

Viktiga målsättningar med detta delkapitel

- Känna till begreppen ytenergi och ytspänning
- Förstå den stora rollen av ytor för nanomaterials egenskap
- Känna till storleksberoendet av nanopartiklars smältpunkt

IV.4. Ytors och gränssnitts termodynamik

[Delvis från Hanbücken, Mechanical Stress on the Nanoscale; B. S. Mitchell: Materials Engineering and Science for Chemical and Materials Engineers]

N.b. Detta stycke följer ungefär kapitel 4.6. i kursen för materialfysik.

IV.4.1. Ytenergi

Den matematiska behandlingen av material har tillsvidare antagit att de inte har några ytor eller gränssytor med andra material. Detta kan alternativt tolkas som att de är oändligt stora.

I verkligheten kan naturligtvis inget material vara oändligt stort, ytan slutar nånstans, antingen vid en yta eller gränssyta.

Strängt taget är det alltid fråga om en gränssyta, utom om materialet avgränsas mot perfekt vakuum. Men ofta är en gas inverkan på fasta material så svag, att man kan betrakta en gränssytsväxelverkan mellan fast form och gas så svag, att man kan bara tala om en yta (vilket alltså innebär att det inte gör någon skillnad vilken gas materialet avgränsas mot).

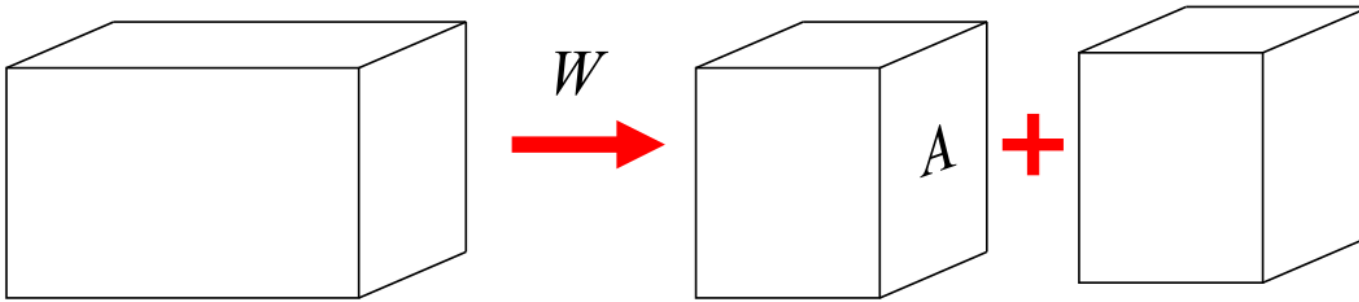
Vi betraktar först en yta mot vakuum

För att atomerna på ytan saknar några bindningar, har de högst sannolikt högre potentialenergi än bulkatomerna. Det krävs alltså energi för att forma en yta.

Denna s.k. **ytenergi** γ definieras med det reversibla arbetet dW som krävs per ytarea dA för att forma en yta:

$$dW = \gamma dA \quad (1)$$

vilket konceptuellt motsvarar att man splittar upp en bit material med en "oändligt skarp kniv" (dvs. ingen energi förloras till friktion) och mäter arbetet som krävs för detta:



Då operationen bildar 2 ytor med arean A , är i detta fall

$$\gamma = \frac{W}{2A} \quad (2)$$

Notera alltså att ytenergin har enheter av $\frac{\text{Energ}}{\text{Area}}$, så namnet är lite missvisande.

Från första grundlagen och entalpins definition får man för fallet då yttre trycket $P = 0$

$$dU = dQ + dW \text{ samt } dH = dU \implies dW = dU - dQ = dH - TdS = dG \quad (3)$$

och alltså gäller för ytenergin

$$\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P,N_i} \quad (4)$$

där alltså också partikeltalet anses vara konstant. Ytenergin är alltså egentligen en fri energi.

Ytenergin kan alltså delas i komponenter

$$\gamma = H_s - TS_s \quad (5)$$

som definierar ytentalpin H_s och ytentropin S_s . Alla dessa är alltså definierade per ytarea!

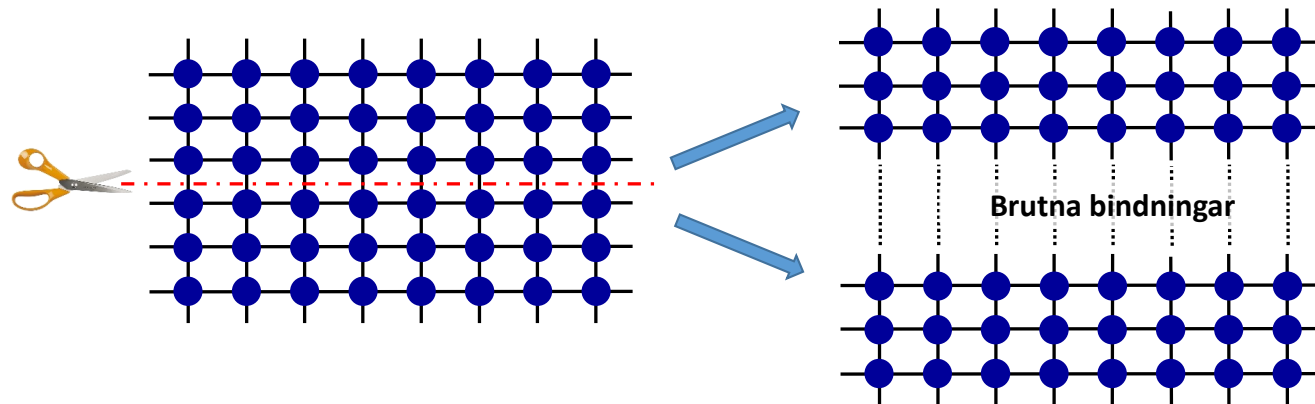
Ytentalpin är ekvivalent med sublimeringsvärmets (eller förångningsvärmets) och kan erhållas direkt från dessa.

Typiska värden för ytenergin är [Mitchell]:

- Vätskeformiga kolväten: $0.001 - 0.002 \text{ eV}/\text{\AA}^2$, salter och glas $0.006 - 0.04 \text{ eV}/\text{\AA}^2$, metaller och kovalenta material $0.006 - 0.3 \text{ eV}/\text{\AA}^2$

På atomär nivå är det enkelt att förstå varför ytspänning uppkommer, med ett s.k. "bond counting"

argument. Då man skapar ytan, bryter man alla kemiska bindningar inne i materialet. Då bindningarna är energetiskt fördelaktiga att forma, krävs det energi att bryta dem.



Därmed är alltså arbetet och ytenergin positiva storheter, och det energetiskt ofördelaktigt att forma en yta.

Ett relaterat begrepp är **ytspänning** ("surface tension") som ju är en vardagligt välkänd effekt.

Ytspänning är inte exakt samma sak som ytenergi, men har ett nära samband med det som kan härledas via elastivitetsteori. Förenklat [Hanbücken, ekv. 2.36] kan detta skrivas (för ett material där

kristallriktningar inte har betydelse, ett s.k. **isotropiskt** material):

$$S = \frac{\partial \gamma}{\partial \varepsilon} \quad (6)$$

där S är ytspänningen (“surface stress”), och ε är förändringen i bindingslängden hos atombindningarna i översta lagret jämfört med längden i bulkmaterial.

Det viktiga här är att förstå att även om det yttre trycket $P = 0$, har ytor en inherent ytspänning $\neq 0$.

IV.4.2. Gränsytsenergi

En gränsytsenergi definieras helt analogt med ytenergin som arbetet som krävs för att forma en gränsyta

För gränsytan mellan två material A och B kan man skriva

$$G_{\text{interf},AB} = \frac{W_{AB}}{2A} \quad (7)$$

där W_{AB} är arbetet som krävs för att dra isär ämnena, **adhesionsarbetet**. För att definiera en gränsytsenergi noterar man att i denna process bildas ju också 2 fria ytor A och B . Därmed är det naturligt att skriva

$$G_{\text{interf},AB} = \frac{W_{AB}}{2A} = \gamma_A + \gamma_B + \gamma_{AB} \quad (8)$$

vilket definierar gränsytsenergin γ_{AB} .

Notera att vid denna punkt är terminologin inte alltid konsistent. En del källor kallar storheten $G_{\text{interf},AB}$ direkt för gränsytsenergi.

IV.5. Nanomaterials termodynamik

Med nanomaterial avses material där åtminstone en dimension av materialet har en dimension i området 1 – 100 nm.

En av de mest grundläggande orsakerna till att de är av intresse är att de har en hög andel yta, och detta kan leda till stora förändringar i materialets egenskaper.

Vi gör en enkel beräkning om detta för sfäriska partiklar med radien r . För dessa är förhållandet f mellan ytarea A och volym V givetvis

$$f = \frac{4\pi r^2}{4\pi r^3/3} = \frac{3}{r} \quad (9)$$

Då $r \rightarrow 0$ går $f \rightarrow \infty$.

Vi beräknar nu hur detta påverkar energin i materialet.

I bulk är bindningsenergin per atom per definition den kemiska potentialen μ , som vid 0 K (då ingen entropi inkluderas är känt som **kohesionsenergin** E_{coh}). Men vid en yta förlorar man alltså energi iom. ytenergin γ proportionerligt mot ytarean $A = 4\pi r^2$.

D.v.s. kohesionsenergin för en nanopartikel med N atomer är

$$E_{coh}^{TOT,nano} = NE_{coh} - \gamma A \quad (10)$$

För att få en kontinuumekvation skriver vi om antalet atomer med atomdensiteten n :

$$n = \frac{N}{V} \implies N = nV = n \frac{4\pi r^3}{3} \quad (11)$$

så man får

$$E_{coh}^{TOT,nano} = n \frac{4\pi r^3}{3} E_{coh} - \gamma 4\pi r^2 \quad (12)$$

eller per atom

$$E_{coh}^{nano} = E_{coh} - \frac{3\gamma}{nr} \quad (13)$$

Förändringen av detta jämfört med samma andel material i bulk (för vilken ingen ytenergi förekommer) blir:

$$f_E = \frac{E_{coh}^{TOT,nano}}{E_{coh}^{TOT,bulk}} = \frac{n \frac{4\pi r^3}{3} E_{coh} - \gamma 4\pi r^2}{n \frac{4\pi r^3}{3} E_{coh}} = 1 - \frac{3\gamma}{nr E_{coh}} \quad (14)$$

T.ex. för koppar är $E_{coh} = 3.54 \text{ eV/atom}$, atomdensiteten $0.0843 \text{ atomer/\AA}^3$, och ytenergin ungefär 0.12 eV/\AA^2 [Vitos, Surface Science 411 (1998) 186].

Insättning av dessa värden i ekvationerna 13 och 14 ger (med 5 siffrors noggrannhet):

Radie r	Kohesionsenergi/atom	Förhållande till bulk f_E
1 m	3.54000	1.00000
1 mm	3.54000	1.00000
1 μm	3.53957	0.99988
1 nm	3.112953	0.87937

Alltså: ännu för 1 mikrometer är skillnaden till bulk helt betydelselös, men vid 1 nm börjar den bli betydande!

Denna beräkning är givetvis en approximation, för det är inte alls klart att γ är konstant vid små storlekar. γ är ju definierad för en flat yta, men då krökningsradien för ytan är jämförbar med atomära avstånd, är det sannolikt att γ ökar.

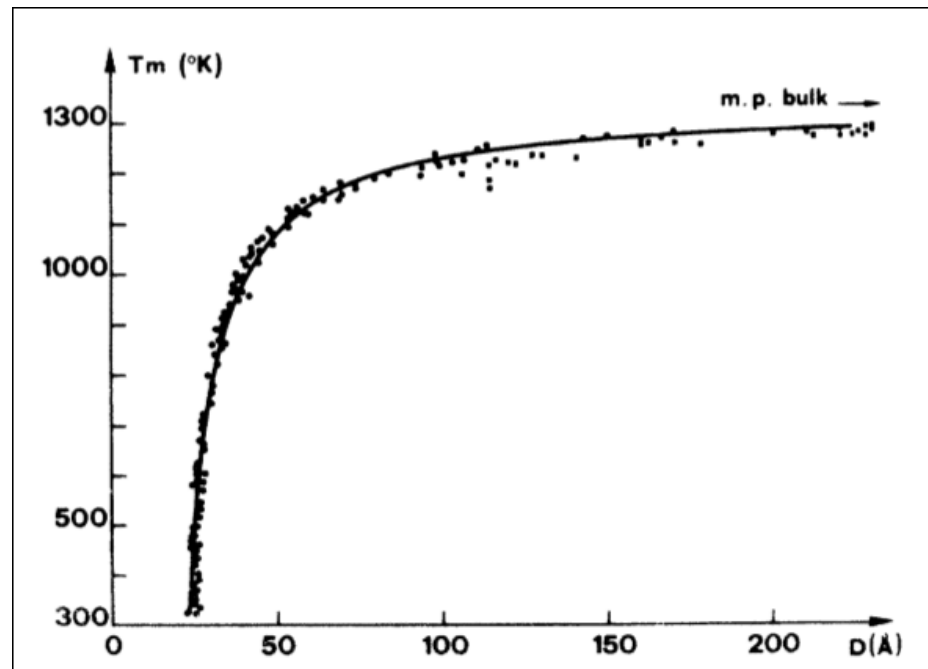
Vi betraktar ännu effekten av kohesionens försvagande på smältpunkten hos materialet. Det är naturligt att anta att smältpunkten T_{melt} hos ett material är proportionerlig mot dess kohesionsenergi E_{coh} , och jämförelse av olika material visar att som första approximation gäller detta.

För ett nanomaterial betyder detta nu att då kohesionsenergin sjunker, måste också smältpunkten sjunka! Jämförelse med ekvation 13 ger genast att

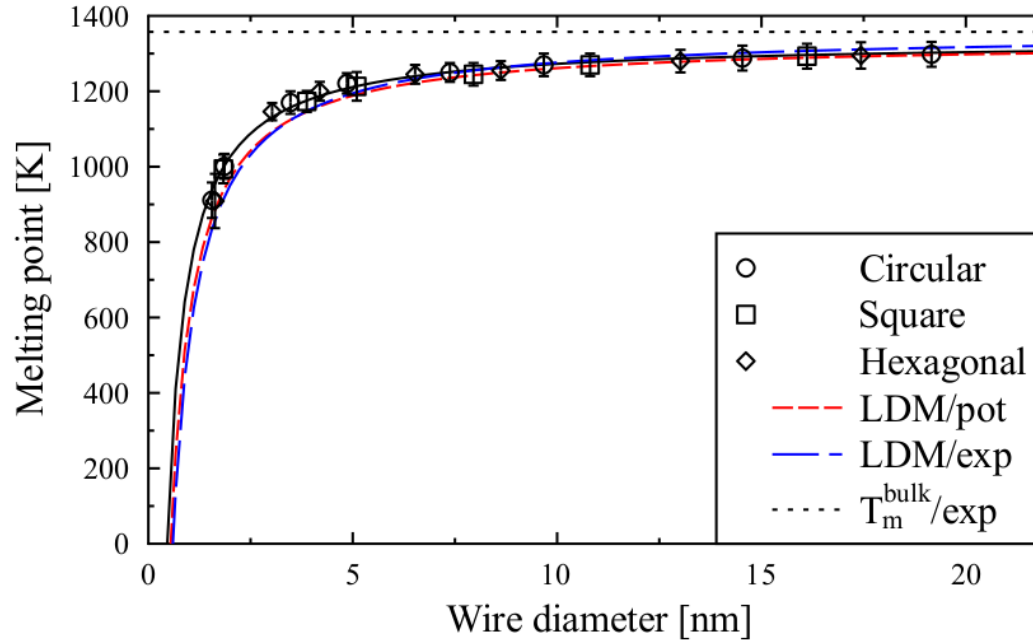
$$T_{melt}^{nano} = T_{melt}^{bulk} - \frac{A}{r} \quad (15)$$

där A är en konstant.

Denna härledning gjordes först av Pawlow 1909 [Pawlow, Z. Phys. Chemie 65 (1909) 1 och 545], och för nanomaterial visades den stämna år 1976 [Buffat and Borel, Phys. Rev. A. 13 (1976) 2287]:



För nanotrådar kan man göra en liknande härledning, och får ett liknande resultat åtminstone i datorsimuleringar [Granberg et al, J. Appl. Phys. 115 (2014) 213518]:



(Symbolerna visar olika utgångsformer av tråden).

Vi noterar till slut att i verkligheten är nanopartiklars smältningsbeteende ännu betydligt mer komplicerat än detta. I vissa material och för vissa storlekar kan smältpunkten tom. öka! Och i själva verket är smältpunkten inte ens en väldefinierad storlek.

I en studie om Cu-nanopartiklar inne i en Co-matris såg vi att smältningen kan ske i hela 4 olika faser [J. A. Pakarinen et al, Phys. Rev. B 79 (2009) 085426].

På kursens hemsida finns 4 animationer om detta, som också visas och diskuteras på föreläsningen.

cunanoclusmelt_mdmorse.gif
mechanism_i_nc2nm_1100K.avi
mechanism_ii_nc2nm_1400K.avi
mechanism_iii_nc2nm_1600K.avi
mechanism_iv_nc4nm_1700K.avi

Vad har du åtminstone lärt dig i detta kapitel?

- Du kan definitionerna på begreppen ytenergi och ytspänning
- Förstå den stora rollen av ytor för nanomaterials egenskap
- Du kan härleda storleksberoendet av nanopartiklars smältpunkt