



اعتماد طاقة التماسك للبلورات النانوية على الحجم

Size-dependent cohesive energy of nanocrystals

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

الخلاصة

نموذجنا البسيط ذو المعاملات القابلة للضبط بحرية لاعتماد الحرارة الكامنة على الحجم تم تطويره لاعتماد طاقة التماسك على الحجم، أو حرارة الغليان. تتناقص طاقة التماسك بقوة عندم يتناقص حجم الجسيمات لبضعة نانومترات. وجدت توقعات النموذج متوافقة مع النتائج العملية لجسيمات الـ Mo و W النانوية.

نتيجة لأهمية معاملات الديناميكا الحرارية للانصهار للبلورات النانوية وتأثيرها على الخواص الميكانيكية والفيزيائية والكيميائية، تم دراسة دالة $H_m(D)$ للحرارة الكامنة للبلورات النانوية عمليا ونظريا (تشير D إلى قطر البلورات) [1 – 5]. لقد وجد ان قيمة $H_m(D)$ تعتمد على الحجم وتتناقص بشكل رتيب مع نقصان D [1 – 5]. بالرغم من وجود دراسات مكثفة نسبيا على $H_m(D)$ الا انه لم يصاحبها دراسة ضرورية لاعتماد طاقة التماسك للجسيمات النانوية على الحجم $E_c(D)$ ، والتي يجب ان ترتبط مباشرة مع طبيعة الاستقرار الحراري للبلورات النانوية بدلالة التحول الصلب – البخار بشكل اكثر من دالة $H_m(D)$ [6]. حتى هذا العام، تم تحديد أول بيانات عملية على دالة $H_m(D)$ لـ Mo و W من خلال قياس أكسدة الانتالبي (المحتوى الحراري) للبلورات النانوية [6]. تبين النتائج انه كلما تناقصت D ازدادت $E_c(D)$ (أو قيمتها المطلقة



تتناقص). هذه النتيجة متوقعة حيث ان البلورات النانوية تمتلك استقرار حراري اقل من البلورات الكتلية المقابلة. في هذا البحث العلمي تم تطوير نموذج كمي لاعتماد الحرارة الكامنة على الحجم لتحديد دالة $E_c(D)$ المرتبطة مع التحول صلب - بخار. لقد وجد ان توقعات النموذج لـ $E_c(D)$ متوافقة مع النتائج العملية لبلورات الـ Mo و W النانوية.

في السنوات الأخيرة، تم إنشاء نموذج فيزيائي لدالة $H_m(D)$ ، والذي وجد انه متوافق مع النتائج العملية للبلورات النانوية التي تمتلك روابط كيميائية مختلفة [4, 5]. دالة $H_m(D)$ كدالة عامة في الاعتماد على الحجم للانتقال الحراري للطور مناسبة لكل أنواع التحولات من الرتبة الأولى [7, 8] وقد تم تطويرها لتحولات من الرتبة الثانية، مثل تحول الزجاج، اذا الحد ذو العلاقة مع إنتروبي التحول في الدالة 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

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

قد تم التعبير عنها على النحو التالي [4, 5]

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

حيث $T_m(D)$ و $S_m(D)$ و $H_m(D)$ هي درجة حرارة الانصهار و إنتروبي الانصهار و إنثالبي الانصهار المعتمد على الحجم، و T_{mb} و S_{mb} و H_{mb} هي القيم المقابلة في حالة المادة الكتلية و $H_{mb} = T_{mb} S_{mb}$. و R هي



الثابت العام للغاز المثالي. تشير $2D_0$ إلى اصغر حجم حيث لا يكون هناك فرق في البنية التركيبية بين الصلب والسائل وبالتالي فان $S_m(2D_0)=0$ و $H_m(2D_0)=0$.

كاهتمام طبيعي فان دالة $H_m(D)$ هي أيضا قابلة للتطبيق لتحديد دالة $E_c(D)$ اذا حد انتروبي التحويل المقابل لتحويل الصلب - سائل $S_{cb}=E_{cb}/T_{cb}$ (تشير E_{cb} إلى طاقة تماسك المادة الكتلية عند T_{cb} مع T_{cb} هي درجة حرارة التحويل صلب - بخار في الحالة الكتلية) تستخدم لاستبدال S_{mb} . في ضوء هذا الاعتبار، فان 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 البنية التركيبية للمادة الصلبة والبخار تكون مميزة.

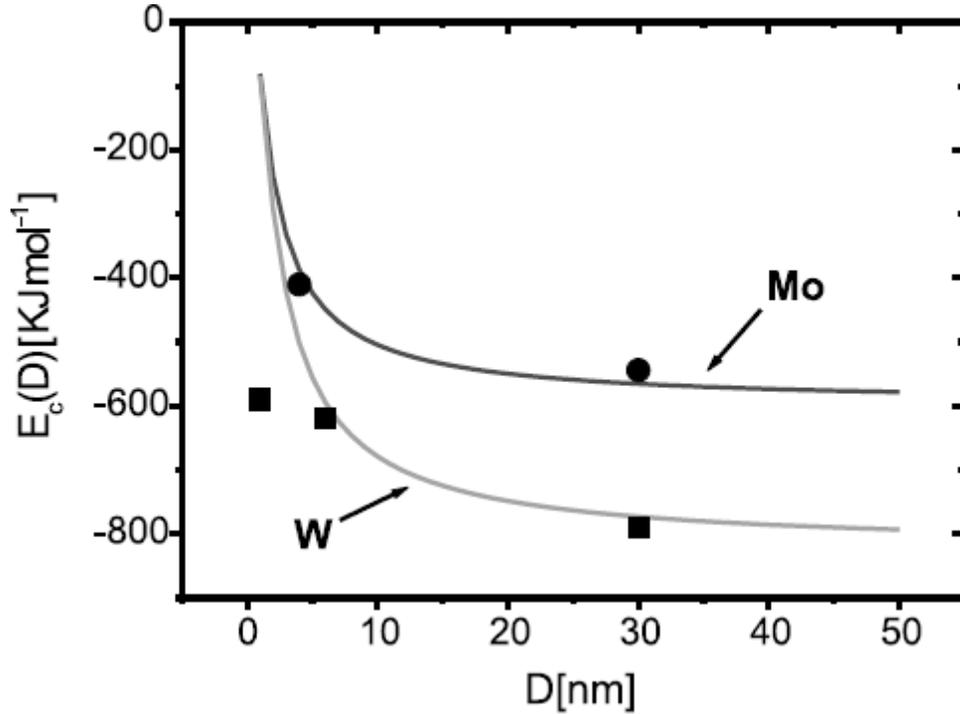
طبقا لذلك فان،

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

حيث تشير h إلى القطر الذري أو الجزيئي. المعادلة (3) تشتمل على ذرة واحدة أو جزئي لا يمكن تحديده سواء كان في الحالة الصلبة أو الحالة البخارية. لاحظ انه بالرغم من ان لتحويل الصلب - السائل تكون D_0 معتمدة على البعد [4]، و D_0 تكون غير معتمدة على البعد لتحويل الصلب - البخار بسبب الخواص التركيبية للبخار. لاحظ انه اذا التركيب البلوري أو العدد التساهمي (coordination number) للبلورة مختلف، فان h تتغير بعض الشيء. للتخلص من هذا التأثير فان h تحسب بواسطة الحجم لكل ذرة Ω حيث ان $\Omega = \pi h^3/6$ [10]. هذا التحديد له ميزة إضافية وهي ان الحجم الذري قابل للقياس في أي بنية تركيبية، مهما كان معقداً، بقسمة 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 نناقشها فيما بعد، انه دليل على ان توقعات النموذج

متفقة مع الملاحظات العملية [6]: تزداد طاقة التماسك مع نقصان في الحجم، وهذا يعكس عدم الاستقرار للبلورات النانوية بالمقارنة من البلورات الكتلية المقابلة. هذا التوجه متوقع لان نسبة السطح/الحجم تزداد مع نقصان الحجم بينما ذرات السطح تمتلك عدد تساهمي اقل وعليه تكون حالة الطاقة اعلى، وبالتالي طاقة التماسك الكلية $E_c(D)$ للبلورات النانوية تزداد مع نقصان الحجم.



الشكل 1. اعتماد طاقة التماسك $E_c(D)$ على الحجم لبلورات Mo و W النانوية حيث تشير الخطوط المتصلة لتوقعات النموذج لـ $E_c(D)$ بدلالة المعادلة (2) والرموز

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

تبين النتائج العملية لبلورات Mo و W النانوية على التوالي [6]. المعاملات الضرورية المستخدمة في

المعادلة (2) موضحة في الجدول 1.



الجدول 1 معاملات عديدة لـ Mo و W مطلوبة في المعادلة (2) حيث $S_{cb}=E_{cb}/T_{bm}$

	$D_0 = h/2$ (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

بسبب ان حالة الطاقة لطور البخار لا تعتمد على الحجم ويشار لها بصفر، فانه من الممكن ان نتخيل ان اعتماد $E_c(D)$ أعلاه على الحجم يستنتج من متوسط حالة الطاقة لذرات البلورات النانوية. بالرغم من التراكيب الذرية لجسيمات Mo و W تتغير من التركيب البلوري FCC إلى التركيب البلوري BCC بتغير طفيف في h مع زيادة حجم الجسيم، فان تعريفنا لـ H في المعادلة (3) قد تخلص من هذا التأثير (انظر الجدول 1).

من المعروف ان قيم E_{cb} عند درجة حرارة 0K وعند T_{bm} في البحوث العلمية المنشورة تمتلك اختلافات حوالي 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 نفس الحجم بالمقارنة مع تأثير درجة الحرارة على $E_c(D)$ ، فان قيم $E_{cb}(D)$ الغير معروفة والغير معتمدة على درجة الحرارة تهمل أثناء الاستدلال على نتائج التجارب العملية [6].

اعتبر العلاقة الرياضية $\exp(-x) \approx 1-x$ عندما x تكون صغيرة، فان المعادلة (2) يمكن كتابتها على النحو التالي:

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

هذه النتيجة متوافقة مع الاعتبار العام وهو تناقص أي اعتماد ديناميكي حراري على الحجم يتناسب مع $1/D$ [1]. تؤدي هذه النتيجة إلى ان نقصان مقدار الديناميكا الحرارية يستنتج بواسطة الزيادة في نسبة السطح/الحجم [6, 5, 1]. على أي حال، مع المزيد من النقصان في حجم البلورات النانوية لحجم يقارن مع القطر الذري، أي ما يعادل بضعة نانومترات، فان تأثير الحجم لمقدار الديناميكا الحرارية يكون اقوى من الشكل المبسط أعلاه للمعادلة (2) لان حالة الطاقة للذرات الداخلية للبلورات النانوية في الحجم الصغير تكون اعلى من البلورات الكتلية المقابلة [4].



لقد تم الافتراض في الاعتبار أعلاه ان البلورات النانوية تمتلك نفس البنية التركيبية المقابلة للبلورات الكتلية حتى اذا كانت D صغيرة. مع تناقص D للجسيمات إلى الحجم $h < D < 10h$ او $2 - 3 \text{ nm} < D$ حيث تحتوي الجسيمات على بضعة عشرات او مئات من الذرات، فان البنية التركيبية للجسيمات، والتي تعرف في هذه الحالة باسم عناقيد (clusters)، سوف تختلف عن البلورات الكتلية المقابلة حتى مع حرارة نوعية سالبة [13]. التوقع من المعادلة (2) بهذا قد لا يكون صحيحا تماما. هذه هي الحالة لقيم العملية لـ $E_c (D = 1 \text{ nm})$ لجسيمات W النانوية [6]. على كلا فان الحالة الحدية للمعادلة (2) لا تزال صحيحة لان الجسيم يحتوي على ذرة واحدة لا يمكن اعتبارها على انها مادة صلبة وقيمة طاقة التماسك المقابلة يجب ان تكون صفر. لهذا بالرغم من ان قيم $E_c(D)$ يمكن ان تتذبذب عن القيم المعطاة بالمعادلة (2) في مدى الحجم هذا بسبب تغير عدد الذرة (جمع أو طرح ذرة واحدة قد يؤدي إلى تغير واضح للعدد الروابط الكلية المكسورة للعناقيد [13])، قيم $E_c(D)$ المتوقعة تكون متوسط القيم المقاسة من الأحجام المجاورة للجسيمات.

اعتماد طاقة التماسك على الحجم ليس اقوى من الحرارة النوعية. هذا يعود إلى انه بالرغم من ان S_{cb} في المعادلة (2) اكبر من S_{mb} ، و D_0 لتحول الصلب - البخار يكون اقل من $D_0 = 6h$ لتحول الصلب - السائل.

نستنتج في النهاية ان صيغة المعادلة (2) البسيطة لطاقة التماسك للبلورات النانوية تكون دالة في حجم البلورة والتي قد تم تطويرها لتتوقع باعتماد طاقة التماسك على الحجم للبلورات النانوية. لقد وجدنا توافق مقبول بين توقع النموذج والبيانات العملية لطاقة التماسك لبلورات Mo و W النانوية.

تمت الترجمة في المركز العلمي للترجمة

www.trgma.com

30 - 5 - 2012