

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

دانشگاه تهران

پردیس علوم

دانشکده فیزیک

عنوان:

محاسبه ظرفیت گرمایی ویژه نانو ذرات TiO_2

نگارش:

مقداد سعیدیان

استاد راهنما:

دکتر محمدرضا محمدی زاده

استاد مشاور:

دکتر مسعود مهجور شفیعی

پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد در رشته فیزیک

گرایش حالت جامد

شهریور ۱۳۸۸

چکیده

در این پایان‌نامه به بررسی خواص ساختاری، الکترونی، ارتعاشی و گرمایی فاز بروکیت دی‌اکسید تیتانیوم خواهیم پرداخت. اهمیت مسئله آن است که تا کنون خواص ارتعاشی و گرمایی آن به طور کامل به صورت محاسباتی و تجربی بررسی نشده است. ابتدا با استفاده از نظریه تابعی چگالی، ساختار بهینه فاز بروکیت دی‌اکسید تیتانیوم معین و نوارهای انرژی آن را رسم می‌کنیم. گاف انرژی 2.3 eV به طور مستقیم به دست آمد. مقدار تجربی گاف غیر مستقیم 1.9 eV و گاف مستقیم بروکیت 3.5 eV است. مدول کپه، در تقریب چگالی موضعی 6% (147 GPa) با کار محاسباتی دیگران تفاوت دارد. همچنین منحنی پاشندگی فونونی کپه‌ای فاز بروکیت دی‌اکسید تیتانیوم بر اساس نظریه تابعی چگالی اختلالی در کل ناحیه اول بریلوئن محاسبه شده است و خواصی مانند ضریب دی-الکتریک، بار مؤثر بورن و ظرفیت گرمایی ویژه را به دست آوردیم. خطای میانگین به دست آمده از مقایسه مدهای نوسانی مرکز ناحیه اول بریلوئن و آزمایش رامان به طور میانگین در تقریب چگالی موضعی 6% و در تقریب گرادیانی 10% است. ما ضریب دی‌الکتریک را در تقریب چگالی موضعی 7.366 به دست آوردیم که در مقایسه با کار محاسباتی دیگران 7% خطا دارد. در نهایت در قالب یک مدل ارائه شده به وسیله اعمال اثر سطح و اندازه بر روی ظرفیت گرمایی کپه، ظرفیت گرمایی نانو ذرات به دست می‌آید. با در اختیار داشتن طیف فونونی روتایل، آناتیس و بروکیت مدل را برای نانو ذرات 75 و 14 نانومتری روتایل دی‌اکسید تیتانیوم و 15 نانومتری آناتیس دی‌اکسید تیتانیوم بررسی و نتایج را با تجربه مقایسه می‌کنیم. برای نانو ذرات، خطای نسبی ظرفیت گرمایی ویژه در مقایسه با تجربه تا دمای 300 کلوین کمتر از 4% است ولی در دماهای بالاتر اختلاف زیاد می‌شود.

کلیدواژه: دی‌اکسید تیتانیوم، بروکیت، ظرفیت گرمایی، نانو ذره، نظریه تابعی چگالی و نظریه تابعی

چگالی اختلالی

قدردانی

بدین وسیله از زحمات و راهنمایی‌های استاد عزیز خود، دکتر محمدرضا محمدی‌زاده صمیمانه قدردانی می‌کنم. از آقای دکتر مسعود مهجور شفیعی به خاطر کمک‌های فکری‌شان و همچنین از کمک‌های برادرانه دوست عزیزم آقای ایزد شجاعی و دانشجویان آزمایشگاه SRL سپاس‌گزاری می‌نمایم.

فهرست مطالب

۱	فصل اول: محاسبه ظرفیت گرمایی ویژه نانوذرات
۱	۱-۱ مقدمه
۲	۲-۱ محاسبه ظرفیت گرمایی ویژه
۳	۳-۱ روشهای محاسبه ظرفیت گرمایی ویژه نانوذرات
۶	۴-۱ روش میدان ظرفیت نیرو (VFF)
۷	۵-۱ محاسبه ظرفیت گرمایی ویژه نانو ذرات (روش زنگ-بنفیلد)
۷	۱-۵-۱ ظرفیت گرمایی ویژه نانو ذرات
۸	۲-۵-۱ ضریب کاهش اندازه و سطح
۱۰	۳-۵-۱ اثر اندازه و سطح بر روی فرکانسهای صوتی
۱۱	۴-۵-۱ اثر اندازه و سطح بر روی فرکانسهای نوری
۱۲	۶-۱ جمع بندی
۱۳	فصل دوم: محاسبه فرکانسهای فونونی به روش نظریه تابعی چگالی اختلالی
۱۳	۱-۲ تقریب بورن اپنهایمر
۱۵	۲-۲ بررسی گاز الکترونی به روش هارتری فوک
۱۸	۱-۲-۲ تقریب اسلیتر برای پتانسیل تبدلی
۱۹	۳-۲ نظریه تابعی چگالی (DFT)
۱۹	۱-۳-۲ قضیه هوهنبرگ کوهن
۲۱	۲-۳-۲ معادله کوهن-شم
۲۲	۳-۳-۲ معادله کوهن-شم و مفاهیم وردشی

۲۴	۴-۳-۲ تقریب پتانسیل موضعی برای انرژی تبادل همبستگی
۲۶	۵-۳-۲ تقریب گرادیان تعمیم یافته
۲۷	۶-۳-۲ امواج تخت
۲۸	۷-۳-۲ شبه پتانسیل
۲۸	۸-۳-۲ سیستمهای با برهمکنش قوی
۲۹	۴-۲ حرکت یونها-ترکیبهای پیچیده
۲۹	۱-۴-۲ بهینه سازی پارامتر شبکه
۳۰	۲-۴-۲ یافتن مکان تعادلی یونها
۳۰	۳-۴-۲ محاسبه تنش در شبکه
۳۱	۵-۲ حائل سازی الکترونی (نظریه تابعی چگالی اختلالی (DFPT) و ماتریس دی الکتریک)
۳۲	۱-۵-۲ نظریه پاسخ خطی در نظریه تابعی چگالی
۳۴	۲-۵-۲ عملگر فیزیکی پاسخ خطی
۳۶	۳-۵-۲ نظریه تابعی چگالی اختلالی
۳۷	۴-۵-۲ بسط انرژی کل
۳۹	۵-۵-۲ محاسبه فرکانسهای فونونی
۳۹	۶-۲ جمع بندی

۴۱ فصل سوم: نتایج محاسبات انجام شده

۴۱	۱-۳ خواص ساختاری
۴۲	۱-۱-۳ فاز بروکیت دی اکسید تیتانیم
۴۳	۲-۱-۳ تعیین انرژی قطع
۴۴	۳-۱-۳ تعیین تعداد نقاط مناسب برای منطقه اول بریلوئن
۴۶	۴-۱-۳ نیرو و تنش
۵۱	۵-۱-۳ مدوله کپه

۵۳	۲-۳ خواص الکترونی
۵۳	۱-۲-۳ نوارهای انرژی
۵۹	۳-۳ خواص ارتعاشی فاز بروکیت دی اکسید تیتانیوم
۵۹	۱-۳-۳ ثابت دی الکتریک
۵۹	۲-۳-۳ بار مؤثر بورن
۶۴	۳-۳-۳ محاسبات فونونی فاز بروکیت دی اکسید تیتانیوم
۶۵	۴-۳-۳ بررسی مدهای نوسانی مرکز ناحیه اول بریلوئن
۷۰	۵-۳-۳ محاسبه منحنی پاشندگی فونونی
۷۳	۴-۳ محاسبه ظرفیت گرمایی ویژه کپه
۷۵	۱-۴-۳ دمای دبای
۷۶	۲-۴-۳ محاسبه ظرفیت گرمایی ویژه نانو ذرات
۸۳	۵-۳ جمع بندی
۸۴	مراجع
۸۶	پیوست

فهرست شکلها

- شکل (۳-۱): یاخته واحد فاز بروکیت دی اکسید تیتانیوم ۴۲
- شکل (۳-۲الف): منحنی آستانه همگرایی تغییرات انرژی کل نسبت به تغییرات پارامتر شبکه برحسب انرژی قطع در تقریب چگالی موضعی ۴۳
- شکل (۳-۲ب): منحنی تغییرات انرژی کل بر حسب تعداد نقاط منطقه اول بریلوئن ۴۵
- شکل (۳-۳): شکل انرژی بر حسب حجم برای تقریب چگالی موضعی ۵۲
- شکل (۳-۴): شکل انرژی بر حسب حجم برای تقریب چگالی گرادیانی ۵۲
- شکل (۳-۵): شکل انرژی بر حسب نقاط شبکه وارون در تقریب چگالی موضعی ۵۴
- شکل (۳-۶): شکل انرژی بر حسب نقاط شبکه وارون برای تقریب گرادیانی ۵۵
- شکل (۳-۷): شکل چگالی حالت‌های الکترونی برحسب انرژی در تقریب چگالی موضعی ۵۶
- شکل (۳-۸): شکل چگالی حالت‌های الکترونی برحسب انرژی برای تقریب گرادیانی ۵۶
- شکل (۳-۹): شکل چگالی حالت‌های الکترونی اوربیتال‌های $O(2p)$ و $Ti(3d)$ برحسب انرژی در تقریب چگالی موضعی ۵۷
- شکل (۳-۱۰): شکل چگالی حالت‌های الکترونی روی اوربیتال‌های $O(2p)$ و $Ti(3d)$ برحسب انرژی در تقریب گرادیانی ۵۸
- شکل (۳-۱۱): شکل فرکانس بر حسب نقاط شبکه وارون در تقریب چگالی موضعی ۷۰
- شکل (۳-۱۲): شکل فرکانس بر حسب نقاط شبکه وارون در تقریب گرادیانی ۷۱
- شکل (۳-۱۳): شکل چگالی حالت‌های فونونی برحسب انرژی در تقریب چگالی موضعی ۷۲
- شکل (۳-۱۴): شکل چگالی حالت‌های فونونی برحسب انرژی در تقریب گرادیانی ۷۲
- شکل (۳-۱۵): ظرفیت گرمایی ویژه کپه فاز آناتیس دی اکسید تیتانیوم ۷۳
- شکل (۳-۱۶): ظرفیت گرمایی ویژه کپه فاز روتایل دی اکسید تیتانیوم ۷۴
- شکل (۳-۱۷): ظرفیت گرمایی ویژه کپه فاز بروکیت دی اکسید تیتانیوم ۷۴
- شکل (۳-۱۸): ظرفیت گرمایی ویژه کپه فاز بروکیت دی اکسید تیتانیوم بر حسب مکعب دما ۷۶

- شکل (۳-۱۹): مقایسه نتایج تجربی ظرفیت گرمایی ویژه نانوذرات [۳۴] و کپه [۳۸] فاز آناتیس دی‌اکسید تیتانیوم
- شکل (۳-۲۰): مقایسه نتایج تجربی ظرفیت گرمایی ویژه نانوذرات [۳۴] و کپه [۳۵] فاز روتایل دی‌اکسید تیتانیوم
- شکل (۳-۲۱): مقایسه ظرفیت گرمایی ویژه تجربی نانوذرات ۱۵ نانومتری [34] فاز آناتیس دی-اکسید تیتانیوم با محاسبه کار حاضر
- شکل (۳-۲۲): مقایسه ظرفیت گرمایی ویژه تجربی نانوذرات ۱۴ نانومتری [۳۴] فاز روتایل دی-اکسید تیتانیوم با محاسبه کار حاضر
- شکل (۳-۲۳): مقایسه ظرفیت گرمایی ویژه تجربی نانوذرات ۷۵ نانومتری [۳۴] فاز روتایل دی-اکسید تیتانیوم با محاسبه کار حاضر
- شکل (۳-۲۴): ظرفیت گرمایی ویژه محاسباتی نانوذرات فاز آناتیس دی‌اکسید تیتانیم در ۲۰ اندازه مختلف
- شکل (۳-۲۵): ظرفیت گرمایی ویژه محاسباتی نانوذرات فاز روتایل دی‌اکسید تیتانیم در ۲۰ اندازه مختلف
- شکل (۳-۲۶): ظرفیت گرمایی ویژه محاسباتی نانوذرات فاز بروکیت دی‌اکسید تیتانیم در ۲۰ اندازه مختلف
- شکل (۳-۲۷): ظرفیت گرمایی ویژه نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم بر حسب اندازه در دمای ۳۰۰ کلوین

فهرست جدولها

- ۴۴ جدول(۳-۱): تنظیم انرژی قطع برای تقریبهای چگالی موضعی و گرادیانی
- ۴۵ جدول(۳-۲): اطلاعات مربوط به نمونه برداری از نقاط k شکل (۳-۲)
- ۴۷ جدول(۳-۳): نیروی وارد بر اتمها در ساختار بروکیت ($eV/\text{\AA}$)
- ۴۸ جدول(۳-۴الف): تنش وارد بر سطوح در ساختار بهینه به دست آمده در تقریبهای موضعی و گرادیانی (کیلو بار)
- ۴۹ جدول(۳-۴ب): محل قرار گیری اتمها در یاخته واحد (نسبی)
- ۵۰ جدول(۳-۵): مقادیر به دست آمده برای ساختار سلول واحد در پراش نوترونی و تقریبهای موضعی و گرادیانی (انگستروم)
- ۵۰ جدول(۳-۶): نتایج مربوط به محاسبه انرژی (محاسباتی)
- ۵۳ جدول(۳-۷): بالک مدول (GP)
- ۵۹ جدول(۳-۸): ضرایب دی الکترونیک
- ۶۰ جدول(۳-۹): بار مؤثر بورن (کار حاضر)
- ۶۲ جدول(۳-۱۰): بار مؤثر بورن [۲۵]
- ۶۳ جدول(۳-۱۱): ویژه مقادیر ماتریس بار مؤثر بورن [۲۵]
- ۶۳ جدول(۳-۱۲): ویژه مقادیر ماتریس بار مؤثر بورن (کار حاضر LDA)
- ۶۴ جدول(۳-۱۳): ویژه مقادیر ماتریس بار مؤثر بورن (کار حاضر GGA)
- ۶۶ جدول(۳-۱۴): نتایج تجربی مربوط به محاسبه فونونهای مرکز ناحیه به وسیله آزمایش طیف-نگاری
- ۶۷ جدول(۳-۱۵): نتایج مربوط به محاسبه فونونهای مرکز ناحیه در دو تقریب LDA و GGA

فصل اول: محاسبه ظرفیت گرمایی ویژه نانوذرات

محاسبه ظرفیت گرمایی ویژه نانو ذرات

۱-۱ مقدمه

محاسبه ظرفیت گرمایی ویژه یکی از مهمترین نتایج نظریه مکانیک آماری است و به لحاظ آزمایشگاهی و صنعتی نیز کمیت مهمی است. یکی از وجوه اهمیت این کمیت، آزمایش درست بودن نظریات بس ذره‌ای، برای محاسبه انرژی یک سیستم است. اما هدف ما در این پایان‌نامه محاسبه ظرفیت گرمایی ویژه نانوذرات است. یکی از کاربردهای ظرفیت گرمایی ویژه نانوذرات، محاسبه هدایت گرمایی نانوشاره‌ها است.

روشی که معمولاً برای تغییر هدایت گرمایی شاره‌ها وجود دارد مبتنی بر معلق کردن نانوذرات در شاره است. به این مخلوط نانو شاره می‌گویند. هدایت گرمایی نانوشاره از رابطه زیر به دست می-

آید [۸].

$$k \approx (1/3)C_V v l \quad (1-1)$$

C_v ظرفیت گرمایی ویژه نانوشاره، ν میانگین سرعت فونونها و l طول پویش آزاد فونونها هستند. C_v نانوشاره مجموع C_v نانو ذرات و C_v شاره با توجه به نسبت حجمیشان است.

۲-۱ ظرفیت گرمایی ویژه:

برای محاسبه ظرفیت گرمایی ویژه ناشی از ارتعاشات شبکه از فرمول زیر استفاده می‌کنیم.

$$C_v = \frac{1}{\rho V K_B T^2} \sum_i D_i \frac{(\hbar \omega_i)^2 \exp(\hbar \omega_i / K_B T)}{(\exp(\hbar \omega_i / K_B T) - 1)^2} \quad (2-1)$$

که در آن ρ (kg/m³) چگالی ماده، V (m³) حجم یاخته واحد، K_B ($\frac{m^2 kg}{s^2 K}$) ثابت بولتزمن، T (K) دما، D_i چگالی حالت‌های فونونی و ω_i (Hz) فرکانس مربوط به چگالی حالت فونونی D_i است. با در اختیار داشتن چگالی حالت‌های فونونی هر سیستمی، اعم از سیستم‌های محدود مانند نانوذرات، مولکول‌ها و خوشه‌های اتمی یا سیستم‌های نامحدود مانند کپه، می‌توان ظرفیت گرمایی آن ماده را با استفاده از فرمول بالا محاسبه کرد. در ادامه این فصل نمونه‌هایی از محاسبه ظرفیت گرمایی سیستم‌های محدود را معرفی می‌کنیم. در فصل دوم به طور کامل به توضیح مبانی نظری محاسبه چگالی حالت‌های فونونی در چهارچوب نظریه تابعی چگالی اختلالی می‌پردازیم و در فصل سوم چگالی حالت‌های فونونی و ظرفیت گرمایی کپه فاز بروکیت دی اکسید تیتانیوم را محاسبه می‌کنیم. در نهایت به وسیله یکی از مدل‌های بیان شده در فصل اول، ظرفیت گرمایی ویژه نانوذرات دی اکسید تیتانیوم را محاسبه می‌کنیم.

۳-۱ روشهای محاسبه ظرفیت گرمایی ویژه نانوذرات

برای محاسبه ظرفیت گرمایی ویژه سیستم‌های محدود و نامحدود باید طیف فونونی (منحنی پاشندگی) آن را داشته باشیم. سراسرترین روش برای محاسبه انرژی و ارتعاشات شبکه نانوذرات، اتخاذ ابرسلول در چهارچوب رهیافت با شرط مرزی دوره‌ای است. روشهایی که از نظر امکانات محاسباتی و در زمانی معقول، محاسبات انرژی و ارتعاشات شبکه را انجام می‌دهند، برای سیستمهای نامحدود و دوره‌ای نوشته شده‌اند. در نتیجه می‌توان برای به‌دست آوردن انرژی و ارتعاشات شبکه نانوذرات، نانوذره را در یک واحد دوره‌ای یا یاخته واحد قرار داد و ابعاد یاخته واحد را به‌گونه‌ای بزرگ کرد که نانوذرات در یاخته واحدهای همسایه اثر همدیگر را احساس نکنند. به این وسیله می‌توان ظرفیت گرمایی ویژه نانوذرات یا یک سیستم محدود را با استفاده از روشهای مربوط به سیستمهای دوره‌ای و نامحدود محاسبه کرد. مشکلی که این روش با توجه به امکانات موجود دارد، این است که زمان محاسبات بسیار زیاد می‌شود و به‌طور خاص برای محاسبه فونونها عملاً غیرممکن است. این مطلب ما را مجبور به استفاده از روشهای تقریبی می‌کند. در این قسمت به چند نمونه از کارهای انجام شده، اشاره می‌کنیم.

پلانک^۱ بیان کرد که اگر اندازه یک جامد به مقدار زیادی کوچک شود، طیف فونونی آن دیگر پیوسته نیست [۱]. و همچنین قانون T دیبای برای ظرفیت گرمایی ویژه در دماهای پایین دیگر صادق نیست. جورا^۲ و پیتزر^۳ با استفاده از نظریه دیبای، نانوذرات را به صورت یک مولکول در نظر گرفتند و اثر

¹ Planck

² Jura

³ Pitzer

اندازه و دما را بر روی ظرفیت گرمایی ویژه نانوذرات آلومینیم بررسی کردند [۲]. نووتنی^۱ [۳] ظرفیت گرمایی ویژه نانوذرات قلع با قطرهای متفاوت را اندازه‌گیری کرد. آنها بیان داشتند یک مد ارتعاشی اضافه در فونونهای سطحی در دماهای پایین اضافه می‌شود. همچنین افزایش ظرفیت گرمایی ویژه نانوذره، ناشی از اثر اندازه، در دماهای پایین ظاهر می‌شود. بالتس^۲ وهیلف^۳ با شرایط مرزی باز و معادله عددی موج فونون، روی تمامی مدهای نوسانی نانو ذرات قلع جمع زدند تا بتوانند نتایج تجربی نووتنی [۳] را در دماهای پایین توضیح دهند [۴].

همچنین لاتنشلگر^۴ بیان داشت که اندازه بر روی سرعت صوت مؤثر است، ظرفیت گرمایی ویژه و دمای دیبای می‌توانند بر حسب سرعت صوت بیان شوند [۵]. از این مطلب می‌توان برای محاسبه اثر اندازه روی بیشترین مقدار افزایش ظرفیت گرمایی ویژه نانوذرات آلومینیم که در شرایط مرزی باز، پیشنهاد شده است [۴]، استفاده نمود. کومسا^۵ بر مبنای روش لاتنشلگر [۵] به‌طور نظری، ظرفیت گرمایی ویژه نانوذرات پالادیم را مورد بررسی قرار داد [۶]. نتایج به‌دست آمده از محاسبه، با نتایج تجربی که خودشان اندازه‌گیری کرده بودند، مطابقت خوبی داشت. همچنین نیشیگوچی^۶ و ساکوما^۷ اعتقاد دارند که معادله عددی موج باید با یک معادله برداری عوض شود [۷]. آنها تغییرات ظرفیت گرمایی ویژه نانوذرات را تحت تاثیر دما با فرض کشسان بودن یا پیوسته بودن جامد بررسی کردند و بیان کردند که فرض کشسان بودن برای نانوذرات بزرگتر از ۵۰ انگستروم قابل قبول و کاربردی است.

¹ Novotny

² Baltes

³ Hilf

⁴ Lautenschleger

⁵ Comsa

⁶ Nishiguchi

⁷ Sakuma

در سال ۱۹۹۸ زنگ^۱ و بنفلد^۲ بیان کردند که اثر اندازه و سطح مدهای نوسانی دمای وانیشترین در اتمهای داخلی و سطحی نانوذرات با همدیگر متفاوت بوده و ظرفیت گرمایی ویژه ناشی از فونونهای صوتی و نوری را می‌توان به طور جداگانه نوشت [۸]. اعمال این جداسازی، امکان بررسی متفاوت در تاثیر اندازه و سطح بر فونونهای نوری و صوتی را فراهم می‌کند. آنها مطابقت یافته‌هایشان با نتایج تجربی که از داده‌های ظرفیت گرمایی ویژه نانوذرات نقره به دست آوردند را مؤید خوبی بر درست بودن روش خود قلمداد کردند. پراشر^۳ و فلان^۴ اثر اندازه بر روی ظرفیت گرمایی ویژه نانوذرات رابه صورت متغیری بدون بعد در نظر گرفتند [۹]. و رابطه‌ای به صورت زیر برای محاسبه ظرفیت گرمایی ویژه نانوذرات ارائه دادند؛

$$C_{P,NP}/C_{P,Bulk} = f(R); R = NT/\theta_D \quad (3-1)$$

$C_{P,NP}$ ظرفیت گرمایی ویژه نانوذره در فشار ثابت، $C_{P,Bulk}$ ظرفیت گرمایی ویژه کپه در فشار ثابت،

N تعداد اتمها در نانوذره، T دما برحسب کلین و θ_D دمای دیبای کپه هستند.

در نهایت روش دیگری به نام میدان ظرفیت نیرو VFF وجود دارد که در سال ۱۹۶۲ توسط موسگراف و پوپل [۱۰] پایه ریزی شد. از این روش برای محاسبه پتانسیل یک مولکول یا یک جامد استفاده می‌شود. اساس کار این روش، استفاده از ضرایب الاستیسیته است. در ادامه این فصل به تشریح روش VFF و روش زنگ-بنفلد می‌پردازیم.

¹ Zhang

² Banfield

³ Prasher

⁴ Phelan

⁵ Valance Force Field

۱-۴ روش میدان ظرفیت نیرو (VFF)

یکی از کاربردهای روش میدان ظرفیت نیرو محاسبه طیف فونونی ترکیبات محدود و غیرکپه‌ای از جمله نانو ذرات است [۱۱]. البته باید توجه کرد که این روش فقط اثر اندازه را مورد بررسی قرار می‌دهد. در این روش مانند روش زنگ-بنفلد به تغییر مستقیم فرکانس در اثر تغییر اندازه سیستم پرداخته نمی‌شود. بلکه تلاش می‌شود تغییرات انرژی ساختار تحت تاثیر اثر اندازه محاسبه شده، تا به وسیله آن عناصر ماتریس دینامیکی محاسبه شود. تقریب مهم این روش ثابت بودن ضریب الاستیسیته در دو حالت کپه‌ای و نانوذره‌ای است. اگر انرژی به شکل زیر نوشته شود؛

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{tot}}(0) + \sum_i \frac{\partial E_{\text{tot}}}{\partial u_i} u_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 E_{\text{tot}}}{\partial u_i \partial u_j} u_i u_j \quad (۴-۱)$$

u_i و u_j مربوط به جابجایی اتم i ام و اتم j ام هستند. همان طور که مشاهده می‌کنید تعداد اتمها به طور مستقیم در فرمول انرژی ظاهر شده‌اند. به وسیله همین نکته می‌توان با تغییر تعداد یونها، اثر اندازه را اعمال کرد. اگر جابجایی یون را از مکان تعادل به وسیله یک جابجایی طول و یک جابجایی زاویه توصیف کنیم، با انجام مقداری عملیات ریاضی [۱۰] می‌توان تغییرات انرژی را بر حسب جابجایی طول و جابجایی زاویه بازنویسی کرد.

$$\Delta E = \sum_i \frac{1}{2} C_0 \left(\frac{\Delta a_i}{a_i} \right)^2 + \sum_j C_1 (\Delta \theta_j)^2 \quad (۵-۱)$$

$$C_1 = \frac{a^3}{32} (c_{11} - c_{12}) \quad C_0 = \frac{3a^3}{16} (c_{11} + 2c_{12})$$

c_{11} و c_{12} ضرایب الاستیسیته هستند که از محاسبات کپه‌ای به دست آمده‌اند.

حال با در اختیار داشتن انرژی بر حسب مکان می‌توانیم عناصر ماتریس دینامیکی را محاسبه و فرکانس‌های فونونی نانو ذره را با بدست آوریم. در نهایت ظرفیت گرمایی نانو ذره به طور مستقیم از روی این فرکانس به دست می‌آید.

۱-۵ محاسبه ظرفیت گرمایی ویژه نانو ذرات (روش زنگ-بنفیلد)

۱-۵-۱ ظرفیت گرمایی ویژه نانو ذرات

اثر اندازه و سطح بر روی فونونهای صوتی و نوری متفاوت است. از نظر فیزیکی فونونهای نوری تقریباً از راستای مسیر حرکت در فضای معکوس مستقل است (مدل انیشتین). ولی فونونهای صوتی تقریباً با راستای مسیر حرکت در فضای معکوس (نقاط فضای وارون \vec{q}) رابطه مستقیم دارد $\omega = v|\vec{q}|$ (مدل دیبای). v سرعت صوت در ماده است. اثر اندازه و سطح به دلیل تغییر پتانسیل ناشی از وجود سطح بر سرعت صوت (نسبت به حالت کپه همان ماده) اثر می‌گذارد و از آنجا که فونونهای صوتی با سرعت متناسبند ولی فونونهای اپتیکی با سرعت رابطه مستقیم ندارند، نتیجه می‌گیریم اثر اندازه و سطح بر روی فونونهای صوتی و نوری متفاوت است. با استفاده از این استدلال اولیه و مقداری محاسبات وانگ^۱ و همکارانش مدلی را برای محاسبه ظرفیت گرمایی نانوذرات ارائه دادند. در این پایانامه با استفاده از نتایج این روش ظرفیت گرمایی نانوذرات دی‌اکسیدتیتانیم را در ۲۰ اندازه (۱۰ الی ۱۰۰ نانومتر باگامهای ۵ نانومتری) محاسبه و با تجربه مقایسه کردیم.

برای اعمال اثر اندازه و سطح بر روی فرکانس فونونی باید به دو سؤال جواب داد. اول این که کدام یک از فونونها تحت تاثیر اثر اندازه و سطح قرار می‌گیرند و دوم آنکه به چه اندازه؟ همچنین باید به این نکته توجه کرد که در محاسبات ظرفیت گرمایی از طیف فونونی استفاده نشده است (یعنی در فرمول ظرفیت گرمایی \vec{q} وجود ندارد) و به جای آن از چگالی حالت‌های فونونی استفاده شده است. از طرفی بر اساس این مدل برای اعمال اثر اندازه و سطح در مرحله‌ای باید

^۱ Wang

فونونهای مربوط به راستاهای خاصی (\vec{q}) را تغییر دهیم (فرمول ۱-۱۶ ب). برای رفع این مشکل به وسیله روشهای دیبای و انیشتین روی فرکانسهای فونونی طوری میانگین گیری می کنیم که ظرفیت گرمایی ویژه ناشی از فرکانسهای صوتی و نوری ثابت بماند. با این کار ظرفیت گرمایی صوتی با توجه به رابطه $\omega = v|\vec{q}|$ تابعی از \vec{q} شده است و تنها متغیر آن سرعت صوت است. ظرفیت گرمایی نوری با توجه به رابطه $\omega(\vec{q}) = \omega_E$ تابعی از فرکانس انیشتین می شود و همانطور که دیده می شود فرکانس در تمامی نقاط شبکه وارون یک مقدار دارد. قبل از شرح میانگین گیری روی فرکانسها ابتدا به بیان ضریب کاهش اندازه و سطح می پردازیم.

۱-۵-۲ ضریب کاهش اندازه و سطح

دو ضریب x و L وجود دارند که به ترتیب، ضریب حد تاثیرگذاری در فضای معکوس و ضریب کاهش هستند.

تعریف ضریب x : بر اساس این مدل برای محاسبه ضریب حد تاثیرگذاری، به جای استفاده از شکل مکعب، با قید ثابت بودن حجم، شکل نانوذره را کره در نظر می گیریم. اگر حجم نانوذره مکعب شکل را Ω در نظر بگیریم d قطر کره ای به حجم Ω است؛

$$d = 2 \left(\frac{3\Omega}{4\pi} \right)^{1/3} \quad (6-1)$$

آنگاه نسبت تعداد اتمهای سطحی در یک نانوذره به تعداد کل اتمهای نانوذره را x می نامیم؛

$$x = \frac{N^s}{N} = \frac{4\pi \left(\frac{d}{2}\right)^2 / (|\vec{a}_1 \times \vec{a}_2| + |\vec{a}_1 \times \vec{a}_3| + |\vec{a}_2 \times \vec{a}_3|) / 3}{\left(\frac{4}{3}\right)\pi \left(\frac{d}{2}\right)^3 / (\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3))} \quad (7-1)$$

\vec{a}_i بردار پایه در فضای مستقیم است. در نتیجه $(\vec{a}_1 \cdot (\vec{a}_2 \times \vec{a}_3))$ برابر حجم یاخته واحد V است. \vec{b}_i بردار پایه در فضای وارون است.

$$\vec{b}_i = \frac{2\pi}{\vec{a}_i} \quad (8-1)$$

در نتیجه

$$x = \frac{36\pi}{d(|\vec{b}_1| + |\vec{b}_2| + |\vec{b}_3|)} \quad (9-1)$$

تعریف ضریب L : جذر نسبت تعداد اتمهای مقید سطحی (Nofs)¹ به اتمهای مقید داخلی را L می-نامیم. بر اساس این مدل برای محاسبه L ، شکل نانو ذره را مکعب می-گیریم. تعداد اتمهایی که از سطح به سمت داخل نانو ذره تحت تاثیر اثر سطح قرار می-گیرند را با (Nofs) نشان می-دهیم. یعنی آخرین اتمی که پتانسیل وارد بر آن، در اثر به وجود آمدن سطح تغییر کند. این مقدار برای هر ترکیب فرق می-کند، لیکن حدوداً معادل فاصله‌ای برابر ۲۰ انگستروم است. N_i تعداد اتمهای نانوذره مکعبی در راستای i ام است. N تعداد کل اتمهای نانو ذره است.

$$N = N_1 \times N_2 \times N_3 \quad (10-1)$$

$$P = N - \text{Nofs} \quad (11-1)$$

$$L = \sqrt{\frac{N-P}{P}} \quad (12-1)$$

¹ Number of softened phonon

۳-۵-۱ اثر اندازه و سطح بر روی فرکانس‌های صوتی

ابتدا با استفاده از شکل چگالی حالت‌های فونونی بر حسب فرکانس و با استفاده از فرمول (۲-۱) ظرفیت گرمایی ویژه را بر حسب دما به دست می‌آوریم. همان طور که در قبل اشاره کردیم برای میانگین‌گیری از روش دیبای استفاده می‌کنیم یعنی با استفاده از فرمول

$$C_V = \frac{9K_B n}{\rho V} \frac{1}{\left(\frac{\theta_D}{T}\right)^3} \int_0^{\frac{\theta_D}{T}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)} dx \quad (13-1)$$

با قرار دادن C_V و T در این معادله انتگرالی می‌توان θ_D را برای C_V و T متناظر به دست آورد. با استفاده از دمای دیبای به دست آمده می‌توان سرعت صوت را به شکل زیر در دمای مورد نظر به دست آورد. رابطه بین دمای دیبای و سرعت صوت به شکل زیر است [۴۲]:

$$v = \frac{\frac{\theta_D K_B}{\hbar}}{\left(\frac{6n\pi^2}{V}\right)^{1/3}} \quad (14-1)$$

n تعداد یونها در یاخته واحد و V حجم یاخته واحد است. با استفاده از سرعت صوت به دست آمده، فرکانس مورد نظر $\omega_D = v|\vec{q}|$ برای محاسبه ظرفیت گرمایی اکوستیکی با فرمول زیر به دست می‌آید؛

$$C_{V,A} = \frac{3}{\rho V K_B T^2} \sum_{pq} \frac{(\hbar\omega_{pq})^2 \exp(\hbar\omega_{pq}/K_B T)}{(\exp(\hbar\omega_{pq}/K_B T) - 1)^2} \quad (15-1)$$

$$\vec{q} = \frac{l_1}{N_1} \vec{b}_1 + \frac{l_2}{N_2} \vec{b}_2 + \frac{l_3}{N_3} \vec{b}_3 \quad - (N_i/2) < l_i \leq (N_i/2) \quad (i = 1, 2, 3) \quad (\text{الف } 15-1)$$

q به بردارهای شبکه وارون، p تعداد شاخه‌های فونونی و V حجم نانوذره است.

در مرحله آخر با ضرب L در v برای یکسری از q های خاص که در فرمول‌های (۱-۱۶الف) و (۱-۱۶ب) اشاره شده، اثر سطح بر روی ظرفیت گرمایی صوتی اعمال می‌شود. با توجه به فرمول (۱-۱۶ب) q هایی تحت تاثیر اثر اندازه و سطح قرار می‌گیرند که اطراف مرکز ناحیه نباشند و مقدار

آن را با x ، حد تاثیرگذاری، معین می‌کنیم؛