

اهمیت سطح در دنیای نانو (۴)

اهمیت اتم‌های سطحی در تعیین خواص مختلف ماده از جمله واکنش پذیری خیلی بیشتر از ابعاد بزرگتر ماده است؛ زیرا نسبت سطح به حجم در ابعاد کوچکتر ماده بیشتر است و از طرفی این اتم‌های سطحی هستند که در خط مقدم برخورد با سایر مواد و واکنشگرها هستند. در برخی مواد مانند فلزات نیز در شرایط خوردگی، اتم‌های سطحی اکسید شده و لایه‌ی محافظی برای اتم‌های عمقی‌تر ایجاد می‌کنند و مانع واکنش اتم‌های حجم می‌شوند. تاثیر این اتم‌های سطحی در خواص فیزیکی ماده، نظیر نقطه‌ی ذوب و ... نیز قابل تامل می‌باشد.

در مقاله قبلی تلاش نمودیم تا پاسخ مناسبی را برای پرسش ۹ و به تبع آن برای پرسش ۸ بیابیم و نقش اتم‌های سطحی را در رفتار ماده تبیین نماییم. در این راستا به مفهوم عدد همسایگی اشاره نمودیم و دیدیم که عدد همسایگی اتم‌های سطحی با اتم‌های درون حجم ماده متفاوت است. بنابراین اگر عدد همسایگی بر خواص اتم تاثیرگذار باشد، در مواد نانومتری و خوشه‌های اتمی که تعداد بسیار زیادی از اتم‌ها بر روی سطح ماده قرار دارند (جدول (۱) مقاله اهمیت سطح در دنیای نانو (۳)) یا به عبارتی نسبت سطح به حجم بسیار بیشتر از مواد بزرگتر است، این تاثیر باید چشم‌گیرتر باشد.

فعالیت شیمیایی

برای روشن‌تر شدن موضوع، مثالی را که در کتاب «نانو از نو» آورده شده است، بیان می‌کنیم. تصور کنید که در زنگ تفریح به همراه دوستان خود در حیاط مدرسه ایستاده‌اید. هنگامی که زنگ به صدا در می‌آید، هر یک از شما تلاش می‌کند تا به سمت کلاس برود. در این شرایط آیا رفتار شما با بقیه دوستانتان یکسان است؟ اگر شما در میان حلقه دوستانتان ایستاده باشید، ابتدا باید صبر کنید تا اطرافیان حلقه را ترک کنند و سپس شما بتوانید راهی به بیرون بیابید. بر عکس، دوست شما که در اطراف این جمع ایستاده است، می‌تواند به راحتی و با آزادی عمل بیشتری این حلقه را ترک کند. این رفتاری است که در اتم‌های یک ماده جامد نیز دیده می‌شود. در واقع، اتم‌های سطح ماده آزادی عمل بیشتری نسبت به اتم‌های داخل حجم دارند. همان‌گونه که در مقالات قبلی گفته شد، ارتباط ماده با محیط پیرامونش، از طریق محل تماس ماده با این محیط، یا همان سطح ماده است. بنابراین به راحتی می‌توان دریافت که اتم‌های سطحی ماده، واکنش‌پذیری بیشتری دارند. بنابراین هنگامی که اندازه ذرات تشکیل دهنده ماده تا جایی کوچک شوند که نسبت سطح به حجم افزایش چشمگیری داشته باشد، واکنش‌پذیری ماده نیز بسیار افزایش خواهد یافت. اگرچه، در همان اندازه‌های بزرگ نیز با خرد کردن ذرات یک ماده، به وضوح واکنش‌پذیری آن افزایش می‌یابد و برای مشاهده افزایش واکنش‌پذیری لزومی ندارد تا حتماً به اندازه‌های نانومتری برسیم.

البته باید بین این موضوع و موضوع غیر فعال شدن سطح فلزاتی مانند آلومینیوم بر اثر تشکیل لایه اکسیدی، روی سطح آن تمایز قائل شد. زیرا در آن شرایط اتم‌های سطحی در قالب یک ترکیب شیمیایی قرار گرفته‌اند و ماهیتی جدا از

اتم‌های خالص درون حجم ماده دارند. در نتیجه واکنش‌پذیری بسیار کاهش می‌یابد و حجم ماده از واکنش شیمیایی مصون می‌ماند.

پرسش ۱۰: بر اساس آنچه که تاکنون آموخته‌ایم، برخی از مواد در هنگام قرارگیری در محیط خورنده مانند آب دریا یا محیط‌های اسیدی، خود را از خوردگی حفظ می‌کنند. به این ترتیب که یک لایه اکسیدی روی آنها تشکیل می‌شود. این لایه اکسیدی در آلومینیوم، Al_2O_3 ، در تیتانیوم، TiO_2 و در فولاد ضد زنگ، اکسید کروم یا Cr_2O_3 است. این لایه اکسیدی بسیار سخت و دارای چسبندگی زیاد به سطح زیرین و همچنین یکپارچه است، بنابراین جلوی اکسید شدن لایه‌های زیرین را می‌گیرد. در مهندسی خوردگی و حفاظت از فلزات، به این رفتار اصطلاح، غیر فعال (passive) شدن گفته می‌شود. به نظر شما، کوچک کردن اندازه ماده به خصوص تا اندازه‌های نانومتری، چه تاثیری بر این رفتار دارد؟

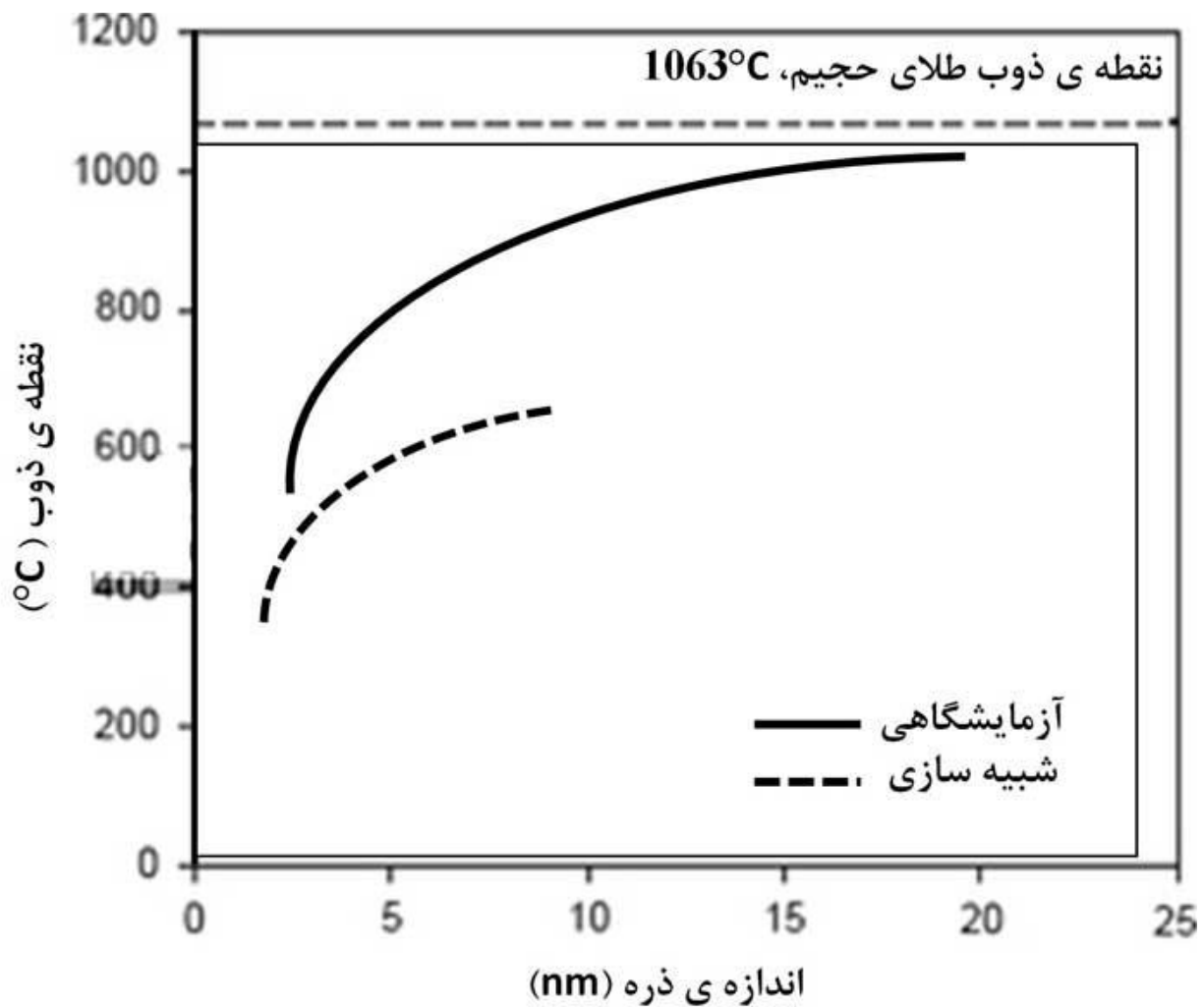
نقطه ذوب

البته این موضوع تنها محدود به فعالیت شیمیایی ماده نیست، بلکه در شکل دادن ویژگی‌های فیزیکی نیز، اتم‌های سطحی رفتاری متمایز از اتم‌های حجم دارند. تمام اتم‌های موجود در ماده در هر دمایی، مقدار مشخصی از انرژی را به دلیل نوسان‌های خود، به خود اختصاص می‌دهند. میزان دامنه این نوسان در تمام اتم‌های ماده یکسان نیست. بلکه اتم‌های سطحی به دلیل آزادی فضایی بیشتری که در اختیار دارند، دامنه نوسان بیشتری نیز دارند. به این ترتیب می‌توان رفتار عجیب جامدات در کاهش دمای ذوبشان را توضیح داد. برای اینکه بتوانیم در مورد نقطه ذوب یک ماده جامد صحبت کنیم، بهتر است، ابتدا تعریف یکسانی برای نقطه ذوب ماده داشته باشیم. برای این کار می‌توانیم شرط یا معیار ذوب شدن ماده را تعریف کنیم.

دانشمندان و مهندسان به منظور تشخیص رخ دادن برخی پدیده‌ها در حین بررسی رفتار مواد، از معیارهایی استفاده می‌کنند. معیارها عبارتند از معادلات ریاضی عموماً ساده که تغییرات برخی عوامل موثر بر رفتار ماده را در نظر می‌گیرند. معیارهای ترسکا و فون مایز در مشخص کردن شرایط تسلیم یک ماده تحت اعمال نیرو و معیار لیندمن برای مشخص کردن تبدیل فازی از جامد به مایع در مواد از این دسته معیارها هستند. این معیارها در شبیه‌سازی رفتار مواد بسیار مهم و کاربردی هستند.

بر اساس معیاری که لیندمن در سال ۱۹۱۰ ارائه داد، هنگامی که میانگین نوسان‌های اتمی ماده به مقدار مشخصی (به نسبت فاصله تئوری بین اتم‌های ماده در بلور جامد یا همان ثابت شبکه) برسد، ماده را ذوب شده در نظر می‌گیریم. به بیان دقیق‌تر، این طور فرض می‌شود که با رسیدن مقدار میانگین دامنه ارتعاشات اتمی به ضریب مشخصی از مقدار ثابت شبکه، این ارتعاشات دیگر نمی‌توانند بدون آسیب رساندن و تخریب شبکه، افزایش یابند. بنابراین با افزایش میانگین دامنه ارتعاشات به مقادیر بیشتر، ماده از قالب شبکه بلوری خارج شده و ذوب می‌شود. با توجه به توضیحات ارائه شده در بالا، اتم‌های سطحی، میانگین نوسان‌های بالاتری دارند و اگر تعداد اتم‌های سطحی

زیاد شود، می‌تواند بر میانگین دامنه نوسان‌های کل اتم‌های ماده تاثیر واضحی بگذارند. بنابراین با کوچک شدن ابعاد ماده تا حدی که نسبت تعداد اتم‌های سطح به تعداد اتم‌های حجم به مقدار چشمگیری برسد، میانگین دامنه نوسان‌های اتمی افزایش قابل ملاحظه‌ای خواهد یافت؛ در این شرایط، با افزایش ناپایداری سطحی ماده، دمای ذوب ماده کاهش پیدا خواهد کرد. در واقع شرایط مورد نیاز برای برقراری معیار لیندمان (مقدار مشخصی از میانگین نوسان‌های اتمی) در دماهای کمتری تامین خواهد شد. در شکل زیر، روند کاهش نقطه ذوب را بر حسب کاهش اندازه ذرات ماده مشاهده می‌کنید.



شکل ۱- تغییرات مقدار نقطه ذوب در مقابل کاهش اندازه ذره طلا

در این مقاله مشاهده نمودیم که اتم‌های سطحی که توسط تعداد کمتری از اتم‌های ماده محصورند، می‌توانند بر رفتارهای ماده، تاثیرات به سزایی داشته باشند. البته این مباحث را می‌توان در قالب نظریه‌های دقیق‌تر علمی و با

ارائه روابط و تحلیل‌های ریاضیاتی و آماری به طور مفصل‌تری مورد بررسی قرار داد. اما بیان و توضیح این موارد خارج از هدف نگارش این سری از مقالات (بیان ساده و مثال‌گونه رخدادهای دنیای نانومتری) است. در مقالات بعدی، با رفتار اتم‌های سطحی بیشتر آشنا می‌شویم.