



استقرار البنية التركيبية وطاقات العناقيد المعدنية ذات الشكل البلوري FCC

حساب دالة طاقة الجهد التجريبية لأجسام عديدة

Structural Stability and Energetics of FCC Metal Microclusters

Empirical Many-Body Potential Function Calculation

By

S. Er koc

تم دراسة استقرار البنية التركيبية وطاقات العناقيد الميكروية التي تحتوي على 3 إلى 7 ذرات من العناصر المعدنية بتركيب بلوري FCC. استخدمت دالة جهد تجريبية طورت حديثاً لأجسام عدة في الحسابات، والتي تحتوي على تفاعلات ذرية لجسمين وثلاثة أجسام. لقد حققت دالة طاقة الجهد PEF كلا من طاقة تماسك المادة في حالتها الكتلية وشرط الاستقرار. لقد وجد ان التراكيب الأكثر استقراراً للعناقيد الميكروية تكون في شكل مدمج.



1. مقدمة

اصبحت خواص البنية التركيبية وطاقات العديد من الأنظمة مجال هام في البحوث العلمية في العقد الأخير. استخدمت حسابات محاكاة باستخدام دوال طاقة الجهد التجريبية على المستوى الذري. قدمت العديد من دوال طاقة الجهد التجريبية تشمل تفاعلات جسمين وثلاثة أجسام وطبقت على خواص السليكون المختلفة بواسطة Pearson et al [1]، Stillinger and Weber [2]، و Tersoff [3]. حديثاً قمنا بتقديم دالة طاقة جهد تجريبية لأجسام عدة (PEF) [4] (وسوف نشير لها من الآن فصاعداً على أنها I) وطبقت لدراسة خواص البنية التركيبية لعناقيد ميكروية من ثلاثة ذرات وأربعة ذرات لأكثر من عشرين عنصر في العديد من التراكيب البلورية. تحتوي PEF على تفاعلات ذرية لجسمين وثلاثة أجسام. هنا في هذه الدراسة قمنا بتعديل PEF في I لتشمل على حسابات العناقيد الميكروية من عناصر معدنية بتركيب FCC تحتوي على ثلاثة ذرات إلى سبعة ذرات.

2. دالة طاقة الجهد The Potential Energy Function

طاقة التفاعل الكلية لنظام من عدد N من الذرات بصفة عامة يمكن ان نعبر عنه كممتدة أجسام المتعددة

$$\Phi = \varphi_2 + \varphi_3 + \dots + \varphi_n + \dots, \quad (1)$$

حيث $\varphi_2, \varphi_3, \varphi_n$ تمثل طاقات التفاعل الكلية لجسمين وثلاثة أجسام وعدد n جسم على التوالي. يمكن ان نعبر عن حدود الأجسام المتعددة هذه بدلالة موقع الذرات في النظام على النحو التالي:

$$\varphi_2 = \sum_{i < j} U_{ij}, \quad (2)$$

$$\varphi_3 = \sum_{i < j < k} W_{ijk}, \quad (3)$$

وهكذا. نحن نعبر عن تفاعلات الجسمين والثلاثة أجسام في I على التوالي على النحو التالي:

$$U_{ij} = A \left[\left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{2n} e^{-2a(r_{ij}/r_0)^2} - \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^n e^{-a(r_{ij}/r_0)^2} \right] \quad (4)$$

$$W_{ijk} = U_{ij}f_{ijk} + U_{ik}f_{ikj} + U_{jk}f_{jki}, \quad (5)$$

حيث

$$f_{ijk} = e^{-(r_{ik}^2 + r_{jk}^2)/r_0^2}, \quad (6)$$

بالمثل f_{jki} و f_{ikj} لها نفس الشكل مثل f_{ijk} مع معاملات مناسبة، r_{ij} هي المسافة بين الذرات i و j . المعاملات (A, a, n) لزوج الجهد يعبر عنها بطريقة تحليلية بدلالة مسافة الاتزان (r_0) ، وطاقة الاتزان (ϵ_0) وثابت القوة عند الاتزان (k) للثنائي (dimer)،

$$A = -4\epsilon_0, \quad a = \ln(2), \quad n = \sqrt{\frac{r_0^2 k}{2|\epsilon_0|}} - 2a. \quad (7)$$

طاقة التفاعل الكلي للنظام عرف في I على النحو التالي:

$$\Phi = \varphi_2 + B\varphi_3, \quad (8)$$

حيث B هي معامل الثلاثة أجسام، والتي تحدد بمساواة طاقة التفاعل الكلية لذرة مفردة في المادة الكتلية بطاقة التماسك الكلية لكل ذرة في تركيب بلوري محدد.

في هذه الورقة العلمية عبرنا عن طاقة التفاعل الكلية للنظام على النحو التالي:

$$\Phi = C_2\varphi_2 + C_3\varphi_3, \quad (9)$$

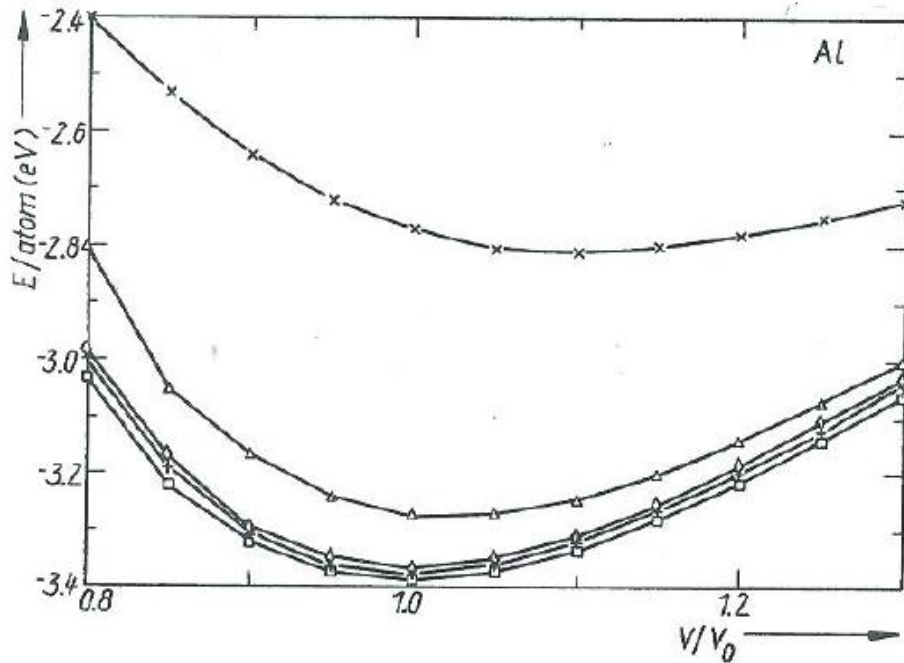
حيث C_2 و C_3 هي معاملات سوف يتم تحديدها. اذا اعتبرنا شرط استقرار المادة الكتلية عند درجة حرارة $T=0K$ ($\partial\Phi/\partial V=0$)، يمكننا ان نكتب صيغة مشابهة للمعادلة (9) على النحو التالي:

$$0 = C_2\varphi'_2 + C_3\varphi'_3, \quad (10)$$

حيث العلامة ، تشير إلى المشتقة الأولى بالنسبة للحجم. بسهولة يمكن حساب C_2 و C_3 من خلال المعادلتين (9) و(10). في المعادلة (9) الطرف الأيسر من المعالجة يعتبر على انه طاقة التماسك للمادة في صورتها الكتلية لكل ذرة. يمكن حساب المجاميع $\varphi'_3, \varphi'_2, \varphi_3, \varphi_2$ من الشبكة البلورية المقابلة التي بنيت لعنصر محدد. في هذه الشكل المعدل لـ PEF وجد انه يحقق كلا من طاقة تماسك المادة في صورتها الكتلية وشرط استقرارها بالضبط.

3. العناقيد الميكروية Microclusters

استخدمت دالة PEF الجديدة لدراسة استقرار التركيب وطاقات العناقيد الميكروية للمعادن بالشكل البلوري FCC (Ag, Al, Au, Cu, Ni, Pb, Pd, Pt) التي تحتوي على 3 إلى 7 ذرات. قبل قيامنا بحساب قمنا بفحص دالة PEF على استقرار التركيب للمادة في صورتها الكتلية.



الشكل 1. تغير طاقة التماسك للمادة في صورتها الكتلية لكل ذرة مقابل الحجم الذري، V_0 هو الحجم الذري

التجريبي، $V_0 = 0.01654 \text{ nm}^3$ ، FCC □ ، HCP + ، BCC o ، SC Δ ، dia ×



طاقات التفاعل الكلية لكل ذرة مقابل الحجم الذري في تراكيب بلورية مختلفة موضحة في الشكل 1 للألومنيوم. أعطت ال-PEF التركيب FCC أكثر استقراراً.

المعاملات المستخدمة في الحسابات معطاة في الجدول 1. معاملات الجهد المحسوبة معطاة في الجدول 2. معامل الثلاثة أجسام (C_3) له قيمة سالبة لكل العناصر التي أجريت عليها الدراسة في هذا البحث، وهذا يعني ان تفاعل الثلاثة أجسام لها مساهمة موجبة للطاقة الكلية. حساب معاملات الجهد C_2 و C_3 تم حساب مجاميع الشبكة لنصف قطر القطع المحدد مسبقاً $4.5d_{nn}$ ، والذي يعطي 7 خانات من الدقة في المعاملات، حيث d_{nn} هي مسافة اقرب جار في الشبكة البلورية.

في تطبيقات العنقود تم حساب الطاقة الكلية للعنقود لشكل هندسي معطى. لقد قمنا بتقليل الطاقة بواسطة تغيير المسافات البينية الذرية. نماذج عنقودية مختلفة اعتبرت لكل مجموعة وتم اختيار أكثر التراكيب استقراراً.

الجدول 1 المعاملات المستخدمة في الحسابات

element	r_0 (nm)	$-\epsilon_0$ (eV)	k (eV/nm ²)	d_{nn} (nm) [5]	$-\Phi$ (eV) [5] F-I
Ag	0.248 [6]	1.65 [6]	734 [6]	0.289	2.95
Al	0.247 [7]	1.55 [7]	608 [7]	0.286	3.39
Au	0.247 [6]	2.29 [6]	1320 [6]	0.288	3.81
Cu	0.222 [6]	2.01 [6]	829 [6]	0.256	3.49
Ni	0.220 [6]	2.07 [6]	1566 [6]	0.249	4.44
Pb	0.293 [7]	0.85 [7]	458 [7]	0.350	2.03
Pd	0.257 [8]	1.10 [8]	2315 [8]	0.275	3.89
Pt	0.234 [6]	3.71 [6]	2437 [6]	0.277	5.84



الجدول 2 معاملات الجهد المحسوبة $a=ln2$ لكل العناصر

element	$A(eV)$	n	C_2	$-C_3$
Ag	6.60	2.31235142	0.2338381	0.1640650
Al	6.20	2.07284370	0.2635582	0.1766508
Au	9.16	2.80695973	0.2459298	0.1768174
Cu	8.04	1.80169757	0.1930176	0.1261549
Ni	8.28	2.89247019	0.2860750	0.1688664
Pb	3.40	3.42293953	0.4581129	0.4052801
Pd	4.40	6.95046528	0.6671249	0.3330730
Pt	14.84	2.85444586	0.2508586	0.2004671

التركييب العنقودية الأكثر استقرارا موضحة في الشكل 2. المسافات البينية الذرية والطاقات معطاة في الجدول 3.

Ag_n : وجد ان الشكل المثلي لـ Ag هو الأكثر استقرارا [6]. الأشكال المستوية والثلاثية الأبعاد لـ Ag_4 متساوية في الطاقة تقريبا [6]. لعناقيد Ag_5 بينت الملاحظة التجريبية [9] وحساب ab initio [10] ان التركيب هرمي ثنائي مثلي (trigonal bipyramidal) هو الأكثر استقرارا. لـ Ag_6 أعطت طريقة DIM [11] ان التركيب ثماني الأوجه هو الأكثر استقرارا.

Al_n : افاد Pettersson et al [12] مع حساباتهم باستخدام ab-initio ان عناقيد Al_{3-5} هي مستوية و Al_6 ذات شكل هرمي ثنائي مربع. على كل حال، Upton's [13] أول مبادئ حساب الطاقة الكلية أعطى Al_5 في شكل الهرمي المربع و Al_6 في شكل هرمي ثنائي مربع هي الأكثر استقرارا.

Au_n : وجد ان شكل المثلث لـ Au_3 هو الأكثر استقرارا [6]. تم حساب الشكل المثلي لـ Au_4 ليكون الأكثر استقرارا [14].

Cu_n : شكل المثلث لـ Cu_3 والشكل الرباعي الأسطح لعناقيد Cu_4 وجدت انها الأكثر استقرارا [15]. لـ Cu_5 بينت الملاحظات التجريبية [15] وحساب ab-initio [10] ان التركيب الهرمي الثنائي المثلي هو الأكثر استقرارا. تم حساب الشكل الهرمي الثنائي المربع لـ Cu_6 [11] على انه الأكثر استقرارا.

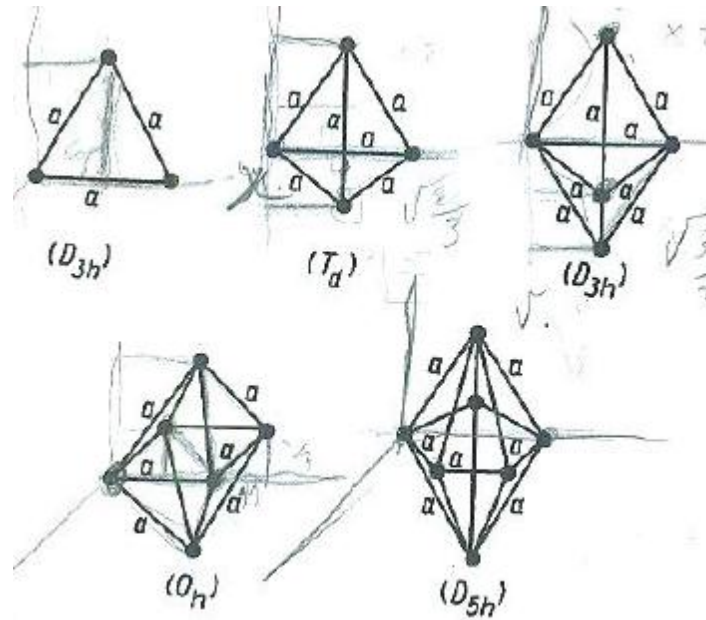


Ni_n : شكل المثلث لـ Ni_3 [6] وجد على انه الأكثر استقرارا. الحسابات الشبه تجريبية [17] أعطت الأشكال المستوية لـ Ni_{4-6} كأشكال أكثر استقرارا.

Pb_n : لا يوجد أي بيانات عن العناقيد الميكروية في البحوث والنشرات العلمية لهذا العنصر.

Pdn : الشكل المثلثي لـ Pd_4 تم حسابه [15] على انه الأكثر استقرارا.

Ptn : الشكل المثلثي لـ Pt_4 تم حسابه [15] على انه الأكثر استقرارا.



الشكل 2 أكثر التراكيب العنقودية الميكروية استقرارا



الجدول 3 المسافات البينية الذرية المحسوبة (بوحدة nm) وطاقات العنقود (بوحدة eV). E_2 و E_3 هي مشاركات الجسمين والثلاثة أجسام على التوالي، وطاقة العنقود الكلية هي $E_T = E_2 + E_3$.

cluster	a	$-E_2$	E_3	$-E_T$
Ag ₃	0.2518750	1.153862	0.102875	1.050987
Ag ₄	0.2568750	2.279697	0.374231	1.905466
Ag ₅	0.2590625	3.450350	0.669056	2.781294
Ag ₆	0.2603125	4.869167	1.043177	3.825990
Ag ₇	0.2540625	5.796882	1.303893	4.492989
Al ₃	0.2512500	1.221467	0.103368	1.118099
Al ₄	0.2565625	2.412840	0.373812	2.039029
Al ₅	0.2587500	3.660242	0.669650	2.990592
Al ₆	0.2596875	5.194551	1.057440	4.137111
Al ₇	0.2531250	6.218227	1.331400	4.886827
Au ₃	0.2500000	1.685388	0.156170	1.529218
Au ₄	0.2543750	3.332704	0.574524	2.758180
Au ₅	0.2562500	5.030726	1.030274	4.000452
Au ₆	0.2571875	7.059018	1.604479	5.454539
Au ₇	0.2521875	8.284633	1.947533	6.337100
Cu ₃	0.2262500	1.159825	0.094959	1.064866
Cu ₄	0.2315625	2.289645	0.339686	1.949959
Cu ₅	0.2334375	3.484188	0.611330	2.872858
Cu ₆	0.2343750	4.965179	0.968469	3.996710
Cu ₇	0.2278125	5.990884	1.240196	4.750688
Ni ₃	0.2221875	1.773454	0.136124	1.637330
Ni ₄	0.2250000	3.522767	0.513403	3.009365
Ni ₅	0.2259375	5.339894	0.939052	4.400842
Ni ₆	0.2262500	7.525543	1.491155	6.034388
Ni ₇	0.2218750	8.816893	1.801564	7.015329
Pb ₃	0.2965625	1.164438	0.132758	1.031680
Pb ₄	0.3015625	2.296659	0.488441	1.808218
Pb ₅	0.3046875	3.433028	0.855339	2.577689
Pb ₆	0.3065625	4.742285	1.287306	3.454979
Pb ₇	0.3012500	5.498496	1.547144	3.951352
Pd ₃	0.2575000	2.200943	0.147560	2.053383
Pd ₄	0.2582813	4.395751	0.582270	3.813481
Pd ₅	0.2585938	6.602087	1.069478	5.532609
Pd ₆	0.2587500	8.960742	1.621057	7.339685
Pd ₇	0.2567188	9.739071	1.804954	7.934117
Pt ₃	0.2371875	2.783299	0.284945	2.498355
Pt ₄	0.2415625	5.493428	1.041954	4.451474
Pt ₅	0.2409375	7.882230	1.577149	6.305081
Pt ₆	0.2453125	11.524830	2.813238	8.711591
Pt ₇	0.2403125	13.538210	3.443692	10.094520



الملاحظة العامة هي ان العناقيد المعدنية ذات التركيب البلوري FCC بشكل مثلث في عناقيد من ثلاثة ذرات والترتيب ثلاثي الأبعاد في العناقيد التي تحتوي على 4 إلى 7 ذرات تعتبر الأكثر استقراراً من ناحية الطاقة. في الحسابات السابقة (في I) وجدت العناقيد ذات الثلاثة ذرات لكل هذه العناصر الأكثر استقراراً ذات شكل مثلث. الشكل الرباعي لعناقيد أربعة ذرات وجدت الأكثر استقراراً، فقط الشكل المربع لـ Pt_4 وجد انه الأكثر استقراراً. في الحسابات الحالية وجد ان التركيب الأكثر استقراراً من ناحية الطاقة لعناقيد ذات 3 ذرات تكون في شكل مثلث، وتم اعتبار العناقيد بأربعة إلى 7 ذرات في ترتيب ثلاثي الأبعاد لكل العناصر. النتائج المدرجة هنا تتفق بشكل جيد مع القيم المدرجة في البحوث والنشرات العلمية.

تمت الترجمة في المركز العلمي للترجمة

www.trgma.com

3-5-2012