



مقاله کامل پژوهشی

تعیین خواص دی‌الکتریک و اپتیکی چارچوب زئولیتی ایمیدازولی-۸ (ZIF-8) به وسیله طیف‌سنجی افت انرژی الکترون بازتابی (REELS)

مهدی پورایرج^۱، شاکر حاجتی^{۲*}، مرتضی مرادی^۲

^۱ کارشناسی ارشد، پژوهشگاه نیمه‌هادی‌ها، پژوهشگاه مواد و انرژی، مشکین دشت، البرز، ایران

^۲ دانشیار، پژوهشگاه نیمه‌هادی‌ها، پژوهشگاه مواد و انرژی، مشکین دشت، البرز، ایران

چکیده ویژگی‌های منحصر به فرد چارچوب‌های زئولیتی ایمیدازولی (ZIF) مانند قابلیت تنظیم اندازه حفرات، تنوع ساختاری، پایداری شیمیایی، مکانیکی و حرارتی، این ساختارها را به کاندید مناسبی برای کاربردهای عملی تبدیل کرده است. از این رو در این کار، ZIF-8 به عنوان ماده‌ای مزومخلخل بر پایه روی (Zn)، به وسیله طیف‌سنجی افت انرژی الکترون بازتابی (REELS) و با الگوریتم یوبرو-توگارد که بر اساس نظریه پاسخ دی‌الکتریک بنا شده است، مورد مطالعه قرار گرفت. برون‌یابی اعمال شده روی طیف REELS، شکاف انرژی (Eg) مربوط به ZIF-8 را ۴/۲ الکترون‌ولت نشان داد. همچنین تابع افت انرژی سطحی و توده‌ای تعیین شد و مقادیر مسافت آزاد میانگین ناکشسان (IMFP) الکترون‌هایی که با انرژی‌های متفاوت به ZIF-8 منتقل شده‌اند، مشخص شد و اختلاف آن‌ها با مقادیر به دست آمده، از رابطه تانوما-پاول-پین (TPP)، مورد بررسی قرار گرفت. افزون بر این، از ELF به دست آمده، با استفاده از تبدیلات کرامرز-کرونینگ، قسمت حقیقی (ϵ_1) و قسمت موهومی (ϵ_2) تابع دی‌الکتریک (ϵ)، ضریب شکست (n)، ضریب میرایی (k)، ضریب بازتاب (R) و ضریب جذب (μ)، به عنوان پارامترهای مهم اپتیکی این ماده تعیین شدند.

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۳۹۹/۱۰/۰۴

دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۹/۱۱/۳۰

پذیرش قطعی: ۱۴۰۰/۰۸/۲۵

کلیدواژه‌ها:

خواص اپتیکی،

خواص دی‌الکتریک،

طیف‌سنجی افت انرژی الکترون بازتابی،

چارچوب زئولیتی ایمیدازولی-۸



<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.253759.1136>

URL: http://www.jamt.ir/article_127882.html

Original Research Article

Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT): Vol. 10, No. 4, (Winter 2022), 1-7

Determination of Dielectric and Optical Properties of Zeolitic Imidazolate Framework-8 (ZIF-8) by Reflection Electron Energy Loss Spectroscopy (REELS)

Mehdi Pooriraj¹, Shaaker Hajati^{2*}, Morteza Moradi²

¹ M. Sc., Department of Semiconductors, Materials and Energy Research Center (MERC), MeshkinDasht, Alborz, Iran

² Associate Professor, Department of Semiconductors, Materials and Energy Research Center (MERC), MeshkinDasht, Alborz, Iran

Paper History:

Received: 2020-12-24

Revised in revised form: 2021-02-18

Accepted: 2021-11-16

Abstract Specific properties such as pore tunability, structural variety as well as chemical, mechanical, and thermal stability, make zeolitic imidazolate frameworks (ZIFs) suitable and of high importance for practical applications. Optical and chemical sensors and supercapacitors are among these applications which necessitate the detailed study of optical and dielectric properties of ZIFs. Therefore, ZIF-8 as a zinc-based

*عهده دار مکاتبات

نشانی: ایران، البرز، مشکین دشت، پژوهشگاه مواد و انرژی، پژوهشگاه نیمه‌هادی‌ها، تلفن: ۰۹۱۲۸۳۶۲۳۴۳، دورنگار: -

پیام نگار: shajati49@gmail.com

Please cite this article as: Pooriraj, M., Hajati, S., Moradi, M., "Determination of dielectric and optical properties of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) by reflection electron energy loss spectroscopy (REELS)", *Journal of Advanced Materials and Technologies (JAMT)*, Vol. 10, No. 4, (2022), 1-7. (<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.253759.1136>).

2783-0829/© 2022 The Author(s). Published by MERC.

This is an open access article under the CC BY license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).



Keywords:Optical Properties,
Dielectric Properties,
REELS,
ZIF-8

mesoporous material was studied by reflection electron energy loss spectroscopy (REELS) applying the Yubero-Tougaard algorithm which is based on dielectric response theory. The band gap energy (E_g) of ZIF-8 was determined to be 4.2 eV using an extrapolation procedure applied to an experimental REELS spectrum. Its bulk and surface energy loss functions were also determined. Inelastic mean free path (IMFP) values of electrons of different energies transported in ZIF-8 were determined and their large differences with values calculated from the Tanuma-Powell-Penn (TPP) formula were discussed. In addition, the obtained ELF was used to apply the Kramers-Kronig transformation to obtain the real part (ϵ_1) and imaginary part (ϵ_2) of the dielectric function (ϵ), refractive index (n), extinction coefficient (k), reflection coefficient (R) and absorption coefficient (μ) of ZIF-8 as important optical properties of this widely applicable material.


<https://doi.org/10.30501/jamt.2021.253759.1136>
[URL: http://www.jamt.ir/article_127882.html](http://www.jamt.ir/article_127882.html)
۱- مقدمه

در دهه اخیر، چارچوب‌های زئولیتی ایمیدازولی^۱ (ZIFs)، به دلیل خواص منحصر به فردی مانند قابلیت تنظیم حفرات، تنوع ساختاری و همچنین پایداری شیمیایی، مکانیکی و حرارتی، مورد توجه ویژه‌ای قرار گرفته‌اند [۱ و ۲] به طوری که آن‌ها را کاندید مناسبی برای کاربردهای عملی قرار می‌دهد.

از میان این مواد، ZIF-8 ($Zn(Hmim)_2$) که با پیوند دادن یون‌های ۲-متیل ایمیدازولات (Hmim) با مرکز فلز «روی» [۳ و ۴] ساخته می‌شود، تخلخل بالایی دارد و از مساحت ویژه‌ای در حدود ۱۹۰۰ مترمربع بر گرم برخوردار است [۵]. به تازگی، مرادی و همکاران [۵]، خواص ابرخازنی ZIF-8 را بررسی کردند. قطبش پذیری و تابع دی‌الکتریک مواد فعال الکتروشیمیایی (به عنوان مثال ZIF-8)، در کاربردهای ذخیره سازی انرژی، پارامترهای کلیدی اثرگذار بر میدان الکتریکی و مقدار بار ذخیره شده هستند که آن‌ها نیز، به وضوح، به ترتیب بر چگالی انرژی و چگالی توان، اثر دارند. در کاربردهای دیگر، فیلم‌های ZIF-8، به عنوان دی‌الکتریک با کاپای کم، در میکروالکترونیک استفاده شده‌اند [۶]. از این رو، تعیین تابع دی‌الکتریک، از اهمیت بالایی برخوردار است و روند مفیدی را برای مطالعه مواد ذخیره سازی انرژی ارائه می‌کند. شناسایی خواص اپتیکی^۲ ZIF-8 نیز حائز اهمیت است؛ زیرا تعیین این خواص در کاربردهایی مانند سنسورهای نوری و گازی و سایر کاربردهای اپتیکی، محور اساسی است [۷]. به عنوان مثال، وانگ^۳ و همکاران [۸]، کاتالیزور نوری^۴ بر پایه ZIF-8، به منظور تخریب فرمالدئید گازی ساختند که شکاف انرژی برای این ماده با استفاده از آنالیز UV-Vis، ۳/۸۷

الکترون ولت به دست آمد. همچنین ابورایه^۵ و همکاران [۷]، پس از ساخت لایه نازکی از ZIF-8 و تعیین شکاف انرژی، کارایی این ماده را در کاربردهای الکترونیک حالت جامد مورد بررسی قرار دادند. از سوی دیگر، لو^۶ و هاپ^۷ [۹]، قطعه فابری-پرو^۸ را با استفاده از لایه ZIF-8 ساخته و برای تشخیص گازها و بخارهای شیمیایی به کار بردند که براساس تغییرات پارامترهای اپتیکی (مانند ضریب شکست) در این لایه پس از جذب چنین مولکول‌هایی، کار می‌کرد. در چنین کاربردهایی، مهندسی ضریب شکست (n) ماده در حد اپتیکی $\hbar\omega \rightarrow 0$ نقش اساسی در سنجش شیمیایی بازی می‌کند. برای مواد مزومتخلخلی مانند ZIF-8، پارامتر n ، به ضرایب وزنی حجمی اندیس‌های حفرات (خال^{۱۰} $n_{vac} = 1$) و چارچوب ($n_{fram} > 1$)، وابسته است. علاوه بر این، پس از جذب سطحی سنجیدنی^۹ مدنظر به سطح جاذب، چگالی الکترونی سطح، تغییر کرده و به دنبال آن، بر افت پلاسمونیک اثر می‌گذارد. در نتیجه، ساختارهای افت و اندیس‌های شکست مربوط به این افت‌ها نیز تغییر می‌کنند. همین موضوع، نیاز به روشی قابل اطمینان برای تعیین خواص نوری و دی‌الکتریکی چنین مواد مزومتخلخلی را آشکار می‌کند.

طیف سنجی افت انرژی الکترون بازتابی^{۱۰} (REELS)، به عنوان فن حساس به سطح، روشی پذیرفته شده برای تحلیل‌های کمی سطح نانوساختارها به شمار می‌رود. بمباران مواد با الکترون‌هایی از انرژی‌های چند صد الکترون‌ولت تا چندین کیلو الکترون‌ولت باعث برانگیخته شدن و افت‌هایی در عمق زیر نانومتری تا چند نانومتری شده و باعث ایجاد الگوی افت در طیف بازتابی الکترون می‌شود که با استفاده از آن،

⁵ Aboraia⁶ Lu⁷ Hupp⁸ Fabry-Pérot⁹ Analyte¹⁰ Reflection Electron Energy Loss Spectroscopy¹ Zeolitic Imidazolate Frameworks² Optical Properties³ Wang⁴ Photocatalyst

ایمیدازول^۷ حل شده در ۲۰ میلی‌لیتر متانول، با محلول اول، به‌طور کامل مخلوط و به مدت ۲۴ ساعت در دمای محیط نگهداری شد؛ پس از آن، رسوب تشکیل شده، سانتریفیوژ شد و پس از چندین بار شست‌وشو با اتانول، ZIF-8 به‌دست آمد. سنتز موفقیت‌آمیز ZIF-8 با مشخصه‌یابی‌های XPS^۸، EDS^۹، FTIR^{۱۰} و XRD^{۱۱} تأیید شد و میزان تخلخل آن با BET^{۱۲} ثبت شد [۵].

طیف تجربی REELS مربوط به ZIF-8، با دستگاه ATOMKI ESA-31 (مجارستان) با پرتو الکترونی با انرژی اولیه ۴ کیلو الکترون‌ولت ثبت شد. زوایای برخوردی و خروجی، روی ۵۰ و صفر درجه نسبت به خط عمود بر سطح، تنظیم شده بود. برای جلوگیری از اشباع تحلیلگر داده، قسمت‌های کشسان و ناکشسان مربوط به طیف REELS به‌طور مستقل ثبت شده و سپس ترکیب شدند.

۳- طرح نظری

با اعمال الگوریتم توگارد-چورکندورف^{۱۳} [۱۷] روی طیف REELS ثبت شده از ZIF-8، سطح مقطع^{۱۴} تجربی مؤثر پراش ناکشسان محاسبه شد. در مرحله بعد، نرم‌افزار QUEELS که فیزیک عبور الکترون و پاسخ دی‌الکتریک در آن انجام می‌شود، برای شبیه‌سازی سطح مقطع REELS براساس یک تابع دی‌الکتریک آزمایشی $\epsilon(k, \omega)$ ، مورد استفاده قرار گرفت. قابل ذکر است که الکترون‌های ورودی در آزمون REELS از عمق‌های مختلفی پس‌پراکنده^{۱۵} می‌شوند که توزیع طول مسیر^{۱۶} آن‌ها از توزیع پواسون پیروی می‌کند. یک روند آزمون و خطا برای یافتن برازش^{۱۷} مناسب با سطح مقطع تجربی REELS اعمال شد تا در نهایت، تابع دی‌الکتریک $\epsilon(k, \omega)$ مشخصه ZIF-8 به‌دست آمد. از سوی دیگر، تابع

می‌توان خواص نوری و دی‌الکتریک ماده هدف را به‌دست آورد. بدین‌منظور، به روش تحلیل REELS مناسبی، نیاز است. حاجتی و همکاران نشان داده‌اند که از میان مدل‌های ساخته‌شده، مدل یوبرو-توگارد (YT) [۱۰ و ۱۱] که بر پایه پاسخ دی‌الکتریک است، خواص دی‌الکتریک نانولایه‌های سطحی را به‌خوبی توصیف می‌کند [۱۲]. سپس، حاجتی و همکاران، مدل YT را برای به‌دست آوردن خواص اپتیکی و دی‌الکتریک چندین ماده نانو ساختار به‌کار بردند [۱۳ و ۱۴].

تاکنون براساس دانسته‌های ما، برخلاف کاربردهای گسترده ZIF، اطلاعات محدودی درباره ویژگی‌های اپتیکی و دی‌الکتریک آن‌ها در دسترس است. به‌طور مشخص، هیچ پژوهشی در مورد چنین ویژگی‌های ZIF-8، با اعمال مدل YT و به‌وسیله نرم‌افزار QUEELS انجام نشده است [۱۵]. در تحقیق حاضر، شکاف انرژی^۱ (Eg)، تابع افت انرژی توده^۲ (ELF) و تابع افت انرژی سطحی^۳ ZIF-8 (SELF)، تعیین شده‌اند. مقادیر مسافت آزاد میانگین ناکشسان^۴ (IMFP) الکترون‌هایی با انرژی‌های مختلف انتقال یافته به ZIF-8، معین شده و اختلاف آن‌ها با مقادیر نظری محاسبه شده از رابطه TPP^۵ [۱۶]، مورد بررسی قرار گرفته‌اند. علاوه بر آن، مقادیر به‌دست آمده برای اعمال به تبدیلات کرامرز-کرونینگ برای یافتن قسمت حقیقی (ϵ_1) و قسمت موهومی (ϵ_2) تابع دی‌الکتریک، ضریب شکست (n)، ضریب میرایی (k)، ضریب بازتاب (R) و ضریب جذب ZIF-8 (μ) به‌عنوان پارامترهای مهم اپتیکی این مواد پرکاربرد، مورد استفاده قرار گرفته است.

۲- روش تحقیق

همه ترکیبات، بدون هیچ‌گونه خالص‌سازی ثانویه‌ای، مورد استفاده قرار گرفتند. ZIF-8، به شیوه کار پیشین نویسندگان، به روش سولووترمال^۶ آماده شد [۵]. نخست، ۳ میلی‌مول $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ در ۲۰ میلی‌لیتر متانول حل شد تا محلولی شفاف ایجاد شود؛ سپس، ۱۲ میلی‌مول ۲-متیل

⁷ 2-Methylimidazole

⁸ X-Ray Photoelectron Spectroscopy

⁹ Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy

¹⁰ Fourier Transform Infrared Spectroscopy

¹¹ X-Ray Diffraction

¹² Brunauer-Emmett-Teller Theory

¹³ Tougaard-Chorkendorff

¹⁴ Cross Section

¹⁵ Backscattered

¹⁶ Path Length

¹⁷ Fit

¹ Band Gap

² Energy Loss Gunction

³ Surface Energy Loss Function

⁴ Inelastic Mean Free Path

⁵ Tanuma-Powell-Penn

⁶ Solvothermal

جدول ۱. پارامترهای ELF مربوط به ZIF-8

α_i	γ_i (eV)	A_i (eV ²)	$\hbar\omega_{0i}$ (eV)	i
۰/۲	۱/۱	۰/۳۸	۷/۴	۱
۰/۲	۷/۸	۸/۹۱	۱۶	۲
۰/۱	۱۲	۸۱/۶۱	۲۰	۳
۰/۱	۱۰	۷۸/۶۹	۲۳	۴
۰/۱	۱۱	۵۸/۰۳	۲۸/۵	۵
۰/۱	۲۰	۱۲۴/۹۳	۳۹	۶
۰/۰.۵	۱۹	۷۰/۲۷	۴۸	۷
۰/۰.۵	۲۰	۷۸/۶۹	۵۷	۸
۰/۰.۵	۲۴	۹۶/۶۴	۷۳	۹

همان‌طور که در شکل ۱ دیده می‌شود، با اعمال برون‌یابی بر طیف REELS ماده ZIF-8، مقدار شکاف انرژی این ماده ۴/۲ eV به‌دست آمده و این مقدار در رابطه (۲) به‌کار رفته است. مقدار ضریب شکست (n) که برای تبدیلات کرامرز-کرونینگ در رابطه (۱) به‌کار رفته است، به‌این‌ترتیب به‌دست‌آمده‌اند: همان‌طور که پیشتر اشاره شد، برای ZIF-8 مزومتخلخل، n برابر است با $n_{vac} + n_{fram}$ که W_1 و W_2 به‌ترتیب ضرایب وزنی حجم حفره‌ها و چارچوب هستند که مقادیر آن‌ها از ایزوترم جذب و واجذب N_2 ، به‌ترتیب برابر ۰/۲۴ و ۰/۷۶ حاصل شده است. مقدار n_{vac} ۱ قرار داده شده و مقدار n_{fram} از متوسط‌گیری ضریب شکست ۲-متیل ایمیدازول به‌عنوان لیگاند ($n = ۱/۵۲$) و روی کوئوردینه‌شده با نیتريد به‌عنوان جزء اصلی ZIF-8 ($n = ۱/۹$) به‌دست آمده که درنهایت، مقدار $n_{ZIF-8} = ۱/۵۳$ حاصل شد.

همان‌طور که برای نیمه‌رساناها انتظار می‌رفت، مشاهده می‌شود که در جدول ۱، مقدار پارامتر پاشندگی تکانه نوسانگر α_i که به جرم مؤثر الکترون وابسته است، از مقدار آن برای الکترون آزاد ($\alpha = ۱$)، بسیار کوچک‌تر است.

نوسانگری که در ۷/۴ eV دیده می‌شود، مرتبط با پلاسمون π است. تابع افت توده^۱: $\text{Im}\left\{-\frac{1}{\epsilon(\hbar\omega)}\right\}$ و تابع افت سطح^۲: $\text{Im}\left\{-\frac{1}{\epsilon(\hbar\omega)+1}\right\}$ در شکل ۲ نشان داده شده‌اند. همان‌طور که در شکل ۲ دیده می‌شود، در تابع افت

دی‌الکتریک باید از قانون جمع کرامرز-کرونینگ [۱۸] پیروی کند که برای مواد عایق و نیمه‌رساناها عبارت است از:

$$\frac{2}{\pi} \int_0^\infty \text{Im} \left\{ -\frac{1}{\epsilon(k, \omega)} \right\} \frac{d\omega}{\omega} = 1 - \frac{1}{n^2} \quad (۱)$$

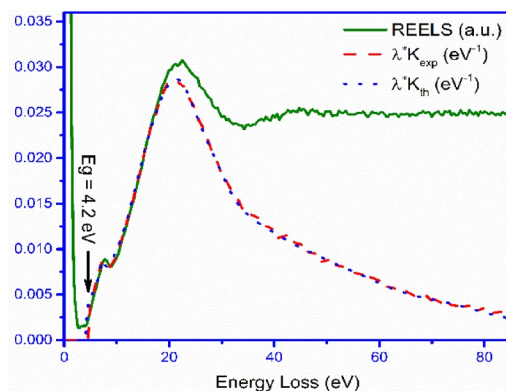
که در آن n ، ضریب شماره در محدوده اپتیکی $\hbar\omega \rightarrow 0$ است. تابع افت انرژی (ELF) در محدوده اپتیکی که در آن هیچ تکانه‌ای منتقل نمی‌شود، با رابطه زیر بیان می‌شود:

$$\text{Im} \left\{ -\frac{1}{\epsilon(\hbar\omega)} \right\} = \theta(\hbar\omega - E_g) \times \sum_{i=1}^n \frac{A_i \gamma_i \hbar\omega}{(\hbar\omega_{0i}^2 - \hbar\omega^2)^2 + \gamma_i^2 \hbar\omega^2} \quad (۲)$$

که در آن A_i (eV²)، قدرت نوسانگر، $\hbar\omega_{0i}$ (eV)، موقعیت انرژی و γ_i (eV) پهنای λ امین نوسانگر است. همچنین، $\hbar\omega_{0i}$ (eV)، مقدار انرژی (eV) است که ELF در آن ارزیابی شده و $\theta(\hbar\omega - E_g)$ تابع پله است.

۴- نتایج و بحث

طیف تهیه‌شده از ZIF-8 در شکل ۱ به نمایش گذاشته شده است که در آن سطح مقطع ناکشسان تجربی (λ^*K_{exp}) و نظری (λ^*K_{th}) الکترون، با نزدیکی و سازگاری خوبی مشاهده می‌شود که در آن $\lambda^* = \lambda L / (\lambda + L)$ ، L و λ ، به‌ترتیب مسافت آزاد میانگین الکترون ناکشسان و کشسان هستند. قابل‌ذکر است که این کمیت‌ها در افت انرژی ۷/۴ eV، به‌نحیج شده‌اند تا بتوان آن‌ها را به‌سادگی مقایسه کرد. نتایج این برازش، در جدول ۱ نشان داده شده است.

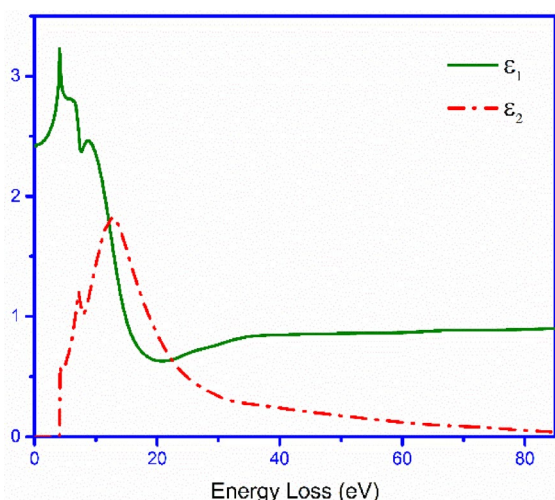


شکل ۱. طیف REELS (خط پیوسته) و مقادیر تجربی (خط چین) و مقادیر نظری (نقطه نقطه) سطح مقطع ناکشسان الکترون

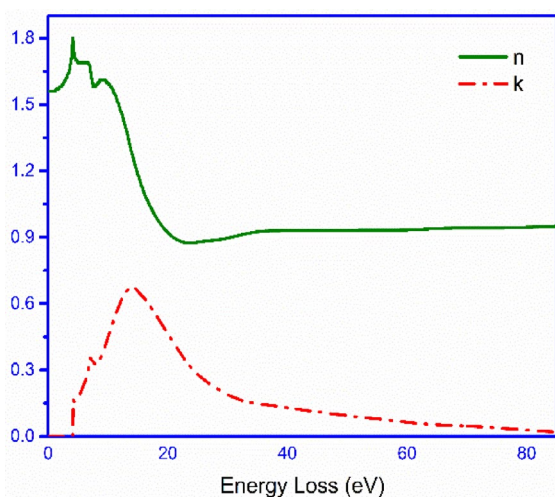
¹ Bulk Loss Functions

² Surface Loss Function

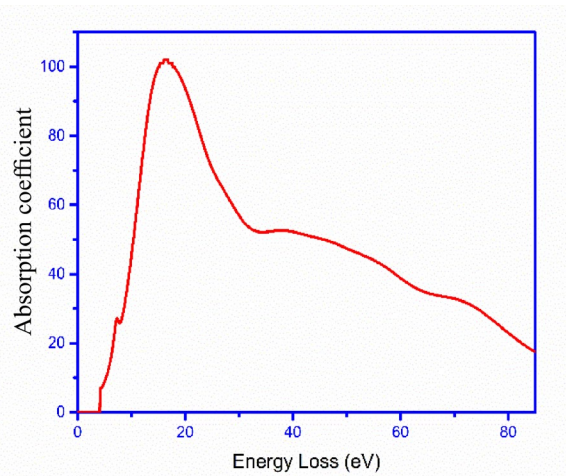
سطحی ZIF-8، برانگیختگی‌هایی در ۷/۴ و ۱۷/۵ eV مشاهده می‌شود که می‌تواند مربوط به اکسیژن جذب سطحی شده یا پیوند C=N-C موجود در ZIF-8 باشد. قله موجود در حوالی ۲۰ eV که در ELF به چشم می‌خورد نیز، می‌تواند مربوط به اتم‌های روی متصل‌شده با نیتروژن موجود لیگاند ایمیدازول باشد که در کار پیشین ما، به وسیله آزمون XPS اثبات شده بود [۵]. مقادیر نوسانات بالاتر از ۵۰ eV نیز، وابسته به برانگیختگی‌های لایه‌های اصلی و نزدیک به هسته در اتم‌های روی هستند.



شکل ۳. قسمت حقیقی (ϵ_1) و موهومی (ϵ_2) تابع دی‌الکتریک

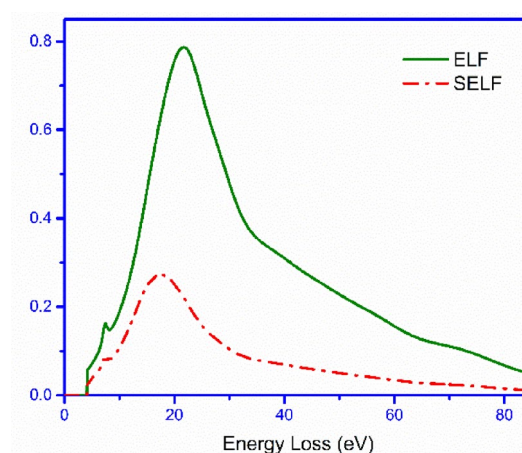


شکل ۴. ضریب شکست (n) و ضریب میرایی (k)



شکل ۵. ضریب جذب (μ)

شکل ۲. تابع افت انرژی توده (ELF) و سطح (SELF)



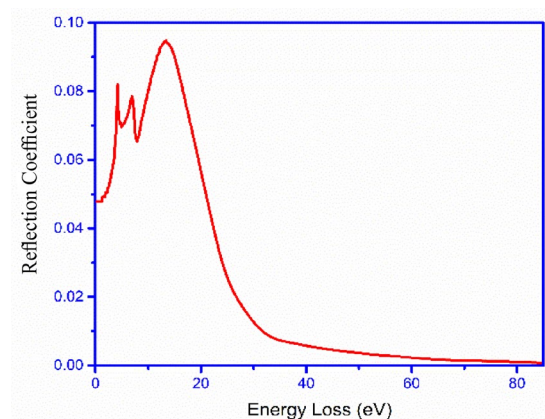
شکل ۲. تابع افت انرژی توده (ELF) و سطح (SELF)

در شکل ۳، قسمت حقیقی (ϵ_1) و موهومی (ϵ_2) تابع دی‌الکتریک، به تصویر کشیده شده‌اند. همان‌طور که مشاهده می‌شود، ϵ_1 (برای افت انرژی بین ۵ تا ۲۰ eV) یک تابع نزولی از افت انرژی است و ϵ_2 بیشینه‌ای را در ۱۲/۷ eV نشان می‌دهد که پس‌از آن، میرایی و اتلاف قابل توجهی اتفاق می‌افتد. همچنین قطبش و پاشندگی غیرعادی در افت انرژی‌های ۴/۷ و ۲۰ eV رخ می‌دهد که این بدین معنی است که حضور پیوند Zn-N (مربوط به افت در ۲۰ eV)، بر قطبش‌پذیری ماده اثر گذاشته و به دنبال آن، اگر از ZIF-8 به عنوان ماده فعال ابرخازن استفاده شود، چگالی توان آن را دستخوش تغییر می‌کند. درباره همبستگی ϵ_1 و ϵ_2 روندهای مشابهی به ترتیب برای n و k مشاهده می‌شود. همان‌طور که در شکل ۴ قابل مشاهده است، مقادیر مثبتی برای k که قسمت موهومی ضریب شکست است، به دست آمده و نشان می‌دهد که ZIF-8 برای ذرات باردار، مانند یک محیط میرا و برای نور، مانند یک محیط جاذب، رفتار می‌کند. ضریب جذب ZIF-8، از ثابت میرایی و براساس رابطه

انرژی پلاسمون الکترون آزاد، N_v ، تعداد الکترون‌های ظرفیت به ازای هر مولکول ZIF-8 (در اینجا $C_8H_{10}N_4Zn$) که مقدار آن ۷۴ محاسبه شده، ρ ، چگالی ZIF-8 (۰/۳۵ گرم بر سانتی‌مترمکعب)، M ، وزن مولکولی (۲۲۷/۵۸ گرم) و E_g ، شکاف انرژی است که از طیف REELS، مقدار $4/2$ eV به دست آمده است. همان‌طور که در شکل ۷ دیده می‌شود، مقادیر IMFP از رابطه TPP، مقداری نزدیک به دوبرابر مقادیر به دست آمده از آزمون REELS را دارد که این، بیانگر شکست رابطه TPP برای پیشگویی درباره IMFP مواد مزومتخلخلی مانند ZIF-8 است؛ هرچند برای چنین نتیجه‌گیری منحصری، به مطالعه مواد مزومتخلخل بیشتری نیاز است. در نگاه اول، چنین تناقضی می‌تواند این‌گونه توجیه شود که الکترون‌ها هنگام عبور از حفرات ZIF-8، متحمل برانگیزش‌های سطحی بیشتری می‌شوند که طیف REELS را نسبت به عبور آن‌ها از چارچوب، زمانی که حفرات در رابطه TPP گنجانده نشده‌اند، بیشتر دستخوش تغییر می‌کند. این می‌تواند نتیجه‌گیری ما در مورد IMFP‌های کوتاه‌تر را توضیح دهد.

۵- نتیجه‌گیری

آزمون REELS و نظریه پاسخ دی‌الکتریک قرار داده شده در روش یوبرو-توگارد، با موفقیت برای تعیین خواص اپتیکی و دی‌الکتریک ساختار مزومتخلخل ZIF-8 بر پایه روی انجام شد. با انجام برون‌یابی روی قسمت افت طیف تجربی REELS، شکاف انرژی ZIF-8، $4/2$ eV تعیین شد. نوسانات در تابع افت انرژی، شناسایی و تعیین شدند؛ به عنوان نمونه، برانگیختگی در $7/4$ و $17/5$ eV، به اکسیژن جذب سطحی شده یا $C=N-C$ لیگاند موجود در ZIF-8 نسبت داده شدند. ویژگی افت در 20 eV، مربوط به پیوند Zn-N موجود در ZIF-8 تشخیص داده شد. تابع افت انرژی توده و سطح نیز تعیین شدند. مقادیر مسافت آزاد میانگین (IMFP) الکترون‌ها با انرژی‌های متفاوت منتقل شده به ZIF-8، تعیین شد و مشخص شد که این مقادیر، به‌طور قابل‌توجهی از مقادیر TPP، کوچک‌ترند که این، به دلیل برانگیختگی‌های سطحی متفاوتی است که هنگام عبور الکترون از سطح مشترک چارچوب و حفره‌های داخل آن رخ می‌دهد. علاوه‌برآن، خواص اپتیکی



شکل ۶. ضریب بازتاب (R)

مقادیر λ IMFP عبور الکترون در ZIF-8 در انرژی‌های مختلف در بازه ۷۰۰۰-۱۰۰۰، به عنوان پارامتر مهم آزمون REELS، از رابطه TPP به دست آمد. رابطه TPP:

$$\lambda(\text{\AA}) = \frac{E}{E_p^2 [\beta \ln(\gamma E) - (C/E) + (D/E^2)]}$$

که در آن،

$$\beta = -0.1 + 0.944 (E_p^2 + E_g^2)^{-0.5} + 0.069 \rho^{0.1}$$

$$\gamma = 0.191 \rho^{-0.5}$$

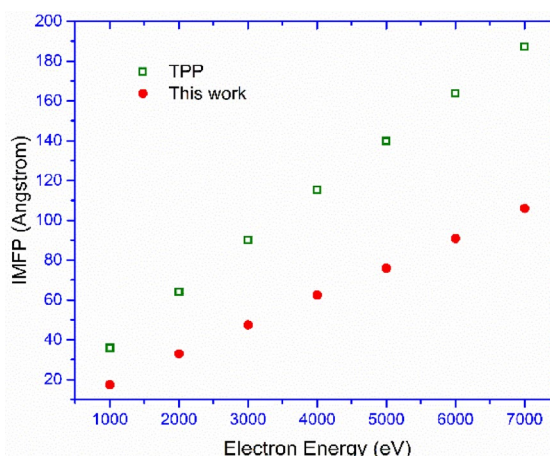
$$C = 1.97 - 0.91 U$$

$$D = 53.4 - 20.8 U$$

$$U = \rho N_v / M = E_p^2 / 829.4$$

بوده و

$$E_p = 28.8 \sqrt{\rho N_v / M}$$



شکل ۷. نمودار مقایسه IMFP (آنگستروم) برحسب انرژی الکترون برای مقادیر به دست آمده توسط روش TPP و REELS

- solid-state electronics applications", *Optical Materials*, Vol. 100, (2020), 109648. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109648>
8. Wang, T., Wang, Y., Sun, M., Hanif, A., Wu, H., Gu, Q., Ok, Y. S., Tsang, D. C., Li, J., Yu, J., Shang, J., "Thermally treated zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) for visible light photocatalytic degradation of gaseous formaldehyde", *Chemical Science*, Vol. 11, No. 26, (2020), 6670-6681. <https://doi.org/10.1039/d0sc01397h>
 9. Lu, G., Hupp, J. T., "Metal-organic frameworks as sensors: A ZIF-8 based Fabry-Pérot device as a selective sensor for chemical vapors and gases", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 132, No. 23, (2010), 7832-7833. <https://doi.org/10.1021/ja101415b>
 10. Yubero, F., Sanz, J. M., Ramskov, B., Tougaard, S., "Model for quantitative analysis of reflection-electron-energy-loss spectra: Angular dependence", *Physical Review B*, Vol. 53, No. 15, (1996), 9719-9727. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.9719>
 11. Yubero, F., Fujita, D., Ramskov, B., Tougaard, S., "Experimental test of model for angular and energy dependence of reflection-electron-energy-loss spectra", *Physical Review B*, Vol. 53, No. 15, (1996), 9728-9732. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.53.9728>
 12. Hajati, S., Romanyuk, O., Zemek, J., Tougaard, S., "Validity of Yubero-Tougaard theory to quantitatively determine the dielectric properties of surface nanofilms", *Physical Review B*, Vol. 77, No. 15, (2008), 155403. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.77.155403>
 13. Deris, J., Hajati, S., Tougaard, S., Zaporozhchenko, V., "Determination of electronic properties of nanostructures using reflection electron energy loss spectroscopy: Nano-metalized polymer as case study", *Applied Surface Science*, Vol. 377, (2016), 44-47. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.03.092>
 14. Deris, J., Hajati, S., "Reflection electron energy loss spectroscopy as efficient technique for the determination of optical properties of polystyrene intermixed with gold nanoparticles", *Applied Surface Science*, Vol. 392, (2017), 697-700. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.09.021>
 15. Tougaard, S., Yubero, F., "QUEELS-REELS: Software package for quantitative analysis of electron energy loss spectra; Dielectric function determined by reflection electron energy loss spectroscopy", *QUASES*, (2018). <http://www.quases.com/products/queels-e-k-o-reels/>
 16. Tanuma, S., Powell, C. J., Penn, D. R., "Calculations of electron inelastic mean free paths (IMFPs), IV. Evaluation of calculated IMFPs and of the predictive IMFP formula TPP-2 for electron energies between 50 and 2000 eV", *Surface and Interface Analysis*, Vol. 20, No. 1, (1993), 77-89. <https://doi.org/10.1002/sia.740200112>
 17. Tougaard, S., Chorkendorff, I., "Differential inelastic electron scattering cross sections from experimental reflection electron-energy-loss spectra: Application to background removal in electron spectroscopy", *Physical Review B*, Vol. 35, No. 13, (1987), 6570-6577. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.35.6570>
 18. Pines, D., Nozières, P., *The theory of quantum liquids normal fermi liquids*, CRC Press, (2018). <https://doi.org/10.4324/9780429492662>

ZIF-8، شامل قسمت حقیقی و موهومی تابع دی الکتریک، ضریب شکست، ضریب میرایی، ضریب بازتاب و ضریب جذب نیز به دست آمدند.

۶- سپاسگزاری

از سون توگارد (از دانشگاه SDU دانمارک)، به خاطر در اختیار قرار دادن نرم افزار مورد استفاده و از جوزف توت (از انستیتو پژوهش هسته ای ATOMKI مجارستان)، به خاطر اندازه گیری طیف REELS، کمال تشکر به عمل می آید.

مراجع

1. Dimitrakakis, C., Easton, C. D., Muir, B. W., Ladewig, B. P., Hill, M. R., "Spatial control of zeolitic imidazolate framework growth on flexible substrates", *Crystal Growth & Design*, Vol. 13, No. 10, (2013), 4411-4417. <https://doi.org/10.1021/cg400842q>
2. Gee, J. A., Chung, J., Nair, S., Sholl, D. S., "Adsorption and diffusion of small alcohols in zeolitic imidazolate frameworks ZIF-8 and ZIF-90", *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol. 117, No. 6, (2013), 3169-3176. <https://doi.org/10.1021/jp312489w>
3. Zhan, W. W., Kuang, Q., Zhou, J. Z., Kong, X. J., Xie, Z. X., Zheng, L. S., "Semiconductor@metal-organic framework core-shell heterostructures: A case of ZnO@ZIF-8 nanorods with selective photoelectrochemical response", *Journal of the American Chemical Society*, Vol. 135, No. 5, (2013), 1926-1933. <https://doi.org/10.1021/ja311085e>
4. Lu, G., Farha, O. K., Zhang, W., Huo, F., Hupp, J. T., "Engineering ZIF-8 thin films for hybrid MOF-based devices", *Advanced Materials*, Vol. 24, No. 29, (2012), 3970-3974. <https://doi.org/10.1002/adma.201202116>
5. Borhani, S., Moradi, M., Kiani, M. A., Hajati, S., Toth, J., "Co₃Zn_{1-x} ZIF-derived binary Co₃O₄/ZnO wrapped by 3D reduced graphene oxide for asymmetric supercapacitor: Comparison of pure and heat-treated bimetallic MOF", *Ceramics International*, Vol. 43, No. 16, (2017), 14413-14425. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.07.211>
6. Eslava, S., Zhang, L., Esconjauregui, S., Yang, J., Vanstreels, K., Baklanov, M. R., Saiz, E., "Metal-organic framework ZIF-8 films as low-κ dielectrics in microelectronics", *Chemistry of Materials*, Vol. 25, No. 1, (2013), 27-33. <https://doi.org/10.1021/cm302610z>
7. Aboraia, A. M., Darwish, A. A. A., Polyakov, V., Erofeeva, E., Butova, V., Zahran, H. Y., Abd El-Rehim, A. F., Algarni, H., Yahia, I. S., Soldatov, A. V., "Structural characterization and optical properties of zeolitic imidazolate frameworks (ZIF-8) for