

بررسی اثر اندازه ذره بر پارامتر حجم به ازای اتم در نانوذرات اکسید تیتانیوم

علی مشرقی^{*۱}

(تاریخ دریافت: ۱۳۹۵/۰۳/۲۷، ش.ص ۸۱--۹۰، تاریخ پذیرش: ۱۳۹۵/۰۷/۱۰)

چکیده

نانوذرات، یکی از عناصر اصلی در فناوری نانو محسوب می‌شوند. به دلیل نسبت بالای سطح به حجم نانوذرات، خواص و پارامترهای نانوذرات تفاوت قابل ملاحظه‌ای با نمونه حجیم از خود نشان می‌دهند. یکی از این پارامترها، حجم نانوذرات است. در این پژوهش، تاثیر لایه آمورف سطحی بر پارامتر حجم در واحد اتم (Ω) نانوذرات TiO_2 به روش دینامیک مولکولی مورد بررسی قرار گرفت. این پژوهش روی دو نوع حالت بلوری اکسید تیتانیوم، روتایل و آناتاز صورت گرفت. یک روش جدید برای تعیین تغییرات Ω در راستای شعاعی نانوذره پیشنهاد گردید. مشاهده شد که در ناحیه درونی نانو ذره که بلوری است مقدار Ω مستقل از فاصله شعاعی بوده و برابر با مقدار Ω برای اکسید تیتانیوم حجیم می‌باشد. با این حال، در لایه آمورف سطحی تغییرات شعاعی Ω مشاهده گردید و میانگین پارامتر Ω در لایه سطحی بزرگ‌تر از ناحیه درونی بود. علاوه بر این، مشاهده گردید که میانگین حجم به ازای اتم نانوذرات TiO_2 (Ω_{ave}) بزرگ‌تر از مقدار فاز با ابعاد حجیم می‌باشد. به منظور بررسی دقیق‌تر، تغییرات شعاعی عدد همسایگی یون‌های تیتانیوم محاسبه شد. نتیجه گیری گردید که عدد همسایگی کم‌تر یون‌های تیتانیوم در لایه آمورف سطحی عامل اصلی مقدار بیش‌تر میانگین حجم به ازای اتم نانوذرات TiO_2 می‌باشد.

واژه‌های کلیدی: حجم به ازای اتم، شبیه سازی دینامیک مولکولی، نانوذرات اکسید تیتانیوم.

^۱ -استادیار مهندسی و علم مواد، دانشگاه صنعتی شیراز.
*نویسنده مسئول مقاله: mashreghi@sutech.ac.ir

پیشگفتار

چیدمان اتم‌های سطحی بازسازی می‌شود. این بازسازی سطحی^۹ طی فرآیند تعادلسازی، منجر به تخریب لایه سطحی نانوذره بریده شده از شبکه بی‌نقص شده و یک لایه آمورف سطحی روی نانوذره ایجاد می‌کند. بنابراین، به نظر می‌رسد که این روش تکنیکی مناسب برای بررسی اثر لایه آمورف سطحی بر میانگین Ω نانوذرات اکسید تیتانیوم باشد. اگرچه در گذشته خواص فیزیکی-شیمیایی و نیز ویژگی‌های ریز ساختاری نانوذرات اکسید تیتانیوم به روش دینامیک مولکولی مطالعه شده است [۱۰-۱۴]، با این حال، تا آنجا که نویسنده مقاله حاضر اطلاع دارد، تاکنون اثر لایه آمورف سطحی بر پارامتر Ω مورد بررسی قرار نگرفته است.

هدف از انجام این پژوهش، پاسخ به این سوال است که آیا حضور لایه سطحی آمورف بر سطح نانوذرات اکسید تیتانیوم تاثیری بر حجم نانوذرات در مقایسه با حالت حجیم آن‌ها دارد یا نه؟ در این مقاله، پارامتر Ω نانوذرات اکسید تیتانیوم مورد بررسی قرار گرفت و نتایج حاصل با حالت حجیم اکسید تیتانیوم مقایسه شد. به این منظور، دو پلی آمورف معروف اکسید تیتانیوم، یعنی روتایل^{۱۰} و آناتاز^{۱۱}، مورد بررسی قرار گرفت.

مواد و روش‌ها

در این پژوهش از کد دینامیک مولکولی که توسط نویسنده مقاله حاضر نوشته شده است، استفاده گردید [۱۵-۱۸]. در این شبیه سازی، گام زمانی^{۱۲} برابر با ۱ فمتوثانیه انتخاب شد. در این شبیه سازی ابتدا طی ۳۰۰ پیکوثانیه سیستم به تعادل رسید و در ادامه طی ۴۰۰ پیکوثانیه اندازه گیری‌های لازم صورت پذیرفت. در حین شبیه سازی، دمای سیستم به روش تنظیم سرعت^{۱۳} در مقدار ۳۰۰ درجه کلوین ثابت نگه داشته شد. شرایط

توسعه تجهیزات پیشرفته و مدرن نیازمند توسعه نانو عناصر سازنده مانند؛ نانوذرات، نانومیلها و نانو لوله‌ها است [۱]. در میان نانوذرات سرامیکی، نانوذرات اکسید تیتانیوم به دلیل کاربردهای بالقوه در زمینه‌های متنوع مانند الکترونیک، سلول‌های خورشیدی، سنسورها و فوتوکاتالیست‌ها توجه زیادی را به خود جلب نموده است [۲-۴]. شناخت پارامتر ساختاری نانوذرات اکسید تیتانیوم لازمه شناخت خواص فیزیکی آن‌هاست. حجم نانوذرات، یکی از این پارامترهای ساختاری مهم است. از آنجایی که حجم یک کمیت بسیط^۲ است، فرم متمرکز آن^۳، یعنی کمیت حجم به ازای اتم (Ω) کاربرد بیشتری دارد. در مواد توده‌ای^۴ بلوری، کمیت Ω را به راحتی می‌توان با تقسیم حجم یکایخته^۵ بر تعداد اتم‌های موجود در یکایخته بدست آورد؛ اما در مقابل، کلیه نانوذرات دارای یک لایه سطحی آمورف هستند که انتظار می‌رود دارای مقدار Ω متفاوت از قسمت بلوری نانو ذره باشد. بنابراین، بدلیل نسبت بالای سطح به حجم نانوذرات، انتظار می‌رود که میانگین مقدار Ω نانوذرات متفاوت از مقدار آن برای مواد حجیم باشد.

شبیه سازی دینامیک مولکولی^۶ به‌طور گسترده‌ای در مطالعه نانوذرات اکسید تیتانیوم مورد استفاده قرار گرفته است [۵-۹]. در این روش، پیکربندی^۷ اولیه نانوذرات با برش یک کره از درون یک شبکه بی‌نقص از فاز مورد نظر ایجاد شد. سپس، نانوذرات بریده شده از شبکه فاز مورد نظر، طی یک فرآیند تعادل رسانی، به حالت تعادل نهایی می‌رسند. طی فرآیند تعادل رسانی، به منظور به حداقل رساندن پیوندهای آویزان^۸ موجود در سطح نانوذره،

2 - Extensive

3 -Intensive

4 -Bulk

5 -Unit cell

6 -Molecular dynamics (MD) Simulation

7 -Configuration

8 -Dangling bond

9 -Surface reconstruction

10 -Rutile

11 -Anatase

12 - Time-step

13 - Velocity scaling

از ۲ تا ۵ نانومتر) از درون آن بریده شد. برای اطمینان از برقراری خنثی بودن بار الکتریکی، یک یا چند یون اکسیژن یا تیتانیوم از سطح نانوذره برداشته شد. سپس، نانوذره بریده شده با انجام شبیه سازی دینامیک مولکولی و طی مرحله تعادل سازی به حالت تعادل نهایی رسانده شد. پارامتر شبکه‌ای فاز روتایل ($a=b=4.5933 \text{ \AA}$) and ($c=2.9592 \text{ \AA}$) و آناتاز ($a=b=3.7852 \text{ \AA}$) and ($c=9.5139 \text{ \AA}$) JCPDS شماره ۰۰-۰۲۱-۱۲۷۶ و ۰۰-۰۲۱-۱۲۷۲ استخراج شد.

برای شناسایی فاز ایجاد شده، الگوی شبیه سازی شده پراش اشعه ایکس^{۱۷} نانوذره به تعادل رسیده محاسبه گردید. این کار با استفاده از تابع دبابی^{۱۸} انجام شد [۲۰]. محاسبات براساس طول موج اشعه $\text{Cu K}\alpha$ برابر با 1.5418 \AA آنگستروم صورت پذیرفت. علاوه بر این، برای هر پلی آمورف اکسید تیتانیوم، الگوی پراش اشعه ایکس بزرگترین نانوذره، پس از بریده شدن و قبل از تعادل سازی، نیز محاسبه گردید.

در این مقاله، یک روش جدید برای تعیین محاسبه تغییرات شعاعی Ω از مرکز نانوذره تا سطح آن ارائه گردید. براساس این روش، هر نانوذره به چند کره هم مرکز با شعاع مختلف تقسیم می‌شود. ضخامت هر پوسته برابر با 0.1 \AA آنگستروم می‌باشد. در هر گام زمانی، تعداد اتم‌هایی که در هر کره قرار می‌گیرد، شمارش شده و روی کل زمان شبیه سازی میانگین گیری می‌گردد. سپس حجم هر کره (V) بر حسب میانگین تعداد اتم‌های موجود در آن کره (N)، صرفنظر از نوع اتم، رسم می‌گردد. شیب منحنی حاصل، یعنی $\frac{dV}{dN}$ ، در هر نقطه (N_0, V_0) مقدار Ω را برای اتم‌های موجود بر روی سطح کره با حجم V_0 به دست می‌دهد.

مرزی آزاد برای شبیه سازی انتخاب گردید. تحت شرایط مرزی آزاد، سیستم در شرایط گیبس^{۱۴} (NPT) قرار داشت. برهمکنش بین یون‌های اکسیژن و تیتانیوم با مدل تجربی میدان نیرو ارائه شده توسط ماتسوی^{۱۵} و آکاوچی^{۱۶} توصیف گردید [۱۹]. براساس این مدل، انرژی پیوند $U(r_{ij})$ تیتانیوم-تیتانیوم، تیتانیوم-اکسیژن و اکسیژن-اکسیژن به صورت زیر بیان می‌گردد:

$$U(r_{ij}) = A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (1)$$

در رابطه بالا، r_{ij} فاصله بین یون‌های i و j بار الکتریکی الکترون و ϵ_0 ضریب گذردهی خلا می‌باشد. مقادیر پارامترهای A_{ij} ، ρ_{ij} و C_{ij} در جدول ۱ آمده است. در شبکه اکسید تیتانیوم، یون‌های تیتانیوم و اکسیژن به ترتیب دارای بارهای (q) برابر با $+2/196$ و $-1/098$ می‌باشند.

جدول ۱- پارامترهای میدان نیروی ماتسوی-آکاوچی برای نانوذرات اکسید تیتانیوم [۵]

$i-j$	A_{ij} (ev/bond)	ρ (Å)	C_{ij} (ev Å ⁶ /bond)
Ti-Ti	۳۱۱۳۱/۱	۰/۱۵۴	۵/۲۴۸۷
O-O	۱۱۷۸۶/۹	۰/۲۳۴	۳۰/۲۳۲۶
Ti-O	۱۶۹۶۳/۵	۰/۱۹۴	۱۲/۵۹۶۹

در این مقاله، دو پلی آمورف معروف اکسید تیتانیوم، یعنی روتایل و آناتاز، مورد بررسی قرار گرفته‌اند. به منظور ایجاد پیکربندی اولیه نانوذرات، یک شبکه ایده ال بزرگ از فاز مورد نظر ایجاد شد و سپس کره‌هایی با قطر متفاوت

¹⁷ -X-ray diffraction (XRD)

¹⁸ -Debye

¹⁴ -Gibbs-ensemble

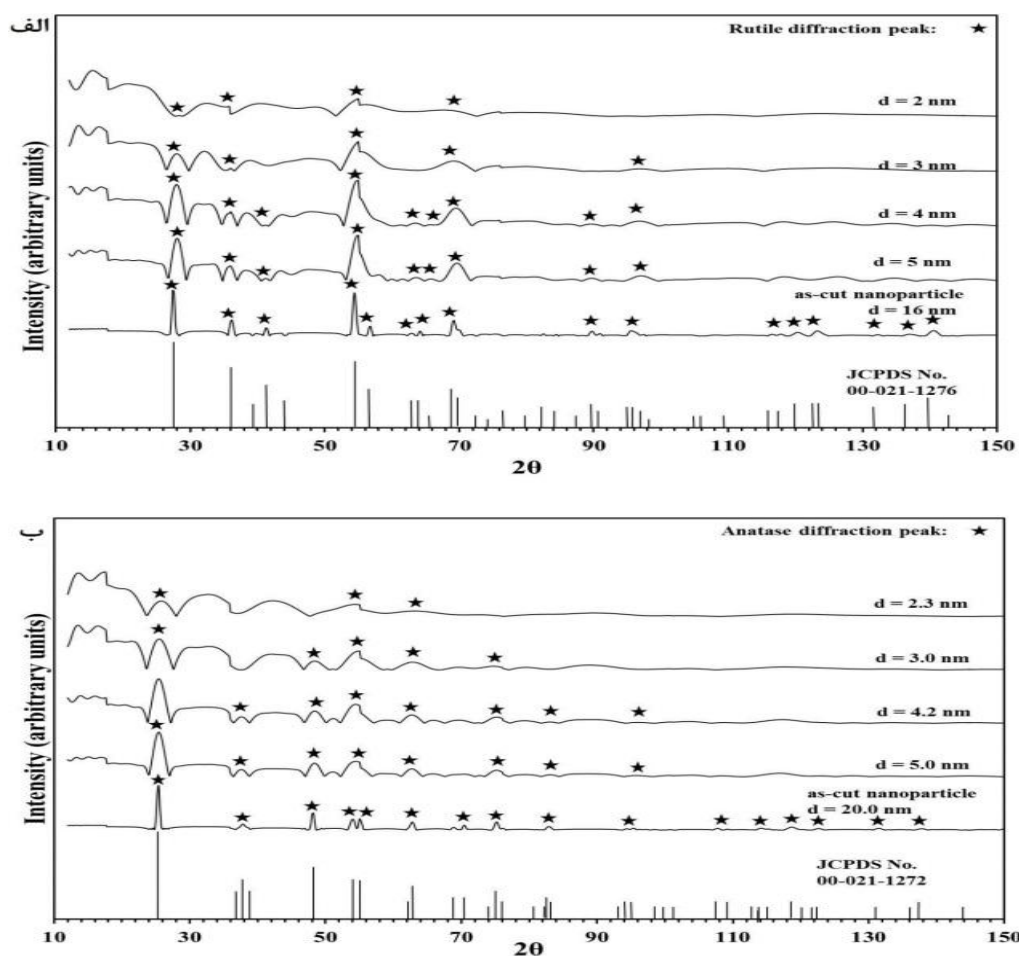
¹⁵ -Matsui

¹⁶ -Akaogi

نتایج و بحث

از ۱۴ نانومتر فاز آاناتاز پایدارتر از فاز روتایل باشد، با این حال الگوی پراش اشعه ایکس شبیه سازی شده نانوذرات پس از به تعادل رسانی نشان می‌دهد که در حین به تعادل رسانی هیچ تغییر فازی صورت نپذیرفته است. هرچند، برای نانوذرات به تعادل رسیده، شدت پیک‌ها با کاهش قطر نانوذرات کاهش یافته؛ اما پیک‌های اصلی هنوز واضح و مشخص هستند. افزایش نسبت سطح به حجم با کاهش قطر نانوذرات، دلیل اصلی کاهش وضوح پیک‌های نانوذرات کوچک‌تر است. دلیل این امر افزایش سهم لایه آمورف سطحی در افزایش زمینه الگوی پراش پرتو ایکس است. علاوه بر این، بررسی‌های بصری تصاویر لحظه‌ای نانوذرات حضور یک هسته بلوری و یک لایه سطحی بی نظم را نشان داد.

شکل ۱، الگوی پراش اشعه ایکس شبیه سازی شده نانوذرات به تعادل رسیده روتایل و آاناتاز، به همراه الگوی پراش استاندارد موجود در منابع JCPDS را نشان می‌دهد. علاوه بر این، الگوی پراش اشعه ایکس شبیه سازی شده نانوذرات مذکور، قبل از به تعادل رسانی، رسم گردیده است. همان‌گونه که مشاهده می‌گردد، الگوی پراش اشعه ایکس شبیه سازی نانوذرات قبل از به تعادل رسانی پیک‌های تیز و مشخص که انطباق خوبی با الگوی مرجع دارند، نشان می‌دهند. این مشاهده نشان دهنده این است که پیک‌بندی اولیه فاز مورد نظر بوده است. اگرچه از لحاظ ترمودینامیکی انتظار می‌رود که برای ابعاد ذره کم‌تر

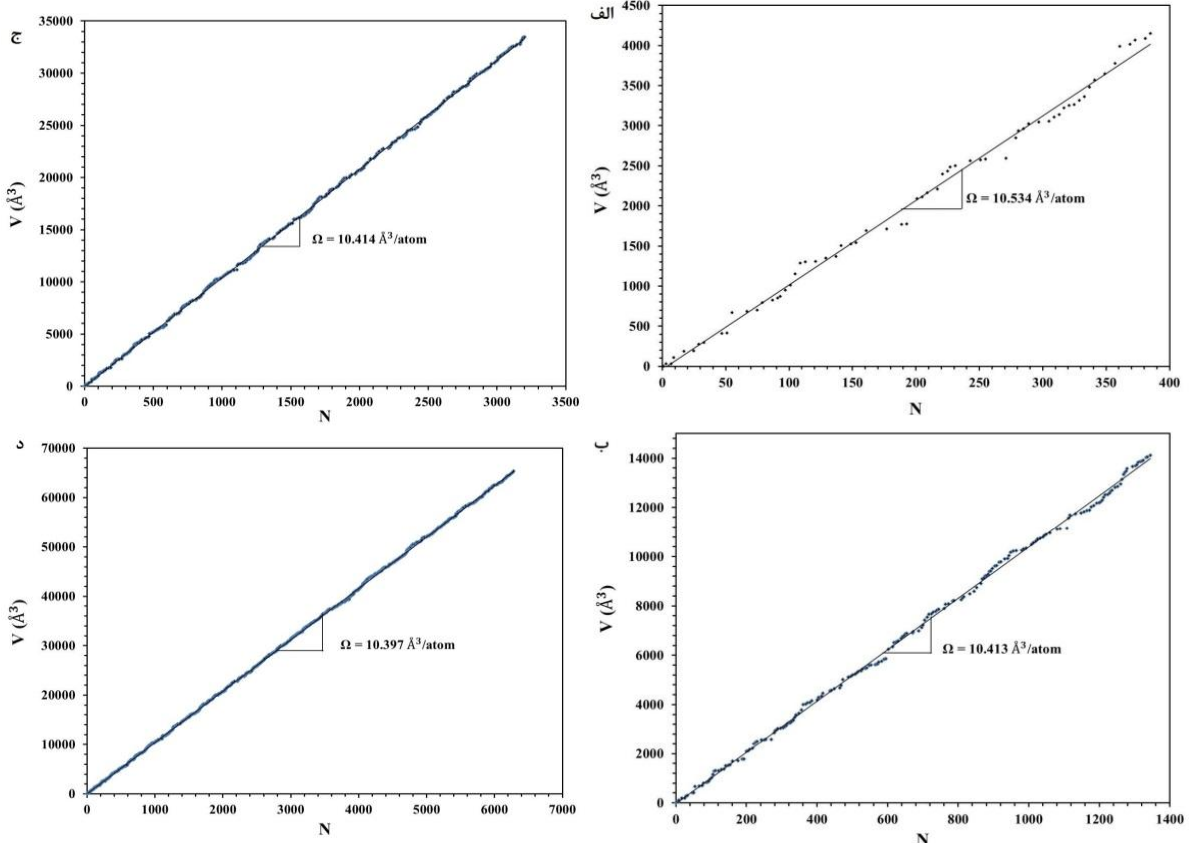


شکل ۱- الگوی پراش اشعه ایکس شبیه سازی شده (الف) نانوذرات روتایل و (ب) نانوذرات آاناتاز

خطوط راست که بر داده‌های شکل ۲ عبور داده شده‌اند، نیز رسم گردیده است. همان‌گونه که مشاهده می‌گردد، برای اتم‌های واقع در هسته بلوری نانوذرات، هر دو منحنی بر یکدیگر منطبق هستند. بنابراین، می‌توان چنین نتیجه گیری نمود که در هسته نانوذرات، مقدار Ω تقریباً برابر با مقدار آن در فاز حجیم است.

با این حال، در لایه آمورف سطحی، منحنی V-N از خط راست انحراف نشان می‌دهد. در این منطقه، شیب منحنی V-N ابتدا کاهش تدریجی نشان داده و سپس به طور ناگهانی افزایش می‌یابد. به عبات دیگر، در قسمت درونی لایه سطحی آمورف Ω کم‌تر از مقدار مربوط به ماده حجیم است؛ اما در قسمت خارجی این لایه مقدار Ω بیش‌تر است. با این حال، افزایش Ω غالب بوده به گونه‌ای که مقدار میانگین Ω بیش از مقدار Ω مربوط به ماده حجیم است.

منحنی V-N نانوذرات روتایل قبل از به تعادل رسانی در شکل ۲ نشان داده شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، نقاط داده هر منحنی بر روی یک خط راست واقع شده است. همان‌گونه که در بخش قبل بیان گردید، شیب منحنی V-N مقدار Ω را به دست می‌دهد. بنابراین، انتظار می‌رود که مقدار Ω مربوط به نانوذرات قبل از به تعادل رسانی مستقل از فاصله از مرکز نانوذره باشد. برای هر نانوذره مقدار Ω حاصل از شیب منحنی V-N تعیین و کنار منحنی مربوطه نوشته شده است. علاوه بر این، مقدار Ω برای شبکه ایده آل روتایل که از آن پیکربندی اولیه نانوذرات حاصل شد، از فایل مرجع JCPDS به شماره ۱۲۷۶-۰۲۱-۰۰ برابر با ۱۰/۴۰۶ آنگستروم مکعب بر اتم تعیین گردید. انطباق خوب بین نتایج نشان می‌دهد که روش ارائه شده در این مقاله روشی مناسب و دارای دقت در تعیین Ω می‌باشد. علاوه بر این، منحنی‌های V-N برای نانوذرات به تعادل رسیده محاسبه گردید و در شکل ۳ آمده است. برای مقایسه



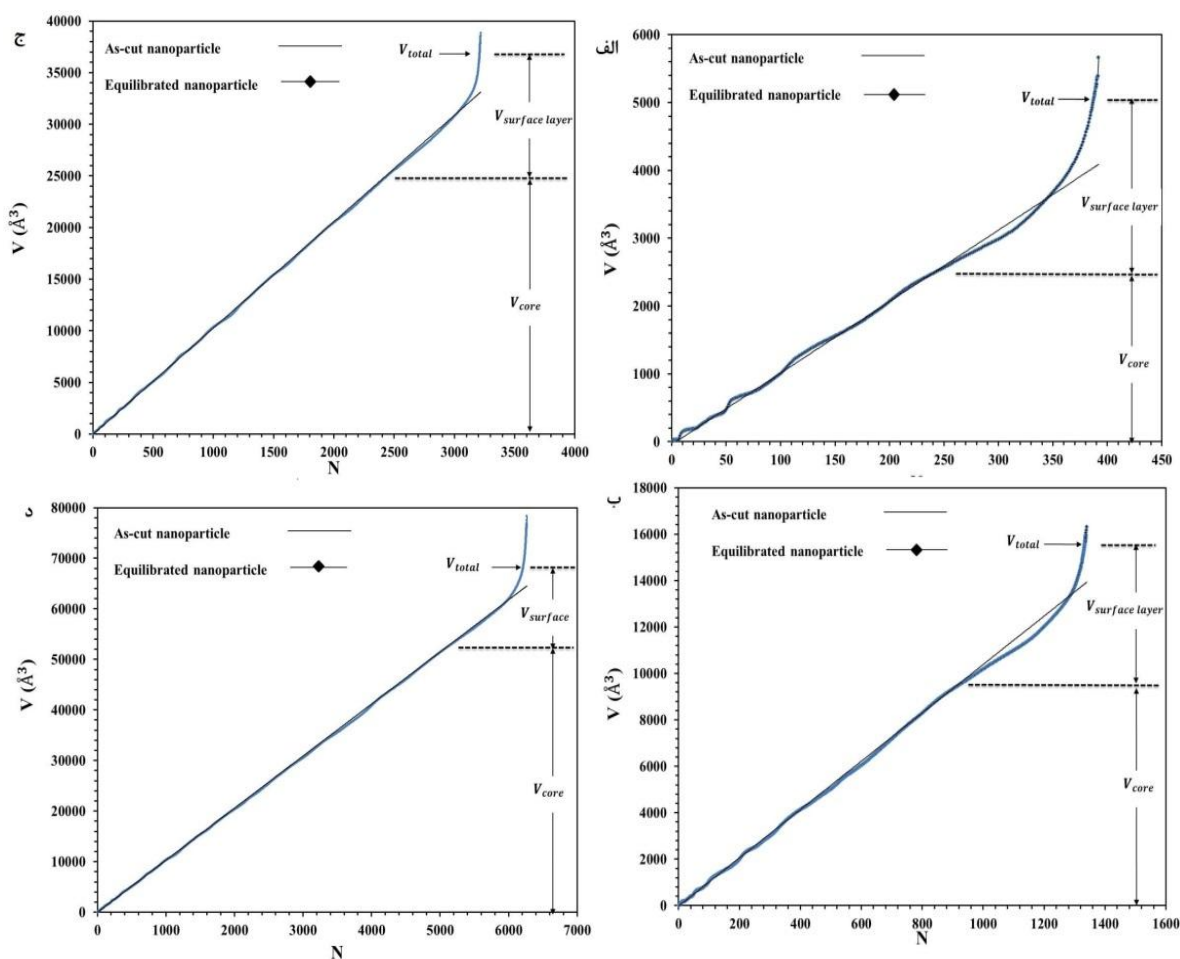
شکل ۲- منحنی‌های V-N نانوذرات روتایل قبل از تعادل رسانی با اندازه ذرات (الف) ۲ نانومتر، (ب) ۳ نانومتر، (ج) ۴ نانومتر و (د) ۵ نانومتر. خط راست بر داده‌ها گذرانده شد. شیب هر خط راست مقدار Ω را به دست می‌دهد

نیست. در حین شبیه سازی، اتم‌ها نوسان داشته و اندازه نانوذره نوسان خواهد داشت. بنابراین، V_{total} برابر با میانگین حجم نانوذره در حین شبیه سازی انتخاب گردید. مقدار V_{total} در منحنی شکل ۳ آمده است. با مقایسه منحنی‌ها قبل و بعد از به تعادل رسانی مشاهده می‌گردد که حجم کل نانوذرات روتایل به تعادل رسیده بزرگ‌تر از حجم آن‌ها قبل از به تعادل رسانی است. بنابراین، نتیجه گیری شد که Ω_{ave} نانوذرات روتایل پس از به تعادل رسانی بزرگ‌تر از مقدار آن برای نانوذرات قبل از به تعادل رسانی است.

پارامتر دیگر که میانگین Ω است (Ω_{ave}) به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$\Omega_{ave} = \frac{V_{total}}{N_{total}} \quad (2)$$

جایی که N_{total} تعداد اتم‌های نانوذره بوده و V_{total} حجم کوچک‌ترین کره‌ای بوده که کل اتم‌ها را در بر بگیرد. در حالت قبل از به تعادل رسانی، V_{total} برابر با حجم کره‌ای است که از شبکه ایده آل بریده شده است. باین حال، تعیین V_{total} برای نانوذرات به تعادل رسیده کاری آسان



شکل ۳- منحنی‌های V - N نانوذرات روتایل قبل از تعادل رسانی با اندازه ذرات (الف) ۲ نانومتر، (ب) ۳ نانومتر، (ج) ۴ نانومتر و (د) ۵ نانومتر. خطوط راست عبور داده شده از داده‌های شکل ۲ نیز در این منحنی‌ها رسم شده‌اند

گردید. بار دیگر، مقدار کم‌تر از ۶ عدد همسایگی یون تیتانیوم در لایه سطحی آمورف نانوذرات آنتازاز دلیلی است، برای مقدار بیش‌تر Ω_{ave} این نانوذرات در مقایسه با ماده حجیم آن.

شکل ۵ منحنی Ω_{ave} بر حسب اندازه نانوذره برای هر دو فاز روتایل و آنتازاز به تعادل رسیده را نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، مقدار Ω_{ave} نانوذرات به تعادل رسیده بزرگ‌تر از مقدار Ω_{ave} ماده حجیم است. همچنین، مشاهده می‌گردد که Ω_{ave} با کاهش اندازه نانوذرات کاهش می‌یابد. براساس شکل ۴، پهنای لایه سطحی آمورف تقریباً مستقل از اندازه نانوذره می‌باشد. بنابراین، همانطور که در شکل ۳ مشاهده می‌گردد، با کاهش اندازه نانوذرات نسبتی از اتم‌های نانوذره که در لایه سطحی آمورف قرار دارند، افزایش می‌یابد. این می‌تواند دلیلی باشد برای افزایش Ω_{ave} با کاهش اندازه نانوذرات. همچنین، براساس شکل ۵، شیب منحنی مربوط به روتایل بیش‌تر از شیب منحنی مربوط به فاز آنتازاز است. این امر نشان می‌دهد که در مقایسه با نانوذرات آنتازاز، مقدار Ω_{ave} نانوذرات روتایل بیش‌تر وابسته به اندازه نانوذرات است.

نتیجه گیری

شبه سازی دینامیک مولکولی برای بررسی پارامتر Ω نانوذرات روتایل و آنتازاز مورد استفاده قرار گرفت. نتایج حاصل از این پژوهش عبارتند از:

۱- در هسته بلوری نانوذرات هر دو پلی مورف، Ω مستقل از فاصله شعاعی از مرکز بوده و دارای مقداری برابر با نمونه حجیم است.

۲- در لایه سطحی آمورف، Ω با فاصله شعاعی از مرکز نانو ذره تغییر می‌کند. در این لایه، مقدار میانگین Ω بزرگ‌تر از مقدار مربوط به نمونه حجیم است.

در سرامیک‌های اکسیدی، عدد همسایگی^{۱۹} کاتیون تعیین کننده فاکتور فشردگی اتمی^{۲۰} است [۲۱]. بنابراین، انتظار می‌رود که مقدار Ω تحت تاثیر عدد همسایگی یون تیتانیوم باشد. شکل ۴ میانگین عدد همسایگی یون تیتانیوم را بر حسب فاصله از مرکز نانوذرات روتایل پس از به تعادل رسانی نشان می‌دهد. همان‌گونه که مشاهده می‌گردد، عدد همسایگی یون تیتانیوم که درون هسته بلوری نانوذره واقع شده است برابر با مقدار همیشگی آن یعنی ۶ می‌باشد. با این حال، در لایه سطحی آمورف عدد همسایگی یون تیتانیوم متفاوت از مقدار ۶ است. همچنین، در هر نمودار شعاعی که در آن انحراف منحنی V-N از رفتار خطی مشاهده می‌گردد در نمودار مشخص شده است. همان‌گونه که مشاهده می‌شود، انحراف منحنی V-N از رفتار خطی در فاصله‌ای از مرکز نانوذره دیده می‌شود که در آن عدد همسایگی یون تیتانیوم کم‌تر از ۶ می‌گردد. بنابراین، این‌گونه می‌توان نتیجه گیری نمود که مقدار کم عدد همسایگی یون تیتانیوم در لایه سطحی آمورف دلیل اصلی مقدار بیش‌تر Ω در این منطقه است. در واقع، کاهش عدد همسایگی یون تیتانیوم منجر به یک ساختار بازتر با فشردگی کم‌تر، به عبارتی منجر به ساختاری با مقدار بیش‌تر Ω می‌شود.

در ادامه پژوهش، محاسباتی مشابه روی نانوذرات فاز آنتازاز انجام شد. نتایج حاصل شبه نتایج به دست آمده برای نانوذرات روتایل بود. مقدار Ω حاصل از منحنی V-N برای نانوذرات آنتازاز قبل از به تعادل رسانی برابر ۱۱/۳۵۹ آنگستروم مکعب بر اتم بود. این مقدار بسیار به مقدار استخراج شده از فایل مرجع JCPDS به شماره ۱۲۷۲-۰۲۱-۰۰ نزدیک بود. این مشاهده نشان می‌دهد که روش پیشنهاد شده در این مقاله برای نانوذرات آنتازاز نیز موفقیت آمیز بوده است. در اینجا نیز انحراف منحنی V-N در لایه سطحی آمورف از رفتار خطی مشاهده

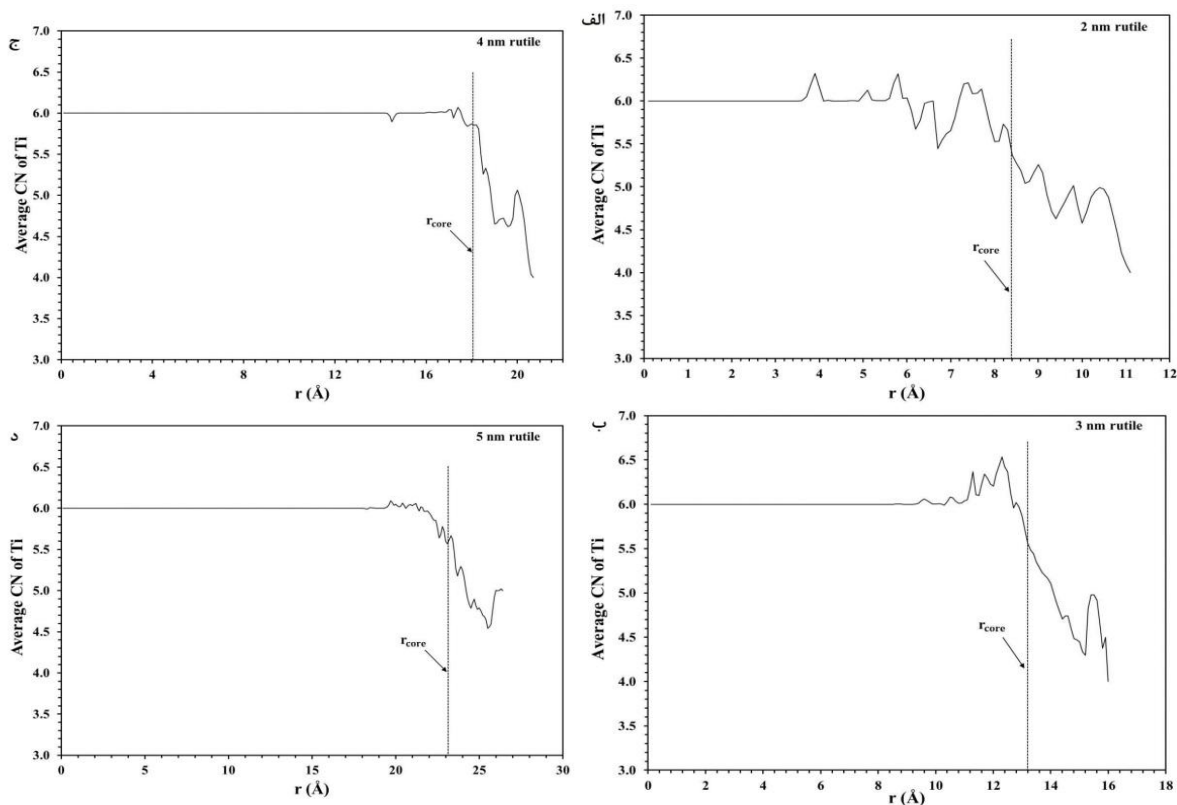
¹⁹ -Coordination number (CN)

²⁰ -Atomic packing factor

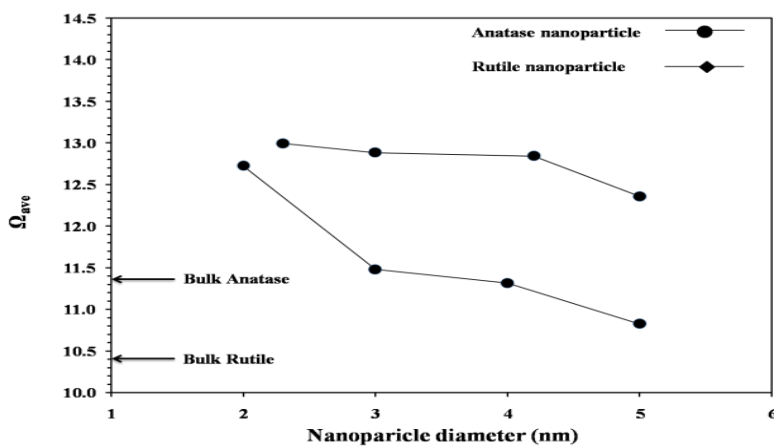
۵- مقدار کمتر عدد همسایگی یون تیتانیوم، در لایه سطحی آمورف، دلیل اصلی مقدار بیشتر Ω_{ave} نانوذرات اکسید تیتانیوم می باشد.

۳- برای هر دو پلی آمورف، Ω_{ave} نانوذرات بزرگتر از نمونه حجیم است و با کاهش اندازه نانوذرات افزایش می یابد.

۴- Ω_{ave} نانوذرات روتایل بیشتر از نانوذرات آناتاز وابسته به اندازه نانوذره است.



شکل ۴- تغییرات شعاعی میانگین عدد همسایگی یون تیتانیوم در نانوذرات روتایل با اندازه ذره (الف) ۲ نانومتر، (ب) ۳ نانومتر، (ج) ۴ نانومتر و (د) ۵ نانومتر



شکل ۵- تغییرات Ω_{ave} نانوذرات روتایل و آناتاز با اندازه ذره. مقدار Ω برای حالت حجیم نیز مشخص شده است

References:

- 1- X. Xiong, A. Busnaina, "Direct assembly of nanoparticles for large-scale fabrication of nanodevices and structures", *J. Nanopart. Res.*, Vol. 10, pp. 947-954, 2008.
- 2- B. Tan, Y. Wu, "Dye-sensitized solar cells based on anatase TiO₂ nanoparticle/nanowire composites", *J. Phys. Chem. B*, Vol. 110, pp. 15932-15938, 2006.
- 3- S.S. Kalanur, J. Seetharamappa, S.N. Prashanth, "Voltammetric sensor for buzepide methiodide determination based on TiO₂ nanoparticle-modified carbon paste electrode", *Colloids Surf. B Biointerfaces*, Vol. 78, pp. 217-221, 2010.
- ۴- مهرانوش مختاری مهر، محمد حسین شریعت و محمود پاک شیر، " بررسی خاصیت فتوکاتالیستی لایه نازک V doped TiO₂ تهیه شده با روش سل-ژل " مواد نوین، جلد ۲، صفحه ۲۱-۲۶، ۱۳۹۱.
- 5- V.N. Koparde, P.T. Cummings, "Molecular dynamics study of water adsorption on TiO₂ nanoparticles", *J. Phys. Chem. C*, Vol. 111, pp. 6920-6926, 2007.
- 6- H. Zhang, B. Chen, J.F. Banfield, "Atomic structure of nanometer-sized amorphous TiO₂", *Phys. Rev. B.*, Vol. 78, pp. 214106(1-12), 2008.
- 7- V.N. Koparde, P.T. Cummings, "Sintering of titanium dioxide nanoparticles: a comparison between molecular dynamics and phenomenological modeling", *J. Nanopart. Res.*, Vol. 10, pp. 1169-1182, 2008.
- 8- V.V. Hoang, H. Zung, N.H.B. Trong, "Structural properties of amorphous TiO₂ nanoparticles", *Eur. Phys. J. D*, Vol. 44, pp. 515-524, 2007.
- 9- W. Yan, S. Li, Y. Zhang, Q. Yao, S.D. Tse, "Effects of dipole moment and temperature on the interaction dynamics of titania nanoparticles during agglomeration", *J. Phys. Chem. C*, Vol. 114, pp. 10755-10760, 2010.
- 10- V.N. Koparde, P.T. Cummings, "Molecular dynamics study of water adsorption on TiO₂ nanoparticles", *J. Phys. Chem. C*, Vol. 111, pp. 6920-6926, 2007.
- 11- H. Zhang, B. Chen, J.F. Banfield, "Atomic structure of nanometer-sized amorphous TiO₂", *Phys. Rev. B*, Vol. 78, pp. 214106(1-12), 2008.
- 12- V.N. Koparde, P.T. Cummings, "Sintering of titanium dioxide nanoparticles: a comparison between molecular dynamics and phenomenological modeling", *J. Nanopart. Res.*, Vol. 10, pp. 1169-1182, 2008.
- 13- V.V. Hoang, H. Zung, N.H.B. Trong, "Structural properties of amorphous TiO₂ nanoparticles", *Eur. Phys. J. D*, Vol. 44, pp. 515-524, 2007.
- 14- P.K. Naicker, P.T. Cummings, H. Zhang, J.F. Banfield, "Characterization of titanium dioxide nanoparticles using molecular dynamics simulations", *J. Phys. Chem. B*, Vol. 109, pp. 15243-15249, 2005.
- 15- A. Mashreghi, M.M. Moshksar, "Molecular dynamics simulation of the effect of nanotube diameter on heat pulse propagation in thin armchair single walled carbon nanotubes", *Comput. Mater. Sci.*, Vol. 50, pp. 2814-2821, 2011.
- 16- A. Mashreghi, M.M. Moshksar, "Investigating the effect of chirality on structural parameters of chiral single-walled carbon nanotubes by molecular dynamics simulation", *Comput. Mater. Sci.*, Vol. 50, pp. 934-938, 2011.

17- A. Mashreghi, M.M. Moshksar, "Bond lengths and bond angles of armchair single-walled carbon nanotubes through molecular dynamics and potential energy curve approaches", *Comput. Mater. Sci.*, Vol. 49, pp. 871-875, 2010.

18- A. Mashreghi, "Determining the volume thermal expansion coefficient of TiO₂ nanoparticle by molecular dynamics simulation", *Computational Materials Science*, Vol. 62, pp. 60–64, 2012.

19- M. Matsui, M. Akaogi, "Molecular dynamics simulation of the structural and physical properties of the four polymorphs of TiO₂", *Mol. Simul.*, Vol. 6, pp. 239-244, 1991.

20- A.V. Kazakov, E.S. Shpiro, T.V. Voskoboinikov, "Application of Debye function analysis to particle size and shape determination in Ir/SiO₂ catalysts", *J. Phys. Chem.*, Vol. 99, pp. 8323-8327, 1995.

21- C.B. Carter, M.G. Norton, "Ceramic Materials: Science and Engineering", Springer, New York, 2007.