



دراسة حول اعتماد طاقة التماسك واستقرار التركيب على حجم الجسيمات النانوية
المعدنية الكروية

**An investigation of the size-dependent cohesive energy and
the structural stability of spherical metallic nanoparticles**

T Barakat, O M Al-Dossary and E H Abdul-Hafidh

الخلاصة

استخدمت طريقة معاملات الجهد المعتمدة على الحجم لدراسة تأثير تفاعلات أجسام عديدة على استقرار التركيب وطاقة تماسك جسيمات نانوية معدنية كروية من عنصر الموليبدنوم (Mo) وعنصر النجستين (W). تمثل طاقة التفاعل الكلية بدلالة جهد جسمين من النوع Mie بالإضافة إلى جهد ثلاثة أجسام من النوع Axilord-Teller. تؤكد النتائج أهمية قوى الأجسام المتعددة في شرح التركيب النانوي. لوحظ ان طاقة التماسك المتوقعة لهذه الجسيمات النانوية تتناقص مع زيادة الحجم، وهذه النتيجة متوافقة مع النتائج العملية.



1. مقدمة

في الأعوام القليلة الماضية ازداد الاهتمام بالأنظمة النانوية وقد كشف عن ظواهر فيزيائية جديدة. يأتي هذا الاهتمام الخاص بالأنظمة النانوية من حقيقة ان الخواص الفيزيائية لهذه الأجسام في المستوى النانوي لا تعتمد فقط على تركيبها ولكن أيضا على حجمها. ومنذ هذه الملاحظة أصبحت ظاهرة اعتماد طاقة التماسك على الحجم موضوعا ذو اهتمام خاص [1-3].

حاليا تعتبر طاقة التماسك واحدة من اعظم الخواص الحرارية الأساسية التي تصف طاقة التركيب الداخلي للجسيمات النانوية وتبين كيف تتماسك الذرات بقوة مع بعضها البعض. ان طاقة التماسك ذات علاقة مباشرة مع طبيعة الاستقرار الحراري للجسيمات النانوية. كما انها تلعب دورا هاما في ظاهرة الذوبان [4-6].

من بين الجسيمات النانوية الكثيرة فان كلا من عنصري الموليبدنيوم (Mo) والتنجستين (W) يجلب انتباها خاصا. تشير القياسات العملية في العام 2002 [7] لطاقة التماسك لجسيمات Mo و W النانوية كدالة في أحجامها إلى ان طاقة التماسك في الجسيمات النانوية تتناقص مع تناقص الحجم.

حتى الآن بذلت الكثير من الجهود لشرح انخفاض طاقة التماسك لهذه الجسيمات النانوية داخل الحدود العملية. طور الباحثون نماذج مختلفة مثل نموذج (BOLS) bond order-length-strength [8] ونموذج الحرارة الكامنة (latent heat model) [9]، ونموذج القطرة السائلة (liquid drop model) [10] ونموذج طاقة الربط (bond energy model) [11] ونموذج جهد Lennard-Jones [12] ، الخ. كل هذه النماذج يمكن ان تشرح الانخفاض في طاقة تماسك الجسيمات النانوية مع تناقص أحجامها، ولكن ملائمة البيانات العلمية لهذه النماذج كانت مختلفة.

قمنا حديثا بتطوير نموذج لاعتماد معاملات الجهد على الحجم وهو نموذج size dependent potential parameter والذي يعرف اختصارا بـ SDPP وقد استخدامه لدراسة تفاعل جسمين من النوع Mie في مدى الجهد على طاقة تماسك جسيمات نانوية معدنية [13]. بتشجيع من أداء المرضي من خلال المقارنات مع النماذج الأخرى فأننا نشعر بضرورة تطوير نموذج SDPP لدراسة طاقة تماسك الجسيمات النانوية المعدنية باستخدام دالة طاقة جهد (PEF) أجسام متعددة ولكن بطريقة عددية في هذه المرة.



هذا النموذج سهل التطبيق والنتائج دقيقة بشكل مقبول للأغراض العملية. علاوة على ان نموذج SDPP يمكن ان يوفر تفاصيل فيزيائية دقيقة لهذه الجسيمات عندما نبحث عن إثبات لاعتماد سلوكها الثيرموديناميكي على أحجامها. فوائد طريقة SDPP أصبحت بشكل متزايد واضحة عند تناقص الحجم في هذه الأنظمة.

هذه الورقة العلمية مرتبة على النحو التالي: في الجزء 2 مناقشة للنموذج وطريقة حساب طاقة تماسك الجسيمات النانوية المعدنية الكروية. في الجزء 3 عرض للنتائج العددية لهذا العمل مع المقارنة مع النتائج العملية، ومن ثم ملاحظات حول النتائج والاستنتاجات.

2. النموذج وطرق الحسابات

لبناء نموذج SPDD، نفترض ان الجسيم النانوي المعدني الكروي في حجم المقياس النانوي ويتكون من تركيب بلوري BCC و FCC مثالي. أخذت ذرة كذرة مركزية ومسافة اقرب ذرة مجاورة للذرة المركزية تعتبر نصف قطر القشرة الأولى ومسافة الذرة المجاورة الثانية تعبر عن نصف قطر القشرة الثانية، وهكذا. عدد القشور في الجسيم النانوي، ونصف قطر الجسيم النانوي، وعدد الذرات في كل قشرة وعدد الذرات الكلي (n) في الجسيم النانوي يمكن الحصول عليهم جميعا. افترضنا انه في غياب قوى خارجية فانه توجد دالة $E_n(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$ لعدد n من الذرات تصف طاقة جهدها كدالة في موقعها والتي يمكن توسعتها على النحو التالي [14].

$$E_n = \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_{j \neq i}^n u_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) + \frac{1}{6} \sum_i^n \sum_{j \neq i}^n \sum_{k \neq j}^n u_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) + \dots, \quad (1)$$

حيث $u_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j)$ و $u_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k)$ تشير إلى تفاعل جسيمين وثلاثة أجسام على التوالي. هذا ما يعرف باسم مفكوك متعدد الأجسام (many-body expansion) لـ E_n ، وعادة ما يكون لتلك السلسلة تقارب سريع ولهذا



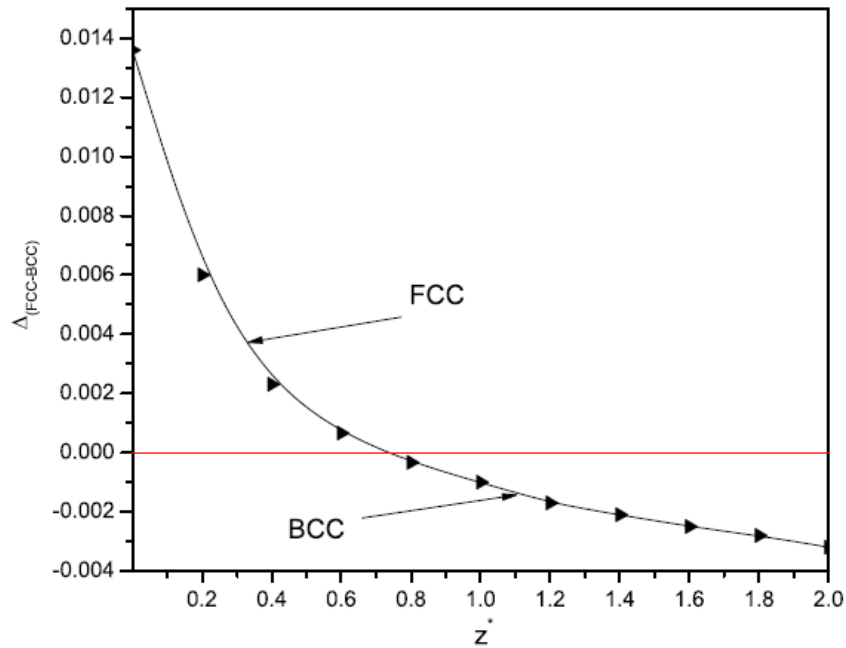
يمكن إهمال العزوم العالية. في هذا البحث العلمي تم افتراض ان تفاعلات الجسمين معطاة بجهد النوع Mie
:[15]

$$u_2(\vec{r}_i, \vec{r}_j) = \varepsilon \left[\left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^8 - 2 \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^4 \right], \quad (2)$$

حيث r_{ij} تشير إلى المسافة بين الذرتين i و j ، و r_0 تشير إلى مسافة الاتزان بين مركزي أي ذرتين، و ε هي طاقة جسمين عند $r_{ij}=r_0$. يمكن تمثيل حد الثلاثة أجسام بدالة القطب الثلاثي من النوع Teller [16].

$$u_3(\vec{r}_i, \vec{r}_j, \vec{r}_k) = \frac{z(1 + 3 \cos \theta_i \cos \theta_j \cos \theta_k)}{(r_{ij}r_{ik}r_{jk})^3}, \quad (3)$$

حيث ان كلا من r_{ij} , r_{ik} , r_{jk} & θ_i , θ_j , θ_k تمثل الزوايا والجوانب للمثلث المتشكل بواسطة ثلاثة جسيمات هي i و j و k على التوالي. العامل z هو شدة تفاعلات الثلاثة أجسام. في هذا النموذج يمكن تحديد الطاقة الكلية للجسيم النانوي من خلال تجميع طاقة كل الذرات.



الشكل 1. فرق ادنى طاقة نسبية كدالة في z^* بين التركيب FCC والتركيب BCC، BCC $z^* \geq 0.70$ اكثر

استقرارا



بدمج المعادلات (1) – (3) يمكننا ان نكتب طاقة التماسك الفعالة لكل ذرة E_a^* للجسيم النانوي المعدني الكروي الذي يمتلك تركيب داخلي بشكل مكعب على النحو التالي:

$$E_a^* = \frac{1}{2} A_8 r^{*8} - A_4 r^{*4} + z^* T_h r^{*9}, \quad (4)$$

حيث $E_a^* = E_n/(n\epsilon)$ ، و $z^* = z/(r_0^9)$ ، و $r^* = r_0/d$ ، و d تمثل مسافة اقرب جار في البلورة. المعاملات A_8 و A_4 و T_h هي مجاميع الشبكة البلورية وتعطى بالعلاقات التالية:

$$A_8 = \frac{1}{n} \sum_i^n \sum_{j \neq i}^n \left(\frac{d}{r_{ij}} \right)^8, \quad A_4 = \frac{1}{n} \sum_i^n \sum_{j \neq i}^n \left(\frac{d}{r_{ij}} \right)^4, \quad (5)$$

و

$$T_h = \frac{1}{6n} \sum_i^n \sum_{j \neq i}^n \sum_{k \neq j \neq i}^n \frac{(1 + 3 \cos \theta_i \cos \theta_j \cos \theta_k)}{\left(\frac{r_{ij}}{d} \frac{r_{ik}}{d} \frac{r_{jk}}{d} \right)^3}. \quad (6)$$

من الواضح ان المعاملات A_8 و A_4 و T_h ترتبط مع حجم الجسيم، وترتبط مع تركيب الجسيم النانوي من خلال d وتعتمد بدرجة عالية على طاقات الجهد. بمعنى ان تغير طاقات الجهد يعني تغير في مدى الجهد.

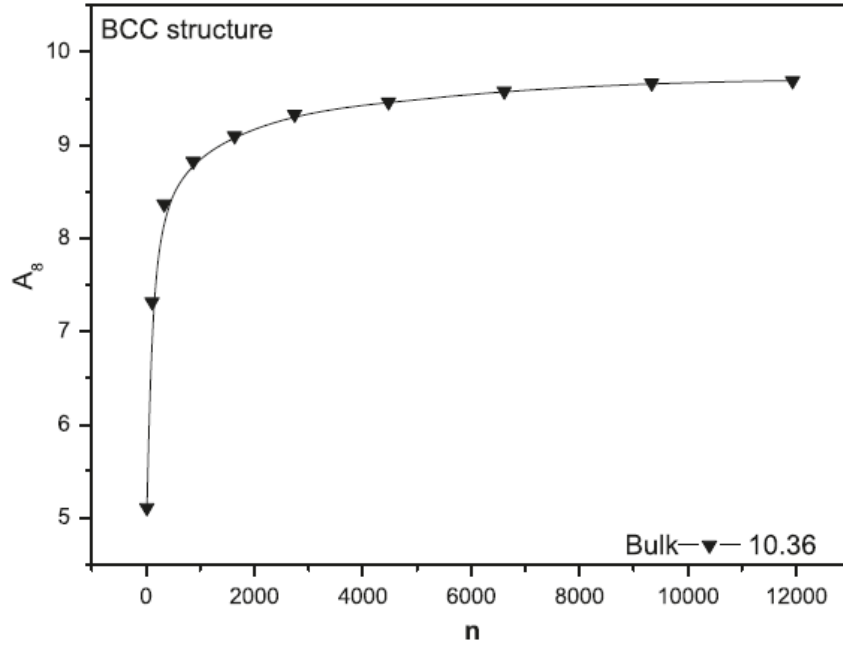
يمكن الحصول علي شرط الاستقرار لترتيب الجسيمات النانوية في ادنى طاقة عند درجة حرارة $T = 0^\circ K$ من خلال اعتبار ان $\partial E_n / \partial V = 0$ أو $\partial E_a^* / \partial d = 0$. هذا لان الحجم الذري V مرتبط مع d من خلال $V = N_0 g d^3$ ، حيث N_0 تشير إلى عدد افوجادرو و g هو الثابت الهندسي.

وعليه فان شرط الاستقرار يصبح على النحو التالي

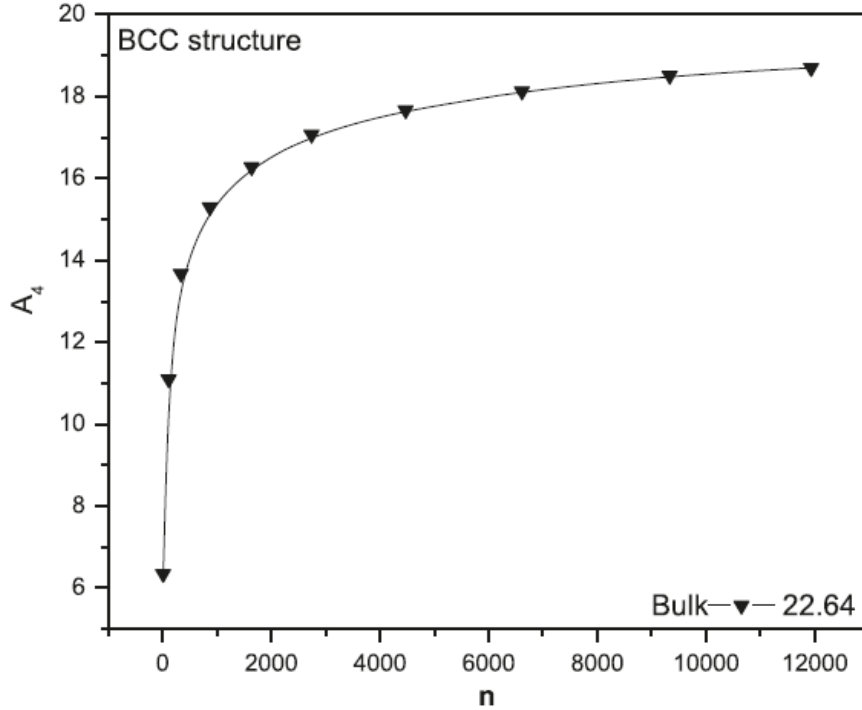
$$A_8 r^{*8} - A_4 r^{*4} + \frac{9}{4} z^* T_h r^{*9} = 0. \quad (7)$$



نلاحظ بوضوح ان المعادلة (4) تشبه صيغة طاقة التماسك للمادة في صورتها الكتلية. على الجانب الآخر، تأثير حد تفاعل الثلاثة أجسام على طاقة التماسك للمواد في الحالة الكتلية يمكن الحصول عليه من تغير z^* بين 0.0 و 2.0 بزيادة بمقدار 0.2.



الشكل 2. الاعتماد على الحجم لمعاملات الجهد A_8 لتركيب BCC كدالة في حجم الجسيم النانوي n.



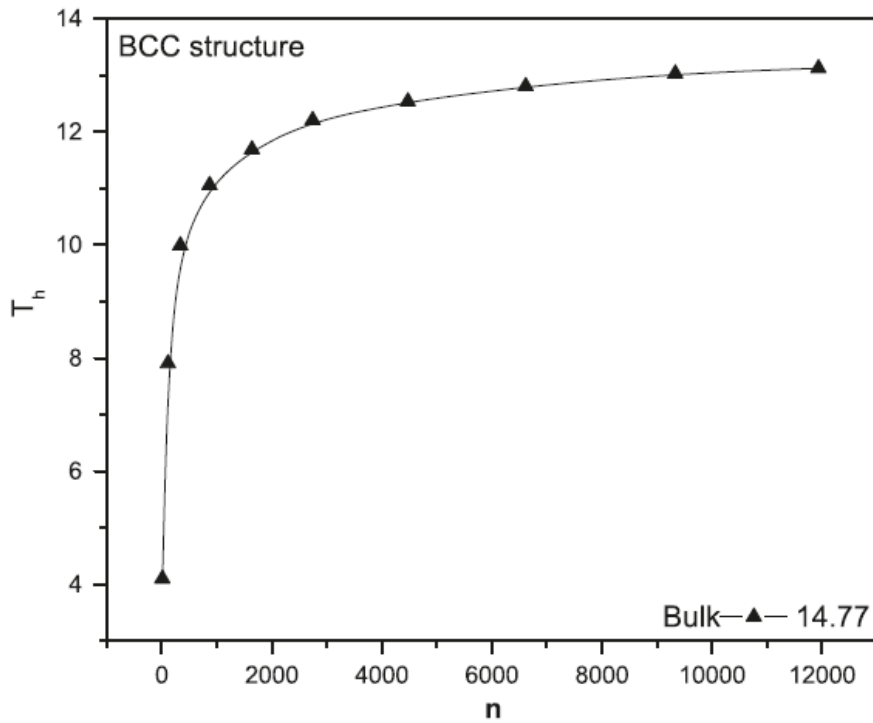
الشكل 3. الاعتماد على الحجم لمعاملات الجهد A_4 لتركيب BCC كدالة في حجم الجسيم النانوي n .

لهذا، فإن أول قيم r^* لتركيب BCC و FCC في صورته الكتلية تم حسابه من شرط الاستقرار كدالة في z^* . استخدمت معاملات الجهد A_4 و A_8 و T_h للتركيب في صورته الكتلية في هذه المرحلة [13, 17]. افترض الجذر التربيعي الحقيقي الموجب للمعادلة (7) كحل مقبول. تم حساب ادنى طاقة تماسك لكل ذرة E_a^* لتركيب البلوري BCC و FCC كدالة في z^* . علاوة على ذلك فإنه في الشكل 1 اختلاف الطاقة النسبية، $\Delta_{(FCC-BCC)} = (E_{a(FCC)}^* - E_{a(BCC)}^*)/E_{a(FCC)}^*$ مرسوم كدالة في z^* لتوضيح مناطق الاستقرار المناظرة. يتبين بوضوح لهذه الحالة بالخصوص ان تركيب FCC اكثر تفضيلا من حيث الطاقة لـ $0.3 \leq z^* \leq 0.7$ ، ولـ $0.7 \leq z^*$ وجد ان التركيبي البلوري BCC اكثر استقرارا. على كل حال من الشكل 1 يتضح ان تغير ادنى طاقة للاختلاف بين التركيبي البلوري BCC و FCC قليل جدا ويمكن ان يؤدي إلى تحول في الطور عند أحجام صغيرة. ولهذا فإننا نستنتج ان ادنى طاقة لكلا من التركيبيين BCC و FCC عند $z^* = 0.70$ و 1.20 .

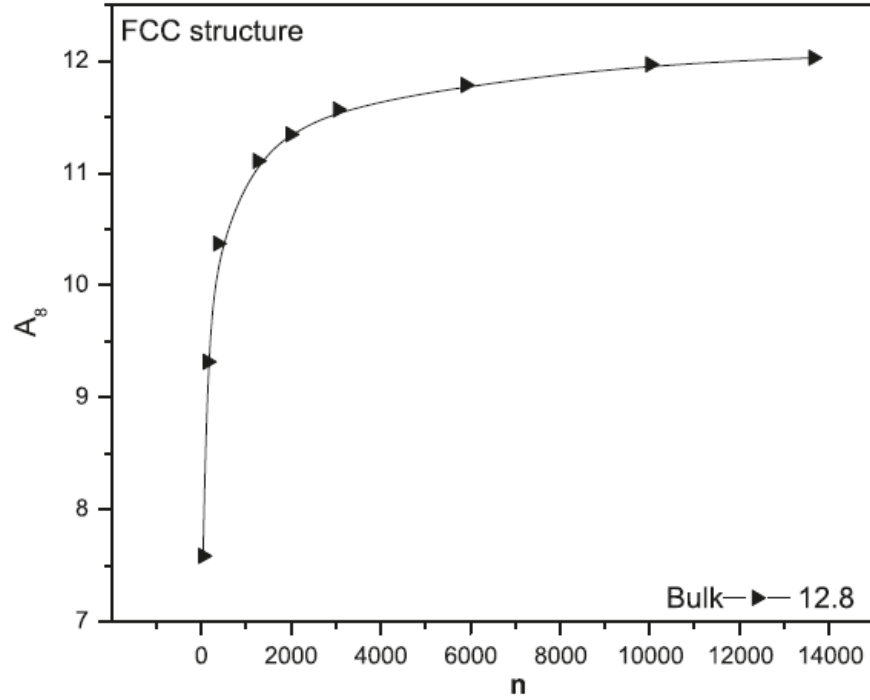


على الجانب الآخر، في المدى النانوي، تكون معاملات الجهد A_8 و A_4 و T_h في المعادلتين (5) و (6) تعتمد على حجم الجسيم n ، وأجريت دراسة لكلا من BCC و FCC مع تغير R_{cut} كل قشرة حول ذرة مركزية واحدة. لكل قيمة R_{cut} يتولد حجم نانوي جديد. تغيرات A_8 و A_4 و T_h مع حجم الجسيم يمكن إعادة استرجاع إنتاجها (reproduce) وهذا موضح في الأشكال 2-7، حيث ان الخطوط الصلبة تمثل النتائج المحسوبة من المعادلتين (5) و (6). من هذه الأشكال يتضح ان A_8 و A_4 و T_h تزداد مع زيادة حجم الجسيم، وتتقارب بسرعة إلى القيم المناظرة للحالة الكتلية.

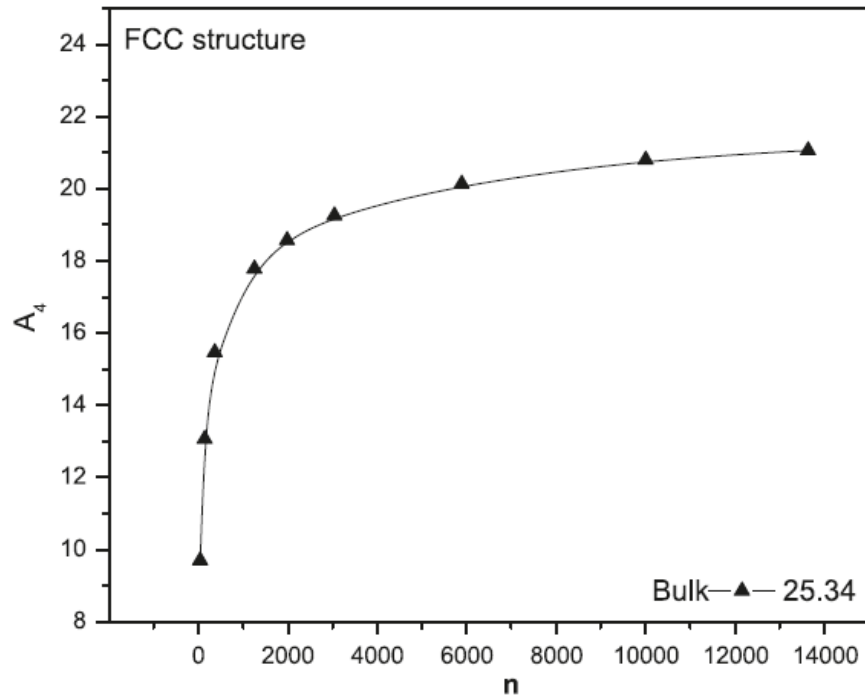
لكل تراكيب BCC أو FCC متولدة للجسيمات النانوية المعدنية الكروية، تم حساب قيمة r^* من شرط الاستقرار عند $z^*=0.70$ و $z^*=1.20$.



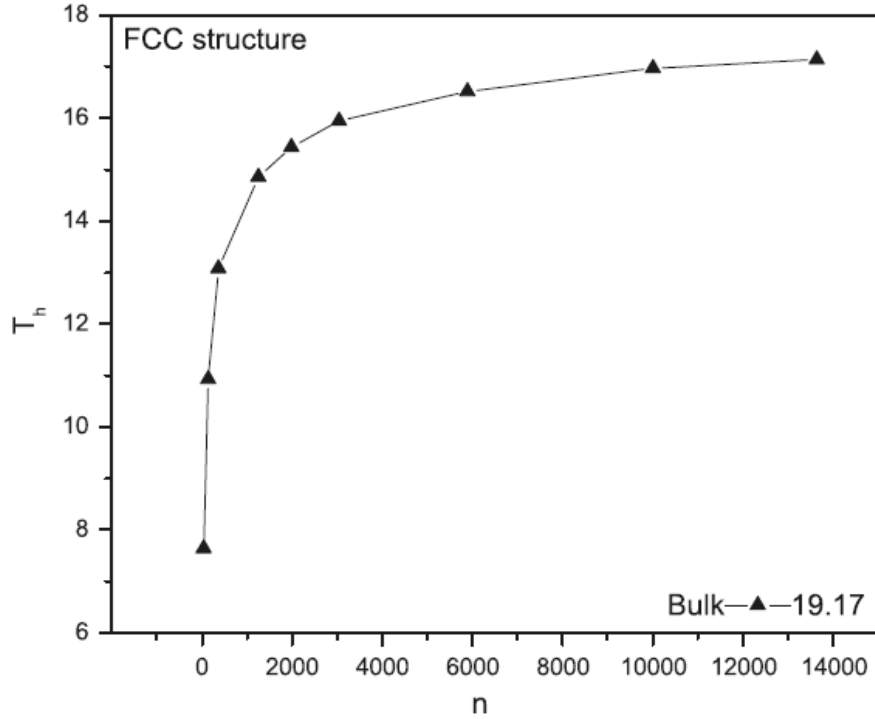
الشكل 4. الاعتماد على الحجم لمعاملات الجهد T_h لتراكيب BCC كدالة في حجم الجسيم النانوي n .



الشكل 5. الاعتماد على الحجم لمعاملات الجهد A_8 لتركيب BCC كدالة في حجم الجسيم النانوي n .



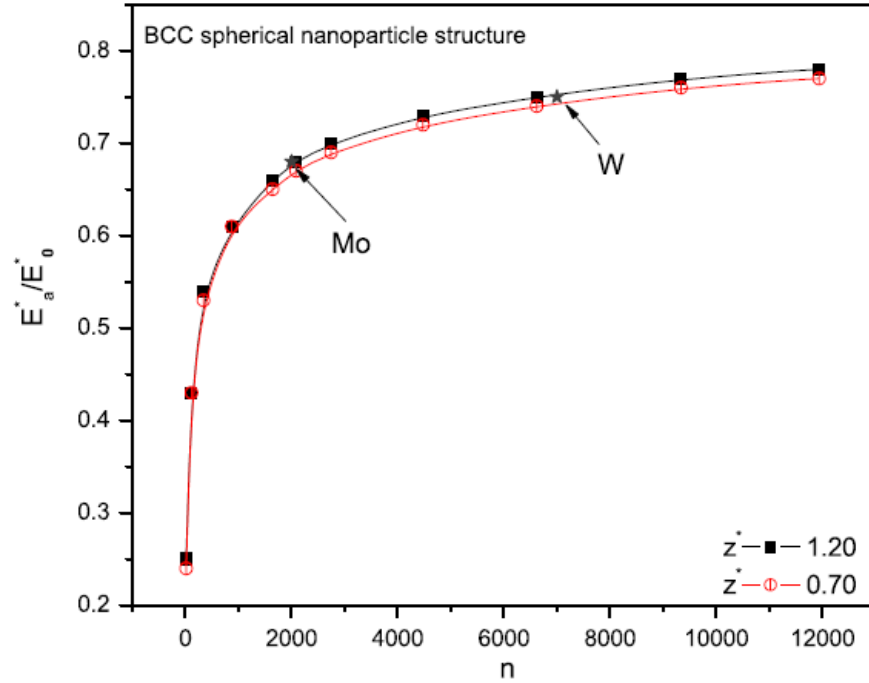
الشكل 6. الاعتماد على الحجم لمعاملات الجهد A_4 لتركيب FCC كدالة في حجم الجسيم النانوي n .



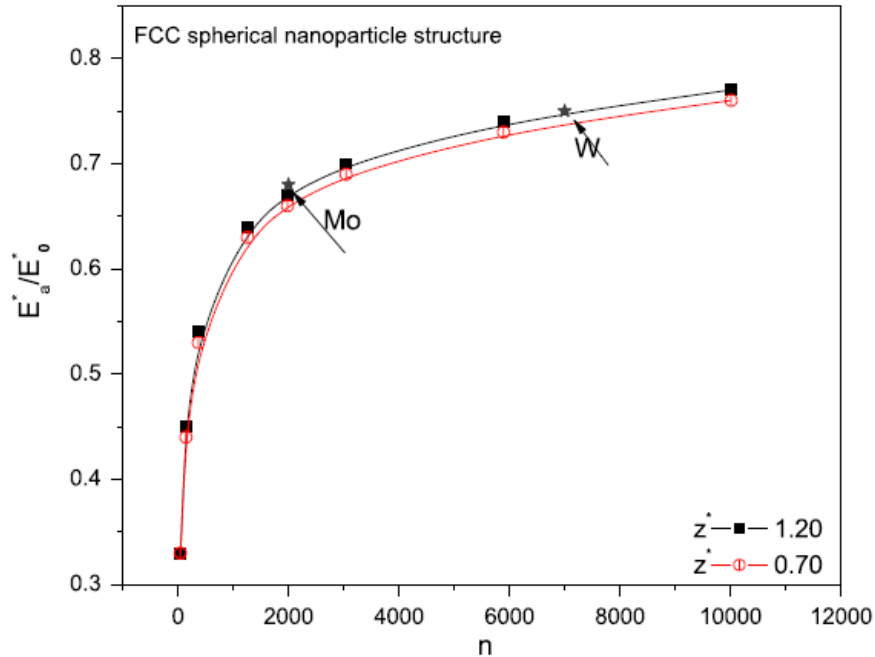
الشكل 7. الاعتماد على الحجم لمعاملات الجهد T_h لتركيب FCC كدالة في حجم الجسيم النانوي n .

افترض الجذر الحقيقي الموجب للمعادلة (7) على انه حل مقبول. تم حساب ادنى طاقة تماسك لكل ذرة E_a^* للجسيمات النانوية المعدنية الكروية بتركيب بلوري BCC و FCC كدالة في n .

بشكل قياسي لجعل ادنى طاقة تماسك خالية من المعامل ε ، قمنا بحساب ادنى طاقة تماسك نسبية للجسيمات النانوية بالنسبة لطاقة التماسك المقابلة للمادة في الحالة الكتلية، أي E_a^*/E_0^* ، حيث اشرنا لطاقة التماسك للمادة في الحالة الكتلية بـ E_0^* . نتائج نموذج SDPP لطاقة التماسك النسبية للجسيمات النانوية المعدنية الكروية بأحجام مختلفة وتراكيب مختلفة موضح في الشكلين 8 و 9. في هذين الشكلين تمثل الخطوط الصلبة النتائج المحسوبة بواسطة المعادلة (7)، وتلك التي عليها رمز نجمة تشير إلى القيم العملية لجسيمات Mo و W النانوية [7].



الشكل 8 الاعتماد على حجم الجسيم لطاقة التماسك النسبية لجسيمات نانوية كروية بتركيب BCC. رمز النجمة يشير إلى القيم العملية [7].



الشكل 9 الاعتماد على حجم الجسيم لطاقة التماسك النسبية لجسيمات نانوية كروية بتركيب FCC. رمز النجمة يشير إلى القيم العملية [7].



3. النتائج العددية والمناقشة

كما ذكر أعلاه فإن القيم العملية المتوفرة هي طاقات تماسك جسيمات Mo و W النانوية فقط ، وتوجد في البحوث العلمية [7, 18]. لقد أشارت البحوث السابقة بان طاقة تماسك جسيمات Mo النانوية بحجم $n=2000$ هي -4.25 eV/atom ، في حين ان طاقة تماسك Mo في الحالة الكتلية هي -6.2 eV/atom . على الجانب الأخر، لجسيمات W النانوية بحجم $n=7000$ تكون طاقة التماسك هي -6.42 eV/atom والقيمة المقابلة لها في حالة W الكتلية تكون -8.55 eV/atom .

من الشكلين 8 و 9 فإن طاقة التماسك النسبية للجسيمات النانوية تعتمد على حجم الجسيمات، أي ان طاقة التماسك النسبية للجسيمات النانوية تزداد عندما تزداد أحجام الجسيمات، وتصل إلى قيمة الحالة المعدنية الكتلية عندما تكون n كبيرة جدا. لقد اتضح أيضا ان طاقة التماسك للجسيمات النانوية تعتمد على شدة تفاعل الثلاثة أجسام z^* كنتيجة لاعتمادها على استقرار البلورة، حيث لوحظ ان طاقة التماسك النسبية للبحث الحالي لكلا من جسيمات Mo و W النانوية يمكن استرجاع إنتاجها عند قيم $z^*=0.70$ و $z^*=1.20$. هذه النتيجة تدعم فكرة انتقال الطور [19, 20]، التي تكون عندها المعادن بتركيب BCC تمتلك تركيب FCC عندما يكون حجم البلورة صغيرا بما فيه الكفاية.

نستنتج ان هذا البحث العلمي يوضح اعتماد طاقة التماسك للجسيمات النانوية المعدنية على مدى الجهد المستخدم في نموذج تفاعلات ذرة – ذرة، وأيضا الاعتماد على الأحجام والتركيب للجسيمات النانوية المعدنية. النتائج الحالية متفقة مع القيم العملية لطاقة تماسك جسيمات Mo و W النانوية، وهذا يقترح ان جهد الجسمين من النوع Mie بالإضافة إلى جهد الثلاثة أجسام من النوع Axilord–Teller يمكن ان يكونا مرشحين لدراسة خواص العديد من الجسيمات النانوية المعدنية من خلال نموذج اعتماد معاملات الجهد على الحجم.

تمت الترجمة في المركز العلمي للترجمة

5-3-2012

www.trgma.com