

مجلهٔ پژوهش فیزیک ایران، جلد ۱۰، شمارهٔ ۳، پاییز ۱۳۸۹

Ag-X%Au

jdavoodi@znu.ac.ir :

(دریافت مفاله. ۱۵/۱۰/۱۰ ؛ دریافت نسخه نهایی. ۱۱/۱۰/۱۰)				
	. NPT		Ag-X%Au	
•	Au	Ag-X%Au		
				Ag- Au :

فرآيند انجماد آلياژها است كه مطالعهٔ آنها در مقياس اتمي با توجه به محدودیتهای تجهیزات آزمایشگاهی بسیار مشکل است. شبیهسازی دینامیک مولکولی، یکی از تکنیکهایی است که بـرای مطالعهٔ فرآیند انجماد در مقیاس اتمی می توان از آن استفاده کرد. لذا در این پژوهش با استفاده از تکنیک شبیهسازی دینامیک مولکولی و انتخاب پتانـسیل بـسددرهای سـاتن- چـن کوانتـومی فرآيند انجماد آلياژ Ag-X%Au (X، درصد اتمهاي Au موجود در آلیــاژ) مطالعــه و برخــی از خــواص فیزیکــی ایــن آلیــاژ بــا درصدهای مختلف محاسبه شده است. هر دو فلز تشکیل دهندهٔ آلیاژAg-Au، دارای ساختار کریستالی fcc، خواص شیمیایی مشابه و پارامترهای شبکهای خیلی نزدیک به هم هـستند. واکـنش.هـای جاذبهای Ag-Au نسبت به واکنش های Ag-Ag و Au-Au کمی

شبیه سازی دینامیک مولکولی یکی ازابزارهای 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 استفادہ کرد. همچنین با ایـن روش مـیتـوان گذار فازآلیاژ از فاز مایع به جامد و برعکس را با انتخاب پتانـسیل بین اتمی مناسب بررسی کـرد [۱–۴]. اسـاس کـار شـبیه سـازی ديناميك مولكولي، انتخاب پتانسيل برهمكنشي مناسب بين ذرات است. هر چه این پتانسیل به پتانسیل واقعی بین ذرات نزدیکتـر باشد در واقع مدل بهتری از واقعیت را ارائه میدهد [۵]. یکـی از پدیدهای مهم و پیچیده در فیزیک ماده چگال و مهندسی مواد،

قویتر هستند [۶]. در طی سالهای گذشته مطالعاتی در خصوص فلزات خالص AQ، 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-Ag 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 می رسد.

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 می کنیم [۱۰]. در روش برنسن سیستم در هنگرد^۱ NPT بررسی می شود و برای ثابت نگهداشتن فشار از روش تنظیم حجم استفاده می شود. در این روش، اضلاع جعبه شبیه سازی و مختصات مکانی ذرات را در هر گام زمانی تعادلی در ضریب تنظیم، که متناسب با فشار کل است ضرب می کنیم و در پایان مرحلهٔ متعادل سازی سیستم، مقدار میانگین طول، عرض و ارتفاع جدید را به عنوان حجم محاسبه می کنیم. بدین منظور ابتدا فشار کل از رابطهٔ زیر محاسبه می شود[۵]:

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

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

$$\xi = \left[1 + \frac{DT}{QP} * \left(P - P_{\circ} \right) \right]^{\gamma}, \qquad (\Upsilon)$$

P فشار لحظهای کل بهدست آمده در هر گام زمانی، P_{\circ} فـشار

1. Ensembel

مورد نظر بـرای شـبیه سـازی، DT گـام زمـانی و Qp زمـان واهلش سیستم و از مرتبهٔ 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 کلوین یک سری توابع دلتای دیراک است که ساختار داخلی بلور را نشان میدهند. در مماهای غیر صفر کلوین این تابع به تابعهای گاوسی تیز تبدیل میشود که دلیل آن افت و خیزهای گرمایی میباشد. این توابع ساختارهای بلوری ثابت نیست و دارای تغییرات شدیدی است. شعاعی کاملا پیوسته میشود و تنها یک قله در ابتدای منحنی که ناشی از نظم کوتاه برد در فاصله تقریبا یک قطر اتمی است دیده میشود. این تابع برای یک سیستم ا

$$g(\vec{r}) = \frac{1}{\rho N} \left\langle \sum_{i}^{N} \sum_{j \neq i}^{N} \delta(\vec{r} - \vec{r}_{ij}) \right\rangle, \tag{(7)}$$

<> نشاندهندهٔ میانگین گیری زمانی، ρ چگالی ذرات و r_{ij} ، فاصلهٔ بین اتمهای i و j است. اگر میانگین گیری زمانی در طول M گام صورت گیرد، برای تابع توزیع شعاعی داریم:

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

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

برای محاسبهٔ 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

كوانتومي	ىاتن- چن	پتانسىل س	پارامترهای	.١	جدول
----------	----------	-----------	------------	----	------

فلز	Ag	Au
п	11	11
т	۶	٨
<i>E</i> (eV)	०/००٣٩۴	∘∕∘∘∨∧∘
С	98/074	۵۳/۵۸۱
A(nm)	0/40891	۰/۴۰۶۵۱

معرفی شده است. از این پتانسیل برای شبیهسازی برهم کنش بین اتمهای خوشههای اتمی و ویژگیهای ساختاری خوشههای فلزی استفاده شده است. شکل کلی این پتانسیل با رابطهٔ (۵) نشان داده می شود [۱۲]:

$$U_{tot} = \left[\frac{1}{\tau} \sum_{i} \sum_{j \neq i} \varepsilon_{ij} V(r_{ij}) - c_i \varepsilon_{ii} \sum_{i} \sqrt{\rho_i}\right], \qquad (\Delta)$$

$$\varphi\left(r_{ij}\right) = \left(\frac{A_{ij}}{r_{ij}}\right)^{n_{ij}},\tag{9}$$

$$\rho_{i} = \sum_{j \neq i} \rho\left(r_{ij}\right) = \sum_{j \neq i} \left(\frac{A_{ij}}{r_{ij}}\right)^{m_{ij}},\tag{V}$$

r_{ij} فاصلهٔ بین اتمهای *i* و *i g* یک پارامتر بدون بعد مثبت، *z* پارامتری با بعد انرژی، *n* و *m* مقادیر ثابت و *A* ثابت پتانسیل که
 پارامتری با بعد طول است. ثابتهای این پتانسیل در جدول ۱
 ارائه شده است [۳]:

قابل ذکر است که ثابتهای پتانسیل برای کاربرد در آلیاژها از روابط زیر محاسبه میشوند [۱۳]:

$$n_{ij} = \frac{n_i + n_j}{\gamma},\tag{A}$$

$$m_{ij} = \frac{m_i + m_j}{\gamma}, \qquad (9)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} , \qquad (1 \circ)$$

$$A_{ij} = \sqrt{A_i A_j} \ . \tag{11}$$



شکل ۱. نمودارهای تعادلی فـشار، میـانگین فـشار و انـرژی Au بـر حسب گام زمانی.

برای مطالعهٔ فرآیند انجماد، ابتدا باید محلول مایعی از آلیاژ Ag-X%Au داشته باشیم. بدین منظور ابتدا، آرایش اولیه بلور با چیدن ۲۳۳ اتم Ag و Au به طور کاتوره ای روی یک شبکه چیدن ۲۳۳ اتم Ag و Au به طور کاتوره ای روی یک شبکه *fcc* ۲۸۲ اتم Ag و Au به طور کاتوره ای روی یک شبکه از ۸۶۴ ذره تشکیل شده و گام زمانی شبیه سازی در حد ۲۷/۱ فمتو ثانیه است. تعداد گام زمانی برای رسیدن به تعادل اولیه سیستم ۵۰۰۰ است. دمای اولیه سیستم را ۵۰۰۰ کلوین در نظر می گیریم. ابتدا به ذرات سرعتی کاتوره ای متناسب با دمای معادلات حرکت را با روش سرعت ورله حل می کنیم [۱۴]. سپس سیستم می دهیم و با ثابت نگه داشتن مرکز جرم سیستم، معادلات حرکت را با روش سرعت ورله حل می کنیم اا]. نرمودینامیکی می رسانیم. افت و خیز کمیته ای فیزیکی همانند انرژی و فشار بر حسب گام زمانی حول یک مقدار ثابت و می باشد (شکل ۱).

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



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



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

شده است. همان طوری که در شکل دیده می شود انرژی و حجم سیستم با افزایش دما افزایش می یابد و در مرحلهٔ گذار فاز یک جهش ناگهانی در نمودارهای مذکور مشاهده می شود. چگالی نیز با افزایش دما کاهش می یابد و در مرحلهٔ 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 ۲ در شکل ۳ رسم شده است که گذار فاز از جامد به مایع را نشان می دهد.

مقادیر بهدستآمده از این شـبیهسـازی و نتـایج تجربـی در **جدول ۲**. مقادیر به دست آمده از شبیهسازی و مقادیر تجربی.

	دمای ذوب(K)	انرژی بستگی(eV/atom)
فلز	(شبيەسازى)	(شبيەسازى)
	(تجربي)	(تجربي)
	1790	- ۲/۹۴
Ag	1770	- ۲/9D
	1400	- ٣/٧٩
Au	1777	$- \tilde{r}/\Lambda$)

جدول ۲ گزارش شده است[۱۵]. با مقایسهٔ مقادیر تجربی و شبیه سازی مشاهده می شود که توافق خوبی بین آنها وجود دارد که نشان دهندهٔ دقیق بودن روش شبیه سازی و پتانسیل برهمکنشی 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 آهنگهای سرد کردن مختلف، سیستم را منجمد میکنیم که بسته به سرعت سرد شدن، ساختارهای منظم یا شیشهای 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 دوبارهٔ مولکول یا تغییرات پیکربندی، به

1. Viscousity



شکل ۴. نمودارهای انجماد Ag-X%Au با آهنگ سرد کردنK/s^{۱۰ ۱۲} K/s الف) انرژی، ب) حجم، ج) چگالی، بر حسب گام زمانی.

زمانی شبیهسازی رسم کرده ایم (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 اندازه گیری مقدار آن از منحنی تغییرات انرژی برحسب 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 همان طور که انتظار می رود 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 بی حرکتی واقعی می رسد و پیکربندی نامنظم منجمدشدهای در مایع به وجود می آید. در دماهای پایین، وشکسانی آنچنان کم می شود که جاری شدن حتی در زمان طولانی غیر قابل تشخیص می شود. این حالت "حالت شیشهای" است که که می تواند 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 بـر حـسب گـام

فلز	نقطه انجماد(K)	انرژی بستگی (eV)	گرمای نهان انجماد (eV/atom)
Ag	۶۳۹	- ۲/۹۲	•/• \ \
Ag −r°%Au	۶۴۰	– ٣/٠۶	•/•¥A
Ag −۵°%Au	۶۱۸	– ٣/٣٣	۰/۰۴۱
Ag −∧∘%Au	900	- ٣/۶١	۰/ <i>۰۶</i> ۵
Au	۶۴۵	- ٣/٧٧	<i>\/•</i> ٨۶

جدول ۳. دادههای بهدستآمده از شبیه سازی به ازای درصدهای مختلف.



شکل ۵. نمودار تابع توزیع شعاعی برای Au%-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.

همان طور که شکل ۵ نشان می دهد با کاهش دما قله ها تیزتر شده اند. نتایج شبیه سازی نشان می دهد که به ازای آهنگهای سرد کردن پایین سیستم به حالت منظم در می آید ولی به ازای آهنگهای سرد کردن بالا، سیستم ساختار شیشه ای به خود می گیرد یعنی دیگر نمی توان گذار فاز را در نمودارهای مربوطه دید. به طور نمونه می توان شکل های ساختار بلوری را در دماهای مختلف برای آلیاژ ساخه ای از آلیاژ در دماهای تقریبا ۱۳۰۰ ، ۸۰۰ می ۵۰۰ و ۳۰۰ کلوین را نشان می دهند.

در شکل های ۶-الف تا ۶-د می توان دید چگونه ساختار بلوری آلیاژ Ag ۸۰۰/۹۸ 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 شکلها نشان میدهند که میتوان به آهنگ سرد کردنی که به ازای آن ساختار شیشهای درصدهای مختلف از آلیاژ که ساختار شیشهای درصدهای محمل مان مدرد کردن که ساختار شیشهای تشکیل می شود برای فلزات ۹۵ که ساختار شیشهای تشکیل می شود برای فلزات ۹۵ که ساختار شیشهای تشکیل می شود برای فلزات ۹۵ که ساختار شدهای تشکیل می شود برای فلزات ۹۵ که ساختار شدهای تشکیل می شود برای فلزات ۹۵



شکل ۶ ساختارهای بلوری آلیاژ Ag -۸۰%Au در دماهای مختلف، الف) ۲۰۰۴، ب) ۸۰۰K ج) ۵۰۰K، د) ۳۰۰K.



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



مختلف سرد کردن (K/s)، الف) انرژی، ب) حجم حسب گام زمانی.

حسب گام زمانی.



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 بهدست آوریم.

^{۱۰ ۱} ۲/۷۵×*dT/dt و ^۱* ۳/۵۱×*dT/dt کلوی*ن بر ثانیه دینامیک مولکولی در هنگرد NPT قابل انجام بوده و کمیتهای میباشد. به عبارتی برای تشکیل یک ساختار بلوری منظم فیزیکی مانند انرژی، حجم، چگالی و فشار با دقت خیلی خوب بایستی آهنگ سرد کردن مذاب از مقایر ذکر شده کمتر باشد. قابل محاسبه است. همچنین نتایج این کار پژوهشی نشان داد که

> در مجموع نتایج شبیهسازی نشان دادند که پدیدهٔ 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.
- 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, Introdution to Solid State Physics, Seventh ed., Wiley, New York (1996).

- 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.
- Y Qi, T Çağın, Y Kimura and William A Goddard III, *Phys. Rev.* B 59 (1999) 3468.
- 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 Sciense 601 (2007) 2038.
- 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