

اهمیت سطح در دنیای نانو(۵)

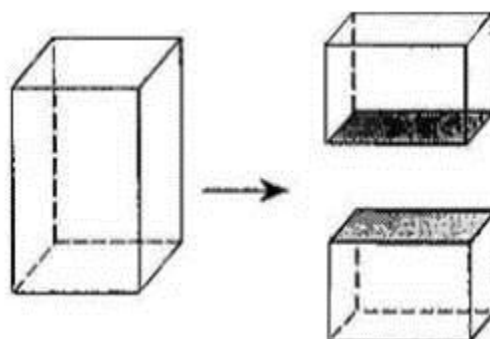
اتم‌های تشکیل دهنده ی ماده، با قرارگیری در کنار یکدیگر به هم انرژی وارد می کنند و مانع از گسیختگی ماده می شوند. در این بین، اتم‌های درون حجم تحت تاثیر انرژی بیشتری نسبت به اتم‌های سطحی می باشند؛ چرا که اتم‌های درون حجم، نسبت به اتم‌های سطحی، تعداد بیشتری اتم در همسایگی خود دارند. به دلیل همین انرژی اتم‌ها، ایجاد سطحی جدید در ماده، نیازمند صرف انرژی است. این انرژی قابل محاسبه، انرژی سطحی نام دارد .

در مقاله قبلی به نقش تعداد همسایه‌های اتم‌های سازنده ماده در رفتار آن و به تبع این موضوع، به رفتار خاص اتم‌های سطحی و تفاوت آن با رفتار اتم‌های درون حجم ماده پرداختیم. در این مقاله به موضوع دیگری می‌پردازیم که تبیین آن کمک شایانی به درک رفتار مواد و به ویژه در مقیاس نانومتری خواهد کرد.

اگر به مفهوم انرژی بپردازیم، خواهیم دید که هر اتم به دلیل قرارگرفتن در ساختار بلوری ماده دارای مقداری انرژی است که برای جدا کردن آن از ماده باید این مقدار انرژی را مصرف نمود. اگر اتم موجود روی سطح، در نظمی مانند دیگر اتم‌های موجود در حجم ماده قرار بگیرد، آن‌گاه نسبت به دیگر اتم‌ها، مقدار انرژی بیشتری را به خود اختصاص می‌دهد. بنابراین طرز قرارگیری این اتم، نسبت به دیگر اتم‌های این شبکه بلوری متفاوت است. برای طی یک روند معقول و برای درک بهتر این مفهوم، بهتر است ابتدا فرض کنیم که اتم‌های سطحی، در نظمی مانند اتم‌های درون حجم ماده قرار گرفته باشند؛ سپس در مقاله بعدی با استفاده از مفهوم انرژی سطحی، به بررسی تحولات سطح برای رسیدن به حالت متعادل می‌پردازیم.

انرژی سطحی

بر اساس تعریف، انرژی سطحی که آن را با حرف یونانی γ گاما - Gamma نشان می‌دهیم، برابر است با میزانی از انرژی که برای ایجاد سطح جدیدی به اندازه واحد اندازه‌گیری لازم است. برای مثال، می‌توانیم برش دادن یک مکعب مستطیل و تبدیل آن به دو مکعب مستطیل دیگر را در نظر بگیریم (شکل ۱)



شکل -۱) برای بریدن یک مکعبمستطیل و تبدیل آن به مکعب‌های کوچک‌تر باید بر پیوندهای بین اتم‌های موجود در دو سمت صفحه برش غلبه نمود. در این فرآیند دو سطح جدید در ماده ایجاد می‌شود که در این شکل با رنگ تیره مشخص شده‌اند.

با توجه به تعریف ارائه شده، تلاش می‌کنیم تا به مدلی برای توصیف و محاسبه انرژی سطحی دست یابیم. برای اینکار، باید بر تمام پیوندهای موجود در یک سطح غلبه کنیم و آنها را از میان ببریم. پس مقدار این انرژی برابر می‌شود با حاصل ضرب تعداد کل پیوندهای موجود روی سطح (N_t) در مقدار انرژی لازم برای غلبه بر هر پیوند (انرژی پیوند ϵ)

$$E = N_t \cdot \epsilon$$

تعداد کل پیوندها را می‌توان از حاصل ضرب تعداد اتم‌های موجود در سطح مورد نظر (N_a)، در تعداد پیوندهایی که هر اتم بر اثر ایجاد سطح جدید از دست می‌دهد (N_b)، محاسبه نمود. در این نام‌گذاری، b مخفف broken به معنای «شکسته شده» است و بر شکسته شدن پیوندها بر اثر ایجاد سطح جدید دلالت دارد.

$$N_t = N_a \cdot N_b$$

از آنجایی که بر اساس تعریف، انرژی سطحی یک ماده، برای واحد سطح ماده تعریف می‌شود، بنابراین باید انرژی محاسبه شده را بر سطح مورد نظر (A) تقسیم نمود ($\gamma = E/A$). اما باید توجه داشت که با برش دادن این قطعه مکعب مستطیلی، دو سطح جدید و هر یک به مساحت A ایجاد می‌شود (شکل ۱). بنابراین داریم:

$$\gamma = E/2A = N_a \cdot N_b \cdot \epsilon / 2A$$

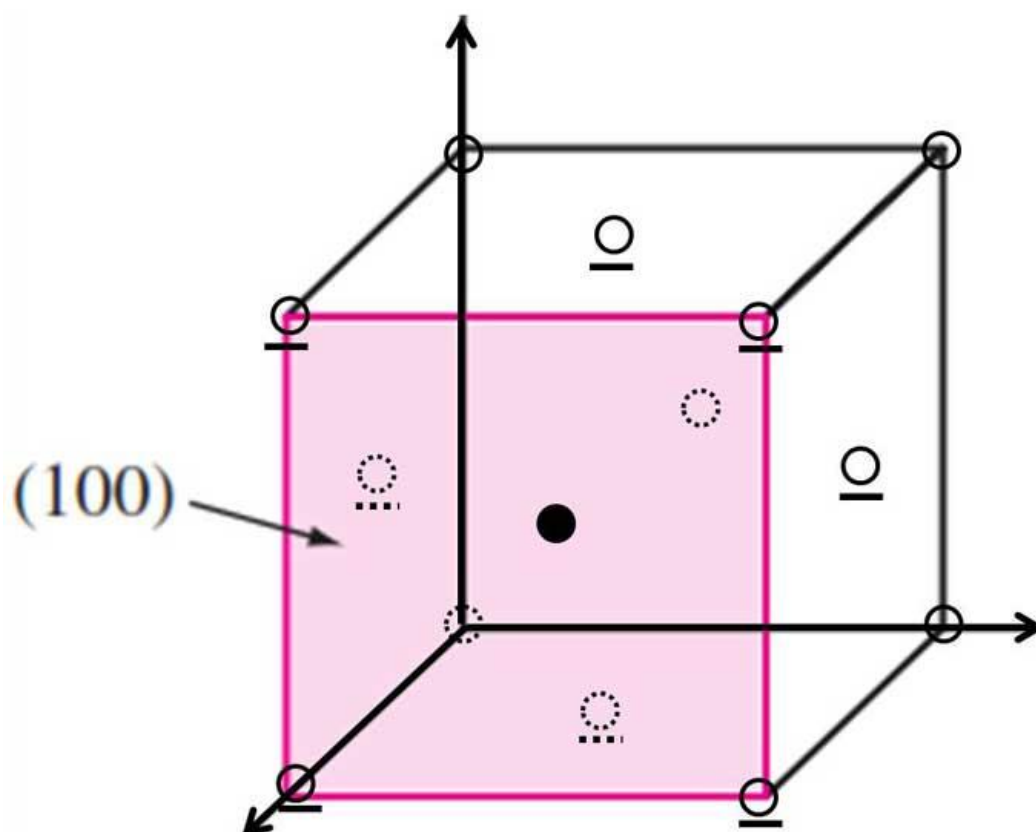
از طرفی بر اساس تعریف، می‌توان تعداد اتم‌ها بر واحد سطح را برابر با چگالی سطحی اتمی ($p_a = N_a/A$) در نظر گرفت.

$$\gamma = N_b \cdot \epsilon \cdot p_a / 2$$

در این رابطه γ دارای واحد انرژی بر واحد سطح یا ژول بر سانتی‌متر مربع (J/cm^2) است. این رابطه مدلی بسیار ساده شده از انرژی سطحی را ارائه می‌دهد. در این مدل فرض شده است که فواصل و آرایش اتمی و همچنین مقدار ϵ در سطح، تفاوتی با حجم ماده ندارد (همان‌طور که در ادامه این مقالات خواهیم دید، این موضوع درست نیست و اتم‌های سطحی حتی می‌توانند آرایش متفاوتی را نسبت به اتم‌های درون حجم ماده به خود بگیرند). بنابراین نمی‌توان این

مدل را با اطمینان در تمام موارد به کار برد. اما این مدل می‌تواند درک خوبی از مقدار انرژی سطحی و عوامل موثر بر آن را در اختیار ما قرار دهد.

برای درک دقیق‌تر این موضوع، مناسب است که انرژی سطحی صفحات مختلف بلوری را محاسبه نماییم تا با پارامترهای این محاسبه و ماهیت دقیق‌تر آنها آشنا شویم. برای این منظور صفحه (100) را در یک شبکه بلوری با ساختار FCC در نظر بگیرید (شکل ۲)



شکل ۲- صفحه (100) در یک بلور مکعبی FCC، در این تصویر اتم مرکزی این صفحه به شکل توپر و نزدیک‌ترین همسایگان آن با کشیدن زیرخط نمایش داده شده‌اند.

همان‌گونه که از قبل می‌دانید، عدد همسایگی هر اتم در ساختار FCC برابر با ۱۲ است. در این تصویر مشاهده می‌شود که اتم مشخص شده در روی صفحه (100) ، تنها ۸ اتم همسایه را در کنار خود می‌بیند. این اتم‌ها در شکل ۲ با زیرخط نمایش داده شده‌اند. بنابراین، این اتم که بر روی سطح واقع شده است، به تعداد ۴ همسایه خود را از دست داده است، بنابراین مقدار Nb برای آن برابر با ۴ است. این صفحه اتمی در مساحتی معادل با a^2 (که همان پارامتر شبکه است) یا همان سطح رنگی شده در شکل ۲، دارای یک اتم کامل در وسط و چهار ربع اتم در چهار کج، و در

نتیجه در مجموع دارای دو اتم کامل است. پس pa (چگالی اتمی صفحه‌ای) برای این صفحه اتمی برابر با $a^2/2$ است. بنابراین خواهیم داشت:

پرسش ۱۱: در محاسبه بالا، مقدار γ را، بر حسب a (پارامتر شبکه) و ϵ (انرژی پیوند) به دست آوردیم. اکنون برای رسیدن به یک عدد مشخص، چگونه باید این دو پارامتر را به دست آوریم؟

بنابراین در محاسبه مقدار انرژی سطحی، علاوه بر دانستن چگالی اتمی صفحه‌ای، باید بتوانیم تعداد اتم‌های جدا شده از اطراف هر اتم در آن صفحه مورد نظر را بشماریم. از این رو باید در ابتدا عدد همسایگی شبکه مورد بررسی را بدانیم.

پرسش ۱۲: به عنوان تمرین، انرژی سطحی صفحه (011) را در ساختار بلوری FCC محاسبه نمایید. پارامتر شبکه را a و انرژی پیوند را برابر با ϵ در نظر بگیرید.

پرسش ۱۳: آیا با زیاد شدن مجموع مربع‌های اندیس‌های صفحه بلوری در یک شبکه مکعبی، مقدار انرژی سطحی آندر یک روند خاص تغییر می‌کند؟ اگر پاسخ شما مثبت است، این روند را بیابید.

در مقاله بعدی با استفاده از مفهوم انرژی سطحی، به تبیین برخی رفتارهای سطحی مواد جامد خواهیم پرداخت و شناخت بهتری از اتم‌های سطحی مواد پیدا خواهیم نمود.