طيف التردد الفونوني للفضة تحت الضغط العالي

هبة محمد طاهر الحبيطي
قسم الفيزياء / كلية العلوم
جامعة الموصل

الاستلام	القبول
2011 / 09 / 25	2013 / 03 / 13

ABSTRACT

Evaluation of effect of pressure on phonon frequency spectrum of silver have been achieved in the present work by analyzing Ag pfs and computing frequencies shift and variation of mode density under high pressure.

Computation has been done by combining Vinet EOS with Grüneisen approximation. A good agreement between present results and that reported in literature has been shown.

الملخص

تم احتساب تأثير الضغط العالي على طيف التردد الفونوني للفضة من خلال تحليل طيف التردد الفونوني للفضة.

ومن ثم احتساب زحزحة ترددات الشبيكة وتغير كثافة الأنماط بالاستعانة بمعادلة الحالة لفينت وتوليفها مع تقريب كرونيشين. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها في هذا البحث توافقاً جيداً مع النتائج المنشورة في الأبحاث العلمية خاصة عند الأخذ بنظر الاعتبار تغير معامل γ مع الضغط.

1. مقدمة

يؤدي تسليط الضغط الهيدروستاتيكي العالي على المادة الصلبة لتقليص حجم العينة، وهذا بدوره يؤدي لتغيرات عديدة في قوى تآصر الذرات. ولذا فان خصائص المواد الصلبة تحت

الضغط العالي تختلف عن خصائص المادة في الظروف الاعتيادية. ولما كانت معادلة الحالة للمادة الصلبة تمثل علاقة بين المتغيرات الثرموداينميكية من حجم وضغط ودرجة حرارة. فان هذه المعادلة تعطي معلومات واسعة عن المادة تحت الضغط العالي وبالتالي تكون استخداماتها واسعة في المجالات الهندسية والعلمية.

لقد أعطت الإمكانيات المتاحة في الحواسيب المتطورة للدراسات النظرية فرصة كبيرة باحتساب تأثيرات الضغط على المادة الصلبة ووضع التفسيرات النظرية للبيانات التجريبية للمادة تحت الضغط العالي.

تم في هذا البحث احتساب تأثيرات الضغط العالي على الفضة من خلال احتساب انضغاطية الفضة تحت الضغط العالي ومن ثم احتساب التغيرات التي تطرأ على ترددات الشبيكة وعلى كثافة أنماط اهتزاز الشبيكة مستعينين بمعادلة الحالة لفينت (Vinet EOS).

2. التفاصيل النظرية

2.1 طيف تردد اهتزاز الذرات في المواد الصلبة

تتميز جزيئات المواد الصلبة عن الجزيئات في الحالة الغازية بأن لها اتجاهاً ثابتاً، نوعا ما، بالنسبة لمحاور البلورة، لهذا الثبات يعزى الفرق الملحوظ بين طيف الحالة الصلبة وطيف الحالة الغازية، فمبدئيا يوحى ثبات اتجاه الجزيئة بأن الجزيئة لم يعد لها القدرة على الدوران وبالتالي فمن المتوقع أن طيف جزيئات الحالة الصلبة يكون حاداً لأنه ناجم عن الحركة الاهتزازية فحسب دون الحركة الدورانية التي تنجم عنها التراكيب الطيفية المعقدة، إلا أن واقع الحال عند دراسة الطيف الاهتزازي للحالة الصلبة يخالف هذا التصور، إذ يظهر طيف البلورة أقل حدة مع احتوائه على تراكيب دقيقة مختلفة، أو بمعنى أخر إن الترددات الاهتزازية في الحالة الصلبة لا تختلف كثيراً عن الترددات المرادفة في الحالة الغازية. ومع ذلك فإن هناك فروقات مهمة بين طيف الحالة الغازية والحالة الصلبة والتي يمكن تلخيصها بما يأتي (Sherwood 1972):

1. يوجد تغير كبير في شكل الحزم الاهتزازية والتي غالباً ما تكون متفاوتة في الشدة.
2. ان الترددات الأساسية للحالة الغازية تنشطر في الحالة الصلبة الى حزم إضافية نتيجة:

i. انشطار المجال المستقر (Static Field Splitting)

هذه التأثيرات تعد مقياساً لما تتعرض له الجزيئة نتيجة وجودها في شبيكة البلورة من الجزيئات المجاورة لها وهي في وضع الاستقرار فالحالات الاهتزازية الغير منحلة ستعاني من زحزحة في التردد بينما تعاني الحالات الاهتزازية المنحلة من الانشطار نتيجة ضعف التناظر في البلورة. ولذا تكتسب بعض الأنماط الاهتزازية غير الفعالة بعض الفعالية.

ii. انشطار المجال المتبادل (Correlation Field Splitting)

تنشأ هذه التأثيرات نتيجة تفاعل الاهتزازات الداخلية للجزيئة مع الجزيئات الأخرى في نفس وحدة الخلية للبلورة. في هذه الحالة تنشطر الحالات الاهتزازية المنحلة والغير المنحلة.

iii. اقتران الاهتزازات الخارجية – الداخلية (External-Internal vibration coupling)

يشتمل هذا التأثير على زحزحة الاهتزازات الداخلية غير المنحلة وانشطار الاهتزازات الداخلية المنحلة بفعل الاهتزازات الخارجية المتهيجة حرارياً. وتزداد أهمية هذا التأثير كلما اقتربت قيم أنماط الاهتزازات الخارجية والاهتزازات الداخلية من بعضها.

3. ظهور عدد من الحزم الاهتزازية في مناطق الترددات الواطئة ($<800\ cm^{-1}$) والتي تعد ميزة للمواد في الحالة الصلبة. ولذا يتم مراعاة احتساب قيم $g(\nu)$ بدقة أكبر في هذه المنطقة عند تحليل طيف التردد الفونوني للفضة وهذا ما تمت مراعاته عند إجراء حساباتنا على طيف التردد الفونوني للفضة في هذا البحث.
4. اقتران الجزيئات مع بعضها في البلورة يعد ضعيفاً مقارنة مع القوى الجزيئية الداخلية، ولذا فإن المجال البلوري العام يضاف كتشويش للمجال الجزيئي. والنتيجة المهمة لهذا التأثير ستكون باحتساب اقتران لاتوافقي (anharmonic coupling) بين الأنماط الخارجية والأنماط الداخلية بما يتيح ظهور عدد كبير من مجاميع حزم اهتزازية بأنماط داخلية . خارجية (Orson *et al*. 1989).
5. ترددات اهتزاز الجزيئات في البلورة لا تختلف كثيراً عن الترددات المرادفة في الحالة الغازية إن كانت قوى التاصر من نوع قوى فاندروالز. أما إن كانت الأواصر هيدروجينة فان الترددات في الحالة الصلبة ستكون مختلفة اختلافاً كبيراً عن الحالة الغازية.
6. حجم وطبيعة البلورة له تأثيرات مهمة على طيف التردد الفونوني.
7. على الرغم من أن الحصول على بلورة أحادية ليس سهلاً. فان طيف التردد الفونوني يعطي معلومات أوفر من التي تستحصل باستخدام المساحيق (powders) إذ أن تأثيرات التشتت واختلاف الاتجاهات البلورية ستكون معدومة عند استخدام البلورة الأحادية.
8. ينشأ عن العيوب البلورية العديد من الاهتزازت الأساس التي تظهر كتراكيب ضمن التردد الفونوني.
9. تتعرض البلورة لإجهاد ينشأ عنه أنماط اهتزازية إضافية.

2.2 تأثير الضغط على طيف التردد الفونوني للمواد الصلبة

يؤدي تسليط الضغط على المادة الصلبة لتغيرات عديدة في قوى التآصر الذرية الداخلية. ولذا تختلف خصائص المادة الصلبة تحت الضغط العالي عنها تحت الضغط الاعتيادي كما مر في الفقرة (2.1). تم في هذا البحث حساب تأثير الضغط في اهتزاز الشبيكة وفي كثافة الأنماط للفضة، نتيجة تغير الحجم النوعي للبلورة، باستخدام تقريب كرونيشين، وتطبيق ذلك باستخدام معادلة الحالة.

إن تأثير الضغط في تردد الشبيكة باستخدام تقريب كرونيشين يعبر عنه بالعلاقة التي وضعها (Dlouha, 1964).

$$v_{ip} = v_i \left(\frac{V_p}{V_o} \right)^{-\gamma} \qquad .....(1)$$

وفي حين ان تغير كثافة الأنماط مع الضغط قد تم التعبير عنه بالصيغة:

$$g(v_{ip}, V_p) = \left(\frac{V_p}{V_o} \right)^{\gamma} g\left[v_i \left(\frac{V_p}{V_o} \right)^{\gamma}, V \right] \qquad .....(2)$$

إذ أن:

v_{ip} تردد اهتزاز الشبيكة عند الضغط P

$\frac{V_p}{V_o}$ انضغاطية الفضة عند الضغط P

γ معامل كرونشين الأول للفضة

$\gamma = 2.5$ (Xie *et al*.، 1999)

$g(v_{ip}, V_p)$ كثافة الانماط عند الضغط P

V الحجم النوعي للفضة

2.3 معادلة الحالة لفينت Vinet EOS

تمثل معادلة الحالة للمادة الصلبة صيغة معلومات مفيدة حول العلاقة مابين الضغط (P) والحجم (V) ودرجة الحرارة (T)، وهذا يساعدنا على فهم سلوك المواد تحت تأثير الضغط العالي ودرجة الحرارة (Dorogokupets and Oganov 2005; Chijioke *et al*. 2005) ولايزال الباحثون يواصلون البحث حتى يومنا هذا (Rai *et al*. 2008; Greeff *et al*. 2006; Baghmar *et al*. 2008; Matsui. 2010) عن صيغة بسيطة لمعادلة الحالة التي تمتلك أعداداً قليلة من المعاملات، هذه المعاملات تحدد باستخدام المعطيات المتاحة عند الضغط الواطئ وتكون متوفرة مثل الحجم النوعي عند الضغط الجوي الاعتيادي (V_o) ومعامل المرونة الحجمي عند ثبوت درجة الحرارة (B_{oT}) ومشتقاته بالنسبة للضغط (B'_{oT}) و (B''_{oT}) تحت الضغط الجوي الاعتيادي.

لذا يمكن أن تصنف معادلات الحالة للمواد الصلبة الى الأصناف الآتية (Tripathi *et al*. 2006):

i. معادلات حالة تعتمد على تعريف المطاوعة المتناهية على وفق ميكانيكية المواد الصلبة مثل معادلة Birch – Murnaghan، معادلة Thomsen.

ii. معادلة حالة تعتمد على الجهود مابين الذرات مثل معادلة الحالة Bardeen ومعادلة الحالة لفينت Veint.

iii. معادلات حالة تعتمد على العلاقة المفترضة بين المتغيرات في معادلة الحالة مثل معادلة الحالة Murnaghan ومعادلة الحالة Brennan-Stacey.

فقد قام فينت (Vinet *et al.* 1986 and 1987) باشتقاق معادلة الحالة للمادة الصلبة بالاعتماد على الجهد العام بين الذرات. ويعبر عن معادلة فينت بالصيغة:

$$P_V=3B_{OT}\eta^{-2/3}(1-\eta^{1/3})\exp[\{\tfrac{3}{2}(B'_{OT}-1)\}(1-\eta^{1/3})] \qquad .....(3)$$

إذ أن :

$$\eta=\frac{V_p}{V_o}$$

B_{OT} = 100GPa معامل المرونة الحجمي

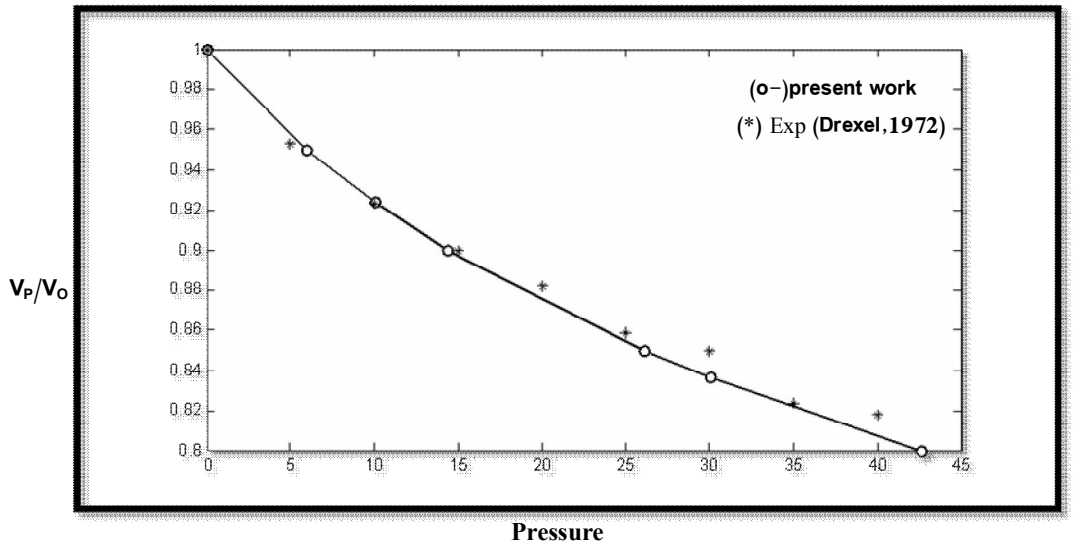
B'_{OT} = 5.99 مشتقة معامل المرونة الحجمي بالنسبة للضغط

(Xie and Chen، 1999)

3. الحسابات والنتائج

3.1 حساب V_P/V_O للفضة تحت الضغط العادي

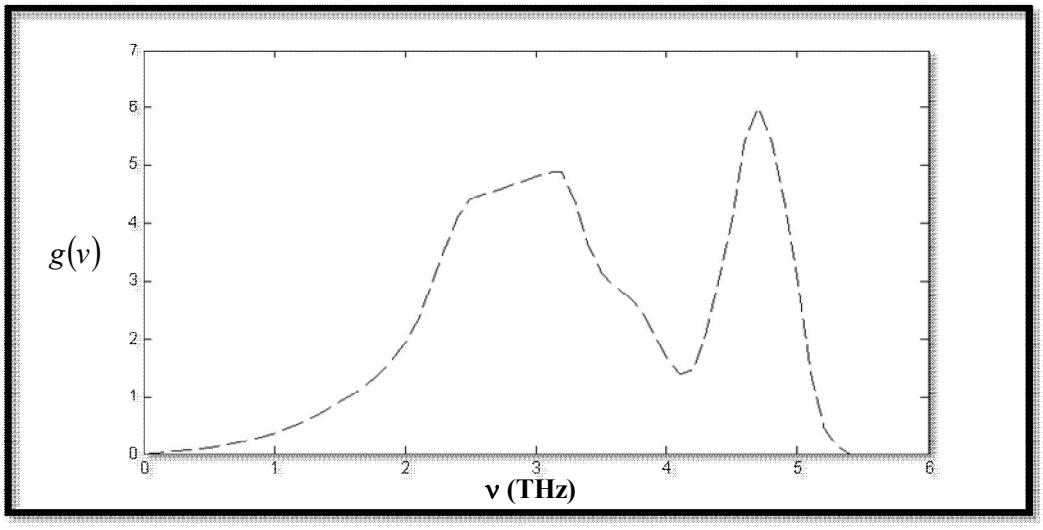
عند تسليط الضغط العالي على الفضة يتقلص الحجم النوعي للفضة. باستخدام المعادلة (3) تم حساب V_P/V_o للفضة عند قيم مختلفة للضغط العالي المسلط. الشكل (1) يبين قيم V_P/V_o التجريبية عند قيم مختلفة للضغط (Drexel 1972)، مقارنةً مع القيم التي حصلنا عليها في هذا البحث.



الشكل (1): مقارنة بين القيم التجريبية (Drexel 1972) والنتائج النظرية، المستحصلة باستخدام معادلة الحالة لفينت، لتغير V_P/V_O للفضة مع الضغط العالي.

3.2 طيف التردد الفونوني للفضة تحت الضغط العالي

تم تحليل طيف التردد الفونوني للفضة، شكل(2)، باستخدام برنامج (Matlab 2011) وحصلنا على قيم الترددات (ν_i) وقيم كثافة الأنماط المرادفة لكل تردد.



شكل (2): طيف التردد الفونوني للفضة (Drexel 1972)

ان تغير الحجم النوعي لبلورة الفضة بتأثير الضغط العالي يؤدي لتغير مواضع استقرار الذرات. وهذا بدوره يحفز تغير في ترددات اهتزازات الشبيكة.

إن حساب زحزحة ترددات الشبيكة وتغير كثافة الانماط للفضة تحت تأثير الضغط العالي قد تمت دراسته عام 2007 (احمد، 2007). الا أن تلك الدراسة لم تأخذ بنظر الاعتبار تغير معامل كرونشين الاول في حساباتها وأجرت دراستها وفق المعادلتين (1) و(2).

تم في هذا البحث احتساب زحزحة ترددات الشبيكة وتغير كثافة الانماط بالاخذ بعين الاعتبار تغير معامل γ مع الضغط وذلك بتوليف المعادلتين (1) و(2) مع المعادلة (3). مع مراعاة تحوير المعادلتين (1) و (2) لتكونان بالصيغتين:

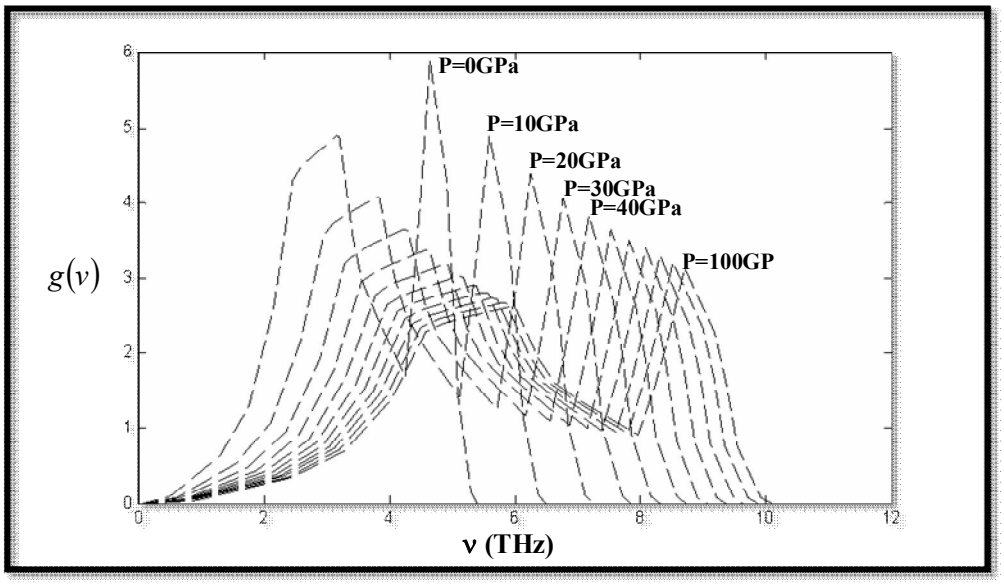
$$\nu_{ip} = \nu_i \left(\frac{V_p}{V_o} \right)^{-\gamma p} \qquad \text{.....(4)}$$

$$g\left(\nu_{ip}, V_p\right) = \left(\frac{V_p}{V_o} \right)^{\gamma p} g\left[\nu_i \left(\frac{V_p}{V_o} \right)^{\gamma p}, V \right] \qquad \text{.....(5)}$$

إذ وجدنا في هذا البحث ضرورة احتساب تغيير معامل كرونيشيين مع الضغط وفق الصيغة (Boehler & Ramakrishnan 1980)

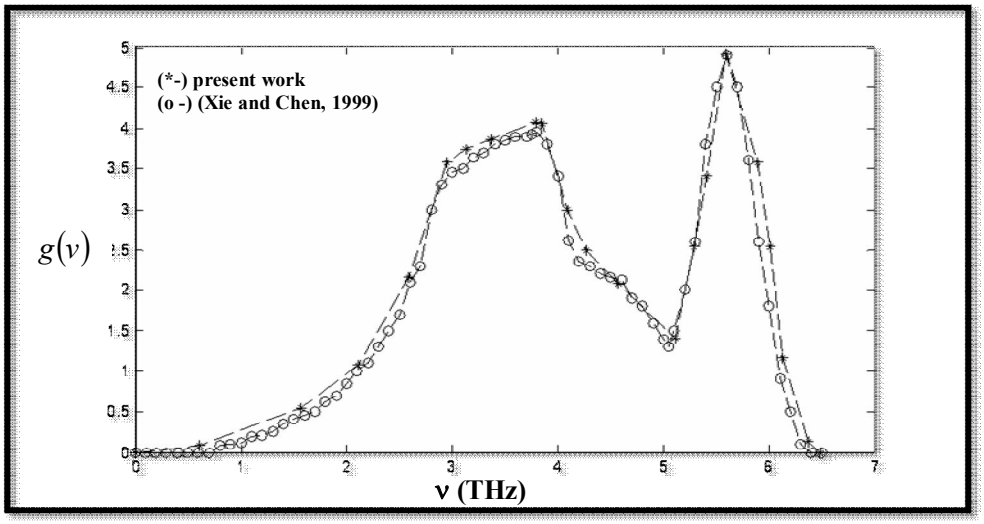
$$\gamma_p = \gamma \left(\frac{V_p}{V_o} \right) \qquad \text{.....(6)}$$

بتعويض قيم $\left(\frac{V_p}{V_o}\right)$، التي حصلنا عليها باستخدام معادلة الحالة لفينت، معادلة (3)، بالمعادلتين (4) و (5) حصلنا على النتائج المبينة في الشكل (3) والتي توضح تغير كل من (ν)، g(ν) مع الضغط على وفق معادلة الحالة لفينت.

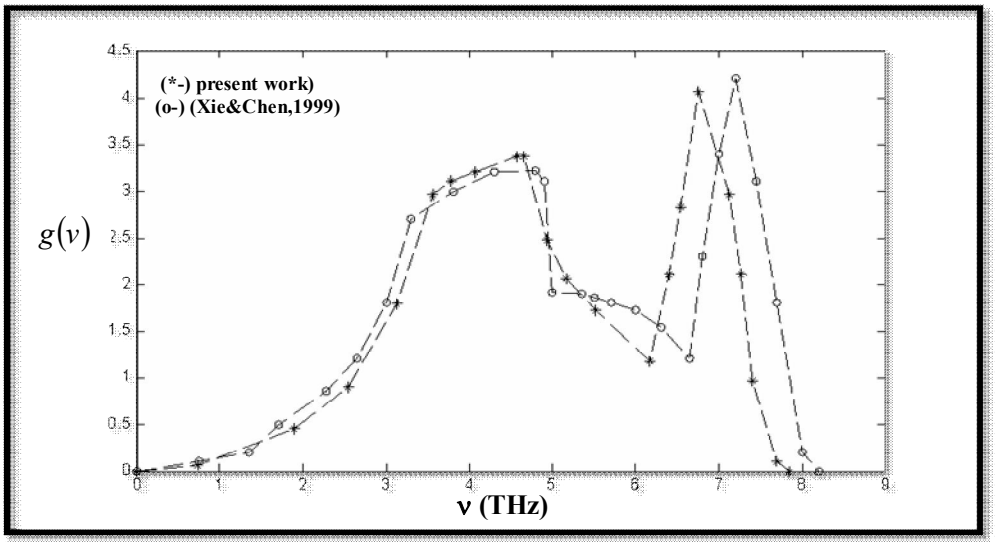


الشكل (3): طيف التردد الفونوني للفضة تحت الضغط العالي

الشكليين (4,5) يظهران النتائج النظرية، لتغير طيف التردد الفونوني للفضة تحت الضغط العالي، التي حصلنا عليها في هذا البحث باستخدام معادلة الحالة لفينيت. مقارنة مع النتائج النظرية التي عرضها (Xie and Chen, 1999) والتي حصلا عليها باستخدام (ab initio pseudo potential plane wave method and density functional perturbation theory).



الشكل (4): طيف التردد الفونوني للفضة تحت ضغط (10GPa) مقارنة مع نتائج (Xie and Chen, 1999)



الشكل (5): طيف التردد الفونوني للفضة تحت ضغط (30GPa) مقارنة مع نتائج (Xie and Chen, 1999)

4. المناقشة

1. النتائج الموضحة في الشكل (3) تبين زحزحة اهتزازات الشبيكة نحو الترددات الأعلى وتغير في شكل الحزم الاهتزازية وتفاوت شدتها. وهذا ينسجم مع التفسيرات النظرية لتأثير الضغط على طيف اهتزاز الذرات في المواد الصلبة والتي مر ذكرها في البند (2.1). فضلاً عن أن مقارنة النتائج في الشكلين (4,5) تظهر توافق النتائج التي حصلنا عليه ونتائج (Xie and Chen, 1999) بهذا الخصوص.
2. التفاوت الطفيف بين نتائج البحث ونتائج (Xie and Chen, 1999)، في الشكلين (4,5)، يمكن أن يعزى للتأثيرات اللاتوافقية (anharmoniciyt) التي تظهر في نتائج (Xie and Chen, 1999) نتيجة التقريب شبه التوافقي (quasiharmonic approximation).

المصـادر

المصادر الأجنبية

1) Baghmar D., Gaur N.K., Singh S., and Gupta D. C.; (2008); "High Pressure Phase Transition of Cooper Halides"; Tu. K. J. phys.; 32; 167-174.

2) Boehler R., and Ramakrishnan d.; (1980); "Experimentel Results on the Pressure Dependence of the Grüneisen Parameter"; J. Geo phys. Res. 85(B12): 6996-7002.

3) Chijioke A. D., Nellis W. J. and Saliva I. F.; (2005); "High-Pressure Equations of State of Al, Cu, Ta and W"; Journal of Applied Physics.; 98; 073526.

4) Dlouha J.; (1964); "The Influence of Pressure on The Mössbauer Effect"; Czech. J. phys.; B 14; 571-579.

5) Dorogokupets P. I., and Oganov A. R.; (2005); "Equation of State of Al, Au, Cu, Pt, Ta and Revised Ruby Pressure Scale"; Doklady Earth Sciences.; Vol. 410; No. 7; 1091-1095.

6) Drexel W.; (1972); "Lattice Dynamics of Silver"; Z. Phys. 255, 281-299.

7) Greeff C.W., Boettger J. C., Grof M. J., and Johnson J. D.; (2006); "Theoretical Investigation of the Cu EOS Standard"; Journal of physics and chemistry of solids; 67; 2033-2040.

8) Matsui M.; (2010); "High Temperature and High Pressure Equation of State for Gold", J. phys.: Conf. Ser 215012197.

9) Orson L., Anderson, Donald G., Isaak and Shigeru Yamamota; (1989); "Anharmonicity and The Equation of State For Gold"; J. Appl. Phys. 65 (4); 1534-1542.

10) Rai H. k., Misra A. K., Shukla S. P., and Panaey A.K.; (2008); "Analysis of Pressure-Volume Relationship for Bulk Metallic Glasses"; E-Journal of Chemistry.; Vol. 5; No. 2;385-394.

11) Sherwood P. M.; (1972); "Vibrational Spectroscopy of Solids"; Cambridge university press.

12) Tripathi P., Misra G., and Goyal S. C.; (2006); "Equation of State for Group IV-IV Semiconductors"; Solid state communication; 139; 132-137.

13) Vient P., Ferraute J., Rose J. H., and Smith J.R.; (1987); "Compressibility of Solids"; J. Geophys. Res.; 92; 9319-9325.

14) Vient P., Ferraute J., Smith J.R., and Rose J.; (1986); "A universal Equation of State for Solids"; Phys. Chem.. solid; 19; L 467-L 473.

15) Xie J., and Chen S.P.; (1999); "Thermo dynamical Properties and Lattice Dynamics of Silver at High Pressure: afirst Principle Study", Philosophical Magazine; B 79; No. 6; 911-919.

16) Xie J., Gironcoli S., Baroni S., and Scheffler M.; (1999); "First-Principles Calculation of The Thermal Properties of Silver", Physical Review B, Vol. 59; No. 2; 965-969.

المصادر العربية

1) أحمد، جنان فخر الدين، 2007، "دراسة تأثير الضغط والحرارة وحساب القيم المثلى لمعامل كرونيشين لبعض المواد الصلبة"، أطروحة دكتوراه، كلية التربية، جامعة الموصل.