



## تفاعل جسمين ومحاكاة كمبيوتر لطاقة التماسك في بلورات نانوية معدنية

### Two-Body Interaction and Computer Simulations for the Cohesive Energy of Metallic Nanocrystals

Esam H. Abdul-Hafidh

T. Barakat and O.M. Al-Dossary

#### الخلاصة

استخدمت دالة طاقة جهد التفاعل بين جسمين للتنبؤ بالاستقرار التركيبي وطاقة التماسك لبلورات نانوية معدنية من الموليبدنوم (Mo) والتنجستين (W) من خلال اعتماد الحجم على عوامل الجهد. النموذج المفترض هو عبارة عن جسمين كجزء من دالة طاقة جهد ErkoCs. يطبق النموذج بنجاح على عناصر بتركيب BCC و FCC ويتنبأ باعتماد الحجم على طاقة التماسك للبلورات النانوية. يتفق هذا التنبؤ بشكل ممتاز مع القياسات العملية على كلا من Mo و W.



## 1. مقدمة

انتشر علم النانو كعلم تطبيقي يعمل مع المواد النانوية المتكونة من حبيبات بأحجام في حدود 1-100 nm ومعظم الذرات موجودة على سطح البلورات، في حين انها تكون في صورة كتلية في المواد العادية. سلوك مثل هذه البلورات النانوية يختلف عن حالتها الكتلية لان (i) نسبة السطح إلى الحجم للذرات كبير جداً، وبالتالي فان ذرات السطح اقل استقراراً من الذرات الداخلية بسبب انخفاض عدد الإحداثيات [1, 2]، و(ii) المسافة بين ذرات السطح والذرات الداخلية اكبر من المسافة بين الذرات الداخلية بمعنى ان هناك اكثر من نصف الروابط هي روابط متدلالية (dangling bonds) [3]. المواد بنسب كبيرة لعدد الذرات للسطح بالنسبة للحجم تمتلك خواص كيميائية وميكانيكية وضوئية ومغناطيسية محسنة [4]. الخواص الميكانيكية مثل الصلابة والمرونة والليونة كلها تعطي اختلافات هائلة في حالة البلورات النانوية بالمقارنة مع حالة المادة الكتلية العادية. كما ان البلورات النانوية تظهر خواص فائقة غير مألوفة مثل التسخين الفائق [5]، والبارامغناطيسية الفائقة [6]، والمرونة الفائقة [4]. من بين الكميات الفيزيائية الكثيرة فان طاقة التماسك لها اهتمام خاص لان كل الكميات الفيزيائية الثيرموديناميكية مثل السعة الحرارية والتوتر السطحي الخ، يمكن ان تشتق منها. تعرف طاقة التماسك للبلورة على انها الطاقة التي يجب ان تضاف إلى البلورة لفصلها إلى مكوناتها في صورة ذرات حرة في حالة سكون، عند فصل لا نهائي. [7]. تعتمد طاقة التماسك على حجم البلورات النانوية ونوع الذرات والشكل والتركييب. بإجراء القياسات الدقيقة للبلورات النانوية تبين ان طاقة التماسك تعتمد على حجم البلورات [8]، في حين انها تكون كمية ثابتة في البلورات العادية. الكثير من النماذج الرياضية والتقنيات التي تم تطويرها للتنبؤ باعتماد طاقة التماسك على الحجم [9 – 20]. بالرغم من ان هذه النماذج نجحت في تنبؤ اعتماد طاقة التماسك على الحجم إلا ان بعض منها كان ظاهرياً [10, 17] وليس حسابياً في معنى انها لم تحقق الظواهر المرتبطة بالبلورات مثل تحول التركيب. هناك الكثير من المجموعات البحثية التي تستخدم دوال طاقة الجهد شبه العددية والمحاكات المحوسبة لدراسة سلوك طاقة التماسك للبلورات النانوية. قام W. H. Qi et al [13] بتجريب ملائمة البيانات العلمية على Mo و W باستخدام طريقة معروفة وهي طريقة دالة طاقة جهد جسمين لـ Lennard-Jones ( Lennard-Jones potential energy function (PEF)). شملت الاعتماد على الحجم ولكن نسبة طاقة التماسك للبلورات النانوية الى المادة في صورتها الكتلية للعنصرين سابق الذكر لم تتوافق مع البيانات العملية. مجموعة أخرى T. Barakat et al [16] استخدموا PEF ووصلوا لملائمة جيدة لـ Mo و W باستخدام دالة جهد من النوع Mie مع (m, k) كما في (5, 6). استخدام هذا النموذج له مشاكل رئيسية بسبب حدي الطاقة من نفس الرتبة.



لذا فان كل منهما اعتبر على انه حدود ذات مدى قصير. لقد افترض ضمنيا في النموذج ان التفاعلات على المدى الطويل مهمة وهذا غير مقبول فيزيائيا. نموذج اخر سنقوم بمناقشته هنا وهو النموذج الفينومينولوجي phenomenological model (أي النموذج الظاهري) لـ F. Aslam et al. [17]، والذي استخدم PEF عديدة تحتوي على حدود للجسمين على المدى الطويل كحدود كولوم وفانديرفال وجونز-لينارد وتتبا بنجاح اعتماد طاقة التماسك على الحجم. حديثا صممت مجموعتنا البحثية [18] نموذجا يحتوي على حدود كلا من الجسمين والثلاثة أجسام في PEF. حد الجسمين كان من النوع Mie مع (m, k) على انها (4, 8). لذا فان واحد منهما للمدى القصير والأخر لحدود المدى الطويل. حدود الثلاثة أجسام هي حدود Teller-Axilord triple-dipole. الفرضية الوحيدة التي وضعت لهذا النموذج هي اعتبار البلورة ذات شكل كروي، وبالتالي اهمل معامل الشكل. ينطبق النموذج على كل العناصر في الجدول الدوري على نحو ممتاز ويظهر استقرار. في هذه الورقة العلمية تم طرح طريقة معامل الجهد المعتمد على الحجم (size dependant potential) لإجراء حسابات طاقة التماسك والاستقرار التركيبي. بالرغم من ان هذه الطريقة سهلة من ناحية المبدأ إلا انها طريقة قوية في النتائج التي تنتبأ بها.

## 2. نموذج ودالة طاقة الجهد

يمكن التعبير عن طاقة الجهد لعدد N من الذرات المتفاعلة كـ many-body expansion:

$$\phi = \phi_2 + \phi_3 + \dots + \phi_n + \dots, \quad (1)$$

حيث  $\phi_2$  و  $\phi_3$  و..... هي طاقات تفاعل جسمين وثلاثة أجسام ..... على التوالي. في العمل الحالي تفاعل جسمين ذريين استخدمنا للمحاكاة واستنتاج طاقة التماسك والخواص المرتبطة بالتركيب. تستخدم PEF لجسمين صيغة ميكانيكية إحصائية مبسطة لحساب الخواص الديناميكية الحرارية المتعددة وتمكين العديد من الباحثين من إجراء حسابات محاكاة باستخدام أجهزة حاسوب اقل قوة [21].

اقترحت دالة طاقة جهد عديدة لوصف مجموعة ميكروية من عدد 3 إلى 13 ذرة في العام 1989 [22, 23]. وتم تعديلها في العام 1990 [24] بواسطة S. Erkoç. تعمل دالة طاقة الجهد بشكل جيد لمجموعة الميكروية من عناصر عند تراكيب مختلفة [22, 23]. هناك دوال طاقة جهد مختلفة لوصف التفاعلات بين الذرات في



المادة الكتلية والمجموعات الصغيرة، مثل تلك التي اقترحها Weber و Stillinger و Person et al . بالرغم من تنبؤاتهم لاستقرار التركيب وطاقات التماسك كانت جيدة الا انها تتطلب تقييم 3 و 9 و 11 عامل على التوالي. على كل حال دالة طاقة الجهد التي قدمها Erkoc والتي تعرف بالاختصار EPEF تحتاج تقييم عاملين فقط. الشكل التفصيلي لـ EPEF لعدد  $N$  من الذرات المتفاعلة هي على النحو التالي:

$$\phi = C_2\phi_2 + C_3\phi_3, \quad (2)$$

حيث

$$\phi_2 = \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N U(r_i, r_j) \quad (3)$$

و

$$\phi_3 = \sum_{\substack{i,j,k=1 \\ i \neq j \neq k}}^N W(r_i, r_j, r_k) \quad (4)$$

وضعت ثلاثة افتراضات في هذا المشروع وهذه الافتراضات هي:

(1) تركيب البلورة النانوية هو نفسه كما في المادة في صورتها الكتلية.

(2) البلورات النانوية هي من الشكل المكعب FCC و BCC.

(3) كل الذرات في حالة اتزان وتتفاعل من خلال دالة طاقة الجهد Erkoc لجسمين (EPEF).

بتفصيل اكثر  $U[r_i, r_j]$  يعبر عنها على النحو التالي:



$$U(r_i, r_j) = A \left[ \left( \frac{r_o}{r_{ij}} \right)^{2\beta} e^{-2\alpha(r_{ij}/r_o)^2} - \left( \frac{r_o}{r_{ij}} \right)^\beta e^{-\alpha(r_{ij}/r_o)^2} \right] \quad (5)$$

حيث  $r_o$  هي مسافة الاتزان بين ثنائيات الوحدات (dimmers) و  $r_{ij}$  هي مسافة التفاعل بين الذرة  $i$  والذرة  $j$  و  $\beta$  هي عدد موجب. وجد المعامل  $A$  والمعامل  $\alpha$  من خلال شرطي الاستقرار:

$$U_{ij}|_{r_{ij}=r_o} = \varepsilon_o, \quad (6)$$

و

$$\frac{\partial U_{ij}}{\partial r_{ij}}|_{r_{ij}=r_o} = 0 \quad (7)$$

تعطي حسابات بسيطة قيم المعاملين على النحو التالي:

$$A = -4\varepsilon_o, \quad (8)$$

$$\alpha = \ln(2) \quad (9)$$

وجدت طاقة التفاعل الكلية للبلورة النانوية من خلال تجميع كل الطاقات لكل الذرات في البلورة ويعبر عنها على النحو التالي:

$$\phi = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j=1 \\ i \neq j}}^N U(r_i, r_j) \quad (10)$$

يحدد تركيب أي بلورة من خلال خلية الشبكة الابتدائية والقاعدة الابتدائية. تمتلك البلورة ذات الذرة الأحادية تركيب مكعب ويحدد من خلال مسافة اقرب جار  $d$ . خاصية أخرى لكل العناصر هو مسافة الاتزان بين



ثنائيات الوحدات  $r_0$ . النسبة بين  $r_0/d$  لها قيمة محددة في حالة المادة الكتلية لكل العناصر ولكنها تمتلك قيم مختلفة عند المقياس النانوي. لذلك يمكن كتابة الطاقة  $\phi$  بشكل مختلف كدالة في المعامل  $r^*$  على النحو التالي:

$$\phi_\beta = \frac{1}{2}A \left[ \sum \left( \frac{d}{r_{ij}} \right)^{2\beta} e^{-2\alpha(r_{ij}/d)^2 r^{*-2}} r^{*2\beta} \right] \quad (11)$$

المعادلة (12) هي تكملة للمعادلة رقم (11)

$$\left[ \dots - \sum \left( \frac{d}{r_{ij}} \right)^\beta e^{-\alpha(r_{ij}/d)^2 r^{*-2}} r^{*\beta} \right], \quad (12)$$

$$\phi_\beta^* = 2 \left( A_{2\beta} r^{*2\beta} - A_\beta r^{*\beta} \right), \quad (13)$$

حيث

$$\phi_\beta^* = \phi_\beta / \epsilon_0, \quad (14)$$

$$r^* = r_0/d, \quad (15)$$

$$A_{2\beta} = \sum \left( \frac{d}{r_{ij}} \right)^{2\beta} e^{-2\alpha(r_{ij}/d)^2 r^{*-2}} \quad (16)$$

و

$$A_\beta = \sum \left( \frac{d}{r_{ij}} \right)^\beta e^{-\alpha(r_{ij}/d)^2 r^{*-2}} \quad (17)$$

شرط الاستقرار للبلورة النانوية هو



$$\partial\phi/\partial V = 0 \text{ or } \partial\phi/\partial d = 0 \quad (18)$$

لان الحجم  $V$  مرتبط مع  $d$  من خلال العلاقة  $V = N_0gd^3$ ، حيث  $N_0$  هو عدد افوجادرو و  $g$  هي المعامل الهندسي. فان هذه المعادلة تؤدي إلى معادلة الاستقرار

$$-2\beta A_{2\beta}r^{*2\beta} + \beta A_{\beta}r^{*\beta} - 4\alpha B_{2\beta-2}r^{*2\beta-2} + 2\alpha B_{\beta-2}r^{*\beta-2} = 10 \quad (19)$$

حيث

$$B_{2\beta-2} = \sum \left( \frac{d}{r_{ij}} \right)^{2\beta-2} e^{-2\alpha(r_{ij}/d)^2 r^{*-2}} \quad (20)$$

و

$$B_{\beta-2} = \sum \left( \frac{d}{r_{ij}} \right)^{\beta-2} e^{-\alpha(r_{ij}/d)^2 r^{*-2}} \quad (21)$$

يمكن إيجاد القيم  $r^*$  من المعادلة (19) عددياً لقيم محددة لـ  $\beta$ . من ثم يتم إدخال هذه القيم في المعادلة (13) لإيجاد طاقة الاتزان عند أي تركيب لـ  $\beta$  محددة. العوامل  $A_{\beta}$ ,  $A_{2\beta}$ ,  $B_{2\beta-2}$  &  $B_{\beta-2}$  تعتمد على قيم  $r^*$  كذلك تعتمد على حجم الجسيم النانو  $N$ .

التغيرات في هذه العوامل موضحة في الأشكال (8-1) للتركيب FCC و BCC لقيم  $\beta$  مختلفة. من الواضح من الأشكال ان قيم  $A$  و  $B$  تزداد بسرعة لقيم  $N$  صغيرة وتتقارب إلى قيم الحالة الكتلية ببطء. المجموع في الحالة الكتلية لـ  $A$  و  $B$  عند بعض قيم  $\beta$  موضح في الجدول 1.



| $\beta$ | Face-Centered cubic |              |               |                | Body-centered cubic |              |               |                |
|---------|---------------------|--------------|---------------|----------------|---------------------|--------------|---------------|----------------|
|         | $A_{\beta}$         | $A_{2\beta}$ | $B_{\beta-2}$ | $B_{2\beta-2}$ | $A_{\beta}$         | $A_{2\beta}$ | $B_{\beta-2}$ | $B_{2\beta-2}$ |
| 1.3     | 33.80               | 11.98        | 160.03        | 22.05          | 32.55               | 11.12        | 162.89        | 21.64          |
| 1.35    | 28.84               | 10.60        | 118.65        | 17.72          | 27.77               | 9.82         | 17.38         | 120.97         |
| 2       | 12.02               | 5.11         | 23.48         | 5.76           | 11.32               | 4.56         | 23.36         | 5.42           |
| 3       | 8.29                | 3.7          | 9.49          | 3.82           | 7.58                | 3.15         | 11.29         | 3.41           |

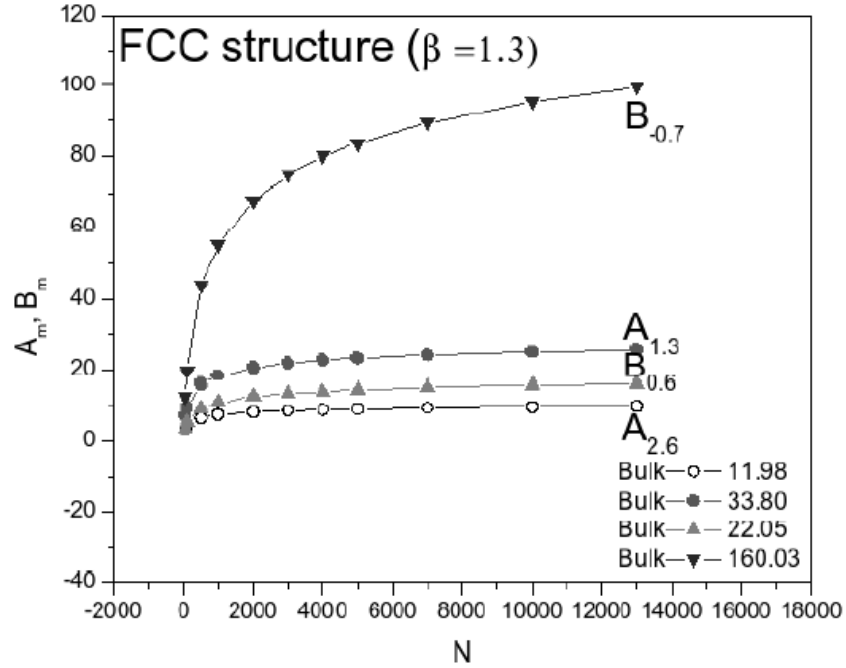
**الجدول 1:** مجاميع الشبكة البلورية لـ  $A_{\beta}$ ,  $A_{2\beta}$ ,  $B_{\beta-2}$  &  $B_{2\beta-2}$  لـ التراكيب FCC و BCC لقيم مختلفة من  $\beta$ .

القيمة لطاقة التماسك النسبية لـ  $\phi_{nanocrystal}/\phi_{bulk}$  كدالة في الحجم له اهتمام خاص لأنه يصف نفس السلوك لأي عنصر.

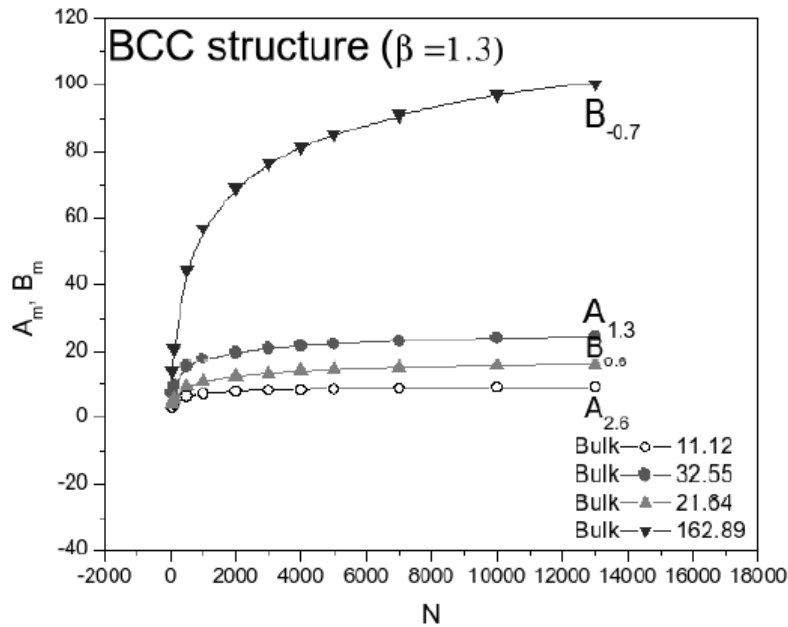
### 3. النتائج العددية والمناقشة

يوضح الشكل 9 والشكل 10 طاقة التماسك النسبية للبلورات النانوية المعدنية للتراكيب BCC و FCC لمدى جهد مختلف. يوضح الشكلين بوضوح ان الجهد المستخدم يتنبأ بنجاح اعتماد طاقة التماسك على الحجم والذي يزداد بسرعة مع زيادة الحجم في اتجاه القيم عند  $N=2000$ ، ومن ثم يزداد تدريجياً في اتجاه قيم الحالة الكتلية. تشير الأسهم إلى القيم العملية لـ  $Mo$  و  $W$ . التغير في  $\beta$  يعمل على التحكم في مدى الجهد حيث ان افضل ملائمة لقيم التجارب العملية لطاقات التماسك النسبية لـ  $Mo$  و  $W$  وجدت بشكل منهجي من خلال تغير قيم  $\beta$ . قيمة  $\beta$  التي تعطي افضل ملائمة لـ  $Mo$  و  $W$  هي القيمة 1.35 حيث ان طاقة التماسك النسبية معطاة في الشكل 11 لكلا من التركيب FCC والتركيب BCC. قيم طاقة التماسك النسبية قريبة جداً وهذا يشير بوضوح إلى إمكانية انتقال التركيب بين FCC و BCC. كلا من  $W$  و  $Mo$  تمتلك تركيب BCC في الحالة الكتلية في حين انها تمتلك تركيب FCC عندما تكون في المقياس النانوي [8].



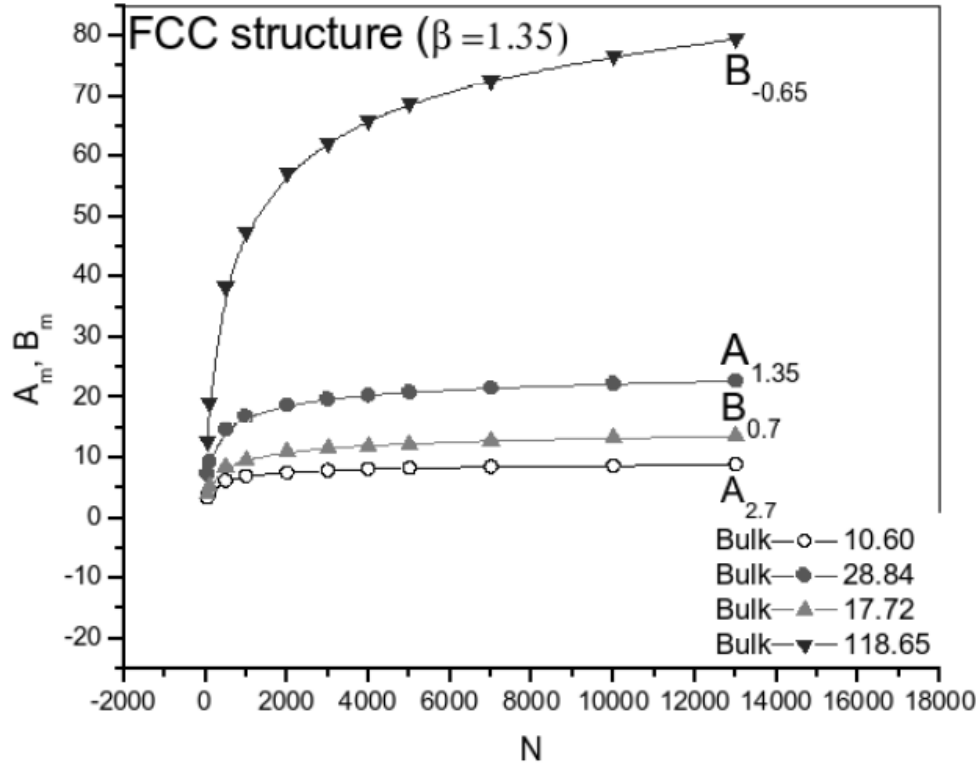


الشكل 1: عوامل الجهد المعتمدة على الحجم  $A_{1.3}$ ,  $A_{2.6}$ ,  $B_{0.6}$  and  $B_{-0.7}$  لتركيب FCC كدالة في بلورة نانوية بحجم  $N$ .

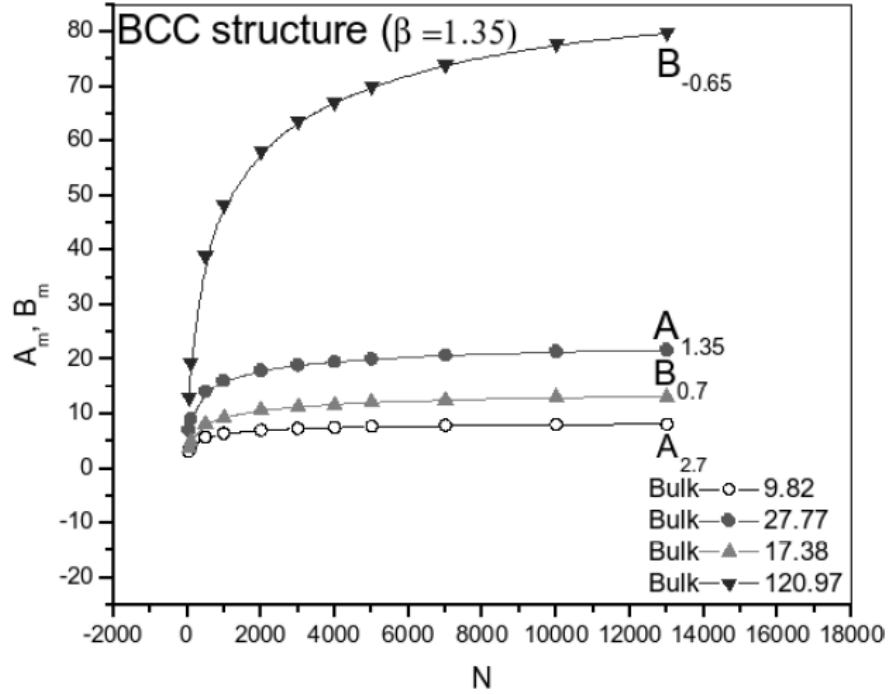


الشكل 2: عوامل الجهد المعتمدة على الحجم  $A_{1.3}$ ,  $A_{2.6}$ ,  $B_{0.6}$  and  $B_{-0.7}$  لتركيب BCC كدالة في بلورة نانوية بحجم  $N$ .

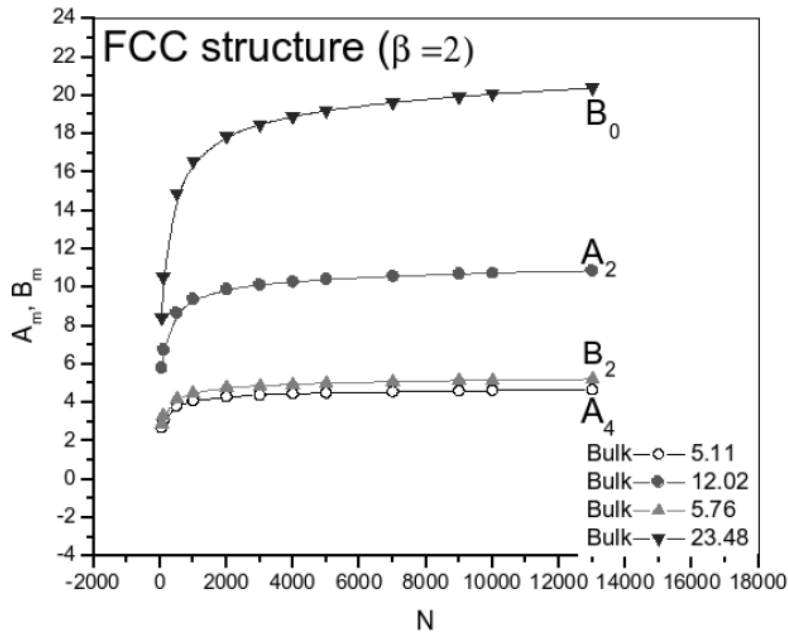
نستنتج مما سبق ان الحسابات الحالية متفقة مع القيم العملية لـ Mo و W (الشكل 11)، حيث تمت الإفادة بخصوص طاقة تماسك بلورة نانوية من Mo بحجم  $N=2000$  هي  $4.25 \text{ eV/atom}$ ، في حين ان طاقة التماسك في الحالة الكتلية لـ Mo هي  $6.2 \text{ eV/atom}$ . بخصوص بلورة W النانوية بحجم  $N=7000$  فان طاقة التماسك هي  $6.42 \text{ eV/atom}$  وللحالة الكتلية هي  $8.55 \text{ eV/atom}$ . بالإضافة إلى ذلك فان كلا من الاعتماد على الحجم وطاقة التماسك النسبية موضحة لكلا من التراكيب FCC و BCC. الـ Erkoc PEF للجسمين والذي يتضمن على حدود المدى الطويل والمدى القصير يمكن ان تكون مرشح ممكن لدراسة الخواص الديناميكية الحرارية المختلفة للبلورات النانوية.



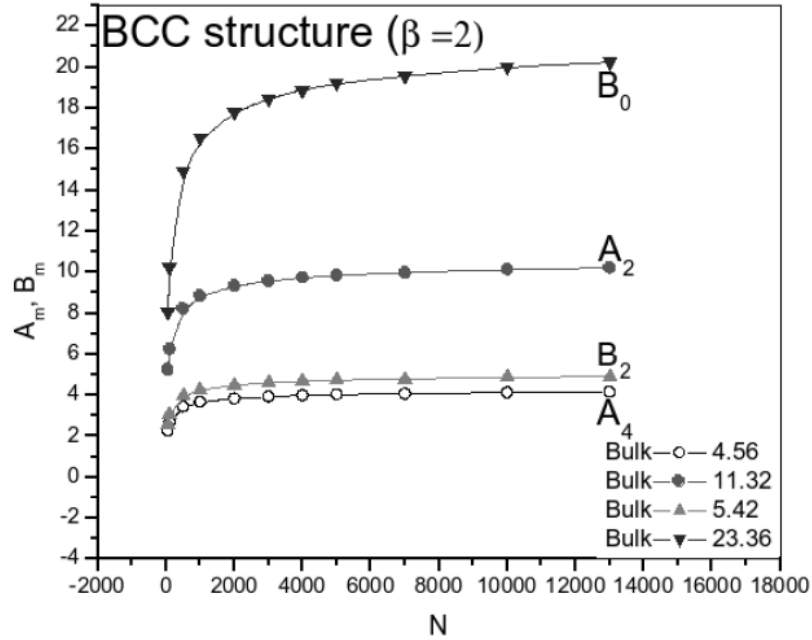
الشكل 3: عوامل الجهد المعتمدة على الحجم  $A_{1.35}$ ,  $A_{2.7}$ ,  $B_{0.7}$  and  $B_{-0.65}$  لتراكيب FCC كدالة في بلورة نانوية بحجم  $N$ .



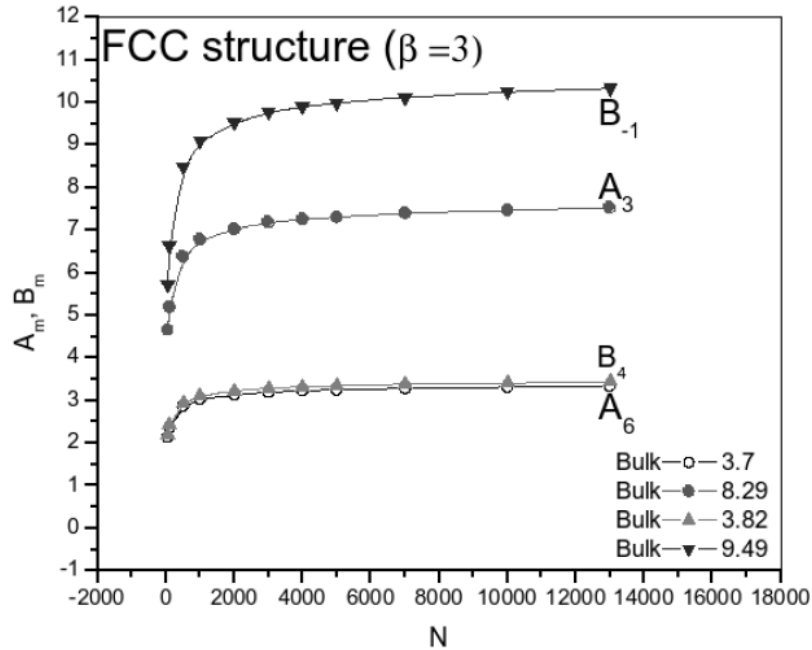
الشكل 4: عوامل الجهد المعتمدة على الحجم  $A_{1.35}$ ,  $A_{2.7}$ ,  $B_{0.7}$  and  $B_{-0.65}$  لتركيبة BCC كدالة في بلورة نانوية بحجم  $N$ .



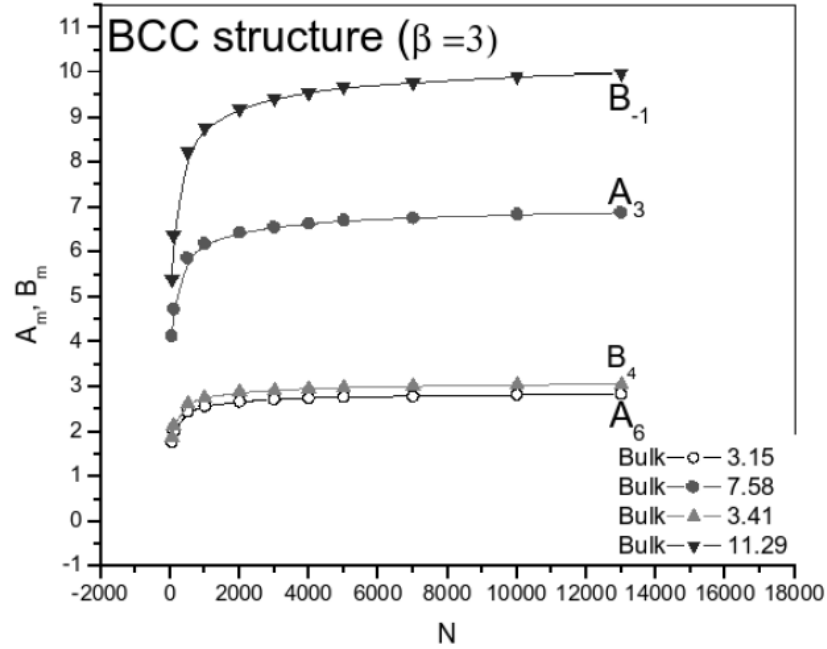
الشكل 5: عوامل الجهد المعتمدة على الحجم  $A_2$ ,  $A_4$ ,  $B_2$  and  $B_0$  لتركيبة FCC كدالة في بلورة نانوية بحجم  $N$ .



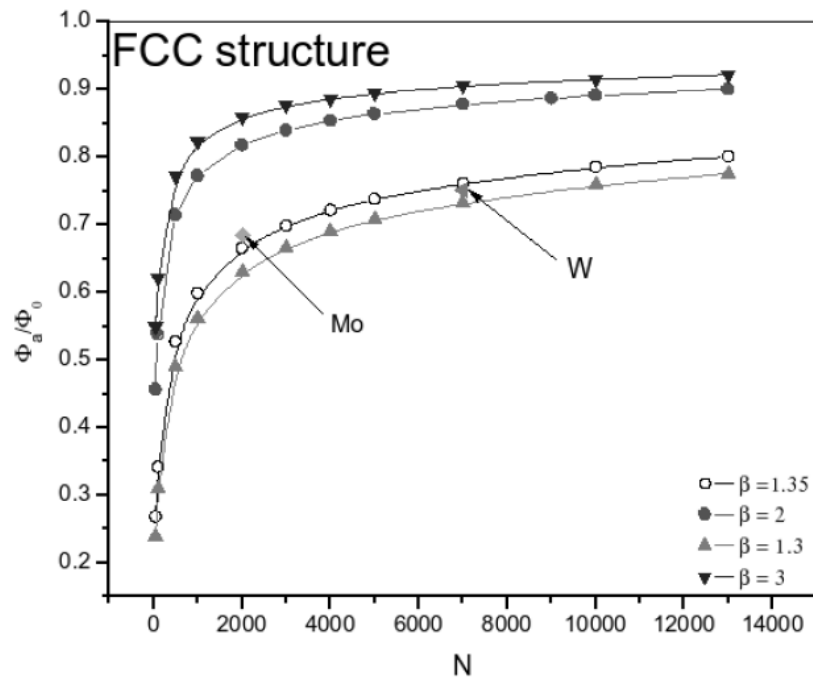
الشكل 6: عوامل الجهد المعتمدة على الحجم  $A_2$ ,  $A_4$ ,  $B_0$  and  $B_2$  لتركيب BCC كدالة في بلورة نانوية بحجم  $N$ .



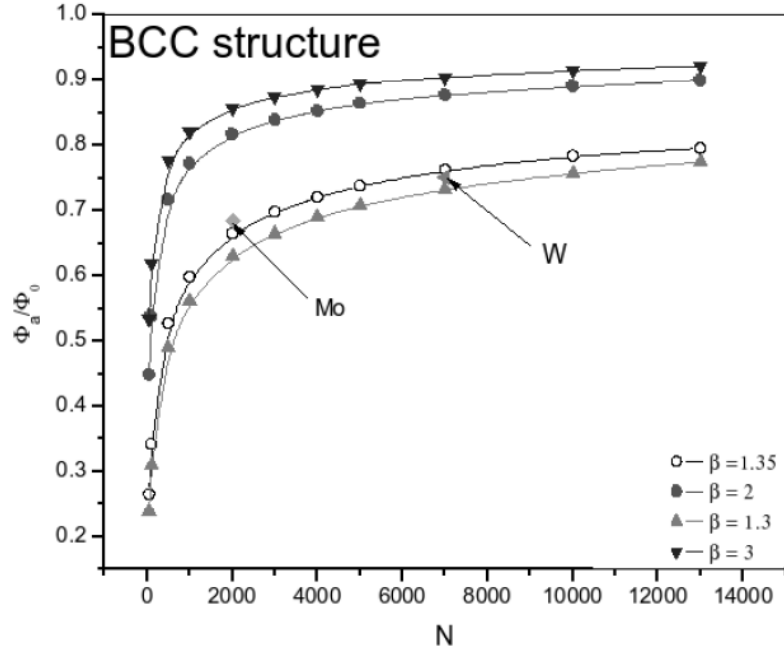
الشكل 7: عوامل الجهد المعتمدة على الحجم  $A_3$ ,  $A_6$ ,  $B_4$  and  $B_{-1}$  لتركيب FCC كدالة في بلورة نانوية بحجم  $N$ .



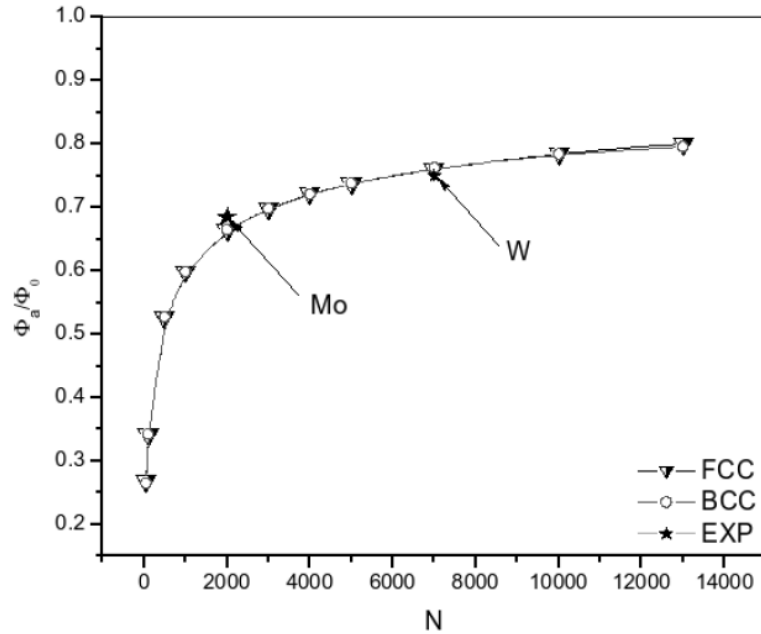
الشكل 8: عوامل الجهد المعتمدة على الحجم  $A_3$ ,  $A_6$ ,  $B_4$  and  $B_{-1}$  لتركيبة BCC كدالة في بلورة نانوية بحجم  $N$ .



الشكل 9: اعتماد طاقة التماسك النسبية على الحجم لتركيبة FCC لمدى مختلف من الجهد كدالة في بلورة نانوية بحجم  $N$ .



الشكل 10: اعتماد طاقة التماسك النسبية على الحجم للتركيب BCC لمدى مختلف من الجهد كدالة في بلورة نانوية بحجم  $N$ .



الشكل 11: اعتماد طاقة التماسك النسبية على الحجم للتركيب FCC مع  $\beta=1.35$  كدالة في بلورة نانوية بحجم  $N$ .

تمت الترجمة في المركز العلمي للترجمة

2-3-2012

www.trgma.com