

[۰۰]

jdavoodi@znu.ac.ir :

(دریافت مقاله: ۱۳۹۱/۶/۲۹ ؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۱/۱۰/۲۵)

(NVT)

(NPT)

[۰۰۱]

(NVT) (NPT)

دارند [۸]. نقص‌های بلوری بسیار مهم‌اند زیرا وجود آنها خواص مکانیکی، گرمایی و شیمیایی یک جامد را تحت تأثیر خود قرار می‌دهند. علم ترمودینامیک با تحلیل مختصات ترمودینامیکی شبکه‌های بلوری به امکان یا عدم امکان ایجاد نقص‌ها در شبکه‌های بلوری می‌پردازد و پیش‌بینی می‌کند که شبکه‌های بلوری در شرایط محیطی خاص مایل به داشتن نقص‌هایی در ساختار خود هستند زیرا با تشکیل نواقص در شرایط خاص موجود انرژی کل کاهش و پایداری بلور افزایش می‌یابد. این تفسیر حاکی از آن است که نقص‌ها به طور طبیعی در مواد وجود خواهند داشت. اما برای ایجاد آنها شرایط ویژه‌ای لازم است که باید تأمین گردد. دما و زمان دو عامل اصلی برای تشکیل ناراستی‌های بلوری هستند که با افزایش دما

مشخص کردن و بررسی ویژگی‌های گرمایی و ساختاری فلزات با توجه به اهمیت آنها در طراحی اجزای مختلف و تولید مواد جدید از اهمیت قابل توجهی برخوردار است [۱]. شبیه‌سازی دینامیک مولکولی و روش‌های مربوط به مونت‌کارلو [۲] برای محاسبه نمودارهای فازی سیستم‌ها [۳] و همچنین برای مطالعه پدیده‌های ذوب و انجماد با موفقیت مورد استفاده قرار گرفته [۴-۷]، که با اعمال شرایط شبه طبیعی و مراقبت در سطح اتمی یک محیط کاملاً کنترل شده‌ای به وجود می‌آورد و انجام آزمایش‌های پرهزینه و یا حتی غیر ممکن را امکان‌پذیر می‌سازد. بلور کامل در طبیعت به ندرت یافت می‌شود، و بلورهای واقعی همیشه انحراف‌هایی از حالت بلوری کامل

جدول ۱. پارامترهای پتانسیل ساتن- چن کوانتومی نقره [۱۱].

	n	m	C	$a(\text{\AA})$	$\varepsilon(\text{eV})$
Ag	۱۱	۶	۹۶,۵۲۴	۴,۰۶۹۱	۰,۰۰۳۹۴

$$f_{ki} = -\varepsilon \left[n \left(\frac{a}{r_{ki}} \right)^n - \frac{cm}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{\rho_k}} + \frac{1}{\sqrt{\rho_i}} \right) \left(\frac{a}{r_{ki}} \right)^m \right] \left(\frac{1}{r_{ki}} \right),$$

مقادیر ثابت‌های پتانسیل برای فلز نقره در جدول ۱ داده شده است.

برای شروع شبیه سازی به ذرات سرعت اولیه متناسب با دمای سیستم می‌دهیم و با حل معادلات حرکت، سرعت‌ها و مختصات ذرات را در گام زمانی بعدی به دست می‌آوریم. در هر گام زمانی انرژی کل را که مجموع انرژی پتانسیل و انرژی جنبشی است و فشار کل را که مجموع فشار جنبشی و فشار ویرال است محاسبه می‌کنیم. دما نیز با استفاده از قضیه همپاری انرژی محاسبه می‌شود. این فرآیند را در گام‌های زمانی بعدی تکرار می‌کنیم تا اینکه انرژی، فشار، دما و حجم حول مقدار ثابت نوسان کند که نشان دهنده تعادل سیستم مورد شبیه سازی است. پس از تعادل دمای سیستم را بالا برده و سیستم را در دمای جدید مجدداً به تعادل می‌رسانیم و این کار را ادامه می‌دهیم تا نقره ذوب شود. برای ثابت نگه داشتن تعداد ذرات و از بین بردن اثرات سطحی از شرایط مرزی دوره‌ای استفاده کرده‌ایم.

برای ثابت نگه داشتن دما از ترموستات نوز- هوفر استفاده می‌کنیم [۱۲-۱۳] که معادلات حرکت سرعت ورله را به صورت پایین تغییر می‌دهد:

$$\begin{aligned} \vec{r}_i(t + \delta t) &= \vec{r}_i(t) + \delta t \vec{v}_i(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 [\vec{a}_i(t) - \eta(t) \vec{v}_i(t)], \\ \vec{v}_i(t + \frac{1}{2} \delta t) &= \vec{v}_i(t) + \frac{\delta t}{2} [\vec{a}_i(t) - \eta(t) \vec{v}_i(t)], \\ \eta(t + \frac{1}{2} \delta t) &= \eta(t) + \frac{\delta t}{2Q} \left[\sum_i^N m_i \vec{v}_i^2(t) - gk_b T \right], \\ \eta(t + \delta t) &= \eta(t + \frac{1}{2} \delta t) + \frac{\delta t}{2Q} \left[\sum_i^N m_i \vec{v}_i^2(t + \frac{1}{2} \delta t) - gk_b T \right], \\ \vec{v}_i(t + \delta t) &= \frac{2}{2 + \delta t \eta(t + \delta t)} \left[\vec{v}_i(t + \frac{1}{2} \delta t) + \frac{1}{2} \delta t \vec{a}_i(t + \delta t) \right], \quad (3) \end{aligned}$$

امکان ایجاد نواقص در شبکه بلوری افزایش می‌یابد بنابراین در دماهای پایین‌تر شاهد نقص‌های کمتری در شبکه بلوری مواد خواهیم بود. کوتاه شدن زمان انجماد می‌تواند به نقص بلوری و طولانی شدن آن می‌تواند به شکل‌گیری کامل‌تر شبکه بلوری کمک نماید. از آنجایی که شبیه سازی بلور نقره در حالت ایده‌ال (بدون نقص) زیاد انجام شده است [۹-۱۰]، در این شبیه سازی نقره را در حالتی که دارای نقص خطی است مورد شبیه سازی قرار داده ایم و نتایج را با حالت ایده‌ال مقایسه کرده و توانستیم تأثیر نقص بلوری را بر خواص گرمایی در دماهای مختلف بررسی کنیم.

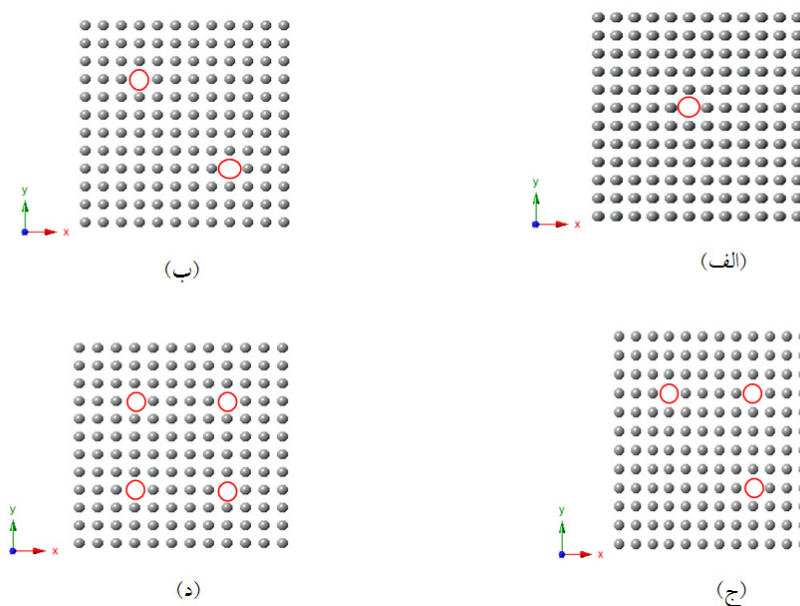
ابتدا یک برنامه کامپیوتری به زبان برنامه نویسی فرترن نوشته و از این برنامه جهت شبیه سازی استفاده می‌کنیم. نمونه‌ای مورد شبیه سازی از ۸۶۴ ذره نقره تشکیل شده که در ساختار fcc چیده شده‌اند. گام زمانی ۵ فمتو ثانیه و پتانسیل مورد استفاده، پتانسیل بس ذره‌ای ساتن- چن کوانتومی است [۱۱] که شکل تابعی آن به صورت زیر می‌باشد:

$$U = \sum_{i=1}^N U_i, \quad (1)$$

$$U_i = \sum_{j \neq i} \varepsilon \frac{1}{2} \left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^n - c \varepsilon \left(\sum_{j \neq i} \left(\frac{a}{r_{ij}} \right)^m \right)^{1/2},$$

که در آن r_{ij} فاصله بین دو اتم i و j ، و c ، n و m اعداد صحیح بدون بعداند و همواره $n > m$ است. ε نیز از بعد انرژی بوده و از طریق آزمایش تعیین می‌شود. نیروهای بین اتمی از گرادیان پتانسیل محاسبه می‌شود.

$$\begin{aligned} f_i &= -\nabla_{\vec{r}_i} U(r_{ij}), \\ f_i &= -\sum_{k \neq i}^N f_{ki} \frac{\vec{r}_{ki}}{r_{ki}}, \quad (2) \end{aligned}$$



شکل ۱. شکل‌های دو بعدی بلور نقره دارای نقص خطی با چگالی‌های: (الف) $p = 0.06933\%$ ، (ب) $p = 0.14084\%$ ، (ج) $p = 0.21276\%$ ، (د) $p = 0.28571\%$.

لیندمان محاسبه می‌کنیم. همچنین چگالی نقص خطی را تغییر داده و تأثیر آن را نیز بر خواص مذکور بررسی می‌کنیم. برای اطلاع یافتن از گذار فاز و جامد یا مایع بودن سیستم، می‌توان کمیت‌های گوناگونی از جمله انرژی، تابع توزیع شعاعی، پارامتر نظم و ضریب لیندمان را محاسبه کرد. تابع توزیع شعاعی $g(r)$ [۱۵]، که نشان دهنده احتمال یافتن ذره‌ای در فاصله r از هر ذره دیگر سیستم است ساختار جسم را مشخص می‌کند. تابع توزیع در دمای نزدیک صفر به صورت تابع دلتا بوده و با افزایش دما در اثر ارتعاشات گرمایی ذرات به تابع گوسی تبدیل شده و پس از ذوب سیستم نمودار کاملاً پیوسته می‌شود (شکل ۲).

کمیت دیگری که می‌توان توسط آن گذار فاز از جامد به مایع را مشاهده کرد پارامتر نظم است که معیاری از درجه نظم سیستم است، که برای جامد عدد مثبت کوچکتر از یک بوده و برای مایع حول صفر نوسان می‌کند (شکل ۳). این کمیت برای سیستمی که در یک شبکه بلوری fcc قرار دارد از معادله (۵) محاسبه می‌شود:

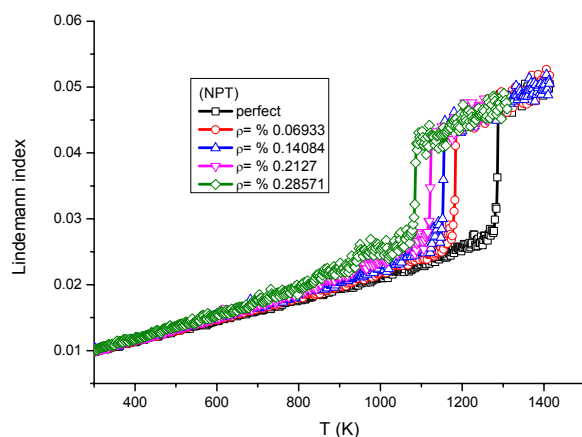
$$\lambda_x = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \cos\left(\frac{4\pi x_i}{a}\right), \quad (5)$$

که در آنها Q به صورت $Q = gk_b T \tau^2$ در نظر گرفته شده است. که در آن τ زمان واهلش مخزن گرمایی است که معمولاً از مرتبه گام زمانی شبیه سازی است و g تعداد درجات آزادی سیستم و k_b ثابت استفان بولتزمن است. برای ثابت نگه داشتن فشار در هنگرد (NPT) از باروستات برنسن استفاده کردیم [۱۴]. این باروستات در هر گام زمانی پارامتر شبکه و بردار مختصات ذرات را با تبدیل زیر تغییر می‌دهد:

$$\begin{aligned} a_i &\rightarrow \mu a_i & i = 1, 2, 3, \dots \\ \vec{r}_i &\rightarrow \mu \vec{r}_i & i = 1, 2, 3, \dots \end{aligned} \quad (4)$$

$\mu = \left[1 - \frac{\delta t}{\tau_p} (P(t) - P_0) \right]^{1/2}$ ، که در آن τ_p زمانی است که می‌خواهیم از فشار $p(t)$ به فشار p_0 برسیم.

با حذف ردیف‌هایی از اتم‌ها از ساختار بلوری در راستای مشخص [۰۰۱] که در شکل ۱ با دایره‌های توخالی نشان داده شده است به سیستم نقص خطی تحمیل کرده و پس از به تعادل رساندن سیستم تأثیر این نقص‌ها را بر انرژی کل، دمای ذوب، گرمای نهان، ظرفیت گرمایی، پارامتر نظم و ضریب



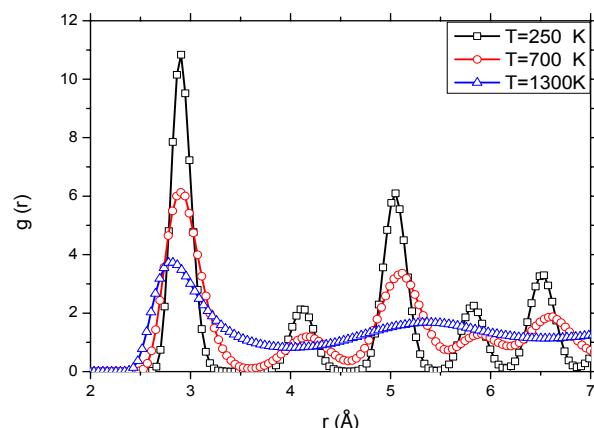
شکل ۴. نمودار ضریب لیندمان برحسب دما برای چگالی های مختلف نقص خطی در هنگرد (NPT).

کمیت با افزایش دما افزایش پیدا کرده و در تبدیل فاز جامد به مایع یک تغییر ناگهانی دارد (شکل ۴).

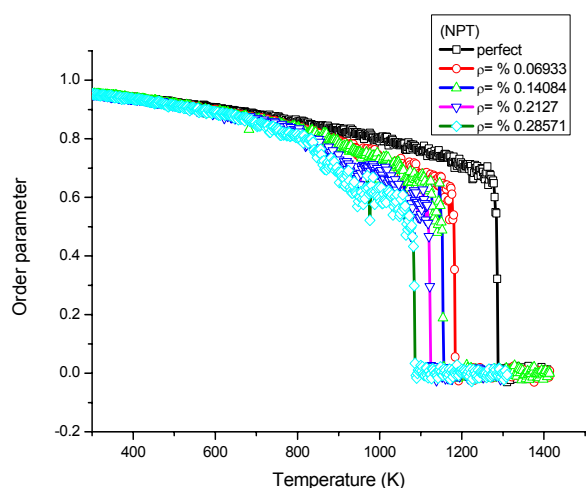
نمودارهای پارامتر نظم، ضریب لیندمان و انرژی کل بر حسب دما و انرژی کل در دمای ثابت برای بلور ایدال و دارای نقص بلوری به ترتیب در شکل های ۳، ۴، ۵ و ۶ رسم شده است. با توجه به این نمودارها می توان گذار فاز از جامد به مایع، تغییرات انرژی بر حسب دما و تأثیر درصد نقص بلوری بر خواص گرمایی را مشاهده کرد. با مقایسه نمودار پارامتر نظم (شکل ۳)، ضریب لیندمان (شکل ۴) و انرژی کل (شکل ۵) مشاهده می شود که هر سه منحنی نتیجه مشابهی از دمای ذوب نقره خالص و دارای نقص تولید می کند. نتایج حاصل از شبیه سازی، نقطه ذوب نقره خالص را ۱۲۸۶ کلوین نشان می دهد که در مقایسه با نتایج تجربی (۱۲۳۴ کلوین) ۴٫۱ درصد خطا وجود دارد [۱۷].

شکل ۶ انرژی کل نقره خالص را بدون نقص بلوری و با حضور نقص بلوری در مرحله تعادل نشان می دهد. همان طوری که از این شکل مشخص است ثابت ماندن انرژی نشان می دهد که نمونه مورد شبیه سازی به تعادل رسیده و افزایش درصد نقص بلوری سبب افزایش انرژی کل شده است.

ظرفیت گرمایی ویژه را از تغییرات آنتالپی بر حسب دما به



شکل ۲. نمودار تابع توزیع شعاعی نقره بدون نقص در سه دمای مختلف.



شکل ۳. نمودار پارامتر نظم برحسب دما در چگالی های مختلف نقص خطی در هنگرد (NPT).

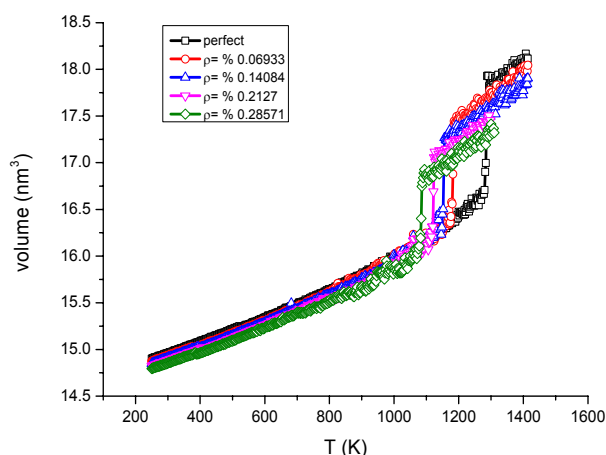
و

$$\lambda = \frac{1}{3}[\lambda_x + \lambda_y + \lambda_z].$$

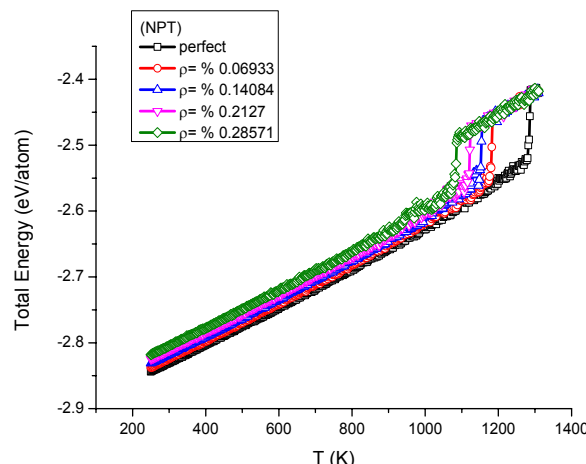
یکی دیگر از کمیت هایی که به کمک آن می توان اطلاع مفیدی درباره ویژگی ساختاری مواد به دست آورد، ضریب لیندمان است [۱۶]. این ضریب برای یک سیستم N ذره ای به صورت زیر تعریف می شود:

$$\delta = \frac{1}{N-1} \sum_{i \neq j} \frac{\sqrt{\langle r_{ij}^2 \rangle_T - \langle r_{ij} \rangle_T^2}}{\langle r_{ij} \rangle_T} \quad (6)$$

$\langle \dots \rangle_T$ نشان دهنده میانگین دمایی در دمای T می باشد. این



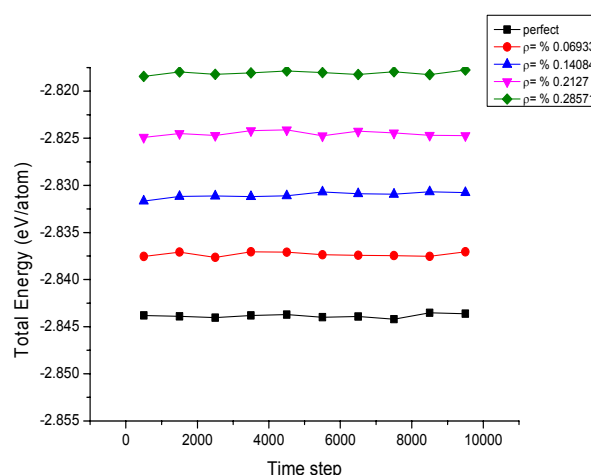
شکل ۷. نمودار حجم بر حسب دما برای چگالی‌های مختلف نقص خطی در هنگرد (NPT) و فشار صفر.



شکل ۸. نمودار تغییرات انرژی بر حسب دما برای چگالی‌های مختلف نقص خطی در هنگرد (NPT) در فشار صفر.

دمای ذوب در هنگرد (NPT) ناشی می‌شود و از آنجایی که فشار صفر است آنتالپی و انرژی با هم برابرند و گرمای نهان ذوب را از نمودار شکل ۵ به دست آورده‌ایم. نتایج حاصل از شبیه سازی در جدول ۲ ارائه شده است. همان طوری که در جدول ۲ مشاهده می‌شود کمیت‌های به دست آمده از شبیه سازی با مقادیر تجربی قابل دسترس توافق خوبی دارد. این موضوع نشان دهنده دقت پتانسیل و روش مورد استفاده است. با مقایسه کمیت‌های فیزیکی محاسبه شده به ازای چگالی نقص خطی متفاوت در راستای [۰۰۱] دیده می‌شود که افزایش نقص خطی به وضوح سبب افزایش انرژی و ضریب انبساط حجمی و کاهش نقطه ذوب و گرمای نهان ذوب می‌شود، ولی بر ظرفیت گرمایی تأثیر یک جهته ندارد، و این کمیت تقریباً مستقل از نقص بلوری مشاهده می‌شود. دلیل این تأثیرات را می‌توان این گونه توجیه کرد که تولید نقص یک مقدار انرژی مثبت به سیستم تحمیل می‌کند و باعث می‌شود انرژی بستگی افزایش پیدا کند. افزایش انرژی بستگی معادل با ضعیف بودن پیوند بین اتم‌ها بوده در نتیجه نقطه ذوب و گرمای نهان ذوب کاهش و ضریب انبساط طولی افزایش خواهد یافت.

خواص گرمایی فلز نقره در حضور ناراستی خطی با روش شبیه سازی دینامیک مولکولی بررسی و با برخی از مقادیر



شکل ۹. نمودار انرژی بر حسب گام زمانی برای چگالی‌های مختلف نقص خطی در دمای ۲۵۰ کلوین و فشار صفر.

دست آورده‌ایم. و از آنجایی که شبیه سازی در فشار صفر پاسکال انجام شده آنتالپی با انرژی برابر بوده و خواهیم داشت:

$$H(T) = E(T) + PV \quad (7)$$

$$C_p = \left(\frac{\partial H(T)}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial E(T)}{\partial T} \right)_p \quad (8)$$

برای محاسبه ضریب انبساط حجمی از تغییرات حجم بر حسب دما مطابق رابطه (۹) استفاده کرده‌ایم:

$$\beta_p = \left(\frac{1}{V(T)} \right) \left(\frac{\partial V(T)}{\partial T} \right)_p \quad (9)$$

گرمای نهان ذوب از اختلاف آنتالپی بین فاز جامد و مایع در

جدول ۲. کمیت‌های انرژی بستگی (E)، ظرفیت گرمایی (C_p)، نقطه ذوب (T_m)، گرمای نهان ذوب (l_f) و ضریب انبساط حجمی (β) حاصل از شبیه سازی برای بلور ایده‌آل و دارای نقص خطی در فشار صفر و مقادیر تجربی در دسترس [۷].

کمیت فیزیکی		خالص	$\rho = 0.06933$	$\rho = 0.14084$	$\rho = 0.21276$	$\rho = 0.28571$
E (eV/atom)	MD	-۲,۸۴۵	-۲,۸۳۷	-۲,۸۳۱	-۲,۸۲۴	-۲,۸۱۸
	EXP	-۲,۹۵				
C_p (j.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	MD	۲۵,۲۳۲	۲۷,۷۳۲	۲۶,۱۳۶	۲۶,۴۳	۲۶,۴۷
	EXP	۲۵,۳۵				
(NPT) T_m (K)	MD	۱۲۸۶	۱۱۸۲	۱۱۵۴	۱۱۲۲	۱۰۸۴
	EXP	۱۲۳۴				
(NVT) T_m (K)	MD	۲۵۷۶	۲۲۴۲	۲۱۲۰	۱۹۱۶	۱۷۸۸
	EXP	-				
l_f (eV/atom)	MD	۰,۰۹۶۹	۰,۰۹۵۷	۰,۰۸۷۹	۰,۰۷۹۴	۰,۰۷۷۲
	EXP	۰,۰۸۸				
β (K ^{-۲} .۱۰ ^{-۳})	MD	۷,۷۵۹	۷,۶۶۳	۸,۰۸۱	۸,۱۶۳	۸,۱۹۰
	EXP	۵,۶۷				

ثابت بودن ظرفیت گرمایی با افزایش چگالی ناراستی خطی بلوری در جهت [۰۰۱] بود. به علاوه نتایج شبیه سازی نشان داد دمای ذوب در هنگام NPT در مقایسه با NVT دقیق تر و به واقعیت نزدیکتر است.

تجربی قابل دسترس مقایسه شد. نتایج این شبیه سازی‌ها تأثیر دما و نقص خطی بر برخی از ویژگی‌های فیزیکی و ساختاری بلور نقره را نشان داد. نتایج نشان از کاهش نقطه ذوب و گرمای نهان ذوب، افزایش انرژی و ضریب انبساط حجمی و تقریباً

Materials Science **31** (2004) 309.
 10. J M Holender, *Phys. Rev. B* **41** (1990) 8054.
 11. T Cagin, Y Qi, H Li, Y Kimura, H Ikeda, W L Johnson, and W A Goddard III, "The quantum Sutton-Chen many-body potential for properties of fcc metals", MRS Symposium Ser. **554** (1999) 43.
 12. W G Hoover, *Phys. Rev. A* **31** (1985) 1695.
 13. S Nose, *J. Chem. Phys.* **81** (1984) 511.
 14. H J C Berendsen, J P M Postma, W F van Gunsteren, A Dinola, and J R Haak, *J. Chem. Phys.* **81** (1984) 3684.
 15. J M Haile, "Molecular Dynamics Simulation", John Wiley & Sons, New York, (1992).
 16. Z G Wang, X T Zu, F Gao, and W J Weber, *J. Appl. Phys.* **100** (2006) 063503.
 17. C Kittel, "Introduction to Solid State Physics", John Wiley & Sons, New York (2005).

1. M Abtey and G Selvanduray, *Mater. Sci. Eng.* **27** (2000) 95.
 2. K Binder, "Mont Carlo methods in statistical physics", Springer-Verlag, Berlin (1979).
 3. J Q Broughton and X P Li, *Phys. Rev. B* **35** (1987) 9120.
 4. D Frenkel and J P McTague, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **31** (1980) 491.
 5. J Q Broughton, G H Gilmer, and J D Weeks, *Phys. Rev. B* **25** (1982) 4651.
 6. S Nose and F Yonezawa, *Sol. State Comm.* **56** (1985) 1009.
 7. S Nose and F Yonezawa, *J. Chem. Phys.* **84** (1986) 1803.
 8. P Ehrhart, "Properties and interactions of atomic defects in metals and alloys", volume 25 of Landolt-Börnstein, Springer, Berlin (1991) 88.
 9. E Ahmed, J I Akhter, and M Ahmad, *Computational*