

شبیه‌سازی سطح (۱۰۰) شبکه fcc پلاتین و طلا به روش مونت - کارلو

غلامعباس پارسافر، کورش خسروی دارانی

اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده شیمی

پذیرش برای انتشار: ۲۶ خردادماه ۷۵

دریافت: ۱۷ اردیبهشت ۷۵

چکیده: با استفاده از روش مونت - کارلو سطح (۱۰۰) شبکه مکعبی مرکز سطحی فلزات طلا و پلاتین شبیه‌سازی شده است. معادله پتانسیلی که برای توصیف رفتار اتمهای تشکیل‌دهنده این سطوح مورد استفاده قرار گرفته، پتانسیل ساتن و چن است. این تابع پتانسیل اختصاصاً برای سیستمهای متشكل از هسته‌های غرطه‌ور در دریای الکترونی طراحی شده است که در آن انرژی پتانسیل هر اتم به چگالی الکترونی محیطی بستگی دارد که در آن قرار گرفته است. همین بستگی، این معادله را در زمرة پتانسیلهای بسیاری قرار می‌دهد.

با افزایش دما، اتمهای سازنده سطح به موقعیتهای خالی روی سطح منتقل می‌شوند. این جایه‌جاییها منجر به افزایش تعداد ناراستیها، افزایش سطح شبکه و تغییر عدد کوئورینانسیون می‌شود. در هر انتقال، فقط یک گام، یعنی انتقال به نزدیکترین موقعیت خالی همراه با این انتقال همین باعث می‌شود که سیستم در یک حالت جدید انرژی قرار بگیرد. حرکتهای اولیه منجر به افت و خیزهای شدیدی در انرژی سیستم می‌شود ولی با گذشت مدت زمان نسبتاً طولانی، یعنی هنگامی که تعداد گامها از مرتبه چند صدهزار شود، تغییرات انرژی سیستم به ازای یک گام خیلی جزئی خواهد شد و با ترتیب بسیار خوبی می‌توان از افت و خیز در انرژی چشم پوشید و آرایش حاصل را به عنوان حالت پایدار سیستم در دمای مورد بررسی درنظر گرفت. در این محاسبات، برهمنکنش هر ذره با اولین و دومین همسایه نزدیک آن درنظر گرفته می‌شود و انتقالهایی پذیرفته می‌شوند که انرژی آنها با توجه به ضریب بولتزمن مناسب باشد. درنهایت اندازه سطح را به صورت تابعی از دما به دست آورده‌یم. نتایج محاسبات نشان می‌دهند که وقتی قسمتی از سطح از اتم خالی می‌شود، سایر انتقالها عمدهاً طوری صورت می‌گیرند که اندازه این حفره بزرگ شود. جهت حصول اطمینان از صحبت عملیات شبیه‌سازی، از معادله شوتکی استفاده شد؛ به این ترتیب که خطی بودن لگاریتم طبیعی نسبت تعداد نقصهای ایجاد شده به کل تعداد اتمها بر حسب معکوس دما مورد تأیید قرار گرفت.

۴۰۰ مقدم

W(۱۰۰) [۷] اشاره کرد.

شبیه‌سازی یک سیستم به روش مونت - کارلو را به طور خلاصه می‌توان چنین توصیف کرد: ابتدا یک حالت اولیه برای سیستم انتخاب می‌شود. این انتخاب هم می‌تواند توسط شخص محقق صورت بگیرد و هم توسط کامپیوتر یا استفاده از یک مولد اعداد تصادفی. اما آنچه از اهمیت بیشتری برخوردار است تولید حلقة بعدی زنجیر آرایش‌های گوناگون سیستم است. عموماً هر حالت با استفاده از مولد اعداد تصادفی تولید و سپس توسط کامپیوتر، تفاوت انرژی حالت اولیه و حالت ثانویه (ΔU) محاسبه می‌شود. اگر $0 \leq \Delta U \leq \Delta U_{\max}$ آنگاه حالت ثانویه پذیرفته می‌شود ولی اگر اختلاف انرژی بین این دو حالت بزرگتر از صفر باشد، احتمال پذیرفتن حالت جدید برابر با $\exp(-\Delta U/k_B T)$ خواهد بود. به این ترتیب که یک عدد تصادفی بین صفر تا یک به طور یکنواخت تولید می‌شود. اگر عدد تولید شده از ضریب بولتزمن کوچکتر باشد حالت جدید

روش مونت - کارلو برای اولین بار در اوخر جنگ جهانی دوم در یک مرکز تحقیقات سری برای بررسی مسائل حفاظت اتمی به کار گرفته شد. اما بعدها این روش در بسیاری از شاخه‌های علوم به طور وسیع مورد استفاده قرار گرفت. متropولیس و همکارانش [۱] از این روش برای شبیه‌سازی مدل کره سخت دو بعدی استفاده کردند. روزنبالت و روزنبالت [۲] این محاسبات را تا سه بعد گسترش دادند و همچنین در سیستم دو بعدی از پتانسیل لنارد - جونز استفاده کردند. البته بعدها معادله لنارد - جونز برای گاز سه بعدی نیز به کار گرفته شد [۳]. روش مونت - کارلو همچنین برای بررسی پارامتر نظم در آلیاژها [۴] و مدل آیزنینگ در دو بعد [۵] استفاده شده است. از موارد کاربرد این روش در سالهای اخیر می‌توان به بررسی سیتیک جذب بر روی سطوح فلزی و دفع هیدروژن اتمی از روی آن [۶] و یا به شبیه‌سازی حرکت هیدروژن جذب شده بر روی سطح

سطوح به عمل آمد. پتانسیل داو و باسکر [۱۱] و پتانسیل فینیس و سینکلایر [۱۲] هر دو در ۱۹۸۴ و مدل چسب^۲ [۱۳] در ۱۹۸۸ شاخصترین مدل‌های ارائه شده برای توصیف سطوح فلزی هستند و در نهایت معادله پتانسیل ساتن و چن [۱۴] که در ۱۹۹۰ با استفاده از تجربیات همه آنها طراحی و ارائه شد. قبل از بررسی دقیق این پتانسیل ذکر یک نکته ضروری به نظر می‌رسد و آن شکل کلی همه این معادلات است که، علی‌رغم این که از ایده‌های مختلفی بدست آمده‌اند و به روش‌های متفاوتی تعیین پارامتر شده‌اند، همگی از یک پتانسیل دوذره‌ای در قسمت دافعه و یک جمله بس‌ذره‌ای در قسمت جاذبه که به محیط اطراف اتم بستگی دارد، تشکیل شده‌اند. به عبارت دیگر، تابع پتانسیل که در شکل سنتی آن فقط تابعی از^۳ $U(r, \rho)$ ، در آمده است. این پتانسیلها می‌توانند پذیره و اهلش درونی را پیش‌بینی کنند [۱۵].

پتانسیل ساتن و چن

شکل کلی این پتانسیل که در سال ۱۹۹۰ میلادی براساس مدل فینیس و سینکلایر ارائه شد به صورت زیر است

$$U(r, \rho) = \epsilon \left[\frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum V(r_{ij}) - C \sum_i \sqrt{\rho_i} \right] \quad (1)$$

که

$$V(r_{ij}) = \left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^n, \quad \rho_i = \sum_j \left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^m \quad (2)$$

که در آن a ثابت طول شبکه، ϵ ثابت انرژی شبکه، و n, m فاصله بین ذرات i و j است. n ثابت‌هایی هستند که با توجه به خصوصیات فیزیکی بلور فلزی مانند مدول کپه‌ای^۴ تعیین می‌شوند، C چگالی الکترونی اطراف اتم^۵ است که در مطالعات داو و باسکر با استفاده از نظریه بستگی قوی ثابت می‌شود که بستگی تابع پتانسیل به چگالی الکترونی به صورت رادیکالی است [۱۶]. در نهایت، برای سادگی معادله پتانسیل و استفاده از آن در عملیات شبیه‌سازی براساس مدل چسب، چگالی الکترونی به صورت یک برهمنهی از فاصله همسایگان در نظر گرفته می‌شود. درنتیجه، علی‌رغم این که تابع به صورت ذاتی یک تابع بس‌ذره‌ای است اما عبارتها باید که به طور صریح برهمنشاهی سه ذره یا بیشتر را نشان دهد در آن ظاهر نشده است. C ضریب ثابتی است که اگر مشتق مرتبه اول تابع پتانسیل نسبت به a را، جایی که شکه در حالت تعادل است، مساوی صفر قرار دهیم خواهیم داشت

پذیرفته می‌شود. در این روش که به روش متropولیس معروف است معمولاً برای جلوگیری از اتلاف وقت کامپیوتر، از بررسی حرکتها باید تغییر انرژی آنها عدد مثبت و بسیار بزرگی باشد اجتناب می‌شود و همچنین سعی می‌شود نحوه انتقال سیستم به حالت جدید به گونه‌ای باشد که حداقل نیمی از حرکتها انجام شده پذیرفته شوند [۸].

همان‌گونه که از توضیحات بالا مشاهده می‌شود، روش متropولیس برای رد یا قبول حرکتها باید فقط منجر به تغییر انرژی می‌شوند یا، به عبارت دیگر، برای شبیه‌سازی مجموعه بُندادی (کانونیکال) طراحی شده است. حال اگر طی یک حرکت علاوه بر تغییر انرژی، تغییر حجم (ΔV) هم وجود داشته باشد (مانند مجموعه همدم - همفشار) احتمال پذیرفتن حالت جدید برابر با $\exp(-\beta(p\Delta V + \Delta U))$ خواهد بود. اگر تغییرات انرژی همراه با تغییر در تعداد ذرات باشد (مجموعه بُندادی بزرگ) احتمال پذیرفتن حالت جدید، بسته به این که نحوه تغییر در تعداد ذرات چگونه باشد، از تابع تقسیم مجموعه بُندادی بزرگ استخراج می‌شود [۹].

پتانسیلهای بس‌ذره‌ای

در اوایل دهه ۱۹۸۰، تلاشهای زیادی برای شبیه‌سازی سطوح بلورها با استفاده از معادله پتانسیل لنارد-جونز به عمل آمد [۱۰]. هرچند که با استفاده از این پتانسیل، سطوح بعضی از انواع شبکه‌ها به خوبی مدل‌سازی شد ولی هیچگدام نتوانستند رفتار سطوح شبکه‌های فلزی را شبیه‌سازی کنند. پتانسیل لنارد-جونز که از یک عبارت دافعه کوتاه - برد و یک عبارت جاذبه بلند - برد تشکیل شده است، نیروهایی را می‌تواند توصیف کند که در آنها پیوند شیمیایی وجود نداشته باشد، نظری برهمکنش میان اتمهای گازهای نادر یا مولکولهای کرویی چون متان، از طرف دیگر، معادله‌ای مانند پتانسیل مورس هم که می‌تواند انرژی پیوند شیمیایی یک مولکول دو اتمی را به خوبی توصیف کند تیز نتوانست برای توصیف رفتار فلزات به کار رود، زیرا در فلز پیوندهای از الکترونهای ناجایگزینه تشکیل شده‌اند و این در حالی است که پتانسیل مورس برای پیوندی با الکترونهای جایگزینه بین دو هسته به کار می‌رود. از همه مهمتر این که به طور تجربی مشاهده شده است که با کاهش عدد کوئور دینانسیون در سطح نسبت به توده، شاهد بروز پدیده‌ای به نام واهلش درونی^۱ در اکثر سطوح فلزی هستیم که حاکی از کم شدن فضای بین - لایه‌ای در سطح است. ولی پتانسیلهای دوذره‌ای مانند پتانسیل لنارد-جونز وجود واهلش خارجی را پیش‌بینی می‌کند. بدین دلیل از چنین پتانسیلهایی در محاسبات استفاده نکردند. در سالهای آخر دهه هشتاد و سالهای آغازین دهه نود میلادی، کوشش‌های فراوانی برای فرمولبندی یک پتانسیل مناسب برای

جدول ۲. تعداد همسایگان، فاصله آنها از اتم مرجع و E برای شبکه کامل وجوده مرکز پرپلاتین.

ردیف	همسایگان	اول	دوم	سوم	چهارم	پنجم	ششم	هفتم	هشتم
تعداد	۱۲	۶	۶	۲۴	۱۲	۲۴	۲۴	۸	۴۸
همسایگان									
فاصله از ام مرجع ^۱		$\sqrt{8}/2$	$\sqrt{2}/2$	$\sqrt{7}/2$	$\sqrt{6}/2$	$\sqrt{5}/2$	$\sqrt{7}/2$	$\sqrt{2}$	$\sqrt{8}/2$
مردیف ^۲		۳۸۴	۳۷۵	۳۱۶	۶	۰۹۱	۰۲۴۶	۰۳۳۰	۰۹۰۰۶

۱. فاصله‌ها بر حسب طول یال سلول شبکه کامل مکعبی مرکز سطحی.

جدول ۱. پارامترهای مربوط به پتانسیل ساتن و چن برای شبکه و جووه مرکز پرفلزات مختلف.

Al	Pb	Au	Pt	Pd	Rh	Cu	Ni
۶	۷	۸	۷	۶	۶	m	
۷	۱۰	۱۰	۱۲	۹	۹	n	
۱۶۰۰۰	۳۴۰۴۱	۱۰۸۲۷	۱۴۴۰۴۱	۳۹۰۴۳	۳۹۰۴۳	C	
۳۳۰۱۵	۵۵۸۱	۱۲۰۷۹	۱۵۰۷۸	۱۹۰۸۳	۱۲۰۳۸	۱۵۰۷۱	$\varepsilon(eV)$
							$\times 10^{-3}$

اگر E را برای پلاتین با درنظر گرفتن هشت لایه از همسایگان نزدیک محاسبه کنیم مقدار تجربی $86eV$ به دست می‌آید. از طرف دیگر، اگر با استفاده از داده‌های جدول ۲ مقدار E را با درنظر گرفتن فقط اولین همسایه محاسبه کنیم مقدار بدست آمده برابر $57.2eV$ خواهد بود که خطای در حدود 5.5% درصد خواهد داشت. چنانچه E را با درنظر گرفتن اولین و دومین لایه از همسایگان محاسبه کنیم مقدار $E = 58.0eV$ به دست می‌آید که خطای محاسبه اثری به حدود یک درصد کاهش می‌یابد. در نظر گرفتن سه لایه از همسایگان خطرا به 2.0° درصد می‌رساند، ولی حجم بر تامه کامپیوتی و حافظه مورد نیاز به شدت افزایش می‌یابد، زیرا باید برای هر ذره برهم‌کنشهای آن را تا سه لایه از همسایگان منظور کنیم و این باعث کندی اجرای محاسبات می‌شود. بنابراین، اکتفا کردن به حالت بینابین، یعنی خطای یک درصدی و برنامه‌ای کوچک و سریع، منطقیتر به نظر می‌رسد. از این‌رو، هنگامی که یکی از اتمهای سطح و یکی از موقعیتهای خالی مجاور آن به طور تصادفی انتخاب شدند و انتقال صورت گرفت در محاسبه تغییرات پتانسیل باید هم برای حالت اولیه و هم حالت نهایی تا دو لایه از همسایگان درنظر گرفته شوند. اما در این قسمت یک نکته بسیار مهم را باید درنظر گرفت و آن این است که پتانسیل ساتن و چن یک پتانسیل بس‌ذره‌ای است و مقدار آن برای هر ذره وابسته به چگالی اطراف آن است. بنابراین، بر اثر حرکت یک اتم از درون لایه سطحی به لایه‌های فوقانی، پتانسیل اتم منتقل شده تغییر می‌کند، زیرا چگالی همسایگان اطراف آن نیز بر اثر این حرکت تغییر می‌کند، و باید تغییر اثری همسایگان قدیم و جدید در محاسبه تغییر پتانسیل در نظر گرفته شود. خوشبختانه چون در پتانسیل ساتن و چن عبارت دافعه یک پتانسیل دوذره‌ای است محاسبه تغییرات آن فقط برای اتم جایه‌جاشهده کافی است. اما چون جمله جاذبه وابسته به چگالی است و چگالی هم بر اثر انتقال برای همه اتمها، هم اتم منتقل شده و هم همسایگان آن اتم قبل و بعد از انتقال، تغییر می‌کند و میزان این تغییر نیز تابعی از فاصله بین اتمهاست باید اثر آن به طور جداگانه برای اتمهای این مناطق محاسبه شود [۱۸]. سرانجام پس از

$$C = \frac{nS_n^f}{m\sqrt{S_m^f}} \quad (3)$$

که در آن a طول یال شبکه در حالت ایده‌آل است. مقادیر C, m, n و ε برای فلزات مختلف در جدول ۱ آمده است.

در هر عملیات شبیه‌سازی، بعد از انتخاب تابع پتانسیل باید به یک سؤال اساسی پاسخ داده شود و آن این است که برهم‌کنشهای یک ذره تا چندمین همسایه آن باید درنظر گرفته شود، یا به عبارت دیگر گستره برد یا تأثیر تابع پتانسیل تا چه فاصله‌ای است. با کمی عملیات ساده ریاضی می‌توان اثری چسبندگی را با استفاده از معادله (۱) چنین بدست آورد

$$E_c = \frac{\varepsilon S_n^f}{2m} (2n - m) \quad (4)$$

از طرف دیگر مقدار اثری چسبندگی E ، به طور تجربی $17eV$ اندازه‌گیری و گزارش شده است [۱۷]؛ از این‌رو، می‌توان به ازای هر تعداد دلخواه از همسایگان، S_n^f را محاسبه و از روی آن E را بدست آورد. از مقایسه E مبتنی بر محاسبه و تجربه مشخص می‌شود که باید برهم‌کنشهای یک ذره را تا چندمین همسایه آن درنظر گرفت.

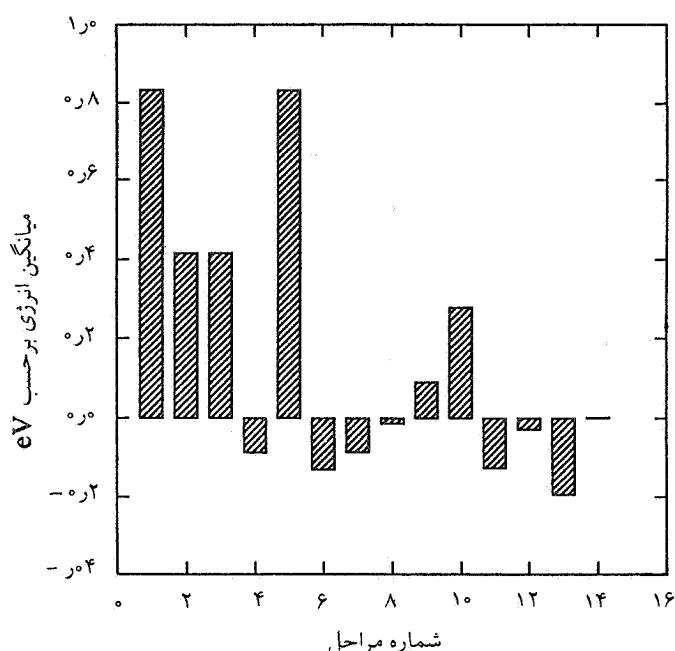
نتایج

پارامترهای پتانسیل ساتن و چن برای طلا و پلاتین در جدول ۱ آمده است. از طرف دیگر مقدار تجربی E برای این دو فلز به ترتیب $58.6eV$ و $57.8eV$ الکترون ولت است. چنانچه بخواهیم E را از معادله (۴) محاسبه کنیم کافی است در تعیین مقدار S_n^f دقت لازم را به کار ببریم و برای هر اتم لایه‌های متعددی از همسایگان را در نظر بگیریم. در جدول ۲ تعداد همسایگان، فاصله آنها از اتم مرجع (برحسب طول یال سلول شبکه) و E برای هر لایه در یک شبکه کامل وجوده مرکز پرپلاتین آمده است.

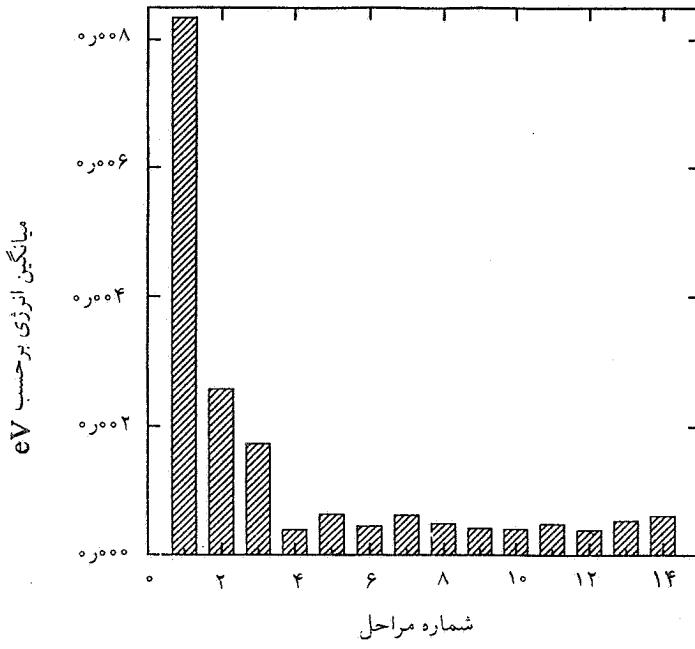
محاسبه مقدار ΔU ، اگر $0 \leq \Delta U$ حرکت پذیرفته می‌شود ولی اگر $0 \geq \Delta U$ باشد احتمال پذیرش آن برابر با $\exp(-\Delta U/k_B T)$ است.

حالات تعادل

جایه‌جاشدن اتمها باعث تغییراتی در انرژی سیستم می‌شود. این تغییرات در ابتدا شدید و قابل توجه است ولی رفتار رفتار با زیادشدن تعداد حرکات، سیستم به حالت پایدار (حالات تعادل) در دمای مورد نظر می‌رسد. برای این که حالت تعادل را تشخیص دهیم کافی است که تغییرات نسبت انرژی کل به تعداد حرکات انجام شده را بررسی کنیم. شکل ۱ این تغییرات را برای وقتی که فقط ۴۱ حرکت انجام شده است نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشهود است این تغییرات بسیار شدیدند و سیستم فاصله زیادی از حالت تعادل دارد. در شکل ۲ این تغییرات برای حدود یک میلیون حرکت رسم شده است. در شکلهای ۱ و ۲ نتیجه هر بار محاسبه نسبت انرژی به تعداد حرکات انجام شده را یک مرحله نماید و آن را با یک ستون نمایش داده‌ایم. در این شکلها این تغییرات برای سیستمی مشکل از ۵۱۰۱ اتم پلاتین در سطح (۱۰۰) شبکه fcc در دمای K ۱۲۰۰ در دمای K ۱۰۰ رسم شده است. نکته شایان ذکر در مورد تعداد اتمها (اندازه سطح) این است که برای دستیابی به یک نتیجه مطلوب مجبور بودیم که تا حد ممکن ابعاد سطح را گسترش دهیم. این کار با استفاده از تکنیک شرایط مرزی دوره‌ای انجام شد. نحوه اعمال این شرایط به گونه‌ای است که اگر یک اتم از یک گوش سیستم خارج شود، از گوش‌های دیگر، نظیر گوش اول، یک اتم وارد سیستم می‌شود، گویی مشابه این سیستم با همان نقصها و ناراستیها در کنار سیستم تکرار شده است. به این ترتیب می‌توان ادعا کرد که اندازه سطح مورد نظر تا پینهایت گسترش یافته است. ولی، از طرف دیگر، انتخاب ابعاد برای جعبه‌ای که باید شرایط مرزی دوره‌ای روی آن اعمال شود نیز حائز اهمیت است، زیرا حرکاتی که در گیر شرایط مرزی دوره‌ای می‌شوند تأثیر متفاوتی بر انرژی می‌گذارند و اعمال شرایط مرزی به مثابه این است که اتمی از یک نقطه سطح کنده شده و در قسمتی بسیار دورتر بر روی سطح جذب شده است. این امر با روش کلی حرکت دادن ذرات در این شبیه‌سازی تفاوت زیادی دارد و می‌تواند در دستیابی سیستم به حالت تعادل ایجاد اختلال کند. از طرف دیگر، افزایش ابعاد سطح باعث کم شدن نسبت این گونه حرکات به کل انتقالات می‌شود و می‌توان انتظار داشت که اگر شرایط مرزی دوره‌ای در انرژی میانگین سطوح کوچک افت و خیز ایجاد بکند این تأثیر در سطوح بزرگتر کمتر می‌شود. از این‌رو، محاسبه تغییرات میانگین انرژی برای ابعاد مختلف تکرار و تأثیر افزایش سطح در منطقی شدن رفتار میانگین انرژی مشاهده شد و سطحی مشکل از ۳۲۸۷ اتم (با ابعاد $80 \times 80 \times 80$) مناسب تشخیص داده شد.



شکل ۱. افت و خیز انرژی در حین ۴۱ حرکت برای جعبه متشکل از ۵۱۰۱ اتم در دمای K ۱۲۰۰ در ۱۴ مرحله، متوسط انرژی حالتها محاسبه شده است. هر مرحله شامل ۳ یا ۴ حرکت است.



شکل ۲. افت و خیز انرژی در حین یک میلیون حرکت برای جعبه متشکل از ۵۱۰۱ اتم در دمای K ۱۲۰۰. متوسط انرژی در ۱۴ مرحله محاسبه شده است. از مرحله چهارم به بعد هر مرحله شامل ۸۰ تا ۱۰۰ هزار حرکت است.

ارزیابی نتایج

اکنون سیستمی مشکل از ۳۲۸۷ اتم پلاتین یا طلا شبیه‌سازی شده است. اندازه سطح با اعمال شرایط مرزی دوره‌ای تا بینهایت گسترش یافته، در محاسبه پتانسیل برهم‌کنش تا دومین همسایه نزدیک درنظر گرفته شده، و در هر حرکت تغییرات انرژی برای همه همسایگان منظور شده است. به عبارت دیگر، عملیات شبیه‌سازی پایان یافته است. ولی قبل از استخراج نتایج باید از یک نکته مطمئن شد و آن صحبت عملیات انجام شده است. اگر سیستم شبیه‌سازی شده قادر به ارائه رفتاری منطقی و مورد انتظار باشد این مهم حاصل شده است. در نقص شو تکی تعداد حفره‌هایی که بر اثر مهاجرت اتمهای توده به روی سطح ایجاد می‌شوند در دمای مشخص T از رابطه زیر بدست می‌آید [۱۹]

$$\frac{n}{N-n} = \exp(-E_v/k_B T) \quad (5)$$

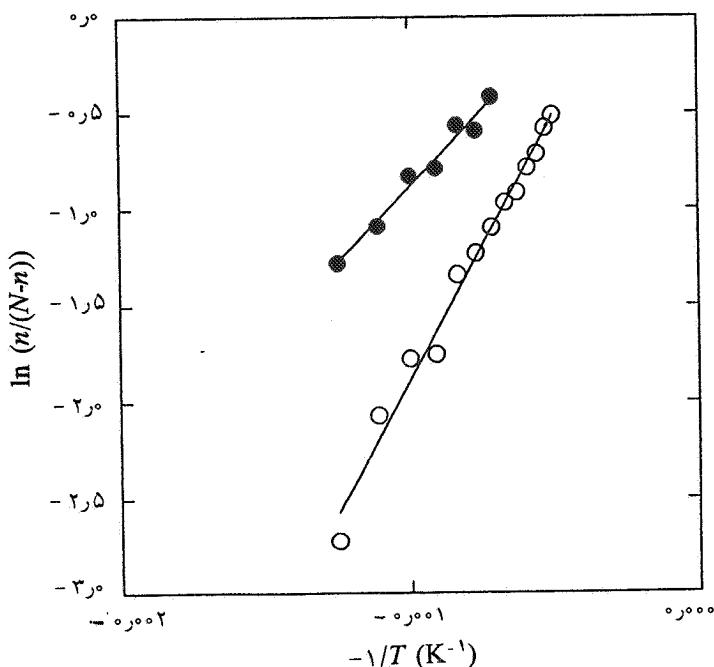
یا

$$\ln(n) = \ln(N-n) - \frac{E_v}{k_B T}$$

که در آن n تعداد حفره‌های ایجاد شده، N تعداد کل اتمها، E_v انرژی لازم برای انتقال اتم به روی سطح، و k_B ثابت بولتزمن است. انتظار می‌رود که چنین رفتاری برای انتقال اتمها از سطح به لایه‌های فوقانی هم وجود داشته باشد. در صورتی که رفتار $\ln(n/(N-n))$ بر حسب معکوس دما خطی باشد می‌توان از صحبت عملیات شبیه‌سازی مطمئن شد. در شکل ۳ این رفتار برای طلا و پلاتین نشان داده شده است.

نتایج شبیه‌سازی

در شکل ۴ چهار اتم از درون سطح (۱۰۰) پلاتین کنده شده و به سطح فوقانی منتقل شده‌اند. در این شکل از نمایش اتمهای لایه سطح خودداری شده است. این چهار اتم حرکتها بی‌روی سطح انجام می‌دهند، و تقریباً تغییری در پتانسیل ایجاد نمی‌کنند. ولی بعد از مدتی چون به طور تصادفی به نزدیکی هم می‌رسند یکدیگر را احساس می‌کنند و تشکیل یک خوشة پایدار می‌دهند. دستیابی به یک چنین آرایش‌هایی باعث پایداری سیستم از لحاظ انرژی می‌شود. به این ترتیب در این نمودار ساده می‌توان نحوه دستیابی سیستم به حالت‌هایی پایدار از نظر انرژی و مطابق با دما را مشاهده کرد. نکته مهم دیگر این که برای دستیابی سیستم به چنین حالت‌هایی باید تعداد حرکات تا حد کافی زیاد باشد. طبعاً با افزایش دما پایداری چنین خوشه‌هایی کمتر می‌شود. در شکل ۵ موقعیت‌های مختلف چهار اتم بر روی سطح نمایش داده شده‌اند. اتمهای b ، c و d درگیر شرایط مرزی دوره‌ای شده‌اند، در حالی که کلیه موقعیت‌هایی که اتم a اختیار کرده است در داخل جعبه و بدون درگیر شدن با شرایط مرزی دوره‌ای



شکل ۳. تطبیق نتایج محاسبه شده با معادله شوتکی برای سطح (۱۰۰) طلا (●) و پلاتین (○).

بوده است. شکل ۶ (الف) یک سطح (۱۰۰) را در صفر کلوین نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشهود است هیچ‌گونه بی‌نظمی بر روی این سطح دیده نمی‌شود. در شکل ۶ (ب) همین سطح در دمای $K = 1200$ از دو زاویه مختلف مشاهده می‌شود. اتمها از سطح کنده شده‌اند و به لایه‌های خالی بالاتر انتقال یافته‌اند. گسترش حفره در یک قسمت از سطح به خوبی دیده می‌شود. ستونهای با ارتفاع ۱، ۲، ۳ و ۱ نشان می‌دهند. نکته قابل توجهی که در این کار توجه ما را به خود جلب کرد رفتار خطی تعداد اتمهای کنده شده از سطح بر حسب $\ln(T)$ بود که در شکل ۷ برای پلاتین و طلا دیده می‌شود. توجیه ترمودینامیکی مناسبی که می‌توان برای این رفتار ارائه داد، به این ترتیب است که چون تغییر انرژی آزاد در فشار ثابت از رابطه

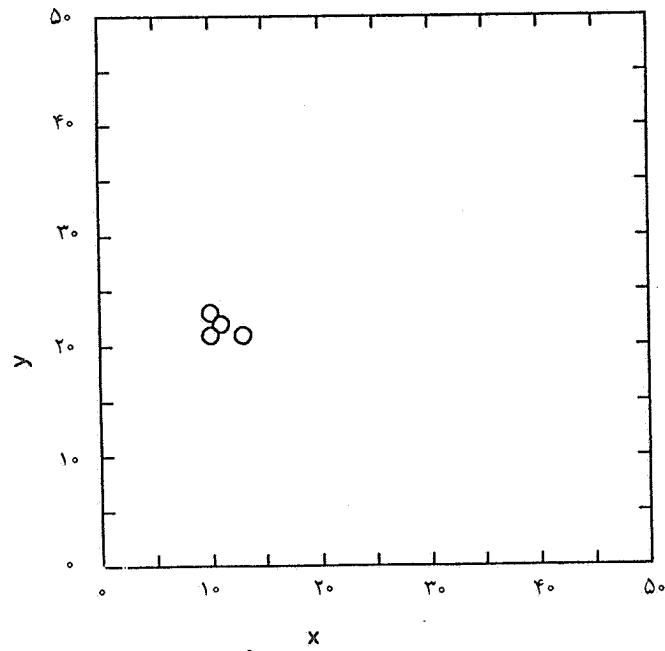
$$dG = -SdT + \gamma d\sigma \quad (6)$$

تعیین می‌شود، که در آن جمله $\gamma d\sigma$ کار مربوط به کشش سطحی است، برای دو حالت تعادلی دلخواه در T_1 و T_2 (که dG برای هر کدام برابر با صفر است) داریم

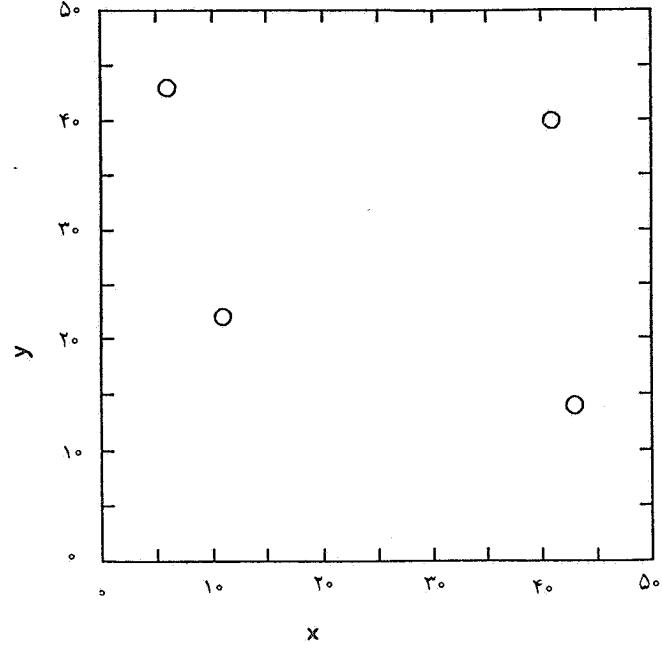
$$dG_1 = dG_2 \quad (7)$$

$$-S_1 dT + \gamma_1 d\sigma = -S_2 dT + \gamma_2 d\sigma \quad (8)$$

پس از مرتب کردن معادله (۸) نتیجه می‌شود



(ب)



(الف)

شکل ۴. (الف) چهار اتم واقع بر سطح $k = 1$ بعد از 250° حرکت. (ب) چهار اتم بعد از 650° حرکت تشکیل یک خوش داده اند.

$$\frac{d\sigma}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta \gamma} \quad (9)$$

اگر در این مرحله ΔS را برابر با $\Delta H/T$ فرض کنیم و نسبت ΔH و $\Delta \gamma$ را مستقل از دما در نظر بگیریم، پس از انتگرال‌گیری از معادله (۹) خواهیم داشت

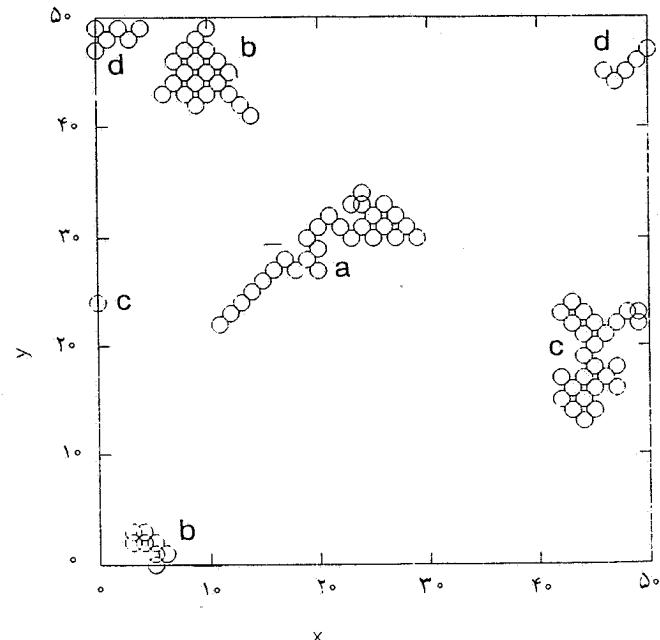
$$\Delta\sigma = \sigma_2 - \sigma_1 = \frac{\Delta H}{\Delta \gamma} \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (10)$$

اگر اندازه سطح در دمای T_1 را با σ_1 و اندازه آن را در دمای T_2 با σ_2 نشان دهیم می‌توان فرض کرد که

$$\sigma_2 = \sigma_1 + \alpha n \quad (11)$$

که در آن n تعداد اتمهای کنده شده از سطح، در حین افزایش دما از T_1 به T_2 ، و α ضریب ثابتی با دیمانسیون (طول) است که تغییر سطح ناشی از جابه‌جاشدن یک اتم را نشان می‌دهد. با قرار دادن معادله (۱۱) در معادله (۱۰) خواهیم داشت

$$n = \frac{\Delta H}{\alpha \Delta \gamma} \ln \frac{T_2}{T_1} \quad (12)$$



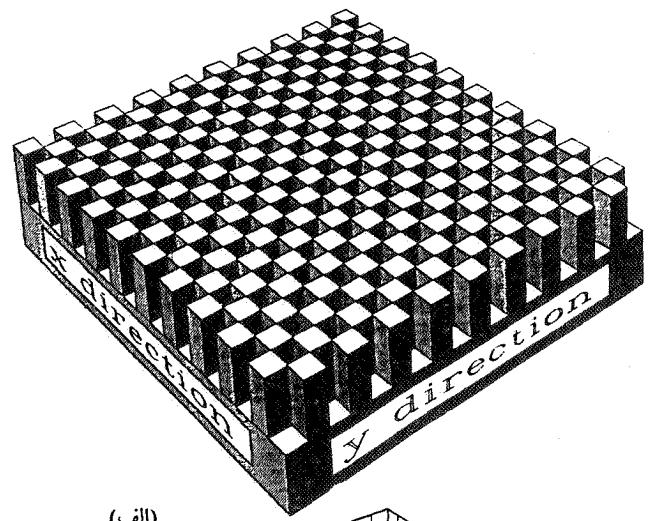
شکل (d). موقعیتهای مختلفی که چهار اتم در سطح $k = 1$ اختیار کرده‌اند. هر موقعیت با یک دایره نشان داده شده است. مجموعه دوایر a مربوط به یک اتم است. مجموعه دوایر b ، c و d هر کدام مربوط به یک اتم هستند. در این مجموعه‌ها تأثیر شرایط مرزی دوره‌ای به خوبی مشاهده می‌شود.

بحث و نتیجه‌گیری

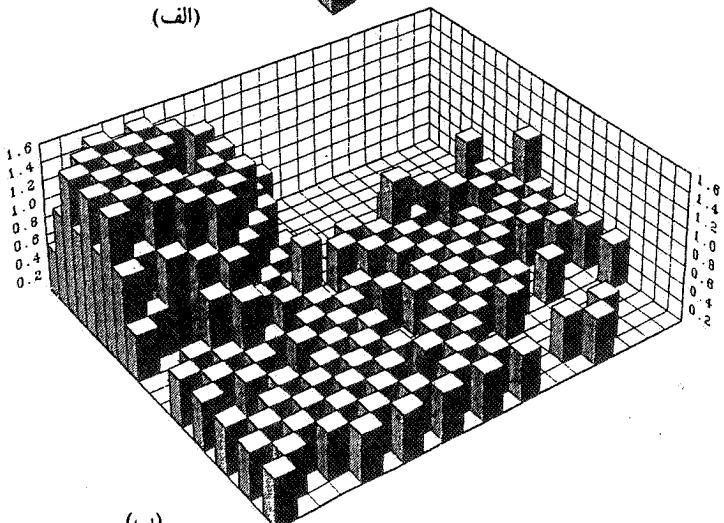
معادله (۱۲) بیانگر وابستگی خطی تعداد ذرات کنده شده از سطح با $\ln T$ است. در طی فرایندی که به استخراج این معادله انجامید فرض کردیم که نسبت ΔH به ΔS مستقل از دمایست. اما از طرف دیگر، می‌دانیم که هر دو کمیت H و S وابستگی دمایی مهمی دارند، به طوری که S با افزایش دما کاهش می‌یابد. به عنوان مثال این وابستگی برای طلا بر حسب درجه سانتیگراد به صورت معادله زیر پیشنهاد شده است [۲۰]

$$\gamma = 1145 - (t - 1065) \text{ mN m}^{-1} \quad (13)$$

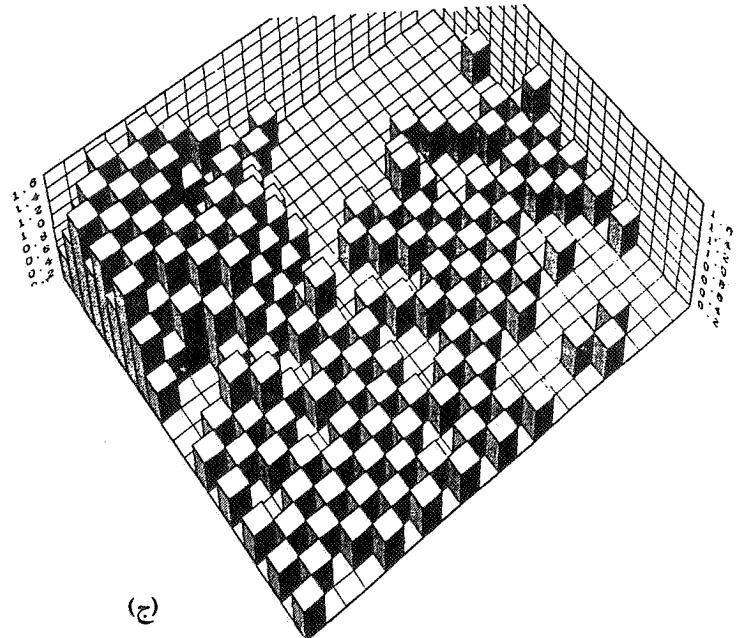
که در آن mN به معنی میلی نیوتون است. وابستگی دمایی آنتالپی نیز از قانون کیرشهوف معین می‌شود که به مقدار و علامت ΔC_p بستگی دارد. حال چگونه این رفتار را می‌توان با نتایج موجود در شکل ۷ توجیه کرد؟ جواب این سؤال را با تأمل بر دو نکته می‌توان به دست آورد. اول این که وقتی از دمای T_1 به T_2 می‌رویم تنها تغییری که در سیستم ایجاد می‌شود تغییری جزئی در ساختار سطح است. بنابراین، نباید انتظار داشت که کشش سطحی و آنتالپی سیستم تغییرات شدیدی پیدا بکند و نکته دوم این که با توجه به گسترش حفره در قسمتی از سطح که در شکل ۶(ب) مشاهده می‌شود می‌توان ادعا کرد که اتمهایی راحت‌تر از سطح جدا می‌شوند که تحت پتانسیل کمتر باشند، یا در مجاورت همسایگان کمتری قرار داشته باشند؛ یا به عبارت دیگر، طی فرایند گرم شدن سطح ΔH



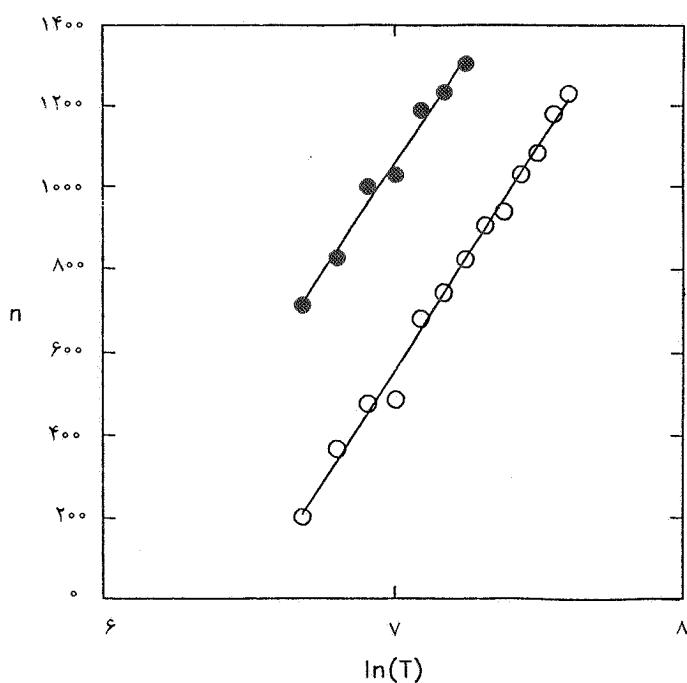
(الف)



(ب)



(ج)



شکل ۷. تعداد اتمهای کنده شده از سطح (۱۰۰) طلا (●) و پلاتین (○) بر حسب $\ln(T)$.

شکل ۶. سطح (۱۰۰) بلور مکعبی مرکز سطحی، (الف) در صفر کلوین، (ب) و (ج) در دمای ۱۲۰۰ درجه کلوین از دو زاویه مختلف.

ذوب شده سطحی طلا با دماست. نتیجه کار آنها با رابطه زیر داده می‌شود

$$L(T) = C \ln \left(1 - \frac{T}{T_m} \right) \quad (14)$$

که در آن $L(T)$ ضخامت لایه ذوب شده در دمای T ، T_m دمای ذوب طلا و C یک ضریب ثابت است.

تبديل با افزایش دما نقصان پیدا کند. به این ترتیب هم در مورد کشش سطحی و هم در مورد آنتالپی افزایش دما موجب کاهش مقادیر آنها می‌شود و نسبت این دو را با تقریب خوبی می‌توان مستقل از دما در نظر گرفت. بار دیگر متذکر می‌شویم که این استنباط با شکل‌های ۶ و ۷ سازگاری دارد. در پایان لازم به ذکر است که در تحقیقاتی که توسط ارکولسی و همکارانش در سال ۱۹۹۱ میلادی در مورد شبیه‌سازی ذوب سطحی طلا انجام شد [۲۱]، معادله‌ای مشابه به معادله (۱۴) به دست آمد که بیانکر افزایش ضخامت لایه

مراجعها

1. M. N. Metropolis, M. N. Rosenbluth, A. W. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller, *J. Chem. Phys.*, **21** (1953) 1087.
2. M. N. Rosenbluth, A. W. Rosenbluth, *J. Chem. Phys.*, **22** (1954) 881.
3. W. W. Wood, R. F. Parker, *J. Chem. Phys.*, **27** (1957) 720.
4. L. D. Fosdick, *Phys. Rev.*, **116** (1959) 565.
5. L. D. Fosdick, *Bull. Am. Phys. Soc.*, **2** (1957) 239.
6. V. Bustos, W. T. Tysoe, G. Zgrablic, *J. Phys. Cond. Matt.*, **5** (1993) 137.
7. A. Forni, M. C. Desjonquieres, D. Spanjard, G. F. Tantardini, *Surf. Sci.*, **274** (1992) 161.
8. F. H. J. Ree, *J. Chem. Phys.*, **53** (1970) 920.
9. M. P. Allen, D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, (Oxford University Press 1987).
10. J. Q. Broughton, G. H. Gilmer, *J. Chem. Phys.*, **79** (1983) 5095.
11. M. S. Daw, M. I. Baskes, *Phys. Rev.*, **B29** (1984) 6443.
12. M. W. Finnis, J. E. Sinclair, *Phil. Mag.*, **A50**, (1984) 45.
13. F. Ercolessi, E. Tosatti, M. Parrinello, *Phil. Mag.*, **A58** (1988) 213.
14. A. P. Sutton, J. Chen, *Phil. Mag. Lett.*, **61** (1990) 139.
15. R. M. Lynden - Bell, *Surf. Sci.*, **259** (1991) 129.
16. M. S. Daw, *Phys. Rev.*, **B29** (1984) 1285.
17. B. D. Todd, R. M. Lynden - Bell, *Surf. Sci.*, **281**, (1993) 191.
۱۸. ک. خسروی دارانی، شبیه‌سازی سطح (۱۰۰) شبکه fcc فلزات Au و Pt به روش مونت‌کارلو، پایان‌نامه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی اصفهان، شهریور ۱۳۷۴.
19. Ch. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Fifth Edition, Wiley Eastern Limited, New York, (1983).
20. B. J. Keene, *Int. Mater. Rev.*, **38** (1993) 157.
21. F. Ercolessi, S. larlori, O. Tomagnini, E. Tosatti, J. Chen, *Surf. Sci.*, **251** (1991) 645.