



تفاعل عدة أجسام ومحاكاة كمبيوتر لطاقة التماسك في بلورات نانوية معدنية كروية

Many-Body Interaction and Computer Simulations for the Cohesive Energy of Spherical Metallic Nanocrystals

Esam H. Abdul-Hafidh, T. Barakat and O.M. Al-Dossary

الخلاصة

استخدمت دالة طاقة جهد التفاعل بين عدة أجسام للتنبؤ بالاستقرار التركيبي وطاقة التماسك لبلورات نانوية معدنية من الموليبيدينوم (Mo) والتنجستين (W) من برامج المحاكاة. النموذج المفترض هو عبارة عن طاقة جهد Erkoacs تتضمن حدود جسمين وثلاثة أجسام. يطبق النموذج بنجاح على عناصر بتركيب BCC ويتنبأ باعتماد الحجم على طاقة التماسك للبلورات النانوية. هذا التنبؤ يتفق بشكل ممتاز مع القياسات العملية على كلا من Mo و W.



1. مقدمة

بعد اختراع الميكروسكوب النفقي في العام 1985، أصبح بالإمكان بناء البلورة ذرة - ذرة، وهذا يفتح المجال لعلم جديد يعرف بعلم النانو nanoscience [1]. لقد لوحظ ان خواص المواد في مستوى المقياس النانوي تختلف بشكل جوهري عن خواص المواد نفسها في مستويات المقياس الميكروي. هذا يظهر بوضوح في البلورات النانوية حيث اكد الباحثين بالتجربة والنظرية ان بعض الخواص المثيرة للاهتمام مثل الخواص المغناطيسية والكهربية والضوئية والميكانيكية والثيرموديناميكية لم تلاحظ من قبل في البلورات الكبيرة، وهذا جلب عدد من التطبيقات الجديدة الواعدة. يعتقد ان هذه التغيرات الجوهرية في الخواص هي بسبب النسبة الكبيرة لعدد الذرات السطحية إلى الحجم في البلورات النانوية. على هذا المقياس فانه من المؤكد ان تحولات في التركيب البلوري تحدث في ظروف محددة أدت إلى تغيرات في الخواص الفيزيائية والكيميائية للبلورات السائلة.

حتى الآن معظم التجارب في مجال علوم النانو تقسم إلى فئتين هما: تحضير البلورات النانوية [2-7]، وقياس الخواص الكهربائية والمغناطيسية الخ [8-14]. على الجانب النظري [15-27] هناك الكثير من الجهود المبذولة تجاه نمذجة طاقة الجهد الذرية التي تتحكم في التفاعلات الداخلية داخل البلورات النانوية، باستخدام الكثير من الطرق مثل المحاكاة ببرامج الكمبيوتر وحسابات ab initio وتقنيات أخرى للتنبؤ بتحولات التركيب والخواص الفائقة.

من بين الكميات الفيزيائية الكثيرة فان طاقة التماسك لها اهتمام خاص لان كل الكميات الثيرموديناميكية مثل السعة الحرارية والتوتر السطحي الخ يمكن اشتقاقها منها. تعرف طاقة التماسك للبلورة على انها الطاقة التي يجب ان تضاف للبلورة لفصل مكوناتها إلى ذرات حرة متعادلة في حالة سكون، عند مسافة لانهائية [28]. تعتمد طاقة التماسك على حجم البلورات النانوية ونوع الذرات الداخلة والشكل والتركيب.

القياس الدقيق لطاقة تماسك البلورات النانوية اثبت اعتمادها على الحجم [29]، في حين انها ثابتة في البلورات في حالتها الكتلية. تم تطوير الكثير من النماذج النظرية والتقنيات للتنبؤ باعتماد طاقة التماسك على الحجم [15-26]. بالرغم من كل هذه النماذج توقعت بنجاح اعتماد طاقة التماسك على الحجم، الا ان بعض منها كان وصف ظاهريا [16-26] وليس حسابيا بمعنى انها لا تبرر او تفسر بعض الأمور المتعلقة بالبلورات مثل تحولات التركيب. من بينهم Qi et al. [16] قام بتعديل نموذج بعد حساب طاقة السطح للمادة الصلبة عند 0K. انهم لم ينتبهوا لتركيب البلورات أو شكلها. استخدم Sun et al [17] طريقة مختلفة في



نموذج الرابطة – الطول – الشدة Bond-Length-Strength (نموذج BLOS). هذا النموذج يأخذ في الحسبان بشكل غير مباشر الشكل والحجم لحساب درجة الذوبان والتي ترتبط بطاقة التماسك وتتوقع سلوكها بشكل جيد [15,30-31]. بالرغم من ان النموذج اهمل التركيب ولم يعطي أي فكرة عن تحول التركيب. كلا من مجموعة [18] Jiang et al و [21] Chung et al استخدموا نفس النموذج للتنبؤ بطاقة التماسك وملائمة النموذج للبيانات العملية للمليدينيوم Mo والتنجستين W [18] والحديد Fe والنحاس Cu والذهب Au [21] على التوالي. حصلت المجموعتين على ملائمة جيدة وبينت اعتماد طاقة التماسك على الحجم ولكن النقص في النموذج كان في عدم اعتبار كلا من شكل وتركيب البلورة. نموذج القطرة السائلة liquid drop model استخدم بنجاح لشرح الكتلة النووية الذرية المستخدمة هنا بواسطة [15] Nanda et al لتبرير اعتماد طاقة التماسك على الحجم في الأنظمة ذات الأبعاد الصغيرة. والصيغة المعطاة لطاقة التماسك هي نفسها بالضبط لـ [16] Qi et al، وتأخذ بالحسبان الحجم ولكن بدون الشكل أو التركيب. اقترح Qi et al [25] نمودجا بسيطا لملائمة البيانات العلمية لـ Mo و W وأعطت نتائج جيدة لهذا الغرض، ولكنهم وضعوا الكثير من الافتراضات مما جعلت النموذج صالحا للتطبيق فقط في وجود هذه الافتراضات.

هناك الكثير من المجموعات البحثية التي استخدمت دوال طاقة جهد شبه عديدة وبرامج محاكاة كمبيوتر لدراسة سلوك طاقة تماسك الجسيمات النانوية. حاول Qi et al [19] من ملائمة النتائج العملية لـ Mo و W باستخدام دالة طاقة جهد جسمين (two-body Lennard-Jone potential energy function) ((PEF)). الاعتماد على الحجم مرة أخرى موجود فيها ولكن النسبة بين طاقة التماسك للبلورة النانوية إلى طاقة تماسك المادة في الحالة الكتلية للعناصر سابقة الذكر لم تتوافق مع البيانات العلمية. مشكلة أخرى لهذا النموذج وهي انها أدخلت فقط حد جسمين وهذا ليس كافيا للعناصر غير الغازات النادرة لإعطاء استقرار مطلق للنظام. مجموعة أخرى [22] Barakat et al استخدمت نموذج PEF لجسمين وحصلت على ملائمة ممتازة لـ Mo و W باستخدام دالة جهد نوع Mie مع (m, k) بـ $(6, 5)$. لاستخدام هذه النموذج مشكلتين. المشكلة الأولى كما في النموذج السابق انه يشمل على جسمين والمشكلة الثانية هي بعض الحدود تعتبر حدود مدى قصير. لقد افترض ضمنا في النموذج ان تفاعلات مدى طويل مهملة وهذا غير مقبول فيزيائيا. نموذج اخر جيد يشمل الحجم والشكل والتركيب لحساب طاقة تماسك البلورة النانوية قدم بواسطة Qi [20] إلا انه محدود لأنه يطبق فقط على Cr وليس معمم على عناصر أخرى. النموذج الأخير الذي سيتم مناقشته هنا هو نموذج ظاهري بواسطة [23] Aslam et al والذي يستخدم نموذج PEF عددي يشمل على حدود جسمين بمدى طويل مثل كولوم وفاندرفال كحدود Lennard-Jones.



حديثاً صممت مجموعتنا [24] نموذجاً يشمل كلا من حدود الجسمين والثلاثة أجسام في نموذج PEF. حد الجسمين كان نوع Mie مع (m, k) ب $(4, 8)$. حيث أحدهما لحدود المدى القصير والآخر لحدود المدى الطويل. الثلاثة أجسام كانت حد ثنائي القطب – ثلاثي Teller – Axilord. الفرضية الوحيدة التي استخدمت في هذا النموذج هو اعتبار البلورة كروية وبالتالي أهمل معامل الشكل. يطبق النموذج على كل العناصر في الجدول الدوري ويعطي استقرار. استخدمت طريقة اعتماد معامل الجهد على الحجم (size dependent potential parameter (SDPP)) في هذا المشروع.

في هذه الورقة العلمية افترضت طريقة تقليل الطاقة (energy minimization (EM)) لإجراء حسابات طاقة التماسك واستقرار التركيب. هذه الطريقة هي فئة فرعية من الديناميكا الجزيئية حيث اعتبرت درجة الحرارة تساوي 0K. بالرغم من ان الطريقة بسيطة من ناحية المبدأ إلا انها تثبت بانها قوية في النتائج التي نتوقعها.

2. نموذج ودالة طاقة الجهد

لبناء النموذج افترضنا بلورة نانوية معدنية كروية في الحجم النانوي تتولد من تراكيب بلورية BCC مثالية وتركيبها الداخلي هو نفسه تركيب البلورة الكتلية. أخذت ذرة كذرة مركزية واقرب مسافة لأول جار اعتبرت نصف قطر أول قشرة واقرب مسافة لثاني جار اعتبرت كنصف قطر القشرة الثانية وهكذا. يمكن الحصول بسهولة على كلا من عدد القشور في البلورة النانوية ونصف قطر البلورة النانوية R_{cut} وعدد الذرات في كل قشرة وعدد الذرات الكلي (N) في البلورة النانوية.

يمكن التعبير عن طاقة الجهد لعدد N من الذرات المتفاعلة كمفكوك أجسام متعددة many-body expansion:

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

حيث ϕ_2 و ϕ_3 و..... هي طاقات تفاعل جسمين وثلاثة أجسام على التوالي. في العمل الحالي استخدمت التفاعلات الذرية من جسمين وثلاثة أجسام للمحاكاة واستنتاج طاقة التماسك والخواص المرتبطة بالتركيب. تستخدم دالة PEF لجسمين صيغة ميكانيكية إحصائية مبسطة لحساب الخواص الديناميكية



الحرارية المتعددة وتمكين العديد من الباحثين من إجراء حسابات محاكاة باستخدام أجهزة حاسوب أقل قوة. على كل حال أعطى النموذج نتائج غير متوقعة مع الكثير من التجارب [30]. بالإضافة إلى ذلك فإن التقريب من الرتبة الأولى (دالة PEF لجسمين) هو بالأخص غير مناسب للذرات بخلاف تلك التي لها تركيب قشرة مغلقة [31].

اقترحت دالة طاقة جهد تجريبية لوصف مجموعة ميكروية من عدد 3 إلى 13 ذرة في العام 1989 [32, 33]. وتم تعديلها في العام 1990 [34] بواسطة S. Erkoç. تعمل دالة طاقة الجهد PEF بشكل جيد لمجموعة ميكروية من عناصر عند تراكيب مختلفة [32, 33]. هناك دوال طاقة جهد تجريبية مختلفة لوصف التفاعلات بين الذرات في المادة الكتلية والمجموعات الصغيرة، مثل تلك التي اقترحها Person et al و Weber و Stillinger. بالرغم من تنبؤاتهم لاستقرار التركيب وطاقات التماسك كانت جيدة إلا أنها تتطلب تقييم 3 و 9 و 11 عامل على التوالي. على كل حال دالة طاقة الجهد التي قدمها Erkoç 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

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

و

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



كلا من ϕ_2 و ϕ_3 هما طاقات تفاعل جسمين وثلاثة أجسام على التوالي. دالة PEF لجسمين هي عبارة عن مجموع كلا من تحليل أجزاء التنافر وأجزاء التجاذب بواسطة حدود جاوسيان. يعبر عن دالة PEF لثلاثة أجسام بدلالة جزء الجسمين. بتوضيح أكثر $U(r_i, r_j)$ و $W[r_i, r_j, r_k]$ يعبر عنها على النحو التالي:

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

و

$$W[r_i, r_j, r_k] = U_{ij}f_{ijk} + U_{ik}f_{ikj} + U_{jk}f_{jki} \quad (6)$$

مع

$$f_{ijk} = e^{-[r_{ik}^2 + r_{jk}^2]/r_o^2} \quad (7)$$

بالمثل فان كلا من f_{ikj} و f_{jki} لها نفس الشكل مثل f_{ijk} مع قرائن مناسبة، و r_{ij} هي مسافة التفاعل بين الذرة i والذرة j . المعاملات A و α و n وجدت بدلالة ثابت القوة k ، ومسافة الاتزان r_0 وطاقة الاتزان ϵ_0 ووجدت من خلال شروط الاستقرار الثلاثة:

$$U_{ij}|_{r_{ij}=r_0} = \epsilon_0 \quad (8)$$

$$\left. \frac{\partial U_{ij}}{\partial r_{ij}} \right]_{r_{ij}=r_0} = 0 \quad (9)$$

$$\left. \frac{\partial^2 U_{ij}}{\partial r_{ij}^2} \right]_{r_{ij}=r_0} = k \quad (10)$$

بالحسابات البسيطة نحصل على قيم المعاملات الثلاثة وهي كما يلي:



$$A = -4\varepsilon_0 \quad (11)$$

$$\alpha = \ln(2) \quad (12)$$

و

$$n = \sqrt{\frac{r_0^2 k}{2|\varepsilon_0|}} - 2\alpha \quad (13)$$

يعبر عن الطاقة الكلية على النحو التالي:

$$\Phi = c_2\phi_2 + c_3\phi_3 \quad (14)$$

حيث c_2 و c_3 هي معاملات حرة يتم الحصول عليها من شرط الاستقرار $\partial\phi/\partial V=0$ ، والذي يعطي العلاقة التالية

$$c_2\phi'_2 + c_3\phi'_3 = 0 \quad (15)$$

حيث

$$\phi'_2 = \partial\phi_2/\partial V \quad (16)$$

و

$$\phi'_3 = \partial\phi_3/\partial V \quad (17)$$

يمكن إيجاد المعاملات c_2 و c_3 بالحل الأني للمعادلتين (14) و (15) من خلال بحساب ϕ'_2 ، ϕ'_3 ، ϕ_2 ، ϕ_3 ، وبالتالي فإن قيم c_2 و c_3 تحدد على النحو التالي:

$$c_3 = \Phi/[\phi_3 - \phi'_3\phi_2/\phi'_2] \quad (18)$$

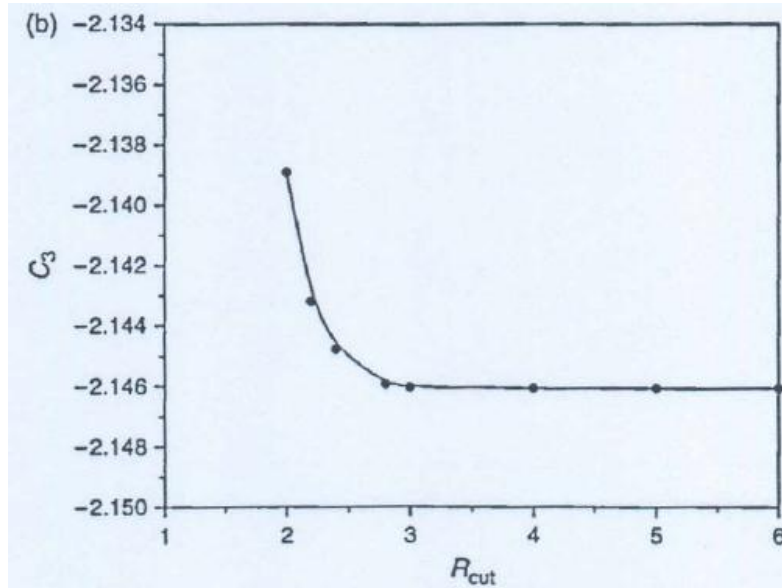
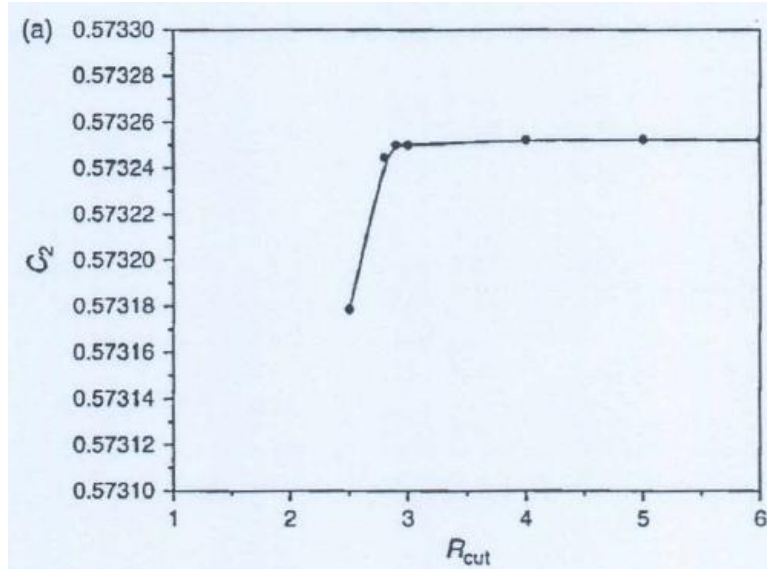
و

$$c_2 = -c_3\phi'_3/\phi'_2 \quad (19)$$



الجدول 1: الخواص الطيفية لعنصر Mo وعنصر W.

Element	r_0 [Å]	$-\varepsilon_0$ [eV]	k [eV/Å ²]	d_{nn} [Å]	ϕ [Å]
Mo	1.938	4.38	40.61	2.72	-6.20
W	2.425	5.00	20.00	2.74	-8.55



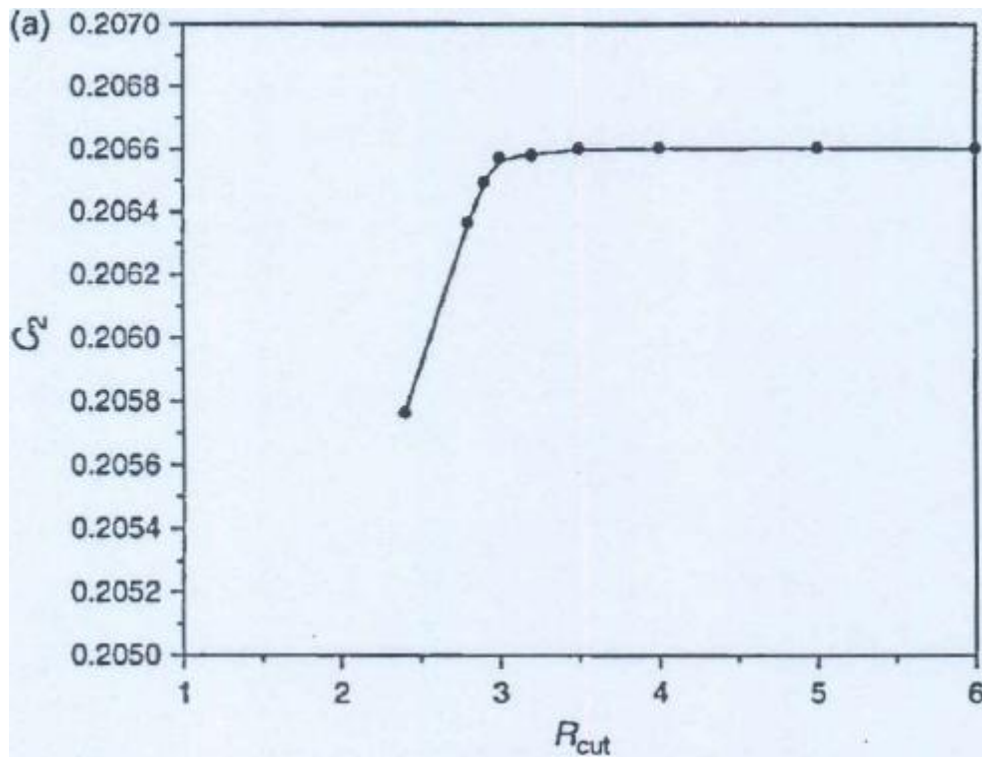
الشكل 1. (a) اعتماد جزء الجسمين لدالة EPEF (c_2) على الحجم لعنصر Mo بتركيب BCC كدالة في حجم البلورة النانوي R_{cut} . (b) اعتماد جزء الثلاثة أجسام لدالة EPEF (c_3) على الحجم لعنصر Mo بتركيب BCC كدالة في حجم البلورة النانوي R_{cut} .

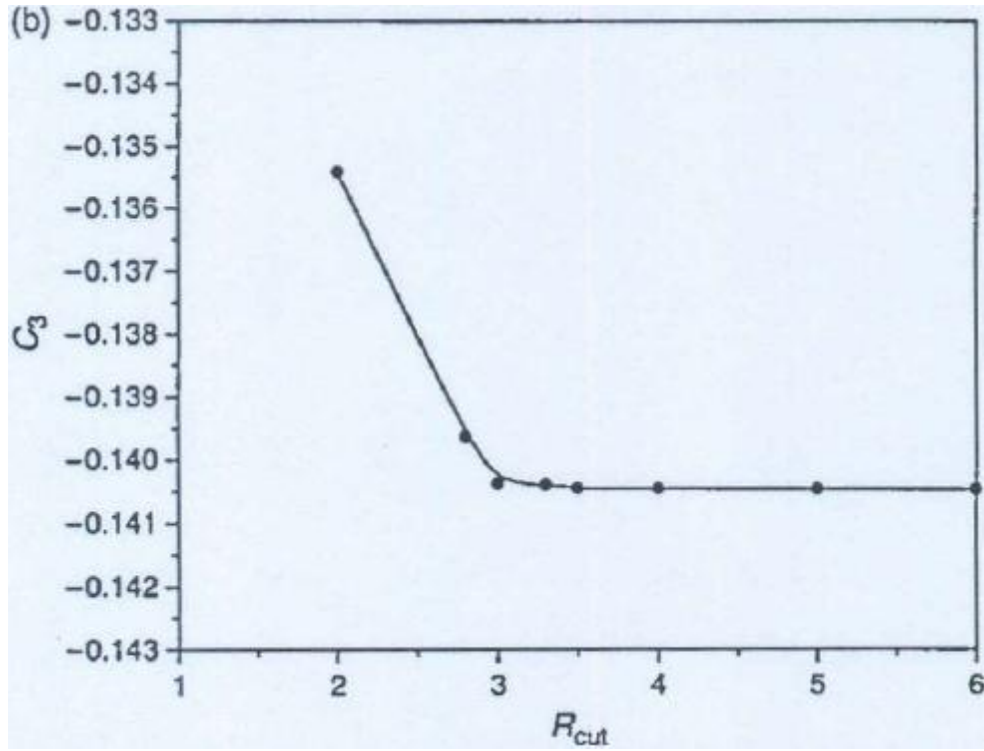
3. النتائج العددية والمناقشة

النموذج الموضح أعلاه ودالة PEF استخدمت لدراسة بلورات نانوية من Mo و W. المعاملات المستخدمة في حساب طاقة تماسك Mo و W موضحة في الجدول 1.

تم حساب المعاملين A و n مباشرة من المعادلات (11) – (13)، بينما المعاملين c_2 و c_3 هما دوال في عدد الذرات في N بلورة نانوية كما هو موضح في الشكل 1(a, b) لعنصر Mo والشكل 2(a, b) للعنصر W وبالتالي فإن c_2 و c_3 مع A و n معطاة في الجدول II.

يحدد كلا المعاملين c_2 و c_3 مشاركة دور الجسمين والثلاثة أجسام في طاقة التماسك. دور الثلاثة أجسام في نموذج EPEF هو مشاركة موجبة للطاقة الكلية للبلورة ويعمل كوسيلة تعديل وضبط دقيقة لطاقة التماسك. وكما يمكن ان نرى من الشكل 1 والشكل 2 ان اعتماد كلا من c_2 و c_3 على الحجم يصل لدقة تقدر بسبعة خانات من قيم تشبعها عند نصف قطر R_{cut} للبلورة النانوية $4d_{nm}$ لعنصرين محل الدراسة هنا. تم التحقق من هذه النتيجة من قبل لعناصر أخرى كثيرة [32].





الشكل 2. (a) اعتماد جزء الجسمين لدالة EPEF (c_2) على الحجم لعنصر W بتركيب BCC كدالة في حجم البلورة النانوي R_{cut} . (b) اعتماد جزء الثلاثة أجسام لدالة EPEF (c_3) على الحجم لعنصر W بتركيب BCC كدالة في حجم البلورة النانوي R_{cut} .

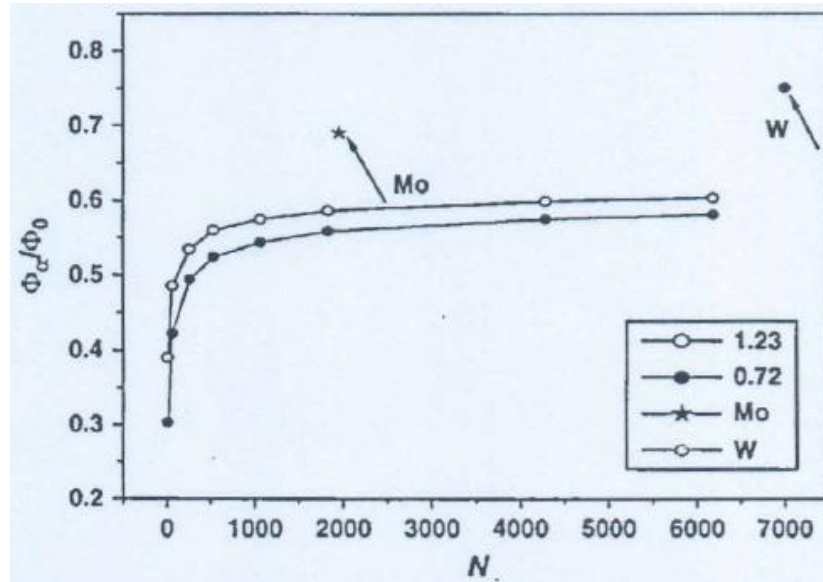
الجدول II. اجزاء الجسمين والثلاثة اجسام لنموذج EPEF (c_2 & c_3) لعنصر Mo و W بتركيب BCC والقيم المحسوبة لـ A و n .

Element	Structure	c_2	c_3	$-A$ [eV]	n
Mo	BCC	0.573252	-2.146064	17.52	2.786416
W	BCC	0.206602	-0.140455	20.00	2.043174

تم تنفيذ طريقة تقليل الطاقة (energy minimization (EM)) باستخدام دالة PEF والبحث عن الشكل الفراغي حتى تم تحديد الطاقة الأقل. تم حساب ادنى طاقات تماسك طبقا لنموذج EPEF لكلا من Mo و W كدالة في N، وتم رسم ادنى طاقة نسبية ϕ_a/ϕ_0 للتركيب BCC كما هو موضح في الشكل 3، حيث ϕ_0 هي طاقة تماسك المادة في الحالة الكتلية ومعطاة في الجدول I. البيانات العلمية الـ normalized المتوفرة بواسطة Kim et al. في 2002 المرجع [29] مشار لها باسهم لـ Mo عند N=2000 ذرة ولـ W عند N=7000 ذرة. من الواضح من الأشكال ان طاقة التماسك تعتمد على الحجم وتتقارب إلى 63.3% نحو الحالة الكتلية عندما N=6183 (Mo بتركيب BCC) والى 58.2% عند N=6183 (W بتركيب BCC). الحسابات المتوقعة لطاقة التماسك باستخدام نموذج EPEF اقل من النتائج العملية المنشورة في أبحاث علمية لعنصري Mo و W. في الجدول III مقارنة كمية بين النتائج العملية والنظرية لطاقة التماسك النسبية للتركيب BCC عند N=2000 و N=7000 ذرة.

على كل حال تحت هذه الافتراضات حيث المسافات الذرية عن الاتزان متساوية والبلورة النانوية كروية، فان النتائج الموضحة مقبولة.

كما ذكر من قبل القيم العملية الوحيدة المتوفرة لطاقات التماسك هي تلك لبلورات Mo و W النانوية [29, 36].



الشكل 3. اعتماد طاقة التماسك النسبية على حجم البلورة لبلورات Mo و W النانوية الكروية بتركيب BCC طبقا لنموذج EPEF.



الجدول III. مقارنة بين النتائج العملية والنظرية لطاقات التماسك النسبية لكلا من التراكيب FCC و BCC طبقا لنموذج EPEF.

Element	Number of atoms N	Theoretical EPEF	Theoretical Mie-type (m, k) is $(12, 6)$ ¹⁹	Experimental ratio
Mo	2000	0.58	0.84	0.68562
	7000	0.633	0.87	—
W	2000	0.56	0.84	0.75121
	7000	0.582	0.87	—

لقد أفيد ان طاقة التماسك لبلورة Mo النانوية من الحجم $N=2000$ تساوي 4.25 eV/atom في حين ان طاقة التماسك لـ Mo في الحالة الكتلية يساوي 6.2 eV/atom . على الجانب الاخر فان طاقة التماسك لبلورة W النانوية بحجم $N=7000$ تساوي 6.42 eV/atom وفي الحالة الكتلية تساوي 8.55 eV/atom . كما هو موضح في الشكل 3، فان طاقة التماسك النسبية لكل من Mo و W تزداد في البداية بسرعة مع زيادة الحجم البلورة النانوية حتى تصل لـ 58% و 56% من القيم في الحالة الكتلية لعنصرين Mo و W على التوالي عند $N=2000$ atoms. مع زيادة عدد الذرات تزداد طاقة التماسك النسبية تدريجيا حتى اعلى قيمة تصلها عندما يكون عدد الذرات 10000 ذرة.

4. الاستنتاج

نستنتج ان استخدام دالة طاقة جهد Ercok للأجسام المتعددة الممتدة لتوقع طاقة تماسك البلورات النانوية المعدنية الكروية. دعمت الحسابات بالنتائج العملية وقد أعطت توافق مناسب. تتناقص طاقة التماسك مع تناقص حجم البلورة النانوية. كما تم توضيح اعتماد طاقة التماسك على مدى الجهد. النموذج والطريقة المستخدمة في هذا المشروع يمكن ان تستخدم لدراسة خواص البلورات النانوية.

تمت الترجمة في المركز العلمي للترجمة

8-3-2012

www.trgma.com