



دالة طاقة جهد تجريبية لأجسام عديدة للفضة والذهب: تطبيع على العناقيد الميكروية

Empirical many-body potential energy function for silver and gold: application to microclusters

S. Erkoç

تم إجراء تعديلات على دالة جهد تجريبية لأجسام عديدة (PEF) طورت حديثاً وحددت معاملات لعناصر الفضة والذهب. تشتمل دالة PEF على تفاعلات ذرية من جسمين وثلاثة أجسام، وتحقق طاقة التماسك لكل ذرة لكلا من المادة في حالتها الكتلية وكذلك استقرارها، وتعطي معامل ينح الحجمي (bulk modulus) بشكل جيد. تم دراسة استقرار البنية التركيبية وطاقات العناقيد الميكروية لهذين العنصرين المحتوية على ثلاثة إلى سبعة ذرات. لقد وجد ان الشكل المثالي للثلاثيات وتشكيلات ثلاثية الأبعاد لعناقيد من أربعة إلى 7 ذرات ذرات هي الأكثر استقراراً من ناحية الطاقة. التشكيلات العنقودية الحالية متفقة مع القيم المتوفرة في البحوث العلمية.



1. مقدمة Introduction

افتترضت دوال طاقة جهد تجريبية عديدة لتفاعلات الجسمين والثلاثة أجسام وطبقت على العديد من الأنظمة في العقد الأخير [1-4]. حديثاً قمنا بتقديم دالة طاقة جهد (PEF) تجريبية جديدة لأجسام عديدة (من الآن فصاعداً سنشير لها بـ I) واستخدمت لدراسة خواص البنية التركيبية لعناقيد من ثلاثة إلى أربعة ذرات من عناصر ذات تراكيب بلورية مختلفة. تشمل PEF على تفاعلات ذرية لجسمين وثلاثة أجسام. هنا نحن قمنا بتعديل PEF في I ومعاملاتها لعنصري الفضة Ag والذهب Au في التركيب البلوري من الشكل FCC، ومن ثم قمنا بدراسة استقرار التركيب وطاقات العناقيد الميكروية لهذه العناصر المحتوية على ثلاثة إلى سبعة ذرات.

2. دالة طاقة الجهد The potential energy function

طاقة التفاعل الكلية لنظام من عدد N من الذرات يمكن التعبير عنه بصفة عامة على أنه ممتدة أجسام عديدة

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

حيث $\Phi = \phi_2 + \phi_3 + \dots + \phi_n + \dots$ تمثل طاقات تفاعل جسمين وثلاثة أجسام وعدد n من الأجسام على التوالي. يمكن التعبير عن حدود هذه الأجسام المتعددة بدلالة مواقع الذرات في النظام على النحو التالي:

$$\phi_2 = \sum_{i < j} U_{ij}, \quad (2)$$

$$\phi_3 = \sum_{i < j < k} W_{ijk}, \quad (3)$$

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

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



و

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

حيث

$$f_{ijk} = \exp[-(r_{ik}^2 + r_{jk}^2)/r_0^2] ; \quad (6)$$

بالمثل f_{jki} و f_{ikj} لهما نفس الشكل مثل f_{ijk} بمعاملات مناسبة، و r_{ij} هي المسافة البينية بين الذرتين i و j .
المعاملات (A, α, n) لجهد الزوج يعبر عنها بطريقة تحليلية بدلالة مسافة الاتزان (r_0) ، وطاقة الاتزان (ϵ_0) ، وثابت القوة عند الاتزان (k) للثنائيات (dimer)،

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

طاقة التفاعل الكلية للنظام تم تحديدها في I على النحو التالي:

$$\Phi = \phi_2 + B\phi_3 , \quad (8)$$

حيث B هي معامل الثلاثة أجسام، والتي يمكن ان تحدد من خلال مساواة طاقة التفاعل الكلية لذرة مفردة في كتلة المادة إلى طاقة التماسك في المادة لكل ذرة عند تراكيب بلورية محددة.

في هذه الورقة العلمية قمنا بإعادة التعبير عن طاقة التفاعل الكلية للنظام على النحو التالي:

$$\Phi = C_2\phi_2 + C_3\phi_3 , \quad (9)$$

حيث C_2 و C_3 هي معاملات سنقوم بتحديددها. اذا اعتبر احد شرط استقرار المادة الكتلية عند درجة حرارة $T=0$ ، $K(\partial\Phi/\partial V=0)$ ، يمكننا ان نكتب نفس صيغة المعادلة (9) على النحو التالي

$$0 = C_2\phi_2' + C_3\phi_3' ; \quad (10)$$

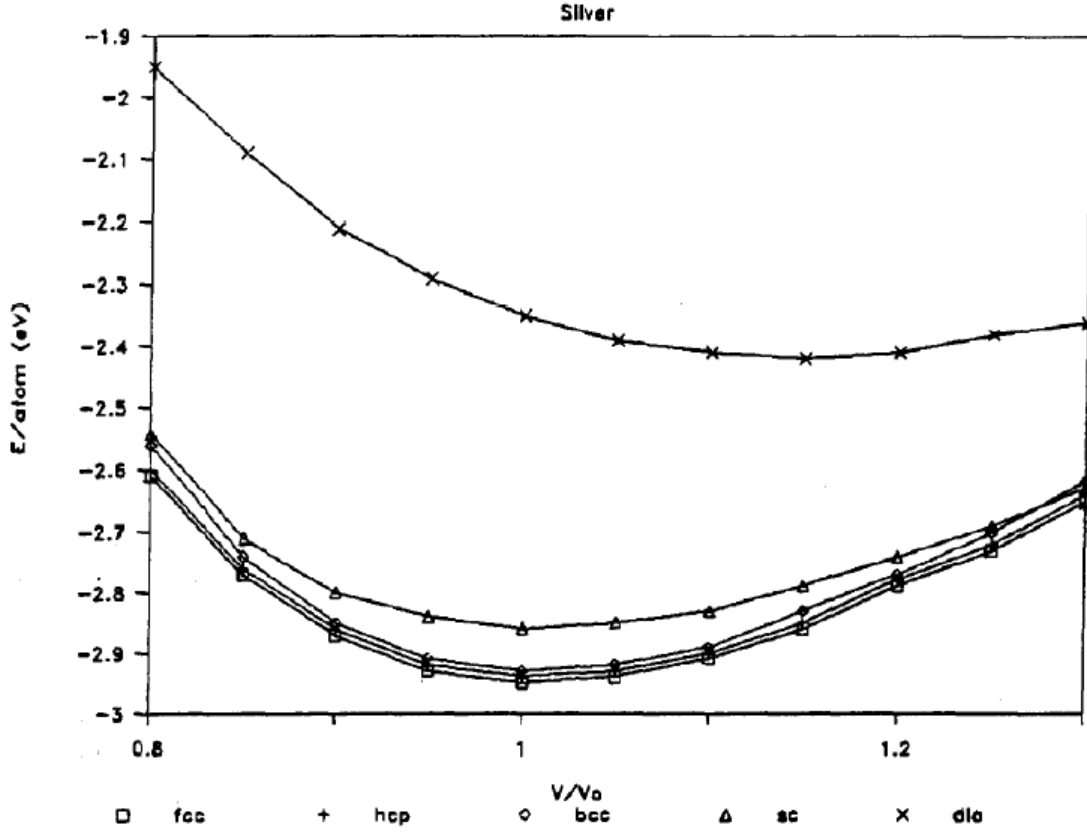


هنا الإشارة ، تشير للمشتقة الأولى بالنسبة للحجم. يمكن بسهولة حساب C_2 و C_3 بالاعتماد على المعادلتين (9) و (10). في المعادلة (9)، الطرف الأيسر من المعادلة اخذ على انها طاقة التماسك الكتلية لكل ذرة. مجاميع الشبكة البلورية $\varphi_2, \varphi_3, \varphi'_2, \varphi'_3$ يمكن ان تحسب من الشبكة البلورية المنشأة لعنصر خاص تحت الدراسة. في هذه الشكل المعدل، تحقق معادلة PEF كلا من طاقة التماسك الكتلية وشرط الاستقرار الكتلي بالتمام والكمال.

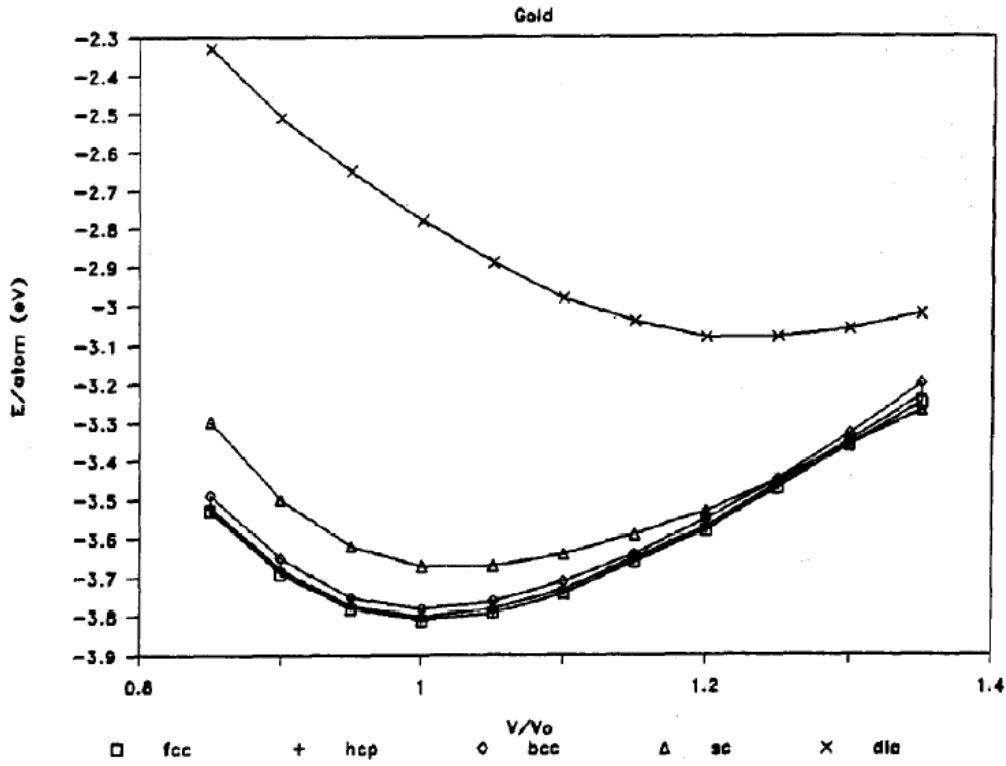
3. العناقيد الميكروية Microclusters

طبقت دالة PEF الجديدة لدراية استقرار البنية التركيبية وطاقات عناقيد ميكروية من 3 إلى 7 ذرات لعنصري الفضة Ag والذهب Au بتركيب بلوري من الشكل FCC. قبل حساب العنقود قمنا بفحص دوال PEF لاستقرار التركيب الكتلي. طاقة التفاعل الكلية لكل ذرة مقابل الحجم الذري في تراكيب بلورية مختلفة موضح في الشكلين 1 و 2 للفضة Ag والذهب Au على التوالي. دوال FEF تعطي التركيب FCC هو الأكثر استقرارا لكلا العنصرين.

المعاملات المستخدمة في الحسابات معطاة في الجدول 1. معاملات الجهد المحسوبة معطاة في الجدول 2.



الشكل 1. تغير طاقة التماسك الكتلية لكل ذرة مقابل الحجم الذري لـ Ag لتراكيب بلورية مختلفة. V_0 هي قيمة الحجم الذري التجريبي في التركيب FCC، $V_0=17.068 \text{ \AA}^3$ [3].



الشكل 2 نفس الشكل 2 لكن للذهب Au، $V_0=16.891 \text{ \AA}$ [3].

الجدول 1 المعاملات المستخدمة في الحسابات

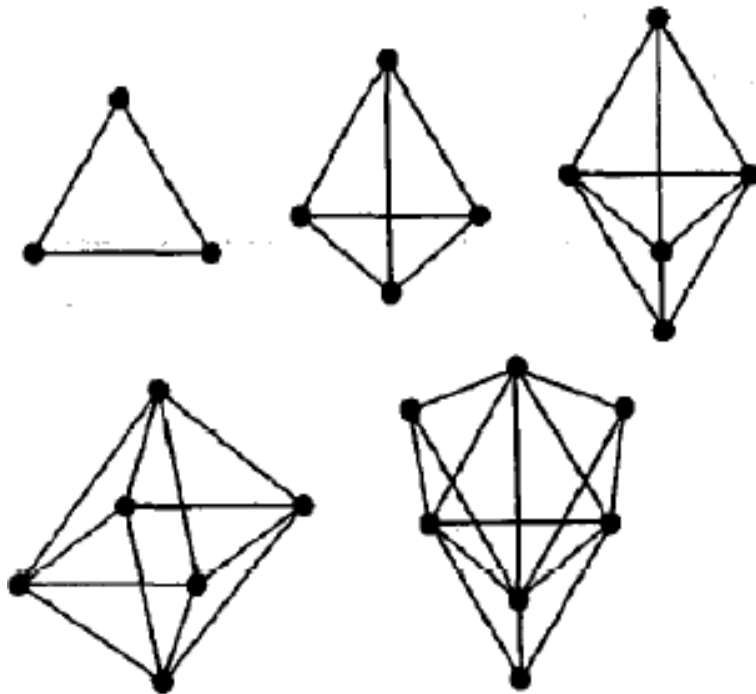
Element	r_0 (Å) [6]	$-\epsilon_0$ (eV) [6]	k (eV/Å ²) [6]	d_{nn} (Å) [7]	$-\Phi$ (eV) [7]
Ag	2.48	1.65	7.34	2.89	2.95
Au	2.47	2.29	13.20	2.88	3.81

الجدول 2 معاملات الجهد المحسوبة $\alpha = \ln(2)$ لكلا العنصرين

Element	A (eV)	n	C ₂	-C ₃	B _m (eV/Å ³)	
					cal.	exp. [6]
Ag	6.60	2.31235142	0.2338381	0.1640650	0.62	0.68
Au	9.16	2.80695973	0.2459298	0.1768174	0.96	1.13

معامل الثلاثة أجسام (C_3) له قيمة سالبة لكلا العنصرين، وهذا يعني ان تفاعل الثلاثة أجسام له مساهمة موجبة للطاقة الكلية. في حساب معاملات الجهد C_2 و C_3 ، فان مجاميع الشبكة البلورية قد تم حسابها لنصف قطر القطع المحدد مسبقا لـ $4.5d_{nn}$ ، والذي يعطي دقة تصل لسبعة خانات في المعاملات، حيث d_{nn} هي المسافة لأقرب جوار في الشبكة البلورية.

تم حساب معامل ينج الحجمي للفضة والذهب أيضا من العلاقة $B_m = V \partial^2 \Phi / \partial V^2$. قيم معاملات ينج المحسوبة معطاة في الجدول 2 بالمقارنة مع القيم العملية المستخلصة عند درجة حرارة $T=0K$ [8]. دوال PEF الحالية تعطي قيم معامل ينج الحجمي باقل بنسبة 1% و 18% من القيم التجريبية (العملية) المقابلة للفضة والذهب على التوالي. للفضة، التوافق بين القيم المحسوبة والعملية جيدة جدا وللذهب اعتبرت على انها مقبولة.



الشكل 3. التراكيب الأكثر استقرارا من ناحية الطاقة لكلا من العناقيد الميكروية من الفضة Ag_n والذهب Au_n . كل المسافات بين الذرات المتجاورة والأقرب لبعضها البعض لها نفس القيمة في العنقود.



في تطبيقات العناقيد تم حساب الطاقة الكلية للعنقود لشكل هندسي معطى. لقد قمنا بتقليل الطاقة الكلية من خلال تغيير المسافات بين الذرية. تم اعتبار العديد من نماذج العنقود لكل مجموعة، ومعظم التراكيب الأكثر استقرارا تم اختيارها. التراكيب العنقودية الأكثر استقرارا موضحة في الشكل 3. المسافات بين الذرية المقابلة والطاقات معطاة في الجدول 3. التغير لمتوسط طاقة التفاعل لكل ذرة مقابل حجم العنقود، بشكل اخر عدد الذرات في العنقود، موضح في الشكل 4، والذي يوضح ما هو متوقع. مساهمة طاقة التفاعل لثلاثة أجسام في تزداد مع زيادة حجم العنقود. اختلاف النسبة لطاقة تفاعل الجسمين والثلاثة أجسام مقابل حجم العنقود موضحة في الشكل 5.

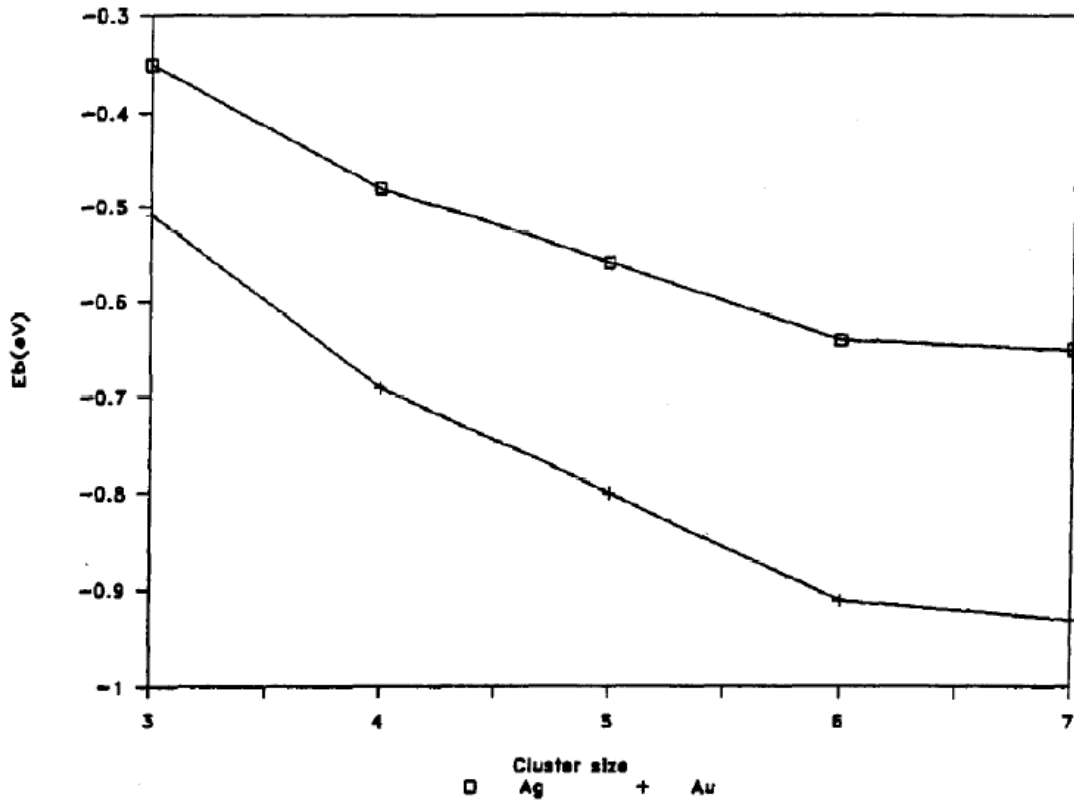
المقارنة للنتائج الموضحة هنا مع القيم المنشورة في البحوث العلمية هي على النحو التالي:

Ag_n وجد ان الشكل المثلي لـ Ag هو الأكثر استقرارا [6]. Basch [9] في حساباته ab initio وجد ان طاقات المستوى الأرضي للتشكيلات الخطية والمثلثة الشكل لـ Ag_3 تكون قريبة جدا من بعضها البعض، لكنه لم يتم ضبط افضل مسافة بين الذرات – حدد قيمة ثابتة وهي 2.778 \AA . الأشكال الخطية والثلاثية الأبعاد لـ Ag_4 هي في الأغلب متحللة طاقيا (energetically degenerate) [6, 10]. طريقة DIM [10] تعطي الطاقة للشكل الثلاثي الأبعاد (الهرم المثلي trigonal pyramidal) اقل قليلا من الشكل الثنائي الأبعاد (المربع). لعناقيد Ag ، الملاحظة العملية [11] والحسابات النظرية [10, 12] كلاهما تتوقع التركيب (الهرم الثنائي المثلي trigonal-bipyramidal) هي الأكثر استقرارا. لـ Ag_5 تعطي طريقة DIM [10] الشكل الهرمي المزدوج المربع square bipyramidal الأكثر استقرارا.

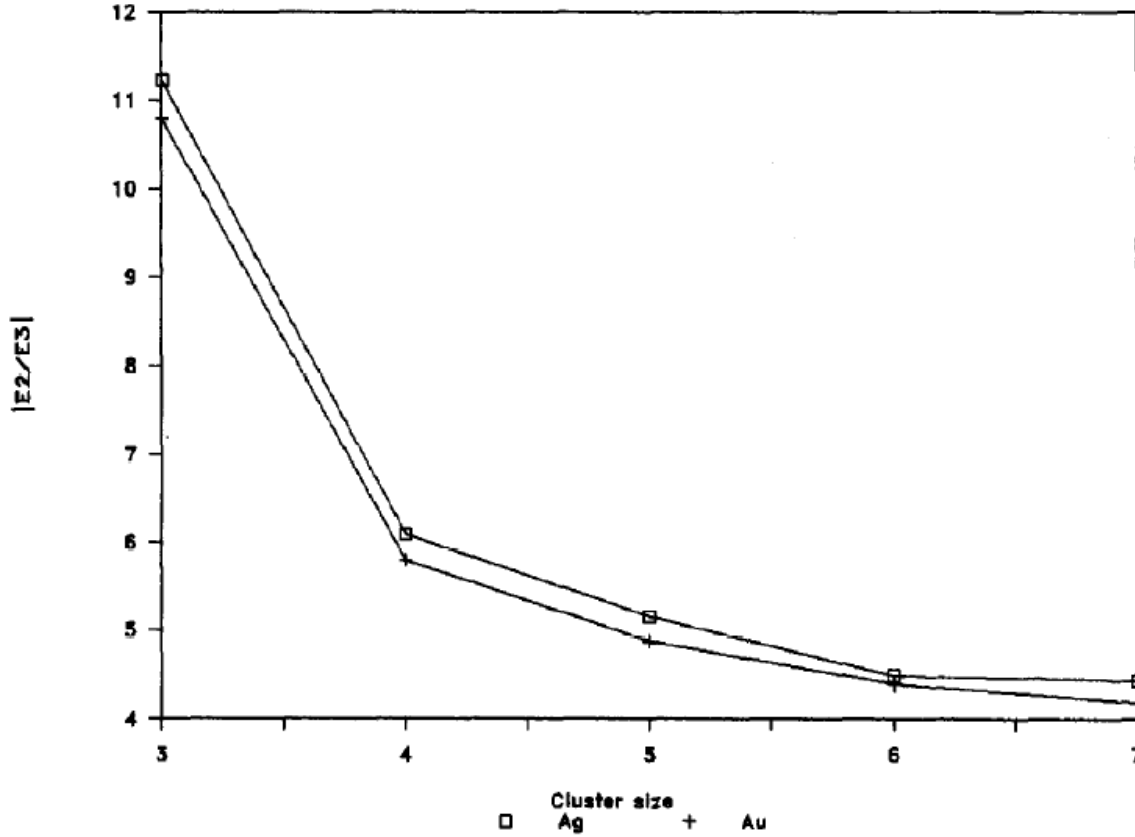


الجدول 3: المسافات بين الذرات المحسوبة α (بوحدة Å) وطاقات العنقود (بوحدة eV) لأكثر العناقيد استقرارا. E_2 و E_3 هي مشاركة الجسمين والثلاثة اجسام على التوالي، لطاقة العنقود الكلية، $E_T = E_2 + E_3$ ، و E_b هي متوسط طاقة التفاعل لكل ذرة في العنقود، و $E_b = E_T/N$

Cluster	a	$-E_2$	E_3	$-E_T$	$-E_b$	$ E_2/E_3 $
Ag ₃	2.518750	1.153862	0.102875	1.050987	0.350329	11.2298
Ag ₄	2.568750	2.279697	0.374231	1.905466	0.476367	6.0917
Ag ₅	2.590625	3.450350	0.669056	2.781294	0.556259	5.1570
Ag ₆	2.603125	4.869167	1.043177	3.825990	0.637665	4.4975
Ag ₇	2.575000	5.892997	1.326396	4.566602	0.652372	4.4429
Au ₃	2.500000	1.685388	0.156170	1.529218	0.509739	10.7920
Au ₄	2.543750	3.332704	0.574524	2.758180	0.689545	5.8008
Au ₅	2.562500	5.030726	1.030274	4.000452	0.800091	4.8829
Au ₆	2.571875	7.059018	1.604479	5.454539	0.909090	4.3996
Au ₇	2.546875	8.522397	2.033625	6.488772	0.926967	4.1907



الشكل 4. تغير متوسط طاقة التفاعل الكلية لكل ذرة في العناقيد الميكروية مقابل حجم العنقود (□) Ag، و (+) Au.



الشكل 5. تغير نسبة طاقة تفاعل الجسمين والثلاثة أجسام في العناقيد الميكروية مقابل حجم العنقود (□) Ag، و (+) Au.

Au_n . ذكر ان الشكل المثلي لـ Au_3 هو الأكثر استقرارا [6]. باستخدام دالة PEF التجريبية لـ Lennard-Jones و Axilrod-Teller في حساب المحاكاة الديناميكية، الشكل الرباعي لـ Au_4 كان يعطي الأكثر استقرارا [13]. طريقة DIM [10] تعطي أشكال الهرم المثلي والهرم الثنائي المثلي والهرم الثنائي المربع لعناقيد Au_4 و Au_5 و Au_6 على انها الأشكال الأكثر استقرارا على التوالي.

التوجه العام هو ان الشكل المثلي في عناقيد الثلاثة ذرات والتشكيلات الثلاثية الأبعاد في عناقيد من 4 إلى 7 ذرات هي الأكثر استقرارا من ناحية الطاقة. في الحسابات السابقة (في I)، الشكل المثلي للثلاثيات والشكل الرباعي لـ tetramers (شيء مكون من اربع وحدات فرعية) لنفس العناصر وجدت على انها الأكثر استقرارا. في الحسابات الحالية وجدت التراكيب الأكثر استقرارا من ناحية الطاقة للعناقيد ذات الثلاثة ذرات



تكون في شكل المثلث، والعناقيد من أربعة ذرات تكون في شكل رباعي، والعناقيد من خمسة ذرات تكون في شكل هرمي ثنائي مثلثي، والعناقيد من ستة ذرات تكون في شكل هرمي ثنائي مربع، وأخيرا العناقيد من سبعة ذرات تكون في شكل يشبه شكل ثلاثة أشكال رباعية الأوجه الثلاثة متصلة بالشكل الرباعي الثلاثة لتشكل تركيب ثلاثي الأبعاد مدمج. النتائج المدرجة هنا متفقة بشكل جيد مع القيم المتوفرة في البحوث العلمية.

تمت الترجمة في المركز العلمي للترجمة

www.trgma.com

11 - 5 - 2012