



## تأثير مدى جهد Mie-Type على طاقة تماسك الجسيمات النانوية المعدنية

### The effect of MIE –type potential range on the cohesive energy of metallic nanoparticles

T. Barakat, O. M. Al-Dossary and A. A. AlHarbi

لقد قمنا بدراسة تأثير مدى جهد Mie-type على طاقة تماسك الجسيمات النانوية المعدنية باستخدام طريقة معاملات الجهد المعتمدة على الحجم. لوحظ ان طاقة التماسك المتوقعة لتراكيب مكعبة مختلفة تتناقص مع تناقص حجم الجسيم، وتزداد مع تناقص مدى الجهد بين الذرات، هذه النتيجة في الاتجاه الصحيح على الاقل لتتوقع القيم العملية لجسيمات الموليبيدينم والتنجستين النانوية

#### 1. مقدمة

على نحو تقليدي، يتم التحكم بخواص المواد من خلال تغيير تركيب ومكونات المواد. خلال السنوات القليلة الماضية، اضيف معامل جديد، وهو الحجم. الحقيقة في ان خواص المواد تتغير بشكل كبير عندما تصبح ابعاد المواد مقارنة مع مقياس الطول النموذجي للظاهرة محل الاهتمام، مع القدرة على التحكم في انتاج المواد في مدى الحجم هذا، قد ادى الى تطوير علم النانو.

يمتلك علم النانو خواص خاصة جذبت اهتمام المجتمع العلمي والتقني وظاهرة ان المواد النانوية لها طاقة تماسك تعتمد على الحجم كانت موضع اهتمام في السنوات الاخيرة [1 – 3].



كما هو معروف جيدا ان طاقة التماسك كمية فيزيائية هامة مسؤولة عن شدة الرابطة في المواد الصلبة، والتي هي الطاقة اللازمة لتقسيم المادة الصلبة إلى ذرات معزولة بتكسير كل روابطها. طاقة التماسك ايضا هي كمية اساسية لديناميكا حرارة المواد والتي من خلالها يمكننا ان نشق معظم الخواص الديناميكية الحرارية للمواد [4].

على الجانب الاخر فان طاقات تماسك المواد الكتلية ثابتة عند درجة حرارة محددة [5]، هذا لان عدد قليل من الذرات على السطح بالنسبة للحجم، بينما في الجسيمات النانوية تكون طاقة التماسك غير ثابتة، لان نسبة ذرات السطح بالنسبة للحجم كبيرة جدا، والمسافة بين ذرات السطح واقرب ذرات داخلية اكبر من المسافة بين الذرات الداخلية كما ان اكثر من نصف الروابط على السطح هي عبارة عن روابط متدلالية *dangling bonds* وهذا سوف يؤثر على طاقة تماسكها [6].

من بين الجسيمات النانوية العديدة فان كلا من الموليبيدينوم (Mo) والتنجستين (W) تظهر اهمية خاصة. القيم العملية لطاقة التماسك لهذه الجسيمات تم اقرارها في العام 2002 [7]، ولقد تم تحديدها من خلال قياس انثاليبي الاكسدة كدالة في احجامها. لوحظ عمليا ان طاقة التماسك لهذه الجسيمات النانوية تتناقص مع تناقص الحجم.

لتوضيح هذا الانخفاض في طاقة التماسك لهذه الجسيمات النانوية داخل حدود التجربة العملية قام الباحثون بتطوير نماذج مختلفة، مثل نموذج شدة وطول وترتيب الرابطة *bond order-length-strength model* (BOLS) [8]، ونموذج الحرارة الكامنة [9]، ونموذج قطرة السائل *liquid drop model* [10]، ونموذج طاقة الرابطة *bond energy* [11]، ونموذج جهد لينارد - جونز *Lennard-Jones potential model* [12]. كل هذه النماذج يمكن ان توضح الانخفاض في طاقة تماسك الجسيمات النانوية مع تناقص الحجم، ولكن ملائمة القيم العملية كان مختلفا بينها.

لهذا، في هذا البحث سوف نقوم بشرح الانخفاض في طاقة تماسك هذه الجسيمات النانوية داخل الحدود العملية بالتغير في تركيب هذه الجسيمات كدالة في كلا من احجامها ومدى جهد التفاعل بين الذرات الداخلية. لتقييد مدة التأثيرات، والجهد الذي يشتمل على تأثيرات أي تغيرات التي حدثت على شكله لتؤخذ في الاعتبار، ولقد افترض ان كل الذرات في المدى النانوي تتفاعل بجهد *Mie-type* [13] وتمتلك تراكيب مختلفة.



اهمية طبيعة جهد التفاعل بين الذرات في المدى النانوية سوف نناقشه لاحقا، حيث تأثير تناقص مدى جهد التفاعل مشابه لتأثير تناقص حجم الجسيمات النانوية، كلاهم يعمل على عدم استقرار طاقة التماسك.

مع هذا في عين الاعتبار، فان هذه الورقة العلمية مرتبة على النحو التالي. في الجزء 2، تفاصيل النموذج ومناقشة طريقة الحساب طاقة التماسك للجسيمات النانوية المعدنية. في الجزء 3، مقارنة للنتائج العددية مع النتائج العملية ومن ثم التعليق والملاحظات على ما تم التوصل له.

## 2. النموذج والطريقة

لبناء النموذج، نفترض جسيم في حجم نانومتر اخذ من أي بلورة، حيث يكون تركيبه هو نفس تركيب البلورة. وللتبسيط يفترض ان الجسيم النانوي يمتلك شكل مكعب، وتركيبه اما ان يكون مكعب بسيط SC او مكعب مركزي الجسم BCC أو مكعب مركزي الوجه FCC. علاوة على ان الذرات داخل هذا الجسيم النانوي تكون في حالة اتزان وتتفاعل مع بعضها البعض من خلال جهد Mie-type [13]

$$u(r_{ij}) = \frac{\varepsilon}{(m - k)} \left[ k \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^m - m \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^k \right], \quad (1)$$

حيث تشير  $r_{ij}$  إلى المسافة بين الذرتين  $i$  و  $j$ ، وتشير  $\sigma$  لمسافة الاتزان بين مركزي الذرتين،  $\varepsilon$  هي الطاقة المتموضعة عند  $\sigma$ .  $m$  و  $k$  هي اعداد صحيحة مسؤولة عن حدود التنافر والتجاذب على التوالي، وخلال هذه الورقة العلمية تكون  $m > k$  والجهد المقابل سوف يشار له بالشكل  $(m, k)$ .

في هذا النموذج تحدد الطاقة الكلية للجسيم النانوي بجمع طاقة كل الذرات. تقليل الطاقة الكلية بالنسبة للمسافة بين الذرات ويمكن ان نحصل على شكل الاتزان للجسيم النانوي، ونستخدمه لحساب طاقة التماسك لهذا الجسيم. هذه الخطوات هي طريقة هذا البحث. طبقا لطاقة الجهد الكلية  $(E_n)$  للجسيم النانوي بتركيب مكعب تمتلك عدد  $n$  من الذرات تعطى على النحو التالي



$$E_n = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n u(r_{ij}). \quad (2)$$

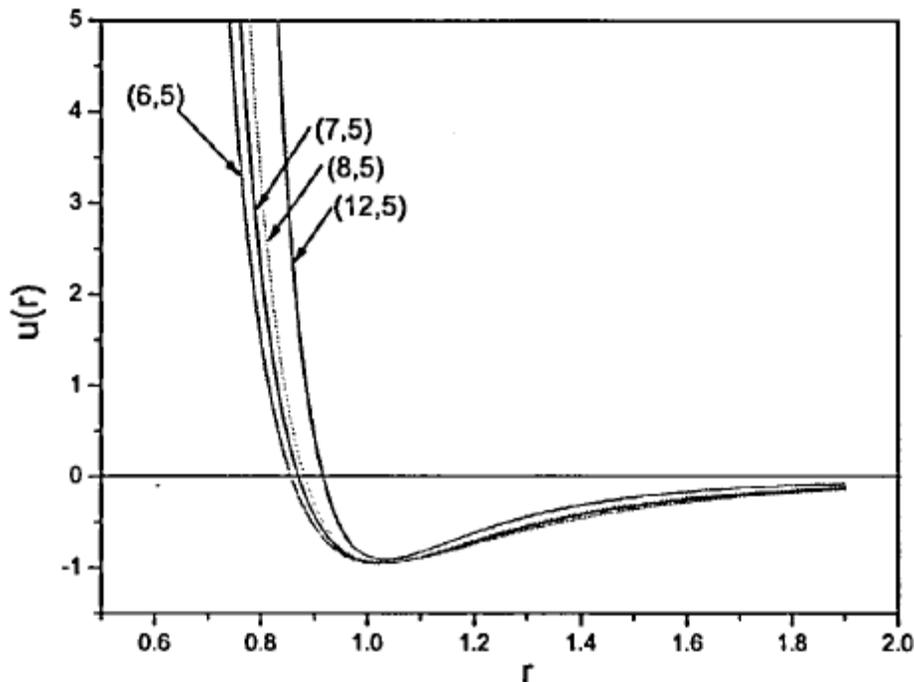
بإدخال المعادلة (1) في المعادلة (2) نحصل على

$$E_n = \frac{n\varepsilon}{2(m-k)} \left[ k \left( \frac{\sigma}{R} \right)^m A_m - m \left( \frac{\sigma}{R} \right)^k A_k \right], \quad (3)$$

حيث

$$A_m = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \left( \frac{1}{a_{ij}} \right)^m \quad \text{and} \quad A_k = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ j \neq i}}^n \left( \frac{1}{a_{ij}} \right)^k \quad (4)$$

هي معاملات الجهد بـ  $a_{ij} = r_{ij}/R$  و  $R$  هي اقرب مسافة بين ذرتين. يبدو من الواضح ان معاملات الجهد  $A_m$  و  $A_k$  مرتبطين بحجم الجسيم  $n$ ، ومرتبطة مع تركيب الجسيم النانوي من خلال  $a_{ij}$  وتعتمد بقوة على قيم الجهد  $m$  و  $k$ .



الشكل 1. يبين جهد Mie-type مدى مختلف لقيم مختلفة لـ  $m$  وثابتة لـ  $k$ .

بمعنى ان تغيير قيم  $m$  و  $k$  يعني تغيير مدى جهد Mei. يبين الشكل 1 ان تثبيت قيمة  $k$  وتقليل قيم  $m$  سوف يؤدي على زيادة مدى الجهد وتخفيف الجدار التنافري.

على الجانب الاخر، في حالة الاتزان تكون طاقة الجهد الكلية للجسيم النانوي اقل ما يمكن، وهذا يعني ان  $\frac{dE_n}{dR} \Big|_{R_0} = 0$  وهذا يعطي ما يلي

$$R_0 = \sigma \left( \frac{A_m}{A_k} \right)^{\frac{1}{m-k}}, \quad (5)$$

حيث ان  $R_0$  هي اقرب مسافة بين الذرتين في حالة الاتزان. بإدخال المعادلة (5) في المعادلة (3) فان طاقة الجسيم النانوي الكلية في ترتيب الاتزان تعطى على النحو التالي:



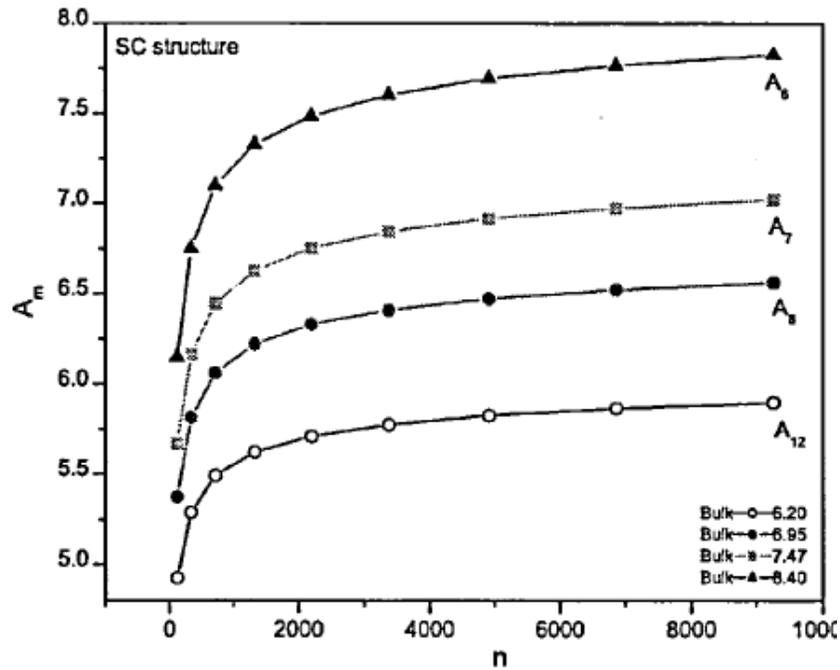
$$E_n = -\frac{n \varepsilon}{2} \left( \frac{A_k^{\frac{m}{m-k}}}{A_m^{\frac{k}{m-k}}} \right). \quad (6)$$

كما يبدو ان  $E_n$  هي طاقة التماسك لذرات  $n$  وطاقة التماسك لكل ذرة هي  $E_a$  تعطى على النحو التالي

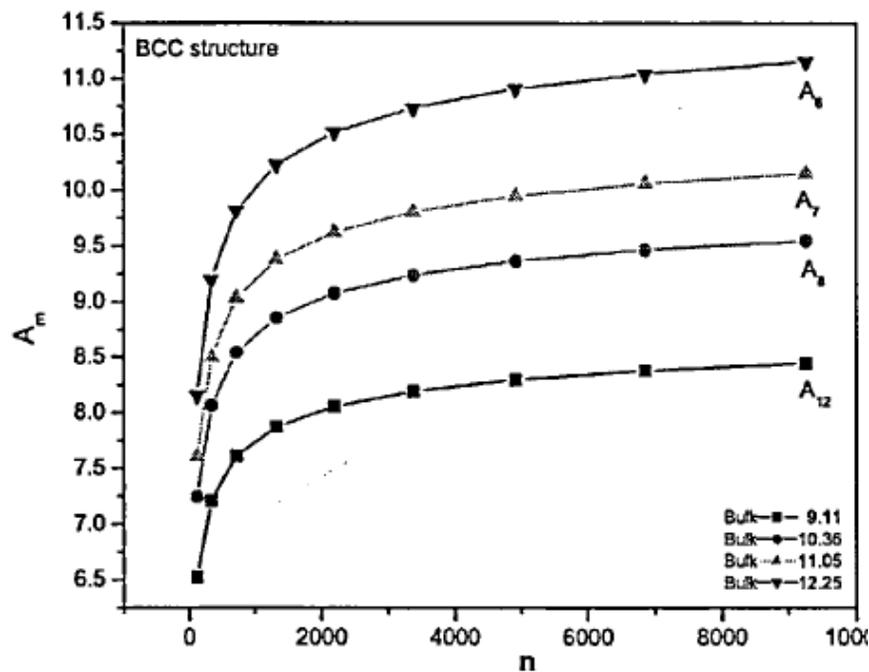
$$E_a = -\frac{\varepsilon}{2} \left( \frac{A_k^{\frac{m}{m-k}}}{A_m^{\frac{k}{m-k}}} \right). \quad (7)$$

المعادلة (7) مشابهة لصيغة طاقة التماسك للمواد في صورتها الكتلية ومعاملات الجهد  $A_k$  و  $A_m$  تعتمد فقط على حجم الجسم والقيم الثابتة  $k$  و  $m$ ، بينما هذه المعاملات لا تعتمد على الحجم في حالة المواد الكتلية [14]. للتراكيب SC و BCC و FCC فان التغيرات  $A_k$  و  $A_m$  مع حجم الجسم للقيم المختلفة لـ  $k$  و  $m$  موضحة في الاشكال 2 - 7، بحيث ان الخطوط المتصلة هي التي تم الحصول عليها من المعادلة (4). من هذه الاشكال فانه من الواضح ان كلا من  $A_k$  و  $A_m$  تزداد مع زيادة حجم الجسم وتتقارب بسرعة إلى القيم المقابلة في المادة الكتلية عندما جزء التنافر للجهد يصبح كبيراً.

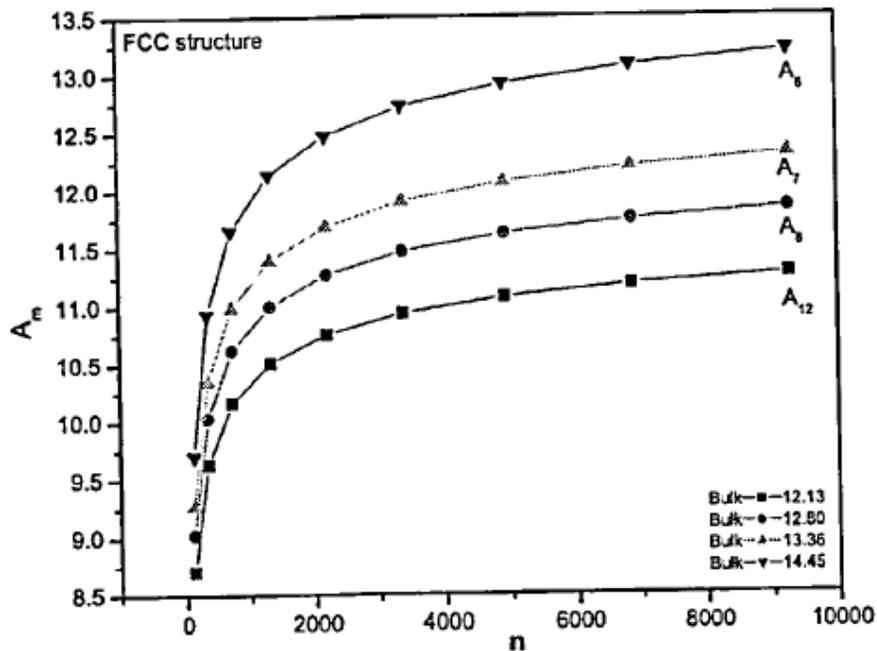
لجعل طاقة التماسك خالية من المعامل  $\varepsilon$ ، تم حساب طاقة التماسك النسبية للجسيم النانوي بالنسبة لطاقة تماسك المادة الكتلية المقابلة.



الشكل 2. اعتماد معاملات جهد  $A_m$  على الحجم لتركيب مكعب بسيط كدالة في حجم الجسم النانوي  $n$ .

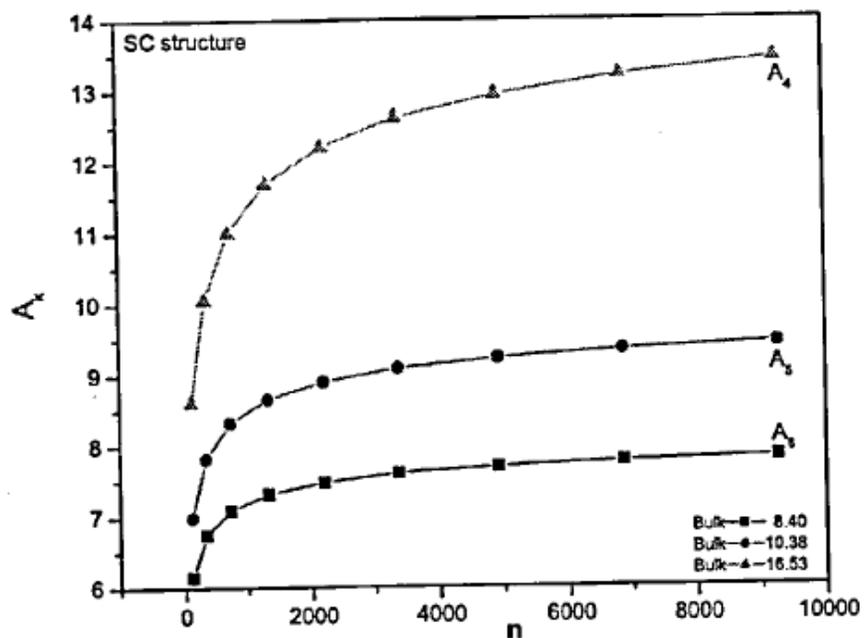


الشكل 3. اعتماد معاملات جهد  $A_m$  على الحجم لتركيب مكعب مركزي الجسم كدالة في حجم الجسم النانوي  $n$ .

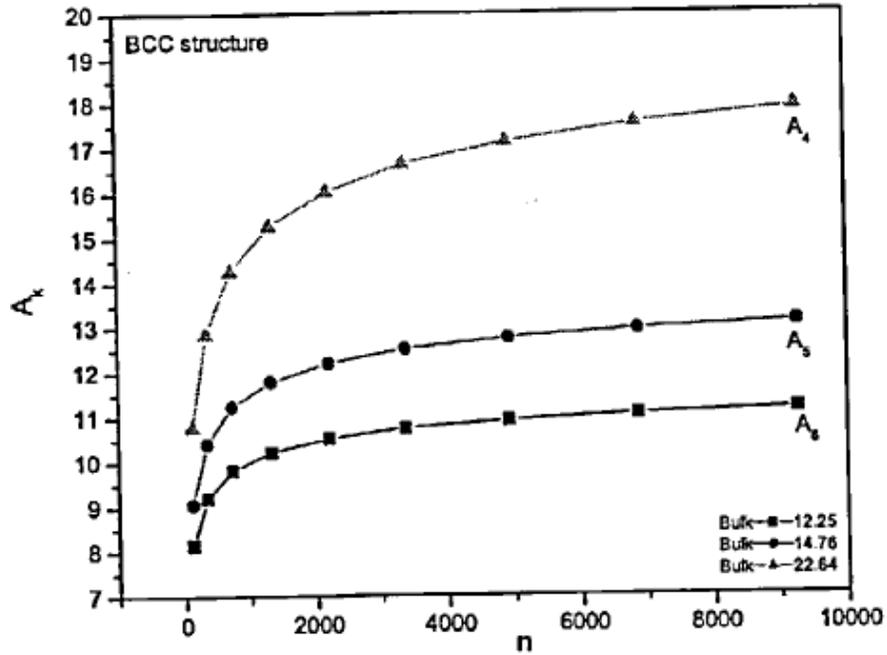


الشكل 4. اعتماد معاملات جهد  $A_m$  على الحجم لتركيب مكعب مركزي الوجه كدالة في حجم الجسيم النانوي

.n

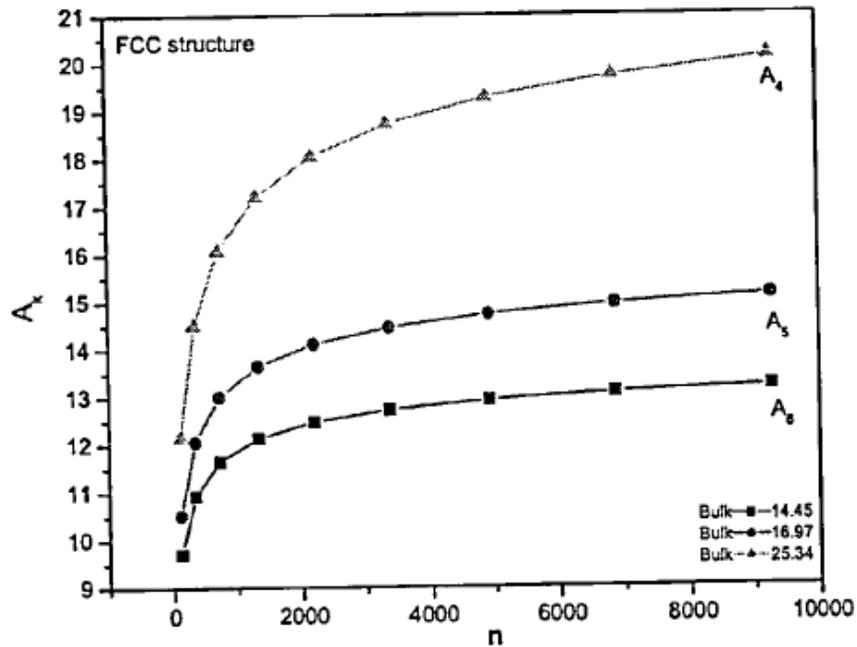


الشكل 5. اعتماد معاملات جهد  $A_k$  على الحجم لتركيب مكعب بسيط كدالة في حجم الجسيم النانوي .n



الشكل 6. اعتماد معاملات جهد  $A_k$  على الحجم لتركيب مكعب مركزي الجسم كدالة في حجم الجسم النانوي

.n



الشكل 7. اعتماد معاملات جهد  $A_k$  على الحجم لتركيب مكعب مركزي الوجه كدالة في حجم الجسم النانوي

.n



وعليه فان اذا طاقة التماسك للمادة الكتلية هي  $E_0$  فان

$$\frac{E_a}{E_0} = \frac{P_0}{2} \left( \frac{A_k^{\frac{m}{m-k}}}{A_m^{\frac{k}{m-k}}} \right), \quad (8)$$

حيث  $P_0 = 2 \left( \frac{A_m^{\frac{k}{m-k}}}{A_k^{\frac{m}{m-k}}} \right)$  و  $A_m$  و  $A_k$  هي معاملات الجهد المقابلة للمواد الكتلية. قائمة مفصلة بحسابات مجاميع الشبكة  $A_m$  و  $A_k$  للشبكات البرافيه Bravais lattices المكعبة الثلاثة لقيم مختلفة لـ  $m$  و  $k$  مع عدد  $n$  كبير موضحة في الجدول 1، بحيث يمكن للقارئ ان يرغب في استعادة النتائج.

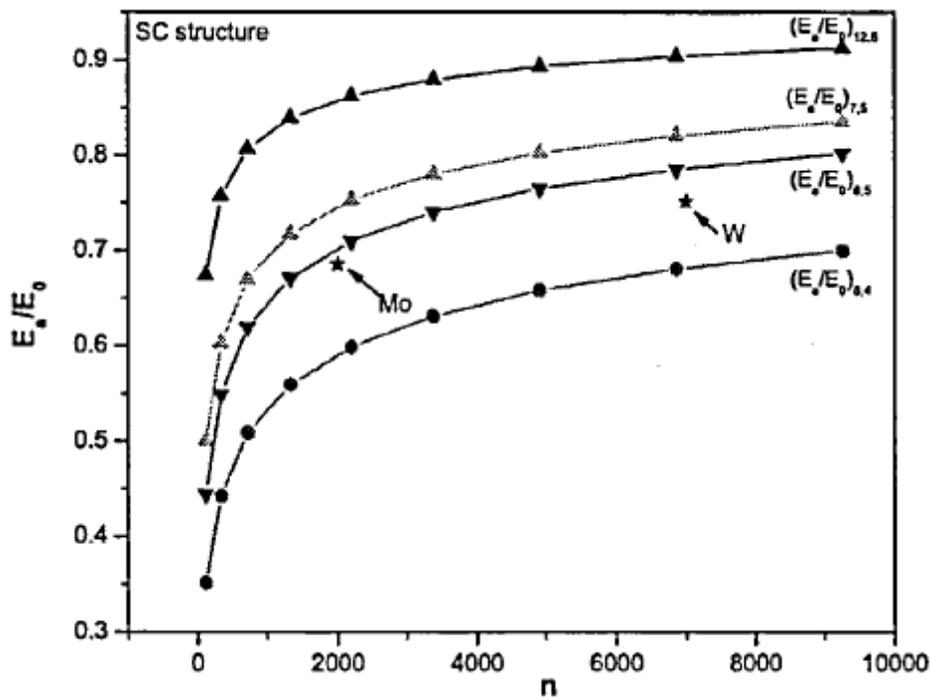
**الجدول 1.** مجاميع الشبكة  $A_m$  أو  $A_k$  للشبكات البرافيه المكعبة الثلاثة لقيم  $m$  و  $k$  مختلفة مع عدد  $n$  كبير

| $m$ or $k$ | $A_m$ or $A_k$ |                     |                     |
|------------|----------------|---------------------|---------------------|
|            | Simple cubic   | Body-centered cubic | Face-centered cubic |
| $\leq 3$   | $\infty$       | $\infty$            | $\infty$            |
| 4          | 16.53          | 22.64               | 25.34               |
| 5          | 10.38          | 14.76               | 16.97               |
| 6          | 8.40           | 12.25               | 14.45               |
| 7          | 7.47           | 11.05               | 13.36               |
| 8          | 6.95           | 10.36               | 12.80               |
| 9          | 6.63           | 9.89                | 12.49               |
| 10         | 6.43           | 9.56                | 12.31               |
| 11         | 6.29           | 9.31                | 12.20               |
| 12         | 6.20           | 9.11                | 12.13               |

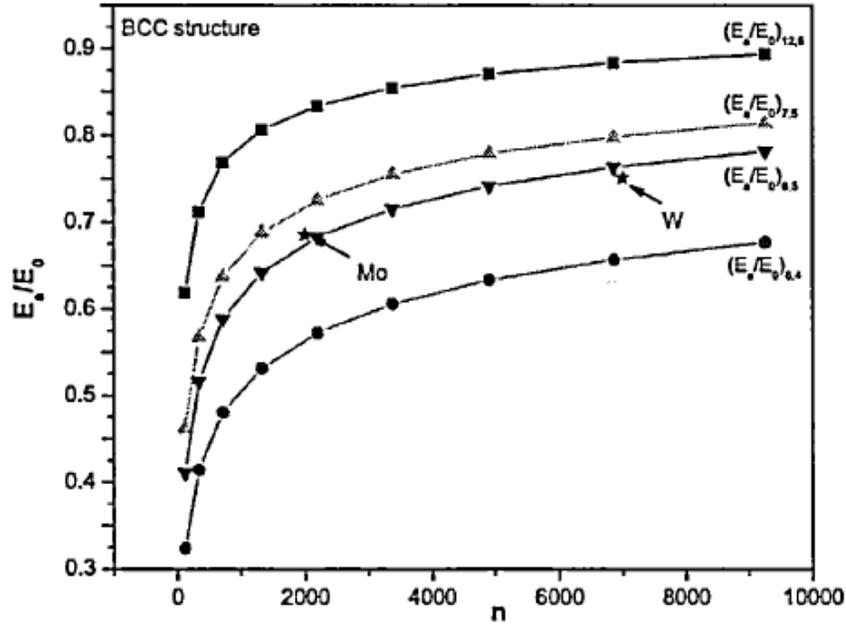
### 3. النتائج العديدة والمناقشة

تأثيرات بنموذج معاملات الجهد المعتمدة على الحجم على طاقة التماسك النسبية للجسيمات النانوية المعدنية مع احجام مختلفة، وتركيب مختلفة، ومدى جهد مختلف موضحة في الاشكال 8 – 11. في هذه الاشكال الخطوط المتصلة هي النتائج المحسوبة بواسطة المعادلة (8)، وتلك الخطوط برمز النجمة هي القيم العملية لـ Mo و W [7].

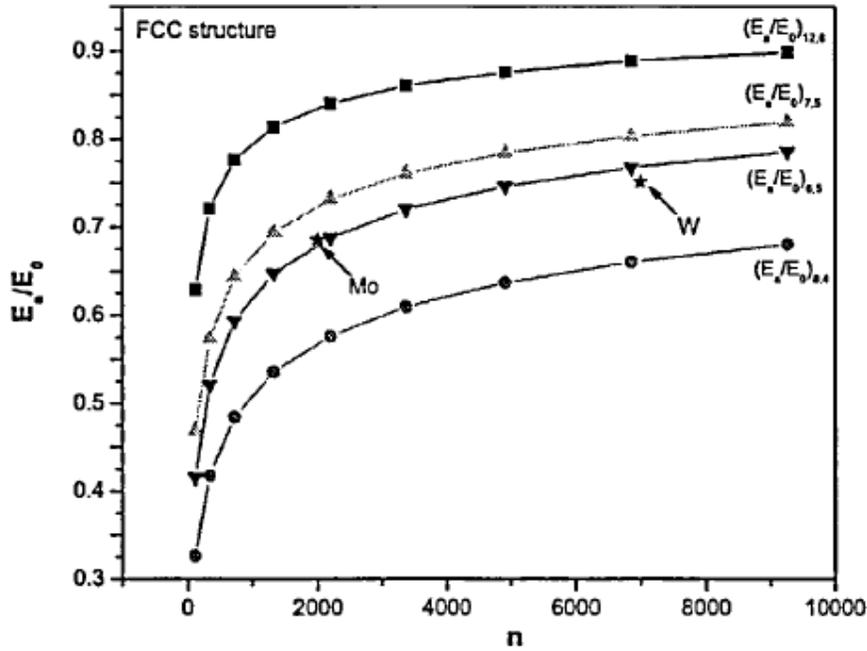
من الاشكال 8 – 11، يمكن ان نرى ان طاقة التماسك النسبية للجسيمات النانوية تعتمد على حجم الجسيم،



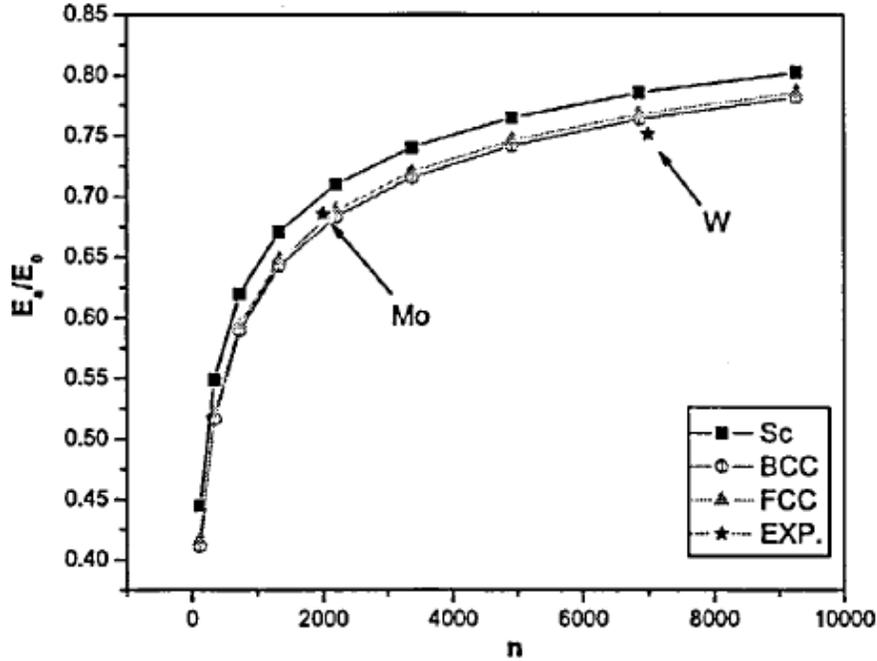
الشكل 8. اعتماد طاقة التماسك النسبية على الحجم لجسيمات بتركيب مكعب بسيط بمدى جهد مختلف، حيث تشير رموز النجم الى القيم العملية [7].



الشكل 9. اعتماد طاقة التماسك النسبية على الحجم لجسيمات بتركيب مكعب مركزي الجسم بمدى جهد مختلف، حيث تشير رموز النجم الى القيم العملية [7].



الشكل 10. اعتماد طاقة التماسك النسبية على الحجم لجسيمات بتركيب مكعب مركزي الوجه بمدى جهد مختلف، حيث تشير رموز النجم الى القيم العملية [7].



**الشكل 11.** اعتماد طاقة التماسك النسبية على الحجم لجسيمات بتراكيب مختلفة مع جهد Mie (5, 6)، حيث تشير رموز النجم الى القيم العملية [7].

أي ان طاقة التماسك النسبية للجسيمات النانوية تزداد عندما يزداد حجم الجسيم، وتصل إلى القيمة المقابلة في المعدن في صورته الكتلية عندما تكون  $n$  كبيرة جدا. كما يتضح أيضا ان طاقة التماسك النسبية تعتمد على مدى الجهد، حيث انها لوحظ لطاقة التماسك النسبية لجسيمات Mo و W النانوية تكون مرتبطة على التوالي من الأعلى بـ (6, 12) ومن الأسفل بـ (4, 8) بجهد Mie-type. تأثير تناقص مدى جهد التفاعل مشابه لتأثير تناقص حجم الجسيمات النانوية، وكلاهما يعمل على عدم استقرار طاقات التماسك. نتيجة لذلك اجري بحث منهجي لكي يتم الحصول على الجهد الممكن والذي سوف يتوقع بالقيم العملية لطاقة تماسك جسيمات Mo و W النانوية. لقد لوحظ ان جهد تفاعل Mie بقيم  $m = 6$  و  $k = 5$  قد يكون مرشح ممكن لتوقع طاقة تماسك جسيمات Mo و W النانوية.

النتائج المتوقعة لجهد Mie (5, 6) استخدمت لجسيمات نانوية بتراكيب SC و BCC و FCC وهي موضحة في الشكل 11 وهي كانت الاكثر قربا من القيم العملية. علاوة على انه موضح ايضا ان تأثيرات الحجم



والمدى والشكل على طاقة التماسك تكون اكثر وضوحا للجسيمات النانوية بتركيب SC من تلك الجسيمات النانوية ذات التراكيب BCC وFCC.

الاستنتاج، يوضح هذا البحث اعتماد طاقة تماسك الجسيمات النانوية المعدنية على مدى الجهد المستخدم لنمذجة تفاعلات ذرة - ذرة، وايضا اعتمادها على الاحجام وتركيب الجسيمات النانوية المعدنية. النتائج الحالية لطاقة التماسك لجسيمات Mo و W النانوية متفقة مع القيم العملية المقابلة، حيث افيد بان طاقة تماسك جسيمات Mo النانوية بحجم  $n = 2000$  هي  $-410 \text{ kJ/mol}$  [7]، وطاقة تماسك Mo في صورته الكتلية هي  $-598 \text{ kJ/mol}$  [15]. بينما طاقة تماسك جسيمات W النانوية بحجم  $n = 7000$  هي  $-619 \text{ kJ/mol}$  [7] وطاقة تماسك الـ W في صورته الكتلية تساوي  $-824 \text{ kJ/mol}$  [15]. تقترح هذه النتائج ان جهد تفاعل Mie بـ  $m = 6$  و  $k = 5$  هي مرشح ممكن لدراسة خواص الجسيمات النانوية المختلفة باعتبار معاملات الجهد المعتمد على الحجم.

تمت الترجمة في المركز العلمي للترجمة

[www.trgma.com](http://www.trgma.com)

17-6-2012