حساب طاقة تماسك جسيمات معدنية نانوية بواسطة جهد لينارد - جونز

Calculation of the cohesive energy of metallic nanoparticles by the Lennard–Jones potential

W.H. Qi, M.P. Wang, W.Y. Hu

الخلاصة

تم دراسة طاقة تماسك جسيمات معدنية نانوية بواسطة جهد لينارد – جونز Lennard–Jones. لقد وجد انه يمكن استخدام جهد لينارد – جونز لحساب طاقة تماسك الجسيمات المعدنية النانوية باعتبار اعتماد معاملات الجهد على الحجم. لقد توقع ان تتناقص طاقة التماسك للجسيمات الصغيرة مع تناقص حجم الجسيم، وهذا متفق مع القيم العملية لجسيمات Mo وW النانوية.

تبين ان الخواص الديناميكية الحرارية للجسيمات النانوية تعتمد على حجم الجسيم [8 – 1]. على أي حال، في كل الخواص، تم قياس عمليا نقطة الانصهار فقط [3 ,2]. حتى العام السابق، اول بيانات عملية على طاقة تماسك جسيمات Mo وW النانوية تم الحصول عليها من خلال قياس اكسدة الانثالبي enthalpy للجسيمات النانوية [8].

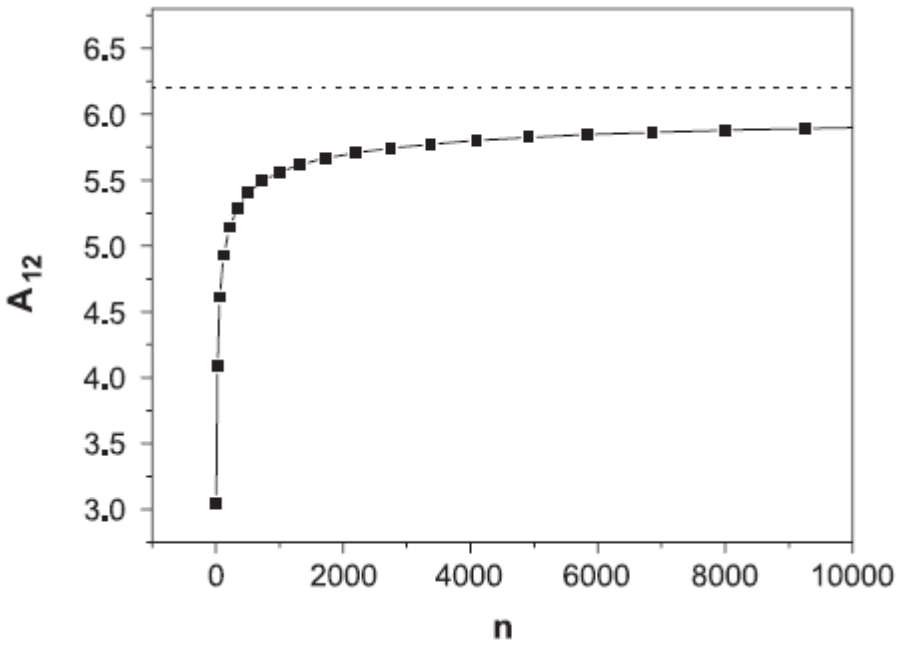
في اعمالنا السابقة [7]، تم تطوير نموذج بسيط جدا لحساب اعتماد طاقة التماسك على الحجم للجسيمات النانوية. في هذا النموذج، افترضنا ان طاقة التماسك تساوي الطاقة اللازمة لتدمير الروابط المعدنية، حيث ان مفهوم الرابطة المعدنية متخذ من مفهوم الرابطة الايونية باعتبار اقرب عدد تساهمي coordination number. بأخذ الفرق في العدد التساهمي بين ذرات السطح والذرات الداخلية بعين الاعتبار، حصلنا على علاقة بسيطة لطاقة التماسك للجسيمات النانوية، والتي اعطت التوقعات على طاقة التماسك لجسيمات Mo وW النانوية والتي تتفق مع النتائج العملية المقابلة. على أي حال، في النموذج البسيط، الفرق في البنية التركيبية (على سبيل المثال الفرق بين المكعب البسيط والمكعب متمركز الوجه) لم يتم اعتباره.

للتغلب على مقدار النقص، يمكننا ان نعزي ذلك للدوال جهد التفاعل. اذا عرفت طاقة كل ذرة في الجسيم النانوي، فانه يمكن الحصول على الطاقة الكلية للجسيم النانوي بجمع طاقة كل ذرة. تقليل الطاقة الكلية بالنسبة للمسافة بين الذرات، يمكن ان نحصل على شكل ترتيب الاتزان للجسيمات النانوية، ومن ثم يمكن حساب طاقة تماسك الجسيمات النانوية. هذه الطريقة هي الطريقة المتبعة في هذا البحث. في الحساب الحالي، نفترض ان الذرات تتفاعل من خلال جهد لينارد – جونز

$$u(r_{ij}) = 4\varepsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{6}\right] \qquad (1)$$

حيث r_{ij} هي المسافة بين الذرة i والذرة j، وε وσ هي المعاملات. الجهد التجريبي لهذا النوع، تم تطويره في الاصل لوصف الغازات النادرة، والان يستخدم بكثرة لدراسة خواص الانظمة المكثفة (الصلبة) [9].

لقد تطلب بناء نموذج جسيم نانوي لبدء بحثنا العلمي. في البحث الحالي، افترضنا ان الجسيم النانوي يتشكل بالطريقة التالية، في البداية، جسيم بحجم نانومتر اخذ من بلورة، حيث تركيبها مثل البلورة،



الشكل 1. معامل الجهد A_{12} للعينة ذات التركيب المكعب كدالة في حجم الجسيم n.

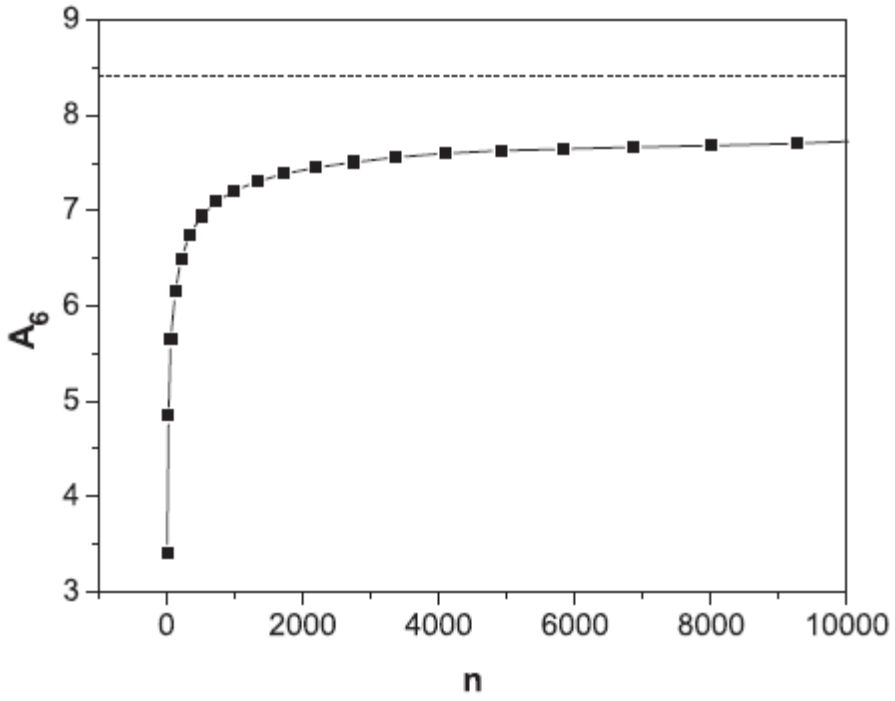
ثانيا، تتفاعل ذرات الجسيم مع بعضها البعض، ثالثا، في حالة الاتزان، يتشكل الجسيم النانوي. بشكل اكثر ملائمة، سوف نفترض ان الجسيم النانوي بشكل مكعب، والتركيب يكون مكعب بسيط (simple cubic (SC))، ومكعب مركزي الوجه (FCC) أو مكعب مركزي الجسم (BBC). التركيب السداسي متراص التعبئة (cph)close-packed hexagonal)) له نفس كثافة وعدد التساهمي لتركيب FCC، وبالتالي، يكون متماثل في حساباتنا الحالية.

طاقة الجهد (E) لجسيم النانوي المكعب بعدد n من الذرات يمكن ان يكتب في الصورة التالية:

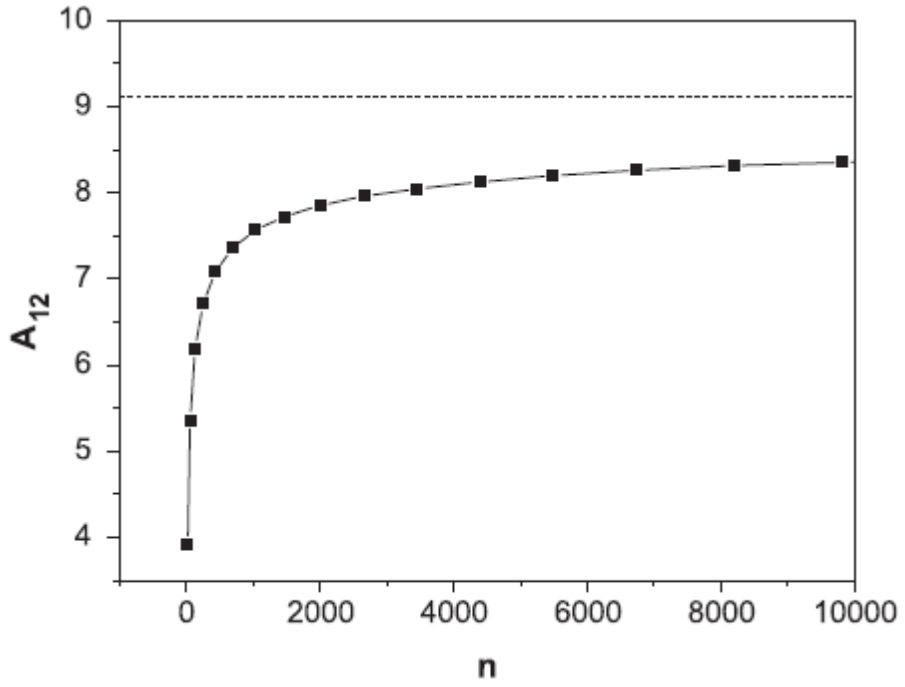
$$E = \frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\sum_{\substack{j=1 \\ j\neq i}}^{n} u(r_{ij}) \qquad (2)$$

بإدخال المعادلة (1) في المعادلة (2) نحصل على ما يلي:

$$E = 2\varepsilon \cdot n \cdot \left[A_{12} \left(\frac{\sigma}{R} \right)^{12} - A_6 \left(\frac{\sigma}{R} \right)^{6} \right] \qquad (3)$$



الشكل 2. معامل الجهد A_6 للعينة ذات التركيب المكعب البسيط كدالة في حجم الجسيم n.



الشكل 2. معامل الجهد A_{12} للعينة ذات التركيب المكعب مركزي الجسم كدالة في حجم الجسيم n.

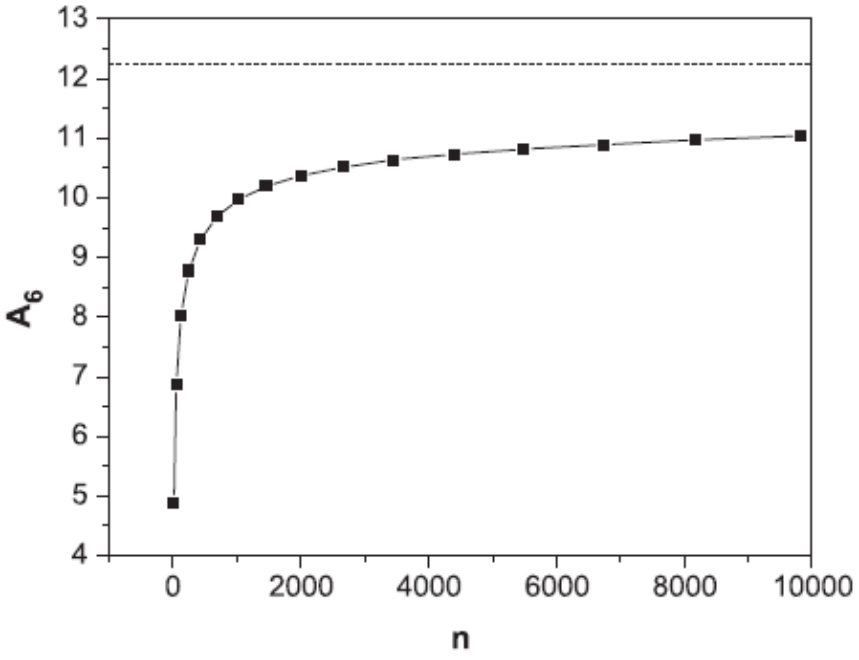
حيث

$$A_{12} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\sum_{\substack{j=1 \\ j\neq i}}^{n}\left(\frac{1}{a_{ij}}\right)^{12}, \quad A_6 = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}\sum_{\substack{j=1 \\ j\neq i}}^{n}\left(\frac{1}{a_{ij}}\right)^{6} \qquad (4)$$

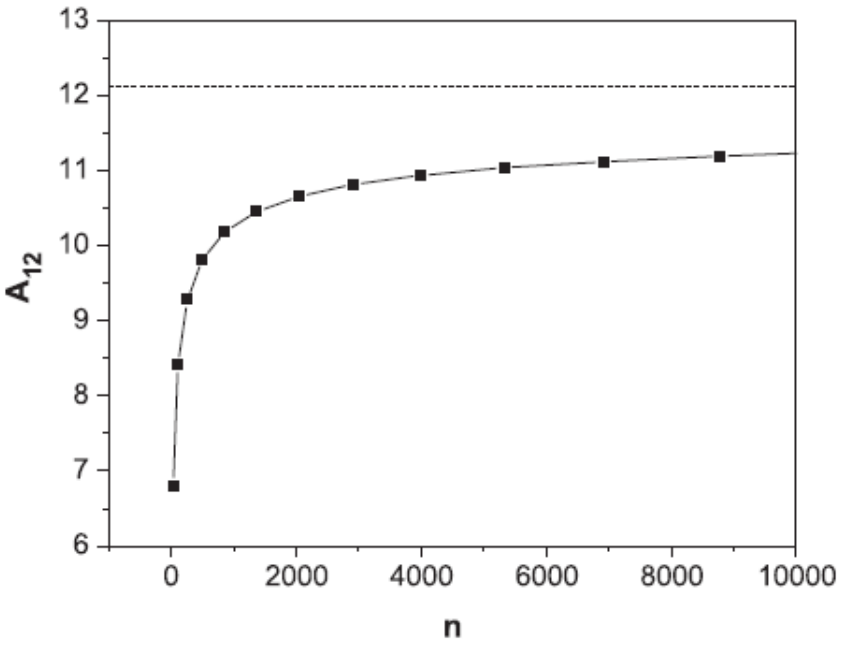
حيث قمنا باخذ $r_{ij} = a_{ij}R$ و R هي اقرب مسافة بين ذرتين. من الواضح ان A_{12} وA_6 ترتبط مع حجم الجسيم n. اذا عدد الذرات n ثابت فان A_{12} وA_6 تكون ثابتة. في حالة الاتزان، طاقة الجهد الكلية تكون اقل ما يمكن، أي ان $dE/dR = 0$، وهذا يعطي

$$R_0 = \left(\frac{2A_{12}}{A_6}\right)^{\frac{1}{6}} \cdot \sigma \qquad (5)$$

حيث R_0 هي اقرب مسافة بين ذرتين في حالة اتزان. بإدخال المعادلة (5) في المعادلة (3) نحصل على الطاقة الكلية En في حالة الاتزان، والتي تكون



الشكل 3. معامل الجهد A_6 للعينة ذات التركيب المكعب مركزي الجسم كدالة في حجم الجسيم n.



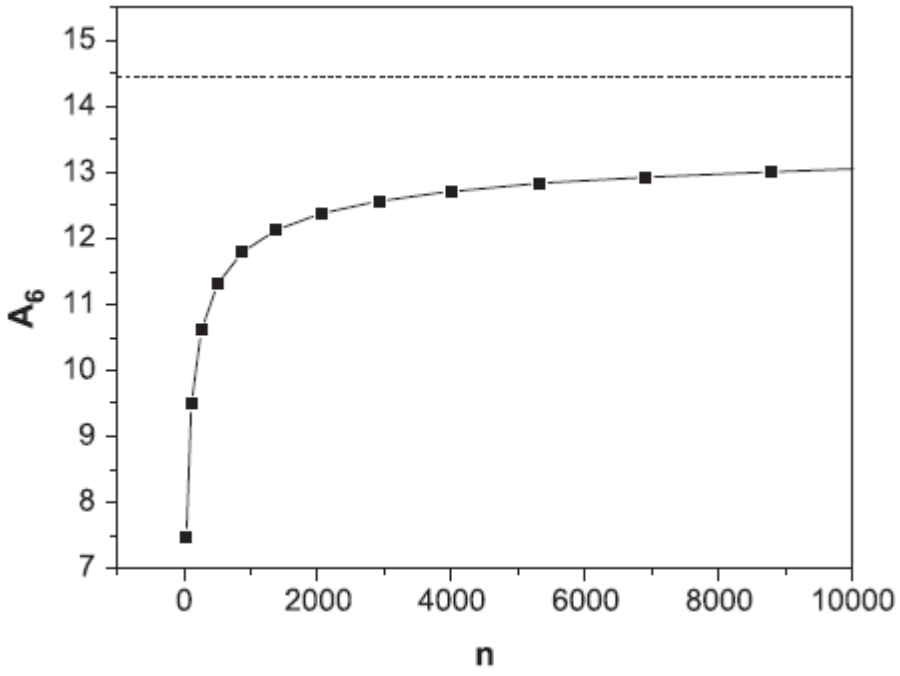
الشكل 4. معامل الجهد A_{12} للعينة ذات التركيب المكعب مركزي الوجه كدالة في حجم الجسيم n.

$$E_n = -\frac{A_6^2}{2A_{12}} \cdot n \cdot \varepsilon \qquad (6)$$

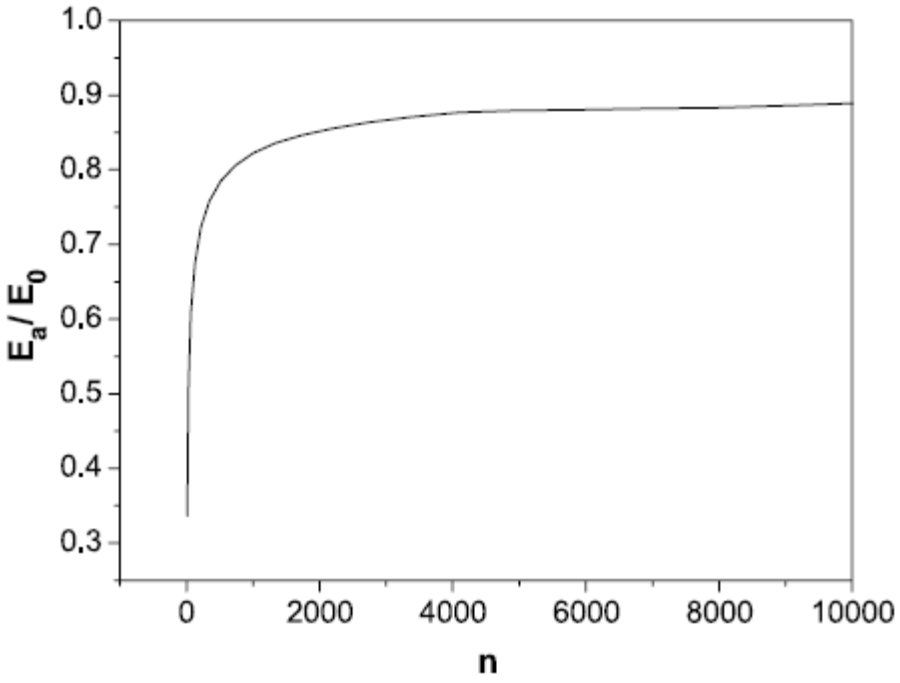
ظاهريا، E_n هي طاقة التماسك لعدد n من الذرات وطاقة التماسك لكل ذرة هي E_a

$$E_a = -\frac{A_6^2}{2A_{12}} \cdot \varepsilon \qquad (7)$$

المعادلة (7) تشبه صيغة طاقة التماسك لمواد في صورتها الكتلية. على أي حال، في المعادلة (7)، المعامل A12 والمعامل A6 يعتمد على حجم الجسيم، حيث ان هذه المعاملات للمواد الكتلية تكون مستقلة عن حجم المواد الكتلية [10]. للتراكيب ذات الشكل المكعب فان التغيرات في A12 وA6 مع زيادة حجم الجسيم موضحة في الاشكال من 1 إلى 6، حيث الخطوط المتصلة هي نتائج الحسابات بواسطة المعادلة (4)، والخطوط المقطعة تشير إلى القيم المقابلة في حالة المواد الكتلية [10].



الشكل 3. معامل الجهد A_6 للعينة ذات التركيب المكعب مركزي الوجه كدالة في حجم الجسيم n.



الشكل 7. اعتماد طاقة التماسك للجسيمات النانوية ذات التركيب المكعب البسيط على حجم الجسيم.

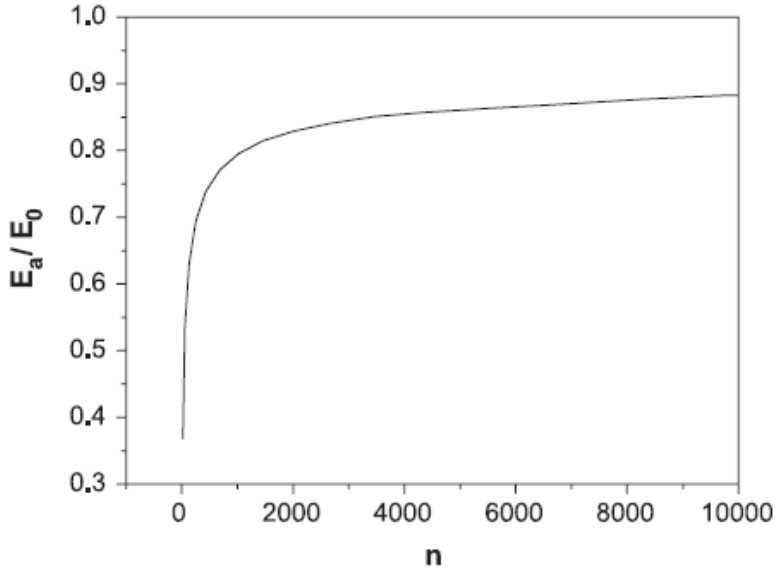
لقد تبين ان كلا من A_{12} وA_6 تزداد مع زيادة حجم الجسيم، وتصل إلى القيم المقابلة للمواد الكتلية عندما يصبح حجم الجسيم اكبر.

في المعادلة (7)، معامل الاعتماد على الحجم هو $A_6^2/2A_{12}$، والمعامل $\dot{a}$ يمكن ان يحدد بواسطة ملائمة طاقة التماسك للبلورات الكتلية. للتبسيط، يمكن ان نحسب طاقة التماسك النسبية للجسيمات النانوية لعمل طاقة تماسك خالية من المعامل ε. اذا E_0 تشير إلى طاقة تماسك المعادن الكتلية، وبالتالي نحصل على

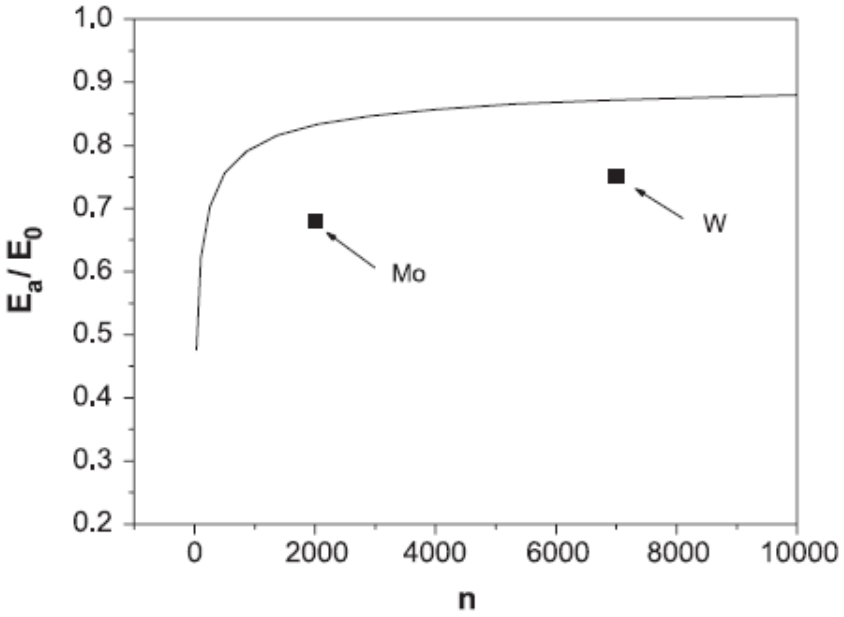
$$\frac{E_a}{E_0} = P_0 \cdot \frac{A_6^2}{2A_{12}} \qquad (8)$$

حيث $P_0 = 2A'_{12}/A'^2_6$، وA'_{12} وA'_6 هي المعاملات المقابلة للمعادن في الصورة الكتلية. لثلاثة تراكيب مختلفة لجسيمات نانوية بتركيب SC وBCC وFCC، والقيم P_0 تكون 0.176 و0.121 و0.116 على التوالي [10].

النتائج المحسوبة على طاقة تماسك الجسميات النانوية بتراكيب مختلفة موضحة في الاشكال من 7 إلى 9، حيث ان الخطوط المتصلة تشير لنتائج الحسابات الحالية المحوسبة بواسطة المعادلة (8).



الشكل 8. اعتماد طاقة التماسك لجسيمات نانوية ذات تركيب مكعب مركزي الجسم على حجم الجسيم



الشكل 9. اعتماد طاقة التماسك لجسيمات نانوية ذات تركيب مكعب مركزي الوجه على حجم الجسيم، حيث ان الرموز المربعة تشير إلى القيم العملية [8].

لان قياس طاقة التماسك للجسيمات النانوية صعبة، فان القيم العملية على طاقة تماسك جسيمات Mo وW النانوية التي ظهرت في البحوث العلمية حتى السنة الماضية [8]، حيث ان القيم التي تم الحصول عليها بواسطة قياس انثالبي الاكسدة للجسيمات النانوية. لقد افيد ان طاقة تماسك جسيمات Mo النانوية في حجم n = 2000 هي 410 kJ/mol- [8]، حيث ان طاقة تماسك الـ Mo في صورته الكتلية هي 598 kJ/mol- [11]. لجسيمات W النانوية في الحجم n = 7000، طاقة تماسكها هي 619 kJ/mol- [8] والقيمة المقابلة لـ W في الصورة الكتلية هي 824 kJ/mol- [11]. كمقارنة مع توقعات نظريتنا الحالية، فان القيم العملية الـ normalized على طاقة تماسك جسيمات Mo وW النانوية في التركيب FCC موضحة في الشكل 9.

لقد تبين ان طاقة تماسك الجسيمات النانوية تعتمد على حجم الجسيم، أي ان طاقة التماسك النسبية للجسيمات النانوية تزداد مع زيادة حجم الجسيم، وتصل إلى القيمة المقابلة للمعدن في صورته الكتلية. قيم الحسابات الحالية على طاقة تماسك جسيمات Mo وW النانوية اعلى من قيمها المقابلة عمليا. على أي حال، باعتبار الافتراضات في نموذجنا بان كل ذرات الجسيمات النانوية لها نفس التغير في حالة الاتزان والجسيم النانوي له شكل مكعب، فان النتائج الحالية تكون مقبولة.

كما ذكر سابقا في بداية هذه الورقة العلمية، فان فرق التركيب قد اعتبر حاليا. طاقات التماسك النسبية المحسوبة لجسيمات نانوية بشكل مكعب بسيط في الحجم n = 2000 وn = 7000 هي 0.85 و0.88 على التوالي، بينما تلك الجسيمات النانوية ذات الشكل المركزي الجسم في نفس الحجم تكون 0.84 و0.87، وهذه للجسيمات النانوية ذات الشكل المركزي الوجه بنفس الحجم تكون 0.83 و0.86. ظاهريا، اذا اهملنا فرق التركيب بين SC وFCC وBCC، فان اخطاء اكثر قد تحدث في النتائج النهائية. علاوة على ذلك، لقد تبين ان تأثير الحجم على طاقة التماسك اكثر وضوحا في الجسيمات النانوية ذات التركيب المكعب مركزي الوجه من تلك الجسيمات النانوية ذات التركيب المكعب مركزي الجسم والمكعب البسيط. لجسيمات Mo وW النانوية، فان طاقة تماسكها المحسوبة من خلال التركيب FCC تكون اكثر قربا للقيم العملية من التركيب SC، وهذا يقترح ايضا ان الطريقة الحالية فعالة في التوقع بطاقة تماسك الجسيمات النانوية باعتبار فرق التركيب.

انه من المعروف ان نقطة الانصهار للجسيم النانوي تعتمد على الحجم [2, 3]، ونقطة الانصهار هي معامل لتقدير شدة الرابطة المعدنية. مع التناقص في حجم الجسيم، فان نقطة انصهارها تتناقص ايضا، وهذا يعني ان شدة الرابطة المعدنية للجسيم النانوي تكون اضعف من المعادن في صورتها الكتلية. طاقة التماسك يمكن ان

تكون معامل لتشخيص وتمييز شدة الروابط المعدنية، والقيمة المطلقة لطاقة التماسك للجسيمات النانوية المعدنية تتناقص مع تناقص حجم الجسيم، والتي تقترح ايضا ان الرابطة المعدنية للجسيمات النانوية اضعف من المقابلة لها في المعادن الكتلية. ظاهريا، نتائجنا النظرية لتغير الرابطة المعدنية للجسيمات المعدنية النانوية متفقة مع التوقعات لتغير نقطة انصهارها.

بصفة عامة، الاختلافات بين طاقات التماسك للمعادن في صورتها الكتلية عند درجة حرارة 0K ودرجات حرارة انصهارها تكون اقل من 5% [10]، بينما درجة الحرارة المقاسة لطاقة التماسك اعلى من 0K لكن اقل من درجة حرارة انصهارها. على أي حال، اخطاء القياس في قيم طاقة تماسك المعادن تتشابه مع تأثير درجة الحرارة على طاقة التماسك. لهذا، فان تأثير درجة الحرارة على طاقة التماسك للمعادن الكتلية يمكن ان تهمل في الاستشهاد بالقيم العملية لطاقة التماسك. طبقا للمعادلة (8) فان المعاملات P0 وA6 وA12 هي ترتبط فقط مع نوع التراكيب ومستقلة عن التغير في درجة الحرارة، لذا فان طاقة التماسك للجسيمات النانوية يجب ان تتبع نفس علاقة الاعتماد على درجة الحرارة مثل المعادن الكتلية. بمعنى ان تأثير درجة الحرارة على طاقة التماسك للجسيمات النانوية المعدنية يمكن ايضا ان تهمل، وهذا ما تم عمله في هذا البحث.

الاستنتاج، استخدم جهد لينارد – جونز في هذا البحث لاحتساب اعتماد طاقة تماسك الجسيمات النانوية المعدنية بتراكيب مختلفة على الحجم وذلك باعتبار معاملات الجهد المعتمد على الحجم. لقد توقعت ان طاقة تماسك الجسيمات النانوية تتناقص مع التناقص في حجم الجسيم. نتائج الحسابات الحالية على طاقة تماسك جسيم W وMo النانوية معقولة ومتوافقة مع القيم العملية المقابلة، والذي يقترح ان جهد لينارد – جونز يمكن ان يستخدم لدراسة خواص الجسيمات النانوية باعتبار معاملات الجهد المعتمدة على الحجم.

تمت الترجمة في المركز العلمي للترجمة

www.trgma.com

13 – 6 – 2012