



اعتماد طاقة تماسك البلورات النانوية على الحجم

Size-dependent cohesive energy of nanocrystals

Q. Jiang, J.C. Li, B.Q. Chi

الخلاصة

نموذجنا البسيط لاعتماد الحرارة الكامنة على الحجم، الخالي من أي معاملات قابلة للضبط والتعديل، تم توسعته ليشمل اعتماد طاقة التماسك على الحجم، أو حرارة الغليان. تتناقص طاقة التماسك بشدة عندما يتناقص حجم الجسيمات لعدة نانومترات. وجدت توقعات النموذج متوافقة مع النتائج العملية لجسيمات W و Mo النانوية.

بسبب أهمية معاملات ثيرموديناميكا انصهار البلورات النانوية على خواصها الميكانيكية والفيزيائية والكيميائية، تم دراسة دالة الحرارة الكامنة لانصهار البلورات النانوية $H_m(D)$ (تشير إلى قطر البلورات) عمليا ونظريا [1 – 5]. لقد وجد ان قيمة $H_m(D)$ تعتمد على الحجم وتتناقص بشكل رتيب مع تناقص D [1 – 5]. بالرغم من ان هناك دراسات مكثفة نسبيا على دالة $H_m(D)$ ، الا انها لم يصاحبها دراسات هامة على اعتماد طاقة التماسك على الحجم للبلورات النانوية $E_c(D)$ ، والتي يجب ان تكون مرتبطة اكثر بطبيعة الاستقرار الحراري للبلورات النانوية بدلالة تحول الصلب – البخار من دالة $H_m(D)$ [6]. حتى هذا العام



(2002)، فان اول بيانات عملية على دالة $E_c(D) - Mo$ و W تم تحديدها من خلال قياس انثالي (المحتوى الحراري) الاكسدة للبلورات النانوية [6]. تبين النتائج انه كلما تناقصت D ازدادت $E_c(D)$ (او ان قيمتها المطلقة تتناقص). هذه النتيجة متوقعة حيث ان البلورات النانوية تمتلك استقرار حراري اقل من البلورات في صورتها الكتلية. في هذه المشاركة العلمية (هذا البحث العلمي) تم توسعة النموذج الخاص باعتماد الحرارة الكامنة على الحجم لتحديد دالة $E_c(D)$ المرتبطة مع تحول الصلب - البخار. لقد وجدت توقعات النموذج لدالة $E_c(D)$ متفقة مع النتائج العملية لبلورات Mo و W النانوية.

في السنوات الاخيرة، تم تطوير نموذج فيزيائي لدالة $H_m(D)$ ، وهي متفقة مع النتائج العملية للبلورات النانوية التي تمتلك روابط كيميائية مختلفة [4, 5]. الدالة $H_m(D)$ كدالة عامة لاعتماد حرارة تحول الطور على الحجم مناسبة لكل الانواع ذات التحول من الرتبة الاولى [7, 8] وقد توسعت لتشمل تحول الرتبة الثانية، مثل تحول الزجاج، اذا الحد ذو العلاقة لانثروبي التحول في الدالة قد استبدل بفرق الحرارة النوعية عند درجة حرارة التحول [9]. دالة $H_m(D)$ ، والتي تساوي حاصل ضرب كلا من

$$T_m(D)/T_{mb} = \exp\left(-\frac{2S_{mb}}{3R} \frac{1}{D/D_0 - 1}\right)$$

و

$$S_m(D)/S_{mb} = 1 - \frac{1}{D/D_0 - 1}$$

تم التعبير عنها على النحو التالي

$$\frac{H_m(D)}{H_{mb}} = \exp\left(-\frac{2S_{mb}}{3R} \frac{1}{D/D_0 - 1}\right) \times \left[1 - \frac{1}{D/D_0 - 1}\right], \quad (1)$$

حيث ان $T_m(D)$ ، و $S_m(D)$ و $H_m(D)$ هي الاعتماد على الحجم لكل من درجة حرارة الانصهار وانثروبي الانصهار وانثالي الانصهار، و T_{mb} و S_{mb} و H_{mb} هي القيم المقابلة في حالة المادة الكتلية



و $H_{mb} = T_{mb}S_{mb}$ هي الثابت العام للغاز. تشير $2D_0$ إلى اصغر حجم حيث لا يكون هناك اختلاف في التركيب بين الصلب والسائل وبالتالي فان المقابل لذلك $S_m(2D_0) = 0$ و $H_m(2D_0) = 0$.

كاعتبار طبيعي، فان دالة $H_m(D)$ تكون ايضا قابلة للتطبيق لتحديد دالة $E_c(D)$ اذا حد تحول الانتروبي المقابل للتحويل الصلب - البخار $S_{cb} = E_{cb}/T_{cb}$ (تشير E_{cb} لطاقة تماسك المادة الكتلية عند T_{cb} مع كون T_{cb} هي درجة حرارة تحول الصلب - بخار للمادة الكتلية) استخدمت لاستبدال S_{mb} . في ضوء هذا الاعتبار، تكون دالة $E_c(D)$ تعطى على النحو التالي

$$\frac{E_c(D)}{E_{cb}} = \exp\left(-\frac{2S_{cb}}{3R} \frac{1}{D/D_0 - 1}\right) \times \left[1 - \frac{1}{D/D_0 - 1}\right]. \quad (2)$$

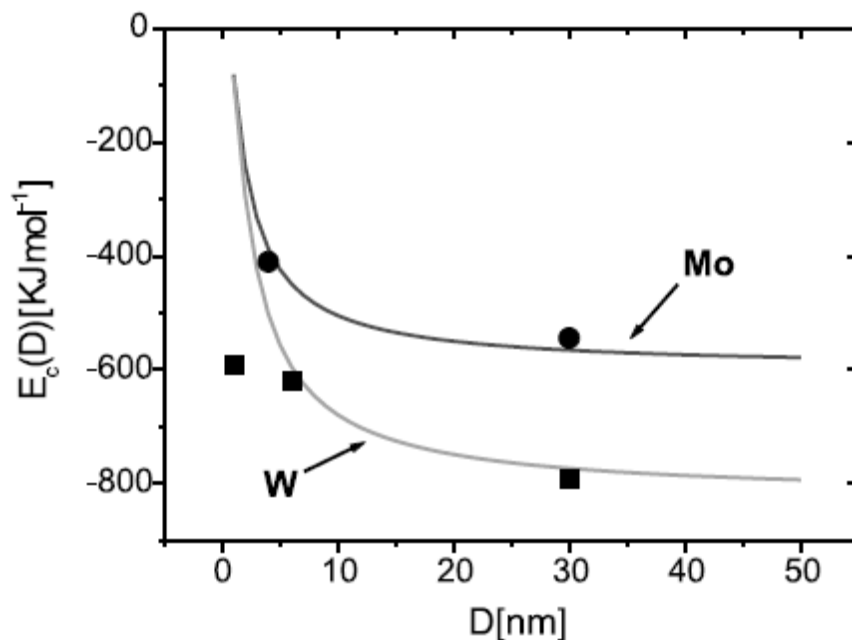
في المعادلة (2)، $E_c(2D_0) = 0$ حيث تركيب الصلب والبخار يكون غير قابل للتمييز. وطبقا لذلك فان

$$D_0 = h/2, \quad (3)$$

حيث تشير h الى القطر الذري او الجزيئي. تعني المعادلة (3) ان الذرة المفردة او الجزيئي لا يمكن ان يحدد اذا ما كان في الحالة الصلبة او الحالة الغازية. لاحظ انه بالرغم من انه لتحول الصلب - سائل D_0 يعتمد على الابعاد [4]، و D_0 هي لا تعتمد على البعد لتحول الصلب - بخار بسبب الخواص التركيبية للبخار. لاحظ ان التركيب البلوري او عدد التساهمي للبلورة يكون مختلف، وتتغير h بعض الشيء. للحد من هذا التأثير تم حساب h بواسطة الحجم لكل ذرة Ω مثل $\Omega = \pi h^3/6$ [10]. هذا التحديد له ميزة اضافية وهي ان الحجم الذري قابل للقياس في أي تركيب، مهما كان معقد، بتقسيم حجم وحدة الخلية على عدد الذرات في وحدة الخلية.

يقارن الشكل 1 توقعات النموذج والملاحظات العملية لدوال $E_c(D)$ لبلورات Mo و W النانوية. ما عدا قيمة E_c ($D = 1 \text{ nm}$) لجسيمات W النانوية، والتي سوف تناقش فيما بعد، انه دليل على ان توقعات النموذج متفقة مع الملاحظات العملية [6]: تزداد طاقة التماسك مع تناقص الحجم، والتي تعكس عدم استقرار البلورات النانوية بالمقارنة مع البلورات الكتلية. هذا النسق متوقع لان نسبة السطح الى الحجم تزداد

مع تناقص الحجم بينما ذرات السطح تمتلك عدد تساهمي اقل ولهذا تكون في مستوى طاقة اعلى، وتكون بالتالي تزداد طاقة التماسك الكلية $E_c(D)$ للبلورات النانوية مع تناقص الحجم.



الشكل 1. اعتماد طاقة التماسك $E_c(D)$ على الحجم لجسيمات Mo و W النانوية حيث يشير الخط المتصل إلى توقعات النموذج لـ $E_c(D)$ بدلالة المعادلة (2) وتشير الرموز

$$\bullet [E_c(D = 4 \text{ nm}) = -410 \text{ kJ mol}^{-1}, E_c(D = 30 \text{ nm}) = -544 \text{ kJ mol}^{-1}] \text{ and } \blacksquare [E_c(D = 1 \text{ nm}) = -590 \text{ kJ mol}^{-1}, E_c(D = 6 \text{ nm}) = -619 \text{ kJ mol}^{-1}, E_c(D = 30 \text{ nm}) = -791 \text{ kJ mol}^{-1}]$$

للبيانات العملية لبلورات Mo و W النانوية، على التوالي [6]. المعاملات الضرورية المستخدمة في المعادلة (2) موضحة في الجدول 1.

الجدول 1. عدة معاملات لـ Mo و W اللازمة في المعادلة (2) حيث ان $S_{cb} = E_{cb}/T_{bm}$

	$D_0 = h/2$ (nm)	E_{cb} (kJ mol ⁻¹)	T_{bm} (K)	S_{cb} (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
Mo	0.1550 [10]	-598 [11]	4912 [11]	122
W	0.1549 [10]	-824 [11]	5828 [11]	141



لان المستوى الاعلى طاقة لطور البخار لا يعتمد على الحجم ويشار له بصفر، فانه من الممكن تصور ان اعتماد $E_c(D)$ على الحجم الناتج عن متوسط مستوى طاقة الذرات للبلورات النانوية. بالرغم من ان التراكيب الذرية لجسيمات Mo و W تتغير من FCC إلى BCC مع تغير طفيف في h عندما يزداد حجم الجسيم، فان تعريفنا لـ h في المعادلة (3) قد تخلص من هذا التأثير (انظر الجدول 1).

من المعروف ان قيم E_{cb} عند 0K وعند T_{bm} في البحوث العلمية السابقة كانت تختلف بمقدار 10% و 5% لـ Mo و W على التوالي [11, 12] بينما درجات الحرارة المقاسة لـ $E_c(D)$ تكون بينهما. حيث ان خطأ القياس يجب ان يكون له حجم مشابه في المقارنة مع تأثير درجة الحرارة على $E_c(D)$ ، واثناء الاستشهاد بالنتائج العملية تم اهمال القيم الغير معروفة لاعتماد $E_{cb}(D)$ على درجة الحرارة [6].

باعتبار العلاقة الرياضية لـ $1 - x \approx \exp(-x)$ عندما تكون x صغيرة، فان المعادلة (2) نكتب على النحو التالي:

$$\frac{E_{cb} - E_c(D)}{E_{cb}S_{cb}} \approx \frac{2D_0}{3RD}$$

هذه النتيجة متوافقة مع الاعتبار العام بان التناقص لاي مقدار ثيرموديناميكي معتمد على الحجم يتناسب مع $1/D$ [1]. هذا يعني ان تناقص المقدار الثيرموديناميكي هو في ناجم عن زيادة نسبة السطح إلى الحجم [1,5,6]. على أي حال، مع تناقص حجم البلورات النانوية اكثر لحجم يقارن مع القطر الذري، في حدود بضعة نانومترات، وتأثير الحجم لمقدار الثيرموديناميكا اقوى من الشكل المبسط في المعادلة (2) لان مستوى الطاقة للذرات الداخلية للبلورات النانوية في حجم صغير اعلى من المقابلة لها في البلورات الكتلية [4].

لقد افترض ان الاعتبار اعلاه بان البلورات النانوية تمتلك نفس التركيب للبلورات الكتلية المقابلة حتى اذا كانت D صغيرة. مع تناقص D للجسيمات لحجم $h < D < 10h$ او $D < 2 - 3 \text{ nm}$ حيث تحتوي الجسيمات على بضعة عشرات او مئات من الذرات، فان تركيب الجسيمات والذي يعرف عادة باسم العناقيد سوف يختلف عن البلورات الكتلية المقابلة حتى مع حرارة نوعية سالبة [13]. التوقع في المعادلة (2) قد لا يكون صحيحا بالكامل. هذا هي حالة القيم العملية لـ $E_c(D = 1 \text{ nm})$ لجسيمات W النانوية [6]. على أي حال، الحالة الحدية للمعادلة (2) لا تزال صحيحة لان الجسيم يحتوي على ذرة واحدة لا يمكن ان تعتبر على انها صلبة وقيمة طاقة التماسك المقابلة يجب ان تكون صفر. وبالتالي فانه بالرغم من ان قيم $E_c(D)$ قد



تتذبذب عن القيم المعطاة في المعادلة (2) في هذا المدى من الحجم بسبب تغير عدد الذرات (اضافة او طرح ذرة قد يؤدي إلى تغير واضح لعدد الروابط المفككة الكلي للعناقيد [13])، القيم $E_c(D)$ المتوقعة يمكن ان قيم متوسطة للقيم المقاسة من الحجم المجاورة للجسيمات.

اعتماد طاقة التماسك على الحجم لا يكون اقوى بكثير من الحرارة الكامنة. هذا لانه بالرغم من ان S_{cb} في المعادلة (2) هو اكبر من S_{mb} ، و D_0 لتحول الصلب - بخار من الرتبة الاولى اصغر من $D_0 = 6h$ لتحول الصلب - سائل [4]. كنتيجة لذلك فان الحد الاسي في المعادلة (2) له حجم مشابه لتحول الصلب - سائل.

الاستنتاج، صيغة مبسطة للمعادلة (2) لطاقة تماسك البلورات النانوية كدالة في حجم البلورة تم توسعتها لتتوقع باعتماد طاقة التماسك للبلورات النانوية على الحجم. تم ايجاد توافق مقبول بين توقع النموذج والبيانات العملية لطاقة تماسك البلورات M_0 و W النانوية المعدنية.

تمت الترجمة في المركز العلمي للترجمة

www.trgma.com

15 – 6 – 2012