

Audio test:

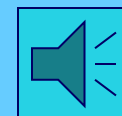


Kohezní a táhnutí NPů



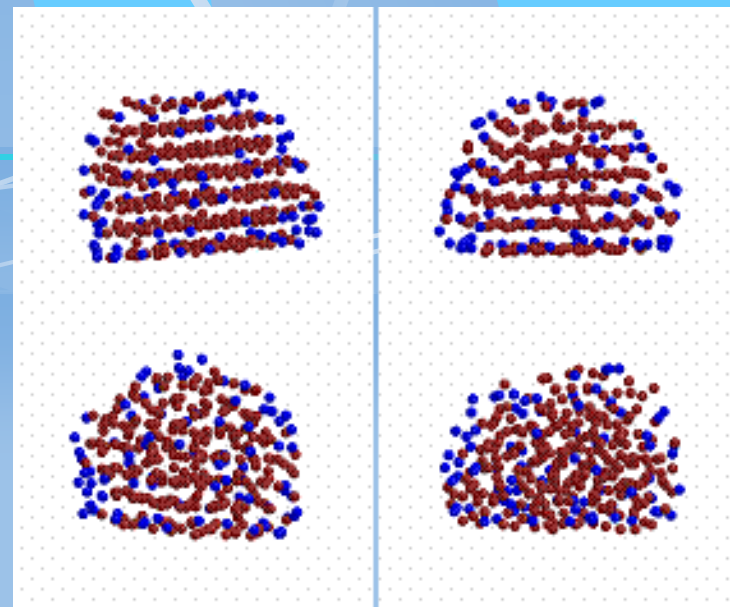
Brno, PS 2012

Start



Přednášející: doc. Jiří Sopoušek E-mail:
sopousek@mail.muni.cz, tel.: 549497138

Ofice: UKB A12/M231



Kohezní energie bulku

Kohezní energie je rozdíl energie atomů vázaných v pevné látce a energie jednotlivých atomů v plynné fázi

$$E_c = E_{\text{tot}}(A, g) + E_{\text{tot}}(B, g) - E_{\text{tot}}(AB, s) > 0$$

Přepočít
na 1 mol
nebo 1 atom
(NPs).

Závisí na charakteru vazby:

Iontová vazba - elektrostatické síly mezi ionty, lokalizované elektrony, vysoká vazebná energie.

Kovalentní vazba - sdílení valenčních elektronů mezi sousedními atomy, orientované vazby, vysoké až střední energie vazeb.

Kovová vazba - sdílení malého množství elektronů všemi atomy krystalu, volné elektrony, nízká vazebná energie

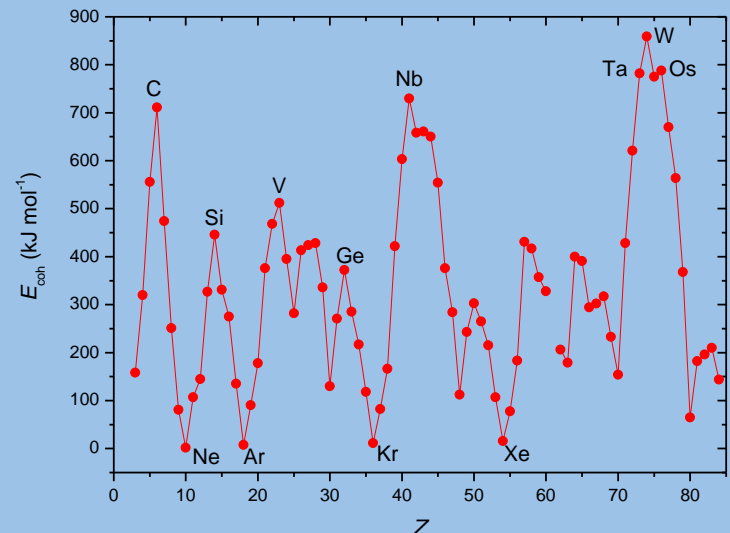
Slabé vazby - van der Waalsovy síly (dipól-ion, dipól-dipól, indukované dipóly), H-vazby

Tvoří-li se víceatomové molekuly v plynné fázi:

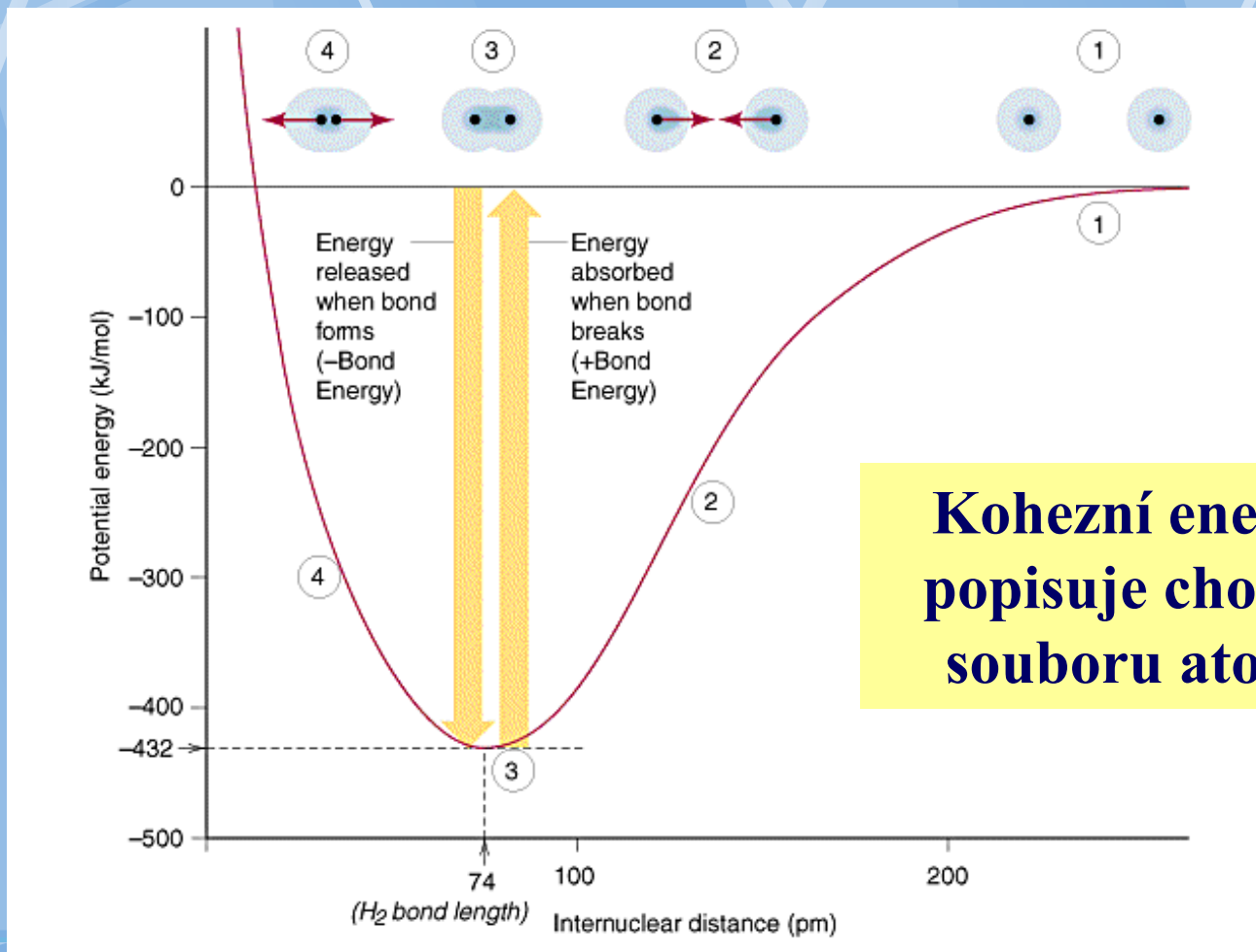
$$E_c = \frac{1}{2} E_{\text{tot}}(A_2, g) - E_{\text{tot}}(A, s)$$

Čisté kovy

$$E_c = E_{\text{tot}}(A, g) - E_{\text{tot}}(A, s)$$

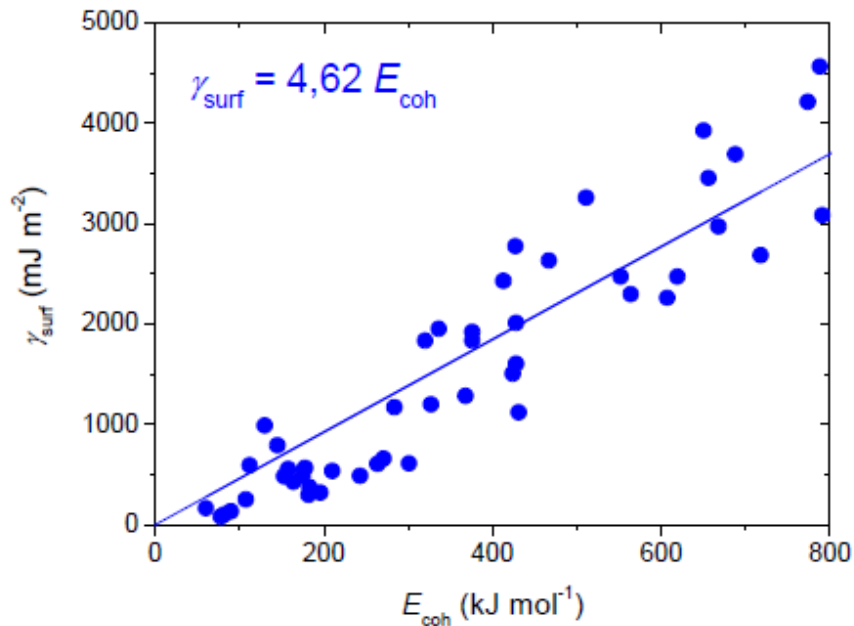


Kohezní energie vs. vazebná energie



**Kohezní energie
popisuje chování
souboru atomů**

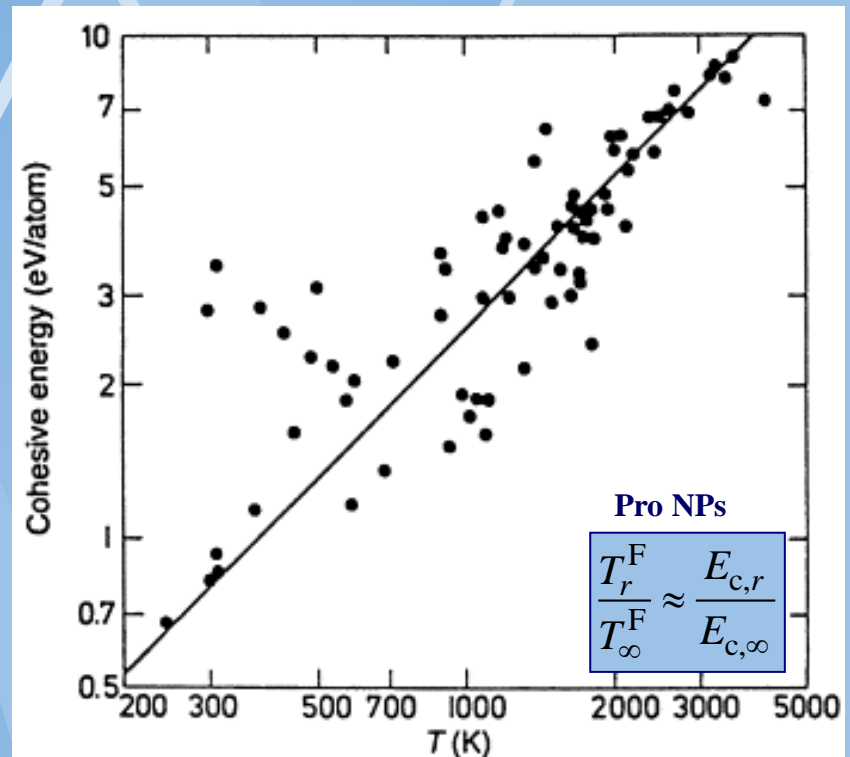
Korelace mezi povrchovou a kohezní energií pro bulk



Obrázek 2

Korelace mezi povrchovou a kohezní energií pro kovové prvky

Platí nedostatečná linearita



U bulk materiálů není možné používat kohezní energie pro posuzování uvedených a jiných vlastností.

Plot for the chemical elements of the relationship of two atomic properties, APs, belonging to the cohesive-energy factor (group), i.e. cohesive energy and melting point T .

Jiné fáze

C.H. Li et al. / Journal of Physics and Chemistry of Solids 64 (2003) 201–212

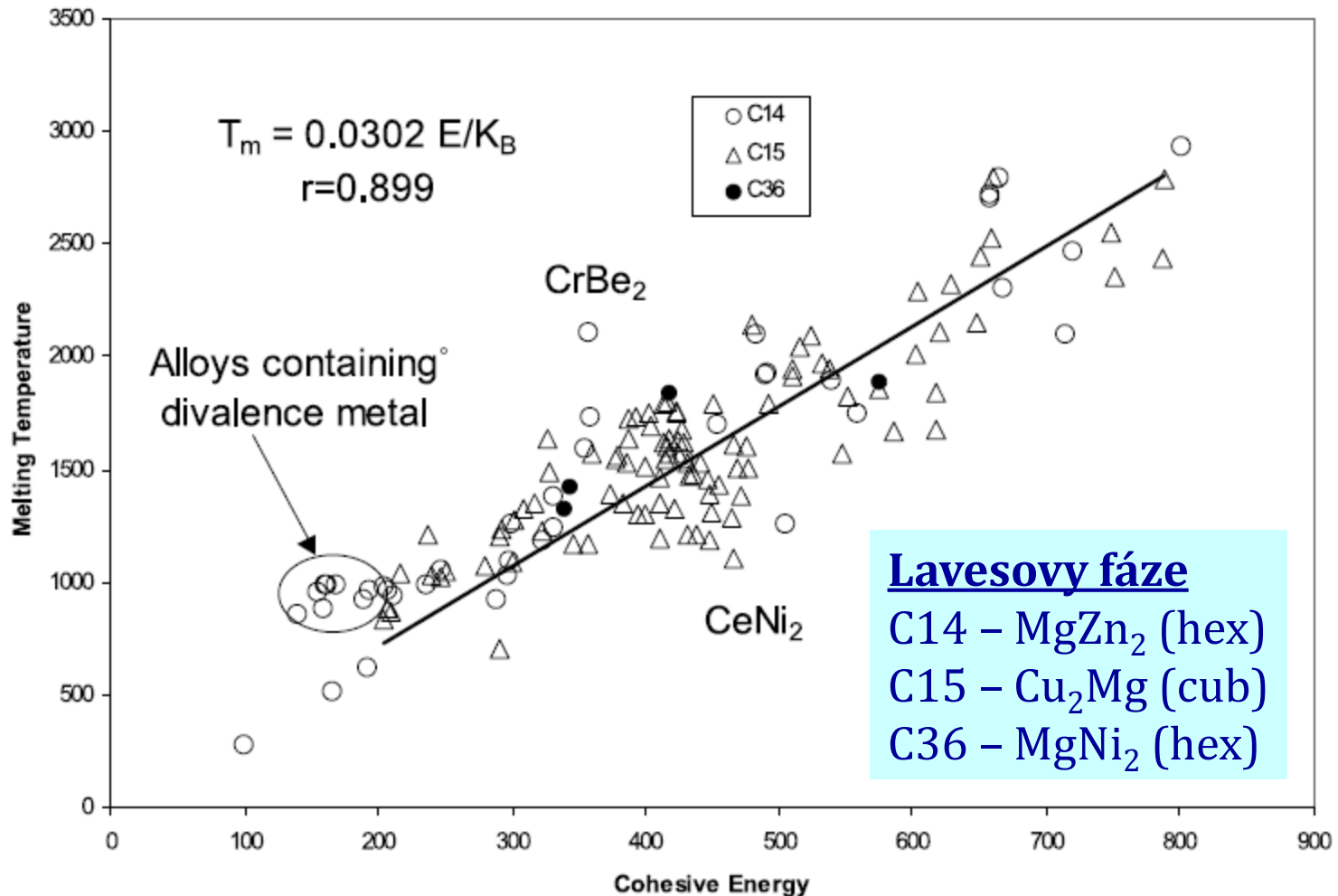
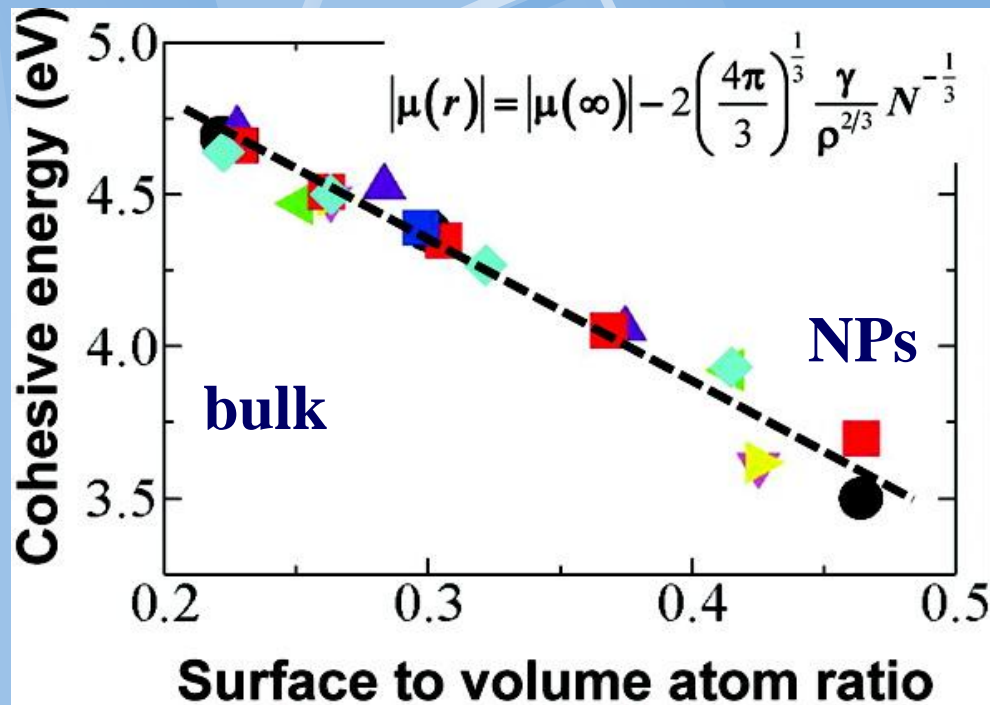
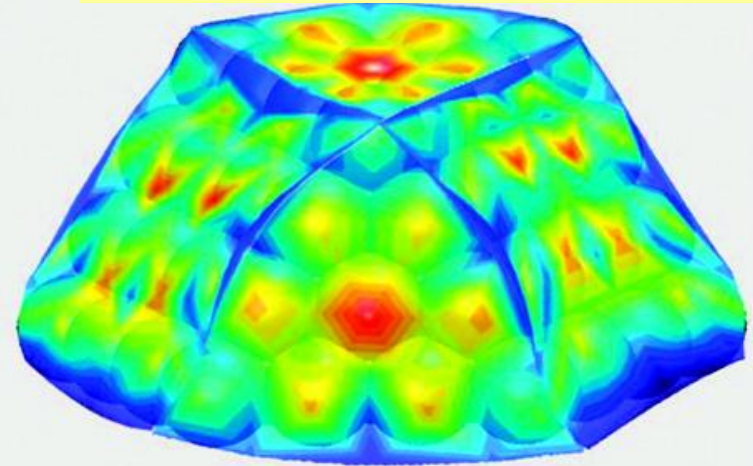


Fig. 4. Melting temperature vs. cohesive energy for Laves phases.

Kohezní energie NPs (přepočtená na 1atom)



Kohezní energie není všude stejná (ab-initio výpočet):



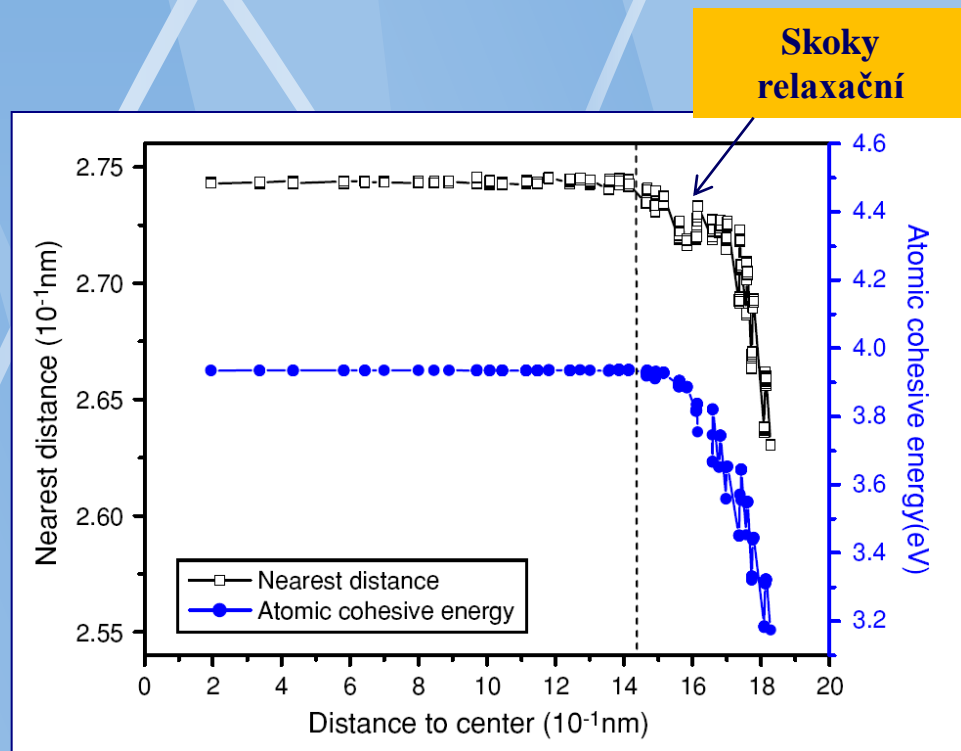
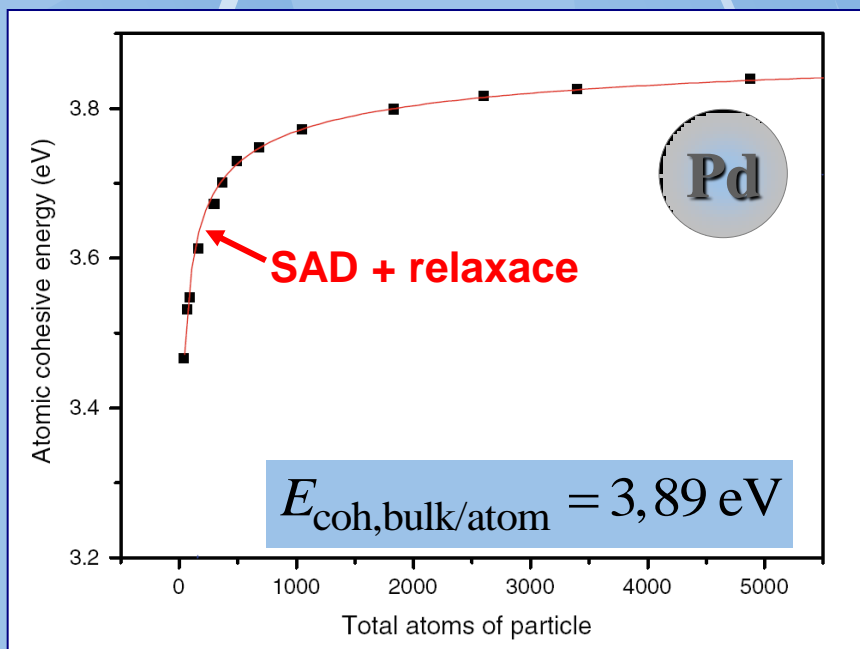
Kohezivní energie 1 atomu pro nanočástice různých tvarů a velikosti jako funkce podílu povrchu k objemu.

Místa náchylná k adsorpci kyslíku a pod.

U Nano materiálů má posuzování kohezní energie pro relativní posuzování vlastností smysl.

Kohezní energie povrchu NPs

Povrchové atomy jsou vázány menším počtem kratších a pevnějších vazeb – kohezní energie $E_{\text{coh,surf/atom}} < E_{\text{c,bulk/atom}}$



Nanoscale Res Lett (2009) 4:269–273
 DOI 10.1007/s11671-008-9236-z

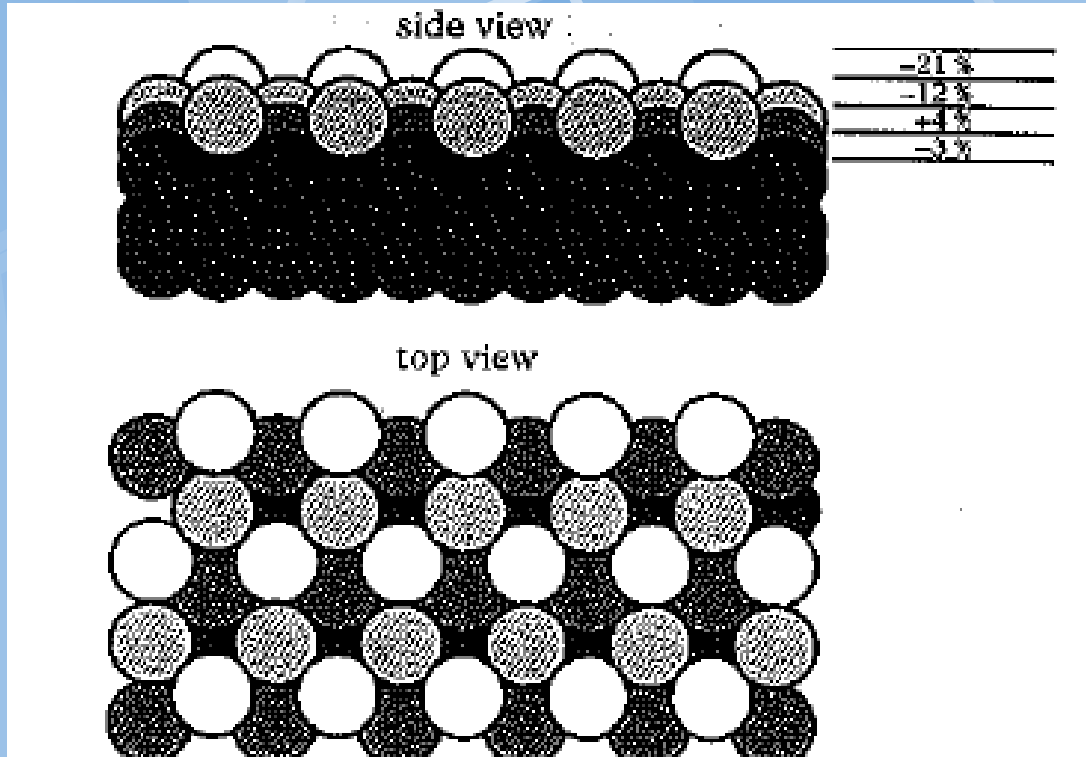
NANO EXPRESS

Structure of Unsupported Small Palladium Nanoparticles

Weihong Qi · Baiyun Huang · Mingpu Wang

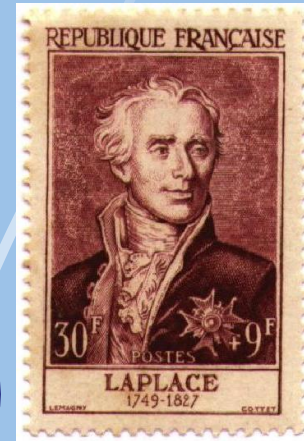
$$N_{\text{at}} = 1830, \quad r_{\text{np}} = 1,84 \text{ nm}$$

Relaxace povrchových vazeb NPs



Projevuje se i u
bulk materiálů

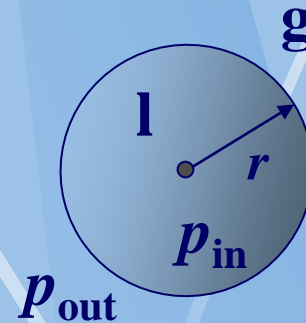
Zakřivená rozhraní (tlak par nad malými kapkami)



Youngova-Laplaceova rovnice (1805)

$$\Delta p = p_{\text{in}} - p_{\text{out}} = \frac{2f}{r}$$

Odvozeno pro systém l-g z mechanické rovnováhy na rozhraní o povrchovém napětí f .



Například pro kapky Hg

Pro relativně velké kapky ($r > 10\text{nm}$) lze použít: $f = \gamma$

Pak například aproximaci:

$$\frac{\gamma_{\text{surf}(sg)}(r)}{\gamma_{\text{surf}(sg),\infty}} = \frac{E_{\text{coh}}(r)}{E_{\text{coh},\infty}}$$

nebo:

$$\frac{\gamma_{\text{surf}(s/g)}(r)}{\gamma_{\text{surf}(s/g),\infty}} = 1 - \frac{\Delta_{\text{subl}} S_m}{3R} \frac{r_{\text{at}}}{r}$$

$\frac{1}{r}$... křivost povrchu

Malé kapky mají větší vnitřní tlak nežli je pod rovnou hladinou.

Důsledky: chemický potenciál složky uvnitř kapky je vyšší než vně. Malé kapky se snadněji odpařují. Přeneseně platí i pro rovnováhu solid/liquid, kde je navíc anisotropie γ .

Kelvinova rovnice

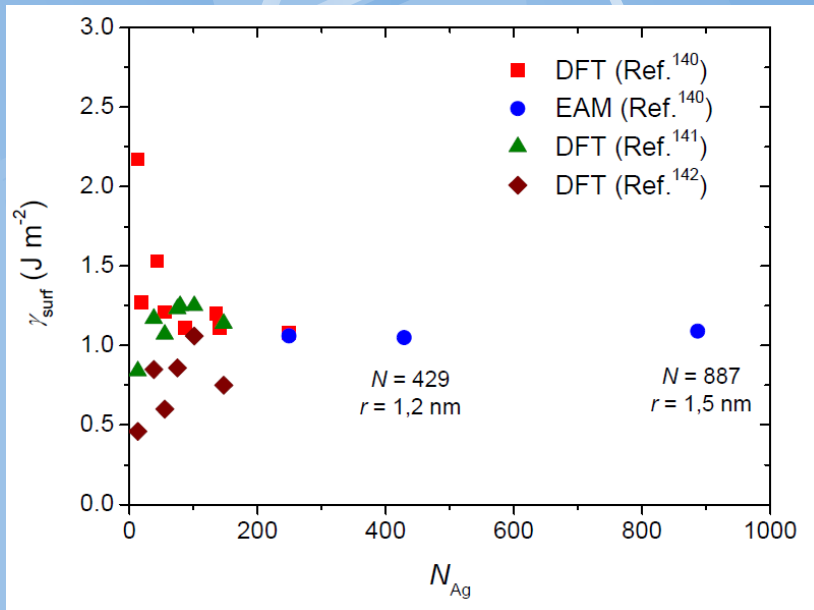
$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\gamma V_m}{rRT}$$

$$\mu_i = \mu_i^{\text{std}} + RT \ln_e f_i$$

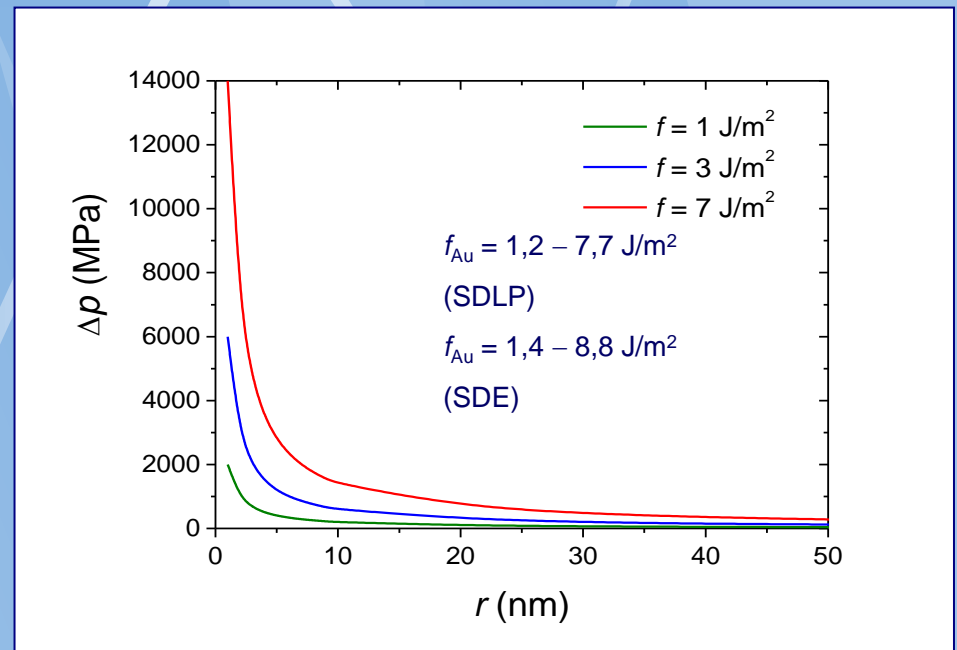
$$f_i = p/p_{\text{st}}$$

Tlak par NPs kovů

Závislost povrchové energie nanočástic Ag na počtu atomů částici tvořících

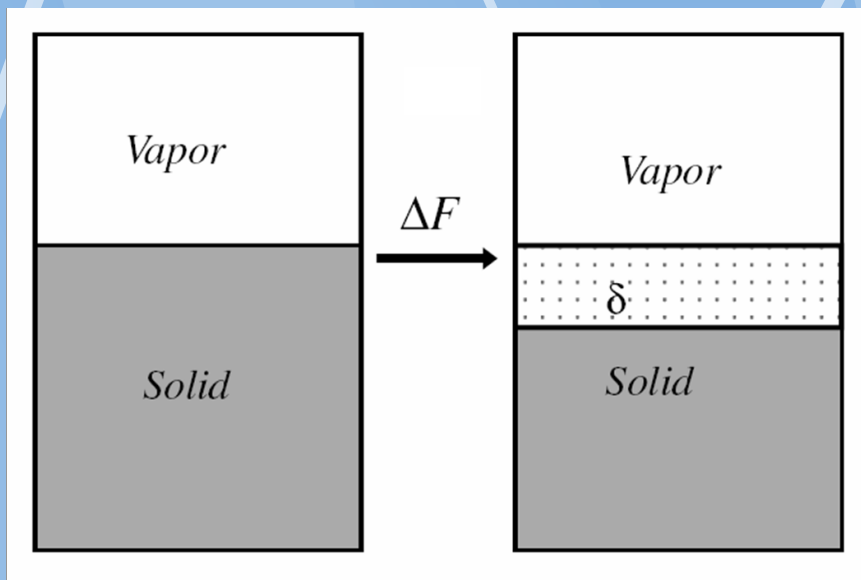


Teoretický výpočet rozdílu tlaku vně a uvnitř Au:



Jiné vysvětlení tání NPs : Bilance povrchové energie

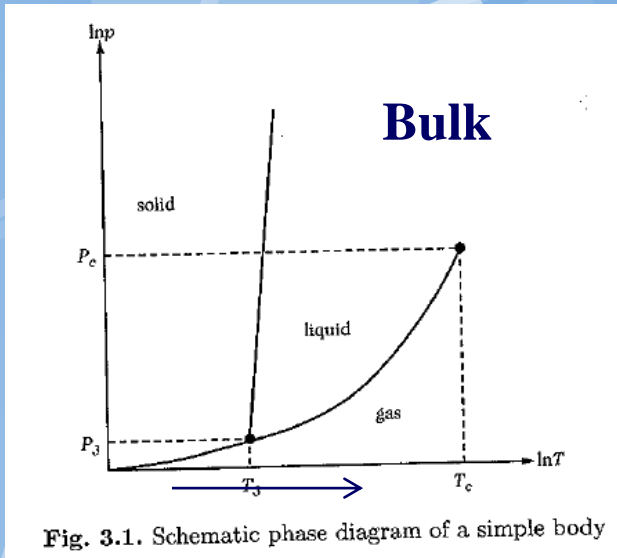
1. Povrchové tání objemového materiálu



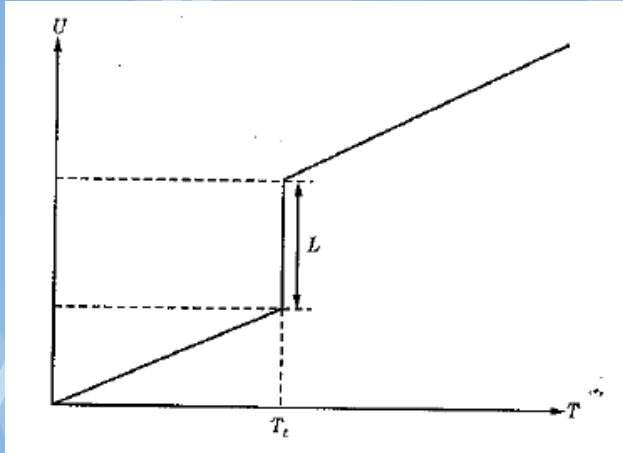
$$\gamma_{sl} + \gamma_{lg} < \gamma_{sg}$$

2. Velký poměr povrch/objem

Fázová transformace solid-liquid (tání)



Přísun energie do bulku.

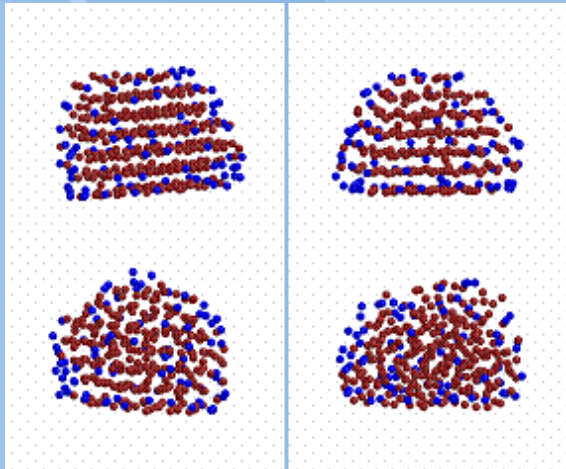


Atomární pohled na tání:

- Se zvyšující se teplotou roste amplituda teplotních vibrací atomů v mřížce.
- Když amplituda dosáhne určitého zlomku f meziatomární vzdálenosti krystal se rozpadá – taje (Lindemannovo kritérium).
- Kritická hodnota zlomku f je pro monoatomární tuhé látky cca 0,07
- NPs tají pokud $\delta=0,14$:

N...počet atomů

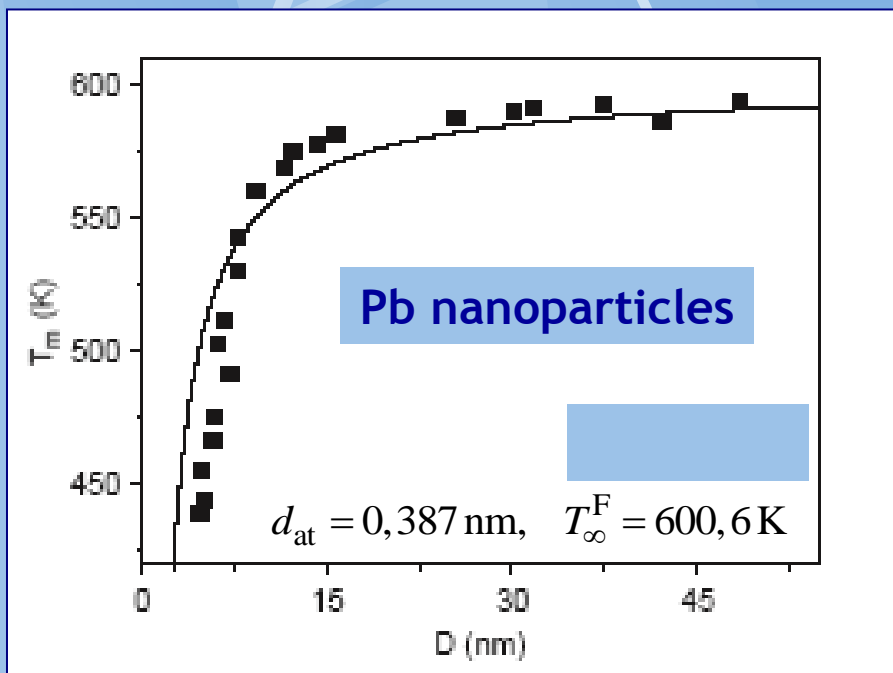
$$\delta = \frac{2}{N(N-1)} \sum_{i < j} \frac{\sqrt{\langle r_{ij}^2 \rangle - \langle r_{ij} \rangle^2}}{\langle r_{ij} \rangle}$$



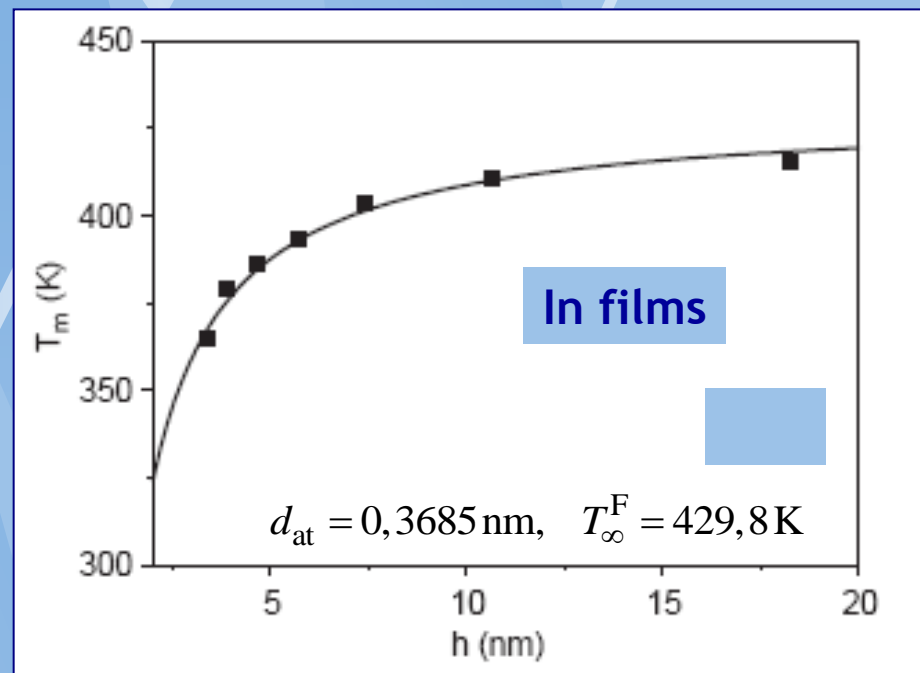
Časové průměry
vzdálenosti atomů i, j

Experimentální měření teploty tání nanočástic kovů

Pb NPs:



Nestabilní film In:



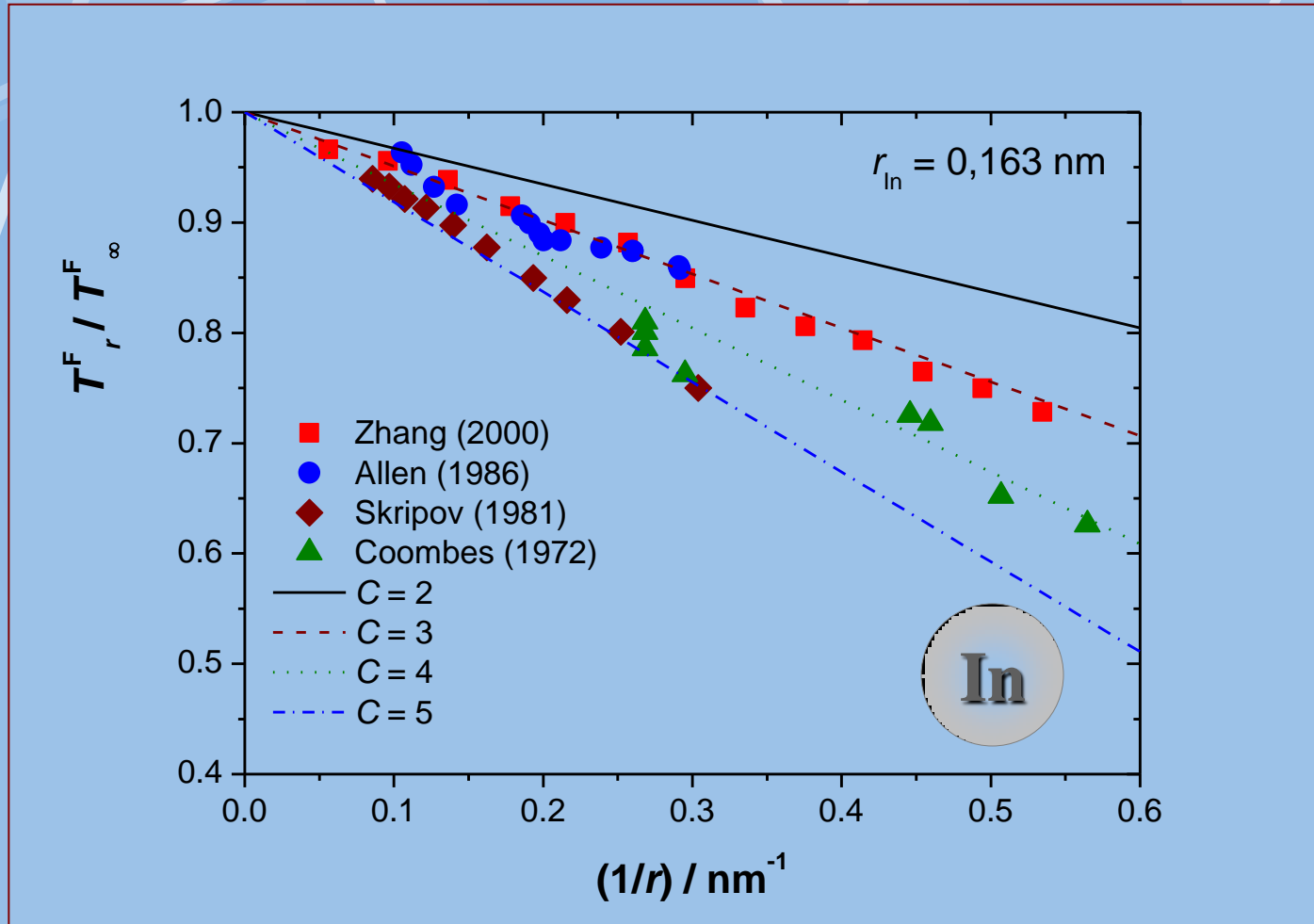
Semiempirické regresní rovnice

$$T_r^F = T_{\infty}^F \left(1 - \frac{d_{at}}{r} \right)$$

$$T_h^F = T_{\infty}^F \left(1 - \frac{2d_{at}}{3h} \right)$$

Teplota tání nanočástic - linearizace

$$\frac{T_r^F}{T_\infty^F} = 1 - C \frac{r_{at}}{r}$$



Snížení teploty sublimace nanočástic

Physics Letters A 372 (2008) 6930–6934

Contents lists available at ScienceDirect



ELSEVIER

Physics Letters A

www.elsevier.com/locate/pla

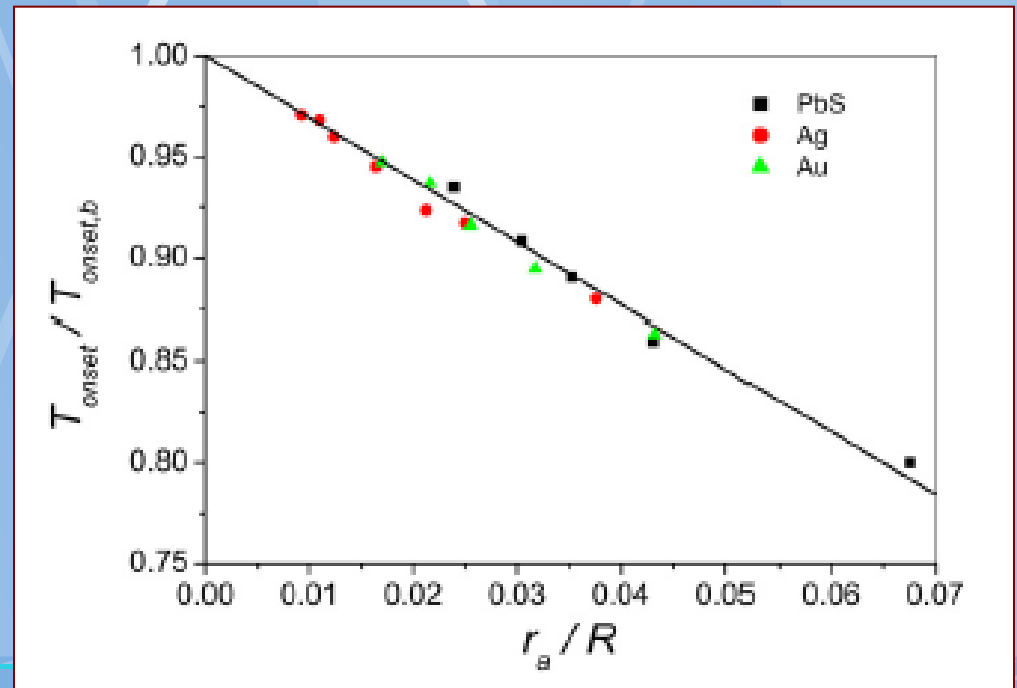


A universal relation for the cohesive energy of nanoparticles

S.C. Vanithakumari, K.K. Nanda*

Materials Research Centre, Indian Institute of Science, Bangalore 560012, India

$$\frac{E_{c,r}}{E_{c,\infty}} = \frac{T_r^{\text{subl}}}{T_{\infty}^{\text{subl}}} = 1 - C \frac{r_{at}}{r}$$



Litrešerže: Vliv velikosti na teplotu tání/tuhnutí nanočástic

J.J. Thomson (1888)

Applications of Dynamics to Physics and Chemistry
... Effect of surface tension on the freezing point

P. Pawlow (1909)

Melting point dependence on the surface energy of a solid body

M. Takagi (1954)

Electron-diffraction study of liquid-solid transition of thin metal films

K.K. Nanda (2009)

Size-dependent melting of nanoparticles: Hundred yers of thermodynamic model

Chem. Listy 105, 174–185 (2011)

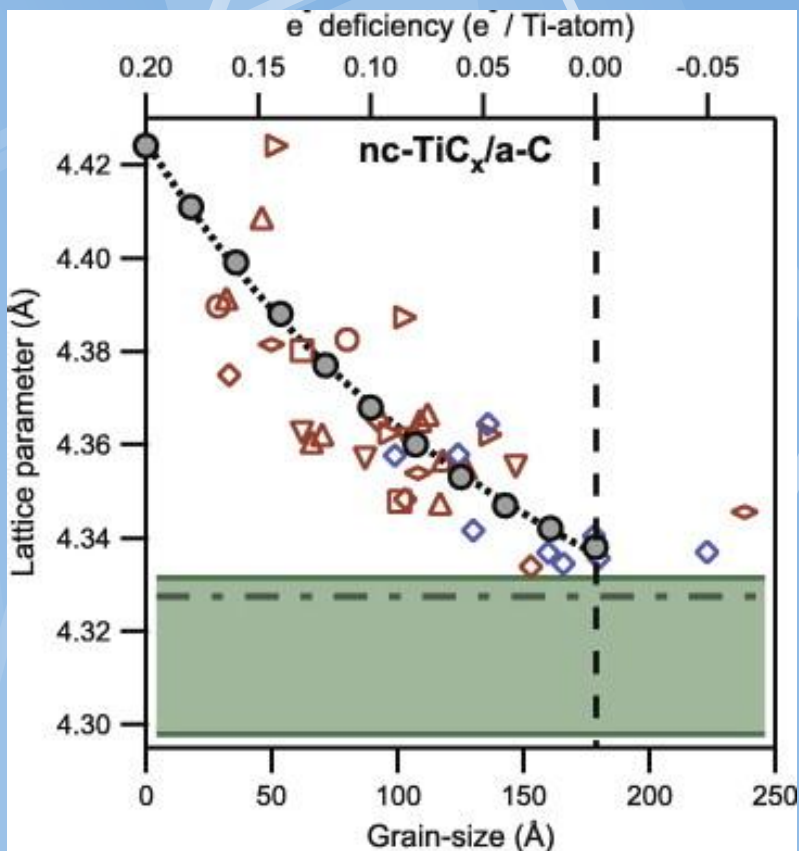
TEPLOTA TÁNÍ NANOČÁSTIC

Experimentální metody

- Kalorimetrie (DSC, nano-DSC)
- Elektronová mikroskopie (ED, DF, BF)
- Vysokoteplotní XRD
- Speciální metody

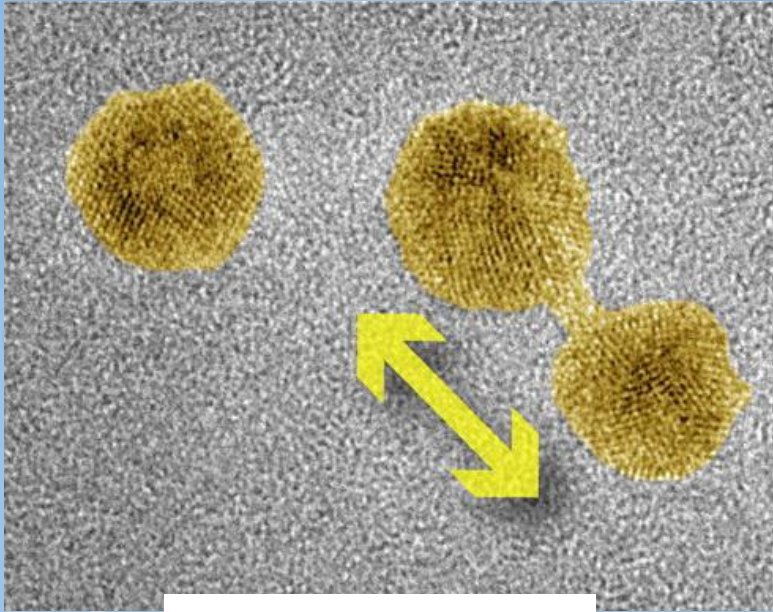
Teoretické modely

- Korelace T^F a E_c
- Lindemannovo kritérium ($\text{msd}_{\text{surf}} > \text{msd}_{\text{bulk}}$)
- Rovnováha (solid)-(liquid)
- Molekulární simulace
- *Ab-initio* výpočty

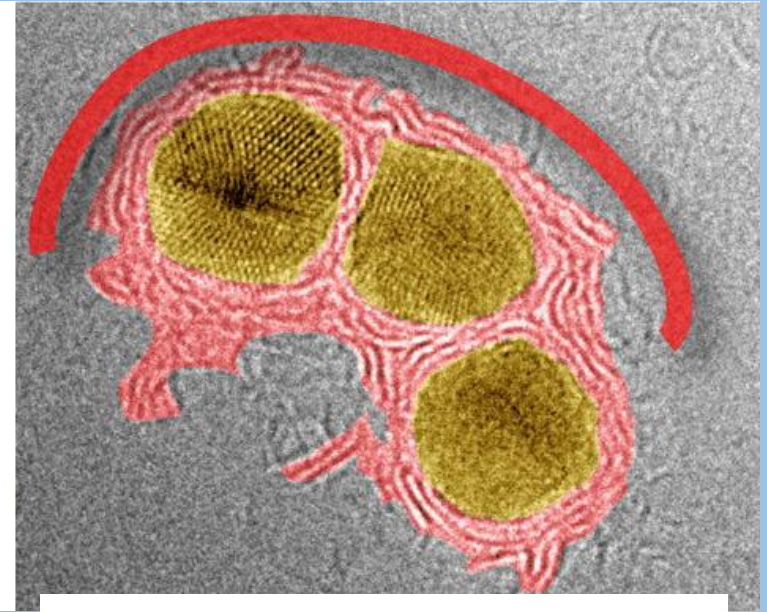


Nanocomposit (TiC_x v amorfním C)

Povrch nanočástic kovů



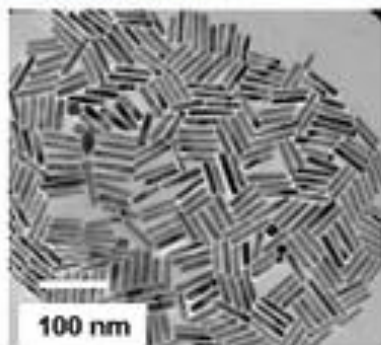
Agregace Au



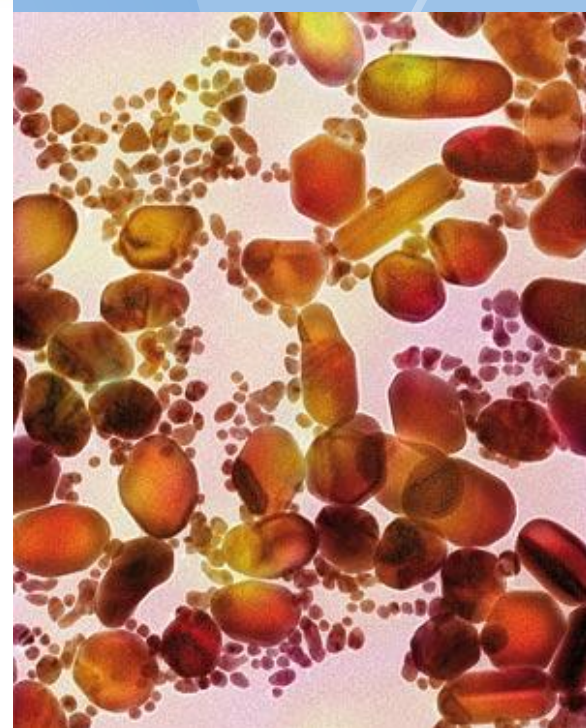
**Stabilizace Au
přítomností jiných
látek (polymer
protective shell).**

Stabilizace např. Přírodními oxidy, PAL, chemická vazba na org. látky, karbonizace, ...povrchový náboj (zetapotenciál).

Stabilita, růst a agregace nanočástic

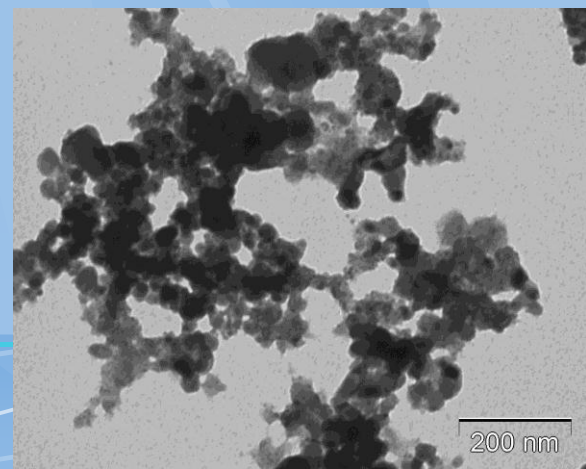


Gold nanorods

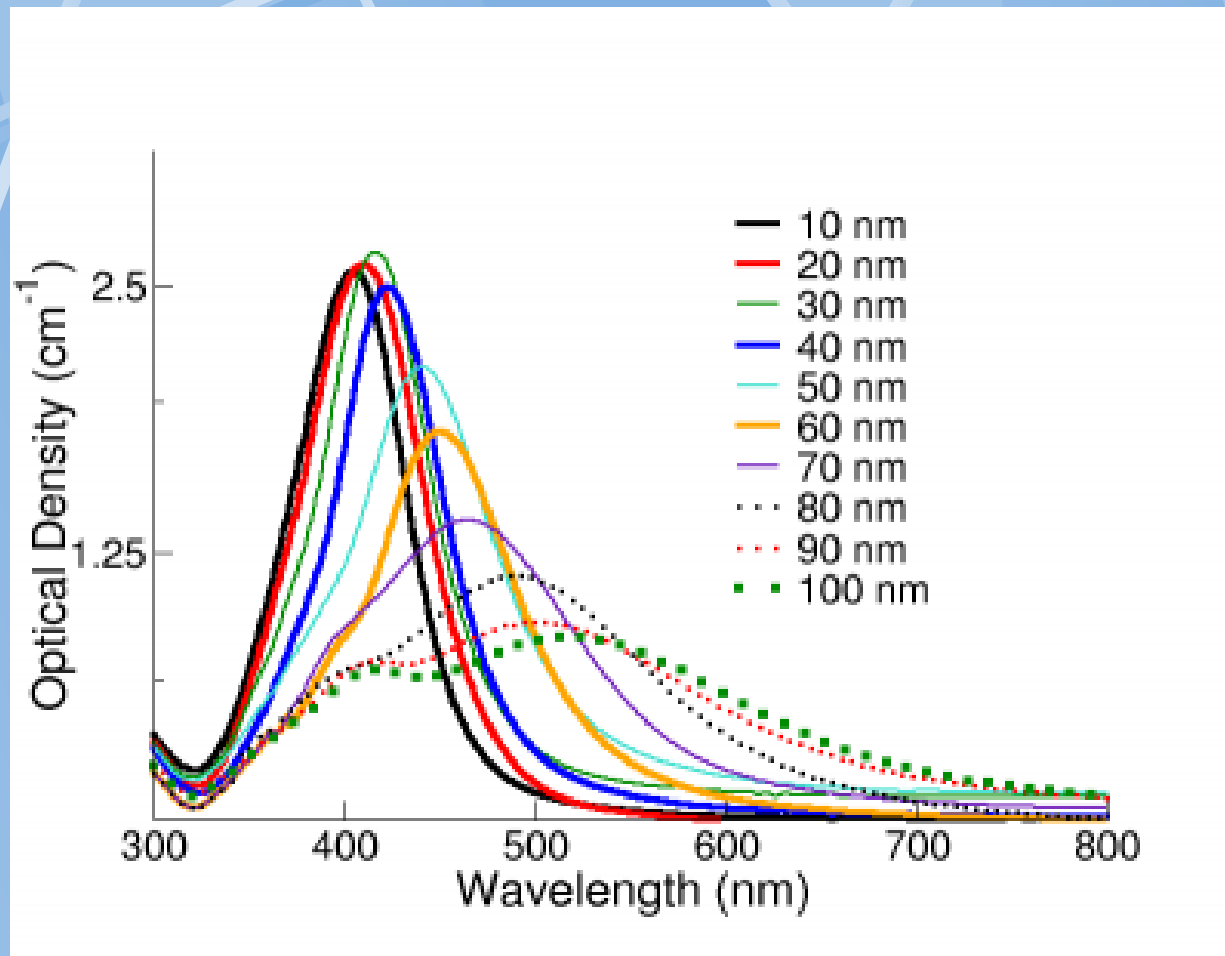


Různé formy Au nanočástic.

Agregace Sn3.5wt%Ag →



Spektrální vlastnosti



Ag-NPs

Funkcionalizace povrchové vrstvy NPs

Vlastnosti funkčního povrchu

Ochrana jádra před agregací a nežádoucími reakcemi:

-oxidy, surfaktanty,
karbonizované
povrchové vrstvy, ...

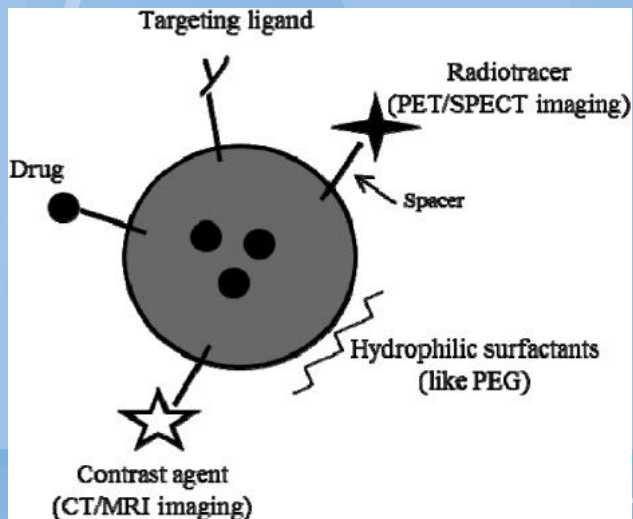
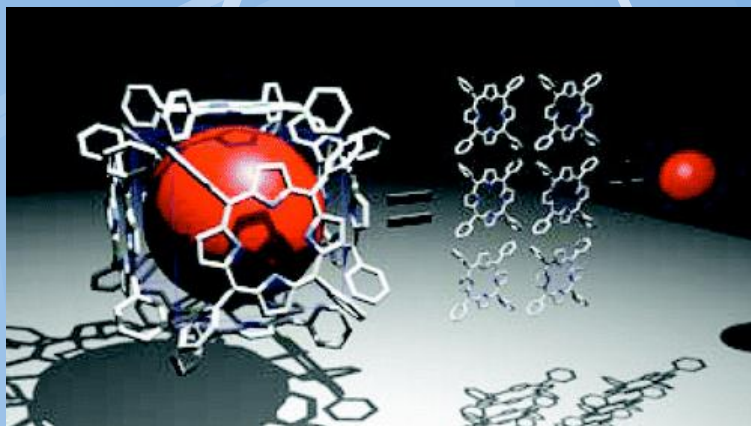
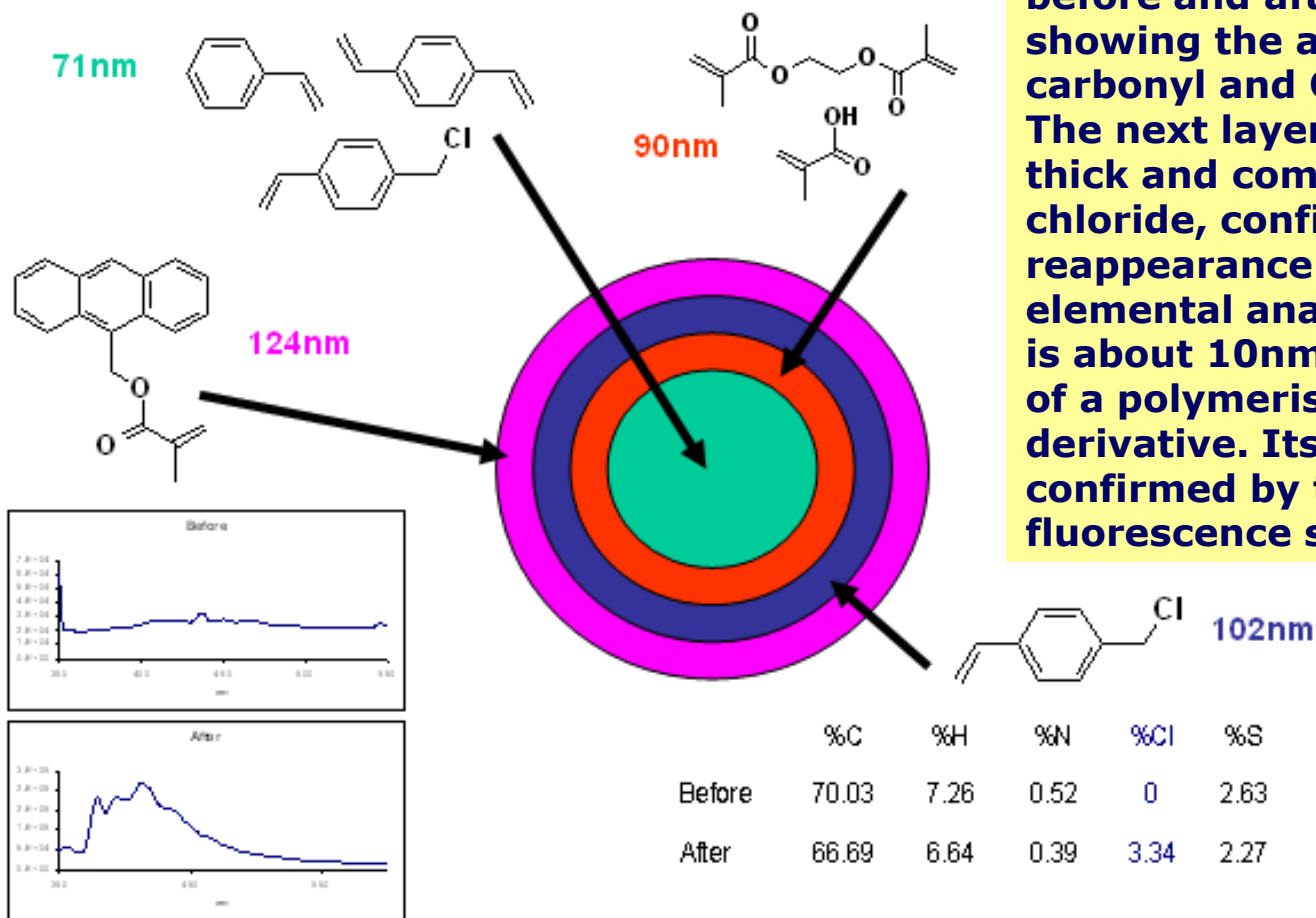
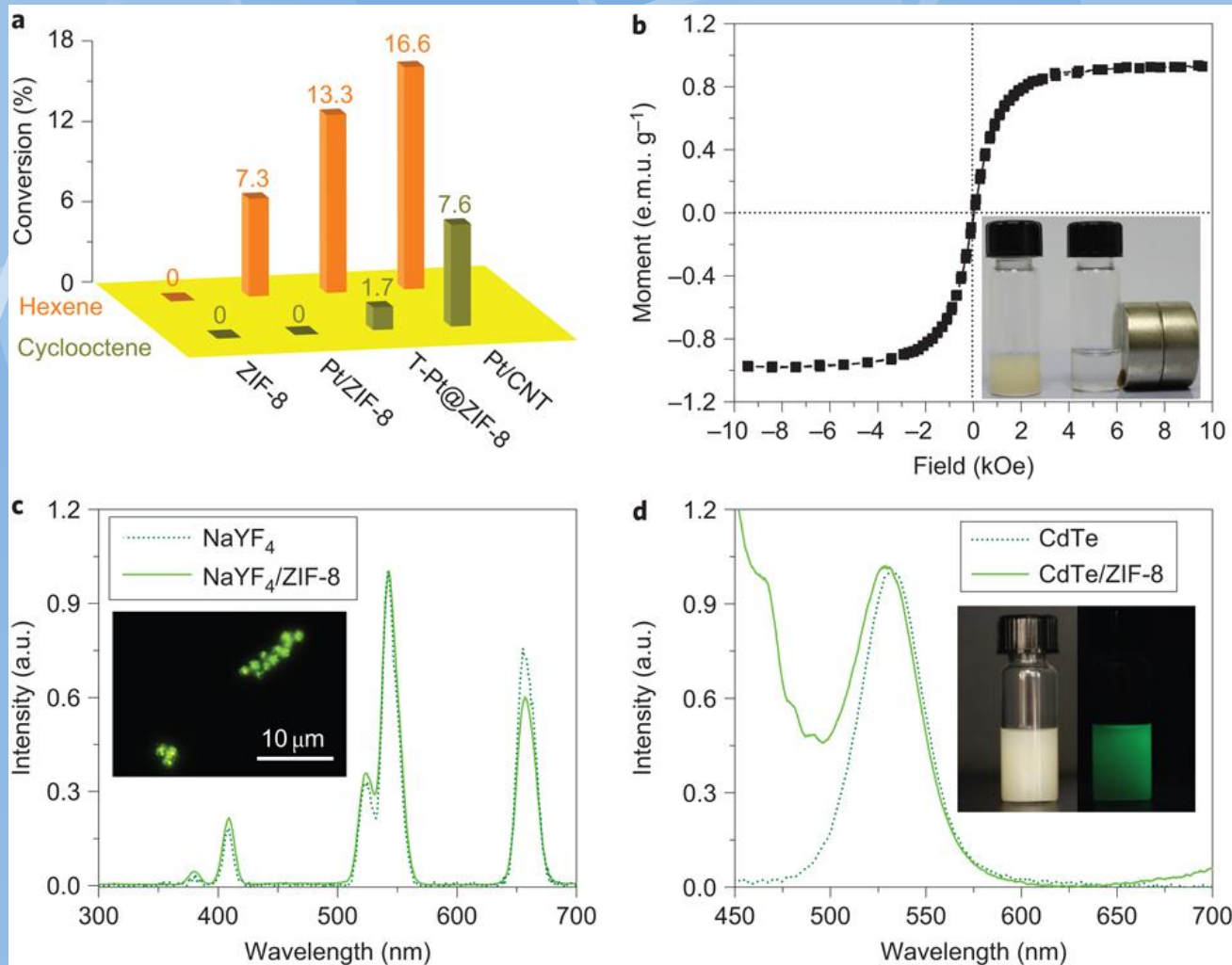


Figure 2. *Multi-functionalized NPs*. Graphical representation of multifunctional NP for molecular imaging (functionalized with contrast agents for CT/MRI, with radiotracer for PET/SPECT), for drug delivery (functionalized with drug molecules incorporated within the core of NP or conjugated to the surface), for specific targeting (functionalized with specific ligands) and for stealth (hydrophilic surfactants). Spacer/linker molecules are also indicated

Multifunkční povrch

In the figure above, the core is based on styrene DVB. The first layer is approx. 10 nm thick, comprising EDMA and MAA. Its presence is confirmed by the before and after IR spectra, clearly showing the appearance of the carbonyl and OH stretch signals. The next layer was about 5 nm thick and composed of vinyl benzyl chloride, confirmed by the reappearance of chlorine in the elemental analysis. The final layer is about 10nm thick and composed of a polymerisable anthracene derivative. Its presence is clearly confirmed by the before and after fluorescence spectra.





a, Size-selective hydrogenation of *n*-hexene and *cis*-cyclooctene catalysed by Pt/ZIF-8 composite (3.3 nm Pt nanoparticles, Pt content 2%). Pure ZIF-8, T-Pt@ZIF-8 composite (Pt content 2%) and Pt/CNT (Pt content 5%) were used as controls. *b*, Field-dependent magnetization curve of 8 nm Fe₃O₄/ZIF-8 composite at room temperature (inset: photograph of the collection of the composite by applying a magnetic field (right) to its suspension (left)). *c*, Normalized photoluminescence spectra with excitation at 980 nm for lanthanide-doped NaYF₄ rods (50 nm × 310 nm) (dotted line) and the corresponding NaYF₄/ZIF-8 composite (solid line) in methanol (inset: photoluminescence microscope image of the NaYF₄/ZIF-8 hybrid crystals excited at 980 nm). *d*, Normalized photoluminescence spectra with excitation at 405 nm for CdTe nanoparticles and the corresponding CdTe/ZIF-8 composite in methanol (inset: photographs of the CdTe/ZIF-8 composite suspended in methanol illuminated with ambient light).

Stlačitelnost

$$\kappa_T = \frac{1}{B_T} = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial p} \right)_T = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 F}{\partial V^2} \right)_T^{-1} = f(V, T) \quad \text{nebo} \quad f(p, T)$$

$$B_p = B_0 + B'p$$

$$\Delta p = p_{\text{in}} - p_{\text{out}} = \frac{2f}{r}$$

$$B_p = B_0 + B' \frac{2f}{r}$$

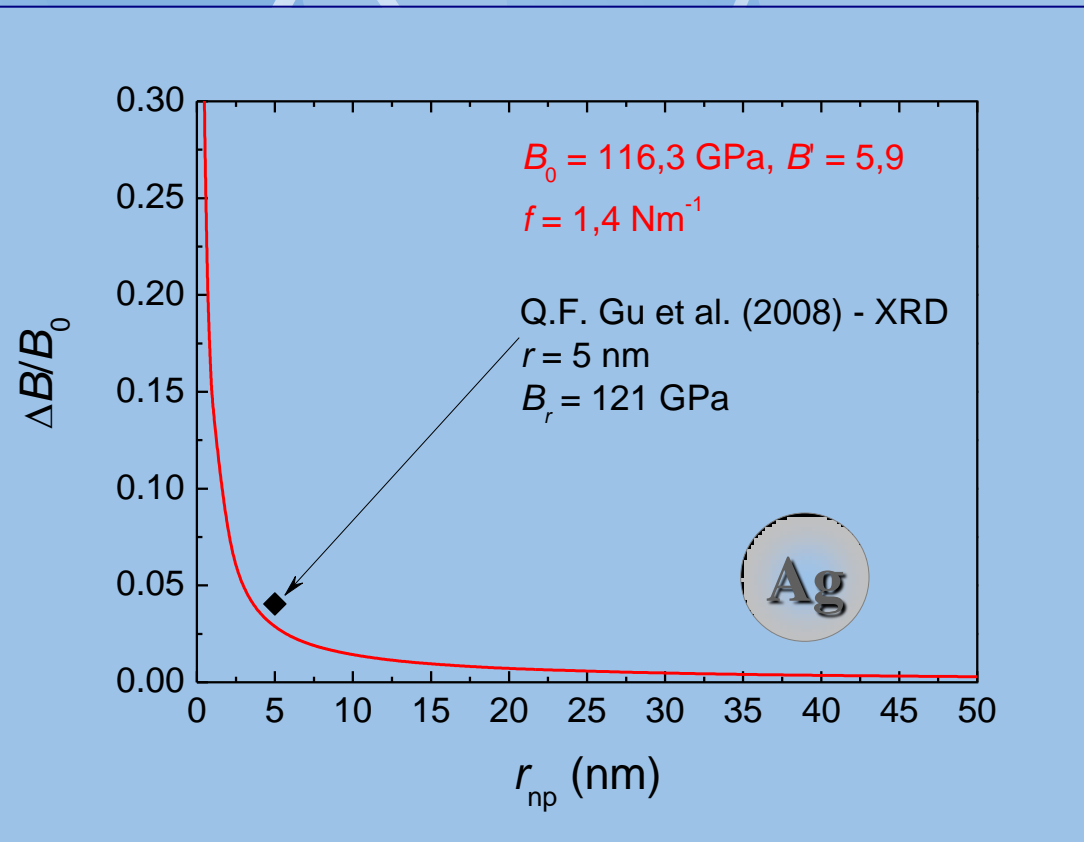
Postup stanovení B_0 a B'

Nanomateriál: r

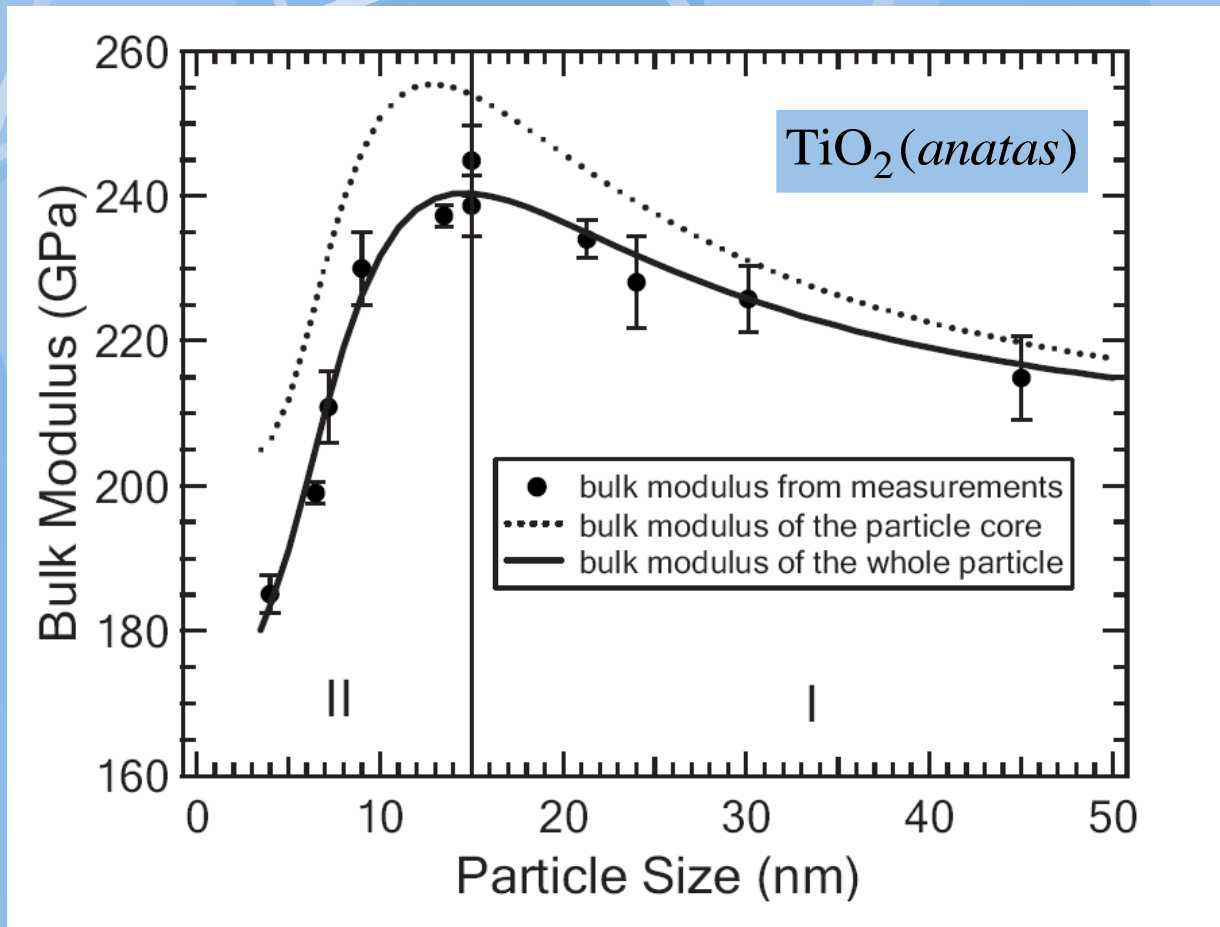
HP-XRD: $a(p) \rightarrow V(p)$

EOS: $V/V_0 = f(p) \rightarrow B_0, B'$

Závislost $B_0, B' = f(r)$



Stlačitelnost II



PHYSICAL REVIEW B 79, 125406 (2009)

Size-dependent elasticity of nanocrystalline titania

Bin Chen,^{1,*} Hengzhong Zhang,¹ K. A. Dunphy-Guzman,^{1,2} D. Spagnoli,¹ M. B. Kruger,³ D. V. S. Muthu,^{3,4} M. Kunz,⁵ Sirine Fakra,⁵ J. Z. Hu,⁶ Q. Z. Guo,⁶ and Jillian F. Banfield¹

Elastická deformace

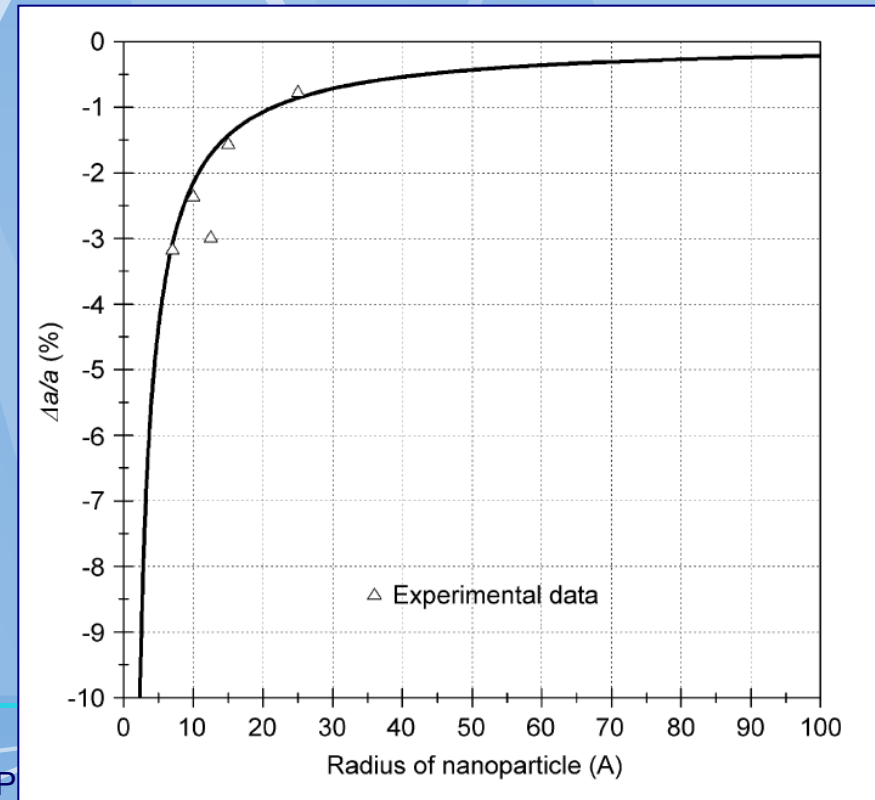
EDIST (elastic deformation induced by the surface tension)

Závislost f na velikosti nanočástice

Tvarový faktor α pro nekulaté nanočástice

$$\gamma(r) = \frac{\gamma_0}{1 + 2\delta/r}$$

$$\frac{\Delta a}{a} = - \frac{2\beta f / 3}{2\delta + r + \sqrt{r^2 + 4\delta(r + \delta - 4\beta f / 3)}}$$



Available online at www.sciencedirect.com



ScienceDirect

Journal of Physics and Chemistry of Solids 68 (2007) 530–535

JOURNAL OF
PHYSICS AND CHEMISTRY
OF SOLIDS

www.elsevier.com/locate/jpcs

Lattice contractions of a nanoparticle due to the surface tension:
A model of elasticity

Zaixing Huang^{a,*}, Peter Thomson^b, Shenglin Di^c

ce P

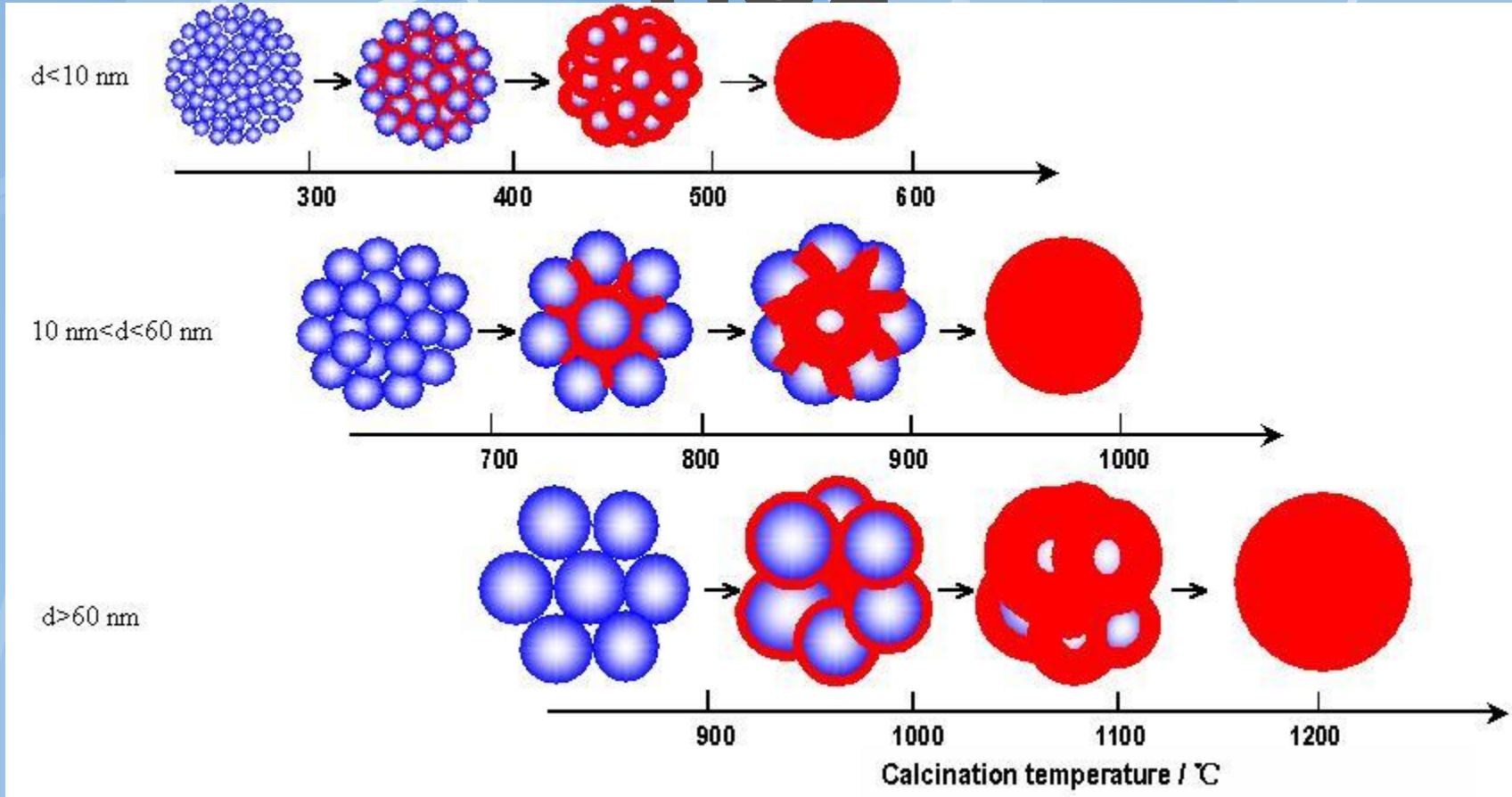
Diskuse



● Zjistit co dělají na pensylvánské Univ.:

- El. články s nano: <http://inhabitat.com/researchers-shine-light-on-gold-nanoparticles-to-produce-electricity/>

TiO₂



<http://dx.doi.org/10.1021/jp80801>

3k