

## مدل سازی پدیده ذوب سطحی لایه به لایه صفحات کریستالوگرافی فلز مس

وفا جهانگیر<sup>۱\*</sup>، رضا ریاحی فر<sup>۲</sup> و مازیار صهبایغمایی<sup>۲</sup>

اطلاعات مقاله	چکیده
دریافت مقاله:	در تحقیق پیشرو برای بررسی پدیده ذوب سطحی صفحات متفاوت کریستالی فلزات، مدلی ترمودینامیکی در مثال فلز مس ارائه شده است. این مدل دربرگیرنده انرژی‌های سطحی فصل مشترک لایه‌های نازک فلز با گاز، سطح لایه ذوب شده با گاز و فصل مشترک جامد با مایع می‌باشد و در آن تاثیر انرژی سطحی لایه‌ها، تعداد لایه‌ها و نیز جهت‌گیری کریستالی لایه‌های فلزی بر روی استحاله ذوب مورد بررسی قرار گرفته است. در ادامه با اعمال تاثیر انرژی و جهت‌گیری لایه‌های سطحی در تغییر مقدار انرژی آزاد گیبس دو فاز جامد (لایه‌های نازک) و مذاب فلز، دمای استحاله جامد به مایع برای لایه‌های نازک فلز مس محاسبه و تاثیر انرژی‌های سطحی در این پدیده در صفحات (۱۰۰)، (۱۱۰) و (۱۱۱) محاسبه شده است. نتایج محاسبات نه تنها با پیش بینی تئوری‌ها و نتایج آزمایشگاهی مراجع دیگر مطابقت خوبی نشان می‌دهد، بلکه برای اولین بار روند ذوب لایه‌ها به صورت پیوسته از لایه‌های بسیار نازک (زیر ۱۰ nm) تا حجم فلز مس به کمک مدل حاضر قابل محاسبه و تحلیل می‌باشد.
پذیرش مقاله:	
<b>واژگان کلیدی:</b>	
استحاله ذوب،	
ذوب سطحی،	
انرژی آزاد گیبس،	
انرژی فصل مشترک،	
لایه‌های سطحی.	

### ۱- مقدمه

نظر گرفته می‌شود که طی آن یک ماده جامد با ساختار کریستالی و نظم بلند برد در یک دمای مشخص به فاز مایع که دارای نظم ساختاری کمتری نسبت به حالت جامد می‌باشد تبدیل می‌شود [1]. تحقیقات اولیه بر روی ذوب مواد به دلیل اهمیت تکنولوژیکی و علمی این پدیده به اوایل قرن بیستم میلادی باز می‌گردد [4].

از نقطه نظر ترمودینامیک کلاسیکی ذوب مواد جامد خالص یک جزئی به عنوان یک استحاله نوع اول، زمانی رخ خواهد داد که انرژی‌های آزاد گیبس فاز جامد و فاز مایع ماده در شرایط در نظر گرفته شده (فشار و دمای ثابت) با هم برابر شوند. بنابراین،

$$n_s \Delta G_s^o = n_l \Delta G_l^o \quad \text{at } T_m \text{ and given } P \quad (1)$$

که در آن  $\Delta G_s^o$  و  $\Delta G_l^o$  به ترتیب انرژی آزاد گیبس ماده در فاز جامد و فاز مایع در واحد [kJ/mol]،  $T$  دمای مطلق [K]،  $n_s$  و  $n_l$  به ترتیب تعداد مول ماده

برای تحلیل و بررسی خصوصیات مواد در فناوری‌هایی مانند مهندسی سطح و یا نانو لازم است تا رفتار مواد در سطح و یا در ابعاد نانو آن‌ها را با توجه به دانش کلاسیکی مهندسی مواد با رفتار آن‌ها در ابعاد ماکرو (چگال) مقایسه نماییم. به طور یقین یکی از اولین و مهمترین خصوصیات مواد نقطه ذوب آن‌ها می‌باشد که در چند دهه گذشته محور تحقیقات زیادی در لایه‌های نازک و یا نانو مواد بوده و در کنار این به عنوان ابزاری برای تولید و یا انطباق تئوری‌های جامع در مورد رفتار مواد در ابعاد نانو و سطح ماده‌کار گرفته شده است [1, 2, 3]. ذوب در دید ترمودینامیک کلاسیکی به عنوان یک استحاله فازی در

\*پست الکترونیک نویسنده مسئول: vafa.jahangir@yahoo.com

۱. دانشجوی کارشناسی ارشد، پژوهشگاه مواد و انرژی  
۲. استادیار پژوهشکده‌ی سرامیک، پژوهشگاه مواد و انرژی

تعداد و مقدار انرژی پیوندی در هر ماده تعیین کننده مقدار انرژی است که برای شکستن این پیوندها مورد نیاز است (نقطه ذوب) [1]، بنابراین، دمایی که سطح مواد در آن ذوب می شود باید به طور معمول کمتر از دمای ذوب حجمی (بالک) ماده باشد.

به عبارت دیگر برای اتم های سطحی به علت اینکه تعداد پیوند کمتری با اتم همسایه دارند و این تعداد پیوند کمتر منجر به دامنه ارتعاش بیشتری نسبت به اتم های درونی ماده می شود (در نتیجه شرایط ذوب در مدل لیندمن و گیلواری در دمای کمتری نسبت به اتم های درونی تر ماده محقق می شود)، بدینگونه لایه مذاب سطحی در دمای کمتری نسبت به دمای ذوب بالک روی سطح جامد تشکیل می شود. مشاهدات تجربی نیز نشان می دهد که ذوب جامدات با تشکیل لایه مذاب در دمای کمتر از نقطه ذوب بالک بر روی سطح شروع شده و با رشد این لایه، ساختاری شبه مذاب تشکیل شده که به تدریج با ادامه این فرایند، ذوب در درون ماده نیز اتفاق می افتد [14].

تئوری های متفاوتی برای تحلیل فرایند ذوب از سطح در حال توسعه می باشند که بیشتر به مقوله کینتیک (روند) فرایند ذوب می پردازند.

امروزه به خوبی روشن شده است که سطح مواد جامد کریستالی معمولاً با افزایش دما به سمت نقطه ذوب با تغییر ساختار سطح<sup>۴</sup>، بازسازی سطح<sup>۵</sup> و در ادامه با تر شدن سطح خارجی به نقطه ذوب بالک خود می رسند [4,15]. هرچند اولین مشاهده پدیده ذوب سطحی در سال ۱۸۴۱ میلادی توسط مایکل فارادی<sup>۶</sup> انجام شد، اما آزمایشات دقیق علمی و مشاهده این پدیده در آزمایشگاه در ۱۹۸۴ میلادی توسط فرنکن<sup>۷</sup> و وندروین<sup>۸</sup> انجام گرفت. مهمترین ویژگی های ذوب سطحی با توجه به مشاهدات تجربی به شرح زیر می باشند [4]:

جامد و مایع (در این حالت  $n_l = n_s$ )، فشار محیط  $p$  و  $T_m$  (۱ atm) نقطه ذوب ماده می باشد.

با توجه به رابطه (1) و دیدگاه انرژی پیوندی [5]، برابری سطح انرژی دو فاز ماده در نقطه ذوب زمانی رخ می دهد که پیوندهای بین اتمی ماده شکسته می شوند و بدینگونه تعداد همسایگان اتمها و فاصله بین اتمی تغییر می کنند [5]. ساترلند<sup>۱</sup> یکی از اولین کسانی بود که جنبه های مختلف استحاله ذوب را مورد بررسی قرار داد و در تئوری سینتیکی خود اتمها را به عنوان کره های سختی در نظر گرفت که با افزایش دما نسبت به یکدیگر دچار ارتعاش می شوند، و نظریه خود را در مورد استحاله ذوب اینگونه بیان کرد: "ذوب هنگامی اتفاق می افتد که فاصله بین اتمها به مقدار معینی نسبت به قطر اتمی برسد" [4, 6]. در ۱۹۱۰ میلادی لیندمن<sup>۲</sup> بر پایه نظریه ساترلند بیان داشت که "ذوب هنگامی اتفاق می افتد که دامنه ارتعاشات حرارتی اتمها افزایش یافته و به کسر بحرانی از فاصله تعادلی اتمها نسبت به اتمهای همسایه برسد و برخورد مستقیم بین اتمهای همسایه رخ دهد تا منجر به ناپایداری شبکه جامد گردد" [4, 7]. بعد از این دو نظریه آزمایشات تجربی و مدل های تئوری زیادی توسط گروه های مختلفی از دانشمندان ارائه شد. برای مثال گیلواری<sup>۳</sup> نظریه لیندمن را بهبود بخشید و بیان کرد که ذوب هنگامی رخ می دهد که مجذور میانگین مربعات دامنه ارتعاشات حرارتی اتمها به کسر بحرانی از فاصله اتم با نزدیکترین اتم همسایه برسد که این بیان از نظریه لیندمن امروزه مورد استفاده قرار می گیرد [4].

مشاهدات تجربی بسیاری در مورد فلزاتی مانند Au [8]، Cu [9]، In [10]، Ni [11]، و دیگر فلزات بیانگر این است که ذوب عموماً از سطح جامدات آغاز می شود [12,13]. اتم های سطحی در جامدات تعداد همسایگان کمتری نسبت به اتم های داخلی دارند. با توجه به اینکه

<sup>4</sup> Surface reconstruction

<sup>5</sup> Surface relaxation

<sup>6</sup> Faraday

<sup>7</sup> Frenken

<sup>8</sup> Van der Veen

<sup>1</sup> Sutherland

<sup>2</sup> Lindemann

<sup>3</sup> Gilvary

معادله (1) تغییر دهد. البته در دید کلاسیکی نقطه ذوب در علم مواد در واقع از اثر اتم‌های سطحی چشم پوشی شده است و برای اتم‌های سطحی و اتم‌های درونی انرژی یکسانی در نظر گرفته شده است.

در این پژوهش برای صرف نظر کردن از تاثیرات نانو و همچنین شکل بر نقطه ذوب، مدل خود را برای لایه‌های نازک یک فلز با حداقل مساحت یک مول اتم سطحی تجسم خواهیم کرد. با توجه به شکل ۱، با فرض ساده‌ترین هندسه (مکعب مستطیل) برای لایه‌های نازک، با افزایش تدریجی دما، لایه‌های اتمی سطحی لایه به لایه ذوب شده و از حالت جامد به حالت مایع تغییر فاز می‌دهند.

## ۲-۱- مدل انرژی‌های فاز جامد

برای یک مقطع جامد تشکیل شده از  $i$  لایه اتمی با ضخامت  $d_i$  (شکل ۱-الف)، انرژی آزاد گیبس  $i$  لایه  $(\Sigma G_s^o(T))$  مطابق رابطه (۲) به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\Sigma G_s^o(T, i) = n_s^i G_s^o(T) + A_s^{sur} \sigma_{sg} + A_s^{sub} W_{ss} \quad (۳)$$

که در آن  $n_s^i$  تعداد مول اتم‌های لایه فاز جامد،  $G_s^o(T)$  انرژی گیبس حرارتی لایه‌ها در واحد  $[kJ/mol]$ ،  $A_s^{sur}$  مساحت چهار وجه جانبی و وجه بالایی،  $A_s^{sub}$  نیز مساحت وجه پایینی (فصل مشترک مایع و جامد) در نظر گرفته شده در واحد  $[m^2]$ ،  $\sigma_{sg}$  انرژی سطحی جامد-گاز (وجه بالایی به همراه چهار وجه جانبی) و  $W_{ss}$  استحکام پیوند (انرژی چسبندگی) اتم-های وجه پایینی (فصل مشترک جامد و مایع) که در تماس با اتم‌های جامد زیرین خود هستند در واحد  $[J/m^2]$  می‌باشد.

مقدار عددی  $G_s^o(T)$  از مقادیر انتالپی  $H_s^o$  و انتروپی  $S_s^o$  فلز مس با توجه به داده‌های ظرفیت گرمایی فلز مس در فشار ثابت  $C_p$  از مراجع [18-20] بدست می‌آیند. بدین‌گونه بخش اول رابطه (3) برای هر لایه فلز مس با در نظر گرفتن حجم و مساحت آن قابل محاسبه می‌باشد.

الف) پیش از ذوب بالک ماده، یک لایه سطحی نامنظم بر روی سطح ماده تشکیل می‌گردد که این لایه شبه مایع نامیده می‌شود و ویژگی‌های ساختاری، دینامیکی و سیالی آن بین جامد و مایع خواهد بود.

ب) ضخامت لایه شبه مایع سطحی ایجاد شده با افزایش دما و نزدیک شدن به نقطه ذوب ماده افزایش می‌یابد.

ج) ذوب سطحی پدیده‌ای وابسته به ساختار کریستالی و حتی صفحات کریستالی ماده است.

در این تحقیق برای اولین قدم جهت بررسی و تحلیل رفتار مواد در ابعاد نانو و یا سطح آن‌ها، با ارائه یک مدل ساده ترمودینامیکی که در آن تاثیرات انرژی‌های سطحی و لایه مذاب در نظر گرفته شده‌اند، پدیده ذوب سطحی را در مثال فلز مس با ساختاری  $fcc$  در صفحات متفاوت (۱۰۰)، (۱۱۰) و (۱۱۱) مورد بررسی قرار خواهیم داد. با کمک این مدل قادر خواهیم بود علاوه بر بررسی تاثیر تعداد لایه‌های ماده در مقدار نقطه ذوب، نقش جهت‌گیری کریستالی را نیز در این پدیده محاسبه و تحلیل نماییم.

## ۲- شرح مدل

با توجه به رابطه (1) در نقطه ذوب بالک ماده تمامی اتم‌ها از انرژی یکسانی برخوردار هستند. انرژی کل ماده از انرژی اتم‌های حجمی، سطحی و گوشه‌های آن تشکیل شده است. بنابراین، مطابق مراجع [16,17] و با در نظر گرفتن انرژی‌های سطحی می‌توان نوشت،

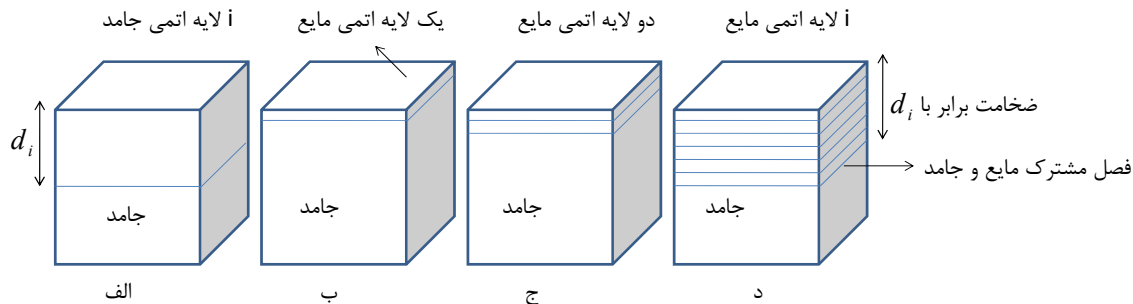
$$\Sigma G = nG + A\sigma + \dots \quad (2)$$

که در آن  $\Sigma G$  انرژی آزاد گیبس کل ماده در واحد  $[kJ]$ ،  $n$  تعداد مول ماده،  $G$  انرژی آزاد گیبس اتم‌های درونی در واحد  $[kJ/mol]$ ،  $A$  مساحت در واحد  $[m^2]$  و  $\sigma$  انرژی آزاد سطحی در واحد  $[J/m^2]$  می‌باشد.

بنابراین، با کوچک‌نازک کردن ماده (از حجم به سطح و یا نانو) تاثیرات قسمت  $A\sigma$  می‌تواند معادله (2) را تغییر داده و بدین‌وسیله مقدار عددی نقطه ذوب را نیز در

اتم‌های لایه جامد در نظر گرفته شده در (شکل ۱-الف) مجموع اتم‌های سطحی و اتم‌های درونی آن می‌باشد، بنابراین، می‌توان نوشت:

بخش دوم رابطه (3) نیز با در نظر گرفتن مقدار عددی  $\sigma_{sg}(T)$  با توجه به نتایج [21] قابل محاسبه می‌باشد.



شکل ۱. شماتیک ذوب لایه‌های فلزی بر روی ستون فلزی زیر لایه خود از حالت الف تا د.

شده است، لذا مقادیر  $V_s$ ،  $A_s^{sub}$  و  $A_s^{sur}$  را می‌توان بر حسب  $a$  و  $d_i$  به ترتیب با  $V_s = a^2 d_i$ ،  $A_s^{sub} = a^2$  و  $A_s^{sur} = (a^2 + 4ad_i)$  جایگزین نمود. بنابراین، با بازنویسی انرژی آزاد گیبس برای شکل ۱ خواهیم داشت:

$$\Sigma G_s^o(T, i) = (V_s / V_m) G_s^o(T) + (a^2 + 4ad_i) \sigma_{sg} + 2a^2 \sigma_{sg} \quad (6)$$

۲-۲- مدل انرژی‌های فاز مایع (لایه‌های ذوب شده)

حال چنانچه بطور مشابه محاسبات انرژی آزاد گیبس را برای لایه‌های ذوب شده در شکل ۱ انجام دهیم خواهیم داشت:

$$\Sigma G_l^o(T, i) = n_l^i G_l^o(T) + A_l^{sur} \sigma_{lg} + A_l^{sub} W_{ls} \quad (7)$$

که در آن  $n_l^i$  تعداد مول کل اتم‌های لایه مایع،  $G_l^o(T)$  انرژی گیبس حرارتی لایه مذاب در واحد [kJ/mol]،  $A_l^{sur}$  مساحت سطح قسمتی از مایع در تماس با گاز و  $A_l^{sub}$  مساحت قسمتی از مایع در تماس با سطح جامد زیرین در واحد [m<sup>2</sup>]،  $\sigma_{lg}$  انرژی فصل مشترک مایع-گاز (کشش سطحی) در واحد [J/m<sup>2</sup>] و  $W_{ls}$  استحکام پیوند

$$n_s^t = n_s^b + n_s^{sur} \quad (4)$$

که در آن  $n_s^b$  تعداد مول اتم‌های درونی و  $n_s^{sur}$  تعداد مول اتم‌های سطحی می‌باشند.

اگر حجم کل اتم‌های لایه جامد را  $V_s$  در نظر بگیریم،  $n_s^t$  برابر با  $n_s^t = V_s / V_m$  خواهد بود که در آن  $V_m$  حجم مولی در واحد [m<sup>3</sup>/mol] می‌باشد. همچنین با تعریف کمیت مساحت سطح مولی ( $w_{sg}$ ، مساحتی که یک مول از اتم‌های سطحی ماده اشغال می‌کند در واحد [m<sup>2</sup>/mol])، می‌توان تعداد مول اتم‌های سطحی را از رابطه  $n_s^{sur} = A_s^{sur} / w_{sg}$  به دست آورد، مقادیر  $w_{sg}$  صفحات کریستالی متفاوت در مرجع [21] محاسبه شده است.

جهت بدست آوردن استحکام پیوند اتم‌های موجود بر روی وجه پایینی (فصل مشترک جامد و مایع) با استفاده از رابطه دوپره<sup>۱</sup> خواهیم داشت:

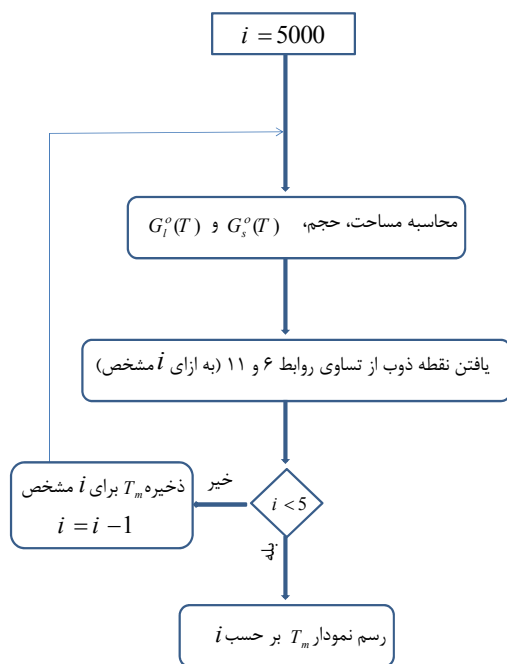
$$W_{ss} = \sigma_{sg} + \sigma_{sg} - \sigma_{ss} \quad (5)$$

با توجه به اینکه  $\sigma_{ss}$  برابر با صفر می‌باشد، رابطه (5) را می‌توان بصورت  $W_{ss} = 2\sigma_{sg}$  نوشت. در شکل ۱ اندازه ضلع مقطع مربع  $a$  و ضخامت مقطع  $d_i$  در نظر گرفته

<sup>1</sup>Dupre

$$G_i^o(T, i) = (V_s / V_m) G_i^o(T) + \left( \frac{4\alpha d_i + 3\alpha^2}{w_{sg}} (\alpha \Delta_v H - T \Delta S) \right) \quad (11)$$

با مساوی قرار دادن دو رابطه (۶) و (۱۱) می‌توان تاثیر انرژی‌های سطحی بر نقطه ذوب تعادلی را با تغییر در تعداد لایه‌ها محاسبه نمود. به عبارت دیگر، نقطه ذوب تعادلی به ازای  $i$  های مختلف (از ۵۰۰۰ تا ۵) محاسبه می‌شود. از آنجایی که جایگذاری و حل معادلات مربوطه و یافتن نقطه ذوب به صورت دستی مقدور نیست، برنامه‌ای به زبان ویژوال بیسیک نوشته شد که الگوریتم کلی آن در شکل ۲ نشان داده شده است.



شکل ۲. الگوریتم محاسباتی

### ۳- محاسبات عددی و تحلیل نتایج

با توجه به مدل ارائه شده در بخش قبل، مهمترین پارامترهایی که برای محاسبات عددی ذوب سطحی لایه-

(انرژی چسبندگی) اتم‌های مایع در تماس با جامد در واحد  $[J/m^2]$  می‌باشد.

مقدار عددی  $G_i^o(T)$  مشابه با  $G_s^o(T)$ ، از مقادیر انتالپی  $H_i^o$  و انتروپی  $S_i^o$  حرارتی حالت مذاب فلز مس و با توجه به داده‌های ظرفیت گرمایی مذاب فلز مس در فشار ثابت و از مراجع [17-19] بدست می‌آیند. با توجه به شکل ۱ برای تحلیل فرایند ذوب در هر مرحله (یک ضخامت خاص) تعداد معینی از لایه‌های جامد به مایع تبدیل فاز/حالت خواهند داشت، بنابراین، اگر تعداد اتم-های درونی در دو فاز را برابر فرض کنیم ( $n_i^t = n_s^t$ )، آنگاه خواهیم داشت ( $n_i^{sur} = n_s^{sur}$ ). همچنین با فرض اینکه مذاب یک فلز بطور کامل سطح جامد خود را تر می‌کند، انرژی اتم‌های موجود در فصل مشترک مایع-جامد به صورت زیر قابل محاسبه می‌باشد.

$$W_{ls} = 2\sigma_{lg} \quad (8)$$

با در نظر گرفتن این نکته که فاز مایع از شکل هندسی مشخصی برخوردار نمی‌باشد، برای محاسبه مساحت آن از رابطه تعداد اتم‌های سطحی و مساحت سطح مولی به صورت زیر استفاده می‌کنیم،

$$as n_s^{sur} = n_i^{sur} \Rightarrow \frac{A_s}{w_{sg}} = \frac{A_l}{w_{lg}} \Rightarrow A_l = A_s \frac{w_{lg}}{w_{sg}} \quad (9)$$

که در این رابطه  $n_s^{sur}$  و  $n_i^{sur}$  به ترتیب تعداد مول اتم‌های سطحی در فاز مایع و جامد می‌باشند. به دلیل عدم در اختیار بودن مقدار دقیقی برای  $w_{lg}$  با توجه به [22] می‌توان نوشت:

$$w_{lg} \sigma_{lg} = \alpha \Delta_v H - T \Delta S \quad (10)$$

که در این رابطه  $\Delta_v H$  انتالپی تصعید در واحد  $[kJ/mol]$ ،  $\Delta S$ ، انتروپی تصعید فلز مس در واحد  $[kJ/molK]$  و  $\alpha$  نسبت پیوندهای شکسته شده در فصل مشترک مایع-گاز می‌باشد [22].

می‌باشد، بنابراین، انتظار خواهیم داشت که ذوب سطحی در صفحات کریستالی متفاوت فلز مس مقادیر متفاوتی را نشان دهد. در واقع برحسب اینکه اتم‌های سطحی ماده مورد نظر در کدام صفحه کریستالی از ساختار  $fcc$  فلز مس جهت‌گیری کنند، تحقق شرایط ذکر شده در نظریه لیندمن به علت اینکه تعداد اتم‌ها و یا تراکم اتمی برای صفحات مختلف ساختار  $fcc$  متفاوت است نیز برای صفحات مختلف فرق خواهد کرد و در نتیجه نقطه ذوب سطحی برای صفحات مختلف در ساختار کریستالوگرافی مس نیز متفاوت خواهد بود. بنابراین در معادله (6) علاوه بر تغییر ضخامت با افزایش تعداد لایه‌ها، نحوه تغییر و افزایش لایه‌ها برای صفحات مختلف نیز متفاوت می‌باشد. برای بررسی این پدیده سه صفحه متفاوت (۱۰۰)، (۱۱۰) و (۱۱۱) را برای فلز مس محاسبه نموده که نتایج آن در شکل ۵ به همراه نتایج آزمایشات و تحلیل‌های شبیه سازی شده موجود در مراجع نشان داده شده‌اند.

همان‌طور که ملاحظه می‌شود کاهش دما برای صفحه (۱۱۱) کمتر از دو صفحه دیگر (۱۰۰) و (۱۱۰)، و کاهش دما برای صفحه (۱۰۰) نیز کمتر از صفحه (۱۱۰) می‌باشد. می‌توان چنین نتیجه گرفت که هرچه چگالی اتمی صفحه‌ای بیشتر و یا به عبارت دیگر صفحه‌ای با تراکم اتمی بیشتر داشته باشیم، به علت اینکه اتم‌های سطحی تعداد اتم همسایه بیشتری خواهند داشت و یا به عبارت دیگر اتم‌های سطحی تحت تاثیر تعداد همسایه بیشتری در صفحات فشرده‌تر هستند، بنابراین، نیاز به دمای بالاتری دارند تا ارتعاشات اتم‌های آن‌ها به مقدار لازم جهت انجام استحاله ذوب برسد. بنابراین، در صفحات با چگالی اتمی بیشتر ذوب سطحی در دمای بالاتری روی می‌دهد و نقطه ذوب سطحی در این صفحات سریعتر به نقطه ذوب بالک می‌رسد.

شکل ۵ نتایج محاسبات ذوب صفحات کریستالی متفاوت مس را بر حسب ضخامت لایه‌ها با مقایسه با نتایج و مشاهدات موجود در مراجع را نشان می‌دهد. همان‌طور که

های فلز مس مورد استفاده قرار گرفته‌اند، شامل  $C_p$  جامد و مایع و خصوصیات صفحات کریستالی به ترتیب در جدول ۱ و ۲ آورده شده است. در این محاسبات قطر اتمی فلز مس ۰.۲۹ نانومتر و حجم مولی آن  $۰.۰۰۰۰۰۷۱۱$  متر مکعب بر مول در نظر گرفته شده است.

با توجه به شرط تعادل ترمودینامیکی در فرایند ذوب (رابطه (1))، و با استفاده از رابطه (6) و (11) به ترتیب برای فاز جامد و مایع، با تغییر در تعداد لایه‌ها ( $i$ ) می‌توان تاثیر انرژی‌های سطحی را در مقدار نقطه ذوب تعادلی آن‌ها محاسبه نمود. برای انجام این محاسبات در حال حاضر از یک برنامه دست نوشته شخصی که در حال تکمیل می‌باشد استفاده می‌کنیم. با در نظر گرفتن یک لایه بیرونی و یک لایه اتمی در فاز جامد (به عنوان زیر لایه فاز مایع) به همراه در نظر گرفتن یک لایه اتمی به عنوان فصل مشترک هر یک از این دو لایه (سطح بیرونی و زیر لایه) با لایه‌های درونی به عدد ۵ به عنوان حداقل تعداد لایه‌های محاسباتی در هنگامی که تنها یک لایه کاملاً درونی را نظر بگیریم خواهیم رسید.

همان‌طور که در شکل ۳ ملاحظه می‌شود، با تغییر تعداد لایه‌ها نقطه ذوب نیز تغییر می‌کند، به عبارت دیگر وقتی تعداد لایه‌های در نظر گرفته شده به تدریج کاهش داده می‌شوند، به علت اینکه تاثیر اتم‌های سطحی (افزایش نسبت سطح به حجم) بیشتر از اتم‌های درونی می‌شوند، تاثیر بخش‌های انرژی سطحی در رابطه‌های (6) و (11) در انرژی آزاد گیبس بیشتر شده و باعث کاهش نقطه ذوب می‌شود. البته با افزایش تعداد لایه‌ها نقطه ذوب به تدریج در اثر کم شدن اثر اتم‌های سطحی نسبت به اتم‌های درونی، به نقطه ذوب ماده بالک نزدیک‌تر می‌شود که این امر در مورد صفحه (۱۰۰) فلز  $Cu$  در تعداد لایه ۵۰۰۰ (ضخامت  $۱۱۸۳.۹۷۳nm$ ) رخ داده است.

به علت اینکه اتم‌های سطحی تعداد همسایگان کمتری نسبت به اتم‌های درونی ماده دارند و ساختار و جهت‌گیری کریستالوگرافی ماده تعیین کننده تراکم اتم‌های سطحی

قادر است ضخامت لایه‌ها و همینطور تعداد لایه‌های بررسی شده در [23] و [24] را نیز مشخص سازد.

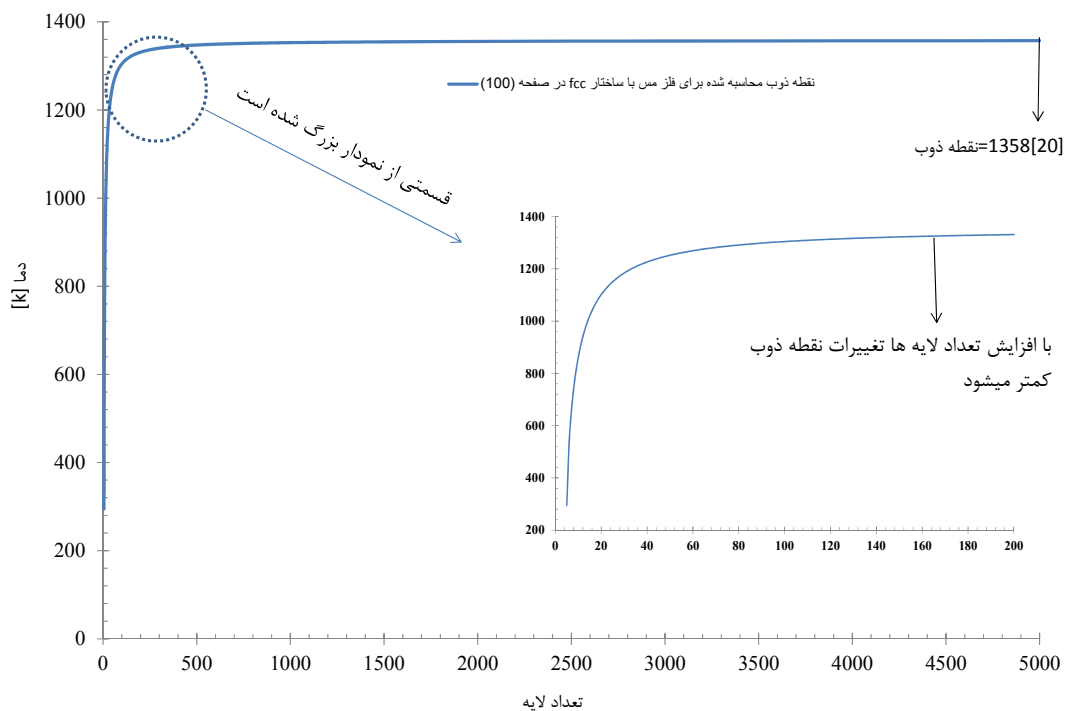
در شکل ۵ نشان داده شده است، آزمایشات تجربی و شبیه سازی مطابقت خوبی را با محاسبات ما نشان می‌دهند. علاوه بر این الگوریتم محاسباتی ما به سادگی

جدول ۱. پارامترهای استفاده شده برای محاسبه ظرفیت گرمایی مس

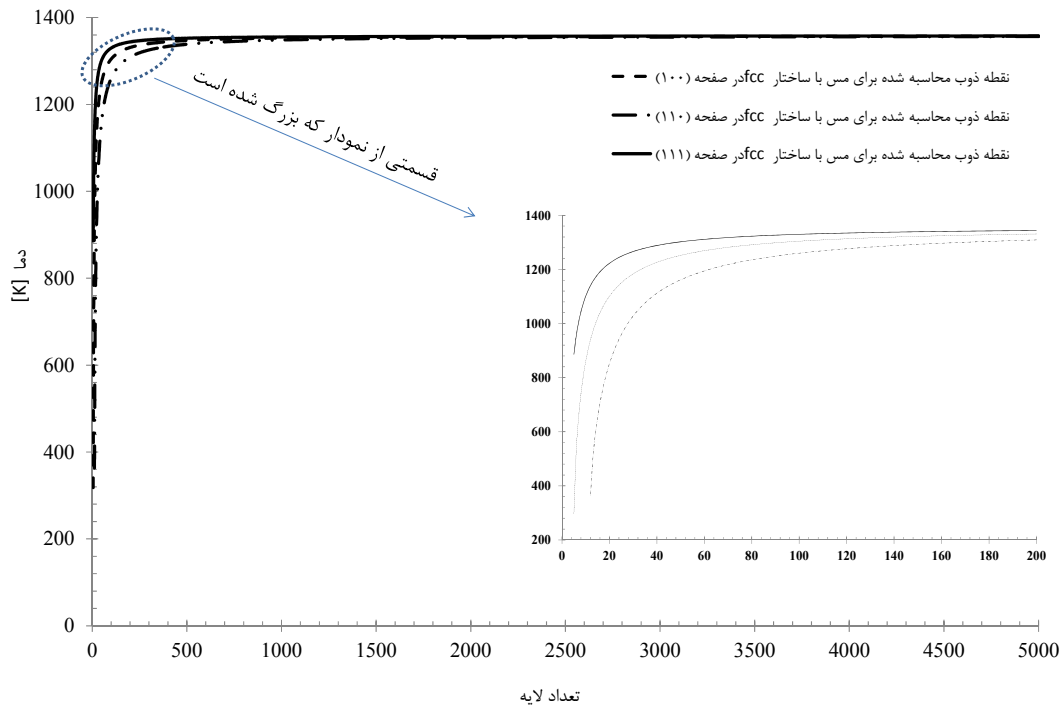
$C_p=A+BT+CT^2+DT^3+E/T^2$	A [J/mol K]	B [J/mol K <sup>2</sup> ]	C [J/mol K <sup>3</sup> ]	D [J/mol K <sup>4</sup> ]	E [J K/mol]
برای فاز جامد	۱۷.۷۲۸۹۱	۲۸.۰۹۸۷	-۳۱.۵۲۵۸۹	۱۳.۹۷۲۴۳	۰.۰۶۸۶۱۱
برای فاز جامد	۳۲.۸۴۴۵	-۰.۰۰۰۰۰۸۴	۰.۳۳۳۳۳۲	-۰.۰۰۰۰۰۰۴	-۰.۰۰۰۰۰۰۲۸

جدول ۲. خصوصیات صفحات کریستالی

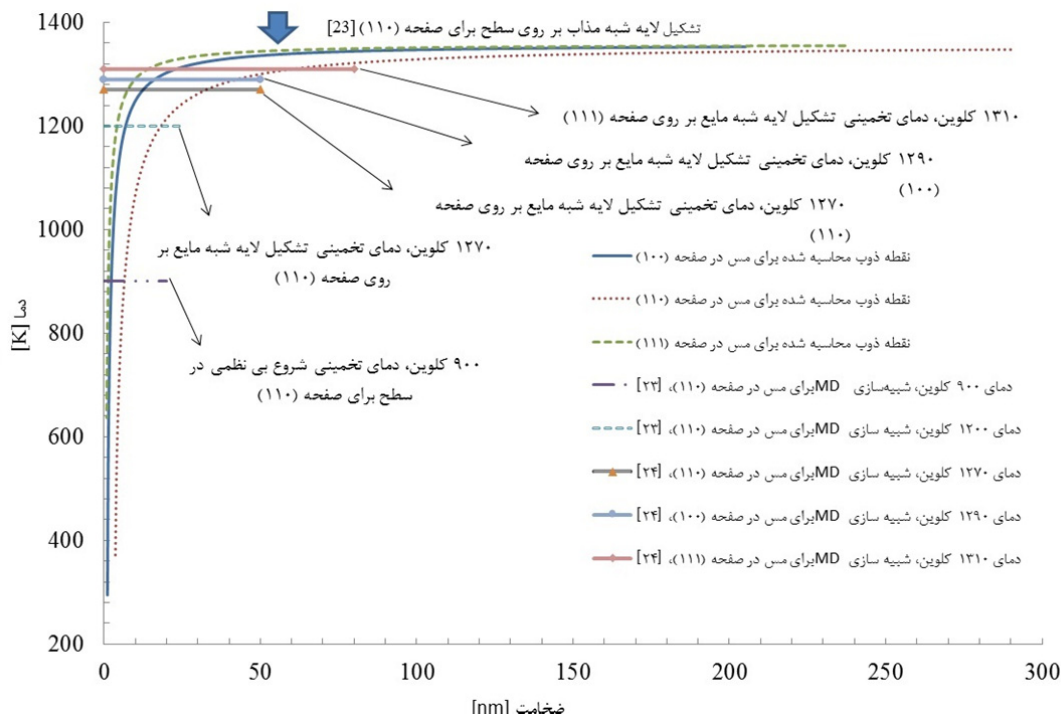
	صفحه (۱۰۰)	صفحه (۱۱۰)	صفحه (۱۱۱)
$w_{sg}$ [mol/m <sup>2</sup> ]	۵۰۶۲۸.۲	۷۱۵۹۴.۳۳	۴۴۷۴۹.۶۱
$\sigma_{sg,0K}$ [J/m <sup>2</sup> ]	۲.۲۲	۲.۵۲	۲.۲۴
$\sigma_{sg,298K}$ [J/m <sup>2</sup> ]	۲.۲۱	۲.۵۲	۲.۲۳



شکل ۳. نتایج محاسبات تغییر نقطه ذوب سطحی با افزایش لایه‌ها برای صفحه (100) فلز مس.



شکل ۴. نتایج محاسبات تغییر نقطه ذوب لایه سطحی با تغییر صفحه کریستالی برای فلز مس با ساختار کریستالوگرافی *fcc* در ضخامت‌های متفاوت.



شکل ۵. مطابقت نتایج محاسبات ذوب لایه سطحی صفحات کریستالی فلز مس با داده های مراجع موجود.



## ۴- نتیجه گیری

تنها ضریب پرشوندگی اتم‌های سطحی در نقطه ذوب سطحی آن‌ها تاثیر گذار است، بلکه انرژی سطحی آن‌ها نیز نقش مهمی را ایفا می‌کند و در واقع تقابل هندسه اتم‌های سطحی (پر شوندگی) و انرژی سطحی لایه‌ها تعیین کننده مقدار افت در نقطه ذوب صفحات می‌شود. محاسبات مربوط به فلز مس FCC نشان داد که افت نقطه ذوب لایه‌های (۱۰۰)، (۱۱۰) و (۱۱۱) به ترتیب کاهش می‌یابد. نتایج محاسبات همچنین مطابقت خوبی را با آزمایش‌ها و خروجی‌های شبیه‌سازی‌های موجود در مراجع نشان می‌دهد.

با در نظر گرفتن اثر اتم‌های سطحی و اعمال تاثیر انرژی آن‌ها در انرژی آزاد گیبس مشاهده شد که با تغییر در تعداد لایه‌های سطحی، نقطه آغاز استحاله ذوب تغییر می‌کند و با کاهش لایه به لایه ضخامت لایه سطحی شاهد افت نقطه ذوب می‌باشیم. همچنین ملاحظه شد که تغییر در دمای استحاله ذوب پدیدای است وابسته به جهت‌گیری کریستالوگرافی و در هر صفحه مجزای ساختار FCC مربوط به مس، مقدار افت دمای شروع استحاله متفاوت می‌باشد. نتایج فوق همچنین روشن ساخت که نه

## ۵- منابع

- [1] Jiang, Q., Wen, H., (2011). "Thermodynamics of Materials". Berlin: Springer.
- [2] Yaghmaee, MS., Shokri, B., (2007). "Effect of size on bulk and surface cohesion energy of metallic nano particles". Smart Materials and Structures, Vol. 16, pp. 349-354
- [3] Chamaani, A., Marzbanrad, E., Rahimipour, MR., M. Yaghmaee, MS., Aghaei, A., DarvishKamachali, R., YasharBehnamian., (2011). "Thermodynamics and molecular dynamics investigation of possible new critical size for surface and inner cohesive energy of Al nanoparticles". Nanoparticle Research, Vol. 13, pp. 6059-6067
- [4] Mei, QS., Lu, K., (2007). "Melting and superheating of crystalline solids: from bulk to nanocrystals" Progress in Material Science, Vol. 52, pp. 1175-1262
- [5] Kaptay, G., Csicsovszki, G., Yaghmaee, MS., (2003). "An absolute scale for the cohesion energy of pure metals". Materials Science Forum. 414-415, pp. 235-240
- [6] W. Sutherland, Philos. Mag 32(1891)42
- [7] F. A. Lindemann, Z. Phys 11(1910)609
- [8] Hoss, A., Nold, M., von P. Blanckenhagen, Mayer, O., (1992). "Roughening of surface initiate melting". Phys Rev B, Vol. 45, pp. 8714
- [9] Hakkinen, H., Manninen, M., (1992). "Computer Simulation of disorder and premelting of low index faces of copper". Phys Rev B, Vol. 46, pp. 1725
- [10] Georgiev, N., Pavlovska, A., Bauer, E., (1995). "Surface disordering without surface roughening". Phys Rev B, Vol. 52, pp. 2878
- [11] Chen Et., Barnett, R. N., Landman, U., (1990). Phys Rev B, Vol. 4, pp. 1439
- [12] Frenken, W. Joost, M., Van der Veen, J. F., (1985). "Observation of surface melting". Phys Rev, Vol. 54, Num. 2
- [13] Frenken, W., Joost, M., Aree, Peter, M., J., and van der Veen, J., Friso, (1986). "Observation of surface initiate melting" Phys Rev B Vol. 34, Num. 11
- [14] Frenken, J. W. M., Van der Veen, J. F., (1985). "Dynamics and melting of surface". Phys Rev Lett, Vol. 134, Num. 54
- [15] Di Tolla, F. D., Erio, T., F. Ercolessi. Conference proceedings, "Monte Carlo and molecular dynamics of condensed matter systems", Vol. 49. Bologna: SIF; 1996 [Chapter 14]

- [16] Atkins,P.,W, (2001). "Physical Chemistry", 6<sup>th</sup>edn (Oxford: University Press)
- [17] Sun.,Ch q, Wang.,Y, Tay.,BK, Li.,S, Huang.,H, Zhang.,Y, (2002). "Correlation between the melting point of nanosolids and the cohesive energy of a surface atom". J.Phys.Chem.B, Vol. 106, pp. 10701-5
- [18] Barin I, (1993). "thermodynamical data of pure substances", VCH, Weinheim,
- [19] Chase.,MW, (1985). "Janaf thermochemical tables", J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 1,Suppl. 1
- [20] Thermodynamic Tables From National Institute of Standards and Technology  
<http://www.nist.gov/index.html>
- [21] Yaghmaee.,MS, Riahifar.,R, Jahangir.,V, "Thermodynamics modeling of the surface cohesive energy and interfacial energy (solid-gas) of unary systems for different crystallographic structures and planes", Project no. 321391002, Materials and Energy Research Center, 1391, Iran
- [22] Kaptay.,G, Bader.,E, Bolyan.,L. (2000). "Interfacial faces and energies relevant to production of metal matrix composites". Material Science Forum 329-330, pp. 151-156
- [23] Barentt.,R.,N, Landman.,Uzi, (1991). "Surface premelting of Cu (110)" Phys Rev B Vol. 44, pp. 7
- [24] Kojima.,R, Susa,M, (2002). "Surface melting of copper with (100), (110), and (111) orientations in term of molecular dynamics simulation", High Temperatures - High Pressures, Vol 34(6), pp. 639 – 648.