



## بررسی تأثیر اندازه ذرات بر دمای ذوب بر مبنای مدل‌های مبتنی بر انرژی سطحی و چسبندگی

امیرحسین حاجی‌زاده<sup>۱</sup>، محمود علی‌اف خضرای<sup>۲</sup>، ایلیناز محمدی<sup>۳</sup>

<sup>۱</sup>. بخش مهندسی مواد دانشکده فنی مهندسی دانشگاه تربیت مدرس (دانشجوی کارشناسی ارشد)

<sup>۲</sup>. (استادیار)

<sup>۳</sup>. (دانشجوی کارشناسی ارشد)

### چکیده

در این مقاله با استفاده از دو مدل مختلف که بر اساس انرژی چسبندگی و انرژی سطحی می‌باشند، تغییرات دمای ذوب نانوذرات فلزی طلا، قلع، سرب و ایندیم با اندازه ذرات مورد بررسی قرار گرفته است و دمای ذوب به دست آمده در هر اندازه دلخواه در مقیاس نانو با استفاده از هر دو مدل مشخص شده است. دمای ذوب در مدل اول با استفاده از دمای ذوب و انتالپی بالک و انرژی سطحی، و در مدل دوم بر اساس شعاع اتمی و دمای ذوب بالک محاسبه شده و بر حسب عکس قطر ذرات در مقیاس نانو رسم گردیده است. در انتها نیز مقادیر بدست آمده با اعداد حاصل از نتایج آزمایشگاهی مقالات دیگر مقایسه گردیده است و مشخص شده است که مدل دوم تطابق بهتری با نتایج آزمایشگاهی دارد.

**واژه‌های کلیدی:** انرژی سطحی؛ دمای ذوب؛ نانوذرات.

<sup>۱</sup>. khazraei@modares.ac.ir

## مقدمه

خواص وابسته به اندازه نانوذرات از مهم‌ترین پایه‌ها و اساس علم و تکنولوژی نانو می‌باشد. مدارک متعددی گواه بر این اصل هستند که خواص شیمیایی و فیزیکی نانوذرات با خواص بالک آن‌ها متفاوت است. به طور مثال دمای ذوب، انتالپی ذوب و انروپی نانوذرات با کاهش قطر نانوذرات کاهش می‌یابند[۱].

دمای ذوب نانوذرات با کاهش اندازه ذرات کاهش می‌یابد، دلیل این امر نیز تاثیر غیر قابل انکار سطح در مقیاس نانو می‌باشد. زمانی که اندازه ذرات کاهش می‌یابد، تعداد اتم‌های سطحی در مقایسه با تمامی اتم‌ها، دیگر قابل چشم‌پوشی نیست[۲].

مدل‌های متعددی سعی نموده‌اند که تغییرات دمای ذوب با کاهش اندازه ذرات را مدل نمایند[۳-۱۷]. به طور کلی دو مسیر برای مدل کردن نانوذرات وجود دارد، مسیر پایین به بالا و مسیر بالا به پایین؛ در مسیر پایین به بالا معمولاً از روش‌های کامپیوتری به مانند مولکولار داینامیک<sup>۱</sup> استفاده می‌شود اما در روش بالا به پایین که اساس آن ترمودینامیک کلاسیک است نانوذرات بر اساس خواص بالکشان مدل می‌شوند[۱۸].

اساس این مدل‌ها گاهاً با یکدیگر متفاوت است؛ اما در بسیاری از مدل‌ها با استفاده از انرژی سطحی و به طور کلی انرژی چسبندگی، دمای ذوب مدل شده است. انرژی چسبندگی از مهم‌ترین کمیت‌های فیزیکی است و با بسیاری خواص منحصر به فرد نانو ساختارها از جمله دمای ذوب در ارتباط است و به مانند دمای ذوب وابسته به اندازه ذرات می‌باشد[۱۹] انرژی چسبندگی یک کریستال به معنای مقدار انرژی است که لازم است به آن داده شود تا اجزای آن به اتم‌های منفرد تبدیل گردند. انرژی سطحی وابسته به اندازه نانو کریستال‌ها، نوع اتم‌ها، شکل و ساختار می‌باشد[۲۰].

در بین مدل‌هایی که با استفاده از انرژی سطحی، دمای ذوب را مدل نموده‌اند، دو مدل گویسبرز<sup>۲</sup> و همکارانش[۱۷] و کیو آی<sup>۳</sup> و همکارانش[۱۱] از دو مسیر متفاوت دمای ذوب نانوذرات را مدل کرده‌اند. در این مقاله سعی شده است که این دو مدل با یکدیگر مقایسه گردند و سپس با داده‌های آزمایشگاهی مطابقت داده شوند تا تطبیق این مدل‌ها با داده‌های عملی مشخص گردد.

<sup>1</sup> Molcular Dynamic

<sup>2</sup> Guisbiers

<sup>3</sup> Qi

## مدل

## ۱- مدل اول

در این مدل دمای ذوب با استفاده از انتالپی ذوب بالک، دمای ذوب بالک، انرژی سطحی جامد و انرژی سطحی مایع محاسبه می‌گردد. رابطه‌ای که در این مدل بر اساس آن می‌توان دمای ذوب نانوذرات را محاسبه نمود به صورت معادله (۱) می‌باشد.

$$\frac{T_m}{T_{m,\infty}} = \left[ 1 - \frac{\alpha}{d} \right] \quad (1)$$

در این رابطه دمای ذوب نانوذرات،  $T_{m,\infty}$  (K) دمای ذوب بالک،  $D$  (nm) قطر نانوذرات و  $\alpha$  نیز فاکتور شکل می‌باشد. فاکتور شکل خود بر اساس معادله (۲) توصیف می‌شود.

$$\alpha_{shape} = \left( \frac{A}{V} \right) \left[ \frac{D(y_s - y_L)}{\Delta H_{m,\infty}} \right] \quad (2)$$

در این رابطه نیز  $A/V$  نسبت سطح به حجم،  $y_s$  (J/m<sup>2</sup>) انرژی سطحی جامد،  $y_L$  (J/m<sup>2</sup>) انرژی سطحی مایع و  $\Delta H_{m,\infty}$  (J/m<sup>3</sup>) نیز انتالپی ذوب بالک می‌باشد.

در نتیجه با محاسبه‌ی فاکتور شکل برای هر فلز می‌توان تغییرات دمای ذوب آن با اندازه ذرات را بدست آورد. همچنین با استفاده از این رابطه می‌توان تغییرات دمای ذوب را برای نانوذرات با اشکال مختلف، نانوسیم‌ها و نانولوله‌ها محاسبه نمود.

بایستی ذکر نمود که استفاده از این رابطه با محدودیت همراه می‌باشد. بر اساس آنچه در مقاله مرجع [۱۷] ذکر شده است، اگر اندازه ذرات کمتر از ۴nm باشد، دیگر نتایج حاصل از این مدل معتبر نخواهد بود. دلیل این امر نیز نوسان دمایی بیش از حد است.

## ۲- مدل دوم

در این مدل ابتدا تعداد همه‌ی اتم‌ها  $n$  و تعداد اتم‌های سطحی نیز  $N$  فرض شده است و در نتیجه تعداد اتم‌های داخلی  $n-N$  می‌باشد. دمای ذوب به صورت معادله (۳) حاصل شده است.

$$T_m = T_{mb} \left\{ 1 - \frac{1}{2} s(1+k) \left[ 1 - \frac{1}{2} pq(1+c) \right] \right\} \quad (3)$$

در این رابطه  $T_m$  و  $T_{mb}$  دمای ذوب و دمای ذوب بالک بر حسب کلونین،  $S$  نسبت اتم‌های سطحی به اتم‌های داخلی،  $k$  نیز فاکتور استراحت<sup>۱</sup> (همواره برابر با صفر و یک)،  $p$  فاکتور همدوسی سطح مشترک و  $q$  نیز فاکتور جاسازی در فاز زمینه می‌باشد؛ در نتیجه برای نانوذرات آزاد برابر با صفر خواهد بود. از آنجایی که اعوجاج شبکه نانو بلورها نسبتاً کوچک است، شبکه نانو بلورها همان شبکه ماده در نظر گرفته شده است. همچنین جهت ساده سازی، تنها اثرات متقابل بین اتم‌های مجاور در نظر گرفته شده است. در نتیجه این رابطه برای نانوذرات آزاد به صورت معادله (۴) حاصل می‌شود.

$$T_m = T_{mb} \left\{ 1 - \frac{1}{2} s (1+k) \right\} \quad (۴)$$

در رابطه با  $s$ ، اگر برای نانوذرات کروی، حجم برابر با  $4\pi R^3/3$  و حجم اتمی نیز  $4\pi r^3/3$  باشد، تعداد همه‌ی اتم‌ها ( $n$ ) از تقسیم حجم به حجم اتم‌ها بدست می‌آید و برابر با  $R^3/r^3$  است. همچنین اگر مساحت سطح  $4\pi R^2$  و مساحت هر اتم سطحی  $\pi r^2$  باشد، تعداد اتم‌های سطحی ( $N$ ) برابر با  $4R^2/r^2$  خواهد بود. در نتیجه  $s$  برابر با  $4r/R$  خواهد شد. همچنین برای نانوذرات غیرکروی نیز می‌توان از این روش استفاده نمود و  $s$  به صورت  $4\alpha r/R$  حاصل می‌شود.

در مقاله مرجع [۱۱] برای نانوذرات کروی آزاد و بدون رهاسازی سطحی، مقادیر پارامترها به صورت  $s = 4d/D$ ،  $k=0$ ،  $q=0$  و  $p=0$  ذکر شده است. لازم است ذکر نمود که  $d$  قطر اتم‌ها و  $D$  قطر نانوذرات می‌باشد. مشابه مدل قبلی استفاده از این رابطه با محدودیت همراه می‌باشد. بر اساس آنچه در مقاله مرجع [۱۱] ذکر شده است، اگر اندازه ذرات کمتر از  $1\text{nm}$  باشد، دیگر نتایج حاصل از این مدل معتبر نخواهد بود. دلیل این امر یکسان در نظر گرفتن سهم اتم‌های لبه و گوشه و وجه در انرژی سطحی می‌باشد.

نانوذرات عموماً به شکل چندوجهی می‌باشند که در آن اتم‌های خارجی شامل اتم‌های وجه، لبه و گوشه می‌باشند. در ذرات با ابعاد بزرگ، سهم اتم‌های لبه و گوشه نسبت به اتم‌های وجه بسیار کمتر است. بنابراین منطقی و معقول است که برای ذرات با اندازه بزرگ فرض شود که تمام اتم‌های خارجی همان اتم‌های وجه می‌باشند. این دلیلی است برای اینکه چرا مدل انرژی پیوند اصلی تنها می‌تواند برای ذرات بزرگ اعمال شود [۲۱].

<sup>۱</sup> Relaxation Factor

## نتایج و بحث

مقادیر دمای ذوب با استفاده از جداول ۱ و ۲ محاسبه شده و در شکل‌های ۱ تا ۶ نمودار تغییرات دمای ذوب بر حسب تغییرات عکس قطر ذرات بر حسب نانومتر رسم شده است.

در این نمودارها تغییرات دمای ذوب با اندازه ذرات با استفاده از هر دو مدل به نمایش درآمده است؛ همچنین این مدل‌ها با مقادیر آزمایشگاهی مقایسه شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود تطابق مقادیر آزمایشگاهی با مدل دوم نسبت به مدل اول بسیار بهتر است و این مدل تغییرات دمای ذوب با اندازه ذرات را بهتر بیان نموده است.

به نظر می‌رسد دلیل عدم تطابق با مدل اول ناشی از نادرست بودن مدل اول نباشد؛ بلکه این امر ناشی از عدم قطعیت در مقادیر فاکتور شکل به دست آمده برای این مدل می‌باشد. در این مدل همان‌گونه که پیش از این ذکر شد از انرژی سطحی و انتالپی برای محاسبه فاکتور شکل استفاده شده است؛ انرژی سطحی با تغییر صفحه کریستالی شبکه تغییر می‌کند و برای هر صفحه‌ی کریستالی مقدار متفاوتی را دارد؛ در نتیجه برای بدست آوردن انرژی سطحی جامد حداقل کاری که می‌توان انجام داد، میانگین گرفتن از مقادیر بدست آمده برای صفحات مختلف است در نتیجه استفاده از انرژی سطحی میانگین مدل را با خطا ایجاد می‌کند.

همچنین در این مدل‌ها اتم‌های سطحی یکسان در نظر گرفته شده است و به خصوص در مدل دوم برای اتم‌های گوشه با اتم‌های میانی تفاوتی قائل نشده است. اگر تفاوت اتم‌های گوشه و لبه با اتم‌های دیگر در مدل اعمال گردد و تعداد پیوندهای این اتم‌ها تصحیح گردد، تطابق با مقادیر واقعی بهبود نیز می‌یابد.

لازم به ذکر است که مقادیر آزمایشگاهی در این زمینه نیز بسیار کمیاب است و امکان دارد که در محدود آزمایشات انجام گرفته در رابطه با دمای ذوب نانوذرات نیز خطا صورت گرفته باشد.

همچنین لازم به تذکر است که از مدل اول برای محاسبه‌ی دمای ذوب نانوذرات نیمه‌رسانا و اکسیدها نیز می‌توان استفاده کرد اما با استفاده از مدل دوم تنها می‌توان دمای ذوب فلزات را بدست آورد و برای محاسبه دمای ذوب موادی که از چند جز تشکیل شده‌اند بایستی مقادیر مربوط به همه‌ی جزها را در فرمول وارد نمود.

### نتیجه گیری

- ۱) استفاده از مدل مبتنی بر انرژی چسبندگی و شعاع اتمی فلزات تطابق بهتری با نتایج آزمایشگاهی دارد.
- ۲) به نظر می رسد مدل مبتنی بر مقدار بالک انتالپی و انرژی سطحی در تطابق با مقادیر آزمایشگاهی با خطا همراه است.

### تشکر و قدردانی

از استاد فاضل و اندیشمند جناب آقای دکتر علی اف خضری که همواره نگارندگان را مورد لطف و محبت خود قرار داده اند، کمال تشکر را داریم.

### مراجع

1. Shidpour, R., et al. (2010). "Analytical model based on cohesive energy to indicate the edge and corner effects on melting temperature of metallic nanoparticles." Chemical Physics **378**(1-3): 14-18.
2. Guisbiers, G., et al. (2008). "Theoretical investigation of size and shape effects on the melting temperature and energy bandgap of TiO<sub>2</sub> nanostructures." Applied Physics Letters **92**(10): 103121-103121
3. Allen, G. L., et al. (1986). "Small particle melting of pure metals." Thin Solid Films **144**(2): 297-3
4. Borel, J. P. (1981). "Thermodynamical size effect and the structure of metallic clusters." Surface Science **106**(1-3): 1-9.
5. Castro, T., et al. (1990). "Size-dependent melting temperature of individual nanometer-sized metallic clusters." Physical Review B **42**(13): 8548-8556.
6. Couchman, P. R. and W. A. Jesser (1977). "Thermodynamic theory of size dependence of melting temperature in metals." Nature **269**(5628): 481-483.
7. Goldstein, A. N., et al. (1992). "Melting in semiconductor nanocrystals." Science **256**(5062): 1425
8. Guisbiers, G., et al. (2008). "Mechanical and thermal properties of metallic and semiconductive nanostructures." Journal of Physical Chemistry C **112**(11): 4097-4103.
9. Kim, E. H. and B. J. Lee (2009). "Size dependency of melting point of crystalline nano particles and nano wires: A thermodynamic modeling." Metals and Materials International **15**(4): 531-537.
10. Nanda, K. K., et al. (2002). "Liquid-drop model for the size-dependent melting of low-dimensional systems." Physical Review A - Atomic, Molecular, and Optical Physics **66**(1): 132081-132088.
11. Qi, W. H. (2005). "Size effect on melting temperature of nanosolids." Physica B: Condensed Matter **368**(1-4): 46-50.
12. Qi, W. H., et al. (2006). "Modeling cohesive energy and melting temperature of nanocrystals." Journal of Physics and Chemistry of Solids **67**(4): 851-855.
13. Safaei, A., et al. (2007). "Modelling the size effect on the melting temperature of

- nanoparticles, nanowires and nanofilms." Journal of Physics Condensed Matter**19**(21).
14. Wautelet, M. (2005). "On the melting of polyhedral elemental nanosolids." The European Physical Journal - Applied Physics**29**(01): 51-54.
  15. Yang, C. C. and S. Li (2007). "Investigation of cohesive energy effects on size-dependent physical and chemical properties of nanocrystals." Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**75**(16).
  16. Zhang, M., et al. (2000). "Size-dependent melting point depression of nanostructures: Nanocalorimetric measurements." Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**62**(15): 10548-105
  17. Guisbiers, G. and L. Buchailot (2009). "Universal size/shape-dependent law for characteristic temperatures." Physics Letters A**374**(2): 305-308.
  18. Guisbiers, G. and S. Pereira (2007). "Theoretical investigation of size and shape effects on the melting temperature of ZnO nanostructures." Nanotechnology**18**(43): 435710.
  19. Li, X. (2014). "Modeling the size- and shape-dependent cohesive energy of nanomaterials and its applications in heterogeneous systems." Nanotechnology **25**(18).
  20. Abdul-Hafidh, E. H. (2012). "Structural stability and cohesive energy of FCC and BCC metallic nanocrystals." International Journal of Nano and Biomaterials **4**(3-4): 270-280.
  21. Qi, W. H., et al. (2007). "Generalized bond-energy model for cohesive energy of small metallic particles." Physics Letters A**370**(5-6): 494-498.
  22. Allen, G. L., et al. (1986). "Small particle melting of pure metals." Thin Solid Films**144**(2): 297-308.
  23. Buffat, P. and J. P. Borel (1976). "Size effect on the melting temperature of gold particles." Physical Review A**13**(6): 2287-2298.
  24. Guisbiers, G., et al. (2008). "Mechanical and Thermal Properties of Metallic and Semiconductive Nanostructures." The Journal of Physical Chemistry C**112**(11): 4097-4103.
  25. Martienssen, W. and H. Warlimont (2006). Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data, Springer Berlin Heidelberg.

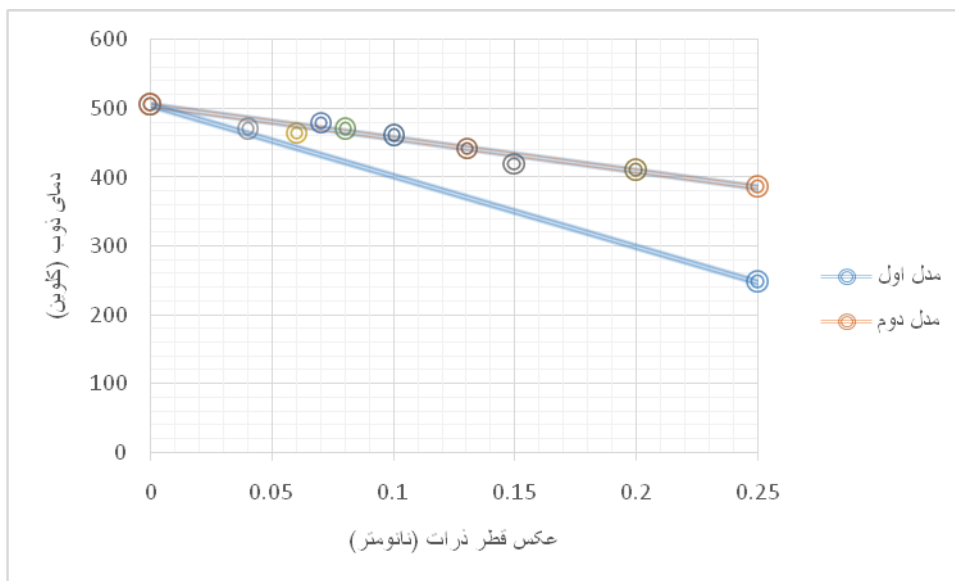
جدول ۱: مقادیر لازم برای محاسبه‌ی دمای ذوب بر اساس مدل اول [۲۴]

فلز	دمای ذوب (k)	فاکتور شکل
قلع	۵۰۵	۲/۰۴
طلا	۱۳۳۷	۱/۸۳
ایندیم	۴۳۰	۳/۷۹
سرب	۶۰۱	۲/۹۰

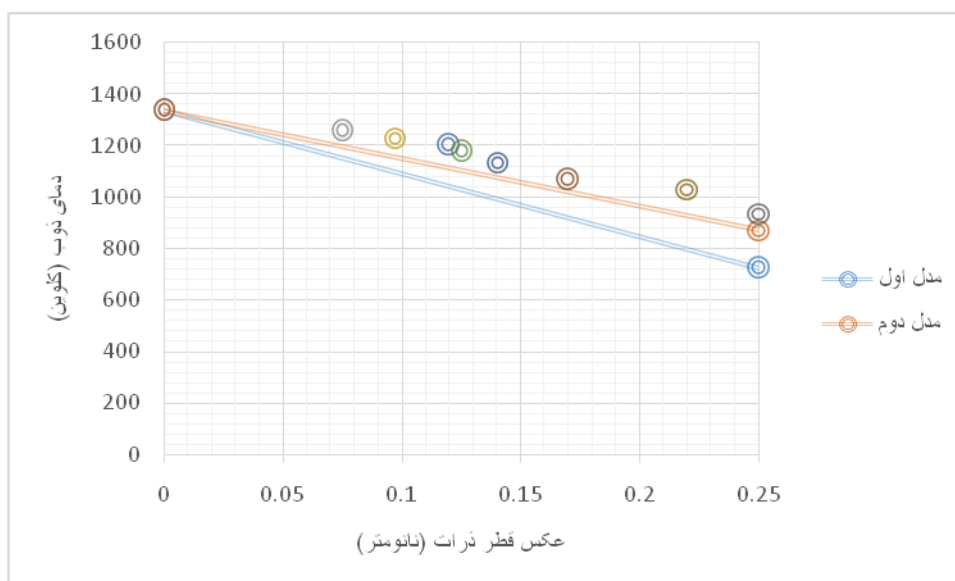
جدول ۲- مقادیر لازم برای محاسبه دمای ذوب از مدل دوم [۲۵]

فلز	دمای ذوب (k)	شعاع اتمی (nm)
قلع	۵۰۵	۰/۱۴۵
طلا	۱۳۳۷	۰/۱۷۴
ایندیم	۴۳۰	۰/۱۵۶
سرب	۶۰۱	۰/۱۵۴

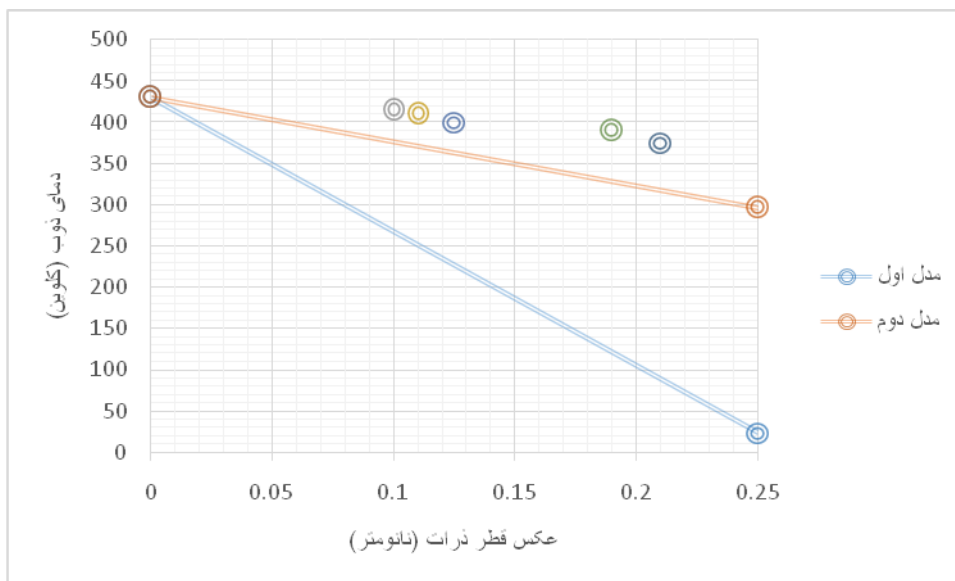




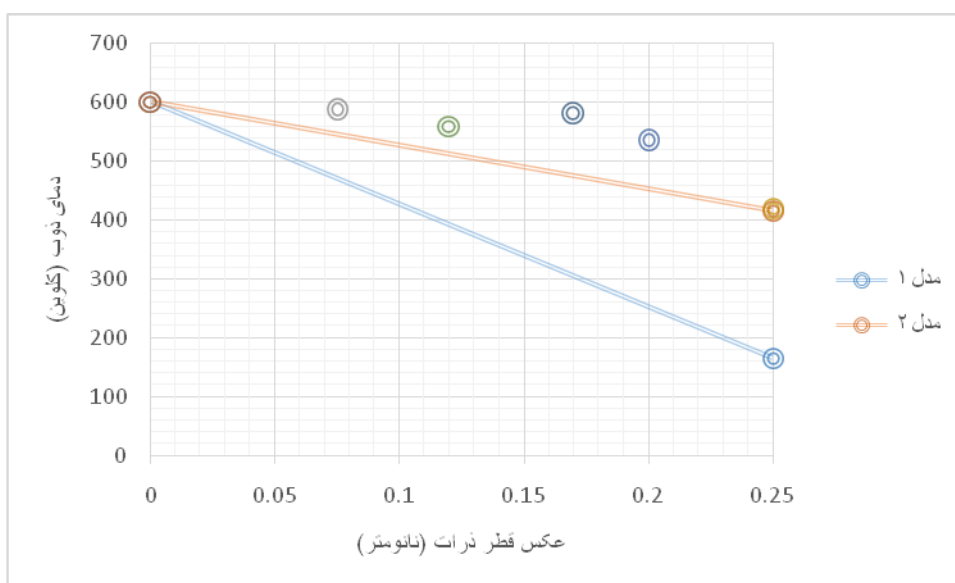
شکل ۱: تغییرات دمای ذوب قلع با عکس قطر ذرات [۲۲]



شکل ۲: تغییرات دمای ذوب طلا با عکس قطر ذرات [۲۳]



شکل ۳: تغییرات دمای ذوب ایندیم با عکس قطر ذرات [۲۲]



شکل ۴: تغییرات دمای ذوب سرب با عکس قطر ذرات [۲۲]