

Krystalová struktura a krystalografie

Pro pochopení rozdílu mezi objemem_{bulk} a povrchem_{surf} nanočástic (zejména kovů) je důležité znát jejich krystalovou strukturu.

Ztráta sousedů povrchových atomů při vzniku nového povrchu pevné látky (např. dělením původního tělesa) vede ke změnám vazebných poměrů těchto atomů, což se projeví změnou:

- a) energie jednotlivých vazeb
- b) rovnovážné vzdálenosti vázaných atomů

Snížení koordinačního čísla u kovových prvků vede ke zvýšení vazebné energie a současně ke zkrácení vazby mezi atomy.

Kohezní energie vztažená na jeden atom (at.) je u at._{surf} vyšší než u at._{bulk} a tedy celková energie objektů s vysokým podílem at._{surf} je vyšší než energie stejného počtu atomů v objemu daného materiálu.

Kohezní energie (mřížková energie): energie, kterou je potřeba vynaložit k rozložení jednotkového množství krystalické látky (fáze) na stavební částice a vzdálit je od sebe do nekonečna.

Krystalová struktura a krystalografie

Vazebné typy pevných látek a hodnota kohezní energie.

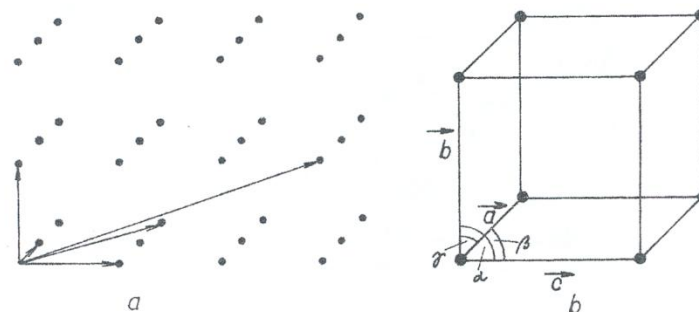
Tabulka II.1. Vazebné typy pevných látek

Typ	Chemická vazba zprostředkována	Vlastnosti	Příklad	Hodnota mřížkové energie U [kJmol ⁻¹]
iontový	kationty a anionty	křehké, průhledné, nevodivé (polovodivé), vysoké b.t.	NaCl	-765
kovalentní	atomy sdílejícími si elektrony	tvrdé, nevodivé (polovodivé), vysoké b.t.	diamant	-715
kovový	delokalizovanými elektrony (kovová vazba)	vodivé, neprůhledné	Na	-110
molekulární	van der Waalsova vazba	měkké, nevodivé, těkavé, nízké b.t.	naftalen	-10

Ideální krystal je charakterizován svojí vnitřní **geometrií a symetrií**. Nejjednodušší periodicky se opakující motiv = **hmotná báze**.

Krystalová struktura vzniká pravidelnou translací **hmotné báze** ve směrech X,Y,Z o příslušný translační vektor $\vec{T}_i$.

$$\vec{T}_i = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$$

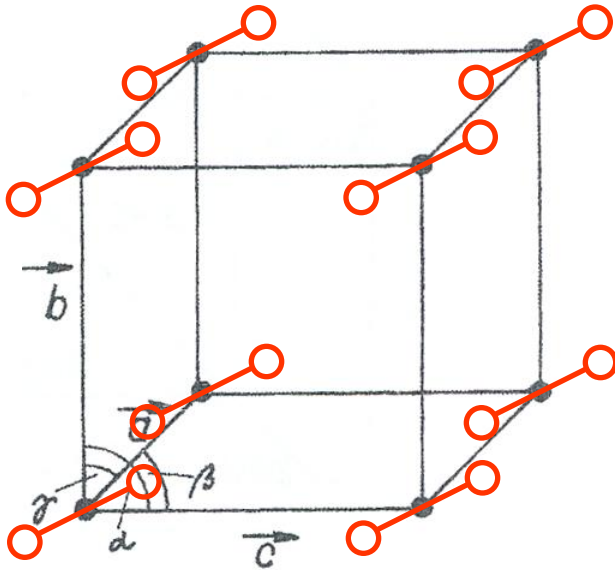


Prostorová mřížka a množina vektorů $\{\vec{T}_i\}$ (a), elementární buňka a mřížkové parametry (b)

Krystalová struktura a krystalografie

Při popisu geometrie ideální krystalové struktury je **hmotná báze nahrazena jedním bodem** → vzniká prostorová mřížka. V této mřížce má každý **mřížový bod** stejné a stejně orientované okolí.

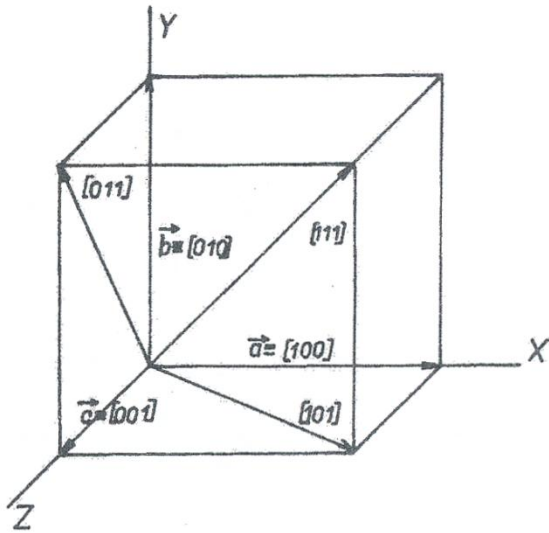
Ideální krystalová struktura = prostorová mřížka + hmotná báze



$$\vec{T}_i = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$$

Z množiny translačních vektorů ($\vec{T}_i$) stačí vybrat 3 nekomplanární vektory $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ tzv. základní translace, které určují tvar základního rovnoběžnostěnu – elementární buňky

Krystalová struktura a krystalografie



$$\vec{T}_i = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$$

Zápis $[u \ v \ w]$ označuje **krystalografické směry** v elementární buňce

Vlastnosti vektoru **T**:

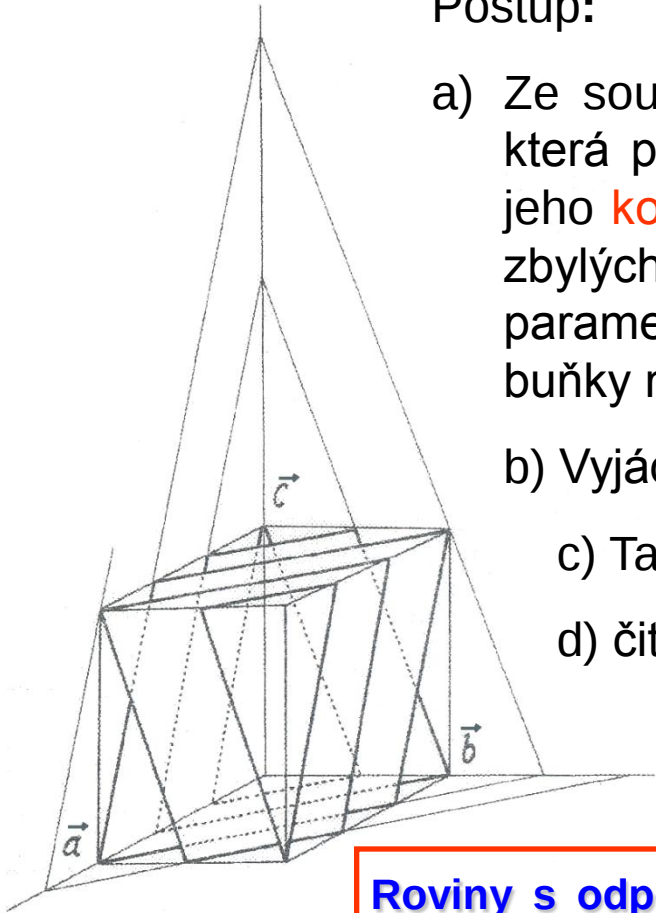
- Má počátek v počátku soustavy souřadnic a končí v jednom z uzlů elementární b.
- Průměty vektoru do jednotlivých os soustavy souřadnic jsou rovny celistvému násobku rozměrů elementární buňky
- Čísla (u, v, w) upravíme společným dělitelem, aby byla co nejmenší
- Získaná čísla zapíšeme do hranatých závorek $[u \ v \ w]$, záporná hodnota některého z indexů se značí pruhem např. $[\bar{1}11]$.

Krystalová struktura a krystalografie

Definice **krystalových rovin** pomocí **Millerových** indexů ($h\ k\ l$):

Postup:

- Ze soustavy rovin hledaného označení vybereme takovou, která protíná **právě jeden** z vektorů základní buňky $\vec{a}, \vec{b}, \vec{c}$ v jeho **koncovém bodě**. Úseky, které vytíná vybraná rovina na zbylých osách základní buňky pak vyjádříme pomocí parametrů a, b, c (roviny rovnoběžné s některou stěnou buňky mají velikost takového úseku ∞).
- Vyjádříme převrácené hodnoty těchto úseků ($1/\infty \rightarrow 0$)
- Tato čísla převedeme na nejmenšího spol. jmenovatele
- čitatele zapíšeme jako Millerovy indexy ($h\ k\ l$)

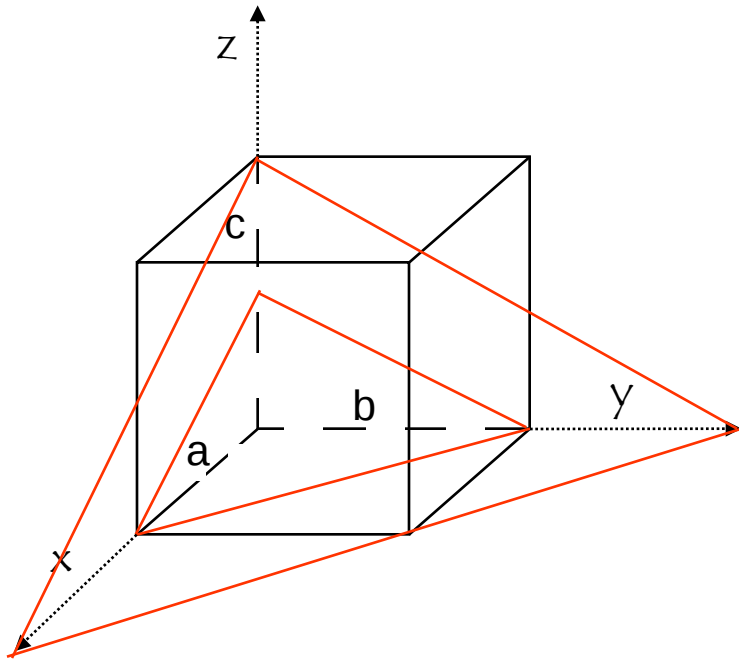


Roviny s odpovídajícími si Millerovými indexy ($h\ k\ l$) jsou kolmé na krystalografické směry $[u\ v\ w]$!!! Např. rovina $(111) \perp [111]$.

Krystalová struktura a krystalografie

Definice **krystalových rovin** pomocí **Millerových** indexů ($h\ k\ l$):

Př.: Určete Millerovy indexy roviny na obrázku



Vybereme rovinu, která je ze zadanou rovinou rovnoběžná a protíná **právě** jeden z vektorů a, b, c základní buňky v jeho koncovém bodě.

Rovina vytíná tyto úseky na osách x, y, z :

$$2*a, 2*b, 1*c$$

Převrácené hodnoty tedy jsou:

$$\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 1,$$

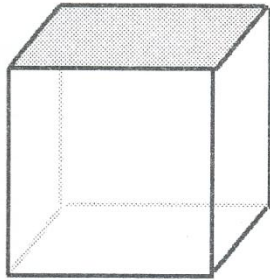
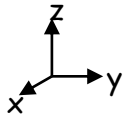
tyto převedeme na nejmenší spol. jmenovatel a čitatele zapíšeme jako Millerovy indexy ($h\ k\ l$)

Výsledek: **(112)**

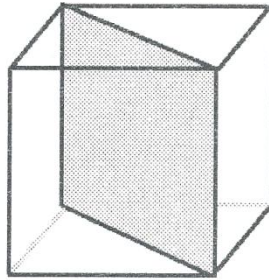
<http://calistry.org/calculate/latticePlanesMillerIndices>

Krystalová struktura a krystalografie

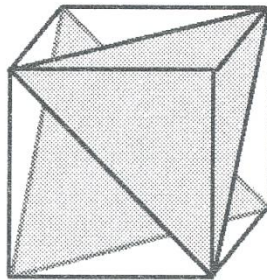
Příklady dalších krystalografických rovin a jejich značení Millerovými indexy:



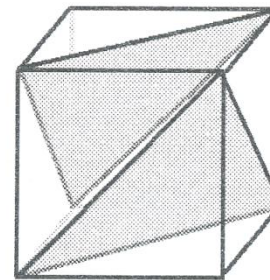
(001)



($\bar{1}10$)



(111)



($\bar{1}\bar{1}1$)

Krystalová struktura je symetrická. **Symetrie** znamená opakovatelnou shodu. Přítomnost operací symetrie v krystalové struktuře umožňuje zařazovat krystaly do **7 krystalografických soustav** a **14 Bravaisových mřížek**.

Kompletní popis symetrie určité krystalové struktury vystihuje prostorová grupa. Prostorových grup je v přírodě možných pouze 230 → **příroda zná pouze 230 možných symetrických vzorů**.

Krystalová struktura a krystalografie

Bravaisovy mřížky rozdělené
do krystalografických soustav:

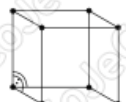
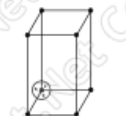
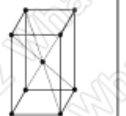
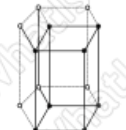
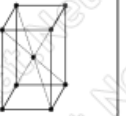
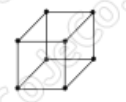
BCC – α -Fe, δ -Fe, alk. kovy, Cr, Mo, W,
V, Nb, Ta

FCC - γ -Fe, Al, Cu, Ni, Sn, Pb, Ag, Au

HCP – Be, Mg, Zn, Cd, kovy vzácných
zemín

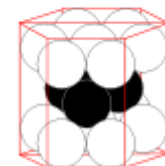
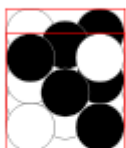
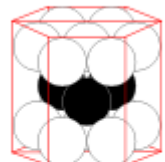
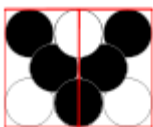
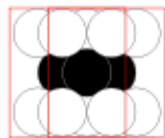
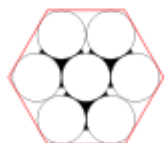
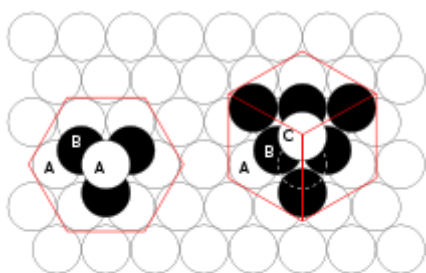
HCP

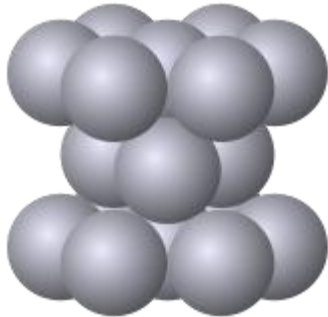
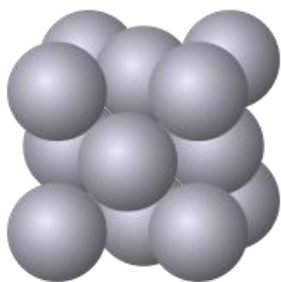
BCC, FCC

Krystalografická soustava	Parametry	Primitivní (prostá)	Bazálně centrovaná	Plošně centrovaná	Objemově centrovaná
Trojklonná (Triklinická)	$a \neq b \neq c$ $\alpha, \beta, \gamma \neq 90^\circ$		_____	_____	_____
Jednoklonná (Monoklinická)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma \neq 90^\circ$			_____	_____
Kosočtverečná (Rombická)	$a \neq b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$				
Klencová (Romboedrická, trigonální)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		_____	_____	_____
Šesterečná (Hexagonální)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = 90^\circ$ $\gamma = 120^\circ$		_____	_____	_____
Čtverečná (Tetragonální)	$a = b \neq c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		_____	_____	
Krychlová (Kubická)	$a = b = c$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		_____		

Krystalová struktura & morfologie nanočástic

Drtivá většina kovů vykazuje krystalovou strukturu nejtěsnějšího uspořádání (FCC, HCP), některé kovy krystalizují ve struktuře BCC.

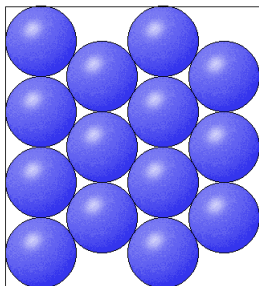


struktura	HCP	FCC	BCC
			
kov	Mg, Zn, Co, α -Ti	Al, Cu, Au, Ag, Pt, Ni, γ -Fe	α -Fe, Mo, W, Ta
koordinace			
At./V _a			
koef.			
(111)	x		
(110)	x		
(100)	x		

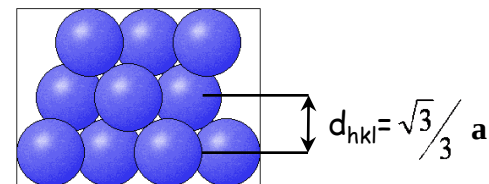
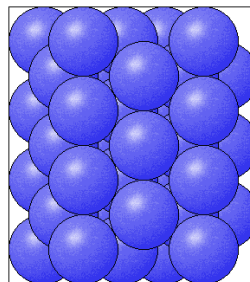
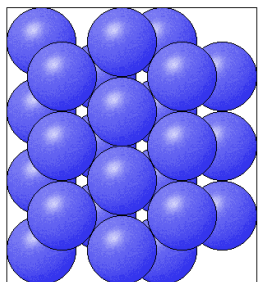
Krystalová struktura & morfologie nanočástic

Tři základní krystalografické roviny fcc struktury s Millerovými indexy (111), (110) a (100):

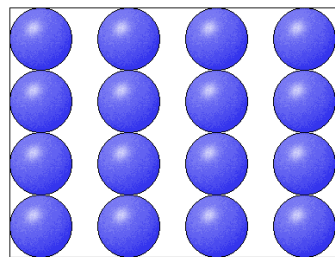
<http://surfexp.fhi-berlin.mpg.de/>



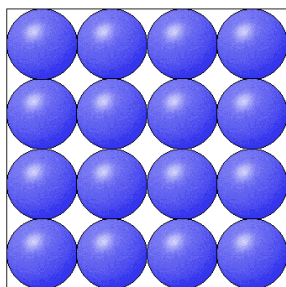
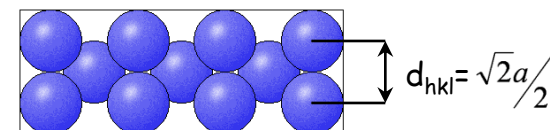
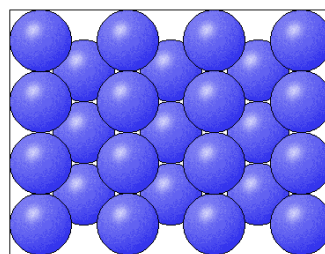
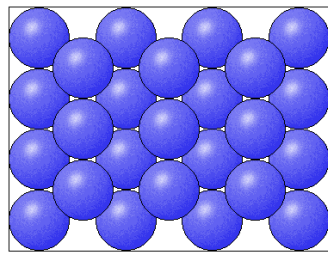
(111)



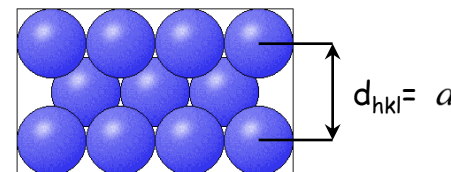
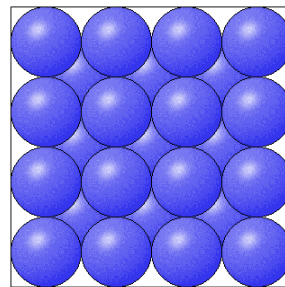
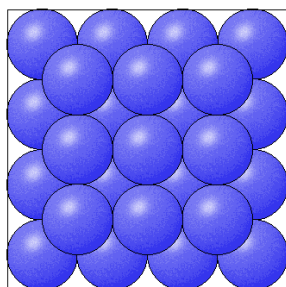
$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$



(110)



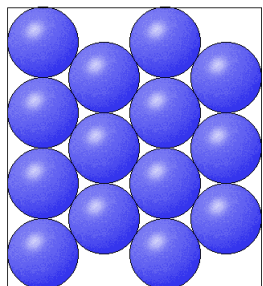
(100)



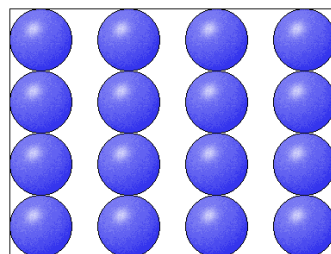
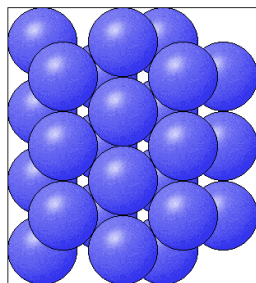
Krystalová struktura & morfologie nanočástic

Vlastnosti krystalografických rovin fcc struktury s Millerovými indexy (111), (110) a (100)

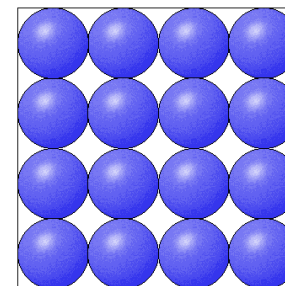
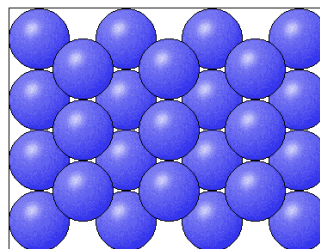
Parametr	(111)	(110)	(100)
Vzdálenost mezi sousedními rovinami d_{hkl}	$\frac{\sqrt{3}a}{3}$	$\frac{\sqrt{2}a}{2}$	a
Vzdálenost nejbližší roviny obsazené atomy	$\frac{\sqrt{3}a}{3} = 0.577a$	$\frac{\sqrt{2}a}{4} = 0.354a$	$\frac{a}{2}$
Počet nejbližších sousedů v rovině (hkl)	6	2	4
Počet nejbližších sousedů v sousední rovině	3	4+(1)	4
Atomová hustota (počet atomů/jednotka plochy)	2 atomy/ $\frac{\sqrt{3}a^2}{2}$	2 atomy/ $\sqrt{2}a^2$	2 atomy/ a^2
Relativní zaplnění plochy (%)	90.66	55.54	78.54
Povrchová energie na atom (ϕ)	$3 \cdot 0.5u$	$6 \cdot 0.5u$	$4 \cdot 0.5u$
Povrchová energie na jednotku plochy	$3.464 \cdot (u/a^2)$	$4.243 \cdot (u/a^2)$	$4 \cdot (u/a^2)$



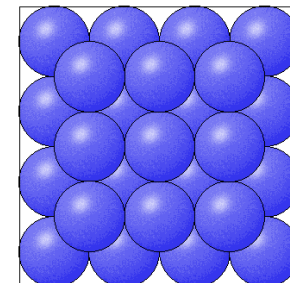
(111)



(110)

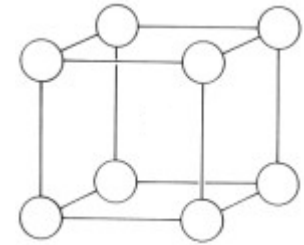


(100)



Struktura nanočástic a atomárních klastrů (BBM)

Předpokládejme primitivní kubickou mříž s mřížkovým parametrem a , *close-packed plane* (100). Jakákoli povrchová rovina svírající s rovinou (100) nenulový úhel θ způsobí nárůst počtu přerušených vazeb, primárně v důsledku přerušených vazeb na zlomech.

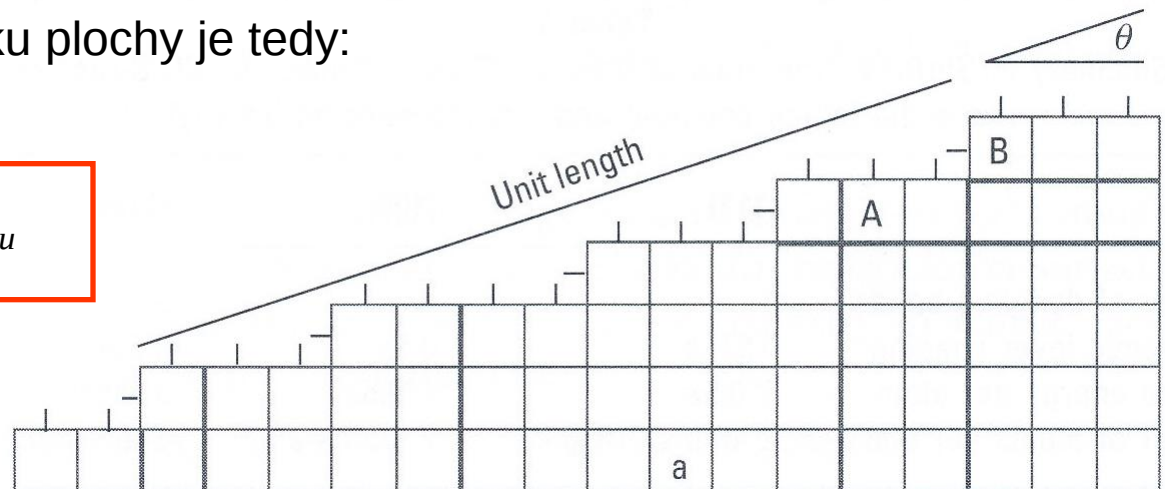


Při jednotkové délce libovolné roviny může být celkový počet přerušených vazeb vyjádřen jako:

$$\cos \theta / a + \sin \theta / a$$

Povrchová energie na jednotku plochy je tedy:

$$\phi = (\cos \theta + \sin \theta)^2 / a^2 * 0.5u$$

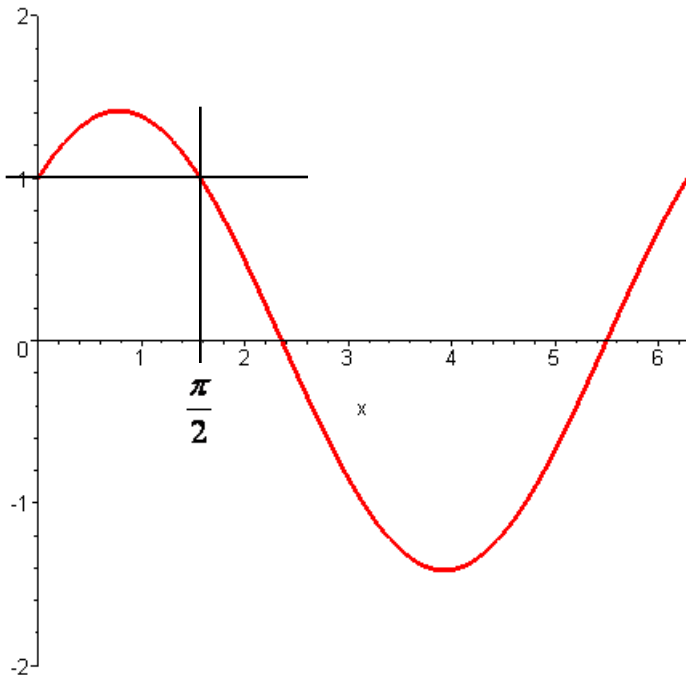


Struktura nanočástic a atomárních klastrů (BBM)

Pro minimalizaci povrchové energie nanočástice, hledáme tedy minimum funkce:

$$\phi = \frac{(\cos \theta + \sin \theta)^2}{a^2} * 0.5u$$

je tedy možné omezit se na hledání minima členu $\cos \theta + \sin \theta$ v intervalu $\langle 0.. \frac{\pi}{2} \rangle$

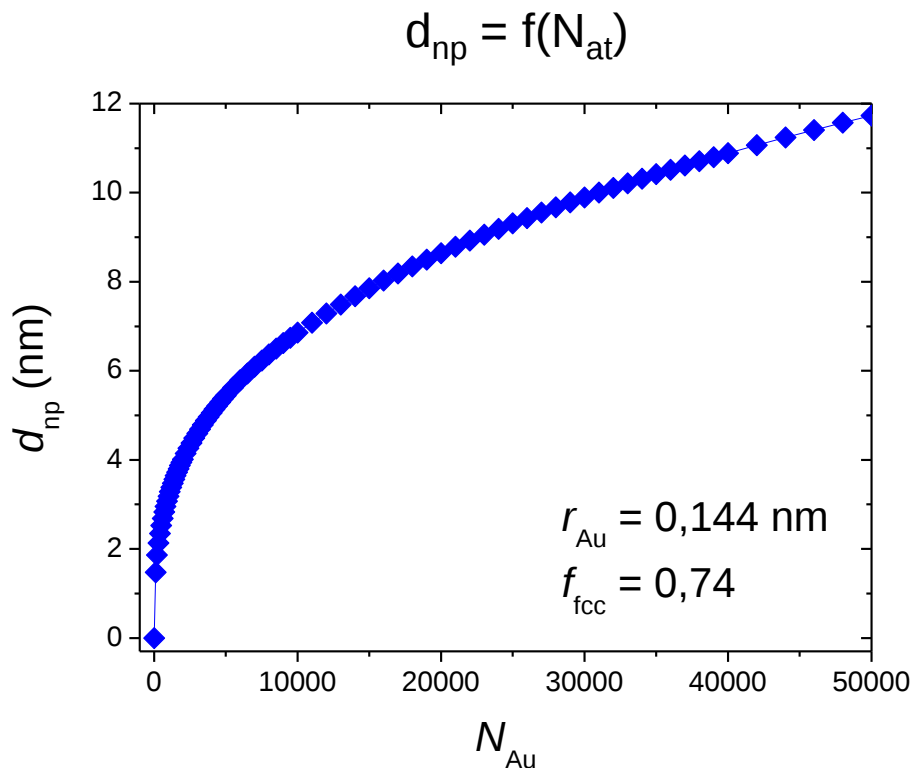


Jakákoliv odchylka ($\theta \neq 0$) od nejtěsněji uspořádané roviny (100) bude mít za následek nárůst povrchové energie krystalu.

Struktura nanočástic a atomárních klastrů

Pokusíme-li se odhadnout velikost „ideální“ nanočástice tvaru koule, pak z jednoduché geometrické představy plyne:

- nejtěsnější uspořádání stejně velkých N_{at} atomů o poloměru r_{at}
- průměr nanočástice dán vztahem d_{np}



$$d_{\text{np}} = \sqrt[3]{(N_{\text{at}} / 0,74)} 2r_{\text{at}}$$

Nanočástice Au o průměru 2 nm je tvořena ca 250 atomy, částice o průměru 10 nm již 31000 atomy.

Závislost průměru kulaté nanočástice Au ve struktuře fcc na počtu atomů částici tvořících

Struktura nanočástic a atomárních klastrů

Nanočástice lze obecně chápat jako „velmi malé“ **monokrystaly**. Vlivem povrchových jevů (povrchová energie/povrchové napětí) mohou být atomární struktura nanočástic a vnější geometrický tvar **odlišné od objemového materiálu**.

I v případě, že nanočástice vykazují atomové uspořádání (např. struktura fcc) stejné jako *bulk* nemusí být meziatomové vzdálenosti v celém objemu nanočástice stejné, **shodné s *bulkem***.

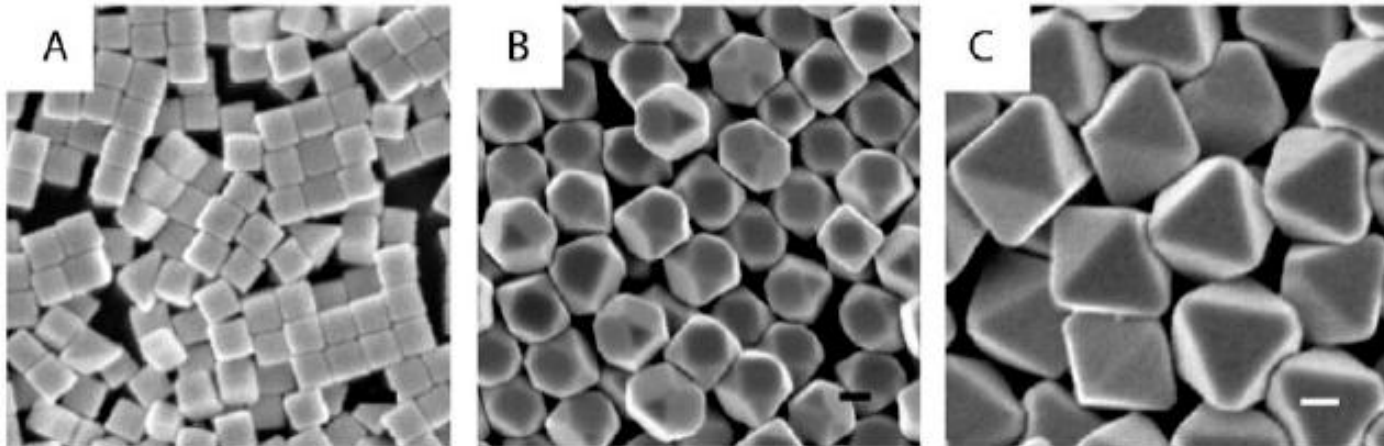
Core-shell model

- *existuje tenká povrchová vrstva, ve které jsou atomy vázány menším počtem vazeb*
- *u většiny pevných látek (zejména kovů) jsou tyto vazby kratší*
- *to vede k $\uparrow$ „průměrné“ hustoty nanočástice (pozorován i opačný jev - zejména oxidy)*
- *významný jev u částic s rozměry < 10 nm, progresivní disproportionace se $\downarrow$ rozměry*

Struktura nanočástic a atomárních klastrů

Koule – útvar, který vykazuje nejmenší plochu povrchu na jednotku **objemu**

Reálné nanočástice nejsou ideálně kulaté, ale mají tvar polyedrů s různým počtem a tvarem stěn



Nanočástice Ag ve tvaru krychle (A), kubooktaedru (B) a oktaedru (C) (Ref.⁷)
měřítko = 100 nm

Obečně platí, že malé částice jsou v důsledku povrchové energie méně stabilní

V souborech velmi malých částic (< 3 nm) byla opakovaně pozorována proměnná morfologie částic → fluktuace **velikost-tvar-struktura**

⁷ A.R. Tao, S. Habas, P. Yang: *Shape control of colloidal metal nanocrystals*, Small 4 (2008) 310–325.

Geometrie polyedrů

a) **Pravidelné polyedry** (*Regular polyedra*) označovány jako Platónská tělesa

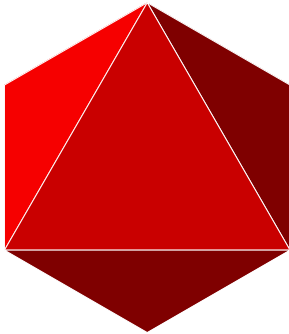
- konvexní polyedry, všechny stěny jsou stejné pravidelné mnohoúhelníky
- rovnostranný trojúhelník, čtverec, pětiúhelník
- v Eukleidovském prostoru je těchto polyedrů právě pět

název	obrázek	počet stěn	počet hran	počet vrcholů	typ stěny	počet hran u vrcholu	povrch (hrana délky a)	objem (hrana délky a)
pravidelný čtyřstěn (tetraedr)	 (animace)	4	6	4	trojúhelník	3	$\sqrt{3}a^2$	$\frac{\sqrt{2}}{12}a^3$
krychle (pravidelný šestistěn, hexaedr)	 (animace)	6	12	8	čtyřúhelník	3	$6a^2$	a^3
pravidelný osmistěn (oktaedr)	 (animace)	8	12	6	trojúhelník	4	$2\sqrt{3}a^2$	$\frac{\sqrt{2}}{3}a^3$
pravidelný dvanáctistěn (dodekaedr)	 (animace)	12	30	20	pětiúhelník	3	$3\sqrt{25 + 10\sqrt{5}}a^2$	$\frac{1}{4}(15 + 7\sqrt{5})a^3$
pravidelný dvacetistěn (ikosaedr)	 (animace)	20	30	12	trojúhelník	5	$5\sqrt{3}a^2$	$\frac{5}{12}(3 + \sqrt{5})a^3$

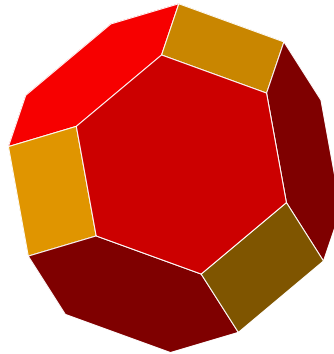
Geometrie polyedrů

a) **Polopravidelné polyedry** označovány jako Archimédovská tělesa

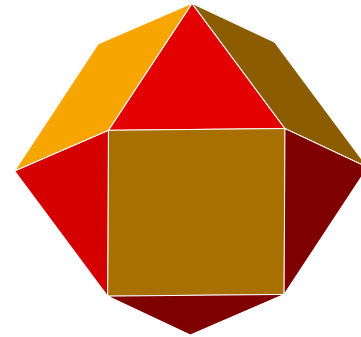
- vzniklé z PP řezy jejich vrcholů či hran → řezy jsou pravidelné mnohoúhelníky
- konvexní polyedry se stěnami tvaru pravidelných mnohoúhelníků dvou a více typů
- těchto polyedrů je v Eukleidovském prostoru 13



Oktaedr



Komolý oktaedr



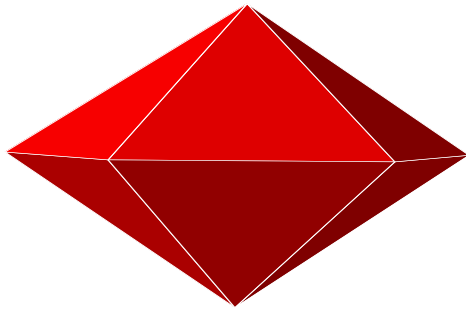
Kubooktaedr

Vybrané polyedry: pravidelný oktaedr, komolý oktaedr a kubooktaedr

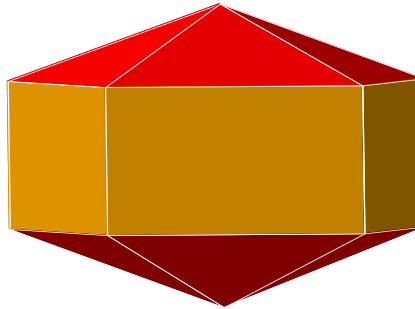
Geometrie polyedrů

b) Bipyramidy a prismoidy

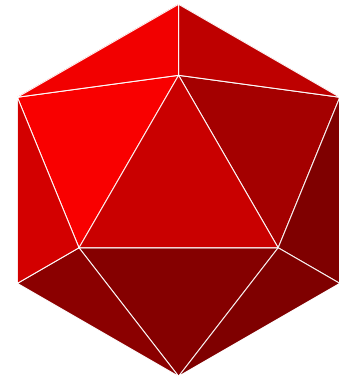
- dekaedr a komolý dekaedr (desetistěn tvaru pětistěnné bipyramidy a jeho komolá varianta)
- *prisma* polyedry s rovnoběžnými základnami ve tvaru pravidelných mnohoúhelníků s výškou rovnou délce hrany mnohoúhelníka



Dekaedr



Komolý dekaedr



Ikosaedr

Vybrané polyedry: dekaedr (pentagonální bipyramida), komolý dekaedr a ikosaedr

Geometrie polyedrů

Snižující se počet atomů tvořících částici $\uparrow$ relativní význam energetických charakteristik povrchu

- určuje atomární strukturu částice
- ovlivňuje vnější tvar

Uvažujme částici tvořenou pevně daným počtem atomů a koeficientem zaplnění prostoru (např. 0,74 pro fcc)

Daný objem lze realizovat různými geometrickými tvary částice $\rightarrow$ tyto tvary se liší velikostí plochy povrchu vztaženou na jednotku objemu

$$a_{np} = A_{np} / V_{np}$$

Jelikož povrch je nositelem energie (povrchová energie ϕ_{surf} (γ_{surf})), která $\uparrow$ celkovou energii částice

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{bulk}} + E_{\text{surf}}$$

Je z čistě geometrického hlediska nejstabilnějším útvarem koule s minimální hodnotou parametru a_{np}

Geometrie polyedrů

Reálné nanočástice mají obvykle tvar různých polyedrů ohraničených různými krystalografickými rovinami (hkl)

Tvarový faktor α - podíl plochy povrchu polyedru a povrchu koule (A_{sph}) se stejným objemem

$$\alpha = A_{\text{np}} / A_{\text{sph}} = a_{\text{np}} / a_{\text{sph}}$$

název	obrázek	počet stěn	počet hran	tvarový faktor α	typ stěny	počet hran u vrcholu	povrch (hrana délky a)	objem (hrana délky a)
pravidelný čtyřstěn (tetraedr)	 (animace)	4	6	1,49	trojúhelník	3	$\sqrt{3}a^2$	$\frac{\sqrt{2}}{12}a^3$
krychle (pravidelný šestistěn, hexaedr)	 (animace)	6	12	1,24	čtyřúhelník	3	$6a^2$	a^3
pravidelný osmistěn (oktaedr)	 (animace)	8	12	1,18	trojúhelník	4	$2\sqrt{3}a^2$	$\frac{\sqrt{2}}{3}a^3$
pravidelný dvanáctistěn (dodekaedr)	 (animace)	12	30	1,10	pětiúhelník	3	$3\sqrt{25 + 10\sqrt{5}}a^2$	$\frac{1}{4}(15 + 7\sqrt{5})a^3$
pravidelný dvacetistěn (ikosaedr)	 (animace)	20	30	1,06	trojúhelník	5	$5\sqrt{3}a^2$	$\frac{5}{12}(3 + \sqrt{5})a^3$

Nanočástice s $>10^3$ atomy: Wulffova Konstrukce

Výsledný tvar částice určují dva faktory:

- hodnota parametru α popř. a_{np}
- anizotropie povrchové energie, tedy různé hodnoty $\phi_{surf(hkl)}$ pro různé roviny (hkl) ohraničující daný polyedr

Optimální tvar částice lze za jistých předpokladů (počet atomů, daná krystalická struktura) získat postupem **Wulffovy konstrukce**

Matematicky se jedná o minimalizaci povrchové/mezifázové Helmholtzovy energie F^σ nanočástice o **daném objemu při stálé teplotě**

$$F^\sigma = \sum_{j=1}^n \gamma_{surf,j} A_j \rightarrow \min \quad [T, V]$$

K řešení lze použít metodu Lagrangeových multiplikátorů a jako proměnnou, která charakterizuje změnu hodnoty F s měnící se velikostí povrchových ploch A_j použijeme kolmé vzdálenosti od těžiště polyedru k povrchovým plochám h_j .

Nanočástice s $>10^3$ atomy: Wulffova Konstrukce

Řešení, které vede k minimální hodnotě F^σ při $[T,V]$ má tvar:

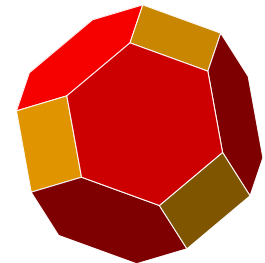
$$\gamma_{surf,i} - \frac{\lambda}{2} h_i = 0 \quad i = 1, 2, \dots, N \quad (i)$$

Odkud plyne:

$$\frac{\gamma_{surf,1}}{h_1} = \frac{\gamma_{surf,2}}{h_2} = \dots = \frac{\gamma_{surf,N}}{h_N} = \frac{\lambda}{2} \quad (ii)$$

Parametry $h_1, h_2, \dots, h_N$ definují výsledný tvar polyedru částice, přičemž platí čím větší hodnota povrchové energie, tím $\uparrow$ vzdálenost (h_i) dané plochy od těžiště a tím $\downarrow$ je velikost této plochy A_i .

Tímto způsobem byl jako optimální tvar částice se strukturou fcc určen komolý oktaedr jehož povrch tvoří 8 šestiúhelníkových a 6 čtvercových ploch



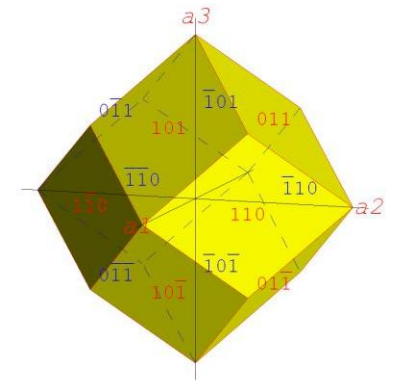
Komolý oktaedr

Nanočástice s $>10^3$ atomy: Wulffova Konstrukce

Šestiúhelníkové plochy odpovídají rovinám (111) a čtvercové rovinám (100)

- platí $\gamma_{\text{surf}(111)} < \gamma_{\text{surf}(100)}$ a tedy $A_{(111)}/A_{(100)} > 1$

Pro částice se strukturou bcc je optimálním tvarem **rombický dodekaedr** ohraničený 12 kosočtverečnými plochami, které odpovídají rovinám (110)

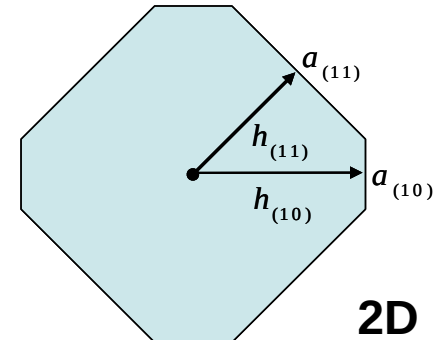
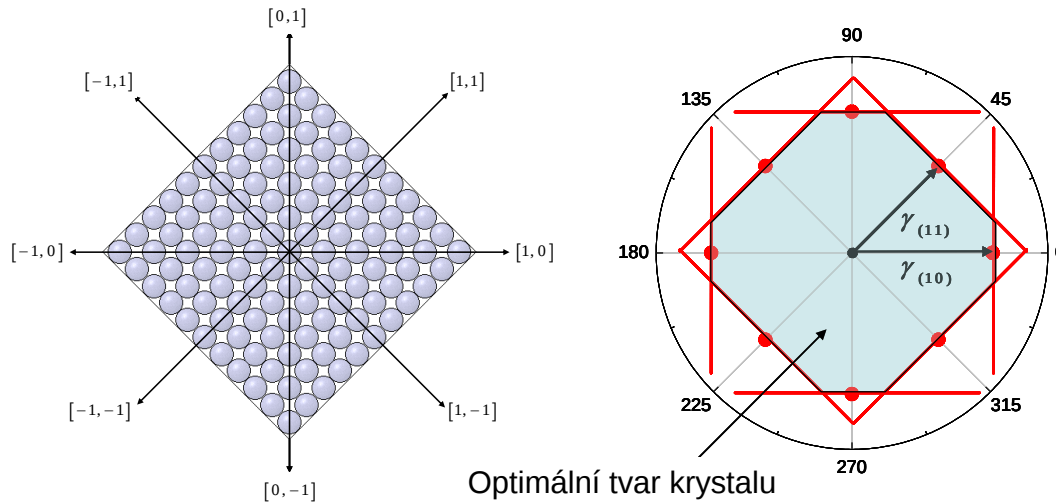


Rovnovážný tvar krystalů lze vizualizovat v tzv. Wulffově diagramu

- v polárních souřadnicích vynesena hodnota povrchové energie $\gamma_{\text{surf}(hkl)}$ v jednotlivých směrech $[hkl]$
- v případě izotropie povrchové energie (hodnoty $\gamma_{\text{surf}(hkl)}$ nezávisí na (hkl)) odpovídá Wulffův diagram **kulové ploše**

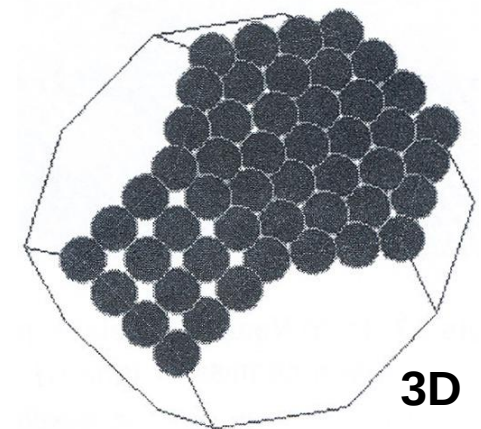
Nanočástice s $>10^3$ atomy: Wulffova Konstrukce

Optimální tvar krystalu pro fcc strukturu – 2D přiblížení



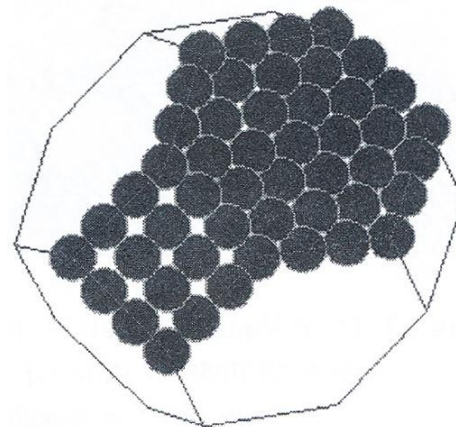
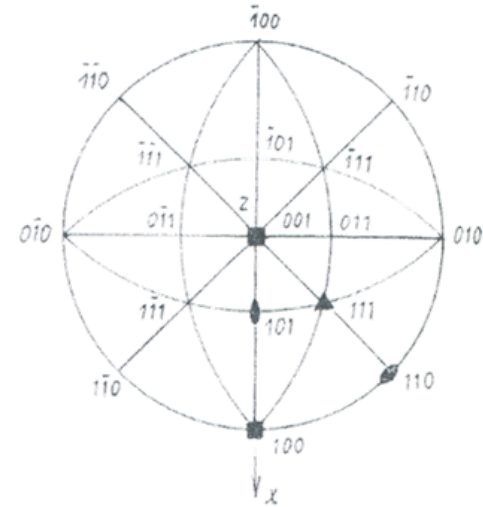
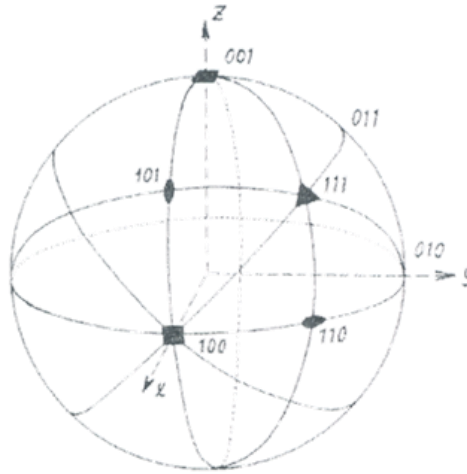
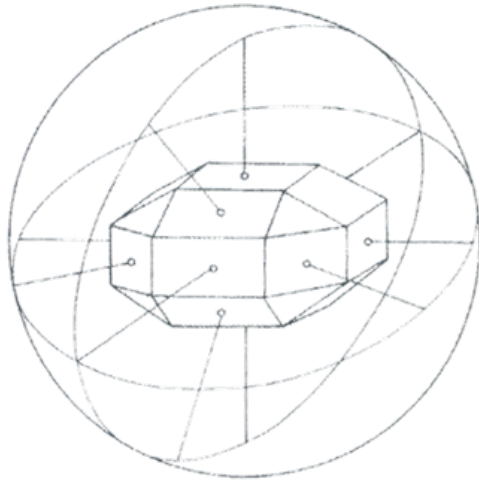
Výsledný tvar krystalu

Podle rovnice (ii) platí pro 2D krystal relace $h_{(10)}/h_{(11)} = \gamma_{(10)}/\gamma_{(11)}$, kde $\gamma_{(10)}$ a $\gamma_{(11)}$ jsou energie jednotky obvodu s orientací (10) resp. (11)

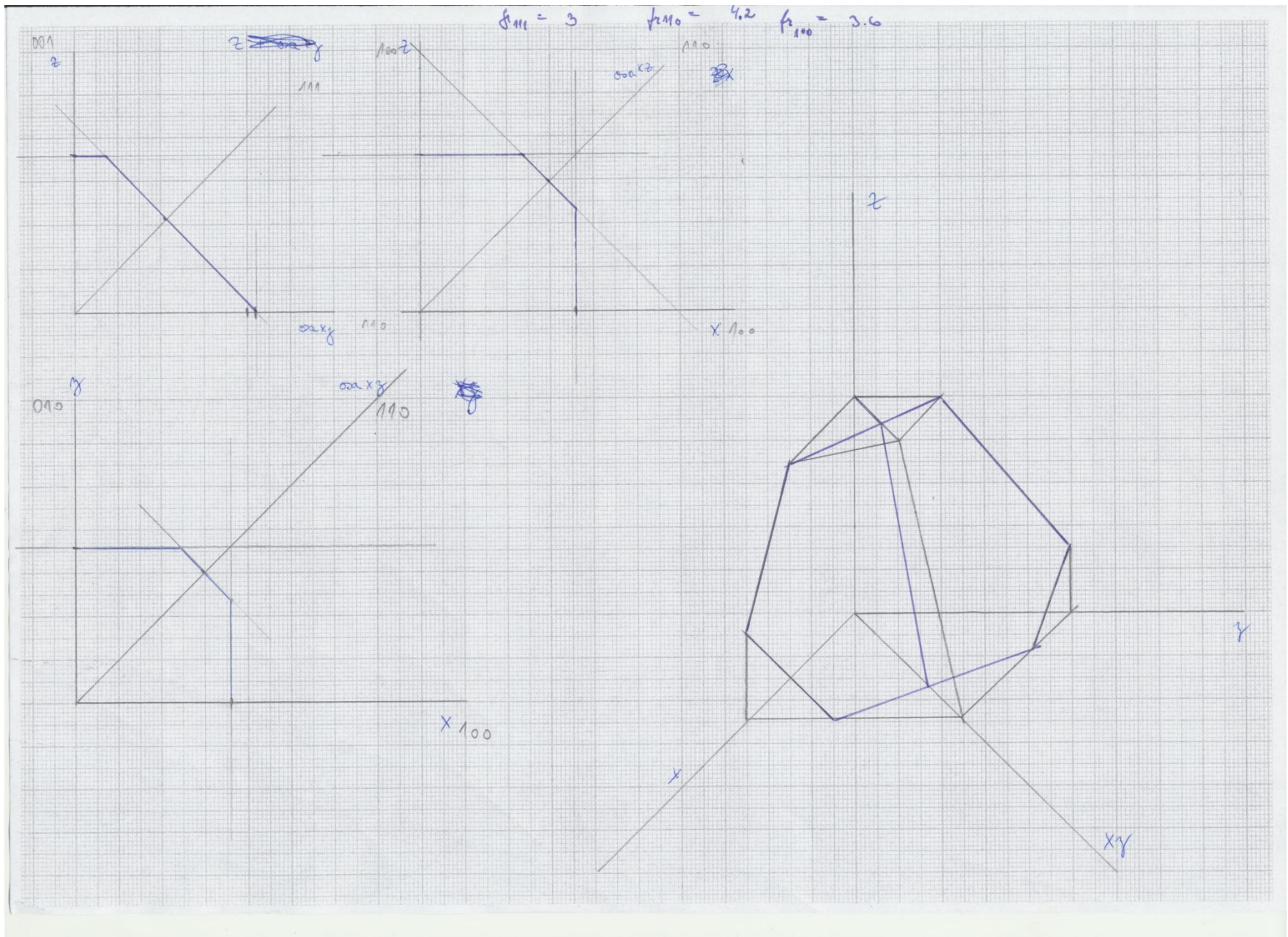


Nanočástice s $>10^3$ atomy: Wulffova Konstrukce

Optimální tvar krystalu pro fcc strukturu – 3D projekce

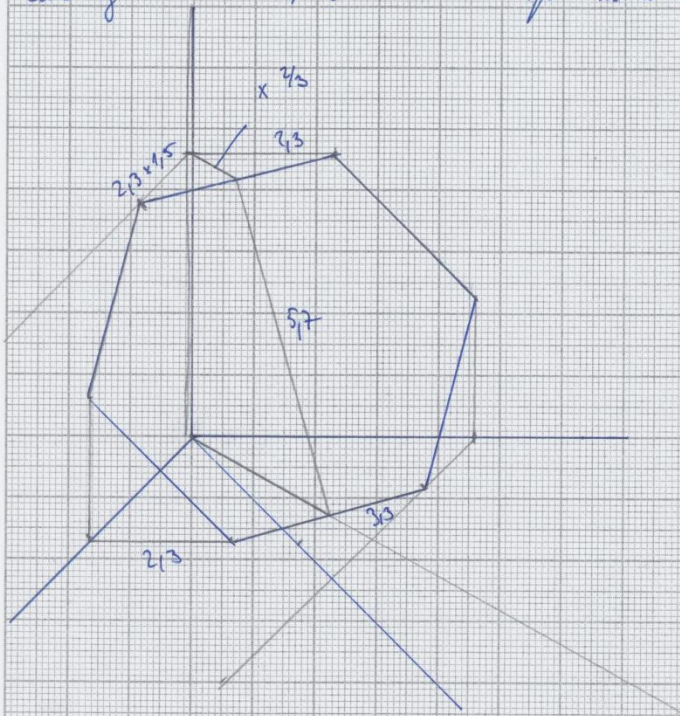


Nanočástice s $>10^3$ atomy: Wulffova Konstrukce



Nanočástice s $>10^3$ atomy: Wulffova Konstrukce

Zásady volného rovinného promítání!



(111)

3,464

1

4

(110)

4,243

1,225

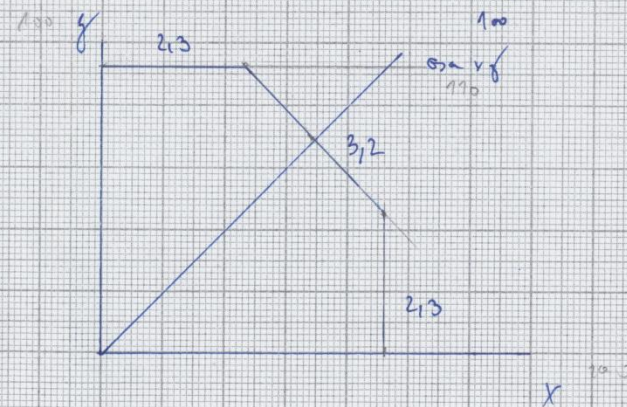
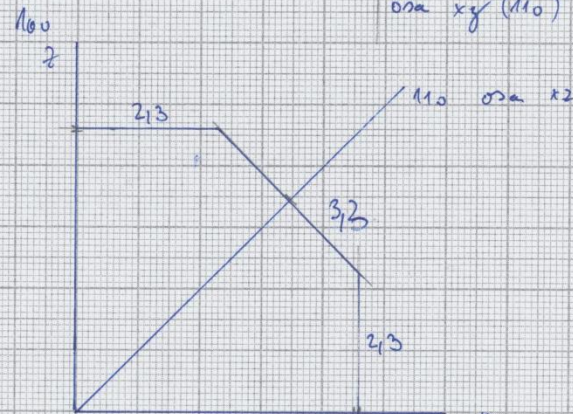
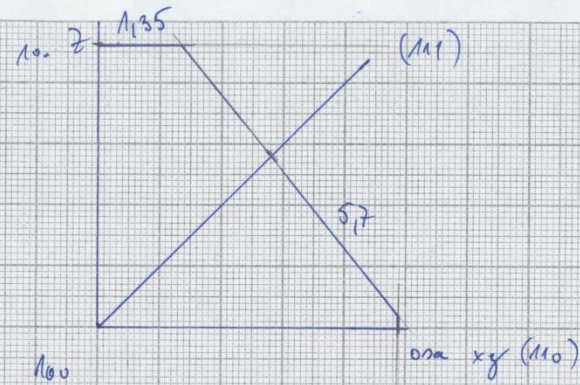
4,9

(100)

4

1,155

4,62

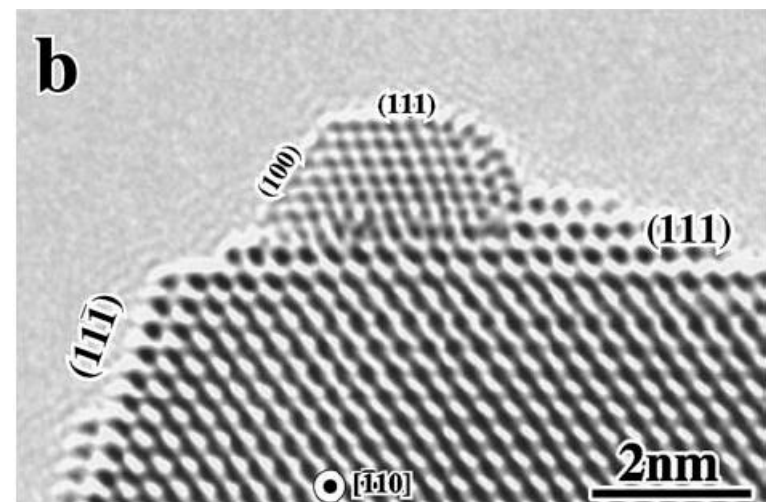
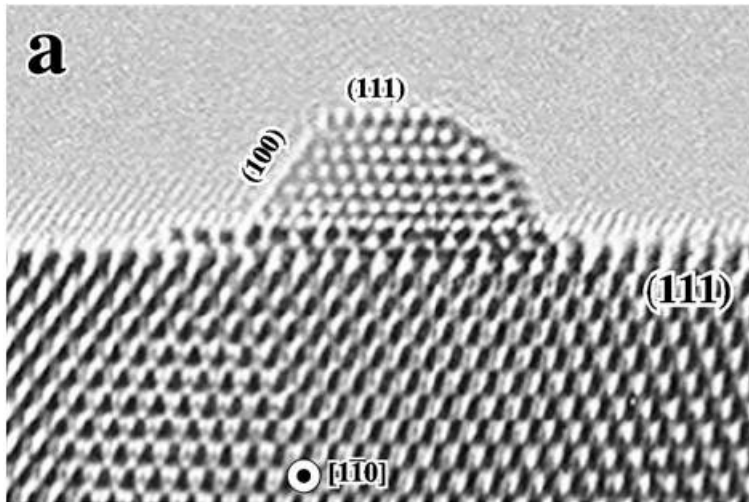
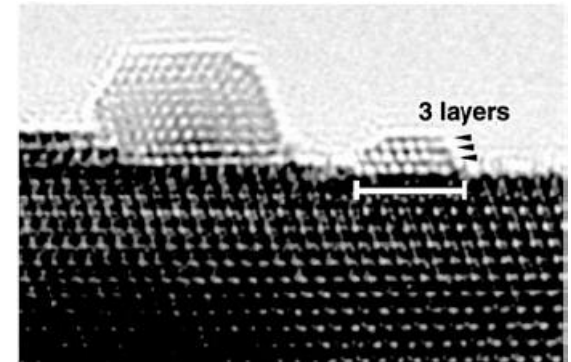
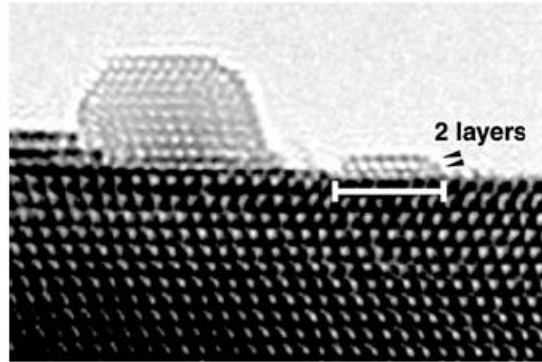
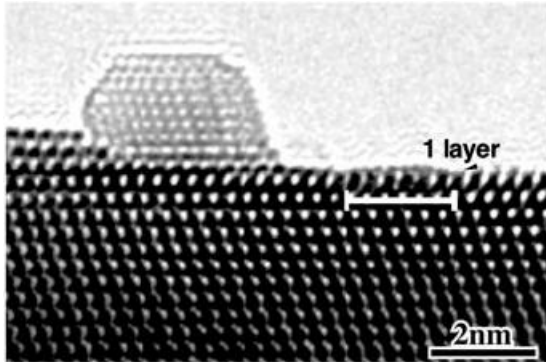


BBP

mm

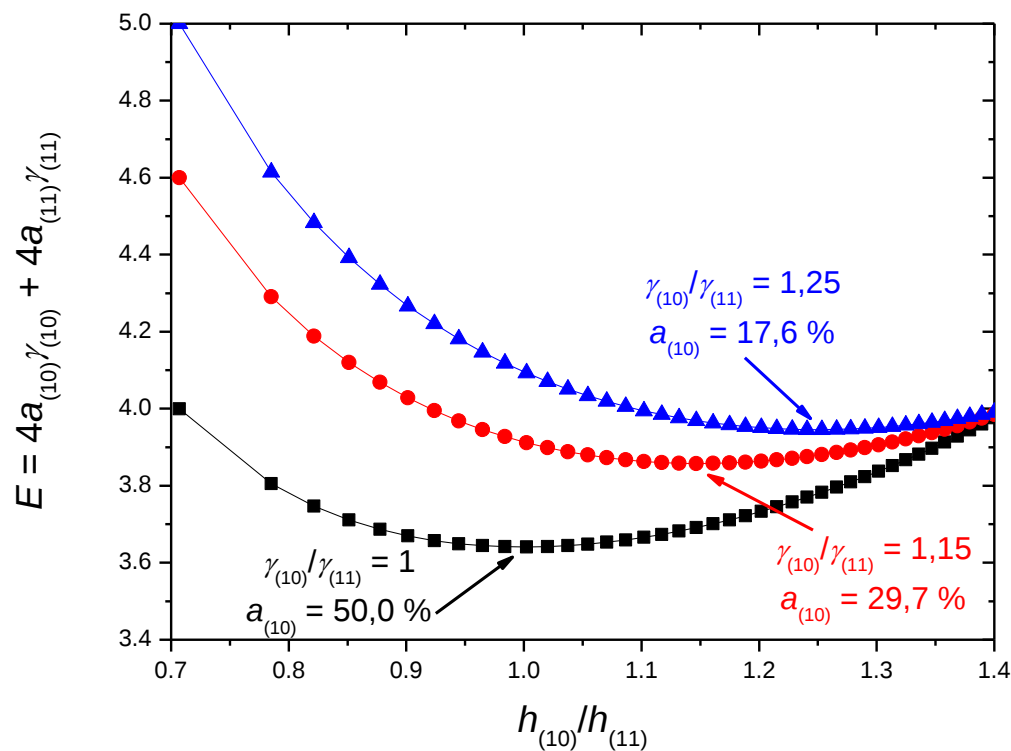
Rovnovážný tvar nanočástic – Wulffova konstrukce

Důsledky minimalizace povrchové energie v morfologii nanočástic a nanoobjektů:



Nanočástice s $>10^3$ atomy: Wulffova Konstrukce

Závislost celkové „obvodové“ energie $E = 4a_{(10)}\gamma_{(10)} + 4a_{(11)}\gamma_{(11)}$ na podílu $h_{(10)}/h_{(11)}$. Výpočet byl proveden pro konstantní jednotkovou plochu 2D krystalu.



- nejmenší pro čtverec $a_{(11)} = 0$, $h_{(10)}/h_{(11)} = 1/\sqrt{2}$
- největší pro čtverec stojící na hraně $a_{(10)} = 0$, $h_{(10)}/h_{(11)} = \sqrt{2}$

Obvod obou krajních tvarů je stejný ($o = 4$), **nejmenší hodnota obvodu odpovídá stejně velkým stranám** $a_{(10)} = a_{(11)}$ ($h_{(10)}/h_{(11)} = 1$). Takový tvar je z hlediska „obvodové“ energie tvarem optimálním **pokud platí** $\gamma_{(10)} = \gamma_{(11)}$. V případě anizotropie ($\gamma_{(10)} \neq \gamma_{(11)}$) minimum na křivce $E = f(h_{(10)}/h_{(11)})$ neodpovídá minimu závislosti $o = f(h_{(10)}/h_{(11)})$

Nanočástice s $>10^3$ atomy: Wulffova Konstrukce

W.k. pro stanovení rovnovážného tvaru nanočástic má určitá omezení:

- ✗ nepredikuje optimální tvar částice, nýbrž optimalizuje geometrii tvaru uvažovaného
- ✗ byla navržena pro krystaly s $>10^3$ atomy, u kterých lze zanedbat výjimečné vlastnosti atomů umístěných na hranách či ve vrcholech polyedru

U nanočástic tvořených řádově 10^2 atomy je však podíl těchto atomů významný, a protože povrchová (kohezní) energie těchto atomů se obecně liší od energie atomů uvnitř povrchových ploch mají tyto atomy vliv na rovnovážný tvar nanočástice.

Další metody stanovení rovnovážného tvaru nanočástic

Celková Gibbsova energie nanočástice vyjádřena jako suma čtyř příspěvků – objemového (bulk), povrchových ploch (surf), hran (edge) a vrcholů (corner):

$$G_{np} = G_{bulk} + G_{surf} + G_{edge} + G_{corner}$$

- ✗ Stejně jako v případě W.k. model nepredikuje nejstabilnější tvar nanočástice (G_{min})
- ✓ Umožňuje vypočítat G v závislosti na velikosti (počtu atomů) pro různé tvary

Stanovení rovnovážného tvaru nanočástic

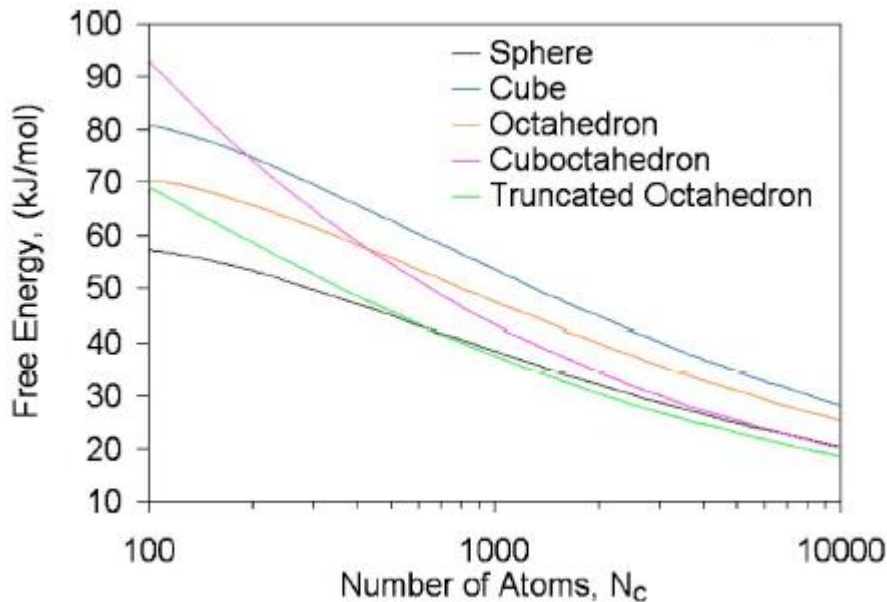
Pro jednotlivé členy platí:

$$G_{\text{surf}} = \sum_i \gamma_{\text{surf},i} A_i = \frac{M}{\rho} q^A \sum_i f_i^A \gamma_{\text{surf},i}$$

kde $q^A = A_{\text{np}}/V_{\text{np}}$ a $f_i^A = A_i/A_{\text{np}}$ a suma je přes všechny povrchové plochy (hkl).
Analogicky platí:

$$G_{\text{edge}} = \sum_j \gamma_{\text{edge},j} L_j = \frac{M}{\rho} q^L \sum_j f_j^L \lambda_j$$

$$G_{\text{corner}} = \sum_k \gamma_{\text{corner},k} N_k = \frac{M}{\rho} q^C \sum_k f_k^C \varepsilon_k$$



Závislost celkové Gibbsovy energie nanočástic $G(\text{dia})$ na počtu atomů částici tvořících



Klastry tvořené 10^1 - 10^3 atomy

✓ Provedené srovnávací výpočty ukazují, že vliv hran a vrcholů je významný jen u velmi malých částic (pod ca 3 nm)

» prvky krystalizující v fcc struktuře → typické částice s pětičetnou osou symetrie vykazující vícenásobné dvojčatění (*MULTIPLY-TWINNED PARTICLES*)

- pentagonální bipyramida (dekaedr) a ikosaedr, popř. komolé varianty

Dekaedr

- útvar vzniklý skládáním tetraedrických bloků s (111) povrchovými plochami

- tetraedry zcela nezaplní prostor dekaedru → deformace

✓ energeticky výhodné v rozměrech částic pod 1 – 2 nm

✗ ↓ symetrie než fcc, o 2% ↓ hustota, zaplnění objemu atomy 72,36%

- dekaedr má velký poměr $A/V = 7,18$ (jednotková hrana)

✓ lze snížit řezem obvodových hran rovinami (100) → komolý dekaedr

✓ Další ↓ energie nahrazením kolmých hran mezi rovinami (100) zářezy ve tvaru „V“

→ zvýšení podílu povrchových rovin (111)

Klastry tvořené 10^1 - 10^3 atomy

- » prvky krystalizující v fcc struktuře → typické částice s pětičetnou osou symetrie vykazující vícenásobné dvojčatění (*MULTIPLY-TWINNED PARTICLES*)
- pentagonální bipyramida (dekaedr) a ikosaedr, popř. komolé varianty

Materials Letters 113 (2013) 59–62



Contents lists available at ScienceDirect

Materials Letters

journal homepage: www.elsevier.com/locate/matlet

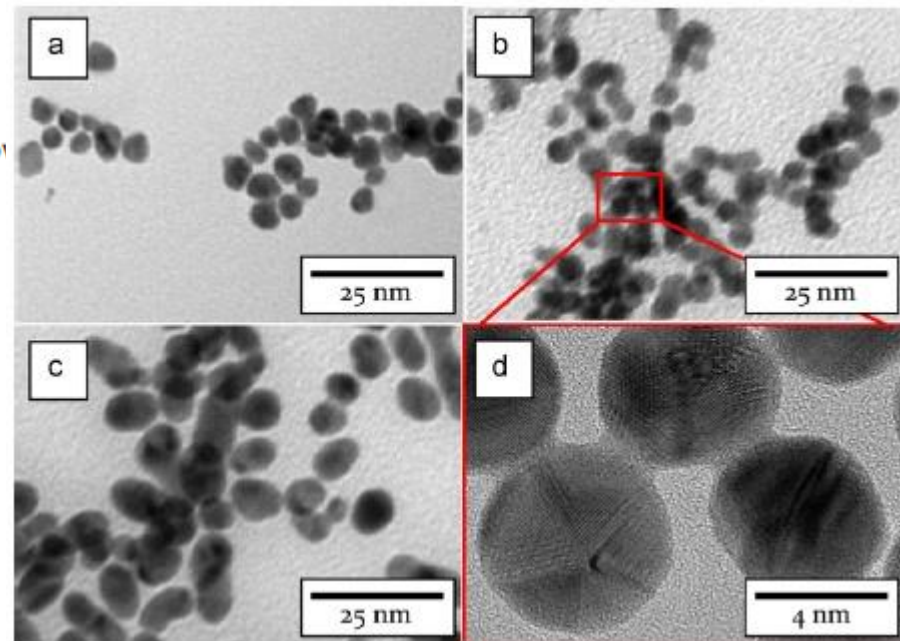


Antibacterial properties of green-synthesized noble metal nanoparticles

Jakub Siegel^{a,*}, Kateřina Kolářová^a, Vladimíra Vosmanská^a, Silvie Rimpelová^a, Jindřich Leitner^a, Václav Švorčík^a

^a Department of Solid State Engineering, Institute of Chemical Technology, 166 28 Prague, Czech Republic

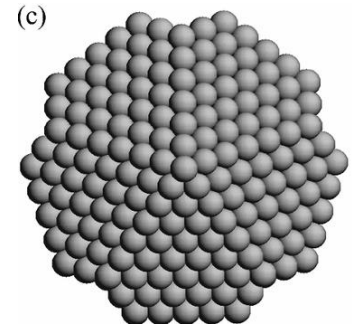
^b Department of Biochemistry and Microbiology, Institute of Chemical Technology, 166 28 Prague, Czech Republic



Klastry tvořené 10^1 - 10^3 atomy

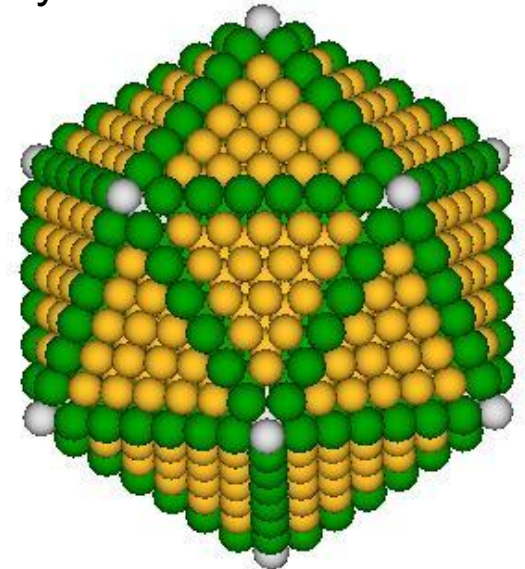
» Mark's decahedron

- ↓ energie v důsledku nahrazení kolmých hran mezi rovinami (100) zářezy ve tvaru písmene V
- ↑ podílu povrchových rovin (111), energeticky stabilnější



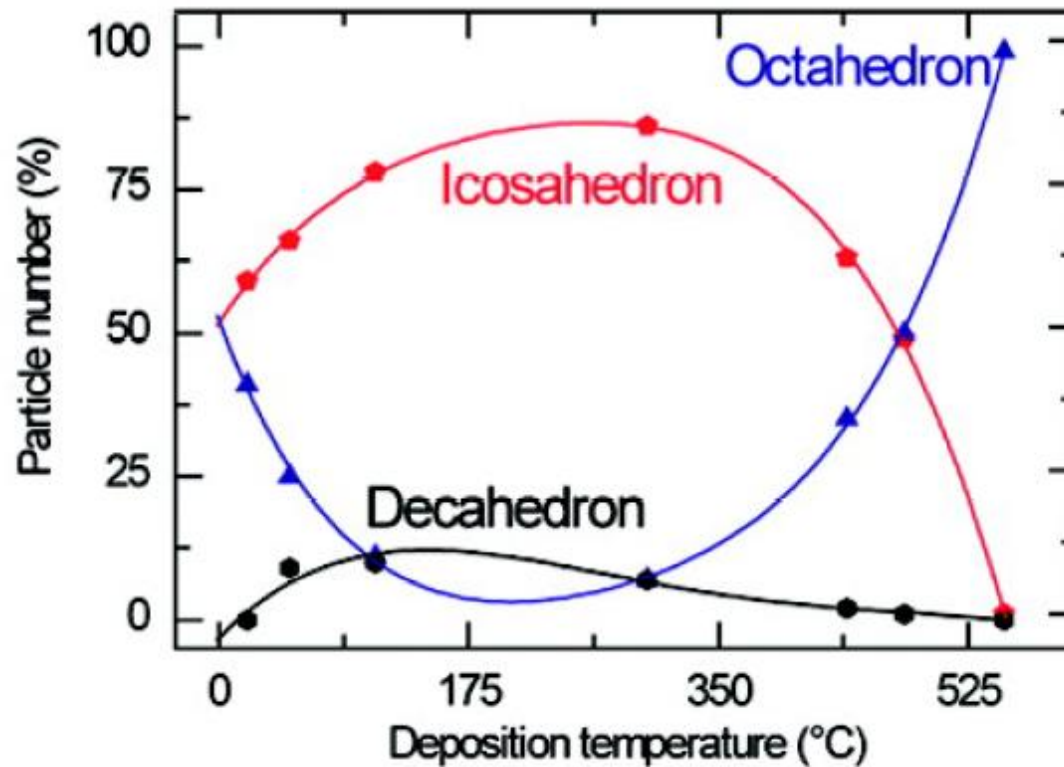
Ikosaedr „Mackay icosahedron“

- tvořen 20 identickými tetraedry
- výrazně nižší poměr $A/V = 3,97$ (jednotková hrana) než komolý dekaedr
- ↑ energetický příspěvek v důsledku objemové deformace
- deformace pravidelných tetraedrů spočívá v prodloužení vnějších hran (povrchové hrany ikosaedru)
- deformace současně ↓ symetrii vzhledem k původní fcc struktuře na 68,82 %
- o ca 7 % se sníží hustota



Klastry tvořené 10^1 - 10^3 atomy

Vliv teploty na relativní zastoupení různých tvarů v populaci nanočástic Cu připravených kondenzací z plynné fáze na podložce SrTiO_3 .



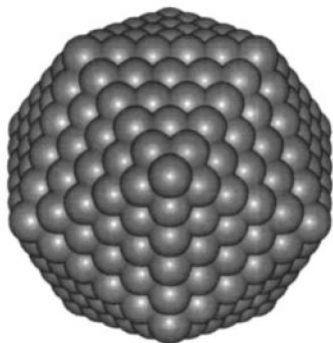
P. Müller, C. Mottet: *Equilibrium nanoshapes: From thermodynamics to atomistic simulations*, J. Comput. Theor. Nanosci. 4 (2007) 316-325.

Klastry tvořené 10^1 - 10^3 atomy

pseudokrystalická struktura a struktura s nízkou mírou uspořádání

» tyto klastry mohou vykazovat uspořádání shodné s **objemovými** strukturami, vytvářet tzv. **pseudokrystalické** struktury, popř. koexistovat ve strukturách s **nízkou mírou uspořádání** (amorfní stav).

- Pseudokrystalické struktury – postrádají translační symetrii
 - typickými tvary jsou ikosaedr a zkosený dekaedr
 - stabilní pro velmi malé částice do ca 2 nm

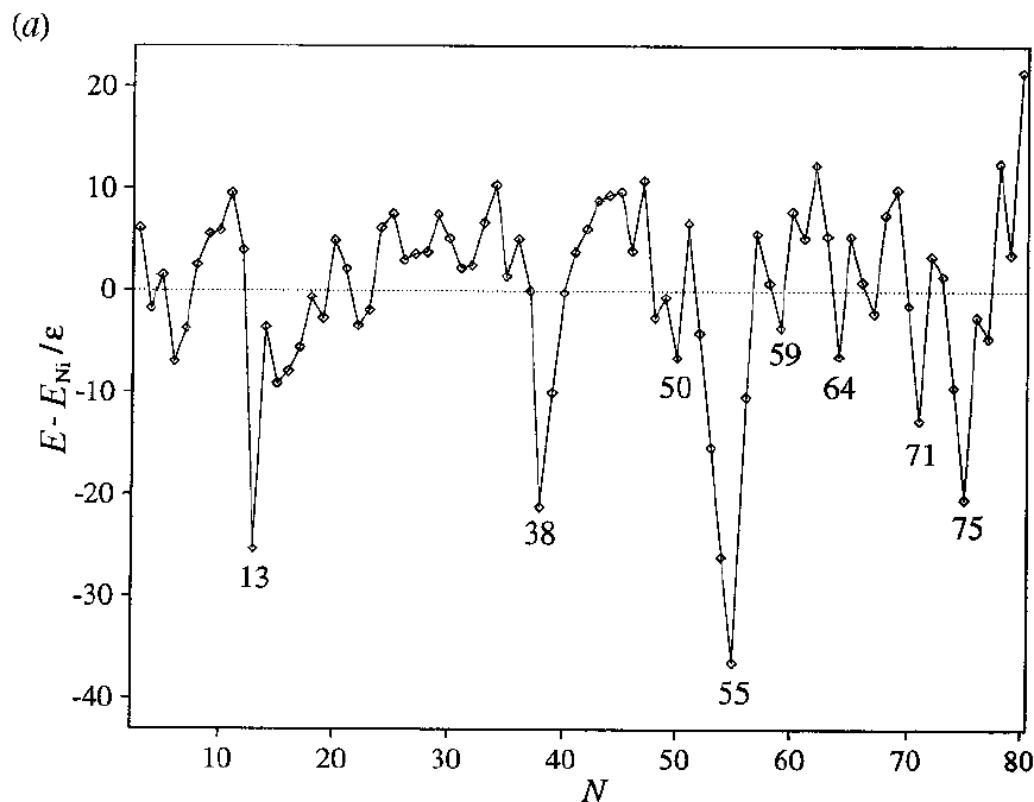


» reálné soubory klastrů jsou polydisperzní, **avšak!** rozdělení jejich velikostí (počtu atomů v klastru) **není statistické!!!**

Klastry tvořené 10^1 - 10^3 atomy

pseudokrystalická struktura a struktura s nízkou mírou uspořádání

- » Redukovaná energie nanočástic Ni v závislosti na počtu atomů N částici tvořících (energie E je vztažena k průměrné hodnotě $E_{Ni} = f(N_{Ni})$)
- » Klastry tvořené 13 a 55 atomy mají tvar pravidelného ikosaedru, morfologie 38-at. klastru je odvozena z fcc struktury (komolý oktaedr) a 75-atomový klastr má tvar dekaedru.

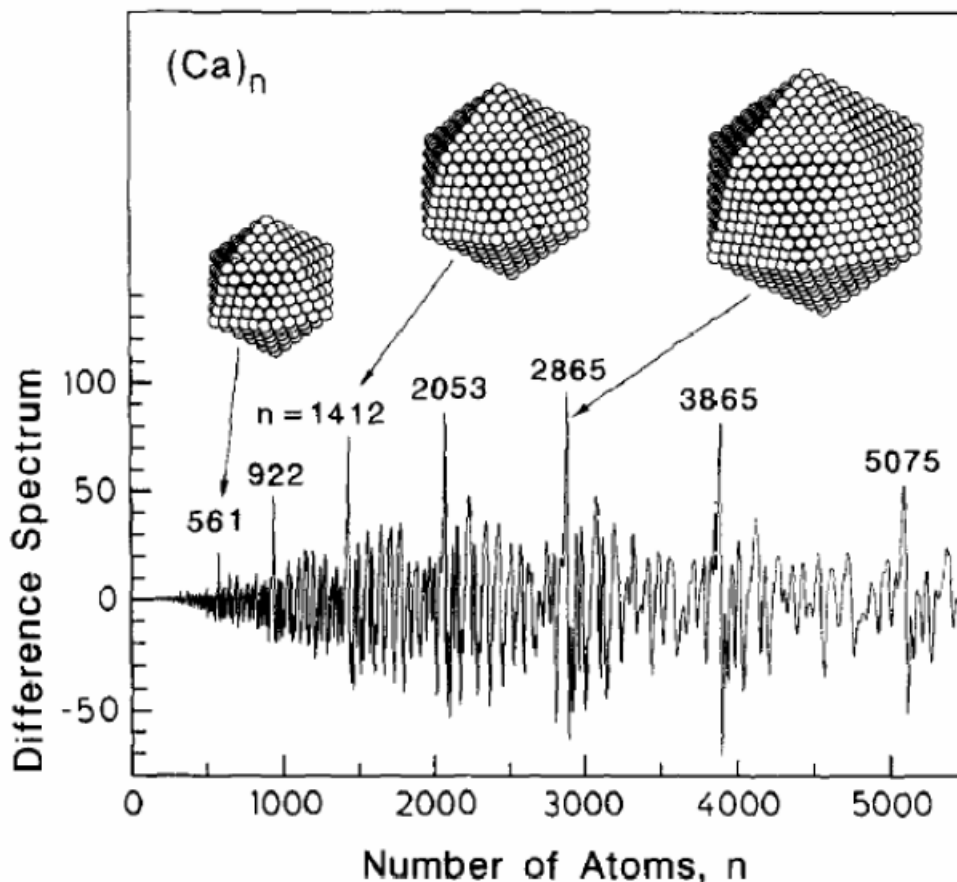


J.P.K. Doye, D.J. Wales: *Global minima for transition metal clusters described by Sutton-Chen potentials*,
New J. Chem. xxx (1998) 733-744.

Klastry tvořené 10^1 - 10^3 atomy

pseudokrystalická struktura a struktura s nízkou mírou uspořádání

» Experimentálně stanovené diferenční hmotnostní spektrum klastrů Ca_n , ze kterého je patrné, že určité velikosti klastrů výrazně dominují (částice ve tvaru pravidelného ikosaedru s počtem kompletních atomových vrstev 6–12,



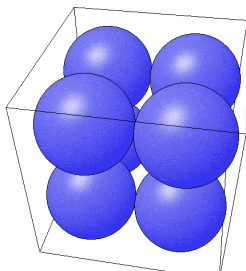
Klastry tvořené 10^1 - 10^3 atomy

pseudokrystalická struktura a struktura s nízkou mírou uspořádání

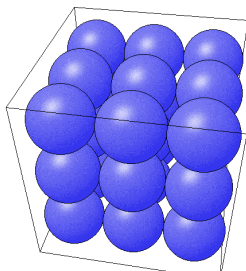
» Stabilní uspořádané atomové klastry lze v prvním přiblížení popsat jako koncentrické útvary s pravidelnými vrstvami/slupkami atomů (*shell-structure*).

- tyto jsou nejstabilnější, tvoří-li úplně obsazené slupky atomy prvků částici tvořící
- struktury s centrálním atomem i s „centrálním polyedrem“

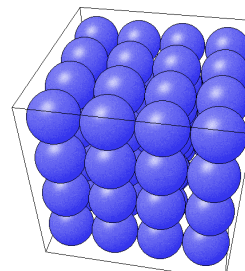
<http://surfexp.fhi-berlin.mpg.de/>



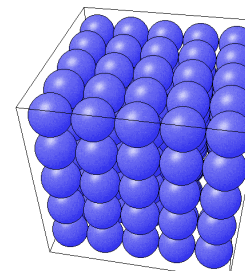
a



b



c



d

Uspořádání atomů v prosté kubické struktuře

(počet atomů na hranách krychle je 2(a), 3(b), 4(c) a 5(d), klastr na obr. (b) a (d) má ve středu právě jeden atom,

klastr na obr (c) má ve středu krychli tvořenou osmi atomy, viz obr. (a))

Klastry tvořené 10^1 - 10^3 atomy

pseudokrystalická struktura a struktura s nízkou mírou uspořádání

» Dominantní uskupení klastrů odpovídá určitým počtům atomů tzv. ***Magic Number***

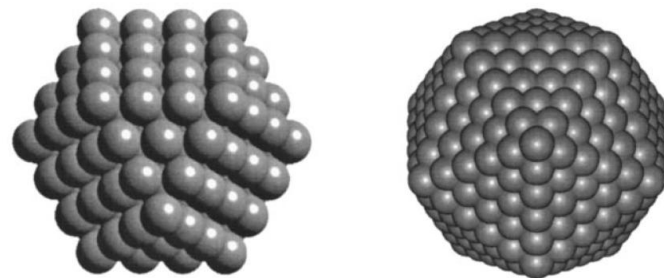
- příkladem je geneze atomových klastrů postupným zaplňováním koncentrických atomových vrstev
- středový atom $\rightarrow$ v 1. koordinační sféře 12 sousedů
- existuje více způsobů jak pravidelně umístit 12 atomů první vrstvy kolem atomu centrálního

1. Bulková fcc struktura (nejtěsnější uspořádání, zaplnění prostoru 74,05 %)

- 6 atomů v rovině atomu centrálního, 3 v rovině nad a 3 v rovině pod
- všechny atomy první sféry se **dotýkají atomu centrálního**
- **výsledným tvarem KUBOOKTAEDR**

2. Jinou možností je umístit atomy první vrstvy do vrcholů pravidelného ikosaedru

- deformace fcc struktury
- zaplnění prostoru pouze 68,82 %



Klastry tvořené 10^1 - 10^3 atomy

pseudokrystalická struktura a struktura s nízkou mírou uspořádání

- » Z geometrie daného tvaru lze odvodit vztah mezi počtem vrstev v a počtem atomů N_{at}
- » Pro nejčastěji se vyskytující kubooktaedr a ikosaedr platí:

$$N_{\text{at}} = \frac{10}{3}v^3 - 5v^2 + \frac{11}{3}v - 1$$

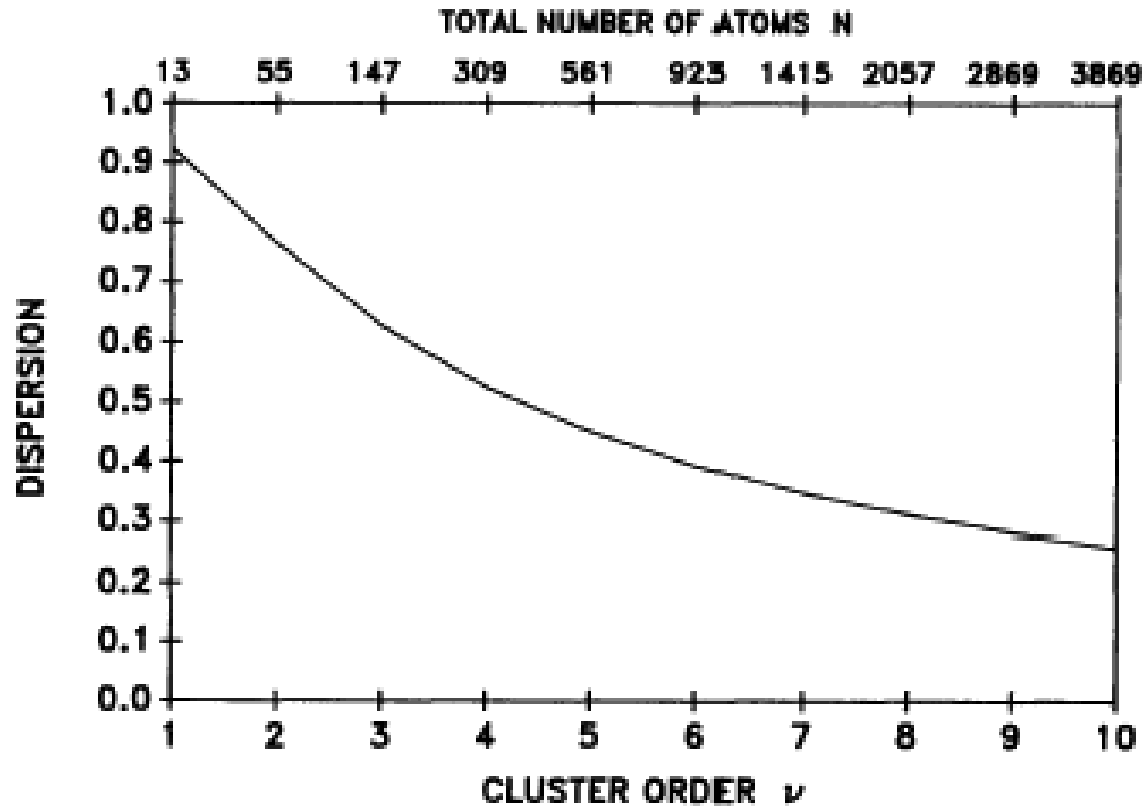
Počet atomů v v -té slupce polyedru je:

$$N_{\text{at}}^{\sigma} = 10v^2 + 2$$

Z výše uvedených vztahů lze stanovit podíl povrchových atomů z celkového počtu atomů částici tvořících (tzv. disperzi $D = N_{\text{at}}^{\sigma}/N_{\text{at}}$)

Klastry tvořené 10^1 - 10^3 atomy

pseudokrystalická struktura a struktura s nízkou mírou uspořádání



Disperze (podíl povrchových atomů z celkového počtu atomů částici tvořících, $D = N_{\text{at}}^{\sigma} / N_{\text{at}}$) v závislosti na počtu vrstev (*cluster order* ν) nanočástice ve tvaru ikosaedru nebo kuboooktaedru

J.M. Montejano-Carrizales, J.L. Morán-López: *Geometrical characteristics of compact nanoclusters*, Nanostruct. Mater. 1 (1992) 397-409.

Klastry tvořené 10^1 - 10^3 atomy

pseudokrystalická struktura a struktura s nízkou mírou uspořádání

Kromě geometrického principu (kompletní atomové vrstvy/slupky klastrů) existuje u některých látek další faktor, určující preferovanou konfiguraci velmi malých klastrů.

- » tzv. klastry s uzavřenými elektronovými slupkami
- » typické zejména pro alkalické kovy

Spherical jellium model

- » kvantově-mechanický model určující počty atomů ve stabilních klastrech
- » delokalizované valenční elektrony jednotlivých atomů se pohybují v homogenním, sféricky symetrickém potenciálovém poli kladného náboje („*positive jelly*“)
- » toto pole kladného náboje je tvořeno zbytky atomů
- » řešení příslušné Schrödingerovy rovnice poskytne diskrétní energetické hladiny elektronů charakterizované, stejně jako u individuálních atomů, kvantovými čísly
- » n – hlavní kvantové číslo, vedlejší (orbitalové) kvantové číslo l s degenerací $2l+1$

Klastry tvořené 10^1 - 10^3 atomy

pseudokrystalická struktura a struktura s nízkou mírou uspořádání

Tyto hladiny jsou postupně (od nejnižší) obsazovány valenčními elektrony jednotlivých atomů, přičemž **stabilní klastry odpovídají plnému obsazení orbitalů elektrony**.

» tímto způsobem lze generovat číselnou řadu počtu valenčních elektronů

» 2, 8, 18, 20, 34, 40, 58, 90, 92, 138, 198, 268, 338, 440, 562, 704, 852, 1032

» tato čísla v případě **alkalických kovů** s jedním valenčním elektronem přímo odpovídají počtu atomů ve stabilních klastrech

☑ Stabilní klastry tvořené „magickým“ počtem atomů (geometrický i elektronový princip) vykazují ve srovnání s klastry tvořenými jiným počtem atomů výjimečné vlastnosti

☑ Se ↑ stabilitou souvisí např. ↑ hodnoty kohezní a disociační energie, teploty tání a entalpie tání, které tak vykazují výrazné fluktuace v závislosti na počtu atomů klastr tvořících

Relaxace a rekonstrukce povrchu

Napětí v povrchové vrstvě atomů (a v několika málo dalších podpovrchových), které je důsledkem snahy o změnu prostorového rozložení atomů v reakci na změny silových interakcí na nově vzniklém povrchu vede k procesům **relaxace** a **rekonstrukce**.

Relaxace – změny v meziatomových vzdálenostech ve směru kolmém na povrch (**vertikální relaxace**) nebo v rovině povrchu (**laterální relaxace**)

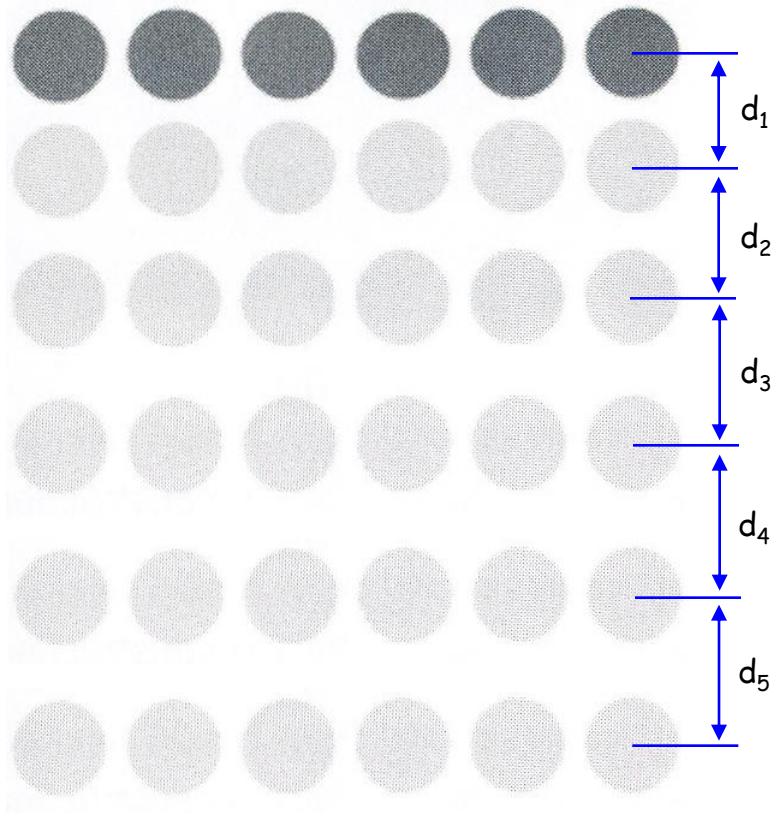
Tyto změny mohou být kladné (**dilatace**) i záporné (**kontrakce**) a jsou nejvýraznější pro vzdálenosti mezi prvními dvěma atomárními vrstvami. Míra relaxace závisí na krystalografické orientaci povrchových ploch (plošné atomární hustotě) → čím je atomární hustota $\uparrow$, tím je relaxace méně výrazná. Míra relaxace u fcc roste v pořadí $(111)^{4-5} \text{ at.} \rightarrow (100) \rightarrow (110)$.

Rekonstrukce – změny v uspořádání atomů v rovině povrchu (obvykle x-y), při které dochází ke **ztrátě strukturní koherence** s podpovrchovými vrstvami a objemem materiálu, **mění se symetrie struktury**.

K rekonstrukci dochází většinou za $\uparrow$ **teplot** (blízko teploty tání). Může docházet buď pouze ke změnám poloh atomů, nebo ke změnám plošné hustoty atomů v povrchové vrstvě (zvýšení resp. snížení).

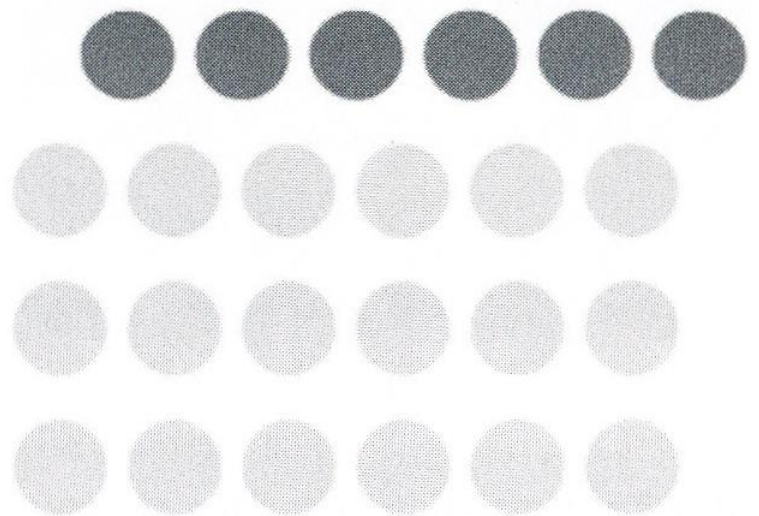
Relaxace a rekonstrukce povrchu

Vertikálně relaxovaný povrch
(kontrakce)



$$d_1 < d_2 = d_3 = d_4 = d_5$$

Laterálně relaxovaný povrch

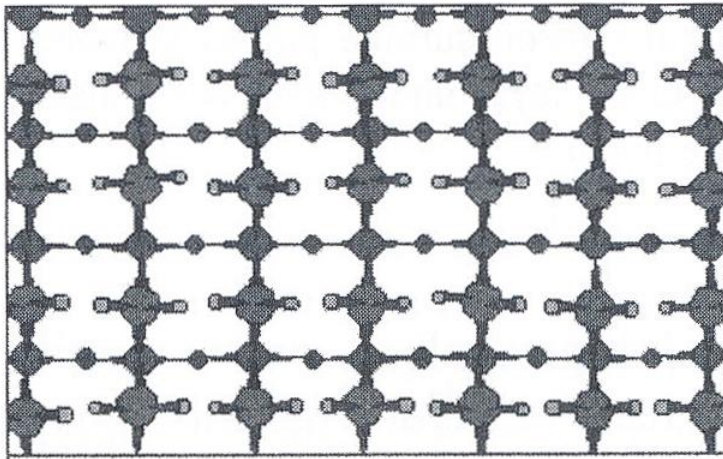


Relaxace a rekonstrukce povrchu

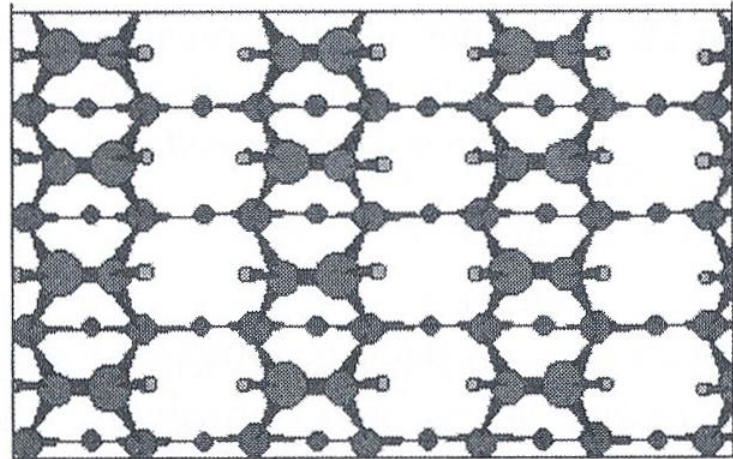
Příklad povrchové rekonstrukce Si s diamantovou strukturou → štěpení podél rovin (111) nebo (100) podle Wulffovy konstrukce.

Stav povrchu Si (100)	před rekonstrukcí (a)	po rekonstrukci (b)
počet volných vazeb / buňka	4	2
povrchová energie / buňka	$4 \cdot 0.5u$	$2 \cdot 0.5u$
vizualizace struktury	a	b
změna	x	pozice atomů, symetrie

a

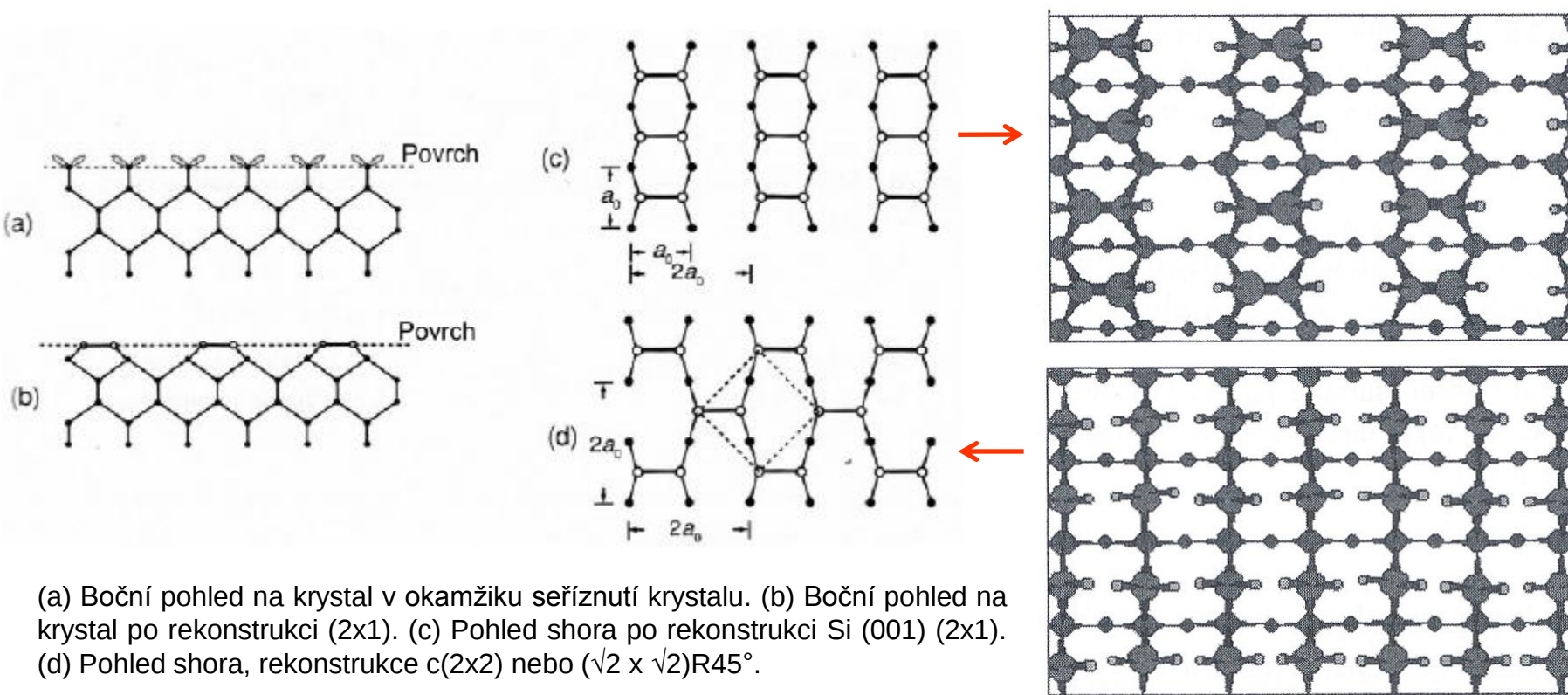


b



Relaxace a rekonstrukce povrchu

Stav povrchu Si (100)	před rekonstrukcí (a)	po rekonstrukci (b)
počet volných vazeb / buňka	4	2
povrchová energie / buňka	$4 \cdot 0.5u$	$2 \cdot 0.5u$
vizualizace struktury	a	b
změna	x	pozice atomů, symetrie



Relaxace a rekonstrukce povrchu

Woodsova notace – určuje vztah mezi základními vektory elementární buňky $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ v rovině rekonstrukce (x-y) a nově vzniklou (rekonstruovanou) elementární buňkou definovanou vektory $\mathbf{b}_1, \mathbf{b}_2$.

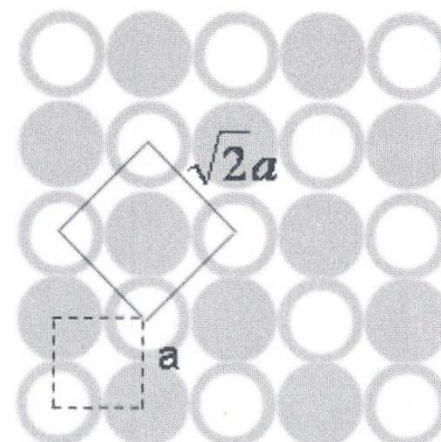
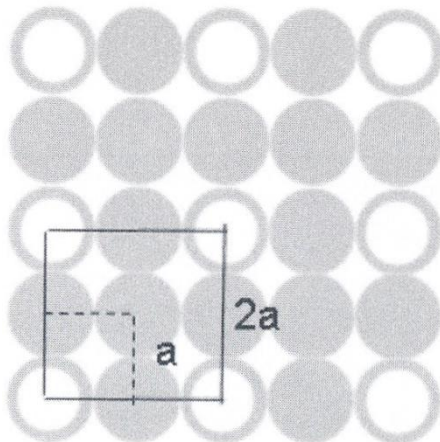
Definice:

Woodsova notace

$$\begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \end{pmatrix} = \begin{bmatrix} m_{11} & m_{12} \\ m_{21} & m_{22} \end{bmatrix} \times \begin{pmatrix} a_1 \\ a_2 \end{pmatrix} \quad \text{tedy}$$
$$b_1 = m_{11} a_1 + m_{12} a_2$$
$$b_2 = m_{21} a_1 + m_{22} a_2$$

Příklady:

$$\begin{bmatrix} 2 & 0 \\ 0 & 2 \end{bmatrix}$$



$$\begin{bmatrix} 1 & 1 \\ -1 & 1 \end{bmatrix}$$

Hodnoty povrchové energie ϕ_{Au}^{hkl}

Hodnoty povrchové energie ϕ_{hkl} (mJ.m⁻²) pro různé krystalografické roviny Au(fcc) s Millerovými indexy (111), (110) a (100). (jsou-li uvedeny dvě hodnoty, je první údaj pro povrch bez relaxace ve směru osy z, druhý údaj za lomítkem odpovídá povrchu relaxovanému, tj. $f_{zz} = 0$)

ϕ_{hkl} (mJ.m ⁻²)			Anisotropie		Metoda (Ref.)
(111)	(110)	(100)	ϕ_{110}/ϕ_{111}	ϕ_{100}/ϕ_{111}	
1520	1940	1800	1.28	1.18	BBM ⁽⁹⁾
790	980	918	1.24	1.16	EAM ⁽¹⁰⁾
741	999	906	1.35	1.22	EAM ⁽¹¹⁾
888/824	1117/989	1085/1033	1.26/1.20	1.22/1.25	MEAM ⁽¹⁴⁾
886	1114	1083	1.26	1.22	MEAM ^(15,16)
1179/1132	1690/1622	1603/1547	1.43/1.43	1.36/1.37	ECT ⁽¹⁹⁾

Equivalent crystal theory