

Kohezní energie a tání NPs

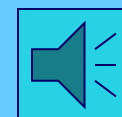


Brno, PS 2012

Audio test:

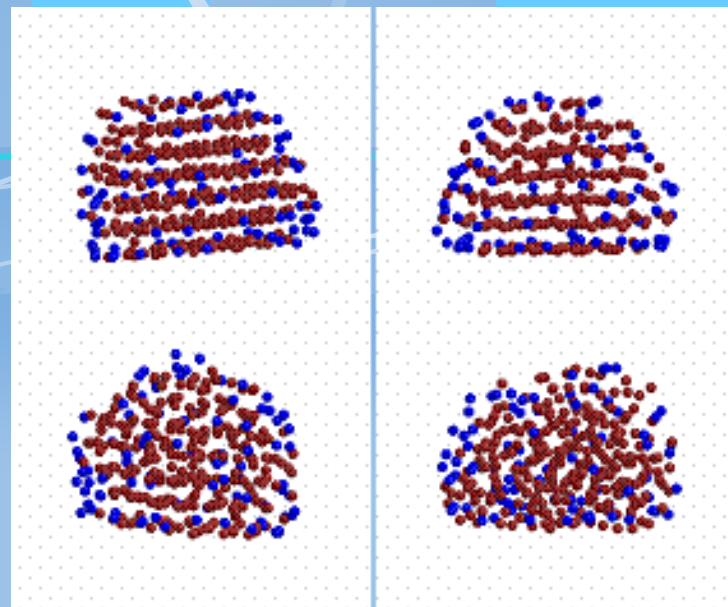


Start



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

Office: UKB A12/M231



Kohezní energie bulku

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

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

E_i
vypočteny z
ab-initio a
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

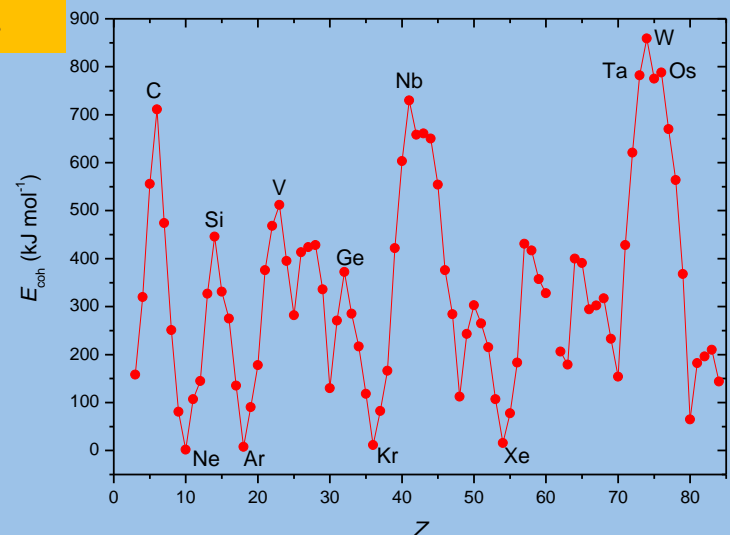
Slabé vazby - van der Waalsovy síly (dipól-ion, dipól-dipól, indukované dipóly), H-vazby

Tvoří-li se víceatomové molekuly v plynné fázi:

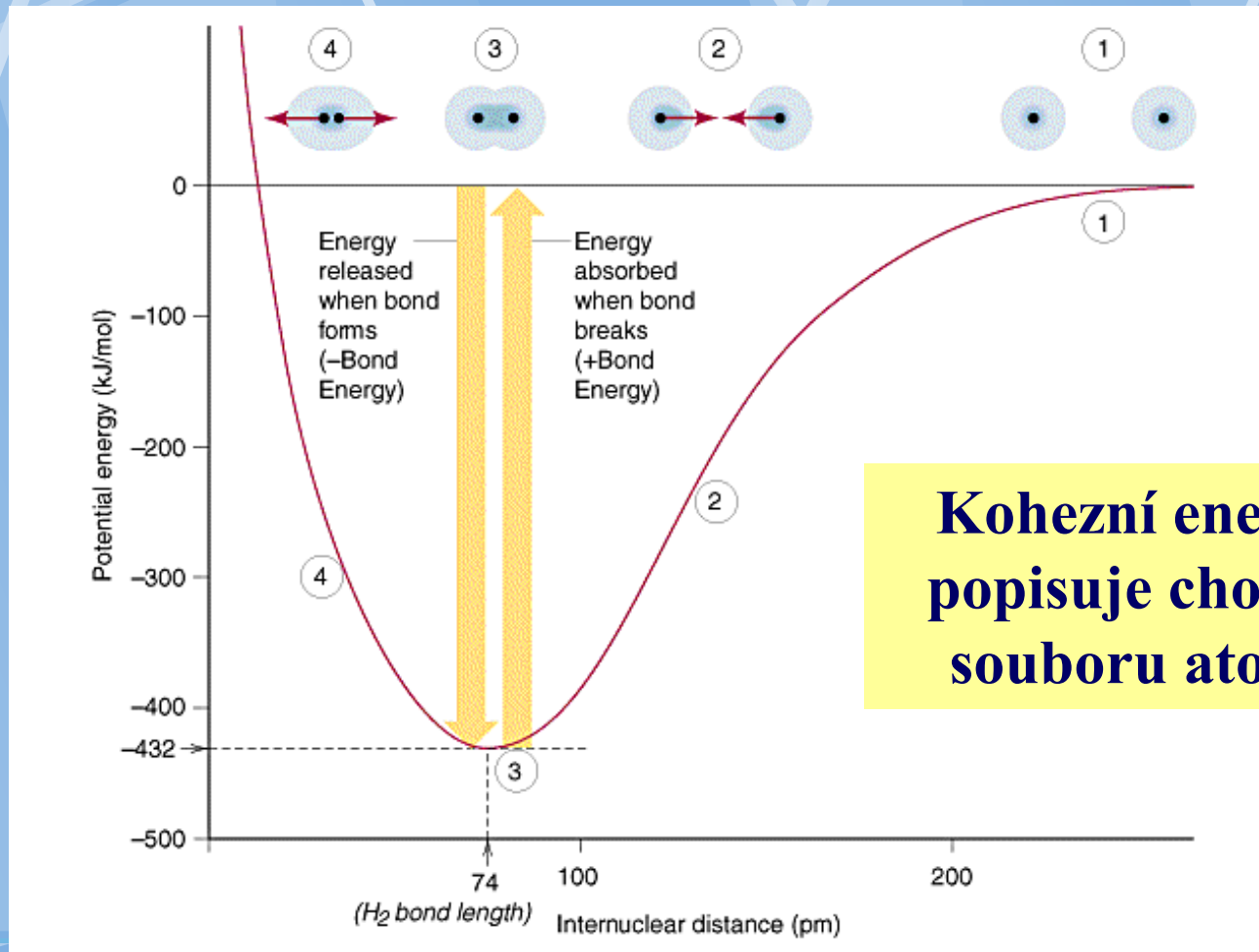
$$E_c = \frac{1}{2} E_{\text{tot}}(A_2, g) - E_{\text{tot}}(A, s)$$

Čisté kovy

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

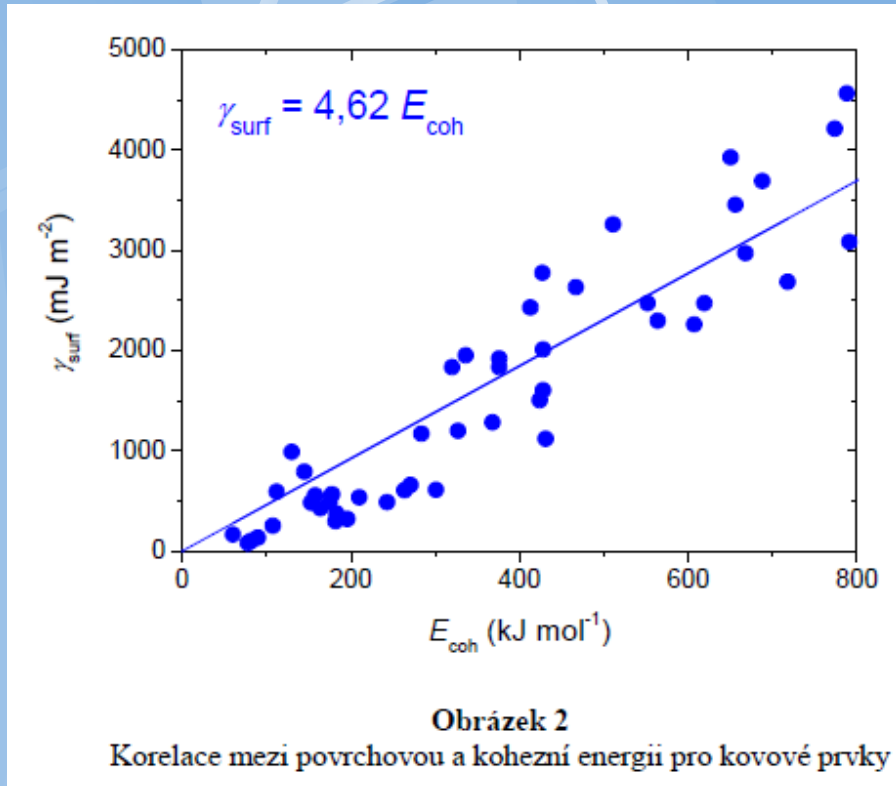


Kohezní energie vs. vazebná energie

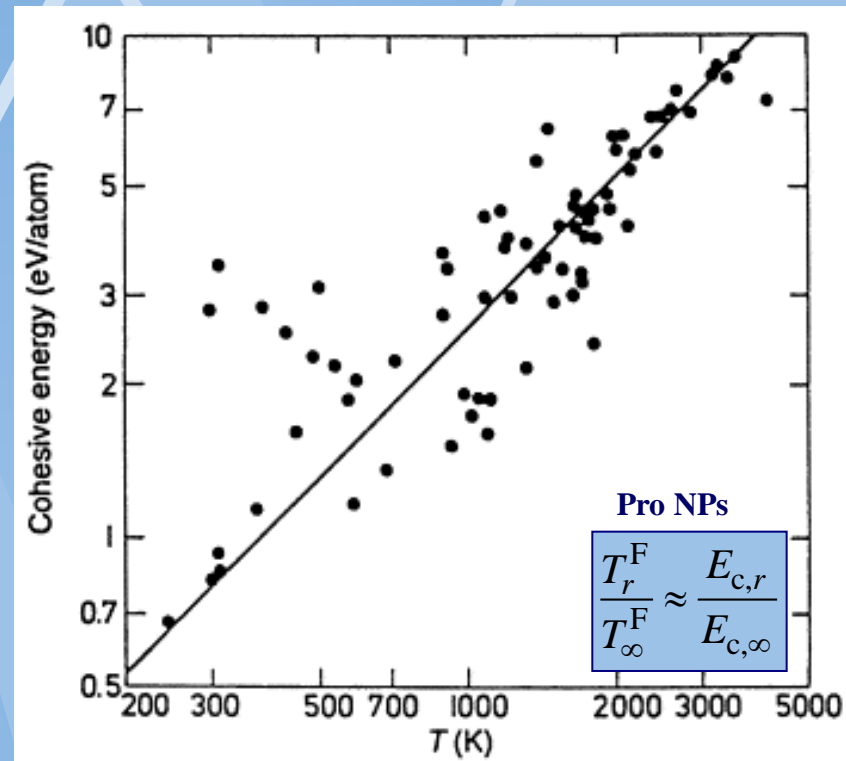


**Kohezní energie
popisuje chování
souboru atomů**

Korelace mezi povrchovou a kohezní energií pro bulk



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

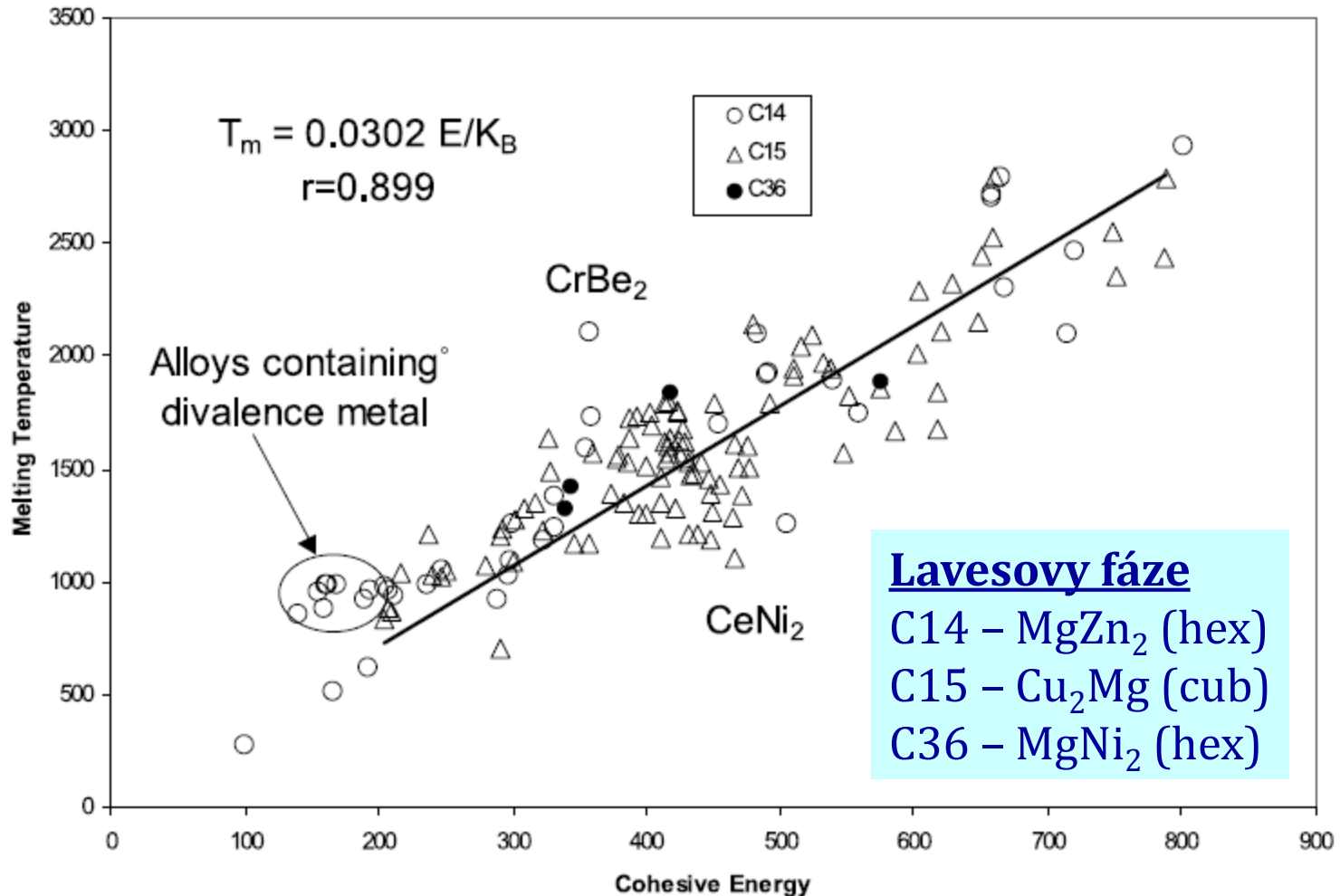
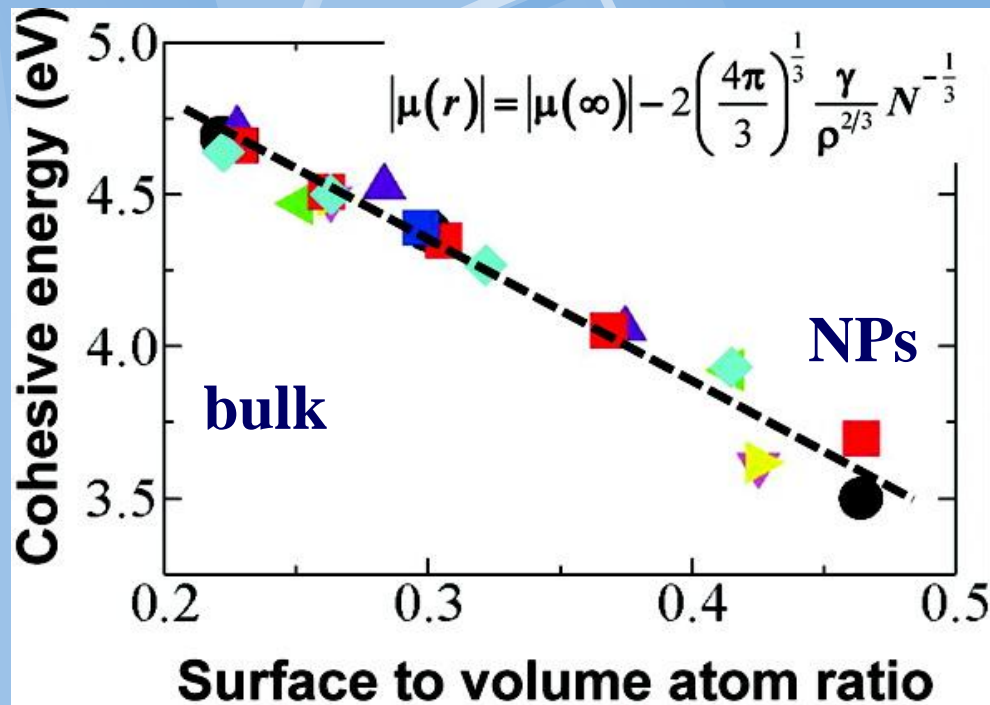
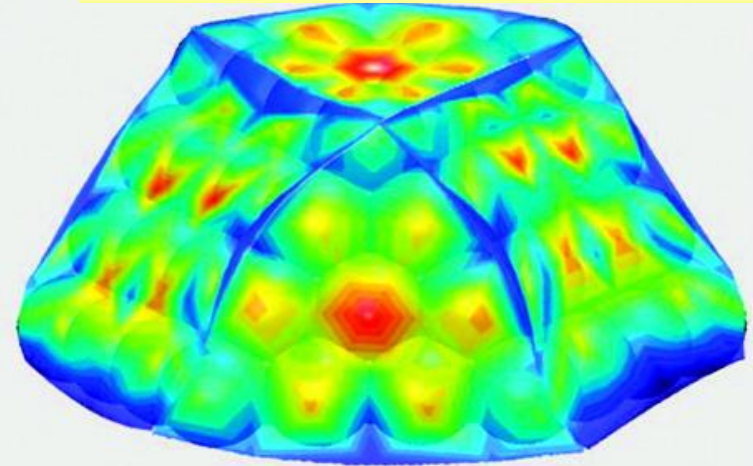


Fig. 4. Melting temperature vs. cohesive energy for Laves phases.

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.

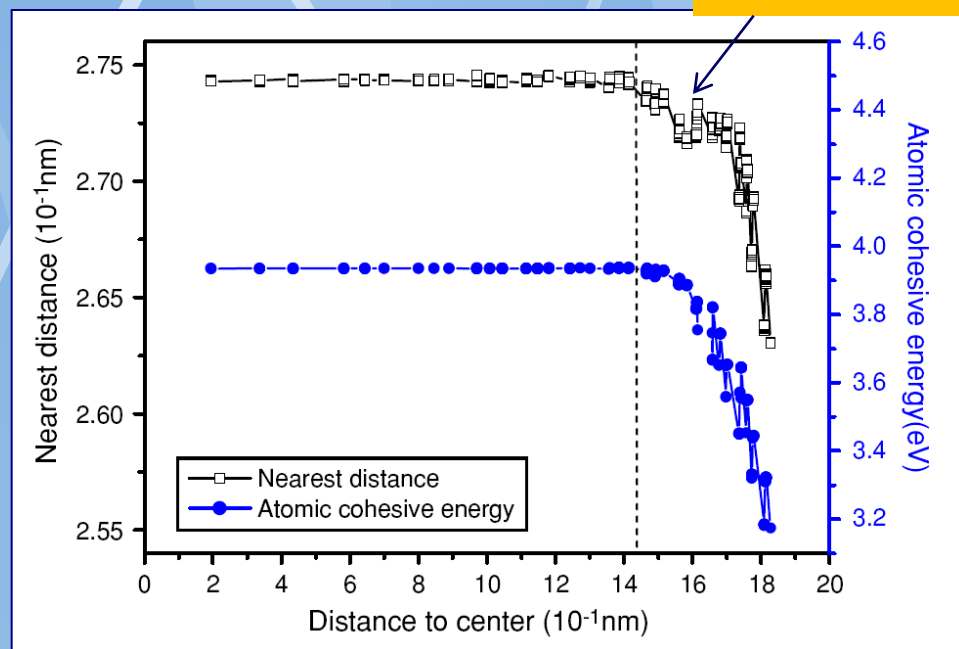
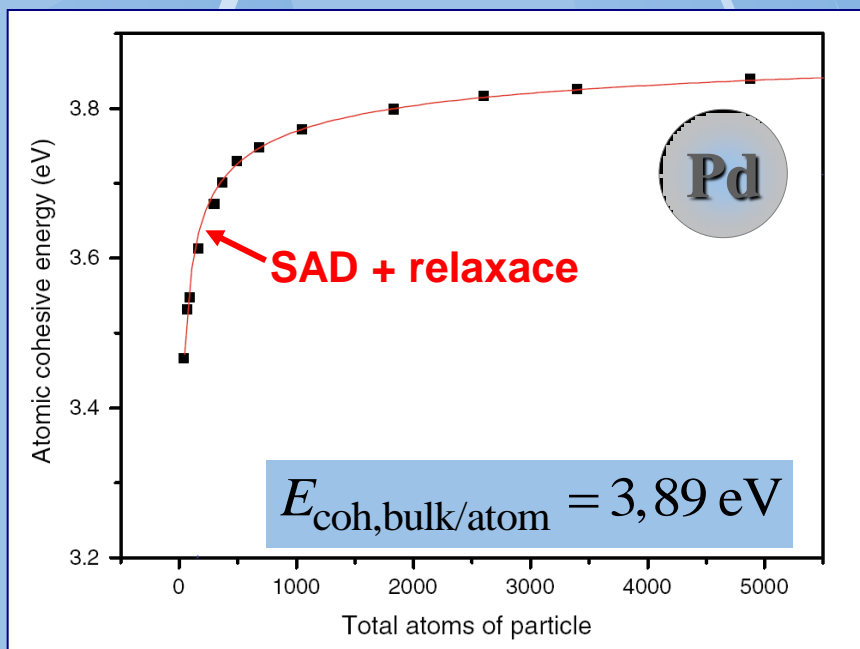
Místa náchylná k adsorpci kyslíku a pod.

U nano materiálů je posuzování kohezní energie pro relativní posuzování NPs užitečné.

Kohezní energie povrchu NPs

Povrchové atomy jsou vázány kratšími a pevnějšími vazebami, ale je jich méně nežliu atomů v core – kohezní energie $E_{\text{coh,surf/atom}} < E_{\text{c,bulk/atom}}$

Skoky relaxační



SAD- Surface Area Difference $E_c \approx r_{\text{at}}/r_{\text{NPs}}$

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

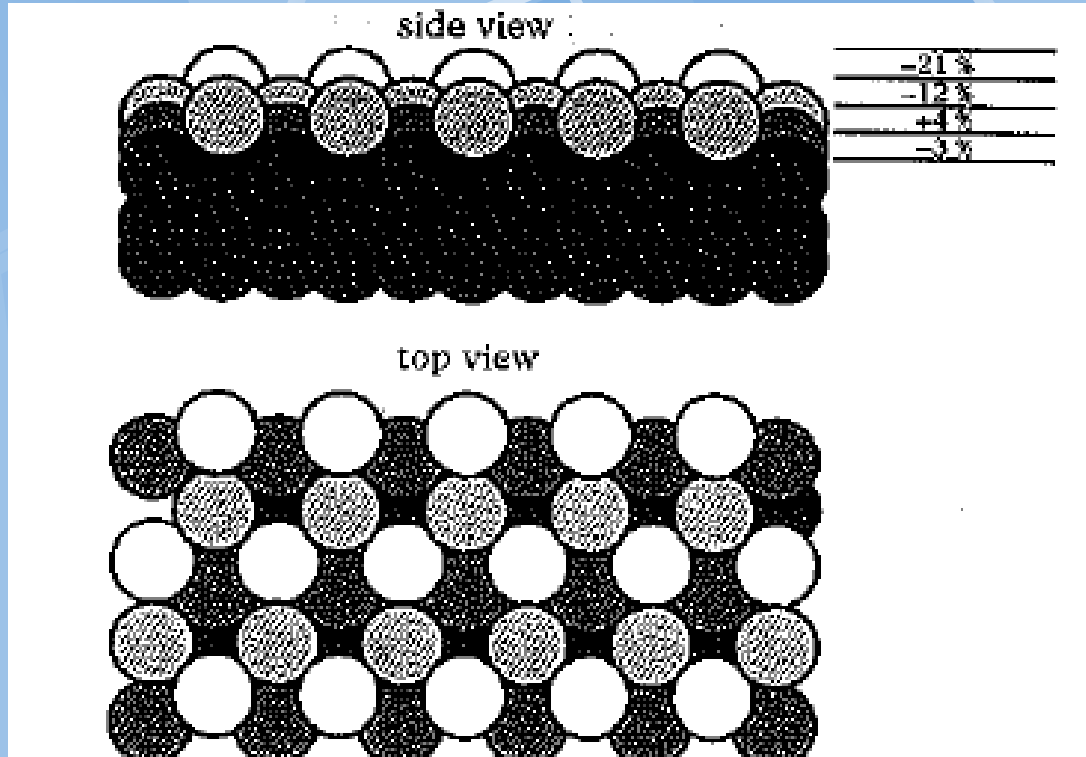
Nanoscale Res Lett (2009) 4:269-273
DOI 10.1007/s11671-008-9236-z

NANO EXPRESS

Structure of Unsupported Small Palladium Nanoparticles

Weihong Qi · Baiyun Huang · Mingpu Wang

Relaxace povrchových vazeb NPs



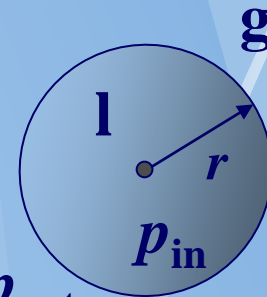
Projevuje se i u
bulk materiálů

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 . (viz bublifuk)



Například pro kapky Hg

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

$\frac{1}{r}$... křivost povrchu

Pro malé objekty a solidus lze použít například aproximaci:

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

nebo:

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

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

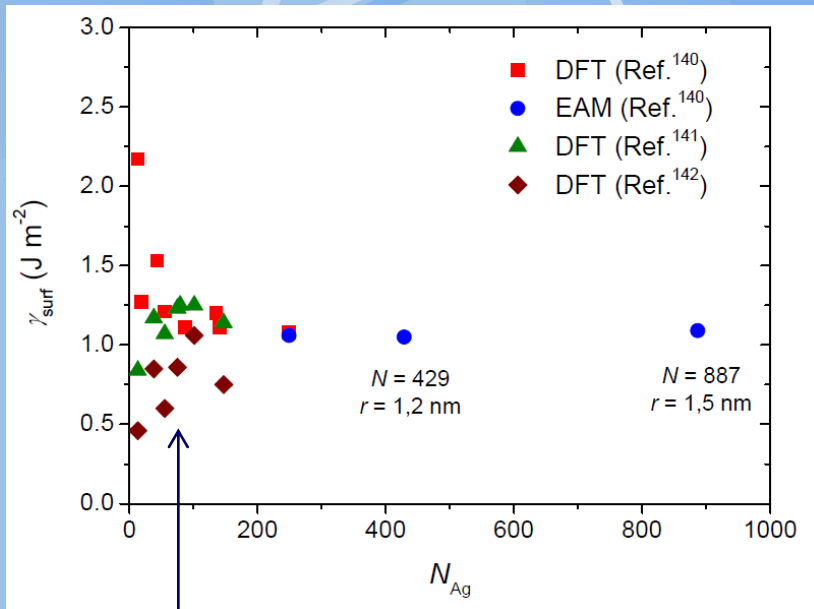
$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\gamma V_m}{rRT}$$

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

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

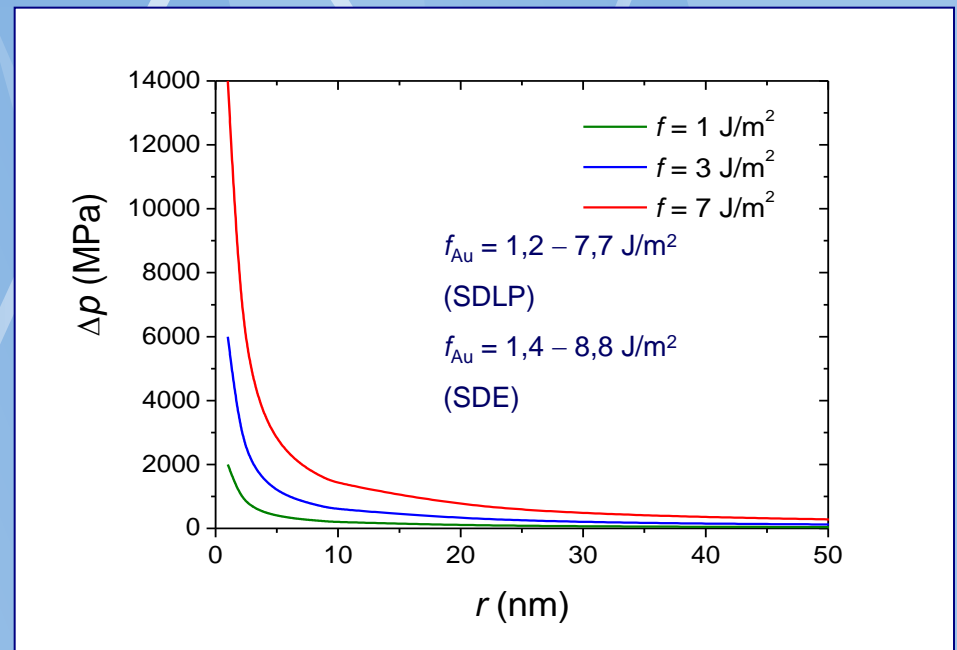
Tlak par NPs kovů

Závislost povrchové energie nanočástic Ag na počtu atomů částici tvořících



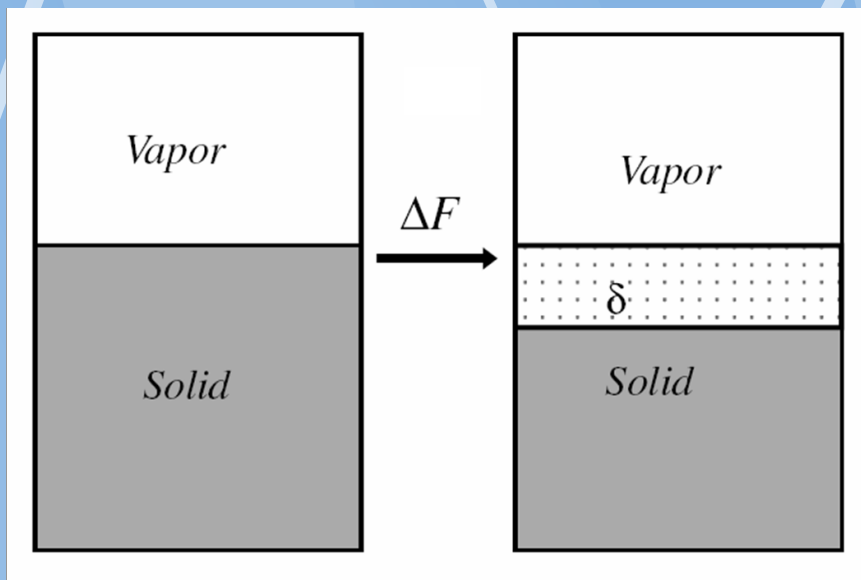
Nejistota experimentu

Teoretický výpočet rozdílu tlaku vně a uvnitř Au:



Jiné vysvětlení tání NPs : Bilance povrchové energie

1. Povrchové tání objemového materiálu

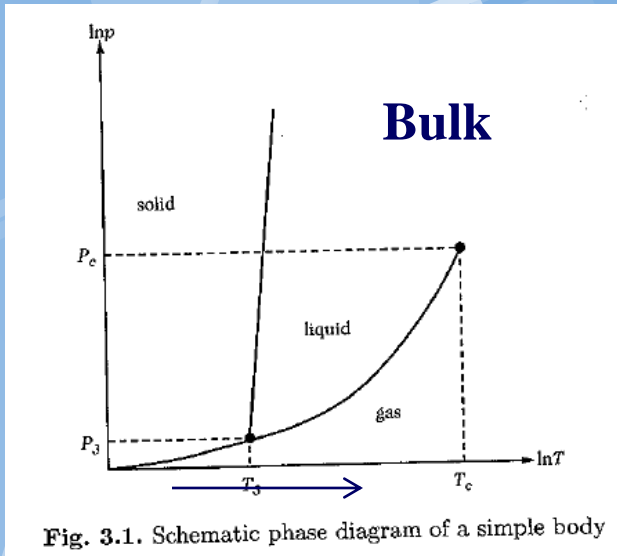


K tání dojde když:

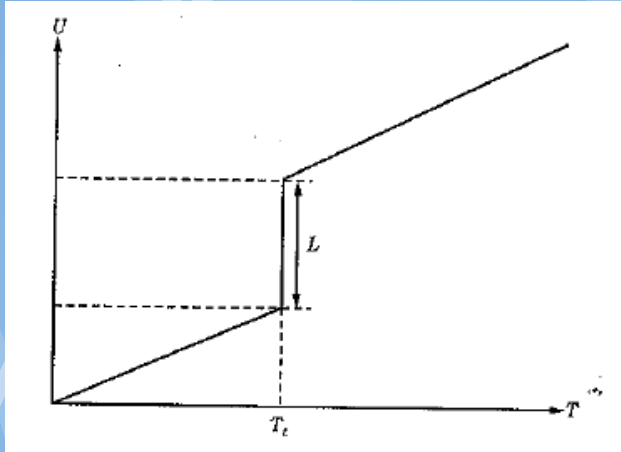
$$\gamma_{sl} + \gamma_{lg} < \gamma_{sg}$$

2. Velký poměr povrch/objem

Fázová transformace solid-liquid (tání)



Přísun energie do bulku.

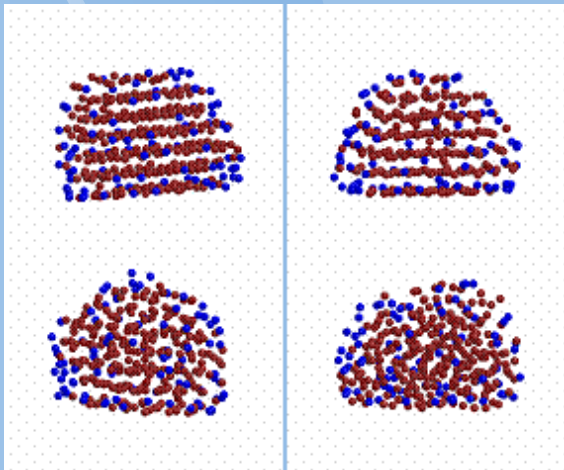


Atomární pohled na tání:

- 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

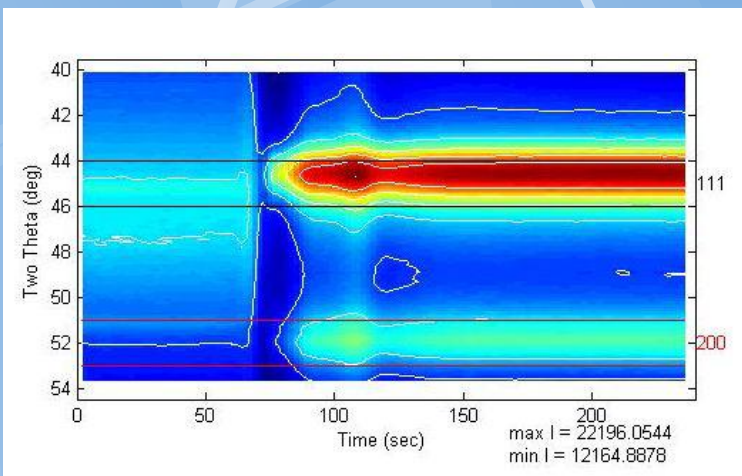
$$\delta = \frac{2}{N(N-1)} \sum_{i < j} \frac{\sqrt{\langle r_{ij}^2 \rangle - \langle r_{ij} \rangle^2}}{\langle r_{ij} \rangle}$$



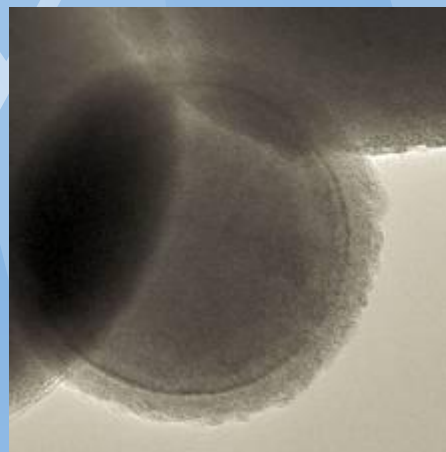
Časové průměry
vzdálenosti atomů i, j

Tání reálných NPs

- Sledování elektronovou difrakcí (zrušení mřížky)

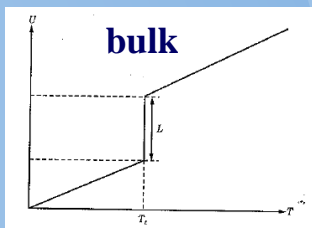


- HTEM (problém kalibrace na teplotu)

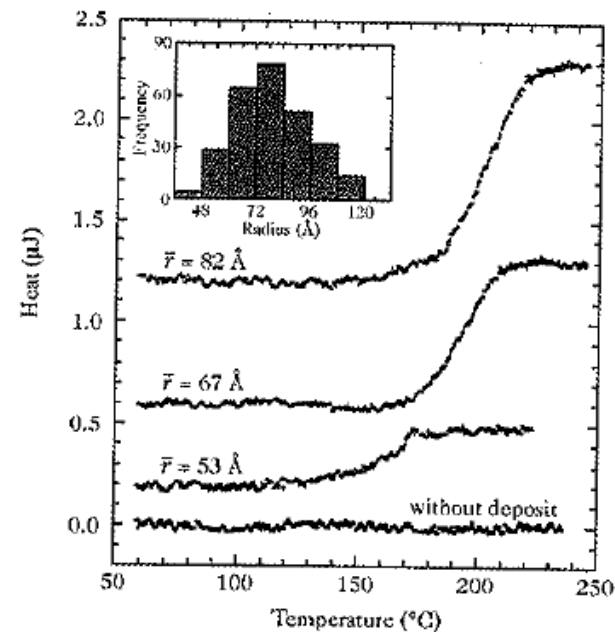


- mikrokalorimetrie

Lat. teplo jednosložkové soustavy

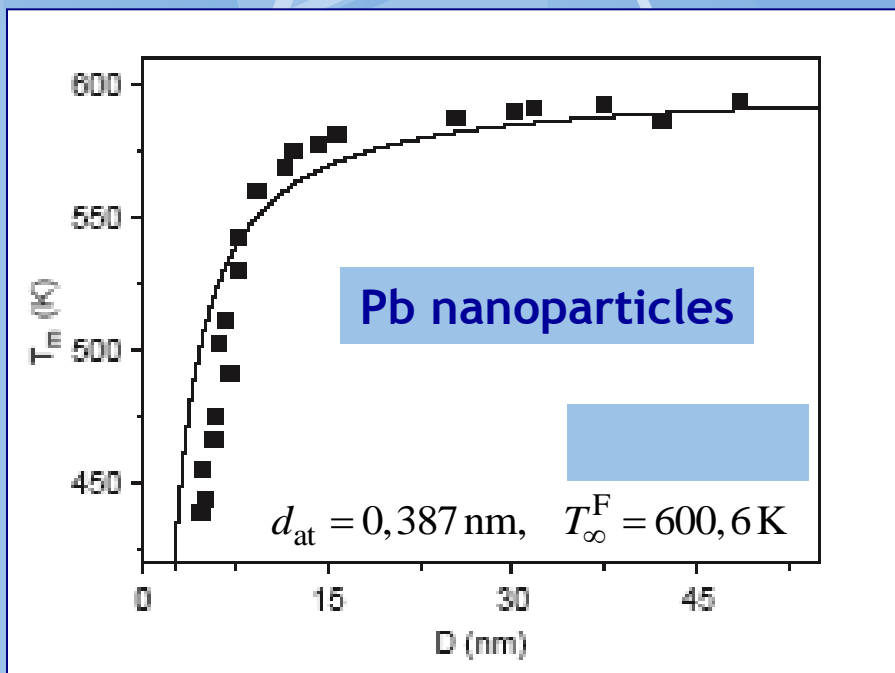


NPs deponované na substrátu. Vliv distribuce rozdělení velikosti.

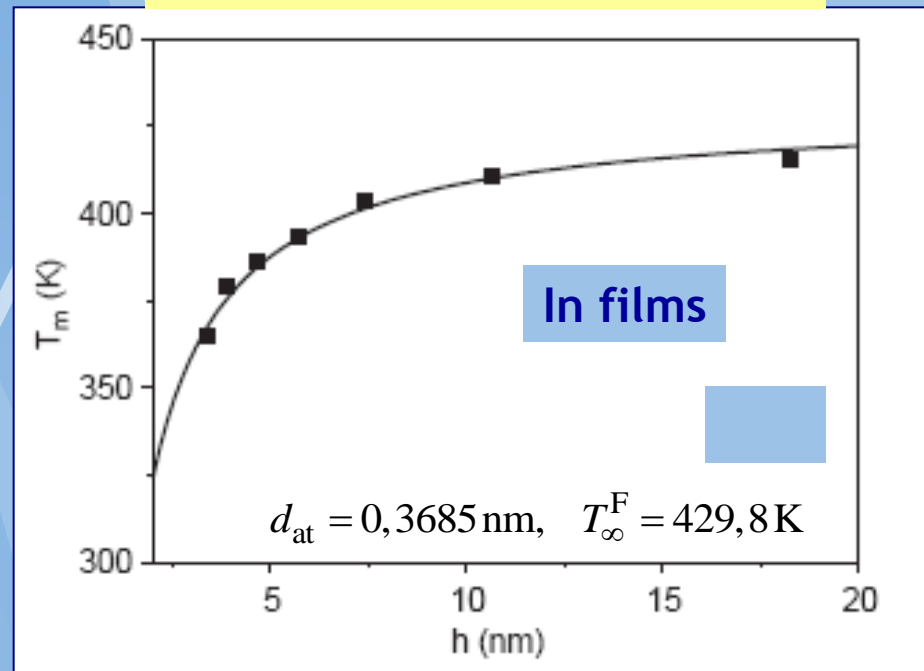


Experimentální měření teploty tání nanočástic kovů

Pb NPs:



Tenká vrstva In na inertním substrátu:

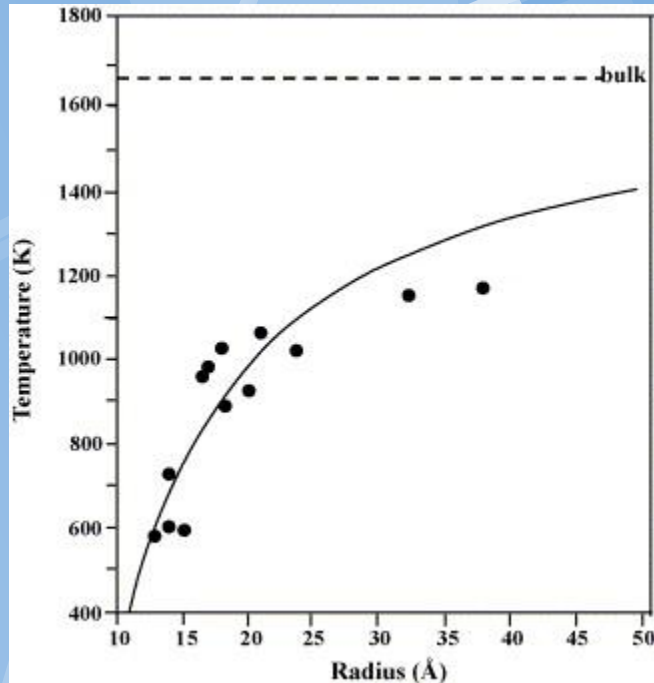


Semiempirické regresní rovnice

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

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

Tání anorganických a jiných NPs

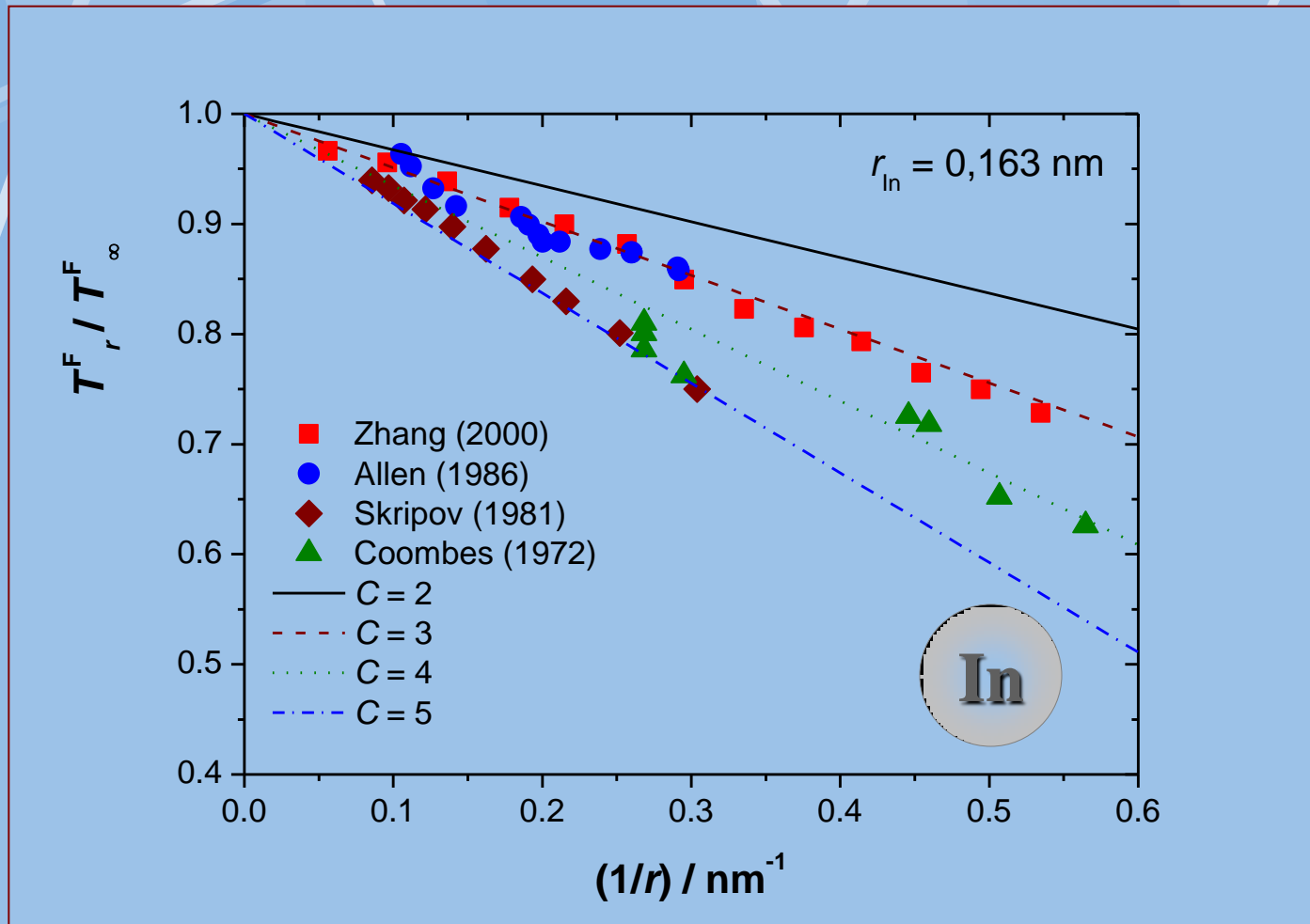


Existují zvláštní efekty ale lze předpokládat přibližně stejné změny transformační teploty solid/liquid.

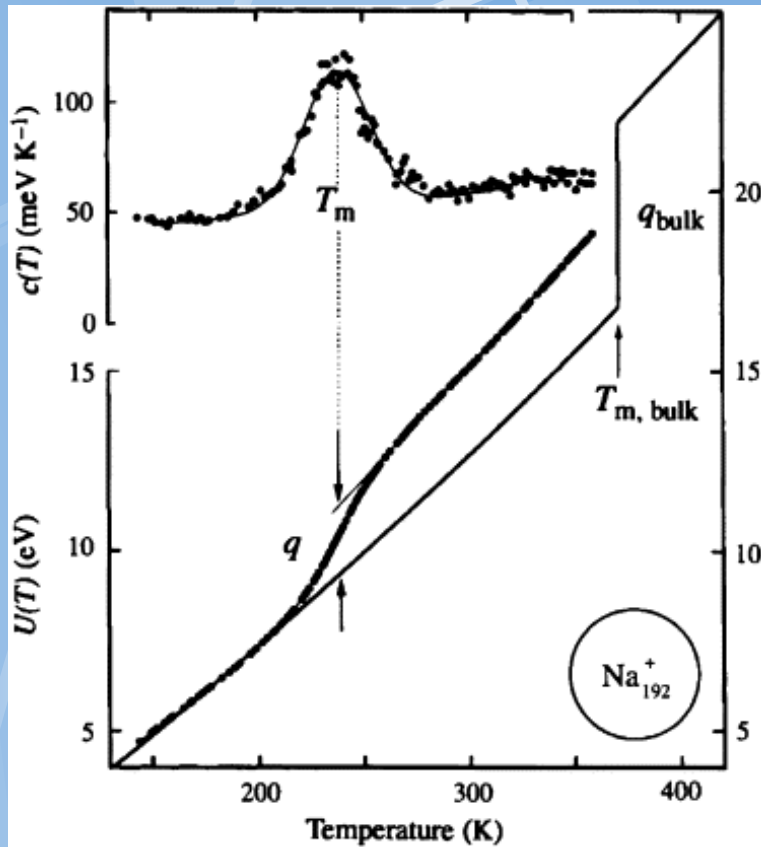
CdS QDs

Teplota tání nanočástic - linearizace

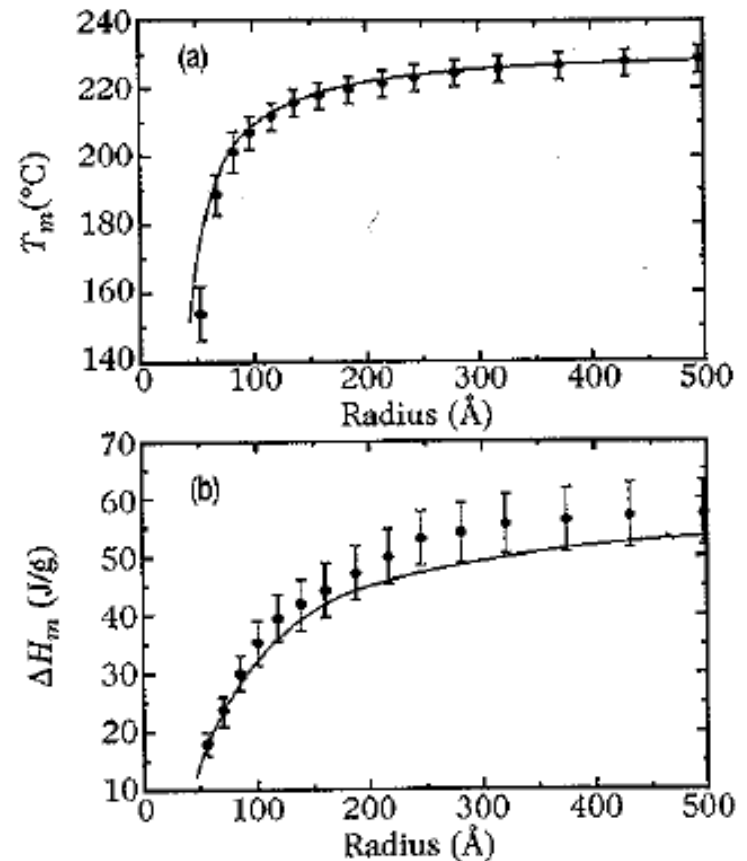
$$\frac{T_r^F}{T_\infty^F} = 1 - C \frac{r_{at}}{r}$$



Změna latentního tepla tání NPs



The heat capacity, $c(T)$, and caloric curve $U(T)$ of the Na_{192}^+ anion. The peak position of $c(T)$ determines the melting temperature and q is the latent heat of fusion. The melting temperature and latent heat of the bulk are shown. Reproduced with the permission of Macmillan Publishers Ltd. (*Nature*) from Schmidt *et al.*[41].



MPD a DH pro Sn NPs.

Více sofistikované popisy tání NPs

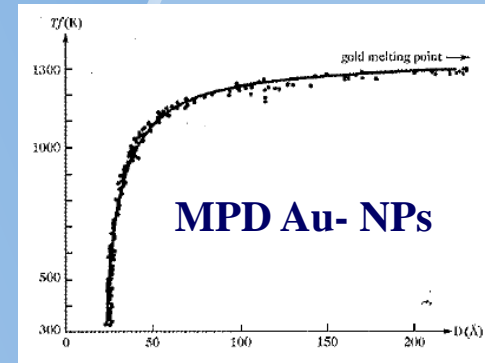
Termodynamický základ: Gibbs-Duhem equation (popis chemického potenciálu) + Laplace equation (popis povrchu):

$$1 - \frac{T_m(r)}{T_m(\infty)} = \frac{2\alpha}{\rho_s L(\infty)r},$$

$$\alpha = f(\gamma_{sl}, \gamma_{sg}, \gamma_{lg})$$

1 model (solid, liquid, gas) :

$$1 - \frac{T_m(r)}{T_m(\infty)} = \frac{2}{\rho_s L r_s} \left[\gamma_s - \gamma_l \left(\frac{\rho_s}{\rho_l} \right)^{2/3} \right],$$



2 model (solid core, liquid shell, gas):

$$1 - \frac{T_m(r)}{T_m(\infty)} = \frac{2}{\rho_s L} \left[\frac{\gamma_{sl}}{r - \delta} + \frac{\gamma_l}{r} \left(1 - \frac{\rho_s}{\rho_l} \right) \right]$$

Model pro latentní teplo:

$$L(\infty) - L(r) = \frac{3}{r} \left(\frac{\gamma_s}{\rho_s} - \frac{\gamma_l}{\rho_l} \right) + \int_{T_m(r)}^{T_m(\infty)} [c_{p, liq}(T) - c_{p, sol}(T)] dT$$

Nejistota tání atomárních klastrů

Na- klastry:

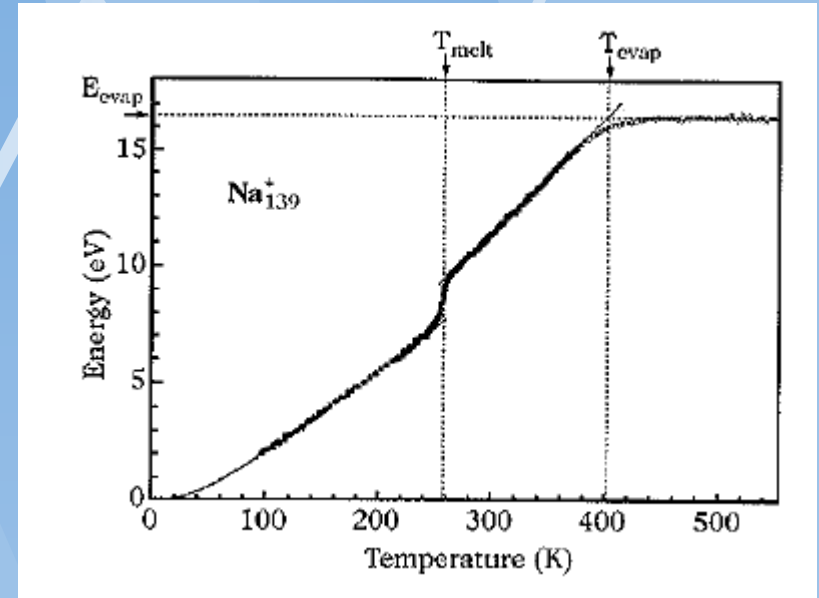
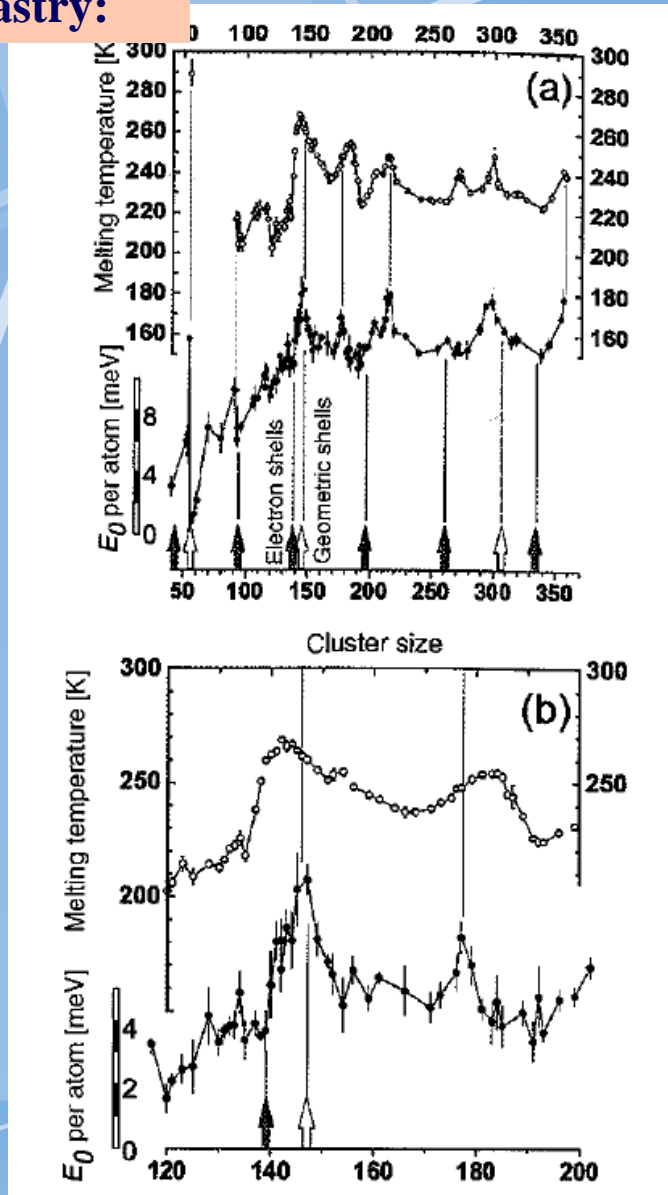


Fig. 3.6. Solid-liquid transition temperatures and latent heats (E_0) for sodium clusters, measured by Haberland and coworkers [6]. (b) is a magnified view of (a). Given the broadening of the transition, no exact value can be attributed to the latent heat. However, the experiment provides the differences from one size to another in a precise manner. The E_0 scale is thus a relative scale

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

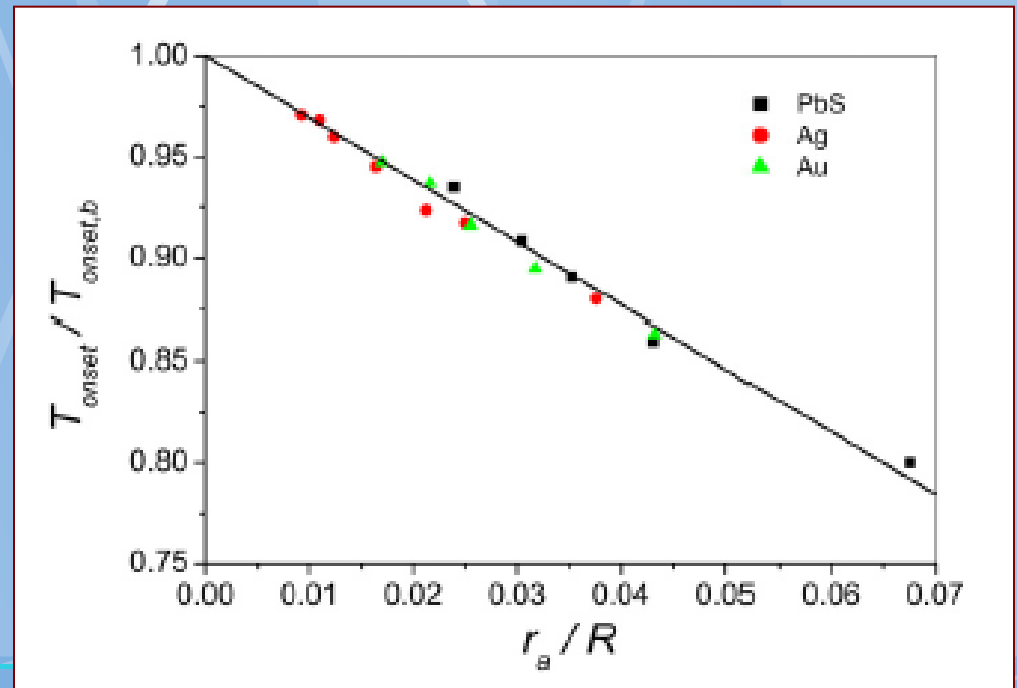


A universal relation for the cohesive energy of nanoparticles

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

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

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

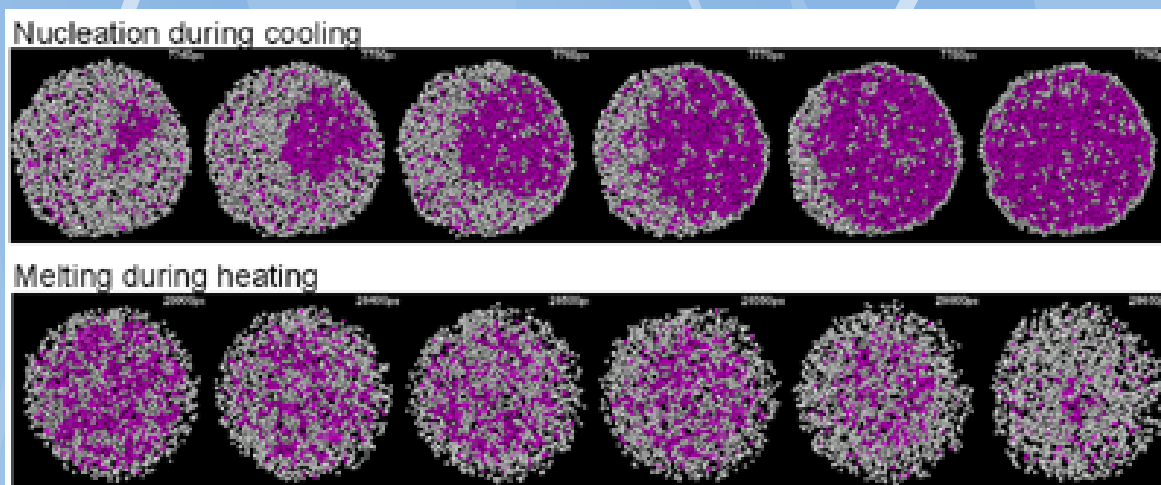


Krystalizace NPs – velmi málo informací

Podmínkou je zachování velikosti v kapalném stavu.

- Encapsulation
- Individuální částice (aerosol, substrát)

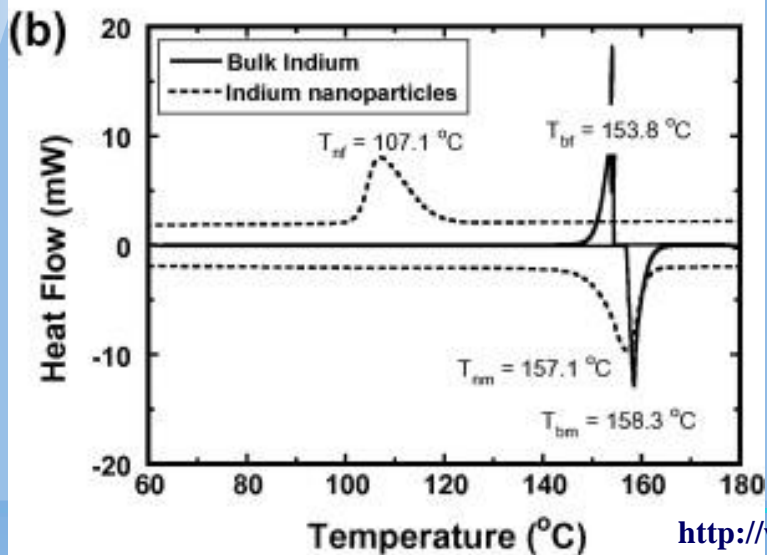
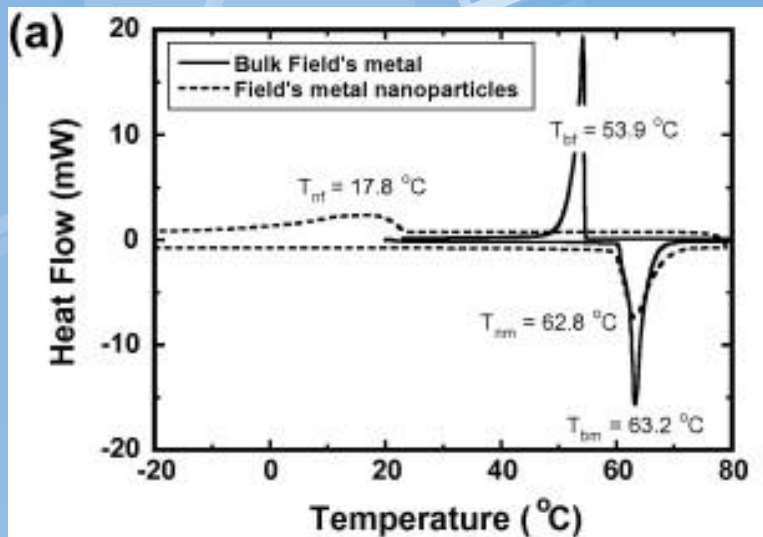
Simulace:



<http://www.mse.t.u-tokyo.ac.jp/shibuta/research.html>

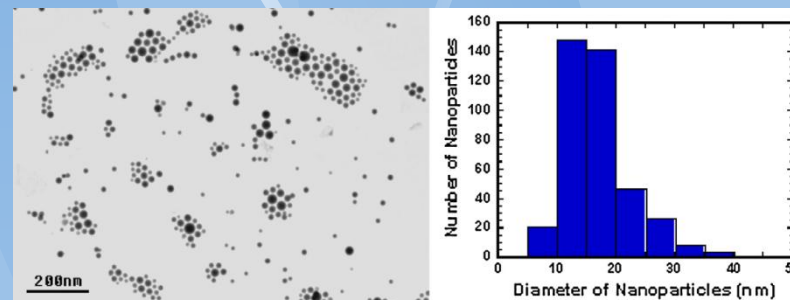
- Extrémní podchlazení
 - Náhodný děj
 - Lokální impuls

Tání a krystalizace In NPs

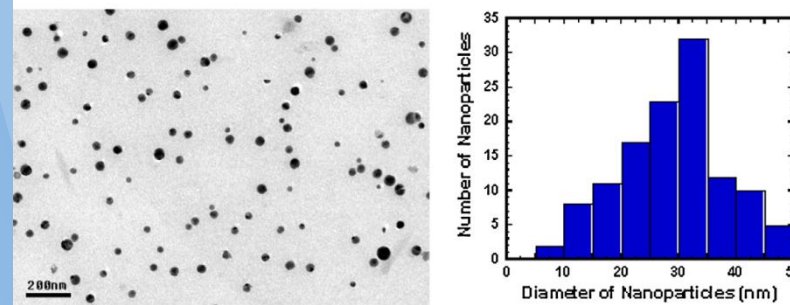


Parametry experimentu:

- In NPs a NPs Fieldova kovu (eut: 32.5% Bi, 51% In, 16.5% Sn) NPs
- Surfaktant
- Mikroemulze v polyalphaolefinu (PAO)
- DSC



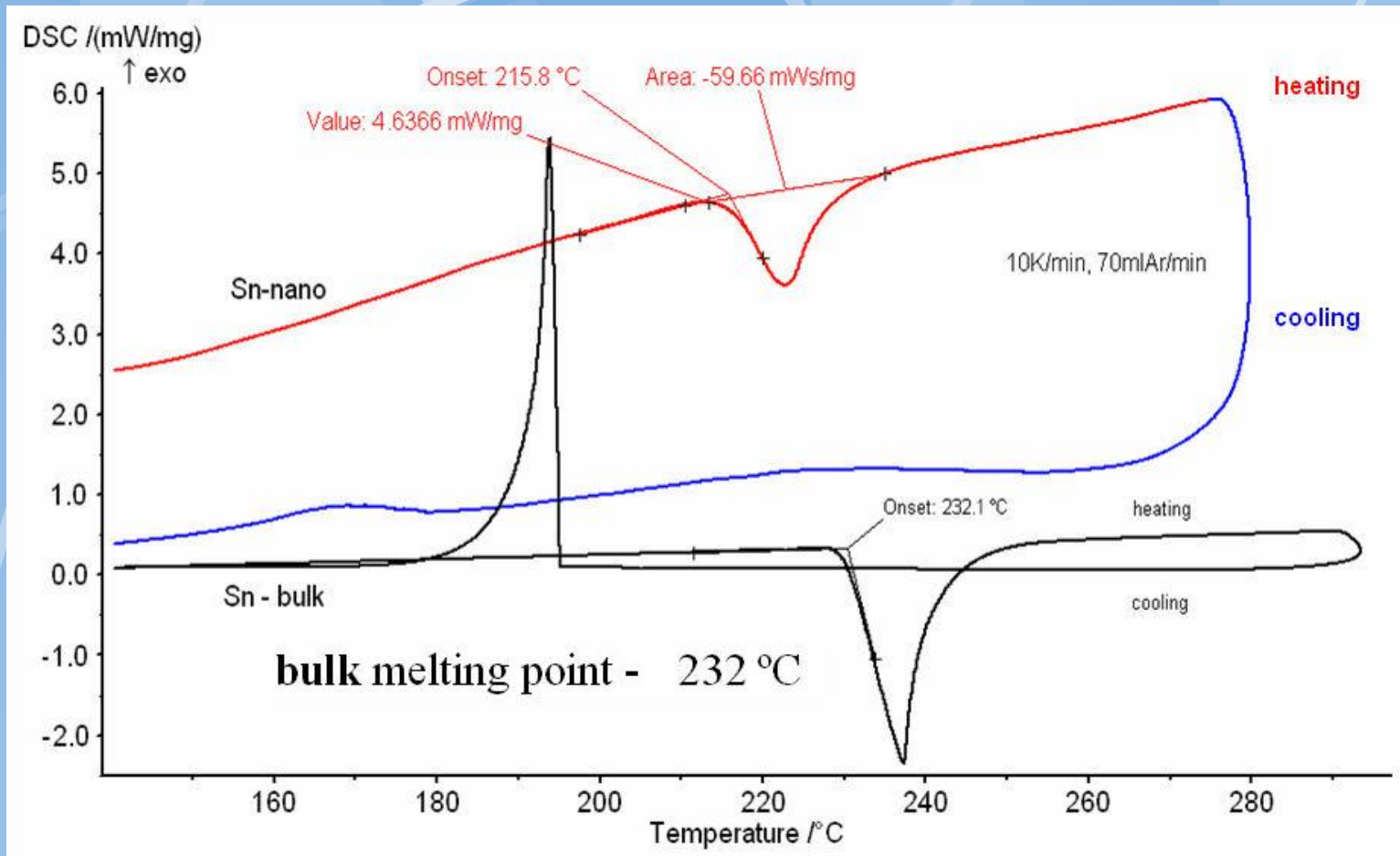
(a)



(b)

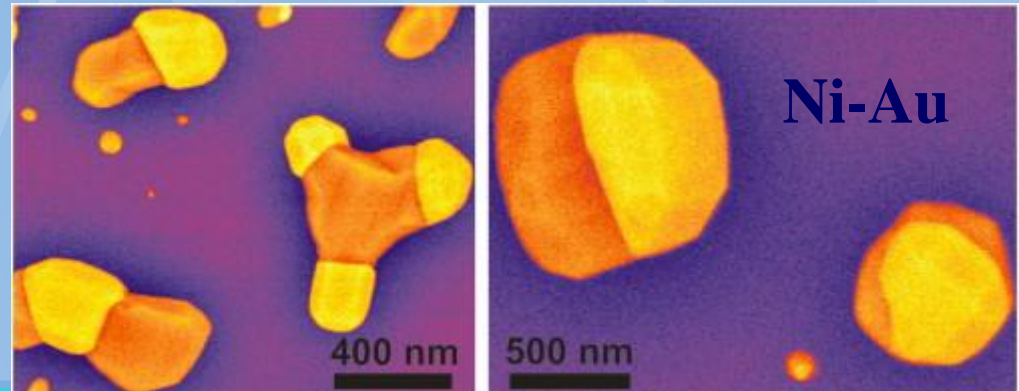
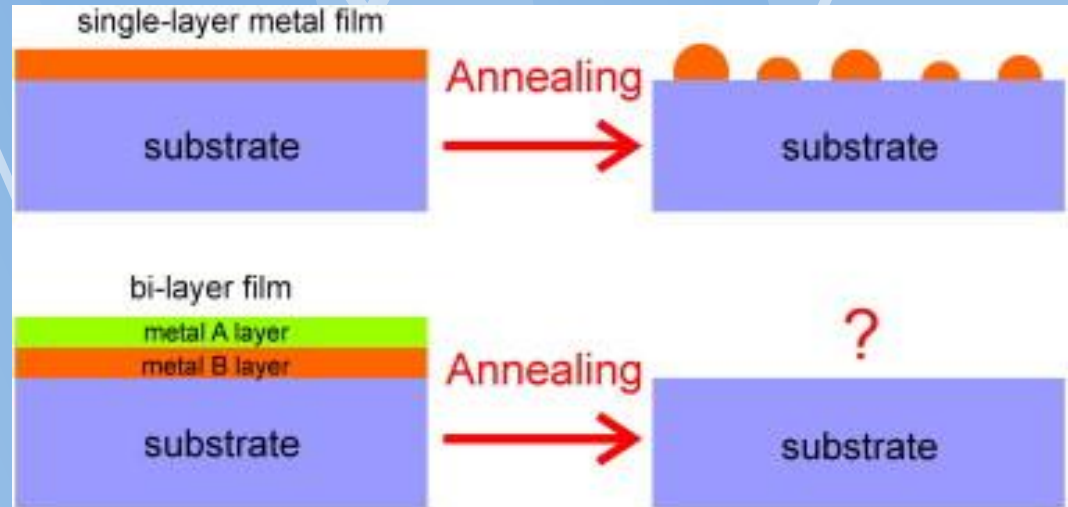
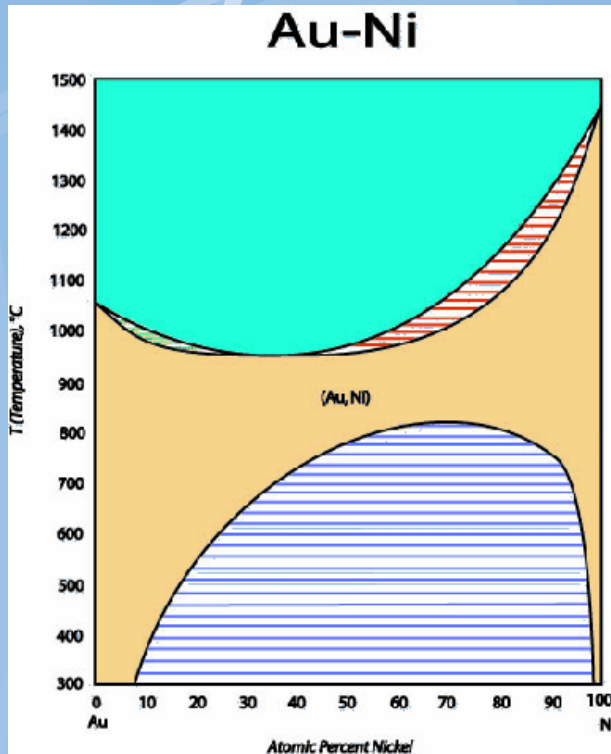
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0041624X1000185X>

Termická analýza nanočástic čistých kovů

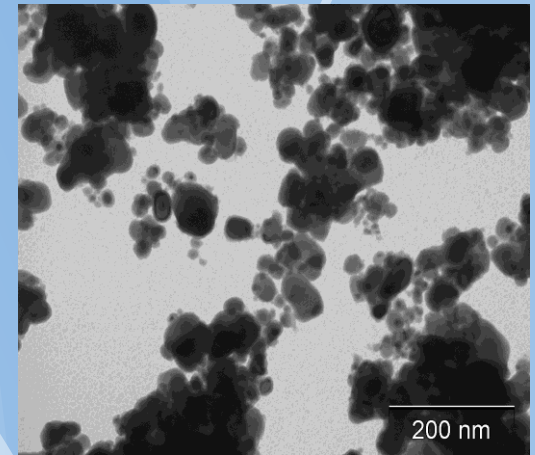
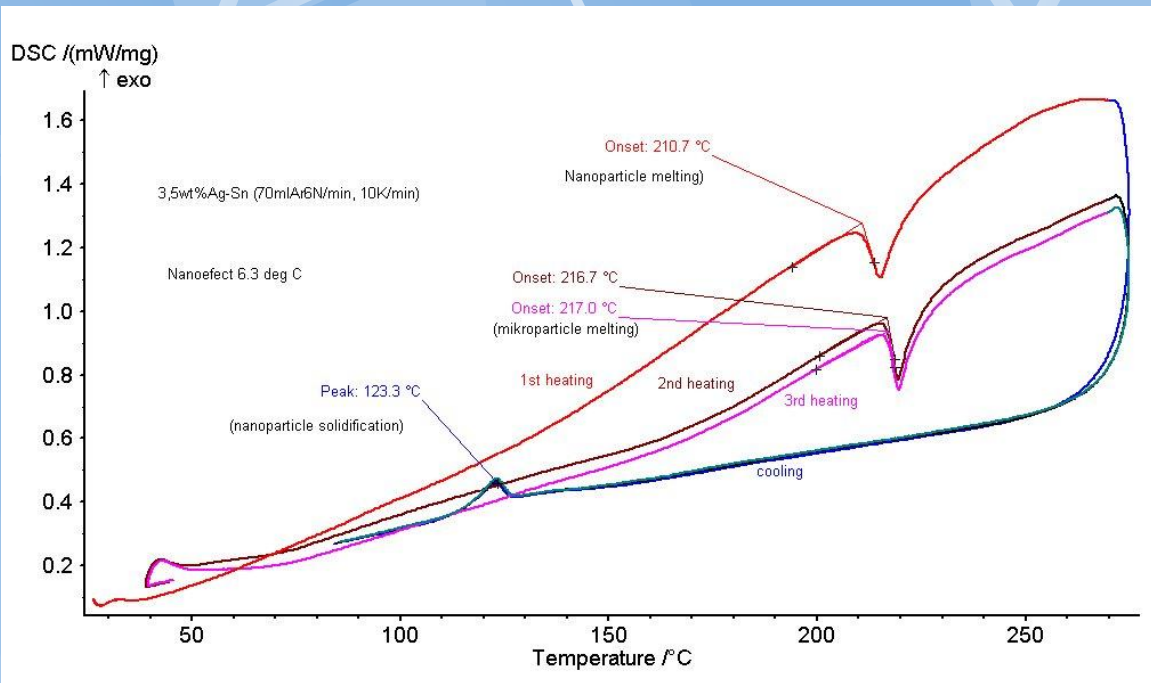


Snížení bodu tání nanočástic Sn obklopených obálkou SnO₂.

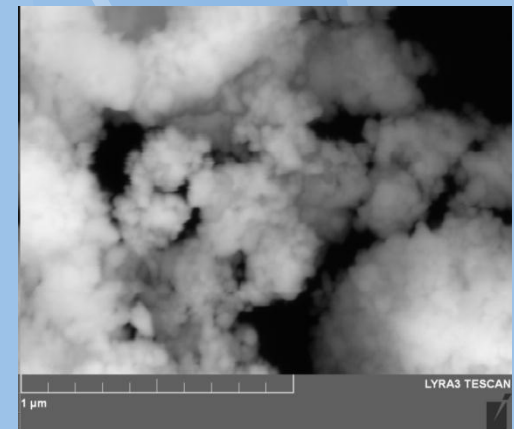
Solid-liquid binárních nanoslitin



AgSn nano



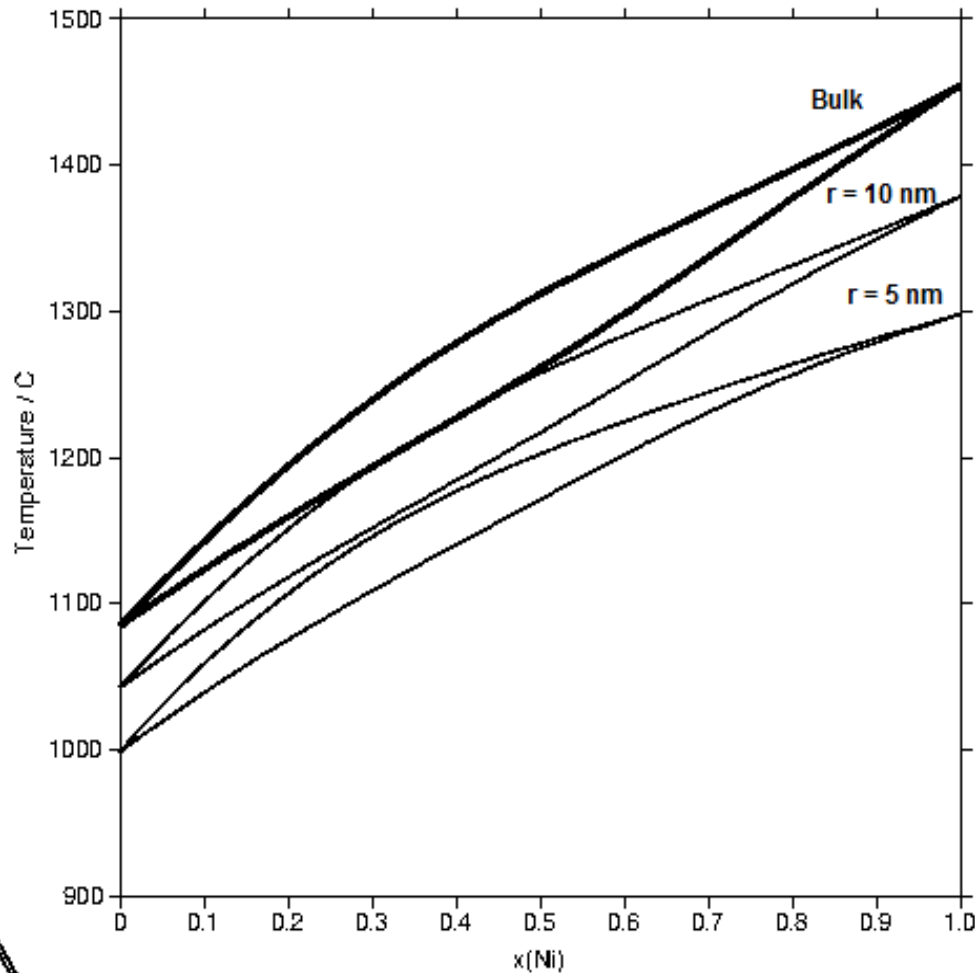
TEM



SEM

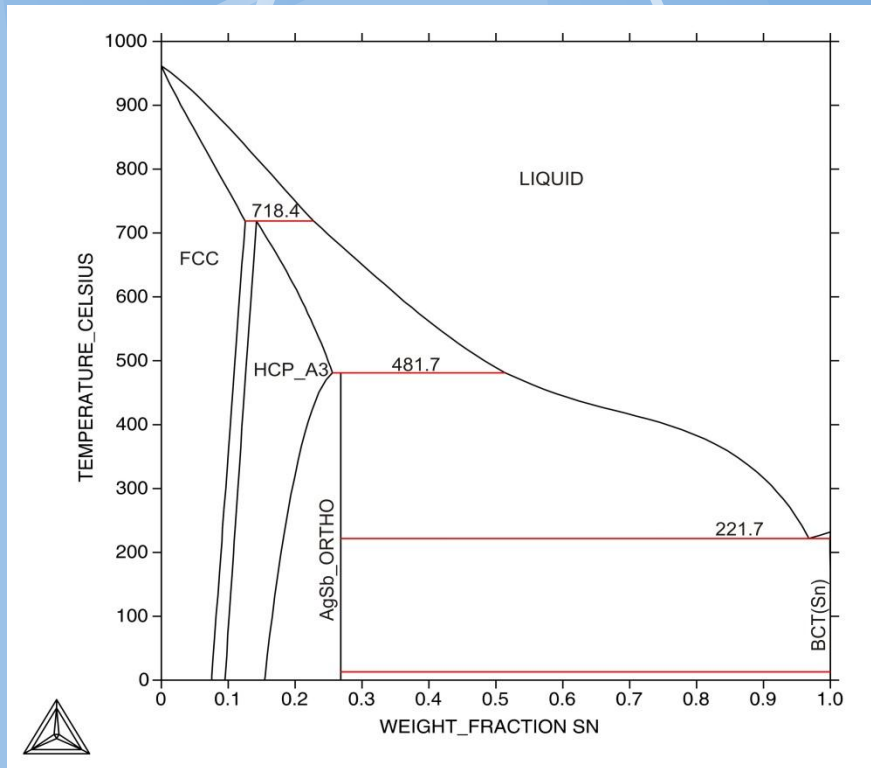
DSC křivky ohřevu a ochlazení pro nanoslitinu Ag-Sn připravenou při -10 °C.

Fázový diagram CuNi-

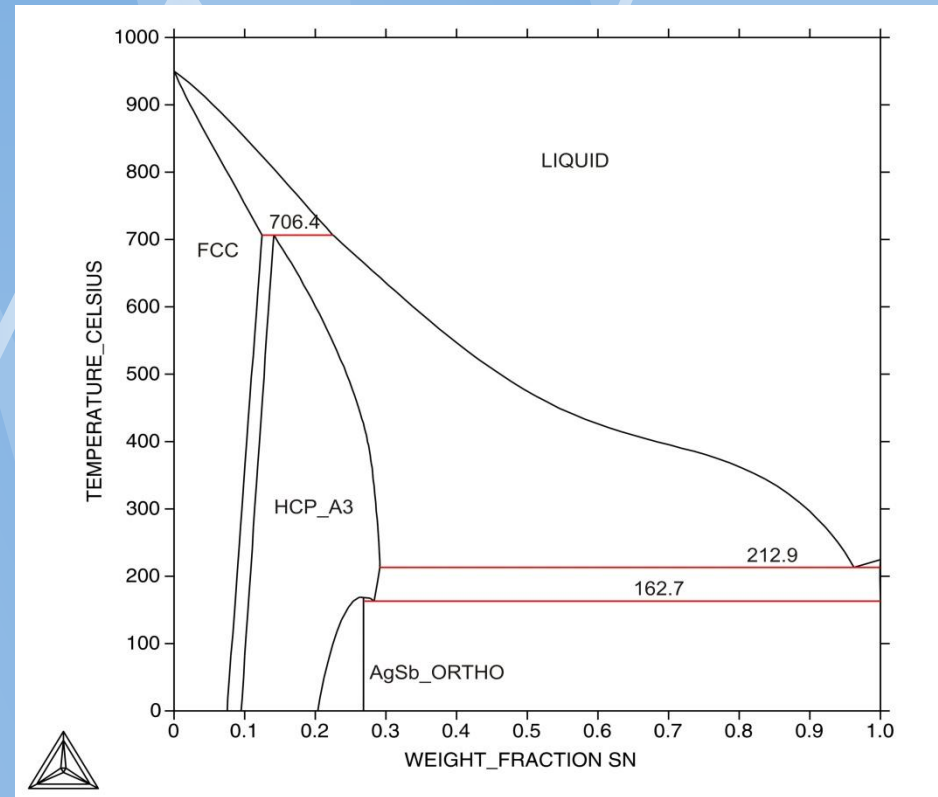


Fázový
diagram pro
bulk, 5nm a
10nm CuNi
nano. (Prof.
Vřešťál)

Výpočty fázových diagramů metodou CALPHAD s příspěvkem povrchové energie

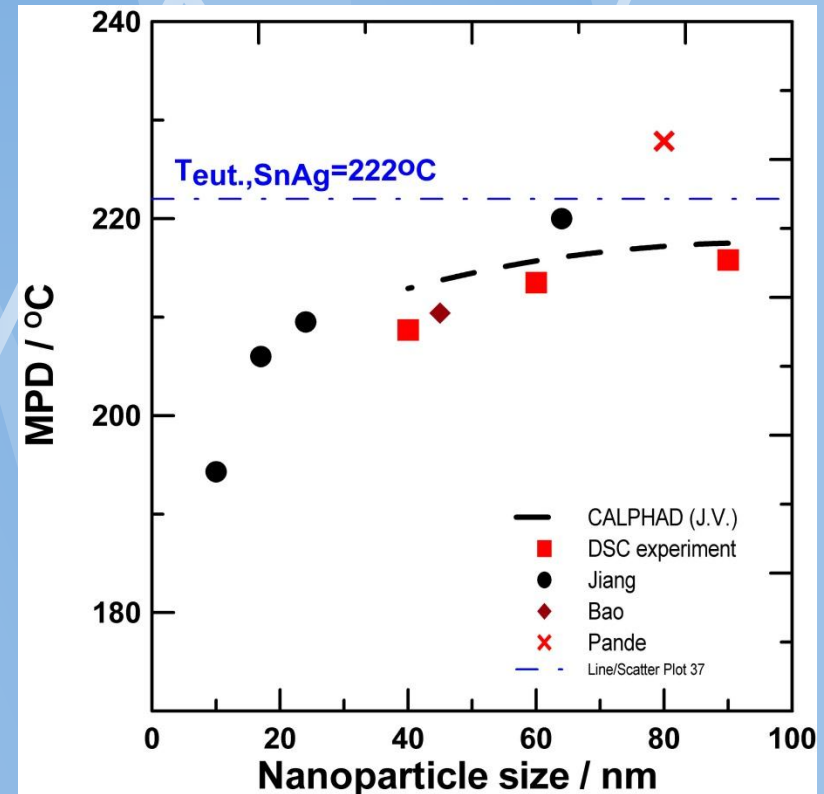
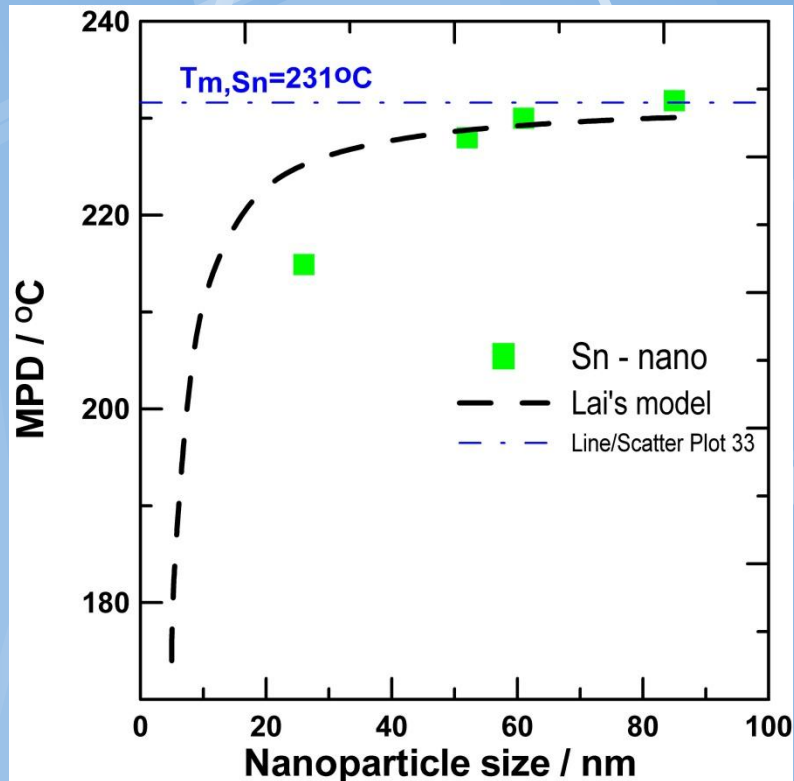


AgSn - bulk



AgSn - nano (40nm)

Snížení teploty fázových transformací slitin



MPD... Melting Point Depression

„Klasické práce“: 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

Diskuse



- .prozkoumat tání in-situ:

<http://www.purdue.edu/discoverypark/nanotechnology/research/malis.php>