

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

غلامعباس پارسا، 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 تشکیل دهنده این سطوح مورد استفاده قرار گرفته، پتانسیل ساتن و چن است. این تابع پتانسیل اختصاصاً برای سیستمهای متشکل از هسته‌های غوطه‌ور 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 زمره پتانسیلهای بس‌ذره‌ای قرار می‌دهد. با افزایش دما، اتمهای سازنده سطح به موقعیتهای خالی روی سطح منتقل می‌شوند. این جابه‌جاییها منجر به افزایش تعداد ناراستیها، افزایش سطح شبکه و تغییر عدد کوئوردیناسیون می‌شود. در هر انتقال، فقط یک گام، یعنی انتقال به نزدیکترین موقعیت خالی مجاور مجاز است و 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 چندصد هزار شود، تغییرات انرژی سیستم به ازای یک گام خیلی جزئی خواهد شد و با تقریب بسیار خوبی می‌توان از افت و خیز در انرژی چشم پوشید و آرایش حاصل را به‌عنوان حالت پایدار سیستم در دمای مورد بررسی در نظر گرفت. در این محاسبات، برهم‌کنش هر ذره با اولین و دومین همسایه نزدیک آن در نظر گرفته می‌شود و انتقالهایی پذیرفته می‌شوند که انرژی آنها با توجه به ضریب بولتزمن مناسب باشد. در نهایت اندازه سطح را به‌صورت تابعی از دما به‌دست آوردیم. نتایج محاسبات نشان می‌دهند که وقتی قسمتی از سطح از اتم خالی می‌شود، سایر انتقالها عمدتاً طوری صورت می‌گیرند که اندازه این حفره بزرگ شود. جهت حصول اطمینان از صحت عملیات شبیه‌سازی، از معادله شوتکی استفاده شد؛ به این ترتیب که خطی بودن لگاریتم طبیعی نسبت تعداد نقصهای ایجاد شده به کل تعداد اتمها برحسب معکوس دما مورد تأیید قرار گرفت.

### مقدمه

روش مونت-کارلو برای اولین بار در اواخر 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 به‌طور وسیع مورد استفاده قرار گرفت. متروپولیس و همکارانش [۱] از این روش برای شبیه‌سازی مدل کره سخت دوبعدی استفاده کردند. روزنالت و روزنالت [۲] این محاسبات را تا سه بعد گسترش دادند و همچنین در سیستم دوبعدی 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 آیزینگ در دو بعد [۵] استفاده شده است. از موارد کاربرد این روش در سالهای اخیر می‌توان به بررسی سینتیک جذب بر روی سطوح فلزی و دفع هیدروژن اتمی از روی آن [۶] و یا به شبیه‌سازی حرکت هیدروژن جذب شده بر روی سطح

(۱۰۰) W [۷] اشاره کرد.

شبیه‌سازی یک سیستم به روش مونت-کارلو را به‌طور 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 با استفاده از یک مولد اعداد تصادفی. اما آنچه از اهمیت بیشتری برخوردار است تولید حلقه 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 ( $\Delta U$ ) محاسبه می‌شود. اگر  $\Delta U \leq 0$  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 به‌طور یکنواخت تولید می‌شود. اگر عدد تولید شده از ضریب بولتزمن کوچکتر باشد حالت جدید

سطوح به عمل آمد. پتانسیل داو و باسکز [۱۱] و پتانسیل فینیس و سینکلایر [۱۲] هر دو در ۱۹۸۴ و مدل چسب<sup>۲</sup> [۱۳] در ۱۹۸۸ از 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 به دست آمده‌اند و به روش‌های متفاوتی تعیین پارامتر شده‌اند، همگی از یک پتانسیل دوزره‌ای 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  $r$ ، پتانسیل دوزره‌ای، است در اینجا به صورت تابعی از فاصله و چگالی  $U(r, \rho)$ ، در آمده است. این پتانسیلها می‌توانند پدیدۀ واهلش 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

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

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،  $\varepsilon$  ثابت انرژی شبکه، و  $r_{ij}$  فاصله بین ذرات  $i$  و  $j$  است.  $m$  و  $n$  ثابت‌هایی هستند که با توجه به خصوصیات فیزیکی بلور فلزی مانند مدول کپه‌ای<sup>۳</sup> تعیین می‌شوند،  $\rho_i$  چگالی الکترونی اطراف اتم  $i$  است که در مطالعات داو و باسکز 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 شبه‌سازی براساس مدل چسب، چگالی الکترونی به صورت یک برهم‌نهی از فاصله همسایگان در نظر گرفته می‌شود. در نتیجه، علی‌رغم این که تابع به صورت ذاتی یک تابع بس‌ذره‌ای است اما عبارتهایی که به طور صریح برهم‌کنشهای 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 شبکه در حالت تعادل است، مساوی صفر قرار دهیم خواهیم داشت

پذیرفته می‌شود. در این روش که به روش متروپولیس معروف است معمولاً برای جلوگیری از اتلاف وقت کامپیوتر، از بررسی حرکت‌هایی که 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 حرکت‌های انجام شده پذیرفته شوند [۸].

همان‌گونه که از توضیحات بالا مشاهده می‌شود، روش متروپولیس برای رد یا قبول حرکت‌هایی که فقط منجر به تغییر انرژی می‌شوند یا، به عبارت دیگر، برای شبه‌سازی مجموعه بُندادی (کانونیکال) طراحی شده است. حال اگر طی یک حرکت علاوه بر تغییر انرژی، تغییر حجم  $(\Delta V)$  هم وجود داشته باشد (مانند مجموعه همدم - همفشار) احتمال پذیرفتن حالت جدید برابر با  $\exp(-\beta(p\Delta V + \Delta U) + N \ln V_f/V_i)$  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 شبه‌سازی 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 هیچکدام نتوانستند رفتار سطوح شبکه‌های فلزی را شبه‌سازی 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، نظیر برهم‌کنش میان اتم‌های گازهای نادر یا مولکول‌های کروی چون متان. از طرف دیگر، معادله‌ای مانند پتانسیل مورس هم که می‌تواند انرژی پیوند شیمیایی یک مولکول دو اتمی را به خوبی توصیف کند نیز نتوانست برای توصیف رفتار فلزات به کار رود، زیرا در فلز پیوندها از الکترون‌های ناجایگزیده تشکیل شده‌اند و این در حالی است که پتانسیل مورس برای پیوندی با الکترون‌های جایگزیده بین دو هسته به کار می‌رود. از همه مهمتر این که به طور تجربی مشاهده شده است که با کاهش عدد کوئوردیناسیون در سطح نسبت به توده، شاهد بروز پدیده‌ای به نام واهلش درونی<sup>۱</sup> در اکثر سطوح فلزی هستیم که حاکی از کم شدن فضای بین - لایه‌ای در سطح است. ولی پتانسیل‌های دوزره‌ای مانند پتانسیل لنارد-جونز وجود واهلش خارجی را پیش‌بینی می‌کند. بدین دلیل از چنین پتانسیل‌هایی در محاسبات استفاده نکرده‌ایم. در سالهای آخر دهه هشتاد و سالهای آغازین دهه نود میلادی، کوشش‌های فراوانی برای فرمولبندی یک پتانسیل مناسب برای

1. inward relaxation

2. glue model

3. bulk modulus

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

Al	Pb	Au	Pt	Pd	Rh	Cu	Ni	
۶	۷	۸	۸	۷	۶	۶	۶	$m$
۷	۱۰	۱۰	۱۰	۱۲	۱۲	۹	۹	$n$
۱۶۴۰	۴۷۸۰	۳۴۴۱	۳۴۴۱	۱۰۸۲۷	۱۴۴۴۱	۳۹۴۳	۳۹۴۳	$C$
۳۳۱۵	۵۷۵۸	۱۲۷۹	۱۹۸۳	۴۱۸	۴۹۴	۱۲۳۸	۱۵۷۱	$\varepsilon(\text{eV}) \times 10^{-3}$

جدول ۲. تعداد همسایگان، فاصله آنها از اتم مرجع و  $S_n^f$  برای شبکه کامل و جوه مرکز پریلاتین.

ردیف	همسایگان اول	دوم	سوم	چهارم	پنجم	ششم	هفتم	هشتم
تعداد همسایگان	۱۲	۶	۲۴	۱۲	۲۴	۸	۴۸	۶
فاصله از اتم مرجع	$\sqrt{2}/2$	۱	$\sqrt{3}/2$	$\sqrt{2}$	$\sqrt{5}/2$	$\sqrt{6}/2$	$\sqrt{7}/2$	$\sqrt{8}/2$
$S_n^f$ برای هر ردیف	۳۸۴	۶	۳۱۶	۳۷۵	۲۴۶	۳۳	۹۱	۵۶

۱. فاصله‌ها برحسب طول یال سلول شبکه کامل مکعبی مرکز سطحی.

$$C = \frac{nS_n^f}{m\sqrt{S_m^f}} \quad (۳)$$

که

$$S_n^f = \sum_{i,j} \left( \frac{af}{r_{ij}} \right)^n, \quad S_m^f = \sum_{i,j} \left( \frac{af}{r_{ij}} \right)^m$$

که در آن  $af$  طول یال شبکه در حالت ایده آل است. مقادیر  $n$ ،  $m$ ،  $C$  و  $\varepsilon$  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 در نظر گرفته شود، یا به عبارت دیگر گستره برد یا تأثیر تابع پتانسیل تا چه فاصله‌ای است. با کمی عملیات ساده ریاضی می‌توان انرژی چسبندگی را با استفاده از معادله (۱) چنین به دست آورد

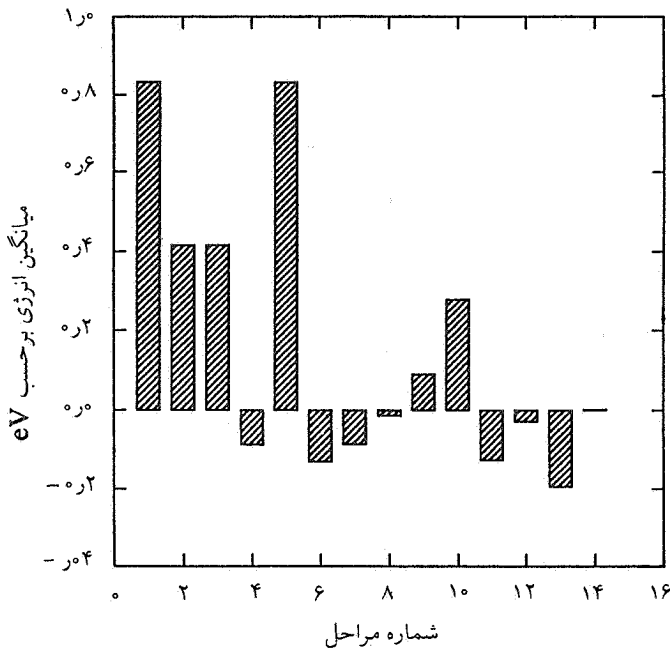
$$E_c = \frac{\varepsilon S_n^f}{\gamma m} (\gamma n - m) \quad (۴)$$

از طرف دیگر مقدار انرژی چسبندگی،  $E_c$ ، به‌طور تجربی 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  $E_c$  را به دست آورد. از مقایسه  $E_c$  مبتنی بر محاسبه و تجربه مشخص می‌شود که باید برهم‌کنشهای یک ذره را تا چندمین همسایه آن در نظر گرفت.

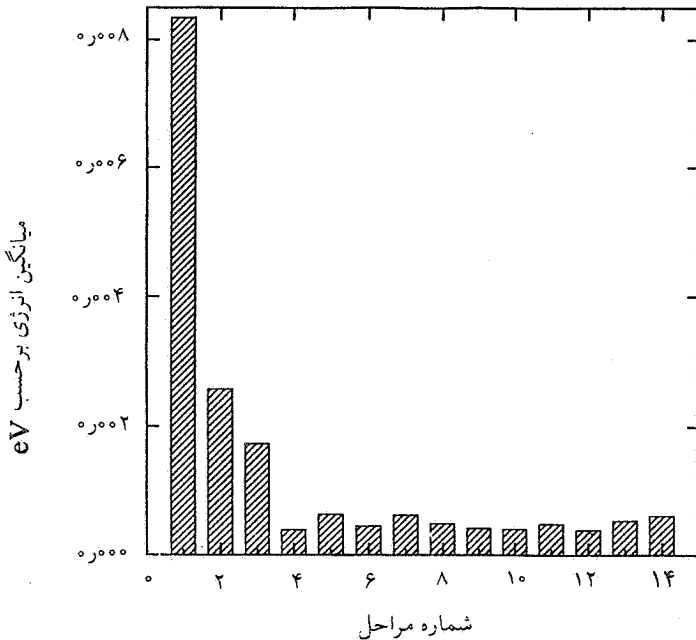
## نتایج

پارامترهای پتانسیل ساتن و چن برای طلا و پلاتین در جدول ۱ آمده است. از طرف دیگر مقدار تجربی  $E_c$  برای این دو فلز به ترتیب ۳۷۸ و ۵۸۶ الکترون ولت است. چنانچه بخواهیم  $E_c$  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  $S_n^f$  برای هر لایه در یک شبکه کامل و جوه مرکز پریلاتین آمده است.

اگر  $E_c$  را برای پلاتین با در نظر گرفتن هشت لایه از همسایگان نزدیک محاسبه کنیم مقدار تجربی  $E_c = ۵۸۶ \text{ eV}$  به دست می‌آید. از طرف دیگر، اگر با استفاده از داده‌های جدول ۲ مقدار  $E_c$  را با در نظر گرفتن فقط اولین همسایه محاسبه کنیم مقدار به دست آمده برابر  $۵۷۲ \text{ eV}$  خواهد بود که خطایی در حدود ۲٫۵ درصد خواهد داشت. چنانچه  $E_c$  را با در نظر گرفتن اولین و دومین لایه از همسایگان محاسبه کنیم مقدار  $E_c = ۵۸۰ \text{ eV}$  به دست می‌آید که خطای محاسبه انرژی به حدود یک درصد کاهش می‌یابد. در نظر گرفتن سه لایه از همسایگان خطا را به ۲٫۰ درصد می‌رساند، ولی حجم برنامه کامپیوتری 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 به‌طور 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 در نظر گرفته شوند. اما در این قسمت یک نکته بسیار مهم را باید در نظر 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 انرژی همسایگان قدیم و جدید در محاسبه تغییر پتانسیل در نظر گرفته شود. خوشبختانه چون در پتانسیل ساتن و چن عبارت دافعه یک پتانسیل دوزره‌ای است محاسبه تغییرات آن فقط برای اتم جابه‌جا شده 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 به‌طور جداگانه برای اتمهای این مناطق محاسبه شود [۱۸]. سرانجام پس از



شکل ۱. افت و خیز انرژی در حین حرکت برای جعبه متشکل از ۵۱۰۱ اتم در دمای ۱۲۰۰ K. 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 حرکت برای جعبه متشکل از ۵۱۰۱ اتم در دمای ۱۲۰۰ K. متوسط انرژی در ۱۴ مرحله محاسبه شده است. از مرحله چهارم به بعد هر مرحله شامل ۸۰ تا ۱۰۰ هزار حرکت است.

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

## حالت تعادل

جابه‌جاشدن اتمها باعث تغییراتی در انرژی سیستم می‌شود. این تغییرات در ابتدا شدید و قابل توجه است ولی رفته‌رفته با زیاد شدن تعداد حرکات، سیستم به حالت پایدار (حالت 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 نامیده و آن را با یک ستون نمایش داده‌ایم. در این شکلها این تغییرات برای سیستمی متشکل از ۵۱۰۱ اتم پلاتین در سطح (۱۰۰) شبکه fcc در دمای ۱۲۰۰ K 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 گوشه سیستم خارج شود، از گوشه‌ای دیگر، نظیر گوشه 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 بینهایت 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 حرکتی که درگیر 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 کم‌شدن نسبت این‌گونه حرکات به کل انتقالات می‌شود و می‌توان انتظار داشت که اگر شرایط مرزی دوره‌ای در انرژی میانگین سطوح کوچک افت و خیز ایجاد بکنند این تأثیر در سطوح بزرگتر کمتر می‌شود. از این رو، محاسبه تغییرات میانگین انرژی برای ابعاد مختلف تکرار و تأثیر افزایش سطح در منطقی شدن رفتار میانگین انرژی مشاهده شد و سطحی متشکل از ۳۲۸۷ اتم (با ابعاد ۸۰ × ۸۰) مناسب تشخیص داده شد.

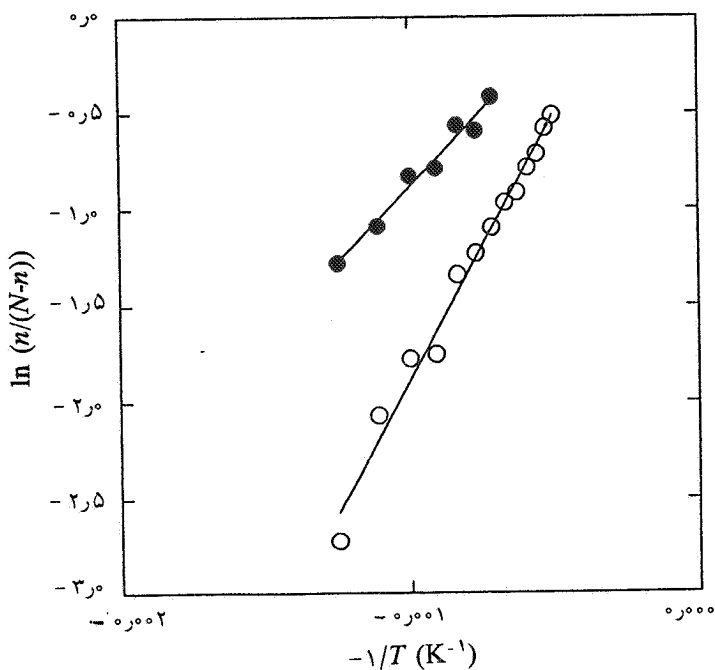
ارزیابی نتایج

اکنون سیستمی متشکل 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 در نظر 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 صحت عملیات انجام شده است. اگر سیستم شبیه‌سازی شده قادر به ارائه رفتاری منطقی و مورد انتظار باشد این مهم حاصل شده است. در نقص شوتکی تعداد حفره‌هایی که بر اثر مهاجرت اتمهای توده به روی سطح ایجاد می‌شوند در دمای مشخص  $T$  از رابطه زیر به دست می‌آید [۱۹]

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

یا

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



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

شکل ۶ (الف) یک سطح (۱۰۰) را در صفر کلونین نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشهود است هیچ‌گونه بی‌نظمی بر روی این سطح دیده نمی‌شود. در شکل ۶ (ب) همین سطح در دمای ۱۲۰۰ K 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 ۱٫۵، ۱٫۰، و ۰٫۵ حضور اتمها را در لایه‌های ۳، ۲، 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 برحسب  $\ln T$  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

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

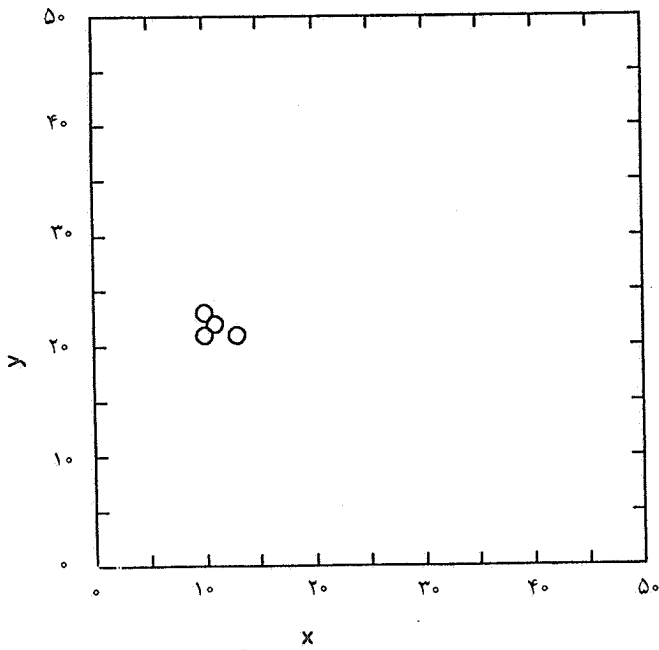
$$-S_1 dT + \gamma_1 d\sigma = -S_2 dT + \gamma_2 d\sigma \quad (8)$$

پس از مرتب‌کردن معادله (۸) نتیجه می‌شود

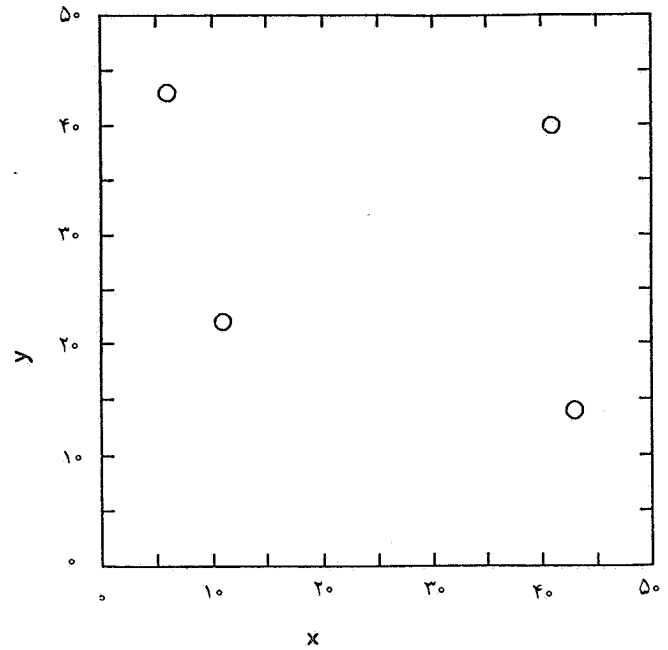
که در آن  $n$  تعداد حفره‌های ایجاد شده،  $N$  تعداد کل اتمها،  $E_v$  انرژی لازم برای انتقال اتم به روی سطح، و  $k_B$  ثابت بولتزمن است. انتظار می‌رود که چنین رفتاری برای انتقال اتمها از سطح به لایه‌های فوقانی هم وجود داشته باشد. در صورتی که رفتار  $\ln(n/(N-n))$  برحسب معکوس دما خطی باشد می‌توان از صحت 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 حرکتهایی بر روی سطح انجام می‌دهند، و تقریباً تغییری در پتانسیل ایجاد نمی‌کنند. ولی بعد از مدتی چون به‌طور تصادفی به نزدیکی هم می‌رسند یکدیگر را احساس می‌کنند و تشکیل یک خوشه 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 حالتی پایدار از نظر انرژی و مطابق با دما را مشاهده کرد. نکته مهم دیگر این که برای دستیابی سیستم به چنین حالتی 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



(ب)



(الف)

شکل ۴. (الف) چهار اتم واقع بر سطح  $k = 1$  بعد از ۲۵۰ حرکت. (ب) چهار اتم بعد از ۶۵۰ حرکت تشکیل یک خوشه داده‌اند.

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

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

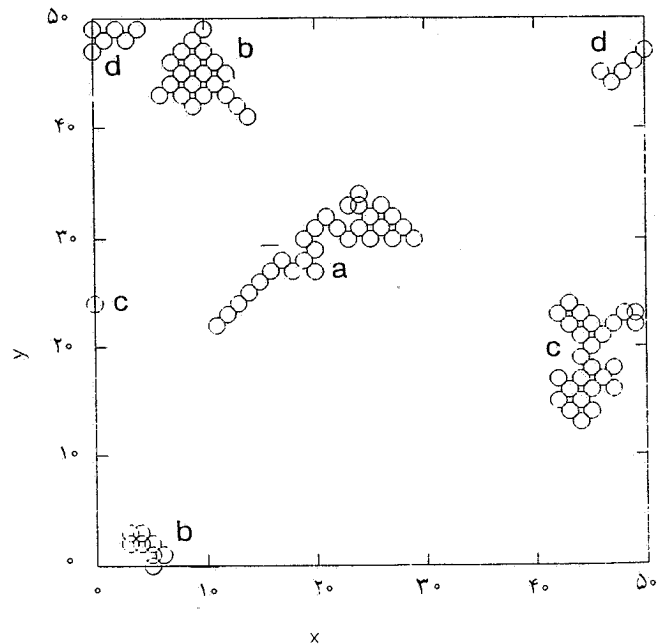
$$\Delta \sigma = \sigma_T - \sigma_1 = \frac{\Delta H}{\Delta \gamma} \ln \frac{T_T}{T_1} \quad (10)$$

اگر اندازه سطح در دمای  $T_1$  را با  $\sigma_1$  و اندازه آن را در دمای  $T_T$  با  $\sigma_T$  نشان دهیم می‌توان فرض کرد که

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

که در آن  $n$  تعداد اتمهای کنده‌شده از سطح، در حین افزایش دما از  $T_1$  به  $T_T$ ، و  $\alpha$  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

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



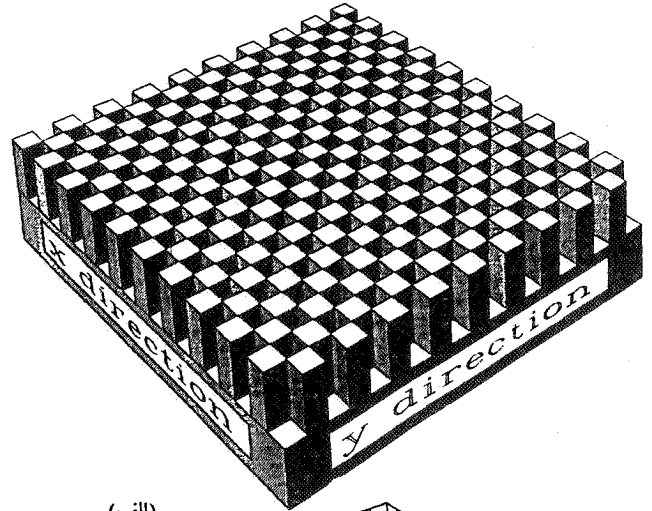
شکل ۵. موقعیتهای مختلفی که چهار اتم در سطح  $k = 1$  اختیار کرده‌اند. هر موقعیت با یک دایره نشان داده شده است. مجموعه دایره  $a$  مربوط به یک اتم است. مجموعه دایره  $b$ ،  $c$  و  $d$  نیز هر کدام مربوط به یک اتم هستند. در این مجموعه‌ها تأثیر شرایط مرزی دوره‌ای به خوبی مشاهده می‌شود.

**بحث و نتیجه گیری**

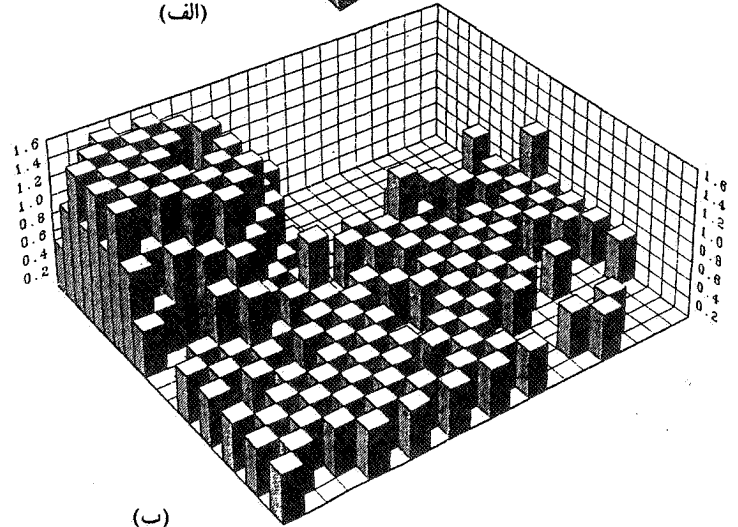
معادله (۱۲) بیانگر وابستگی خطی تعداد ذرات کنده شده از سطح با  $\ln T$  است. در طی فرایندی که به استخراج این معادله انجامید فرض کردیم که نسبت  $\Delta H$  به  $\Delta \gamma$  مستقل از دماست. اما از طرف دیگر، می دانیم که هر دو کمیت  $H$  و  $\gamma$  وابستگی دمایی مهمی دارند، به طوری که  $\gamma$  با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

$$\gamma = 1145 - 0.2(t - 1065) \text{ mN m}^{-1} \quad (13)$$

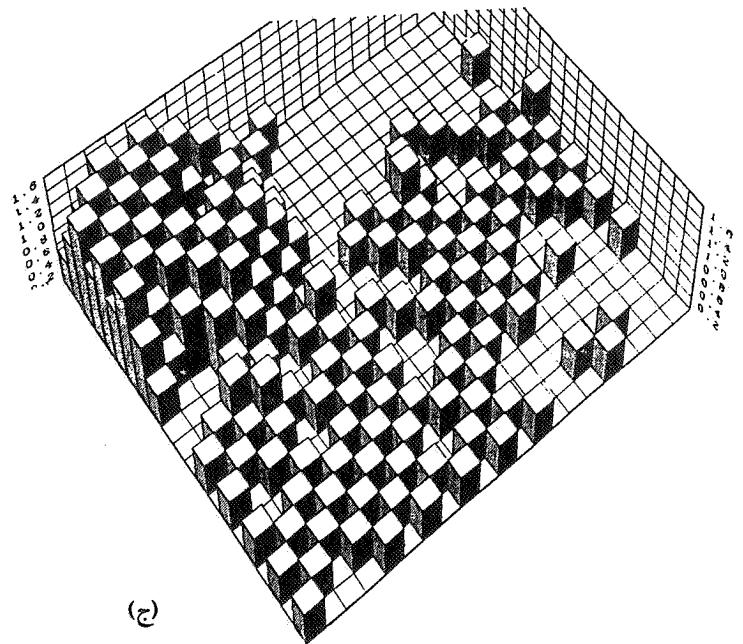
که در آن  $\text{mN}$  به معنی میلی نیوتون است. وابستگی دمایی آنتالپی نیز از قانون کیرشهوف معین می شود که به مقدار و علامت  $\Delta C_p$  بستگی دارد. حال چگونه این رفتار را می توان با نتایج موجود در شکل ۷ توجیه کرد؟ جواب این سؤال را با تأمل بر دو نکته می توان به دست آورد. اول این که وقتی از دمای  $T_1$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



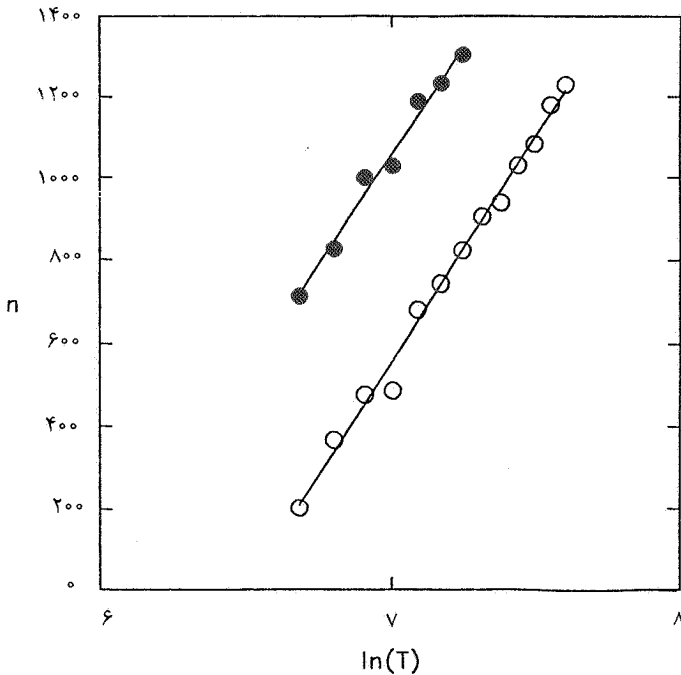
(الف)



(ب)



(ج)



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

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.

تبدیل 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 (۱۲) به دست آمد که بیانگر افزایش ضخامت لایه

#### مرجعها

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. Desjonqueres, 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.
18. ک. خسروی دارانی، شبیه‌سازی سطح (۱۰۰) شبکه fcc فلزات Au و Pt به روش مونت کارلو، 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. Iarlori, O. Tomagnini, E. Tosatti, J. Chen, *Surf. Sci.*, **251** (1991) 645.