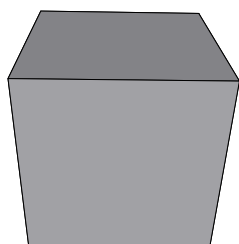
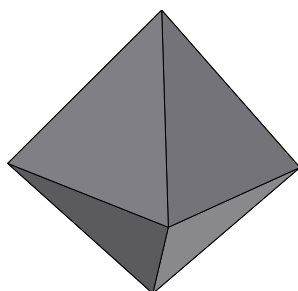


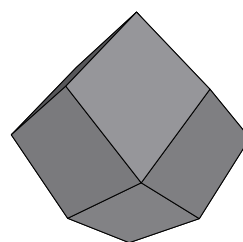
Σχήματα νανοσωματιδίων με κυβική συμμετρία



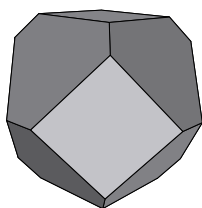
Κύβος
($\gamma_{100} \ll \gamma_{hkl}$)



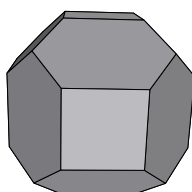
Κανονικό οκτάεδρο
($\gamma_{111} \ll \gamma_{hkl}$)



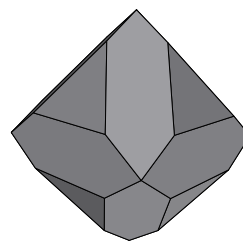
Κανονικό δωδεκάεδρο
($\gamma_{110} \ll \gamma_{hkl}$)



Κόλουρο οκτάεδρο
($\gamma_{100} = \gamma_{111} \ll \gamma_{hkl}$)



Κόλουρο δωδεκάεδρο
($\gamma_{100} = \gamma_{110} \ll \gamma_{hkl}$)



Εικοσάεδρο
($\gamma_{110} = \gamma_{111} \ll \gamma_{hkl}$)

Παράδειγμα: Εκτιμήστε το σχήμα νανοσωματιδίων αργύρου. Ο Ag σχηματίζει δομή fcc με πλεγματοική σταθερά $a=4.09\text{\AA}$ και έχει ενέργεια συνοχής $E_c=285\text{kJ/mol}$.

Απάντηση: Η επιφανειακή ενέργεια ισούται, σε πρώτη προσέγγιση, με $\gamma = E_{db}n_{db}$, όπου n_{db} είναι ο αριθμός ακόρεστων δεσμών (dangling bonds) ανά μονάδα εμβαδού και E_{db} η ενέργεια που κοστίζει η δημιουργία του κάθε ακόρεστου δεσμού.

Θα θεωρήσουμε ότι κάθε ακόρεστος δεσμός κοστίζει ενέργεια $E_{db} = E_c/12$ όπου E_c είναι η ενέργεια συνοχής του στερεού. Ο παράγοντας 12 μπήκε επειδή κάθε άτομο στο στερεό Ag σχηματίζει 12 δεσμούς (αν είχαμε π.χ δομή διαμαντιού θα βάζαμε 4). Η ενέργεια ανά ακόρεστο δεσμό στον Ag βρίσκεται $E_{db} = E_c/12/N_A=3.94\cdot 10^{-20}\text{ J}$. Θα υπολογίσουμε τώρα τον αριθμό ακόρεστων δεσμών (dangling bonds) για τα επίπεδα (100), (111) και (110). Δεν χρειάζεται να κοιτάζουμε μεγαλύτερους δείκτες Miller, αφού επιφάνειες με δείκτες μεγαλύτερους του 1 έχουν πάντα σκαλοπάτια και άρα πολύ περισσότερους ακόρεστους δεσμούς.

Στην (100) η θεμελιώδης κυψελίδα είναι τετράγωνο πλευράς $a/\sqrt{2}$ και περιέχει 4 ακόρεστους δεσμούς:

$$n_{db} = 4/(a/\sqrt{2})^2 = 8/a^2 = 4.8 \cdot 10^{19}\text{ m}^{-2}\text{ και } \gamma_{100} = n_{db}E_{db} = 1.88\text{ J/m}^2.$$

Στην (110) η θεμελιώδης κυψελίδα είναι ορθογώνιο με πλευρές $a/\sqrt{2}$ και a και περιέχει 6 ακόρεστους δεσμούς:

$$n_{db} = 6/(a^2/\sqrt{2}) = 6\sqrt{2}/a^2 = 5.07 \cdot 10^{19}\text{ m}^{-2}\text{ και } \gamma_{100} = n_{db}E_{db} = 2.00\text{ J/m}^2.$$

Στην (111) η θεμελιώδης κυψελίδα είναι ρόμβος πλευράς $a/\sqrt{2}$ και γωνίας $\pi/3$, και περιέχει 3 ακόρεστους δεσμούς:

$$n_{db} = 3/(a/\sqrt{2})^2/(\sqrt{3}/2) = 8\sqrt{3}/a^2 = 8.28 \cdot 10^{19}\text{ m}^{-2}\text{ και } \gamma_{100} = 3.26\text{ J/m}^2.$$

Οι παραπάνω απλοί υπολογισμοί δίνουν αρκετά ψηλότερες επιφανειακές ενέργειες από τις πραγματικές, καθώς δεν λάβαμε καθόλου υπ'οψιν το φαινόμενο της χαλάρωσης. Η πρόβλεψή μας για το σχήμα είναι ότι θα πρόκειται για κάτι σαν το κόλουρο δωδεκάεδρο της προηγούμενης σελίδας, με τα τετράγωνα να είναι μεγαλύτερα από τα εξάγωνα (αφού βρήκαμε $\gamma_{100} < \gamma_{110}$). Η έδρα (111) θα εμφανιστεί ελάχιστα, στρογγυλεύοντας ίσως τις γωνίες.

Στο σχήμα της επόμενης σελίδας (Y. Sun and Y. Xia, *Science* **298**, 2176 (2002)), φαίνεται μια πειραματική εικόνα από νανσωμάτια Ag. Βλέπουμε ότι το σχήμα ταιριάζει με την πρόβλεψή μας, και από το πειραματικό σχήμα φαίνεται ότι η (100) έχει πολύ πιο χαμηλή ενέργεια από την (110).

Άσκηση: Επαναλάβετε τους υπολογισμούς για το λευκόχρυσο ($E_c=565\text{ kJ/mol}$ και $a=3.92\text{\AA}$).

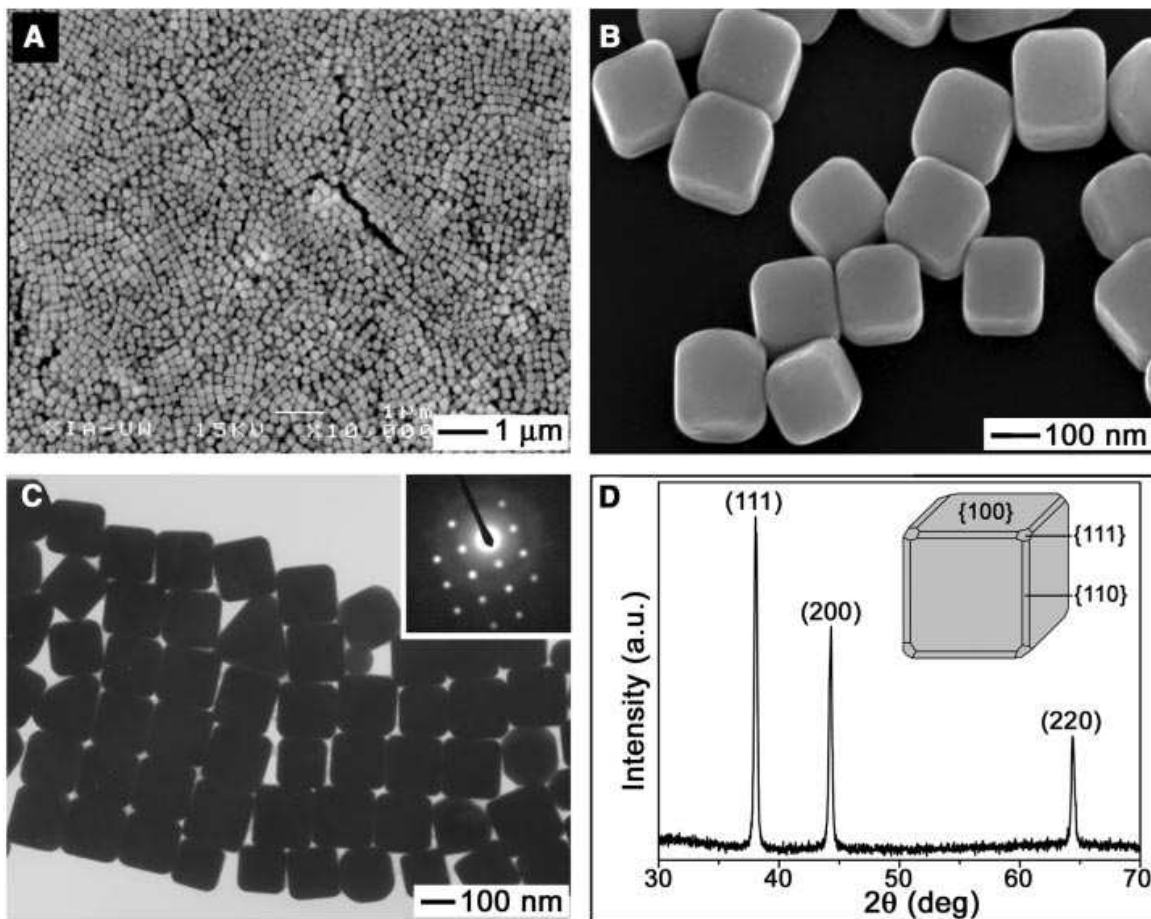


Fig. 1. (A) Low- and (B) high-magnification SEM images of slightly truncated silver nanocubes synthesized with the polyol process. The image shown in (B) was taken at a tilting angle of 20°. (C) A TEM image of the same batch of silver nanocubes. The inset shows the diffraction pattern recorded by aligning the electron beam perpendicular to one of the square faces of an individual cube. (D) An XRD pattern of the same batch of sample, confirming the formation of pure fcc silver. a.u., arbitrary units.