



## اعتماد نقطة انصهار المعادن النبيلة على الحجم

### Size-dependent melting point of noble metals

Q. Jiang, S. Zhang, M. Zhao

قدم نموذج بسيط بدون أي معامل حر لتوقع اعتماد درجة حرارة انصهار المعادن النبيلة على الحجم في هذا البحث. لقد وجد ان توقعات النموذج لنقطة الانصهار تنخفض للجسيمات النانوية لكل من Au و Ag بشكل متمائل للنتائج العملية ومحاكاة الكمبيوتر بشكل جيد.

#### 1. مقدمة Introduction

الخواص الفيزيائية للجسيمات النانوية هي محل اهتمام شديد [1]. كلما تناقص حجم المواد ذات الأبعاد الصغيرة إلى حجم المقياس النانوي فان الخواص الإلكترونية والمغناطيسية والضوئية والتحفيزية والديناميكا الحرارية للمواد تتغير بشكل كبير من تلك المادة الكتلية أو الجزيء المفرد. من بين الخواص المميزة أعلاه للبلورات النانوية نقطة الانصهار للبلورات النانوية  $T_m(r)$  حيث  $r$  هي نصف قطر البلورات النانوية وهي واحدة من اهم الخواص الديناميكا الحرارية، والتي تعين الكثير من خواص المواد.

لقد وجد ان  $T_m(r)$  يعتمد على الحجم وهو بالتأكيد اقل من القيم المقابلة في المادة الكتلية  $T_m(\infty)$  [2 – 10]. لان المعادن النبيلة تمتلك مقاومة عالية ضد الصدأ ولها استقرار حراري جيد، فان قياس دوال  $T_m(r)$  له دقة قياس افضل حتى مع بلورات بحجم عدة نانومترات فقط. الخواص أعلاه للمعادن النبيلة أدت إلى قياس دوال



$T_m(r)$  لهذه المعادن وأكدت على إمكانية استخدامها للتحقق من صحة النماذج الرياضية النظرية ونتائج محاكاة برامج الكمبيوتر لدوال  $T_m(r)$ . ولهذا فان دوال  $T_m(r)$  للمعادن النبيلة مقاسة منذ 30 عاما [9 – 6].

## 2. نموذج Model

حديثا، تم تطوير نموذج بدون معامل حر لـ  $T_m(r)$  بالاعتماد على فرضية اعتماد سعة الاهتزازات الحرارية الذرية على الحجم للبلورات النانوية بدلالة معيار Lindemann [11] ومعادلة Mott للعلاقة بين الجزء الاهتزازي لانتروبي انصهار المادة الكتلية  $S_{vib}(\infty)$  و  $T_m(\infty)$  [12, 13]. في هذا البحث تم مقارنة نتائج التجارب العلمية مع نتائج برنامج محاكاة الكمبيوتر لدوال  $T_m(r)$  للمعادن النبيلة مع القيم المتوقعة من هذا النموذج. ولقد وجد ان هناك توافق جيد بينهما.

يمكن لدوال  $T_m(r)$  ان تستنتج باعتبار المتوسط المعياري للإزاحة (mean square displacement)  $\sigma^2(r)$  للبلورات النانوية مع [2]:

$$\sigma^2(r) = \sigma_V^2(r) + [\sigma_S^2(r) - \sigma_V^2(r)] \left( \frac{n_S}{n_V} \right) \quad (1)$$

حيث يشير الرمز السفلي S و V على ذرات السطح والذرات الموجودة داخل الجسيم، و n عدد الذرات في البلورة النانوية بـ  $n_S/n_V = (4\pi r^2 h/v)/[(4/3)\pi r^3/v - (4\pi r^2 h/v)] = 3h/(r - 3h)$  تبيين الحجم الذري والقطر الذري. لانه للجسيمات النانوية تكون الاهتزازات الذرية ذات سعة كبيرة بالمقارنة مع قيمها في المادة الكتلية توجد ليس فقط على السطح بل ايضا في القلب، فانه افترض ان: (1)  $\sigma_S^2(r)$  و  $\sigma_V^2(r)$  تعتمد على الحجم،

$$\sigma_S^2(r)/\sigma_V^2(r) = \sigma_S^2(\infty)/\sigma_V^2(\infty) = \alpha$$

لا تعتمد على الحجم، (2) الارتباط التعاوني بين منطقة السطح والمنطقة الداخلية، والتي من الممكن ان تكون مهمة في الجسيمات الصغيرة واعتبرت هذه الظاهرة من خلال أخذ التغير لـ  $\sigma^2(r)$  ليكون معتمدا على قيمة  $\sigma^2(r)$  نفسها [2]. باستخدام النقطتين السابقتين فان التغير في  $\sigma^2$  يمكن ان يعطى بواسطة [2]:



$$\sigma^2(x + dx) - \sigma^2(x) = (\alpha - 1)\sigma^2(x) dx \quad (2)$$

حيث  $x = n_s/n_v = r_0/(r - r_0)$  و  $r_0 = 3h$  تشير إلى نصف القطر الحرج الذي عنده كل الذرات تقريبا أو الجزيئات للمادة ذات الأبعاد المنخفضة تكون على سطحه. بتكامل المعادلة (2):

$$\int_{\infty}^r \frac{1}{\sigma^2(x)} d\sigma^2(x) = (\alpha - 1) \int_0^x dx$$

ومنها نحصل على:

$$\frac{\sigma^2(r)}{\sigma^2(\infty)} = \exp[(\alpha - 1)x] = \exp\{(\alpha - 1)/[(r/r_0) - 1]\} \quad (3)$$

$r_0$  امتدت اكثر لتشمل كل الأبعاد للبلورات ذات الأبعاد المنخفضة [3 - 5]. لنرمز للبعد بالرمز  $d$  و  $d = 0$  للجسيم النانوي حيث  $r$  لها نفس المعنى المعتاد لنصف القطر، و  $d = 1$  للأسلاك النانوية مع  $r$  هي نصف قطرها، و  $d = 2$  للأفلام الرقيقة حيث  $r$  تشير هنا إلى نصف سمكها [3 - 5]. تعطى  $r_0$  بواسطة: (1)  $r_0 = 3h$   $\perp$   $d = 0$  حيث ان  $4\pi r_0^2 h = 4\pi r_0^3 / 3$  (2)  $r_0 = 2h$   $\perp$   $d = 1$  حيث ان  $2\pi r_0 h = \pi r_0^2$  و (3)  $r_0 = h$   $\perp$   $d = 2$  حيث ان  $2h = 2r_0$ . باختصار، العلاقة بين  $d$  و  $r_0$  تعطى بواسطة [3 - 5]:

$$r_0 = (3 - d)h \quad (4)$$

لإيجاد معنى مناسب لترابط درجة حرارة الانصهار  $T_m(r)$  مع الاعتماد على الحجم لمقدار فيزيائي قابل للقياس بشكل مناسب مثل  $\sigma^2$ ، معيار Lindemann [6, 7]، والذي ينص على ان البلورة سوف تنصهر عندما يصل  $\sigma/h$  لجزء محدد من  $c$ ، يكون مفيدا ومعروف بانه متحقق لمواد صغيرة:

$$\sigma/h = c \quad (5)$$

مع ان  $c$  تتغير قليلا حسب تركيب البلورة: فإنها تكون 0.13 لبلورة FCC وتكون 0.18 لبلورة BCC [8]. هذا الاختلاف تسبب جزئيا بواسطة  $h$ ، والتي تعتمد على عدد التناسقات للبلورة (CN coordination)



(number) [9]. عدد CN صغير يقابل  $h$  صغيرة [10]. ولكي نقتل او نحذف هذا الفرق من بين الشبكات البلورية المختلفة او CN فان  $h$  هنا تحسب بواسطة حجم الذرة التي تعتمد قليلا على التركيب البلوري [9]. مع  $h$  و  $c$  مستقل عن الشبكة البلورية في الأغلب.

حيث ان  $T_m(r)$  هي في العادة تكون اكبر من درجة حرارة ديباي للمادة الكتلية  $\Theta_D(\infty)$ ، فيمكن عندها استخدام تقريب درجة الحرارة العالية [2, 11, 12]، و  $\sigma^2(r, T) = f(r)T$ ، حيث  $f(r)$  تكون دالة معتمدة على الحجم. وعليه عند اي  $T$  تكون،  $\sigma^2(r, T)/\sigma^2(\infty, T) = f(r)/f(\infty)$ . علاوة على انه عندما  $T = T_m$ ،  $[T_m(\infty)/T_m(r)] = T_m(\infty)/T_m(r)$  ،  $f(r)/f(\infty) = \{\sigma^2[r, T_m(r)]/h^2\}/\{\sigma^2[\infty, T_m(\infty)]/h^2\}$  بدلالة المعادلة (5) اذا اهمل اعتماد  $h$  على الحجم. بشكل مختصر يكون:

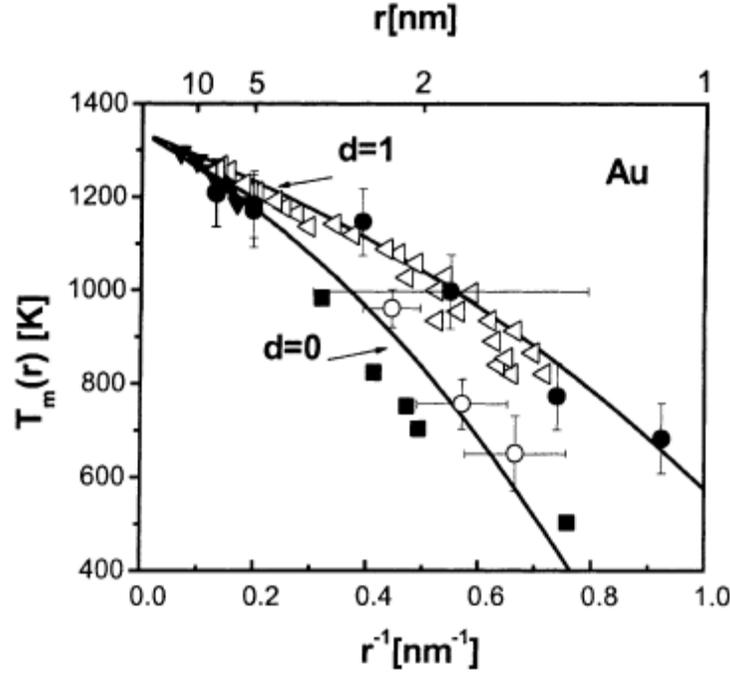
$$\frac{T_m(r)}{T_m(\infty)} = \exp \left[ \frac{-(\alpha - 1)}{(r/r_0) - 1} \right] \quad (6)$$

في المعادلة (6)،  $\alpha$  تم استنتاجها لمواد ذات أبعاد منخفضة مع سطح حر على النحو التالي [5]:

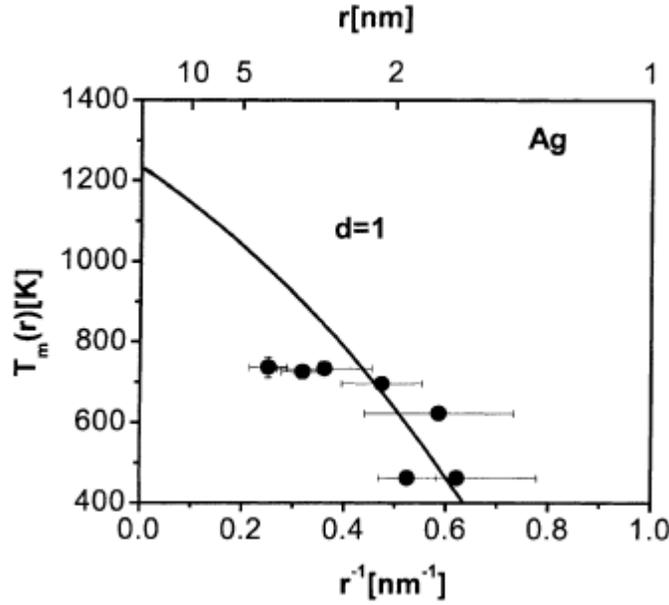
$$\alpha = \frac{2S_{vib}(\infty)}{3R} + 1 \quad (7)$$

حيث  $S_{vib}(\infty)$  تشير إلى انتروبي الانصهار الاهتزازي و  $R$  ثابت العام للغاز المثالي. لان انتروبي الانصهار للمادة الكتلية  $S_m(\infty)$  يحتوي على الأقل على ثلاثة مركبات هي انتروبي الشكل  $S_{conf}(\infty)$ ، والاهتزازي  $S_{vib}(\infty)$  والإلكتروني  $S_{el}(\infty)$  [5]، فان  $S_m(\infty) = S_{vib}(\infty) + S_{conf}(\infty) + S_{el}(\infty)$ . حيث  $S_{conf}(\infty)$  تعطى بواسطة [5]،  $S_{conf}(\infty) = -R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B)$ ، حيث  $x_A$  و  $x_B$  هي الأجزاء المولية للبلورة والشواغر على التوالي مع افتراض الانصهار للبلورات يؤدي إلى شواغر إضافية في السائل بينما تبقى البلورات بتركيب شبه بلوري [13]. لعملية الانصهار  $\Delta V_m/V_s$ ،  $x_A = 1/(1 + \Delta V_m/V_s)$ ،  $x_B = 1 - x_A$  حيث  $\Delta V_m = V_1 - V_s$  هي الحجم المولي للسائل والبلورة، على التوالي. للبلورات المعدنية والبوليمر، فان نوع التوصيل الكيميائي لا يتغير أثناء عملية الانصهار [13]. وعليه فان  $S_{el}(\infty) \approx 0$  [5] و  $S_{vib}(\infty) = S_m(\infty) - S_{conf}(\infty)$  أو:

$$S_{vib}(\infty) = S_m(\infty) + R(x_A \ln x_A + x_B \ln x_B). \quad (8)$$



**الشكل 1.** دوال  $T_m(T)$  لأنصاف أقطار بلورات Au مشار له بالخط المتصل بدلالة المعادلات (4) و(6) – (8). (●) [16]، (○) [17] تشير للننتائج العملية في حين ان (■) [18] تشير إلى ننتائج برنامج محاكاة الكمبيوتر. المعاملات الضرورية في المعادلات (4) و(6) – (8) هي على النحو التالي: [9]  $h=0.2884\text{nm}$ ، [19]  $T_m(\infty)=1337.58\text{K}$  و [19]  $S_{\text{vib}}(\infty)=9.38\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$ .  $d=0$ . للننتائج العملية [17] و ننتائج محاكاة الكمبيوتر [18] حيث يكون للجسيمات شكل كروي.  $d=1$  للبيانات العملية [14, 15] حيث الجسيمات ترسبت على أرضيات خاملة لها شكل يشبه القرص، ولها بعد واحد [3]. في تجربة أخرى [16]، تم قياس جسيمات كروية داخل سليكا. حيث ان الجسيمات ليس لها سطح حر، فان  $\alpha$  اقل من  $2S_{\text{vib}}(\infty)/(3R)+1$  الموضحة في المعادلة (7). لان التناقص في  $\alpha$  له نفس تأثير زيادة  $r_0$  كما نلاحظ من المعادلة (6)، أخذت  $d=1$  لتجنب أي تفاصيل تحليلية مع الافتراضات على التفاعلات الكيميائية بين ذرات السطح والسليكا [16].



**الشكل 2.** دوال  $T_m(r)$  لنصف قطر بلورات Ag مشار لها بالخط المتصل بدلالة المعادلات (4) و(6) – (8). (●) تشير للنتائج العملية [16]. المعاملات المرتبطة في المعادلات أعلاه هي  $h=0.2989 \text{ nm}$  [9]،  $d=0$ ،  $T_m(\infty)=1236\text{K}$  [19]،  $S_{\text{vib}}(\infty) = 7.98 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$  محددة بالمعادلة (8) مع  $\Delta V_m/V_s = 3.3\%$  [20] و  $S_m(\infty)=9.16 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$  [19].

### 3. النتائج والمناقشة Results and discussion

في ضوء المعادلات (4) و(6) – (8)، تم الحصول على دالة  $T_m(r)$ . الأشكال 1 و2 توضح مقارنة بين توقعات النموذج والنتائج العملية ونتائج محاكاة برنامج الكمبيوتر لـ  $T_m(r)$  لجسيمات نانوية من Au و Ag. كما هو موضح في الشكلين، توقعات النموذج تتفق بشكل جيد مع كلا من النتائج العملية ونتائج المحاكاة حيث  $T_m(r)$  تتناقص مع تناقص كلا من  $r$  و  $d$ .

تعتبر  $T_m(r)$  عادة كعلاقة خطية بين  $T_m(r)$  و  $1/r$  وهذا مستخلص ببساطة من اعتبار النسبة بين السطح إلى الحجم، ان النسبة بين مساحة السطح والحجم، والتي تعني ان الخواص الفيزيائية للذرات داخل البلورات النانوية تكون نفسها للبلورات الكتلية وانخفاض نقطة الانصهار يمكن ان تستنتج بزيادة نسبة ذرات السطح كلما تناقص حجم البلورات النانوية [5]. تأثير الأبعاد على  $T_m(r)$  يأتي من نفس الاعتبار لان نسبة السطح



إلى الحجم تختلف مع اختلاف الأبعاد. في النموذج الذي قدمناه هنا يكون اعتماد  $T_m(r)$  على الحجم اقوى من العلاقة الخطية أعلاه عندما  $r$  في مدى الحجم الـ mesoscopic (أي عندما  $r < 5$  nm). هذه العلاقة الغير خطية بين  $T_m(r)$  و  $1/r$  في المعادلة (6) قد نتجت من افتراضنا الأساسي بان  $\alpha$  متغير مستقل عن الحجم, [2, 5]، والذي يعني ان الذرات الداخلية للبلورات النانوية تمتلك مشاركة إضافية على انخفاض درجة حرارة الانصهار.

#### 4. الخلاصة Summary

في النهاية، نموذجنا المقدم هنا لتوقع اعتماد درجات حرارة الانصهار على الحجم والأبعاد للبلورات ذات الأبعاد المنخفضة للبلورات النانوية. التوقعات تتوافق مع النتائج العملية ونتائج برامج محاكاة الكمبيوتر للبلورات نانوية من Au و Ag بشكل جيد.

تمت الترجمة في المركز العلمي للترجمة

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

13 - 5 - 2012