادن الفلزية alkali metals. اصغر وحدة بناء قد تتكون من العديد من الذرات أو الجزيئات. تركيب كل البلورات يمكن ان يوصف بدلالة الشبكة البلورية، بمجموعة ذرات متصلة بكل نقطة في الشبكة البلورية. مجموعة الذرات تعرف باسم القاعدة basis. عند تكرار القاعدة في الفراغ، فإنها تشكل التركيب البلوري. بمعنى اخر فان الشبكة البلورية مع القاعدة تساوي التركيب البلوري [28]. لوصف الشبكة البلورية، يجب الإجابة على ثلاثة أسئلة: ما هي الشبكة البلورية؟ ما هو خيار متجهات الانتقال الأساسية $\hat{}$ التي نرغب في نجريها؟ ما هي القاعدة؟ اكثر من شبكة بلورية دائما ممكن لأي بنية تركيبية، واكثر من مجموعة محاور دائما ممكن لأي شبكة بلورية. تحدد القاعدة بمجرد اتخاذ قرار بخصوص هذه الخيارات.

3.2 القاعدة Basis

قاعدة الذرات مرتبطة مع كل نقطة في الشبكة البلورية، حيث كل قاعدة متماثلة في التركيب والترتيب والاتجاه. فراغ الشبكة البلورية والقاعدة تشكل البلورة. موضع الذرة j بالنسبة إلى نقطة الشبكة البلورية يعبر عنها بـ:

$$\vec{r_j} = x_j\widehat{a_1} + y_j\widehat{a_2} + z_j\widehat{a_3}, \qquad (2.1)$$

حيث $\widehat{a_l}^s$ هي المحاور الأولية primitive و x_j, y_j, z_j هي مركبات المتجه $\vec{r_j}$.

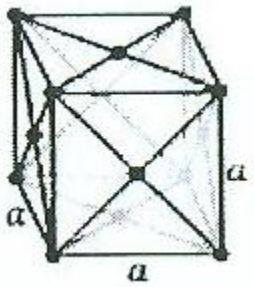
4.2 خلية الشبكة الأولية والقاعدة الأولية

الخلية الأولية هي متوازي سطوح تعرف بالمحاور الأولية $\widehat{a_1}$ و$\widehat{a_2}$ و$\widehat{a_3}$ وهي اقل حجم خلية. الخلية تملء كل الفراغ من خلال تكرار عملية انتقال بلوري مناسب. هناك الكثير من الطرق لاختيار المحاور الأولية والخلية الأولية لأي بلورة. عدد الذرات في الخلية الأولية أو القاعدة الأولية عادة هي نفسها لأي تركيب بلوري. عدد نقاط الشبكة البلورية لكل خلية أولية يساوي 1. اذا الخلية الأولية متوازية السطوح مع نقطة الشبكة عند كل الأركان الثمانية، كل نقطة شبكة تتشارك مع ثمانية خلايا. لهذا فان عدد نقاط الشبكة في الخلية يكون 1. القاعدة الأولية هي القاعدة المرتبطة مع الخلية الأولية. لا توجد قاعدة تحتوي على ذرات اقل من ما تحتويه القاعدة الأولية [28, 32].

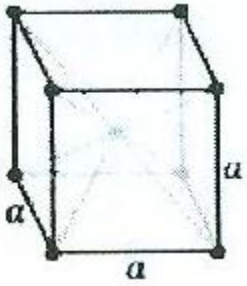
عدد الشبكات الممكنة غير محدود لعدم وجود قيود على طول متجهات الانتقالات الشبكية أو الزاوية بينهم. في الشبكات ثلاثية الأبعاد، هناك 14 نوع من أنواع الشبكات ثلاثية الأبعاد مختلفة [28]. الشبكة العامة تكون `ذات ميل ثلاثي triclinic والأنواع الـ 13 الأخرى هي حالات خاصة من الشبكة ذات الميل الثلاثي. الخلايا التقليدية هي:

- مكعب بسيط Simple cube lattice (SC) وهي مكعب والذرات على الأركان (الشكل 1.1).
- مكعب مركز الجسم Body centered cube (BCC) وهي نفس الـ SC مع ذرة في المركز (الشكل 2.1).

- مكعب مركزي الوجه Face centered cube (FCC) والتي تشبه SC مع ذرة على مركز كل وجه (الشكل 3.1).



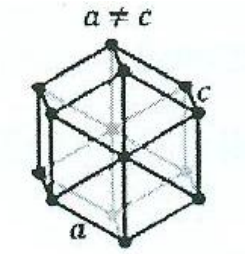
الشكل 3.1



الشكل 2.1

الشكل 1.1

- تركيب سداسي مكدس Hexagonal closed-packed (HCP) (الشكل 4.1).



الشكل 4.1

- التركيب الماسي والذي يمتلك شبكة FCC لكن القاعدة الأولية تمتلك ذرتين متماثلتين عند 000 و 1/4 1/4 1/4.

كل تركيب بلوري يتميز بثلاثة معاملات: النوع وثابت الشبكة وعدد اقرب جوار. طاقة الربط (أو الطاقة الحرة) تعتمد على المعاملات أعلاه.

لتوليد شبكة فانه يجب ان نحدد أولا التركيب والمتجهات الانتقالية. تعرف بأربعة نقاط في فراغ FCC، ونقطتين لـ BCC، ونقطة لـ SC. هذه النقاط تولد كل الإحداثيات اللازمة لتحديد الشبكة البلورية. عناصر مختلفة يمكن ان تتميز بضرب كل إحداثي شبكة بنسبة ثابت الشبكة إلى مسافة اقرب مجاور. هذه النسبة في الواقع تمتلك قيمة فريدة لكل عنصر. بالرغم من ان الدالة PEF تعتمد على الكثير من العوامل، إلا انها تعتمد على الفراغ في المقام الأول. لذا فان المسافات بين الذرات يجب ان توجد بدقة. لعمل هذا، الأصل (متوسط المركز) P للشبكة هي الأكثر مناسبة كنقطة لأقل مسافة من النقطة P_0، حيث P_0 هي المتوسط الحسابي لكل إحداثيات نقاط الشبكة والتي توجد بواسطة:

$$P_0 \equiv \left(\frac{\sum_{i=1}^{N} x_i}{N}, \frac{\sum_{i=1}^{N} y_i}{N}, \frac{\sum_{i=1}^{N} z_i}{N}\right) \qquad (2.2)$$

بالنسبة للنقطة O (0, 0, 0).

كنتيجة لحساب نقطة اصل P جديدة، تبين ان هناك ذرات كثيرة عند نفس المسافة منها. لذلك تشكلت القشور الكروية بهذه الطريقة. كمثال على ذلك، موضح في الجدول 1.1 الو خمسة قشور للألومنيوم والموليبدينم والتنجستن مع أنصاف أقطارها لتركيبين مختلفين (FCC وBCC)

Element	Structure	Shell Number	Number of Atoms	Radius
Al	FCC	1	1	0
		2	6	2.86
		3	12	4.0447
		4	8	4.9537
		5	6	5.7200
Mo	BCC	1	1	0
		2	8	2.72
		3	6	3.1408
		4	12	4.4417
		5	24	5.2084
W	BCC	1	1	0
		2	8	2.74
		3	6	3.1639
		4	12	4.4744
		5	24	5.2467

الجدول 1.1: عدد الذرات وأنصاف الأقطار المقابلة لأول خمس قشور للبلورات الكروية للعناصر Al, Mo, W بوحدة الأنجستروم.

5.2 الترابط البلوري Crystal Binding

1.5.2 نظرة عامة

التفاعل الكهروستاتيكي بين الإلكترونات والأيونات الموجبة هو المسؤول عن التماسك في المواد الصلبة. القوى المغناطيسية وقوى الجاذبية لها تأثير مهمل على التماسك. طاقة تماسك البلورة هي الطاقة التي يجب ان تضاف إلى البلورة لفصل مكوناتها إلى ذرات حرة متعادلة في حالة سكون عند مسافات لا نهائية، بنفس الترتيب الإلكتروني. طاقة الشبكة البلورية هي الطاقة التي يجب ان تضاف لفصل مركباتها الأيونية إلى أيونات حرة في حالة سكون عند مسافات لا نهائية. بلورات الغازات الخاملة تكون مرتبطة بطاقة ضعيفة. والمعادن الفلزية تمتلك قيم طاقة تماسك متوسطة. ومعادن العناصر الانتقالية ذات روابط قوية.

2.5.2 بلورات الغازات الخاملة Crystal of Inert gases

تشكل الغازات الخاملة ابسط البلورات. البلورات تكون عازلة وشفافة وذات ترابط ضعيف مع درجة حرارة انصهار T منخفضة. تمتلك الذرات طاقات تأيين عالية جدا. إلكترونات القشرة الخارجية ممتلئة بالكامل. وتوزيع الشحنة الإلكترونية في الذرة الحرة يكون متماثل كرويا. التركيب البلوري هو من النوع FCC ما عدا الـ He^3 وHe^4. في الغازات الخاملة، الكثافة الإلكترونية لا تتداخل بسبب ان طاقة التماسك E_{coh} لذرة في البلورة هو 1% من طاقة التأيين لإلكترون الذرة [28].

3.5.2 طاقة التماسك Cohesive Energy

القيمة الفعلية لطاقة التماسك E_{coh} اقل من التي القيمة المحسوبة أعلاه بسبب تصحيحات ميكانيكا الكم. كلما كانت الذرة اثقل كلما كان تصحيح ميكانيكا الكم اقل. ولفهم تصحيحات ميكانيكا الكم، اعتبر النموذج الذي فيه الذرة محصورة بحدود ثابتة. التصحيح الديناميكي يعود إلى الحد $P2/2M=\hbar^2/\lambda\sim1/M$، حيث P هي كمية الحركة الخطية، وM هي الكتلة، وλ هي طول موجة ديبرولي و$\hbar$ ثابت بلانك. وجد تأثير غريب بين نظير Ne^{20} وNe^{22}، حيث (ان ثابت الشبكة "a") اكبر في حالة Ne^{20}. هذا يعود إلى ان الطاقة الحركية قلت نتيجة لتمدد البلورة لان $M_{Ne20}>M_{Ne22}$ وعليه يكون $K.E_{Ne20}>K.E_{Ne22}$ (K.E هي طاقة الحركة) [28].

6.2 أنواع الروابط Types of Bonds

1.6.2 تفاعل فاندرفال – لندن Van Der Waals-London

هذه رابطة ضعيفة وهي عبارة عن تفاعل ثنائي قطب مع ثنائي قطب وهي رابطة ذات أهمية في تكنولوجيا النانو. يمكن ان تستخدم في تكنولوجيا النانو لالتقاط وتحريك الذرات. تتشكل ثنائيات القطب بسبب الحركة شبه الموجية للإلكترونيات حول النواة [34]. للتوضيح هذا التفسير اكثر، اعتبر ذرات متماثلة لغاز خامل عند مسافة فاصلة R كبيرة بالمقارنة مع نصف القطر. يجب ان تتحرك السحابة الإلكترونية بحيث ان كل ذرة تشبه ثنائي قطب مستحث بحركة الشحنات. عند هذه اللحظة يحدث تفاعل بينهم. بنمذجة تفاعل ثنائي القطب كتفاعل بين الشحنات المتذبذبة، يمكن ان نجد ان $U(r) \sim A/r^6$ [28]. عندما تصبح توزيعات الشحنة اقرب لبعضها البعض، فإنها تتداخل تدريجيا والجزء التنافري U يظهر. بشكل تجريبي الجهد التنافري يأخذ الشكل B/r^{12}، $B>0$.

هناك حدود تجريبية أخرى للتفاعلات التنافرية تستخدم بكثرة. كمثال على ذلك الجهد الذي يحتوي على حد اسى ويكون $\lambda e^{-R/\rho}$، حيث ρ هي مدى التفاعل [28].

بإهمال جزء طاقة الحركة لذرات الغاز الخامل المفصولة بمسافات R_{ij}، فان طاقة التماسك تعطى على النحو التالي:

$$E_{coh} = \frac{N}{2}\sum_{i,j=1}^{N} U(R_{ij}). \qquad (2.3)$$

كنموذج لطاقة الجهد بين الذرات، اعتبر دالة طاقة جهد لينارد – جونز المعطاة على النحو التالي:

$$U(R_{ij}) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{R_{ij}}\right)^{12} - 2\left(\frac{\sigma}{R_{ij}}\right)^{6}\right]$$
$$= \frac{N}{2}(4\varepsilon)\sum\left[\left(\frac{\sigma}{R_{ij}}\right)^{12} - 2\left(\frac{\sigma}{R_{ij}}\right)^{6}\right]. \qquad (2.4)$$

للتركيب FCC

$$\sum \left(\frac{1}{R_{ij}}\right)^{12} = \frac{12.13188}{R^{12}}$$

و

$$\sum \left(\frac{1}{R_{ij}}\right)^{6} = \frac{14.45392}{R^{6}}$$

حيث R هي مسافة اقرب مجاور.

عند الاتزان فان $\frac{dE_{coh}}{dR} = 0 \rightarrow \frac{R_0}{\sigma} = 1.09$ لكل عناصر التركيب FCC.

القيم العملية للغازات الخاملة لـ R_o/σ لأكثر درجة من التقريب تكون 1.09 [28].

2.6.2 الروابط الأيونية Ionic Bonds

تنتج الروابط الأيونية من التفاعلات الكهروستاتيكية للأيونات ذات الشحنات المتعاكسة. تركيبين بلورين معروفين للبلورات الأيونية هما NaCl وCsCl. تشكل الروابط الأيونية في الذرات ذات طاقات التأيين المنخفضة (يفقدوا إلكترونات بسرعة) والتي تتفاعل مع الذرات الأخرى التي تميل إلى الحصول على المزيد من الإلكترونات. في البلورات الأيونية، تقترب الأيونات من بعضها البعض في بترتيب متزن بحيث ان قوى التجاذب بين الأيونات الموجبة والسالبة تسيطر على القوى التنافرية بين نفس الأيونات.

هناك ثلاثة عوامل تؤثر على طاقة تأيين العنصر:

i. شحنة النواة Ze.
ii. حجب الإلكترونات الداخلية لشحنة النواة عن الإلكترونات الخارجية.
iii. المسافة بين النواة والإلكترونات الخارجية.

الألفة الإلكترونية electron affinity هي الطاقة المتحررة عندما يضاف إلكترون إلى ذرة لكل عنصر. كلما زادت الألفة الإلكترونية، تصبح رابطة الالكترون المضاف اقوى. التجربة العملية لتحديد الألفة

الإلكترونية صعبة بعض الشيء وهناك عناصر محدودة فقط معروفة بدقة. الرابطة الأيونية بين ذرتين يمكن ان تحدث عندما واحدة منها تمتلك $E_{ionization}$ منخفضة، أي تمتلك رغبة لان تصبح موجبة بينما الأخريات تمتلك ألفة إلكترونية عالية أي تميل لان تصبح سالبة. لـ NaCl، $E_{ionization}$ (Na)=5.14 eV، في حين ان الألفة الإلكترونية لـ Cl هي 3.61 eV [33]. كذلك عندما تتشكل NaCl، لتكون مستقرة فان الطاقة الكلية للأيونات المرتبطة يجب ان تكون اقل من الطاقة لذرتين منفصلتين. والا فان إلكترون Cl^- سوف يلتصق بـ Na^+ ويصبحوا ذرات Na وCl منفصلة. المشاركة الأساسية لطاقة التماسك C_{coh} لبلورة أيونية هي طاقة الجهد الكهروستاتيكية V_{coul} للايونات. E_{coh} هي الطاقة التي سوف تتحرر بتشكيل البلورة من ذرات متعادلة مفردة. اعتبر NaCl (FCC)، Na^+ تمتلك 6 أيونات Cl^- مجاورة، وعليه فان طاقة الجهد P.E لـ +Na هي

$V_1=\frac{-6e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$ (قوة تجاذب). لكن قوة التنافر تكون $V_2=\frac{+12e^2}{4\pi\varepsilon_0(\sqrt{2}r)}$، لهذا فان

$$V=\frac{-e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}\left(6-\frac{12}{\sqrt{2}}\right)+\cdots=-1.748\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}=-\alpha\frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0 r}$$

حيث α هي ثابت Madelung الناتج من المجاميع المحدودة للقوى الكهروستاتيكية. الثابت Madelung لبعض المركبات هو α_{CsCl}=1.763 وα_{ZnS}=1.638. ولبعض تراكيب البلورية البسيطة لها α~1.6-1.8. لـ NaCl، E_{coh}=-3.22 eV [33]. يمكن الحصول على قياسات عملية لـ E_{coh} لبلورة أيونية من خلال قياسات حرارة التبخر، وطاقة التفكك وطاقة التبادل الإلكتروني. معظم المواد الصلبة الأيونية تكون صلبة وتمتلك درجة حرارة انصهار عالية.

3.6.2 الروابط التساهمية Covalent Bonds

طاقة التماسك في البلورات التساهمية تأتي من وجود الإلكترونات بين الذرات المتجاورة. كل ذرة مساهمة في الرابطة التساهمية تشارك بإلكترون في الرابطة. هذه الإلكترونات تتشارك بكلا الذرتين بدلا من كونها خاصية حصرية لذرة منهما كما في الرابطة الأيونية. الماس هو مثال على ذرات كربون مترابطة بروابط تساهمية. البلورات التساهمية النقية هي قليلة العدد. من أمثلتها: الماس – Si – Ge – SiC. كل البلورات التساهمية صلبة وتمتلك درجة حرارة ذوبان عالية، ولا تذوب في السوائل العادية. هذا يعكس قوة الروابط التساهمية. E_{coh} للبلورات التساهمية هي 3-5 eV (تقارن بالبلورات الأيونية). هناك طرق عديدة للتمييز بين

البلورات التساهمية والأيونية. بصفة عامة المركب بعناصر من مجموعة I أو II مع واحد من المجموعة VI أو VII تعطي رابطة أيونية في الحالة الصلبة. العدد التساهمي العالي (مجموع الذرات المجاورة للذرة المركزية)، تقترح بلورة ايونية، لأنه من الصعب ان نرى كيف ان الذرة يمكن ان تشكل رابطة تساهمية نقية مع ستة ذرات أخرى (FCC-NaCl) أو ثمانية ذرات (BCC-CsCl). في الماس، العدد التساهمي هو 4، بذلك فان البلورة تكون تساهمية. على كل حال ليس من الممكن دائما ان نصنف بلورة محددة بان تكون تساهمية أو أيونية بالكامل [33].

4.6.2 الروابط المعدنية أو الفلزية Metallic Bonds

إلكترونات تكافؤ ذرات معدن تكون مشتركة لكامل التجمع، بذلك يمكن ان ينتشر فيها غاز من إلكترونات حرة. التفاعل بين إلكترون غاز وأيون معدني موجب يؤدي إلى قوى تماسك قوية. وجود الإلكترونات الحرة هو المسؤول عن الموصلية الكهربية والحرارية العالية، وعدم الشفافية والبريق السطحي والخواص الفريدة الأخرى للمعادن. لمزيد من الدقة، تتحرك الإلكترونات في المواد الصلبة تحت تأثير وجود بلورات أخرى، لذا فهي لا تتحرك في بحرية مطلقة. يمكن النظر إلى الرابطة المعدنية على إنها رابطة تساهمية غير مشبعة. ولفهم الرابطة المعدنية قارن بين روابط في H_2 وفي Li_n. رابطة H_2 تكون تساهمية لانه لدينا الكترونين تملء المستوى 1s، وتكون القشرة هنا ممتلئة (مغلقة). لكن في الليثيوم، الترتيب الالكتروني هو $1s^2 2s^1$، بذلك في المستوى 2، هناك 1+6 في المستوى 2p (7 الكترونات لكل ذرة يمكن ان ترتبط). لذلك فانه عندما تقترب Li من ، تشكل Li3، بدون انتهاك لمبدأ باولي للاستبعاد. لا يوجد حد لعدد ذرات Li التي يمكن ان ترتبط بهذه الطريقة. لان Li يشكل بلورة BCC بحيث ان كل واحدة تمتلك 8 جيران تكون الرابطة بعيدة عن التشبع. خواص خليط من ذرات معدنية مختلفة لا يعتمد على نسبة كل نوع من الذرات على ان يكون حجمها متشابه. هذه ليست هي الحالة في المواد الصلبة الايونية والتساهمية. الالكترونات في المعادن تتحرك من حزمة طاقة إلى حزمة طاقة. في Li الصلب، كل الكترون يتشارك في 8 روابط، لذا فهو يقضي وقت قصير بين أي زوج من ايونات Li^+. كما لو ان هذه الالكترونات اطفال تبحث عن الايون الاب، لذا فان سلوك الكترونات التكافؤ في المعدن تشبه الجزيئات في الغاز. كما ذكرنا مسبقا في NaCl، ذرات المعدن تلتحم بسبب طاقة التجميع تكون اقل عندما يكونوا مرتبطين مع بعض من طاقتهما وهم منفصلين. بسبب القرب من الذرات فان كل الكترون تكافؤ هو في المتوسط اقرب لنواة او اخرى من حالة انه يخص ذرة معزولة. وعليه

تكون طاقة الجهد للالكترون اقل في البلورة منها في الذرة. التناقص في طاقة الجهد هي المسؤولة عن الرابطة المعدنية. طاقة الحركة في البلورة اكبر من طاقة حركة الالكترونات في الذرة. مستويات طاقة التكافؤ لذرات المعدن المختلفة تتغير قليلا بتفاعلاتها وطاقة الرابطة المتشكلة تحتوي على العديد من مستويات الطاقة المنفصلة العديدة والقريبة من بعضها البعض. طاقة الكترون حر في البلورة يقع في المدى من 0 و U_f (طاقة فيرمي). في Li تكون U_f=4.72 eV، $(K.E.)_{ave}$=2.8 eV.

لان طاقة الحركة .K.E موجبة فان القوة تنافرية. تحدث الرابطة المعدنية عندما تكون قوى التجاذب بين الأيونات الموجبة وإلكترون الغاز اكبر من قوة التنافر بين الإلكترونات.

أو بمعنى أخر عندما يكون التناقص في $PE_{electron}>U_f-(K.E.)_{ave}$. معظم العناصر المعدنية تكون تقريبا في أول ثلاثة مجموعات في الجدول الدوري. بعض العناصر تشكل بلورات معدنية وتساهمية. مثال على ذلك القصدير tin، اقل من 13.2°C، يكون القصدير معدني، وابيض، وFCC ويمتلك كثافة ρ=7.3 g/cm^3 (معدن). اعلى من 13.2°C يكون القصير تساهمي، رمادي اللون، ماسي التركيب وρ=5.8 g/cm^3 (شبه موصل) [33].

7.2 طريقة الحساب Method of Calculation

هناك طريقتين نظريتين رئيسيتين لإيجاد الطاقة واستقرار التركيب للبلورة: طريقة ميكانيكا الكم، ومحاكاة الكمبيوتر. كلا الطريقتين تتوقع البيانات العملية التي وجدت في البحوث العلمية، لكن طريقة ميكانيكا الكم تعطي نتائج افضل.

2.8 من البداية Ab initio

Ab initio مصطلح لاتيني يعني من البداية أو من الأساس. في نظرية ميكانيكا الكم للحالة الصلبة، تعتبر ab initio هي أول مبدأ لطريقة ميكانيكا الكم لحساب الجهد السطحي الداخلي الذري والجزيئي الذي يحدد التركيب المتوازن للنظام. حساب طاقات الجهد تمكن من إيجاد الخواص الحرارية الأخرى. هذه الحسابات تستزف الكثير من الوقت لأنها تتطلب حل نظام لـ 1024 معادلة شرودنجر بافتراض ان بلورة تحتوي على

عدد افوجادرو من الذرات [35, 36]. لهذا فانها تعطي حلول دقيقة لعدد صغير من المدخلات في النظام، لكن الكثير من التقريبات يجب ان تتخذ كلما زاد عدد المدخلات. بالاعتماد على النظام وعدد محتوياته، فان حسابات ab initio ممكن ان تصنف او تقسم إلى أربعة طرق أساسية:

i. طريقة Hartree-Fock (HF) Self-Consistent Field (SCF)
ii. طريقة Multi-Configuration Self-Consistent Field (MCSCF)
iii. طريقة Density Functional Theory (DFT)

1.8.2 طريقة Hartree-Fock (HF) Self-Consistent Field (SCF)

هذه ابسط نوع من حسابات ab initio بحيث لا يؤخذ تنافر الالكترون مع الالكترون اللحظي في الحسبان. الفرضيات الأساسية لصيغة HF هي على النحو التالي:

i. تتحرك الإلكترونات في شبكة بلورية دورية (افترض ان الأيونات ثقيلة جدا وبالتالي يمكن اعتبارها في حالة سكون).
ii. إلكترونات القشور الذرية الداخلية تؤدي مع النواة إلى زيادة الجهد الفعال V_L مع نفس الفترة كما في الشبكة البلورية.
iii. متوسط طاقة تفاعل كولوم بين الإلكترونات تشكل اعلى مشاركة لكل الطاقات المتفاعلة بين الإلكترونات.

يمكن كتابة هاملتونين النظام على النحو التالي:

$$H|\Phi\rangle = \left[\int \psi^{+}(\vec{x})\left[\frac{-\nabla^2}{2m} + V_L(\vec{x})\right]\psi(\vec{x})\,d^3x\right]|\Phi\rangle$$

$$+\frac{1}{2}\iint \psi^{+}(\vec{x})\psi^{+}(\vec{x'})\frac{e^2}{|\vec{x}-\vec{x'}|}\psi(\vec{x'})\psi(\vec{x})d^3x d^3x'\Big|\Phi\rangle = E|\Phi\rangle, \qquad (2.5)$$

حيث ψ^* وψ هي مؤثرات تحقق علاقات anticommutator للفرميونات ويمكن ان تتوسع بدلالة دوال الايجن $\varphi_k(\vec{x})$ و$\varphi_k(\overrightarrow{x'})$ على النحو التالي:

$$\psi(\vec{x}) = \sum_k a_k \varphi_k(\vec{x}), \qquad (2.6)$$

$$\psi^+(\vec{x}) = \sum_k a^+{}_k \varphi^*{}_k(\vec{x}). \qquad (2.7)$$

تحديد هذه الـ $\varphi'^s{}_k$ بواسطة طريقة Hartree-Folk تشمل التالي:

i. اعتبر الدالة الموجية في التقريب الصفري.

ii. حدد مجال الجهد $\tilde{v}(\vec{x})$ المتولد بواسطة توزيع الشحنة لهذه الدالة الموجية. يمكن اثبات ان $\tilde{v}(\vec{x})$ تساوي ما يلي:

$$\tilde{V}(\vec{x}) = \sum_{k_i} \int \varphi^*{}_{k_i}(\overrightarrow{x'}) \frac{e^2}{|\vec{x}-\overrightarrow{x'}|} \varphi_{k_i}(\overrightarrow{x'}) d^3x'. \qquad (2.8)$$

iii. استخدم مجال الجهد لتحديد الدالة الموجية المتشكلة في المجال للمراكز الذرية والتوزيع الشحنة أعلاه من خلال حل معادلة شرودنجر بجهد فعال يحتوي على كلا من مجال الجهد وجهد الأيونات في البلورة. هذه الدالة الموجية يجب ان تكون بدلالة الدالة الموجية الابتدائية التي وجدت في الخطوة i ونقطة البادية للتقريب التالي مع اطار عمل التكميم الثاني [35].

2.8.2 طريقة Multi-Configuration Self-Consistent Field (MCSCF)

هذه الطريقة هي التي تلي طريقة HF المستخدمة عندما تحدث عملية تكسير الرابطة (تفكك روابط الجزيئات) أو إثارة أو تفكك المستويات المتضمنة. عندما هذه المعاملات الجديدة تدخل في الحسابات، تصبح HF غير كافية وتتطلب تعديل. الدالة الموجية الابتدائية ذات التقريب من الرتبة الصفرية للبدء بالحساب يجب تشتمل على اكثر من محدد واحد مثل MCSCF [37].

3.8.2 طريقة Density Functional Theory (DFT)

تحدد DFT خواص الأنظمة الإلكترونات العديدة باستخدام دالة وهنا في هذه الحالة هي كثافة الالكترون. في الكثير من الحالات تتفق حسابات DFT مع التوقعات العملية. طريقة HF هي طريقة متغيرة ينتج عنها طاقات تقريبية اكبر من او تساوي القيم الأصلية. من احد الأسباب خلف هذا هو انه في طريقة HF لا تشعر الإلكترونات ذات الغزل المعاكس بالتجاذب، لذلك يكون تقدير التنافر اعلى من القيمة الأصلية في طريقة HF. تأخذ طريقة DFT في الحسبان هذا الترابط الإلكتروني ولهذا تعطي نتائج افضل من طريقة HF [37, 38].

4.8.2 طريقة الرابطة المشدودة Tight Binding Method

هناك طريقتين لنمذجة طيف الإلكترونات الجهد الدوري الضعيف. الطريقة الأولى هي باعتبار الإلكترونات كغاز مكون من إلكترونات حرة تقريبا وتتأثر باضطراب ضعيف بواسطة الجهد الدوري للأيونات. الطريقة الثانية تعتبر المادة الصلبة كمجموعة من الذرات المتعادلة ذات تفاعلات ضعيفة. اذا اعتبرت الحالة الثانية حيث تكون الذرات متفاعلة بشكل ضعيف في البلورة، فان الدالة الموجية لإلكترونات التكافؤ يتوقع ان تتداخل (لكن ليس للإلكترونات الداخلية أو أي من ذرتين متجاورتين). تستخدم طريقة الرابطة المشدودة (TBM) لتصحيح طيف الذرات المعزولة بينما دوالها الموجية تكون متداخلة. لذلك تعتبر الأكثر فائدة للحالتين:

i. وصف حزم الطاقة التي تنتج من القشور d المملؤة جزئيا لذرات المعدن الانتقالية (transition metal ((TM)).
ii. وصف التركيب الإلكتروني للمواد العازلة.

افترض انه بالقرب من كل نقطة شبكة بلورية، يمكن تقريب الهاملتونين الكامل بـ H_{at} لذرة مفردة موضوعة عند نقطة الشبكة البلورية. كذلك افترض ان مستوى الرابطة لـ H_{at} متمركزة بشكل جيد. وعليه يكون

$$H_{at}\psi_n(\vec{x}) = E_n\psi_n(\vec{x}). \qquad (2.9)$$

حيث $\psi_n(\vec{x})\to 0$ عندما r>a (ثابت الشبكة البلورية). عندما تبدأ H بالاختلاف عن H_{at} لـ r>a، تكون $\psi(\vec{x})$ دالة موجية لمستوى مستقر بقيم ايجن E_n. ولذلك فان هاملتونين البلورة هو $H=H_{at}+\Delta U(\vec{x})$، حيث $\Delta U(\vec{x})$ تحتوي على كل التصحيحات لـ Hat لإنتاج جهد دوري كامل للبلورة. مع E_m هي الطيف الذري، فان الطاقة المصححة $\varepsilon(\vec{k})$ تعطى بالعلاقة [32] التالية:

$$
\begin{aligned}
&[\varepsilon(\vec{k})-E_m]b_m \\
&=-(\varepsilon(\vec{k})-E_m)\sum_n\left(\sum_{R\neq 0}\int \psi^*{}_m(\vec{x})\psi_n(\vec{x}-\vec{R})\,e^{i\vec{k}.\vec{R}}\,d^3x\right)b_n \\
&+\sum_n\left(\int \psi^*{}_m(\vec{x})\Delta U(\vec{x})\psi_n(\vec{x})d^3x\right)b_n \\
&+\sum_n\left(\sum_{R\neq 0}\int \psi^*{}_m(\vec{x})\Delta U(\vec{x})\psi_n(\vec{x}-\vec{R})\,e^{i\vec{k}.\vec{R}}\,d^3x\right)b_n. \qquad (2.10)
\end{aligned}
$$

9.2 طرق محاكة الكمبيوتر Computer Simulation Methods

هناك فئتين عامتين للمحاكاة. تعرف الفئة الأولى بالديناميكا الجزيئية Molecular Dynamics (MD)، حيث نقوم باعتبار نموذج ديناميكي كلاسيكي للذرات والجزيئات والمسارات (عدد مستويات التي يمر بها نظام خلال عملية اخذ المتوسط لأي من خصائصها) وجدت بتكامل معادلات نيوتن للحركة. الفئة الثانية تعرف باسم طريقة مونتي كارلو Monte Carlo والتي يمكن ان تستخدم لدراسة الأنظمة المكممة ونماذج الشبكة البلورية كذلك التجمعات الكلاسيكية [39]. في هذه الطرق، تستخدم طاقات جهد تجريبية كلاسيكية كمدخل لتقدير طاقة التماسك واستقرار التركيب للبلورات والبلورات النانوية. هناك أيضا طريقة ثالثة تعرف باسم طريقة تقليل الطاقة Energy Minimization method (EM) والتي تعتبر فئة فرعية من طريقة MD وتستخدم عادة في البلورات الأحادية الذرة. كل طرق المحاكاة هذه تجرى في احد مجموعات الميكانيكا الإحصائية.

1.9.2 التجمعات Ensembles

تعرف التجمعات على إنها تجميع للمجموعات. على سبيل المثال البلورة في المادة الصلبة هي تجمع، لان البلورة تتشكل من ذرات وكل ذرة تتكون من إلكترونات تتحرك حول النواة بذلك فان الذرة هي تجميع في حد ذاتها. هناك خمسة تجمعات بحيث ان بعض خواص النظام تكون ثابتة والبعض الأخر مسموح له بان يتغير.

i. التجمع الـ Microcanonical (ENV):

هذا التجمع لكل المستويات بطاقة E ثابتة وعدد ذرات N ثابت وحجم V ثابت. لذلك لنظام معزول حيث EVN يكون ثابت فان التجمع المناسب لمثل هذا النظام هو Microcanonical (اداة نظرية لوصف الخواص الحرارية لنظام معزول (من الوكيبيديا)

ii. تجمع الـ Canocial (NVT):

هذا تجمع بـ N وV وT ثوابت لكن الطاقة ليست ثابتة. لذلك لنظام مغلق في حوض حرري فان التجمع الأنسب هو canonical.

iii. تجمع الـ canonical الضخم

هذا تجمع لكل المستويات بـ V وT وجهد كيميائي Γ ثابت. لذا فان نظام مفتوح بحجم V فان افضل معالجة له هي تجمع الـ canonical الضخم. في هذا التجمع كلا من الطاقة وعدد الذرات يمكن ان تتذبذب من مستوى إلى اخر.

iv. التجمع ايزوثيرمال (حرارة ثابتة) – ازوباريك (ضغط ثابت) (NPT):

هذا التجمع يحافظ على ثبات N وT والضغط.

v. التجمع الايزوانثالبيك (محتوى حراري ثابت) - ازوباريك (ضغط ثابت) (NPH):

هذا التجمع يحافظ على ثبات المحتوى الحراري H (enthalpy) وN والضغط [40, 41, 42].

vi. التجمع المعمم Generalized ensemble

يستخدم عندما يتوقع وجود اكثر من قيمة دنيا للطاقة، مثل حالة البروتينات حيث من الممكن ان يوجد قيمة دنيا موضعية وعامة.

2.9.2 الديناميكا الجزيئية Molecular Dynamics (MD)

الفكرة العامة لهذه الطريقة ملخصة في الخطوات التالية:

يخصص لكل ذرة في النظام موضع والذي يمكن ان يؤخذ على الشبكة البلورية ويخصص لها سرعة والتي يمكن ان تستنتج من توزيع بولتزمان. مع معرفة حساب دالة طاقة الجهد التفاعلي (PEF)، والقوى المؤثرة على الذرة. يحل نظام من معادلات نيوتن من خلال سلسلة متتابعة لخطوات صغيرة من الزمن Δt. يمكن ان نكتب معادلات الحركة لكل ذرة على النحو التالي:

$$x_i(t + \Delta t) = x_i(t) + v_i(t)\Delta t, \qquad (2.11)$$

و

$$v_i(t + \Delta t) = v_i(t) + \frac{f_i(t)}{m_i}\Delta t \qquad (2.12)$$

حيث $f_i(t)$ هي القوة المؤثرة على الذرة i. حل هذه المعادلات يعتمد على استخدام طريقة Nordsieck. لعدد N من الذرات، هناك 3N من درجات الحرية. يتطلب تحديد المواضع المتتابعة لأي ذرة تحديد كامل لمواضع الذرات الخرى كدالة في t. ويمكن تصحيح الموقع اكثر من خلال حساب دالة الإزاحة φ بواسطة المعادلة التالية:

$$q^c{}_i(t + \Delta t) = q_i(t + \Delta t) + c_i\varphi, \; i = 0,1,2, \ldots. \qquad (2.13)$$

عادة تصحيح من الرتبة الخامسة يكون كافية وقيم ci تعتمد على رتبة التصحيح. مع تحديد المواقع والسرعات بدقة يتم حساب الطاقة الكلية لكل ذرة. لرفع النظم الى حالة الاتزان، تتغير السرعة ومسافات التفاعل قليلا ويعاد حساب الطاقة حتى تصل إلى القيمة الدنيا [39, 43].

3.9.2 طريقة محاكاة مونتي كارلو Monte Carlo Simulation Method (MC)

هذه الطريقة لها تطبيقات أوسع من طريقة MD من ناحية قابليتها للأنظمة الكوانتمية. على كل حال، انها لا توفر طريقة مباشرة لتحديد اعتماد المعلومات الديناميكية على الزمن. طريقة MC تنفذ عادة لتجمع canonical المغلق (NVT) او لتجمع canonical الضخم (VTΓ). أي خاصية للنظام $G_v=G(s_1, s_2, \ldots s_N)$ يؤخذ متوسطها على ترتيبات مختارة بواسطة الغوريثم من خلال خطوات T (تعرف باسم المسارات trajectories) للقياسات. في هذه الحالة:

$$\langle G \rangle_T = \frac{1}{T}\sum_{t=1}^{T} G_{v(t)}. \qquad (2.14)$$

عادة ما تكون عدد الترتيبات هائلة جدا، وبذلك فان الغوريثم طريقة MC يعامل النظام بنجاح بأخذ عينات لـ 10^6 من الترتيبات. الالغوريثم للمسار يعرف باسم Metropolis Monte Carlo. لاختيار ترتيب محدد وتضمينه في متوسط الخاصية، فان الالغوريثم يحدد سواء بقبوله او رفضه على النحو التالي بافتراض ان الخاصية هي الطاقة:

i. اذا تغيرت الطاقة $\Delta E_{vv'} \leq 0$ فان التحرك مقبل.
ii. اذا $\Delta E_{vv'} > 0$ فان عدد عشوائي x في المدى [0, 1] يكون مقبولا اذا $e^{-\beta \Delta Evv'} \geq x$. ويكون مرفوضا اذا $\Delta E_{vv'} > 0$ و $e^{-\beta \Delta Evv'} < x$ [39].

4.9.2 تقليل الطاقة Energy Minimization (EM)

هذه الطريقة تعتبر فرعية من طريقة MD، حيث ان حركة الذرات مهملة (T=0 K) والمسافات بين الذرات منتظمة بين كل محتويات البلورة. هذين التقريبين متحققين على النحو التالي:

i. الفرق في طاقة التماسك للمعادن بين 0 K ودرجة حرارة الانصهار اقل من 5%. طبقا لنماذجنا التي سوف نستخدمها في هذا البحث، فان PEF ترتبط مع نوع التراكيب ولا تعتمد على تغير درجة الحرارة، لذلك فان طاقة تماسك البلورات النانوية يجب ان تتبع نفس اعتماد درجة الحرارة مثل المعدن في حالته الكتلية. بمعنى ان تأثير درجة الحرارة على طاقة التماسك للجسيمات النانوية المعدنية يمكن ان تهمل.

ii. في بحث سابق وجدنا ان عناقيد الذرات الأحادية تمتلك تركيب متماثل، بينما العناقيد المختلطة تعطي تركيب مشوه قليلا طبقا للتركيب الـ stoichiometric للعناقيد. لهذا فان بمحاولة تقليل الطاقة للحصول على التركيب الأكثر استقرارا، فانه يفترض ان المسافات الذرية متساوية بين كل مكونات البلورات النانوية (Mo أو W).

لذلك بالرغم من هذه القيود فان الطريقة أثبتت إنها قوية ومرنة في تطبيقاتها. لتنفيذ هذه الطريقة، يتم اختيار PEF طبقا للنموذج المناسب للنظام وتحسب الطاقة E كدالة في المسافة بين الذرات. هذا يتطلب إدخال المعاملات المعتادة مثل نوع التركيب وقيمة التقريب المقدرة للمسافة بين الذرات. والمتغيرات الناتجة تعدل وتحسب الطاقة الأدنى بطريقة التكرار المحوسبة. المتغيرات الناتجة هي مسافة الاتزان والطاقة [43]. هناك طريقتين لتنفيذ التقليل:

i. استخدم دالة الطاقة لوحدها وابحث في فراغ التشكيل حتى تحدد القيمة الأدنى.

ii. احصل على القيمة الأدنى باستخدام طريقة التدرج بحيث يتم حساب $\partial E/\partial x$ بالنسبة لكل متغيرات التركيب x_i. نحن استخدمنا طريقة ثانية في الجزء 4 من هذه الرسالة وقد أعطت نتائج مرضية عن سلوك طاقة التماسك كدالة في حجم البلورة. مزيد من التحليل حول انتقال التركيب وجدت باستخدام الطريقة الأولى كما هو موضح في الجزء 5 من هذه الرسالة.

10.2 دوال طاقة الجهد التجريبية متعددة الأجسام

Empirical Many-Body Potential Energy Functions

تصف دالة طاقة الجهد PEF قوى التفاعل بين مكونات البلورة وهي ذات أهمية كبيرة لأنه بتحديدها يمكن إيجاد طاقة تماسك البلورة. طاقة التماسك هي كمية أساسية منها يمكن إيجاد معظم الخواص الحرارية. عند مسافات ذرية بينية كبيرة r_{ij} تكون دالة PEF تجاذبية في حين تكون تنافرية عند قيم r_{ij} صغيرة. كذلك الدالة PEF تمتلك قيم صغرى (والتي تصف اتزان النظام) عند بعض المسافات الذرية البينة $r_{ij}=r_0$ [37]. مبدأ نموذج الجهد بصفة عامة يعتمد على تقريب Born-Oppenheimer. في غياب القوى الخارجية تكون الطاقة الكلية لنظام من عدد N من الذرات يمكن التعبير عنه على النحو التالي:

$$\Phi_N = \phi_1 + \phi_2 + \phi_3 + \cdots \phi_n + \cdots \qquad (2.15)$$

حيث Φ_N تمثل مجموع طاقات الفاعل لعدد أجسام n. Φ_1 هي الطاقة الكلية لـ N من البلورات الغير متفاعلة، لذلك يمكن ان نكتب الطاقة الكلية للتفاعل على النحو التالي:

$$\Phi = \phi_2 + \phi_3 + \cdots \phi_n + \cdots \qquad (2.16)$$

هناك ما يقارب 35 دالة PEF تجريبية عديدة الأجسام في البحوث العلمية، تلك تصف بعض الأنظمة ويمكن ان تطبق لحساب خواص مختلفة. بعض دوال PEF الهامة هي:

i. جهد Erkoc (V)

$$\Phi = \phi_2 + \phi_3 = \sum_{\substack{i,j=1 \\ i\neq j}}^{N} U(r_i, r_j) + \sum_{\substack{i,j,k=1 \\ i\neq j\neq k}}^{N} W(r_i, r_j, r_k), \qquad (2.17)$$

حيث

$$U(r_i, r_j) = \varepsilon \left[\frac{n}{m-n} \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^m - \frac{m}{m-n} \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^n \right] e^{\alpha r^*}, \qquad (2.18)$$

و

$$W(r_i, r_j, r_k) =$$
$$Z_1 G_1(r_{ij}, r_{jk}, r_{ik}) e^{(\alpha r^* + \beta Z_1)} + Z_2 G_2(r_{ij}, r_{jk}, r_{ik}) e^{(\alpha r^* + \beta Z_2)}. \quad (2.19)$$

G_1 وG_2 تعطى على النحو التالي:

$$G_1(r_{ij}, r_{jk}, r_{ik}) = \frac{1+3\cos\theta_i \cos\theta_j \cos\theta_k}{(r_{ij} r_{ik} r_{jk})^3}, \quad (2.20)$$

$$G_2(r_{ij}, r_{jk}, r_{ik}) = \frac{9\cos\theta_k - 25\cos 3\theta_k + 6\cos(\theta_i - \theta_j)(3+5\cos 2\theta_k)}{(r_{ij}^3 r_{ik}^4 r_{jk}^4)}, \quad (2.21)$$

حيث

$$r^* = \frac{r_0}{d},\ Z_1{}^* = \frac{z_2}{\varepsilon r_0{}^9} \text{ and } Z_2{}^* = \frac{z_1 d}{\varepsilon r_0{}^{12}}. \quad (2.22)$$

هنا d وr_0 تمثل مسافة اقرب جوار في البلورة، ومسافة الاتزان للثنائيات على التوالي [45].

ii. جهد Tersoff

تم تطوير هذه الدالة للأنظمة التساهمية وتعطى على النحو التالي:

$$\Phi = \phi_{2,3} = \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{N} U(r_i, r_j, \theta_{ijk}), \quad (2.23)$$

حيث

$$U(r_i, r_j, \theta_{ijk}) = f_c(r_{ij}) A e^{-\lambda_1 r_{ij}} - B_{ij} e^{-\lambda_2 r_{ij}}, \quad (2.24)$$

$$B_{ij} = B_0 e^{\frac{-z_{ij}}{b}}. \quad (2.25)$$

هنا

$$z_{ij} = \sum_{\substack{k \neq i,j \\ i \neq j}}^{N} \left[\frac{w(r_{ik})}{w(r_{ij})}\right]^n \times \left[c + e^{-d \cos \theta_{ijk}}\right]^{-1}, \quad (2.26)$$

و

$$w(r_{ik}) = f_c(r) e^{-\lambda_2 r}. \quad (2.27)$$

اجري parameterization على الدالة PEF لـ Si والتي تصف الرابطة والشكل الهندسي لتراكيب عديدة تشمل السطح وخواص العيوب.

iii. جهد Pearson-Takai-Halicioglu-tiller

تم تطوير دالة PEF هذه للسليكون وتعطى على النحو التالي:

$$\Phi = \phi_2 + \phi_3 = \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^{N} U(r_i, r_j) + \sum_{\substack{i,j,k=1 \\ i \neq j \neq k}}^{N} W(r_i, r_j, r_k), \quad (2.28)$$

حيث

$$U(r_i, r_j) = \varepsilon \left[\left(\frac{r_0}{r_{ij}}\right)^{12} - 2\left(\frac{r_0}{r_{ij}}\right)^{6}\right], \quad (2.29)$$

و

$$W(r_i, r_j, r_k) = \mathrm{Z}\frac{(1+3\cos\theta_i\cos\theta_j\cos\theta_k)}{(r_{ij}r_{ik}r_{jk})^3}. \qquad (2.30)$$

تم تخصيص دالة PEF هذه للسليكون. تم ملائمة المعاملات لأطوال الروابط للثنائيات والثلاثيات ومعاملات الشبكة البلورية وطاقة التماسك للتركيب الماسي. استخدمت PEF هذه لدراسة انتقال الطور في المادة، وإعادة بناء السطح وعيب نقطة السطح الخ [46].

iv. جهد Stillinger-Weber

دالة PEF هذه طورت للسليكون وتعطى على النحو التالي:

$$\Phi = \phi_2 + \phi_3 = \sum_{\substack{i,j=1 \\ i\neq j}}^{N} U(r_i, r_j) + \sum_{\substack{i,j,k=1 \\ i\neq j\neq k}}^{N} W(r_i, r_j, r_k), \qquad (2.31)$$

حيث

$$U(r_i, r_j) = \varepsilon f_2\left(\frac{r_{ij}}{\sigma}\right), \qquad (2.32)$$

و

$$W(r_i, r_j, r_k) = \varepsilon f_3(r_i/\sigma, r_j/\sigma, r_k/\sigma). \qquad (2.33)$$

f_2 وf_3 تعطى على النحو التالي:

$$f_2(r) = \begin{Bmatrix} A(Be^{-\mathrm{p}} - e^{-\mathrm{q}})e^{-(\mathrm{r}-\mathrm{a})^{-1}}, & r > a \\ 0 & r \geq a \end{Bmatrix}, \qquad (2.34)$$

$$f_3(r_i, r_j, r_k) = h(r_{ij}, r_{ik}\theta_{jik}) + h(r_{ji}, r_{jk}\theta_{ijk}) + h(r_{ki}, r_{kj}\theta_{ikj}), \quad (2.35)$$

و

$$h(r_{ij}, r_{ik}\theta_{jik}) = \lambda e^{[\gamma(r_{ij}-a)^{-1}+\gamma(r_{ik}-a)^{-1}]} \times (\frac{1}{3} + \cos\theta_{ijk})^2.$$

طبقت PEF على أشكال السليكون الصلبة والسائلة. إنها أيضا تعطي خواص تركيب Ge وتبلور Ge. كما إنها استخدمت لحساب الخواص الحرارية لطور البلورة وعلاقات تشتت الفوتون للبلورة [47].

v. جهد Erkoc (III)

استخدمت PEF هذه لمعادن FCC وتعطى على النحو التالي:

$$\Phi = \phi_2 + \phi_3 = \sum_{\substack{i,j=1 \\ i\neq j}}^{N} U(r_i, r_j) + \sum_{\substack{i,j,k=1 \\ i\neq j\neq k}}^{N} W(r_i, r_j, r_k), \quad (2.36)$$

حيث

$$U(r_i, r_j) = C_2 \left(\frac{A_1}{r_{ij}^{\lambda_1}} e^{-\alpha_1 r_{ij}^2} \frac{A_2}{r_{ij}^{\lambda_2}} e^{-\alpha_2 r_{ij}^2} \right), \quad (2.37)$$

و

$$W(r_i, r_j, r_k) = C_{31} W_{ijk}^{(1)} + C_{32} W_{ijk}^{(2)}. \quad (2.38)$$

$W_{ijk}^{(1)}$ و $W_{ijk}^{(2)}$ تعطى على النحو التالي:

$$W_{ijk}^{(1)} = U_{ij}f_k + U_{ik}f_j + U_{jk}f_i, \qquad (2.39)$$

$$W_{ijk}^{(2)} = \frac{1+3\cos\theta_i\cos\theta_j\cos\theta_k}{(r_{ij}r_{ik}r_{jk})^3}, \qquad (2.40)$$

حيث

$$f_i = e^{-(r_{ij}^2 + r_{ik}^2)/r_0^2}. \qquad (2.41)$$

حددت معاملات الدالة PEF باعتبار طاقة تماسك المادة وشروط استقرارها ومعامل ينج للعناصر في المادة في صورتها الكتلية. دالة PEF هذه تحقق استقرار البلورة وتعطي ثوابت المرونة للعناصر المتضمنة بشكل معقول [48].

الجزء 3

طاقات البلورات النانوية

نموذج 1: دالة Erkoc لطاقة الجهد

1.3 مقدمة

علوم النانو هي تطبيق علمي واسع الانتشار يعمل مع المواد النانوية المكونة من احجام حبيبية بمقدار 1- 100nm حيث معظم الذرات موجودة عند سطح البلورة، بينما تكون في داخل كل المادة في المواد التقليدية. سلوك مثل هذه البلورات النانوية يختلف عن حالة المادة الكتلية لان (i) نسبة ذرات السطح الى ذرات الحجم كبير جدا، لذا فان الذرات السطحية سوف تكون اقل استقرارا من الذرات الداخلية بسبب انخفاض عدد التنسيقات (coordinations) [25, 29]، و(ii) المسافة بين ذرات السطح واقرب ذرات داخلية يكون اكبر من المسافة بين الذرات الداخلية أي ان اكثر من نصف الرواطب هي عبارة عن روابط متدلية [49]. الارضيات ذات نسبة كبيرة لذرات السطح بالنسبة لذرات الحجم عززت الخواص الكيميائية والميكانيكية والضوئية والمغناطيسية [34]. الخواص الميكانيكية مثل الصلابة والمرونة والليونة تظهر تغيرات كبيرة في البلورات النانوية بالمقارنة مع المادة في الصورة الكتلية. على سبيل المثال tungsten carbide وtantalum carbide وtitanium carbide تكون اصلب بكثير وتقاوم الاهتراء والتأكل وتدوم لفترة اطول من شبيهاتها من المواد في الحالة الكتلية [34]. لذلك فان هذه المواد تستخدم في ادوات القطع والحفر. تعرض البلورات النانوية ايضا مزايا فريدة مثل التسخين الفائق [50]، والبارامغناطيسية الفائقة [51]، والبلاستيكية الفائقة [34]. في التسخين الفائق، بالرغم من ان البلورة النانوية مفردة تمتلك نقطة انصهار اقل من حالة المادة الكتلية [51]، فان درجة حرارة الانصهار للبلورات النانوية المغمورة في المصفوفة يمكن ان تزداد مع التناقص في حجم البلورة [50]. في البارامغناطيسية الفائقة، مغناطيسية التراكيب البلورية النانوية لا تشبه المواد في صورتها الكتلية عند مجال قوي جدا. للمرونة الفائقة، بعض البلورات النانوية من الممكن ان تتعرض لاستطالة من 100 إلى 1000% قبل ان تتشوه [34]. مثال على الخواص الضوئية الغريبة للبلورات النانوية هو المبدال الضوئي (photoswitch) الجزيئي الذي تم تطويره بواسطة Irie وزملائه في العام 2000. يفتح المبدال ويغلق عندما يتعرض للضوء بطول موجي مناسب [51].

2.3 موليبدينم وتنجستن Molybdenum and Tungsten

1.2.3 موليبدينم Mo

هذا هو عنصر الفضة المعدني والذي يعتبر عنصر هام في التطبيقات الصناعية. لقد تم اكتشافه في القرن التاسع عشر ومعدنه الخام (Molybdenite MoS_2) يشبه الجرافيت. في العام 1910، تم تحضير Mo في شكل لين. في العام 1920 تم تطوير Mo للاستخدام على نطاق واسع. بعد الحرب العالمية الثانية ازداد الاهتمام بالـ Mo كمادة للصناعات الهندسية [52].

بسبب درجة حرارة انصهاره العالية، استخدم الـ Mo لعمل العديد من الاجزاء الكهربية والالكترونية مثل السخانات وانابيب التفريغ ودواعم الفتيلة في المصابيح. استخدام اخر هام للـ Mo كعنصر خليط في الحديد لتعزيز صلابته وشدته وقوته ومقاومته للاهتراء. والـ Mo قد استخدم كمادة مقاومة للتأكل في حديد المقاوم للصدأ، MoS_2 هو مادة مشحمة للانظمة ذات الضغط ودرجة الحرارة العالية. Mo يستخدم كمحفز في عمليات الهدرجة hydrogenations و الهدرجة العكسية dehydrogenations لخليط الهيدروكربون hydrocarbon المعقد.

مركبات Mo أخرى تعتبر هامة وأساسية في الصناعة. من هذه المركبات 12-hetropolymolybdates والذي يعمل على ترسيب الأصباغ الأساسية لتشكيل برك ملونة [52].

1.2.3 تنجستن W

التنجستن هو عنصر صلب رمادي اللون له تطبيقات صناعية هامة. تاريخ التنجستن موازي للموليبدينم. لقد تم اكتشافه في القرن التاسع عشر. في العام 1868، تم تصنيع صلب من الكربون والفانديم والمانجانيز والتنجستن. هذا الصلب يمتلك مزايا القساوة والتبريد بدون الحاجة إلى quenching واستخدم بالأخص في أدوات قطع المعادن عند درجات حرارة عالية. في العام 1909 انتج تنجستن لين. استخدام التنجستن في صناعة عناصر أنابيب التفريغ والتوصيلات وأجزاء المعدات الكهربية الأخرى. كذلك يستخدم التنجستن كعنصر خليط في الحديد بأنواعه مثل tungsten stainless steel، والحديد المقاوم للحرارة وحديد أدوات السرعة العالية. الأدوات المصنعة من حديد أدوات السرعة العالية تبقى صلبة وذات حواف قطع حادة عند

درجات الحرارة العالية. الأقمار الصناعية تحتوي على 12-16% من التنجستن حيث ان له مقاومة عالية للتأكل والاهتراء حتى في درجات الحرارة العالية. خليط التنجستن والنحاس يستخدم لصناعة المبدلات وقواطع الدوائر الكهربية. تصل صلابة كربيد التنجستن إلى صلابة الماس ولهذا يعتبر مفيدا لأدوات القطع والحفر وتطبيقات أخرى تتطلب صلابة عالية جدا ومقاومة للاهتراء. الحديد يمكن ان يكون بأوجه قاسية مع كربيد التنجستن tungsten carbide [52, 53].

3.3 طاقة التماسك للبلورات النانوية Cohesive Energy of Nanocrystals

في السنوات القليلة الماضية ازداد الاهتمام بالأنظمة النانوية التي كشفت عن عالم جديد من الظواهر الفيزيائية. هذا الاهتمام الخاص في الأنظمة النانوية يأتي من حقيقة ان الخواص الفيزيائية على المقياس النانوي لهذه الأجسام لا تعتمد فقط على تركيبها ولكن أيضا على الحجم. منذ ان لوحظ هذا فان ظاهرة اعتماد طاقة التماسك على الحجم كان محل الاهتمام [16, 54]. حاليا تعتبر طاقة التماسك على إنها واحدة من اكثر الخواص الحرارية الأساسية التي تصف طاقة التركيب الداخلي للبلورات النانوية وتوضح مقدار قوة تماسك الذرات مع بعضها البعض. كذلك ترتبط بشلك مباشر مع طبيعة الاستقرار الحراري للبلورة النانوية. كما انها تلعب دورا هاما في ظاهرة الانصهار [49, 50]. من بين البلورات النانوية العديدة، يمتلك الموليبدنم Mo والتنجستن W أهمية خاصة. القياسات العملية التي أجريت في العام 2002 [29] لطاقة التماسك لبلورات Mo وW كدالة في أحجامها، جعلت لاعتماد طاقة التماسك على الحجم في مرتبة الأكثر أهمية. لقد لوحظ ان طاقة التماسك للبلورات النانوية تتناقص مع تناقص الحجم. حتى الأن الكثير من الجهد بذل لشرح تناقص طاقة التماسك لهذه البلورات النانوية مع قيود التجربة العملية. طور الباحثون العديد من النماذج المختلفة مثل، نموذج bond order-length-strength (BOLS) [56]، ونموذج latent heat model [18] ونموذج liquid drop model [15] ونموذج bond energy model [25]، ونموذج Lennard-Jones potential model [19]، وأخرين. كل هذه النماذج يمكن ان تشرح انخفاض طاقة تماسك البلورات النانوية مع تناقص الحجم لكن ملائمة البيانات العملية كان مختلف.

4.3 نموذج ودالة طاقة الجهد Model Energy Function

طاقة الجهد لعدد N من الذرات المتفاعلة يمكن التعبير عنه كصيغة أجسام عديدة على النحو التالي:

$$\Phi = \phi_2 + \phi_3 + \cdots \phi_n + \cdots \qquad (3.1)$$

حيث Φ_2 وΦ_3 و..... هي طاقات تفاعل جسمين وثلاثة أجسام و..... على التوالي. في العمل الحالي، تفاعلات ذرية من جسمين وثلاثة أجسام استخدمت لمحاكاة وإعادة إنتاج الطاقات والخواص المتعلقة بالتركيب. استخدام دالة PEF للجسمين يبسط الصيغة الميكانيكية الإحصائية لحساب العديد من الخواص الديناميكية الحرارية ويمكن العديد من الباحثين في الأزمنة السابقة من إجراء حسابات محاكاة باستخدام أجهزة كمبيوتر اقل قوة نسبيا. على كل حال لقد أعطت نتائج لا تتوافق مع العديد من التجارب [44]. بالإضافة إلى ان التقريب من الرتبة الأولى (دالة PEF للجسمين) بالأخص غير مناسبة للذرات غير التي تمتلك تراكيب قشرة مغلقة [40]. والتنجستن هو نظام قشرة مغلقة في حين ان الموليبدنم ليس كذلك.

اقترح في العام 1989 [57, 58] دالة طاقة جهد PEF تجريبية لوصف عناقيد الذرات الميكروية من 3 الى 13 ذرة وتم تعديلها في العام 1990 [59] بواسطة S. Erkoc. دالة PEF هذه تعمل بشكل جيد للعناقيد الميكروية للعناصر بتراكيب مختلفة [57, 58]. كما ذكر سابقا هناك دوال PEF تجريبية مختلفة لوصف التفاعلات بين الذرات للعناقيد الصغيرة والكبيرة، مثل تلك التي اقترحت بواسطة Person et al. وStillinger and Weber and Tersoff. بالرغم من ان توقعاتهم لاستقرار التركيب والطاقات جيدة قليلا إلا إنها تتطلب حساب 3 و 9 و11 عنصر على التوالي. على كل حال يحتاج PEF المقترح بواسطة Erkoc (EPEF) حساب عنصرين فقط. الشكل المفصل لـ EPEF لعدد N من الذرات المتفاعلة هو على النحو التالي:

$$\Phi = c_2\phi_2 + c_3\phi_3\,, \qquad (3.2)$$

حيث

$$\phi_2 = \sum_{\substack{i,j=1 \\ i\neq j}}^{N} U(r_i, r_j), \qquad (3.3)$$

و

$$\Phi_3 = \sum_{\substack{i,j,k=1 \\ i\neq j\neq k}}^{N} W[r_i, r_j, r_k]. \qquad (3.4)$$

Φ_2 وΦ_3 هي طاقات التفاعل لجسمين وثلاثة أجسام على التوالي. U_{ij} وW_{ijk} يعبر عنها على النحو التالي:

$$U(r_i, r_j) = A\left[\left(\frac{r_0}{r_{ij}}\right)^{2n} e^{-2\,\alpha[r_{ij}/r_0]^2} - \left(\frac{r_0}{r_{ij}}\right)^{n} e^{-\alpha[r_{ij}/r_0]^2}\right], \qquad (3.5)$$

و

$$W_{ijk} = U_{ij}f_{ijk} + U_{ik}f_{ikj} + U_{jk}f_{jki}, \qquad (3.6)$$

مع

$$f_{ijk} = e^{-[r_{ik}{}^2 + r_{jk}{}^2]/r_0{}^2}. \qquad (3.7)$$

بالمثل f_{ikj} وf_{jki} تمتلك نفس شكل f_{ijk} مع قرائن مناسبة، وr_{ij} هي مسافة التفاعل بين الذرة i والذرة j. المعاملات A وα وn توجد بدلالة ثابت القوة k، ومسافة الاتزان r_0 وطاقة الاتزان ε_0 من خلال شروط الاستقرار الثلاثة:

$$U_{ij}\Big]_{r_{ij}=r_0} = \varepsilon_0, \qquad (3.8)$$

$$\frac{\partial U_{ij}}{\partial r_{ij}}\Big]_{r_{ij}=r_0} = 0, \qquad (3.9)$$

$$\frac{\partial^2 U_{ij}}{\partial r_{ij}{}^2}\Big]_{r_{ij}=r_0} = k. \qquad (3.10)$$

حسابات بسيطة تعطي قيم المعاملات الثلاثة على النحو التالي:

$$A = -4\varepsilon_0, \tag{3.11}$$

$$n = \sqrt{\frac{r_0^2 k}{2|\varepsilon_0|}} - 2\alpha \text{ and } \alpha = \ln(2). \tag{3.12}$$

يعبر عن طاقة التفاعل الكلية على النحو التالي:

$$\Phi = c_2\phi_2 + c_3\phi_3. \tag{3.13}$$

حيث c_2 وc_3 هي معاملات حرة ليتم تحديده من خلال شرط الاستقرار $\partial\Phi/\partial V=0$،

والتي تؤدي إلى العلاقة التالية:

$$c_2\phi'_2 + c_3\phi'_3 = 0, \tag{3.14}$$

حيث

$$\phi'_2=\partial\Phi_2/\partial V \tag{3.15}$$

و

$$\phi'_3=\partial\Phi_3/\partial V. \tag{3.16}$$

المعاملين c_2 وc_3 يمكن ان نجدها من خلال حل المعادلات 13.3 و14.3 انيا مع حساب $\Phi_2, \Phi_3, \Phi'_2, \Phi'_3$ على النحو التالي:

$$c_3 = \Phi/[\phi_3 - \phi'_3\phi_2/\phi'_2], \tag{3.17}$$

و

$$c_2 = -c_3\phi'_3/\phi'_2 . \qquad (3.18)$$

تمت الترجمة في المركز العلمي للترجمة

www.trgma.com

3-5-2012