

Ag-X%Au

jdavoodi@znu.ac.ir :

(دریافت مقاله: ۱۳۸۸/۱۰/۱۵؛ دریافت نسخه نهایی: ۱۳۸۹/۳/۲۵)

NPT

Ag-X%Au

Au

Ag-X%Au

Ag- Au :

فرآیند انجماد آلیاژها است که مطالعه آنها در مقیاس اتمی با توجه به محدودیت‌های تجهیزات آزمایشگاهی بسیار مشکل است. شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، یکی از تکنیک‌هایی است که برای مطالعه فرآیند انجماد در مقیاس اتمی می‌توان از آن استفاده کرد. لذا در این پژوهش با استفاده از تکنیک شبیه‌سازی دینامیک مولکولی و انتخاب پتانسیل بس‌ذره‌ای ساتن-چن کوانتومی فرآیند انجماد آلیاژ Ag-X%Au (X، درصد اتم‌های Au موجود در آلیاژ) مطالعه و برخی از خواص فیزیکی این آلیاژ با درصد‌های مختلف محاسبه شده است. هر دو فلز تشکیل دهنده آلیاژ Ag-Au، دارای ساختار کریستالی fcc، خواص شیمیایی مشابه و پارامترهای شبکه‌ای خیلی نزدیک به هم هستند. واکنش‌های جاذبه‌ای Ag-Au نسبت به واکنش‌های Ag-Ag و Au-Au کمی

شبیه‌سازی دینامیک مولکولی یکی از ابزارهای قوی برای به‌دست آوردن خصوصیات ماکروسکوپی و میکروسکوپی مواد است. به ویژه برای کمیت‌هایی که دستیابی به مقادیر تجربی آنها در شرایط غیر متعارفی سخت است می‌توان از تکنیک شبیه‌سازی دینامیک مولکولی استفاده کرد. همچنین با این روش می‌توان گذار فاز آلیاژ از فاز مایع به جامد و برعکس را با انتخاب پتانسیل بین اتمی مناسب بررسی کرد [۴-۱]. اساس کار شبیه‌سازی دینامیک مولکولی، انتخاب پتانسیل برهم‌کنشی مناسب بین ذرات است. هر چه این پتانسیل به پتانسیل واقعی بین ذرات نزدیکتر باشد در واقع مدل بهتری از واقعیت را ارائه می‌دهد [۵]. یکی از پدیده‌های مهم و پیچیده در فیزیک ماده چگال و مهندسی مواد،

مورد نظر برای شبیه سازی، DT گام زمانی و Qp زمان واهلش سیستم و از مرتبه گام زمانی است.

یکی از کمیت‌های مهم برای تعیین ساختار سیستم، تابع توزیع شعاعی است که ساختار موضعی و نظم اتم‌ها را نسبت به یکدیگر مشخص می‌کند و به دما و چگالی سیستم وابسته است. تابع توزیع شعاعی در صفر درجه کلون یک سری توابع دلتای دیراک است که ساختار داخلی بلور را نشان می‌دهند. در دماهای غیر صفر کلون این تابع به تابع‌های گاوسی تیز تبدیل می‌شود که دلیل آن افت و خیزهای گرمایی می‌باشد. این توابع دلتا یا گاوسی به خوبی نشان می‌دهند که چگالی موضعی در ساختارهای بلوری ثابت نیست و دارای تغییرات شدیدی است. در فاز مایع ساختار بلوری کاملاً از بین رفته و تابع توزیع شعاعی کاملاً پیوسته می‌شود و تنها یک قله در ابتدای منحنی که ناشی از نظم کوتاه برد در فاصله تقریباً یک قطر اتمی است دیده می‌شود. این تابع برای یک سیستم N ذره‌ای با حجم V عبارت است از [۵ و ۱۱]:

$$g(\vec{r}) = \frac{1}{\rho N} \left\langle \sum_i^N \sum_{j \neq i}^N \delta(\vec{r} - \vec{r}_{ij}) \right\rangle, \quad (3)$$

$\langle \rangle$ نشان‌دهنده میانگین‌گیری زمانی، ρ چگالی ذرات و r_{ij} ، فاصله بین اتم‌های i و j است. اگر میانگین‌گیری زمانی در طول M گام صورت گیرد، برای تابع توزیع شعاعی داریم:

$$g(r) = \frac{\sum_{k=1}^M N_k(r, \Delta r)}{\frac{N}{V} M \rho V(r, \Delta r)} \quad (4)$$

$V(r, \Delta r)$ حجم بین پوسته‌های کروی به شعاع r و $r + \Delta r$ را نشان می‌دهد و $N_k(r, \Delta r)$ ، عملگر شمارش در گام زمانی t_k است.

برای محاسبه نیروی بین اتم‌ها از پتانسیل ساتن-چن کوانتومی استفاده شده است. این پتانسیل از نوع پتانسیل‌های بستگی قوی است که برای توصیف انرژی عناصر فلزی با ساختار FCC

قویتر هستند [۶]. در طی سال‌های گذشته مطالعاتی در خصوص فلزات خالص Ag ، Au ، و آلیاژ $Ag-Au$ انجام شده است. از آن جمله می‌توان به شبیه سازی دینامیک مولکولی تشکیل بلور نانوذرات طلا اشاره کرد که توسط جی هیوک شیم و همکارانش انجام شد [۷]. این گروه تأثیر آهنگ سرد کردن را بر ساختار نهایی نانوذرات طلا مطالعه کردند. همچنین زی - ان تیان و همکارانش فرآیند انجماد نانو ذرات نقره را با روش شبیه سازی دینامیک مولکولی مورد مطالعه قرار دادند [۸]. لی وانگ و همکارانش فرآیند ذوب و رشد بلور آلیاژ $Ag-Au$ با روش شبیه سازی مطالعه کردند [۹]. ولی پژوهش خاصی که فرآیند انجماد آلیاژ $Ag-x\%Au$ با درصدهای مختلف طلا را با این جزئیات مطالعه کرده باشد در دسترس نیست لذا این کار پژوهشی مفید به نظر می‌رسد.

این شبیه سازی در هنگرد NPT انجام شده است. برای ثابت ماندن تعداد ذرات از شرایط مرزی دوره‌ای، برای کنترل دما از مقیاس بندی سرعت‌ها [۵] و برای کنترل فشار سیستم از روش برنسن استفاده می‌کنیم [۱۰]. در روش برنسن سیستم در هنگرد NPT بررسی می‌شود و برای ثابت نگه‌داشتن فشار از روش تنظیم حجم استفاده می‌شود. در این روش، اضلاع جعبه شبیه‌سازی و مختصات مکانی ذرات را در هر گام زمانی تعادلی در ضریب تنظیم، که متناسب با فشار کل است ضرب می‌کنیم و در پایان مرحله متعادل‌سازی سیستم، مقدار میانگین طول، عرض و ارتفاع جدید را به عنوان حجم محاسبه می‌کنیم. بدین منظور ابتدا فشار کل از رابطه زیر محاسبه می‌شود [۵]:

$$P_{tot} = \frac{2N}{3V} \langle E_k \rangle + \frac{1}{3V} \left\langle \sum_i \sum_{i < j} \vec{F}_{ij} \cdot \vec{r}_{ij} \right\rangle, \quad (1)$$

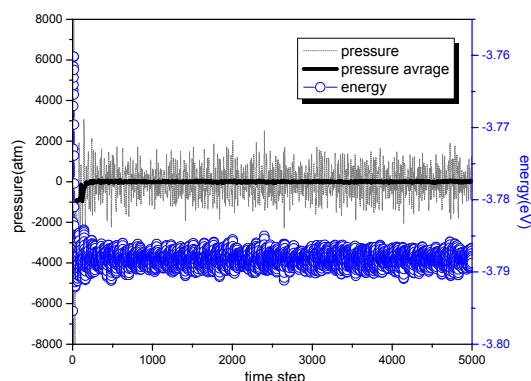
جمله اول فشار ناشی از حرکت اتم‌ها (فشار جنبشی) و جمله دوم ناشی از برهم‌کنش بین ذرات (فشار ویریال) می‌باشد. ضریب تنظیم حجم جعبه شبیه‌سازی به صورت زیر است:

$$\xi = \left[1 + \frac{DT}{QP} * (P - P_0) \right]^{\frac{1}{3}}, \quad (2)$$

P فشار لحظه‌ای کل به دست آمده در هر گام زمانی، P_0 فشار

جدول ۱. پارامترهای پتانسیل ساتن-چن کوانتومی

فلز	Ag	Au
n	۱۱	۱۱
m	۶	۸
$\epsilon(\text{eV})$	۰/۰۰۳۹۴	۰/۰۰۷۸۰
c	۹۶/۵۲۴	۵۳/۵۸۱
$A(\text{nm})$	۰/۴۰۶۹۱	۰/۴۰۶۵۱



شکل ۱. نمودارهای تعادلی فشار، میانگین فشار و انرژی Au بر حسب گام زمانی.

برای مطالعه فرآیند انجماد، ابتدا باید محلول مایعی از آلیاژ Ag-X%Au داشته باشیم. بدین منظور ابتدا، آرایش اولیه بلور با چیدن $4n^3$ اتم Ag و Au به طور کاتوره ای روی یک شبکه fcc با درصدهای مختلف Au تولید می شود. جعبه شبیه سازی از ۸۶۴ ذره تشکیل شده و گام زمانی شبیه سازی در حد ۱۷/۲ فمتو ثانیه است. تعداد گام زمانی برای رسیدن به تعادل اولیه سیستم ۵۰۰۰ است. دمای اولیه سیستم را ۳۰۰ کلوین در نظر می گیریم. ابتدا به ذرات سرعتی کاتوره ای متناسب با دمای سیستم می دهیم و با ثابت نگه داشتن مرکز جرم سیستم، معادلات حرکت را با روش سرعت ورله حل می کنیم [۱۴]. سپس سیستم مورد نظر را در دمای مورد نظر به تعادل ترمودینامیکی می رسانیم. افت و خیز کمیت های فیزیکی همانند انرژی و فشار بر حسب گام زمانی حول یک مقدار ثابت و ثابت بودن میانگین فشار نشان دهنده به تعادل رسیدن سیستم می باشد (شکل ۱).

بعد از تعادل، دما را افزایش می دهیم تا آلیاژ ذوب شود. برای ذوب کردن سیستم در هر مرحله به اندازه ۰/۰۱ کلوین به دما اضافه کرده و دوباره به سیستم ۱/۷۲ پیکوثانیه فرصت تعادل می دهیم. بعد از ذوب شدن، با کاهش دمای سیستم فرآیند انجماد سیستم را آغاز می کنیم. به عنوان نمونه منحنی تغییرات انرژی و حجم طلا بر حسب دما در فرآیند ذوب در شکل (۲-الف) رسم

معرفی شده است. از این پتانسیل برای شبیه سازی برهم کنش بین اتم های خوشه های اتمی و ویژگی های ساختاری خوشه های فلزی استفاده شده است. شکل کلی این پتانسیل با رابطه (۵) نشان داده می شود [۱۲]:

$$U_{tot} = \left[\frac{1}{2} \sum_i \sum_{j \neq i} \epsilon_{ij} V(r_{ij}) - c_i \epsilon_{ii} \sum_i \sqrt{\rho_i} \right], \quad (5)$$

$$\phi(r_{ij}) = \left(\frac{A_{ij}}{r_{ij}} \right)^{n_{ij}}, \quad (6)$$

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \rho(r_{ij}) = \sum_{j \neq i} \left(\frac{A_{ij}}{r_{ij}} \right)^{m_{ij}}, \quad (7)$$

r_{ij} فاصله بین اتم های i و j یک پارامتر بدون بعد مثبت، ϵ پارامتری با بعد انرژی، n و m مقادیر ثابت و A ثابت پتانسیل که پارامتری با بعد طول است. ثابت های این پتانسیل در جدول ۱ ارائه شده است [۳]:

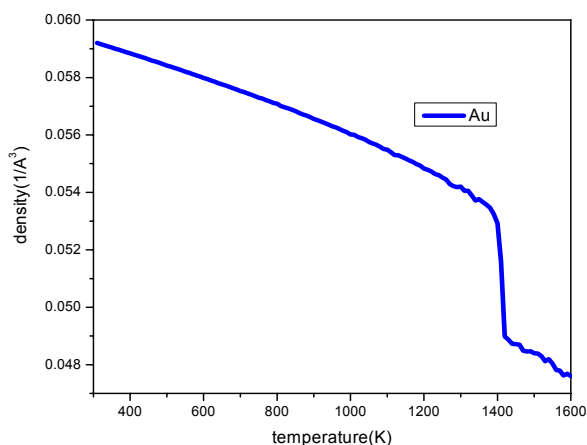
قابل ذکر است که ثابت های پتانسیل برای کاربرد در آلیاژها از روابط زیر محاسبه می شوند [۱۳]:

$$n_{ij} = \frac{n_i + n_j}{2}, \quad (8)$$

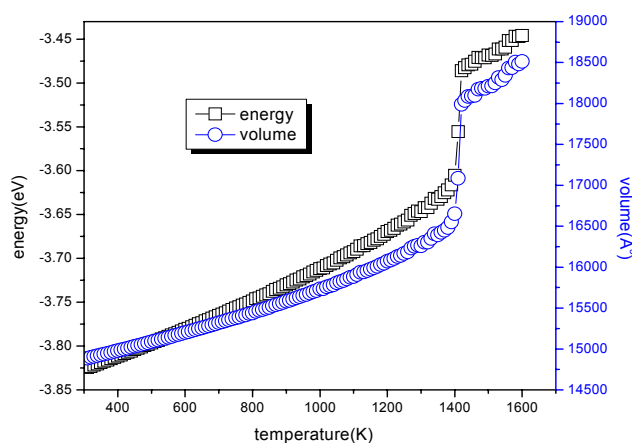
$$m_{ij} = \frac{m_i + m_j}{2}, \quad (9)$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j}, \quad (10)$$

$$A_{ij} = \sqrt{A_i A_j}. \quad (11)$$



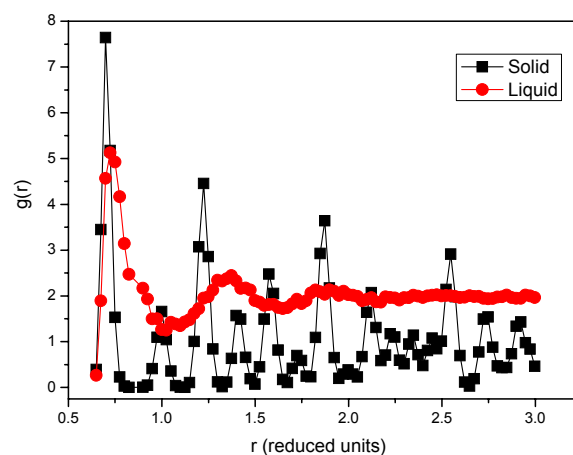
(ب)



(الف)

شکل ۲. نمودارهای ذوب Au، الف) انرژی و حجم، ب) چگالی، بر حسب دما.

فلز	دمای ذوب (K) (شبیه سازی) (تجربی)	انرژی بستگی (eV/atom) (شبیه سازی) (تجربی)
Ag	۱۲۹۰	- ۲/۹۴
	۱۲۳۵	- ۲/۹۵
Au	۱۴۰۰	- ۳/۷۹
	۱۳۳۷	- ۳/۸۱



شکل ۳. تابع توزیع شعاعی طلا در فاز جامد و مایع.

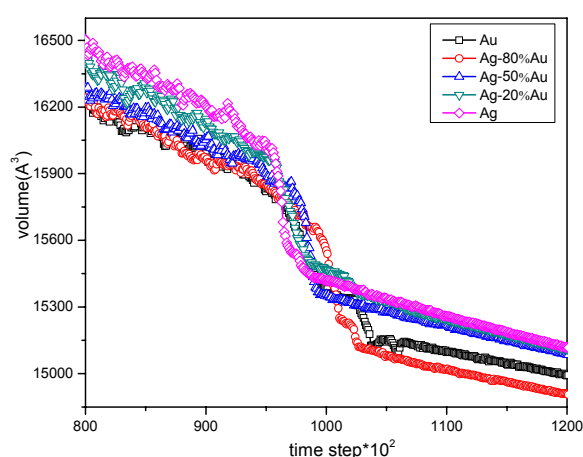
جدول ۲ گزارش شده است [۱۵]. با مقایسه مقادیر تجربی و شبیه سازی مشاهده می شود که توافق خوبی بین آنها وجود دارد که نشان دهنده دقیق بودن روش شبیه سازی و پتانسیل برهم کنشی و صحت نتایج است. لذا این کد کامپیوتری برای انجماد نیز نتایج قابل اطمینانی خواهد داد.

بعد از تولید فاز مایع آلیاژ مذکور، فرآیند انجماد آلیاژ بررسی می شود. بدین منظور به ازای آهنگ های سرد کردن مختلف، سیستم را منجمد می کنیم که بسته به سرعت سرد شدن، ساختارهای منظم یا شیشه ای مشاهده می شود. وشکسانی^۱ تمام مایعات با کاهش دما افزایش می یابد، به طوری که اگر یک مایع با وشکسانی زیاد به آهستگی سرد نشود، مرتب شدن دوباره مولکول یا تغییرات پیکربندی، به

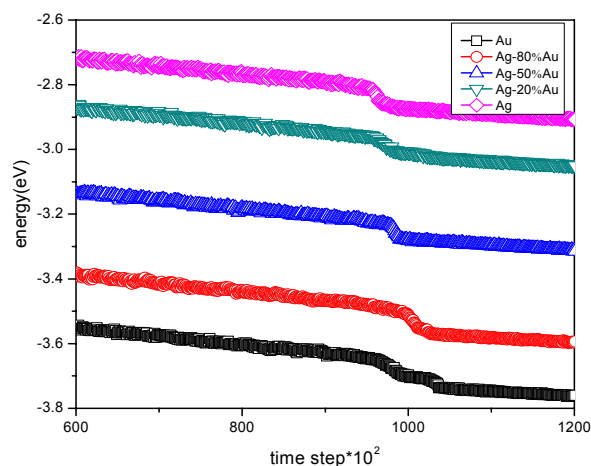
شده است. همان طوری که در شکل دیده می شود انرژی و حجم سیستم با افزایش دما افزایش می یابد و در مرحله گذار فاز یک جهش ناگهانی در نمودارهای مذکور مشاهده می شود. چگالی نیز با افزایش دما کاهش می یابد و در مرحله ذوب یک جهش ناگهانی خواهد داشت (شکل ۲-ب). کمیتی که می تواند فاز جامد و مایع را مشخص کند تابع توزیع شعاعی، $g(r)$ ، است [۵]. این تابع برای فلز طلا قبل و بعد از ذوب بر حسب r در شکل ۳ رسم شده است که گذار فاز از جامد به مایع را نشان می دهد.

مقادیر به دست آمده از این شبیه سازی و نتایج تجربی در

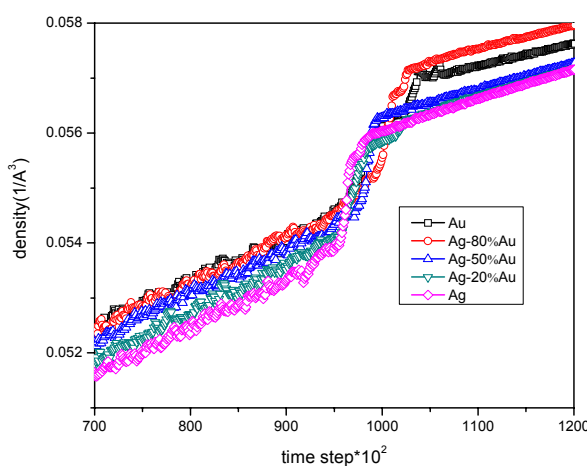
جدول ۲. مقادیر به دست آمده از شبیه سازی و مقادیر تجربی.



(ب)



(الف)



(ج)

شکل ۴. نمودارهای انجماد Ag-X%Au با آهنگ سرد کردن 6×10^{12} K/s (الف انرژی، ب حجم، ج چگالی، بر حسب گام زمانی).

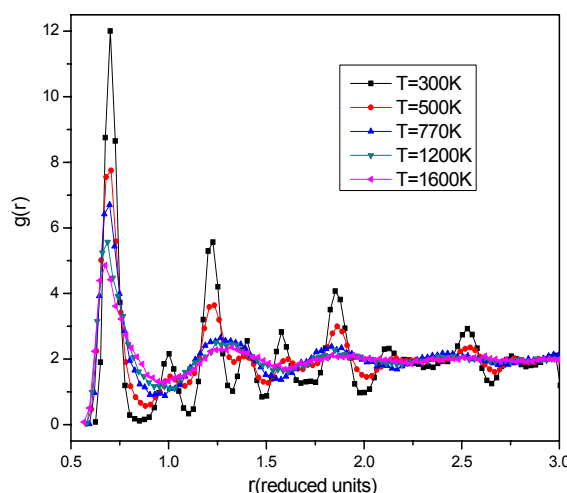
زمانی شبیه‌سازی رسم کرده‌ایم (شکل ۴). انرژی با کاهش دما با شیب کمی کاهش یافته و در نقطه انجماد یک تغییر ناگهانی پیدا کرده، که این تغییر ناشی از گرمای نهان انجماد بوده که می‌توان با اندازه‌گیری مقدار آن از منحنی تغییرات انرژی بر حسب گام زمانی گرمای نهان انجماد آلیاژ طلا- نقره را محاسبه کرد (شکل ۴-الف). نمودار تغییرات حجم بر حسب گام زمانی نیز می‌تواند برای مشخص کردن نقطه گذار استفاده شود، زیرا هنگام انجماد یک تغییر ناگهانی در حجم سیستم خواهیم داشت (شکل ۴-ب) و همان‌طور که انتظار می‌رود در هنگام تبدیل فاز مایع به جامد چگالی سیستم افزایش می‌یابد (شکل ۴-ج). کمیت‌های فیزیکی به دست آمده شامل گرمای نهان،

سرعت به یک بی‌حرکتی واقعی می‌رسد و پیکربندی نامنظم منجمد شده‌ای در مایع به وجود می‌آید. در دماهای پایین، وشکسانی آنچنان کم می‌شود که جاری شدن حتی در زمان طولانی غیر قابل تشخیص می‌شود. این حالت "حالت شیشه‌ای" است که می‌تواند مانند حالت مایعی که با وشکسانی بالا به طور ویژه سرد شده است در نظر گرفته شود.

برای آشکار سازی انجماد سیستم به ازای آهنگ سرد کردن خیلی پایین، کمیت‌های انرژی، حجم و چگالی سیستم را در هر گام زمانی محاسبه کرده و منحنی‌های آنها را بر حسب گام

جدول ۳. داده‌های به‌دست‌آمده از شبیه‌سازی به ازای درصدهای مختلف.

فلز	نقطه انجماد (K)	انرژی بستگی (eV)	گرمای نهان انجماد (eV/atom)
Ag	۶۳۹	- ۲/۹۲	۰/۰۵۱
Ag - ۲۰%Au	۶۴۰	- ۳/۰۶	۰/۰۴۸
Ag - ۵۰%Au	۶۱۸	- ۳/۳۳	۰/۰۴۱
Ag - ۸۰%Au	۶۰۰	- ۳/۶۱	۰/۰۶۵
Au	۶۴۵	- ۳/۷۷	۱/۰۸۶



شکل ۵. نمودار تابع توزیع شعاعی برای Ag-۲۰%Au در دماهای مختلف.

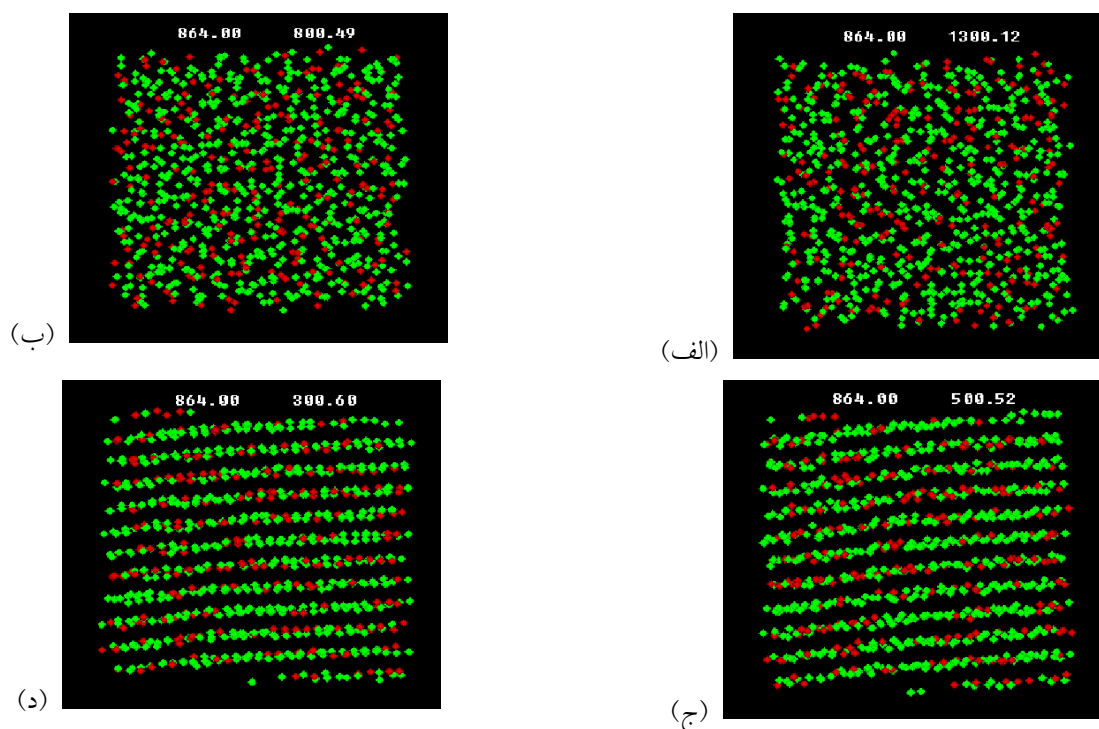
انرژی بستگی و دمای انجماد در جدول ۳ ارائه شده است.

تابع توزیع شعاعی نیز برای آلیاژ Ag-۲۰%Au در دماهای مختلف در شکل ۵ رسم شده است.

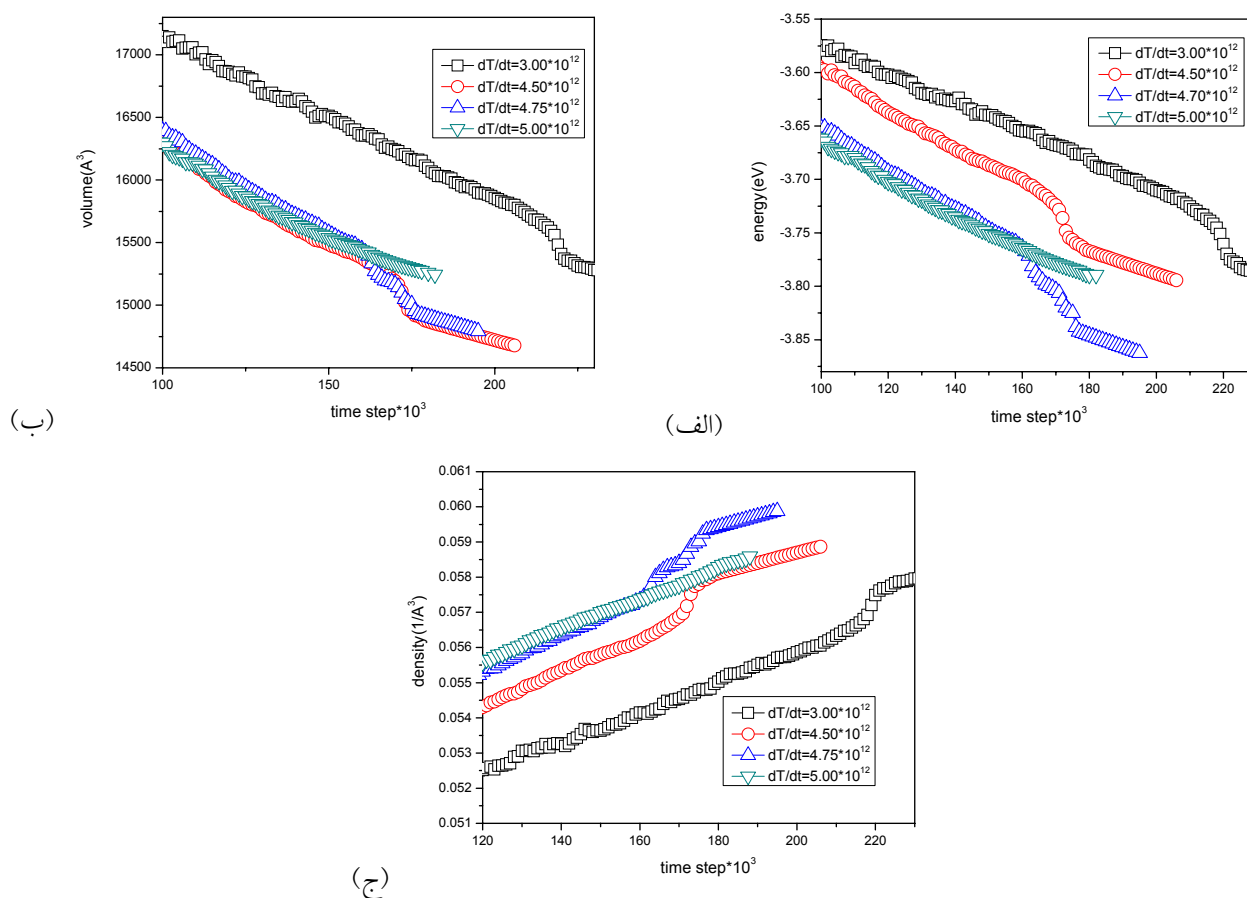
همان‌طور که شکل ۵ نشان می‌دهد با کاهش دما قله‌ها تیزتر شده‌اند. نتایج شبیه‌سازی نشان می‌دهد که به ازای آهنگ‌های سرد کردن پایین سیستم به حالت منظم در می‌آید ولی به ازای آهنگ‌های سرد کردن بالا، سیستم ساختار شیشه‌ای به خود می‌گیرد یعنی دیگر نمی‌توان گذار فاز را در نمودارهای مربوطه دید. به طور نمونه می‌توان شکل‌های ساختار بلوری را در دماهای مختلف برای آلیاژ Ag-۸۰%Au در شکل ۶ مشاهده کرد. این شکل تصاویر لحظه‌ای از آلیاژ در دماهای تقریباً ۱۳۰۰، ۸۰۰، ۵۰۰ و ۳۰۰ کلین را نشان می‌دهند.

در شکل‌های ۶-الف تا ۶-د می‌توان دید چگونه ساختار بلوری آلیاژ Ag-۸۰%Au شامل ۸۶۴ اتم از فاز مایع و حالت نامنظم به فاز جامد و حالت منظم با صفحات بلوری منظم تبدیل شده است.

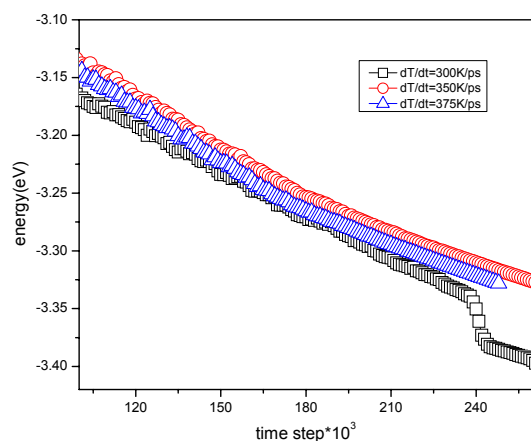
نمودارهای انرژی بستگی، حجم و چگالی بر حسب گام زمانی برای درصدهای مشخص از آلیاژ به ازای آهنگ‌های مختلف سرد کردن در شکل‌های ۷ تا ۱۱ نشان داده شده‌اند. این شکل‌ها نشان می‌دهند که می‌توان به آهنگ سرد کردنی که به ازای آن ساختار شیشه‌ای درصدهای مختلف از آلیاژ Ag-X%Au تشکیل می‌شود پی برد. آهنگ سرد کردن که ساختار شیشه‌ای تشکیل می‌شود برای فلزات Au، Ag-۸۰%Au، Ag-۵۰%Au، Ag-۲۰%Au و Ag به ترتیب $dT/dt > 3/00 \times 10^{12}$ ، $dT/dt > 3/50 \times 10^{12}$ ، $dT/dt > 4/75 \times 10^{12}$



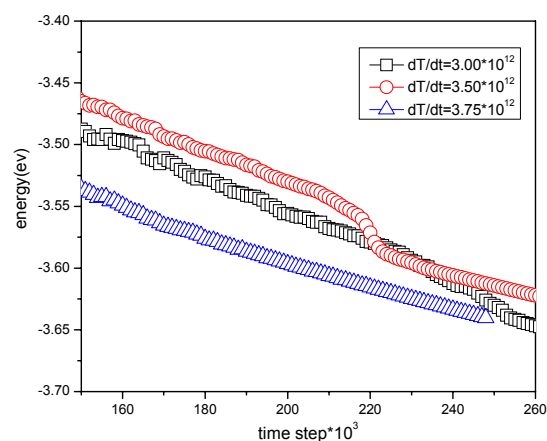
شکل ۶. ساختارهای بلوری آلیاژ Ag-۸%Au در دماهای مختلف، الف) ۱۳۰۰ K، ب) ۸۰۰ K، ج) ۵۰۰ K، د) ۳۰۰ K.



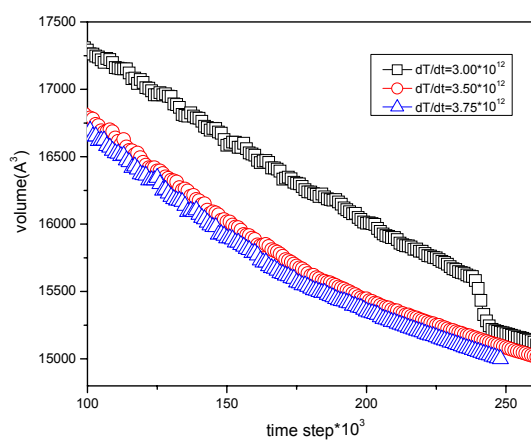
شکل ۷. نمودارهای انجماد فلز Au با آهنگ‌های مختلف سرد کردن (K/s)، الف) انرژی، ب) حجم، ج) چگالی، بر حسب گام زمانی.



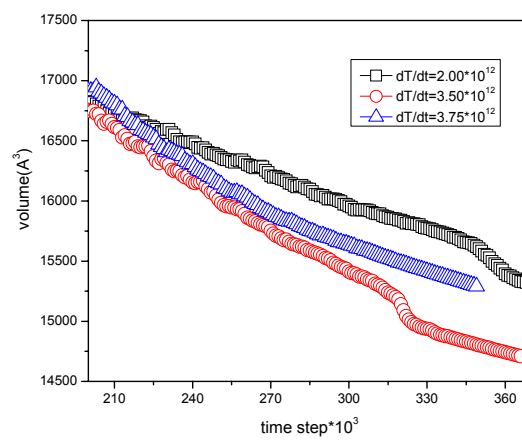
(الف)



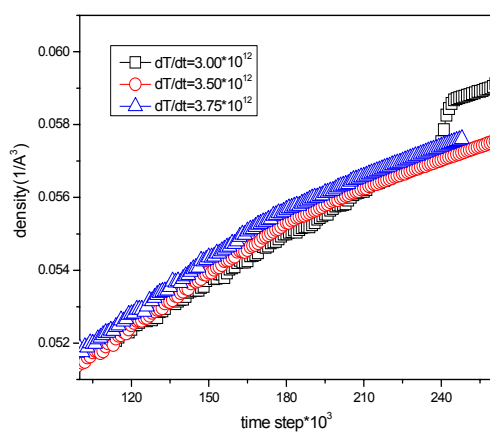
(الف)



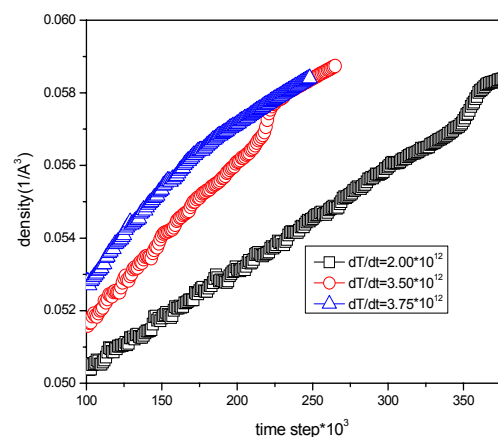
(ب)



(ب)



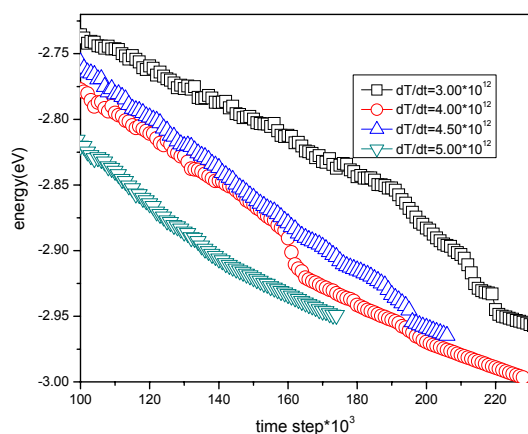
(ج)



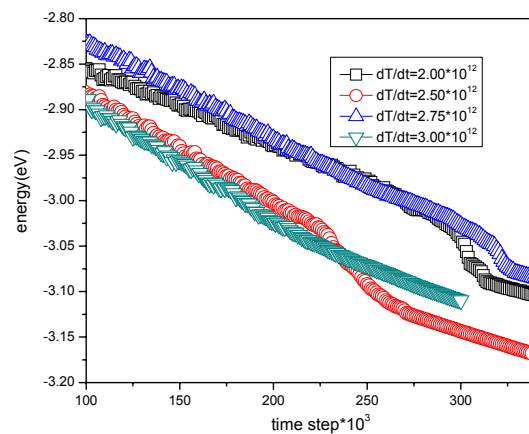
(ج)

شکل ۹. نمودارهای انجماد آلیاژ Ag-۵۰%Au با آهنگ‌های مختلف سرد کردن (K/s)، (الف) انرژی، (ب) حجم، (ج) چگالی، بر حسب گام زمانی.

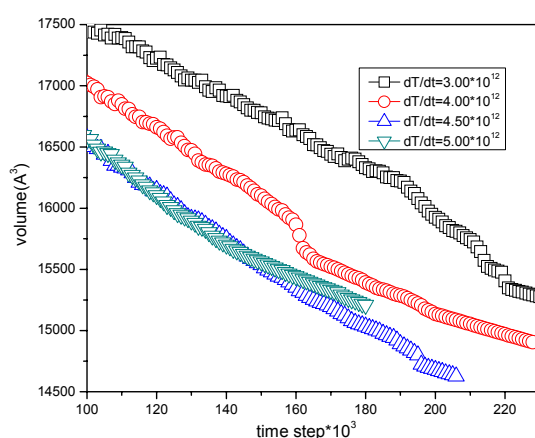
شکل ۸. نمودارهای انجماد آلیاژ Ag-۸۰%Au با آهنگ‌های مختلف سرد کردن (K/s)، (الف) انرژی، (ب) حجم، (ج) چگالی، بر حسب گام زمانی.



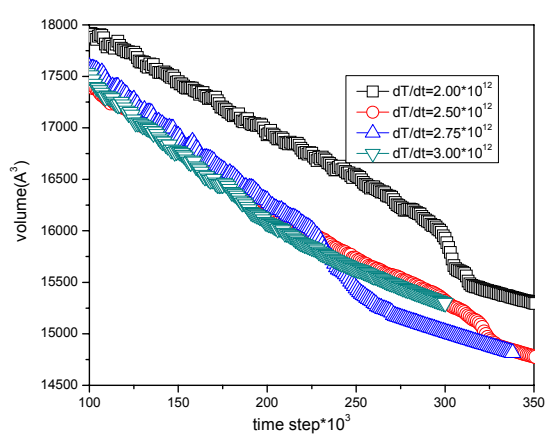
(الف)



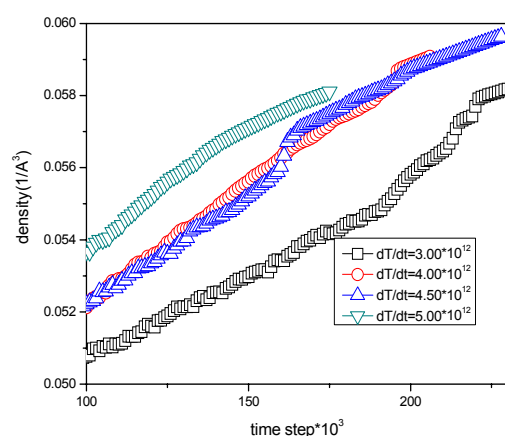
(الف)



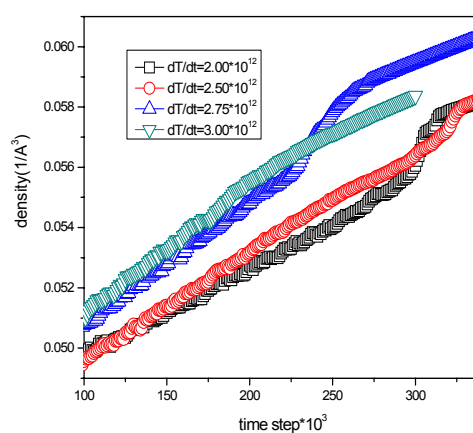
(ب)



(ب)



(ج)



(ج)

شکل ۱۱. نمودارهای انجماد فلز خالص Ag با آهنگ‌های مختلف سرد کردن (K/s)، (الف) انرژی، (ب) حجم، (ج) چگالی، بر حسب گام زمانی.

شکل ۱۰. نمودارهای انجماد آلیاژ Ag-۲۰%Au با آهنگ‌های مختلف سرد کردن (K/s)، (الف) انرژی، (ب) حجم، (ج) چگالی، بر حسب گام زمانی.

دینامیک مولکولی در هنگرد NPT قابل انجام بوده و کمیت‌های فیزیکی مانند انرژی، حجم، چگالی و فشار با دقت خیلی خوب قابل محاسبه است. همچنین نتایج این کار پژوهشی نشان داد که آهنگ سرد کردن آلیاژ بر ساختار نهایی آن تأثیر داشته و توانستیم حداکثر آهنگ سرد کردن برای تشکیل ساختار بلوری منظم را برای درصدهای مختلف از آلیاژ Ag-Au به دست آوریم.

$dT/dt > 2/75 \times 10^{12}$ و $dT/dt > 4/50 \times 10^{12}$ کلون بر ثانیه می‌باشد. به عبارتی برای تشکیل یک ساختار بلوری منظم بایستی آهنگ سرد کردن مذاب از مقایر ذکر شده کمتر باشد.

در مجموع نتایج شبیه‌سازی نشان دادند که پدیده گذار فاز از جامد به مایع و برعکس برای آلیاژ Ag-Au با تکنیک شبیه‌سازی

- Zheng, K J Dong and A B Yu: *Physics Letters A* **373** (2009) 1667.
9. L Wang, X F Bian and H Li: *Materials Letters* **51** (2001) 7.
 10. M P Allen, D J Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, Oxford Science Publications **46** (1992).
 11. H Rafii-Tabar, A Chirazi, *Physics Reports* **365** (2002) 145.
 12. A P Sutton and J Chen, *Phil. Mag. Lett.* **61** (1990) 139.
 13. S Kazanc, *Physics Letters A* **365** (2007) 473.
 14. L Verlet, *Phys. Rev.* **159** (1967) 98.
 15. C Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Seventh ed., Wiley, New York (1996).
 1. L Wang, X Bain and J zhang, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **35** (2002) 1337.
 2. C S Liu, Z G Zhu, J Xia and D Y Sun, *J. Phys.: Condens. Matter* **13** (2001) 1873.
 3. Y Qi, T Çağın, Y Kimura and William A Goddard III, *Phys. Rev. B* **59** (1999) 3468.
 4. L Wang, H Liu, K Chen and Z Hu, *Phys. B* **239** (1997) 267.
 5. J M Haile, *Molecular Dynamics Simulation*, John Wiley & Sons (1992).
 6. G Bozzolo, Jorge E Garces, Gregory N Derry, *Surface Science* **601** (2007) 2038.
 7. J H Shim, S C Lee, B J Lee, J Y Suh and Y W Cho: *Journal of Crystal Growth* **250** (2003) 558.
 8. Z A Tian, R S Liu, P Peng, Z Y Hou, H R Liu, C X