Archive of SID

شانزدهمین سمینار ملی مهندسی سطح
بهمن‌ماه ۱۳۹۴
انجمن علوم و تکنولوژی سطح ایران

مدل سازی انرژی سطحی نانو ذرات با عدد همسایگی میانگین

سعید سخنور[۱]، محمود علی اف خضرائی[۲]،سپهر غفاری[۳]

[۱]. دانشگاه تربیت مدرس (دانشجوی کارشناسی ارشدمهندسی مواد)
[۲]. دانشگاه تربیت مدرس (استادیار بخش مهندسی مواد)
[3]. دانشگاه تربیت مدرس (دانشجوی کارشناسی ارشد مهندسی مواد)

چکیده

در این مقاله رابطه ای به منظور نمایش وابستگی میان عدد همسایگی میانگین و انرژی سطحی نانو ذرات ارائه شده است به طوریکه نشان دهنده تساوی نسبت انرژی سطحی نانو ذرات به بالک آن را با نسبت عدد همسایگی میانگین به بالک آن می باشد.همچنین در این مقاله نشان داده شده است با افزایش اندازه ذرات در ابعاد نانو تا حد بالک آن انرژی سطحی آن ذره افزایش خواهد یافت و این مدل ریاضی برای نو ذرات طلا و تنگستن محاسبه شده و با داده های آزمایشگاهی آن ها مقایسه شده است.

واژه‌های کلیدی: انرژی سطحی، عدد همسایگی میانگین، نانو ذرات، عدد همسایگی

[1]. Saeedsokhanvar48@email.com
[۲]. alioftmu2@gmail.com
3.sepehr_ghf@yahoo.com

www.SID.ir

Archive of SID

۱- مقدمه:

نانو ذرات به دسته ای از مواد فلزی می گویند که به طور عمومی دارای قطری زیر ۱۰۰nm می باشند .نانو ذرات فلزی دارای خواص مختلف الکتریکی، مغناطیسی، نوری، شیمیایی و فیزیکی هستند. به منظور هر چه بهینه تر بهره بردن از این ویژگی ها لازم است بتوان وابستگه آن ها را به اندازه ذره بررسی کرد. یکی از علل این تغییرات نسبت بالای سطح به حجم در ذرات سایز پایین می باشد.

نانوذرات فلزی دارای گستره ی کاربرد وسیعی می باشند و نانوذرات طلا را می توان به عنوان حامل دارو، بیو حسگر ها، و یا نشان گذار های خنثی استفاده کرد. نانو ذرات نقره به علت سمی بودن برای نابود مردن باکتری ها مورد استفاده قرار می گیرد. دیگر فازات چون آلومینیوم نیز به علت داشتن آنتالپی بالای احتراق به عنوان جزء تامیین کننده انرژی کاربرد دارد.

خصوصیات ترمودینامیکی نانو ذرات (نانو ذرات,نانوسیم و نانوفیلم) با مواد بالک متفاوت بوده و وابسته به ابعاد است. برای طراحی مواد جدید ,باید این خصوصیات ترمودینامیکی را دانست ,و مدل های زیادی توسعه یافتند تا وابستگی انرژی سطح به ابعاد نانو جامدات را شرح دهند. یکی از خواص مهم جامد انرژی هم دوستی است که به طور مستقیم با عدد همسایگی رابطه دارد. انرژی هم دوستی خود وابسته به سایز ذرات می باشد. بسیاری از مدلها به بررسی و ایجاد ارتباط میان دمای ذوب، انرژی هم دوستی، عدد همسایگی و ابعاد نانو ذره پرداخته اند[1].در مدلی عطاریان و همکارانش مدلی ارائه داده اند که ارتباط میان انرژی همدوستی و عدد همسایگی بیان می کند و با استفاده از آن رابطه ای ما بین دمای ذوی و انرژی هم دوستی بست آورده اند[2]. در تحقیقی نیز آیوارد و همکارانش به بررسی تر شوندگی و رابطه آن با شکل سطح ذره پرداخته اند[۳]. در تحقیق دیگر که آقای هولر تغییرات خواص ذرات طلا را با کاهش سایز در ابعاد نانو بررسی کرده است و یکی از پارامتر های موثر نسبت عدد همسایگی سطح به بالک بیان کرده است[۴].

در این مقاله مدلی جدید بوسیله د وپارامتر میان عدد همسایگی در نانو ذره و انرژی سطح آورده شده است و در آخر نیز با چندین کار تجربی و نتایج شبیه سازی توسط Molcular dynamic مقایسه شده است.

۲- مدل:

محاسبه انرژی سطحی بر اساس قوانین اولیه (به عنوان مثال: نظریه تابیعت چگالی) یک روش جایگزین برای اندازه تجربی است. انرژی سطحی وابسته به سه پارامتر : طول پیوند، تعداد الکترون‌های ظرفیت و عدد همسایگی در سطح و در داخل ماده جامد است.[5]

۲-۱- محاسبه انرژی سطح با آنتالپی تصعید:

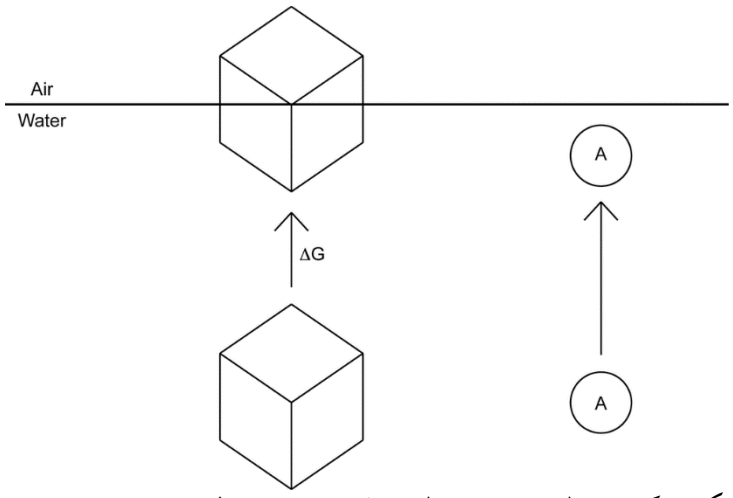
به منظور محاسبه انرژی سطحی مواد خالص، مواد کاملا یکنواخت و یک اتم منحصر به فرد می توان مواد را به صورت مکعب ساده مدل سازی کرد. در راستای حرکت یک مکعب از داخل ماده به سطح، انرژی لازم است. میزان این انرژی برابر انرژی سطحی است(شکل۱). که برابر با:

$$\gamma = \frac{(Z_s - Z_b)\varepsilon_.}{۲a_.} \qquad (1)$$

که در آن Z_b و Z_s به ترتیب عدد همسایگی بالک و سطح ماده است. $a_.$ سطح اتم منحصر به فرد و $\varepsilon_.$ انرژی پیوند بین دو اتم است. سطح یک اتم متناسب با حجم آن است.

www.SID.ir

Archive of SID



شکل۱-مدل مکعبی که به منظور تخمین سطح انرژی در مواد خالص مورد استفاده قرار می گیرد.[۶]

$$a_{\circ} = V^{۲/۳} = (\frac{\overline{M}}{\rho N_A})^{۲/۳} \quad (2)$$

که در آن $\overline{M}$ جرم اتمی، ρ چگالی ماده و N_A برابر عدد آووگادرو است.

به منظور تعیین انرژی پیوند بین دو اتم، باید همه نیروهای بین اتمی در ماده شکسته شود. این امر امکان تحقیق بر روی بر همکنش‌هایی که بر روی دو اتم رخ می دهد را خواهد داد. تعداد این اتم ها برابر با $N_A Z$ خواهد بود، که حداقل نصف این عدد بین این اتم ها، پیوند برقرار است. در هنگام تصعید یک ماده خالص، نیروهای بین اتمی، اتم‌ها شکسته می‌شوند. در نتیجه تغیر حالت ماده از جامد به گاز رخ خواهد داد.

$$\frac{۱}{۲} N_A Z \quad (3)$$

۲-۲- عدد همسایگی میانگین در نانو ذرات:

ما پارامتر Z_{LP} را به عنوان عدد همسایگی در شبکه و Z_{SP} را به عنوان عدد همسایگی در صفحات کریستالی در ذرات تعیین کردیم. توجه شود که Z_{SP} تعداد پیوند های سطحی مربوط به هر یک از اتم های سطح، بدون توجه به پیوند های آن ها با اتم های داخلی می باشد. حال یک پارامتر دیگر را تعریف می کنیم: عدد همسایگی میانگین نانو ذرات ($\hat{Z}_P$)، که میانگین عدد همسایگی در داخل و سطح شبکه یک نانو ذره می باشد.

$$\hat{Z}_P = \sum_{k=۱}^{n_i} Z_{Lp,k} + \sum_{j=۱}^{n_s} Z_{Sp,j} / n_t \quad (4)$$

که در آن n_s و n_i و n_t به ترتیب تعداد اتم های صفحه، اتم های داخلی، و تمامی اتم های موجود در نانو ذره می باشند، $Z_{LP,k}$ و $Z_{SP,j}$ به ترتیب عدد همسایگی شبکه و سطحی می باشند. فرض ما بر آن است که برای یکه نانوذره با اندازه مشخص $Z_{LP,k}$ برای اتم های داخلی یکسان می باشد($Z_{LP,k}=Z_{LP}$) و $Z_{SP,j}$ برای تمامی اتم های سطحی یکسان ($Z_{SP,j}= Z_{SP}$)، و $n_t = n_i + n_s$ بنابر این:

$$\hat{Z}_P = \frac{n_i Z_{LP} + n_s Z_{SP}}{n_i + n_s} \quad (۵)$$

www.SID.ir

Archive of SID

باید توجه کنیم که Z_{LP} و Z_{SP} می توانند با تغییر اندازه نانو ذره تغییر یابند.حال ما کسر اتم های داخلی و خارجی را تعریف خواهیم کرد، f_i و f_s که به ترتیب برابر $f_i = ns / (ni + ns)$ ، $(fi + fs = 1)$ می باشند، بنابر این می توانیم معادله دوم را به صورت $\hat{Z}_P = f_i Z_{LP} + f_s Z_{SP}$ بازنویسی کنیم.

ما همچنین پارامتر q را به عنوان نسبت عدد همسایگی سطحی به حجمی تعریف می کنیم: $q = \frac{Z_{SP}}{Z_{LP}}$ ، از این رو معادله(5) را می توان به صورت زیر بازنویسی کرد:

$$\hat{Z}_P = Z_{LP}(1-(1-q)f_s) \quad (6)$$

به منظور محاسبه $\hat{Z}_P$ می بایست تعداد کل اتم های صفحه ای و درون شبکه ای را محاسبه کنیم، و سپس مقدار f_s را برای نانو ذره محاسبه کنیم. تعداد اتم های صفحه ای و کل اتم ها در کار قبلی ما محاسبه شده اند [۲۷،۲۸] ، و با استفاده از آن ها f_s برابر می شود با :

$$f_s = \frac{۴P_S r}{P_L R + ۲P_S r} \quad (7)$$

ما می توانیم یک اندازه بحرانی را برای نانوذرات تعریف کنیم(D_0) که در آن تمامی اتم ها در سطح قرار خواهند گرفت، برای مثال. $n_i=0(f_i=0)$، یا $(n_s = n_t)$, $f_s = 1$. از معادله 8 داریم، $D_0 = 4r\ Ps/PL$. می توانیم معادله 7 را بر حسب D0باز نویسی کنیم:

$$f_s = \frac{۲D_۰}{D+D_۰} \quad (8)$$

۲-۳- تغییرات عدد همسایگی شبکه با اندازه نانو ذره:

معادله 9 f_s را به عنوان یک پارامتر بحرانی در بررسی اندازه نانو ذره بیان می کند و با جایگذاری در معادله 7 می توانیم $\hat{Z}_P$را بر اساس ذره نانوذره محاسبه کنیم:

$$\hat{Z}_P = Z_{LP}(1 - 2(1-q)\frac{D_۰}{D+D_۰}) \quad (9)$$

ما باید توجه داشته باشیم که Z_{LP} عدد همسایگی شبکه در یک نانو ذره است و به سایز آن بستگی خواهد داشت. معادله 9 تغییرات عدد همسایگی میانگین را بر حسب تغییرات سایز نانو ذره به نمایش می گذارد. برای ذرات بزرگ نزدیک به بالک $(D\to \infty)$ ، $\lim_{D\to\infty} Z_p$ برابر عدد همسایگی میانگین ماده بالک می باشد. با تعریف کردن این مقدار به عنوان $\hat{Z}_b$ (عدد همسایگی میانگین در بالک)، برای مثال. $\hat{Z}_b = \lim_{D\to\infty} Z_p$ از معادله 9 ، همچنین داریم: $\hat{Z}_b = \lim_{D\to\infty} Z_{Lp}$ (از آنجایی که دومین عبارت به صفر میل می کند). ار آنجایی که $\lim_{D\to\infty} Z_{Lp}$ عدد همسایگی اتم های شبکه در ماده بالک می باشد، می توان به این نتیجه رسید که عدد همسایگی میانگین بالک $(\hat{Z}_b)$، برابر است با عدد همسایگی بالک شبکه$(\hat{Z}_{Lb})$، برای مثال.$\hat{Z}_b = \hat{Z}_{Lb}$ هنگامی که $\hat{Z}_{Lb} = \lim_{D\to\infty} Z_{Lp}$. برای شبکه FCC داریم:

$$\hat{Z}_b = \hat{Z}_{Lb} = 12 \text{ و بنا بر این } \lim_{D\to\infty} Z_{Lp} = ۱۲$$

۲-۴- رابطه انرژی سطحی نانو ذرات با انرژی سطحی مواد بالک:

از معادله 1 برای مواد بالک داریم:

www.SID.ir

Archive of SID

$$\gamma_b = \frac{(Z_{sb} - Z_{lb})\varepsilon_.}{2a_.} \quad (10)$$

و برای نانو ذرات داریم:

$$\gamma_p = \frac{(Z_{sp} - Z_{lp})\varepsilon_.}{2a_.} \quad (11)$$

با فرض یکسان بودن $a_.$ و $\varepsilon_.$ برای نانو ذره و بالک و $Z_{sb} = Z_{lp}$ به علت وابسته بودن به ساختار شبکه ، با استفاده از معادلات ۱۱ و 10:

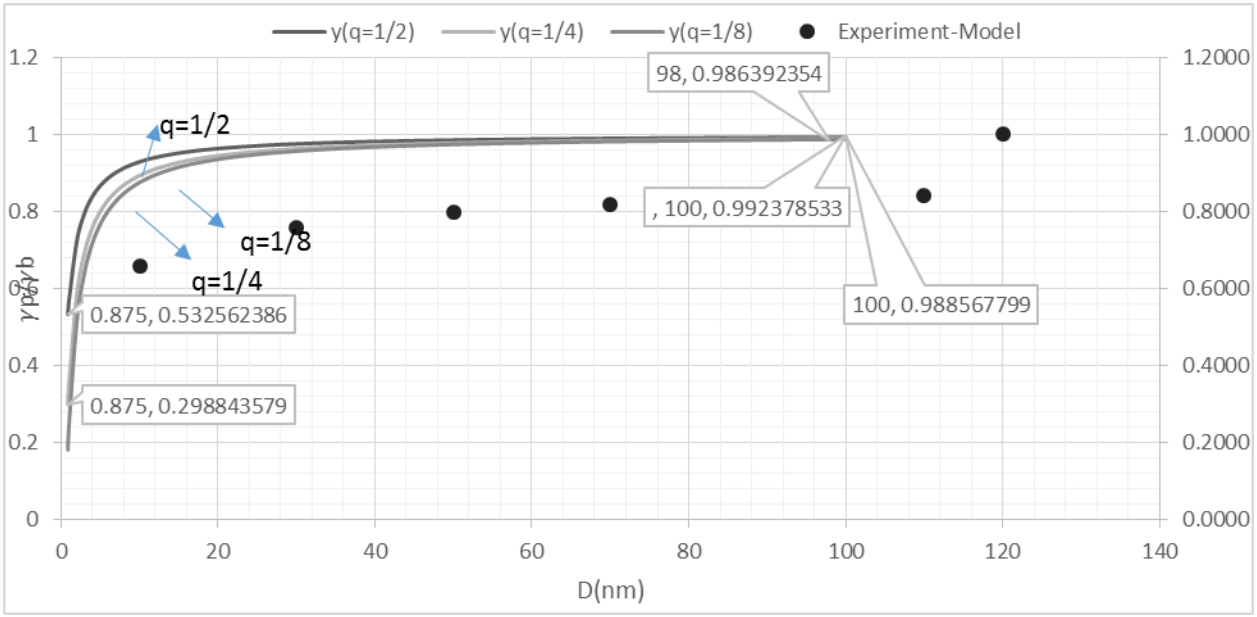
$$\frac{\gamma_p}{\gamma_b} = \frac{\bar{Z}_p}{Z_b} \quad (12)$$

و همچنین با بهره گیری از معادله 9 داریم:

$$\frac{\gamma_p}{\gamma_b} = \frac{Z_{LP}}{Z_b}\left(1 - 2(1-q)\frac{D_.}{D+D_.}\right) \quad (13)$$

۳-.نتیجه و بحث:

در ادامه، برای رسم معادله 13 این فرض صورت گرفته است که، $Z_{Lp} = Z_{Lb}$ یعنی عدد همسایگی شبکه ذرات مستقل از اندازه آن هاست که اگرچه در ارتباط با ذرات با اندازه بزرگ صدق می کند.(شکل 2)



شکل۲- تصویر حاصل از رسم معادله ۱۳ برای عنصر W با D_0= 0/768 nm [8]

برای تطبیق نتایج مدل خود از نتایج محاسباتی به کار رفته در مدل به کار رفته در تحقیق [۷] استفاده می کنیم که در آن مدل تطابق با نتایج تجربی بوسیله مقایسه با انرژی سطح بالک تجربی و تئوری داده شده است. رابطه مورد استفاده در مدل فوق الذکر عبارت می باشد از:

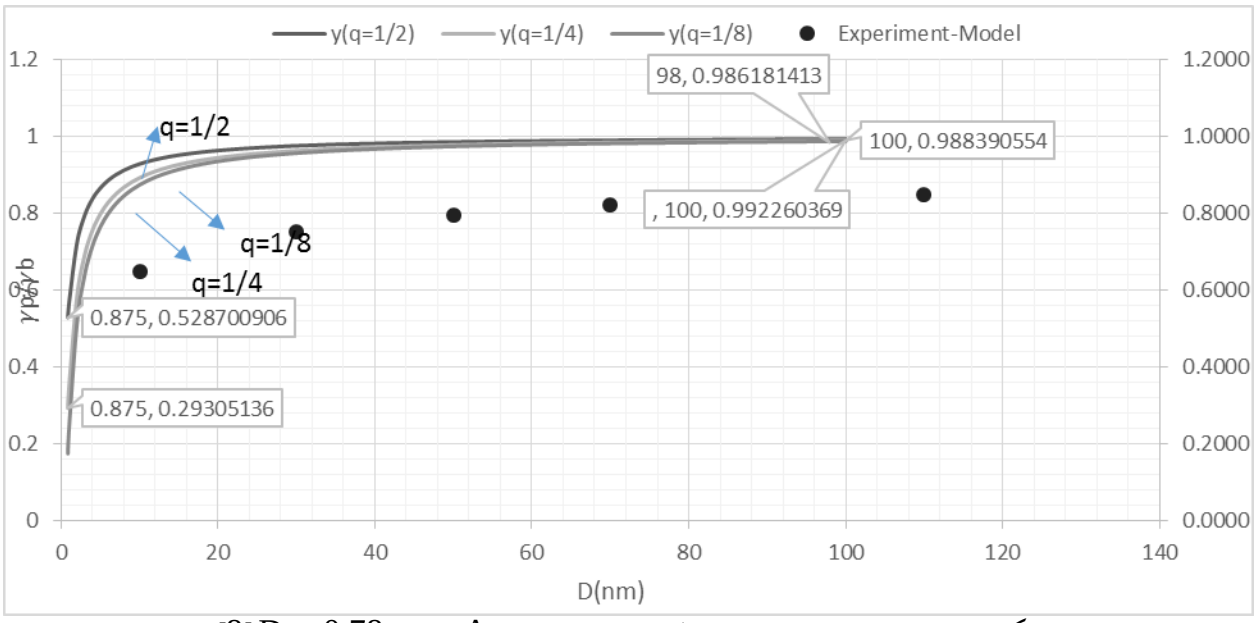
www.SID.ir

Archive of SID

$$\gamma_{particle} = \varphi^{-1}\left[\cdot.19\Delta\frac{\left[1-\left(\frac{3}{4}\right)\left(\frac{\mu}{\rho^{\frac{2}{3}}}\right)n_t^{-\frac{1}{3}}\right]E_c}{N}\right] \quad (14)$$

در شکل ۲ نقطه چین، داده های مدل/ تجربی را برای عنصر تنگستن نشان می دهد. همان طور که مشاهده می شود با افزایش اندازه دانه(D) در ابعاد نانو تا 100nm،با فرض ثابت بودن انرژی سطح بالک γ_b انرژی سطح نانو ذره افزایش یافته تا برابر با میزان بالک شود و این همان نتیجه مورد بحث این مقاله می باشد. میزان q به کارگرفته شده در هر کدام از ساختار ها بسته به نوع شبکه داخلی آن و نحوه قرار گیری اتم ها است. (مثلا برای شبکه FCC و سایز کوچک برابر ¼ و برای شبکه BCC و بزرگتر برابر ½ خواهد بود.)

در نمونه ای دیگر فرایند بالا را برای اتم های طلا انجام می دهیم و نتایج را با مدل خود بررسی می کنیم.



شکل۳- تصویر حاصل از رسم معادله ۱۳ برای عنصر Au با D_0= 0.78 nm [8]

در شکل ۳ نقطه چین، داده های مدل/ تجربی را برای عنصر طلا نشان می دهد و نیز تطابق در روند دو مدل قابل مشاهده می باشد اما بازه س داده ها دارای کمی اختلافات می باشد.

۴- نتیجه گیری:

در نهایت می توان گفت با استفاده از مدل ارائه شده که در آن از اعداد همسایگی سطحی و داخلی نانوذره و بالک، انرژی همدوستی و سایز ذرات کمک گرفته شده، می توان رابطه ای میان انرژی سطحی نانو ذره و بالک بر قرار و همچنین قطر ذرات براورد کرد. که با افزایش سایز ذرات تا حدود 100nm انرژی سطحی نانو ذرات افزایش می یابد تا به میزان انرژی سطحی ذرات بالک برسد. و بدین وسیله می توان در ارتباط با میزان تر شوندگی و سایر پارمتر های مربوزط به آن نظر داد.

www.SID.ir

Archive of SID

۵- مراجع:

[1] Q. Jiang, J.C. Li, B.Q. Chi, “Size-dependent cohesive energy of nanocrystals ”, 2002.

[2] M. Attarian Shandiza, A. Safaeia, “Modeling the cohesive energy and melting point of nanoparticles by their average coordination number”, Department of Materials Science and Engineering, Tarbiat Modares University, 2007.

[3] Robert Aveyard, “ Wettability of spherical particles at liquid surfaces”.

[4] D. Holec, “Size-dependent surface energies of Au nanoparticles”, 2015.

[٥] D.P. Woodruff, ed. "The Chemical Physics of Solid Surfaces", Vol. 10, Elsevier, 2002.

[6] Zisman, W. “Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution”. Advances in Chemistry Series 43: 1-51, 1964.

[7] Michael A. Asoro Desiderio Kovar, “Transmission Electron Microscopy Observations of Sublimation in Silver Nanoparticles”,Department of Mechanical Engineering, University of Texas at Austin, 2013.

[8] K.K. Nanda, S.N. Sahu, S.N. Behera, Phys. Rev. A 66 (2002) 013208.

www.SID.ir