



محاسبه انرژی سطح وابسته به اندازه نانوصفحات فلزی با روش دینامیک مولکولی

عبدالعظیم دهقانی¹، مصطفی جمشیدیان^{2*}، محمدسعید طلایی³، محمد سیلانی²

1- دانشجوی کارشناسی ارشد، مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان

2- استادیار، مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان

3- دانشجوی دکتری، مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان

* اصفهان، صندوق پستی 84156-83111، jamshidian@cc.iut.ac.ir

اطلاعات مقاله

مقاله پژوهشی کامل

دریافت: 16 مهر 1396

پذیرش: 18 آبان 1396

ارائه در سایت: 06 آذر 1396

کلید واژگان:

انرژی سطح

انرژی اضافی

نانوصفحات فلزی

دینامیک مولکولی

چکیده

پژوهش حاضر به بررسی انرژی سطح نانوصفحات فلزی به عنوان اساسی‌ترین مفهوم ترمودینامیکی نانوساختارها با استفاده از یکی از کارآمدترین ابزارهای محاسباتی موجود در حوزه علوم نانو یعنی شبیه‌سازی دینامیک مولکولی پرداخته است. هرگاه خواص فیزیکی و شیمیایی نانوساختارها مورد بحث قرار می‌گیرد، انرژی سطح یکی از پارامترهای کلیدی است. این پارامتر در مقیاس نانو از اهمیت زیادی برخوردار است، چرا که در این مقیاس نسبت سطح به حجم بسیار بزرگ بوده و در نتیجه خواص نانوساختارها به طور قابل توجهی متفاوت با مقیاس مهندسی است. در پژوهش حاضر انرژی سطح نانوصفحات فلزی طلا و نقره با شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی بررسی شده و وابستگی آن به اندازه نشان داده شده است. بدین منظور انرژی سطح نانوصفحات فلزی با ضخامت‌های مختلف محاسبه و نشان داده شد که برای نانوصفحات فلزی بسیار نازک با ضخامت‌های به اندازه کافی کوچک در محدوده چند نانومتر، انرژی سطح به ضخامت نانوصفحه وابسته بوده و با کاهش ضخامت نانوصفحه، انرژی سطح کاهش می‌یابد. با بررسی چگالی انرژی آزاد اضافی ناشی از اثرات سطح در لایه‌های مختلف در نانوصفحات بسیار نازک مشخص شد که این وابستگی به اندازه ناشی از کاهش این انرژی اضافی در لایه‌های سطحی و افزایش آن در لایه‌های درونی است که در کل سبب کاهش انرژی سطح نانو صفحه می‌شود.

Calculation of size-dependent surface energy of metallic nanoplates using molecular dynamics simulations

Abdolazim Dehghani¹, Mostafa Jamshidian^{1*}, Mohammad Saeid Talaei¹, Mohammad Silani¹

1- Department of Mechanical Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran

* P.O.B. 84156-83111 Isfahan, Iran, jamshidian@cc.iut.ac.ir

ARTICLE INFORMATION

Original Research Paper
Received 08 October 2017
Accepted 09 November 2017
Available Online 27 November 2017

Keywords:

Surface Energy
Excess Energy
Metallic Nanoplates
Molecular Dynamics

ABSTRACT

The present study investigates the surface energy of metallic nanoplates as the most basic thermodynamic concept of nanostructures using one of the most efficient available computational tools in the field of nanoscience i.e. the molecular dynamics simulations. Whenever physicochemical properties of nanostructures are discussed, the surface energy is one of the key parameters. This parameter has the utmost importance at nanoscale since at this scale the surface to volume ratio is very large and thus there is a significant difference between nanoscale properties and the engineering scale properties. In this study, the surface energy of gold and silver metallic nanoplates using molecular dynamics simulations are investigated and shown to be dependent on size. The surface energy of metallic nanoplates with different thicknesses were calculated and it was shown that for very thin metallic nanoplates with sufficiently small thickness in the order of a few nanometers, the surface energy is dependent on the thickness of nanoplate and the surface energy decreases by reducing the thickness of the nanoplate. By analyzing the excess energy of different layers in very thin nanoplates, it was found that this size-dependent behavior is due to the reduction of excess surface free energy density in surface layers and its increase in the inner layers that overall reduces the surface energy of nanoplate.

1- مقدمه

طریق گذاشتن تک‌اتم‌ها و تک‌مولکول‌ها در کنار یکدیگر و سامان‌دهی نانوساختارهای منفرد فیزیکی، زیستی و هوشمند و سپس هم‌پوشانی و تعامل دقیق و کنترل شده آن‌ها به منظور ایجاد دستگاه‌های عمل‌کننده در مقیاس نانو را فراهم آورده است. نانوفناوری همچنین با دخالت از پیش تعیین شده در بافت اتمی و مولکولی مواد و دستگاه‌های موجود و دست‌کاری و ایجاد تغییرات ساختاری در بافت‌های ژنتیکی و تزریق نانوساختارها به این مواد، امکان القای کیفیت‌های جدید در آن‌ها را هموار ساخته است.

در سال‌های اخیر نانوفناوری از مهم‌ترین حوزه‌های روبه پیشرفت در علوم مهندسی، شیمی، فیزیک و زیست‌شناسی محسوب می‌شود [1, 2]. نانوفناوری با نوید تحقق موفقیت‌های شگرف در آینده نزدیک، زمینه پیشرفت‌های تکنولوژی متنوعی را در گستره وسیعی فراهم می‌کند، چرا که علم و فناوری در مقیاس نانو برای نخستین بار در تاریخ علم امکان طراحی و تولید ابزار، ادوات، قطعات، مواد، بافت‌های زیستی مصنوعی و داروهای هوشمند را از

Please cite this article using:

A. Dehghani, M. Jamshidian, M. S. Talaei, M. Silani, Calculation of size-dependent surface energy of metallic nanoplates using molecular dynamics simulations, *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 17, No. 11, pp. 447-452, 2018 (in Persian)

برای ارجاع به این مقاله از عبارت ذیل استفاده نمایید:

مدل‌های ترمودینامیکی برای توصیف اثر اندازه بر انرژی سطح پایه‌گذاری شده است. اوپانگ و همکاران [19,18] و لپانگ و همکاران [20] مدل‌های ترمودینامیکی را با تقسیم انرژی سطح نانومواد به بخش ساختاری مرتبط با گسست سطح و بخش شیمیایی منشا گرفته از پیوندهای آویزان⁴ سطح توسعه دادند. آن‌ها پیش‌بینی کردند که انرژی سطح کل نشان‌دهنده یک رفتار وابسته به اندازه چون بخش شیمیایی آن است که هر دو با کاهش طول مشخصه نانومواد کاهش می‌یابند. در نظر گرفتن بخش شیمیایی انرژی سطح، زیانگ و همکاران [21] از یک مدل مبتنی بر قانون شکست پیوند و گسستن پیوندها برای پیش‌بینی انرژی سطح وابسته به اندازه نانوذرات استفاده کردند. آن‌ها متوجه شدند که انرژی سطح نانوحفره‌ها وابسته به اندازه است به طوری که با کاهش اندازه نانوحفره انرژی سطح افزایش می‌یابد. همچنین آن‌ها دریافتند که اثر اندازه روی انرژی سطح نانوحفره‌ها در اندازه‌های بزرگ مشهود نیست در حالی که با کاهش ابعاد به‌خصوص تا اندازه‌های کوچک‌تر از 10 نانومتر، این مقدار قابل توجه است. بت و همکاران [22] نتایج محاسبه شده انرژی سطح وابسته به اندازه را برای دی‌اکسید تیتانیوم و دی‌اکسید قلع ارائه کردند و از یک مدل ترمودینامیکی ساده و پارامترهای به‌دست‌آمده برای سیستم‌های توده‌ای از شبیه‌سازی رایانه بر مبنای تئوری تابعی چگالی⁵ استفاده کردند. در واقع آن‌ها متوجه شدند که انرژی سطح وابسته به اندازه بوده و با کاهش اندازه نانوذره مقدار آن کاهش می‌یابد.

ژانگ و همکاران [23] انرژی سطح اولبری و لاگرانژی چندین نانوصفحه فلزی با ساختار شبکه مکعبی مراکز وجوه پر را محاسبه کردند و مشخص شد که انرژی سطح لاگرانژی با افزایش ضخامت نانوصفحه به طور یکنواخت افزایش می‌یابد، در حالی که تغییرات انرژی سطح اولبری نامعین است. اگرچه چنین مشاهداتی یعنی افزایش انرژی سطح نانوصفحات با افزایش اندازه مشخصه آن‌ها شامل حس فیزیکی است، مدل‌های فیزیکی در دسترس قادر به تایید این ادعا نیستند چرا که این مدل‌ها توصیف‌کننده تغییر چگالی انرژی آزاد اضافی ناشی از اثرات سطح در درون نانوصفحات نیست.

به تازگی جمشیدیان و همکاران [5] با ارائه یک مدل مکانیک محیط پیوسته به بررسی انرژی سطح وابسته به اندازه نانوصفحات پرداخته‌اند. در واقع روش مطرح شده مدل مکانیک محیط پیوسته برای کمی‌سازی چگالی انرژی آزاد اضافی ناشی از اثرات سطح در سرتاسر یک نانوصفحات است. با استفاده از این مدل مکانیک محیط پیوسته، اثر وابستگی به اندازه در نانوذرات کروی و نانوصفحه‌ها یعنی کاهش انرژی سطح با کاهش اندازه مشخصه نانوصفحات به‌دست می‌آید. با این وجود پیش‌بینی‌های چنین مدلی نیاز به تایید توسط شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی دارد.

مطابق بیان عمومی در فناوری نانو، بلورهای با ابعاد 1 تا 100 نانومتر به عنوان نانوبلورها معرفی می‌شوند. از انواع جامدهای معدنی، فلزات به این دلیل که بیشتر از دو سوم عناصر جدول تناوبی را تشکیل داده‌اند بسیار مورد توجه هستند. نانوبلورهای فلزی به دلیل اندازه بی‌نهایت کوچک و پتانسیل مفیدشان در گستره وسیعی از صنعت و تکنولوژی توجه زیادی را به سمت خود جلب کرده‌اند. در این مقاله انرژی سطح نانوصفحات فلزی بلوری طلا و نقره با ساختار شبکه مکعبی مراکز وجوه پر با استفاده از روش محاسباتی دینامیک مولکولی محاسبه شده و انرژی سطح وابسته به اندازه برای این نانوصفحات را تحلیل خواهد شد.

نانوتکنولوژی مبتنی بر این واقعیت است که ذرات کوچک‌تر از 100 نانومتر خواص و رفتار جدیدی از خود نشان می‌دهند. مشاهده شده است که وقتی ذرات از یک اندازه بحرانی کوچک‌تر می‌شوند، ساختار الکترونیکی، رسانایی، واکنش‌پذیری، دمای ذوب و خواص مکانیکی ماده همگی تغییر می‌کند. این امر در نانوصفحات فلزی به دلیل اثرات سطحی و نسبت سطح به حجم بزرگ آن‌هاست. از جمله نانوصفحات فلزی می‌توان به نانوصفحه‌ها، نانوسیم‌ها و نانوذرات اشاره کرد که دارای خواص فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد هستند. برای نمونه محققان نشان داده‌اند که خواص الاستیک [3] و رفتار ارتعاشی [4] نانوصفحات تفاوت‌های قابل ملاحظه‌ای با خواص و رفتار صفحات در مقیاس مهندسی دارند. چنین خواص منحصر به فردی عمدتاً به انرژی آزاد سطح مازاد (انرژی سطح) نسبت داده می‌شوند [5]. برای نمونه تحقیقات گذشته الاستیسیته [6]، ارتعاشات [7]، کماتش [8] و پس‌کمانش [9] نانوصفحات را با انرژی سطح مرتبط دانسته‌اند.

مفاهیم انرژی سطح و تنش سطحی ابتدا یک قرن پیش توسط گیبس توسعه داده شد. براساس مفهوم گیبس از تقسیم سطح تشکیل یک سطح جدید شامل شکستن پیوندهای اتمی است که در نتیجه در یک محیط اتمی جدید اتم‌های سطح به آسایش می‌رسند و فاقد برخی از اتم‌های همسایه در حالت قبلی هستند؛ بنابراین در حالت کلی انرژی مربوط به این اتم‌ها با اتم‌های توده‌ای ماده متفاوت خواهد بود.

اتم‌های تشکیل‌دهنده ماده با فرارگیری در کنار یکدیگر به هم نیرو وارد می‌کنند و مانع از گسیختگی ماده می‌شوند. در این بین اتم‌های توده‌ای تحت تأثیر انرژی بیشتری نسبت به اتم‌های سطحی هستند، چرا که اتم‌های توده‌ای، نسبت به اتم‌های سطحی، تعداد بیشتری اتم در همسایگی خود دارند. به دلیل همین انرژی اتم‌ها، ایجاد سطحی جدید در ماده نیازمند صرف انرژی است. این انرژی قابل محاسبه انرژی سطح نام دارد. انرژی سطح یک خاصیت پایه‌ای برای صفحات مختلف کریستال بوده که برای درک پدیده‌های مختلف همچون جدایش سطح، زبری، فعالیت کاتالیزوری و ساختار تعادلی کریستال مهم است.

محاسبات در مقیاس اتمی شامل روش دینامیک مولکولی¹ به طور گسترده برای تعیین انرژی سطح نانومواد به صورت عددی استفاده می‌شود. برای نمونه یک پایگاه داده چگالی انرژی سطح برای فلزات با ساختارهای کریستالی و سطوح جهت‌دار مختلف، به ترتیب براساس اصول اولیه و محاسبات دینامیک مولکولی، توسط ویتوس [10] و شنوی [11] ایجاد شد. کارهای مشابهی نیز توسط میلر و شنوی [12]، مای و همکاران [13] و شنگ و همکاران [14] صورت گرفت. میلر و شنوی [12] مدلی را با شبیه‌سازی‌های اتمی برای آلومینیوم و مدل استلینگر-وبر² برای سیلیسیم به دست آوردند. مای و همکاران [13] مدلشان را با محاسبه متغیرهای ترمودینامیکی سطح و مقایسه با نتایج دیگران ارائه کردند. شنگ و همکاران [14] با یافتن پتانسیل‌های روش اتمی بهینه برای 14 عنصر با ساختار شبکه مکعبی مراکز وجوه پر³ و برازش کردن انرژی سطح دو عنصر به‌دست‌آمده از محاسبات دقیق، نتایج را با داده‌های تجربی مقایسه کردند. با این حال وابستگی به اندازه انرژی سطح در این شبیه‌سازی‌ها بررسی نشده است.

برای نانومواد با نسبت سطح به حجم زیاد، چگالی انرژی آزاد سطح وابستگی شدیدی به مقیاس‌های مشخصه آن‌ها دارد [15-17]. مجموعه‌ای از

¹ Molecular Dynamics (MD)

² Stillinger-Weber model

³ Face-centered cubic lattice

⁴ Dangling

⁵ Density functional theory

2- انرژی سطح نانوصفحه

قابل ملاحظه‌ای نداشت؛ بنابراین به منظور کاهش هزینه محاسبات از تعداد 10 سلول واحد در راستاهای x و y استفاده گردید. در شبیه‌سازی‌ها گام زمانی معادل 1fs و زمان ذخیره‌سازی اطلاعات هر 50 گام زمانی در نظر گرفته شد، همچنین کل زمان شبیه‌سازی 200 ps است.

برای محاسبات مربوط به نانوصفحات طلا و نقره از پتانسیلی که توسط شنگ و همکاران [14] پارامترسازی و تولید شده است استفاده گردید که این پتانسیل‌ها از نوع پتانسیل اتم محاط شده^۲ هستند. پتانسیل اتم محاط شده برای بیان تعامل بین اتم‌ها در ساختارهای فلزی مناسب است. فرم کلی این پتانسیل به صورت رابطه (3) نوشته می‌شود.

$$E = \sum_i F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \Phi_{ij}(r_{ij}) \quad (3)$$

که در رابطه (4) ρ_i به صورت زیر است.

$$\rho_i = \sum_j \rho_{ij}^a(r_{ij}) \quad (4)$$

در این روابط، $\rho_{ij}^a(r_{ij})$ چگالی ابر الکترونی القا شده بر اتم i -ام توسط اتم j -ام بوده که به صورت کروی متوسط‌گیری شده است. r_{ij} فاصله بین اتم i -ام و اتم j -ام است. ρ_i کل چگالی ابر الکترونی القا شده بر اتم i -ام توسط تمامی اتم‌هاست. F_i تابع انرژی اتم محاط شده است و Φ_{ij} نیروی الکترواستاتیکی بین اتم‌ها را بیان می‌کند.

محاسبات در فشار 1bar و در دمای 1K و برای صفحاتی که راستای عمود بر آن‌ها جهت‌های کریستالی (001)، (110) و (111) هستند، انجام گردید. قابل ذکر است که ابتدا برای به دست آوردن ساختار اولیه از کمینه کردن انرژی سیستم با روش گرادیان مزدوج^۳ استفاده شد، همچنین نتایج پس از به تعادل رسیدن سیستم در 50000 گام شبیه‌سازی استخراج شده‌اند.

4- روش دینامیک مولکولی

روش دینامیک مولکولی یک روش دقیق مبتنی بر مکانیک آماری است که برای به دست آوردن پیکربندی‌های جدید بر طبق یک تابع توزیع آماری به کار می‌رود. این روش یکی از پایه‌ای‌ترین روش‌های بررسی رفتار مواد در ابعاد اتمی و به اصطلاح یک روش تحلیل از پایین به بالاست که ترکیبی هوشمندانه از ریاضیات، مکانیک کلاسیک و مکانیک آماری است.

روش دینامیک مولکولی اساساً یک روش انتگرال‌گیری زمانی است. روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی رفتار وابسته به زمان سیستم ذرات را محاسبه کرده و از معادلات حرکت یعنی قانون دوم نیوتن برای به دست آوردن مسیر ذرات استفاده می‌کند. بدین ترتیب که با محاسبه رفتار وابسته به زمان سیستم مورد نظر اطلاعاتی از سیستم از قبیل موقعیت، سرعت و شتاب ذرات در مقیاس نانو به دست می‌آید که به کمک روش‌های مکانیک آماری این نتایج میکروسکوپیکی به تعیین خواص ماکروسکوپیکی سیستم از قبیل فشار، انرژی، ظرفیت گرمایی، کشش سطحی و چگالی می‌انجامد.

در حقیقت در شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی با تعیین مجموعه‌ای از شرایط اولیه همراه با محاسبه نیروهای برهم‌کنش میان ذرات، رفتارهای بعدی ذرات قابل پیش‌بینی خواهد بود و موقعیت جدید ذرات همراه با کمیت‌های متوسط‌گیری شده معرف خواص سیستم به دست می‌آید. در این روش حالت سیستم در هر گام زمانی با تعیین مکان و سرعت هر ذره در هر گام زمانی قابل پیش‌بینی است.

انرژی آزاد اضافی ناشی از اثرات سطح یا انرژی اضافی یک نانوصفحه را می‌توان به صورت اختلاف بین انرژی کل نانوصفحه در حالتی که در یک جهت دارای شرط مرزی آزاد یا غیرتکرارشونده است و انرژی توده‌ای نانوصفحه در حالتی که از هر طرف دارای شرط مرزی تکرارشونده است تعریف کرد. از این‌رو انرژی اضافی یک نانوصفحه از رابطه (1) به دست می‌آید.

$$E_s = E_t - E_b \quad (1)$$

E_t انرژی کل نانوصفحه با ضخامت N لایه اتمی و E_b نشان‌دهنده انرژی توده‌ای نانوصفحه است. به منظور تعیین انرژی اضافی هر لایه اتمی می‌توان از رابطه (1) برای هر لایه اتمی استفاده کرد. به این صورت که انرژی کل و انرژی توده‌ای هر لایه اتمی را به صورت مجزا محاسبه کرده و بعد از آن انرژی اضافی مربوط به آن لایه اتمی از تفاوت این دو به دست می‌آید.

پس از محاسبه انرژی اضافی نانوصفحه، انرژی سطح نانوصفحه از رابطه (2) به صورت زیر به دست می‌آید.

$$\gamma = \frac{E_s}{2A} \quad (2)$$

که $2A$ نشان‌دهنده مجموع مساحت سطوح بالایی و پایینی نانوصفحه است [10].

3- مدل محاسباتی نانوصفحه

شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی به کمک نرم‌افزار لمپس^۱ انجام شده است. برای شبیه‌سازی نانوصفحه فلزی با ساختار شبکه مکعبی مراکز وجوه پر با ضخامت N لایه اتمی از یک نمونه با ابعاد 10 سلول واحد در جهت‌های صفحه‌ای x و y و همچنین n سلول واحد در جهت z در راستای ضخامت نانوصفحه استفاده شد که $N = 2n + 1$ است. به عنوان نمونه یک نانوصفحه طلا با $n = 2$ و در نتیجه $N = 5$ در شکل 1 مشاهده می‌شود.

در شبیه‌سازی‌های مربوط به انرژی کل از شرط مرزی آزاد در راستای ضخامت نانوصفحه استفاده گردید. ابعاد جعبه شبیه‌سازی به منظور مدل‌سازی شرط مرزی آزاد در راستای z بزرگ‌تر از ضخامت نانوصفحه در نظر گرفته شد به گونه‌ای که اتم‌ها در جعبه شبیه‌سازی با اتم‌های همسایه در راستای z تعامل نداشته باشند. در حقیقت یک فضای خالی در راستای z در دو طرف نانو صفحه وجود دارد. به همین دلیل در رابطه (2) عدد 2 در مخرج کسر نشان‌دهنده وجود دو سطح آزاد در طرفین نانوصفحه است. ابعاد نمونه‌ها به این صورت است که در جهت x و y ، 10 سلول واحد کنار هم گذاشته شده و تعداد سلول‌های واحد در جهت z از 1 تا 60 عدد متغیر است. شبیه‌سازی‌های اولیه‌ای با تعداد سلول واحد بیشتر از 10 در راستاهای x و y انجام گردید که نسبت به نتایج به دست آمده با تعداد 10 سلول واحد تغییر

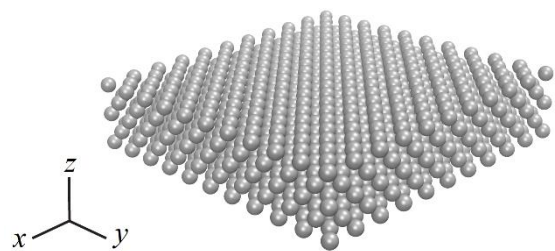


Fig. 1 Gold nanosheet with a thickness of 5 atomic layers

شکل 1 نانو صفحه طلا با ضخامت 5 لایه اتمی

² Embedded Atom Method

³ Conjugate Gradient

¹ Lammps

5- نتایج شبیه‌سازی

در این بخش ابتدا نتایج حاصل از محاسبه مقدار انرژی سطح برای نانوصفحات طلا و نقره با ضخامت 3 لایه اتمی تا 121 لایه اتمی ارائه می‌شود، و وابستگی انرژی سطح به اندازه نانوصفحات که همان ضخامت نانوصفحه است بررسی می‌شود. شکل‌های 2 و 3 به ترتیب انرژی سطح نانوصفحات طلا و نقره را در مقابل ضخامت برحسب تعداد لایه‌های اتمی تشکیل‌دهنده نانوصفحه نشان می‌دهند. در این شکل‌ها نمودار انرژی سطح برای نانوصفحات با جهت‌گیری‌های سطح مختلف شامل جهت‌های کریستالی (001)، (110) و (111) رسم شده است.

همان‌گونه که شکل‌های 2 و 3 نشان می‌دهند انرژی سطح برای نانوصفحات با ضخامت‌های به اندازه کافی بزرگ به یک مقدار مشخص که

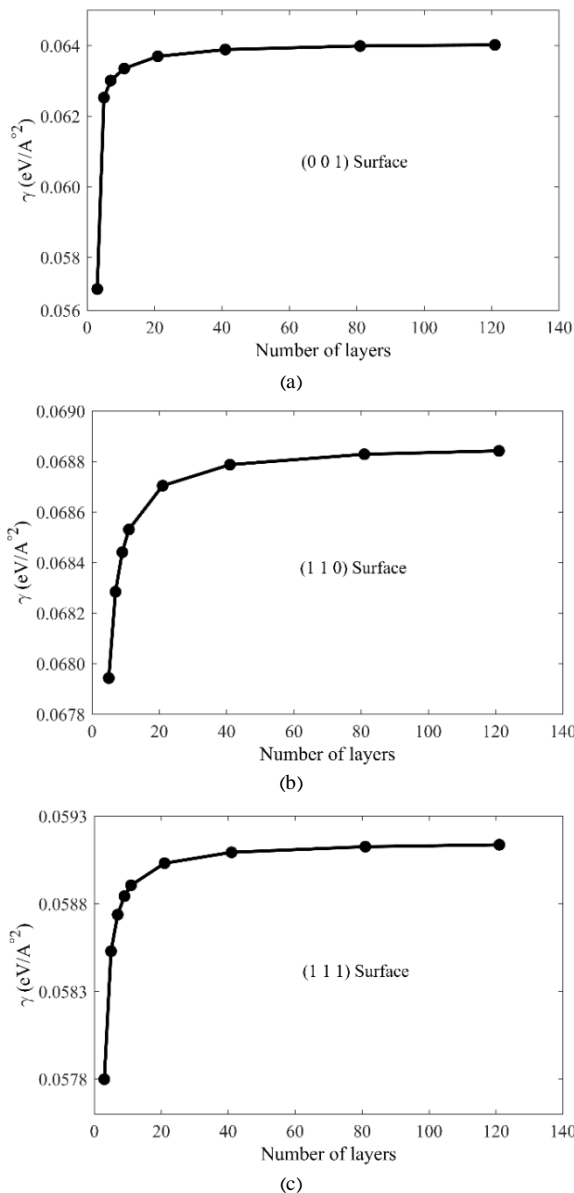


Fig. 3 Size dependent surface energy of silver nanoplates with different thicknesses and different surface orientations of a- (001) surface orientation, b- (110) surface orientation, c- (111) surface orientation

شکل 3 انرژی سطح وابسته به اندازه نانوصفحات نقره با ضخامت‌های مختلف و جهت‌گیری‌های سطح مختلف شامل الف- جهت‌گیری سطح (001)، ب- جهت‌گیری سطح (110)، ج- جهت‌گیری سطح (111)

همان انرژی سطح گیبس است نزدیک می‌شود. به منظور اعتبارسنجی نتایج تحقیق حاضر انرژی سطح گیبس به‌دست‌آمده از شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی حاضر با انرژی سطح گیبس به‌دست‌آمده توسط محققان دیگر مقایسه شده است. نتایج این مقایسه در جدول‌های 1 و 2 به ترتیب طلا و نقره نشان داده شده است. در این جدول‌ها انرژی سطح گیبس برای سطوح آزاد با جهت‌گیری‌های سطح مختلف شامل جهت‌های کریستالی (001)، (110) و (111) آورده شده است. مقایسه مقادیر ارائه شده برای انرژی سطح گیبس و درصد خطای نسبی مربوطه در جدول‌های 1 و 2 نشان‌دهنده تطابق نزدیک با درصد خطای بسیار کم بین نتایج تحقیق حاضر و نتایج محققان دیگر بوده که حاکی از اعتبار نتایج به‌دست‌آمده در تحقیق حاضر است.

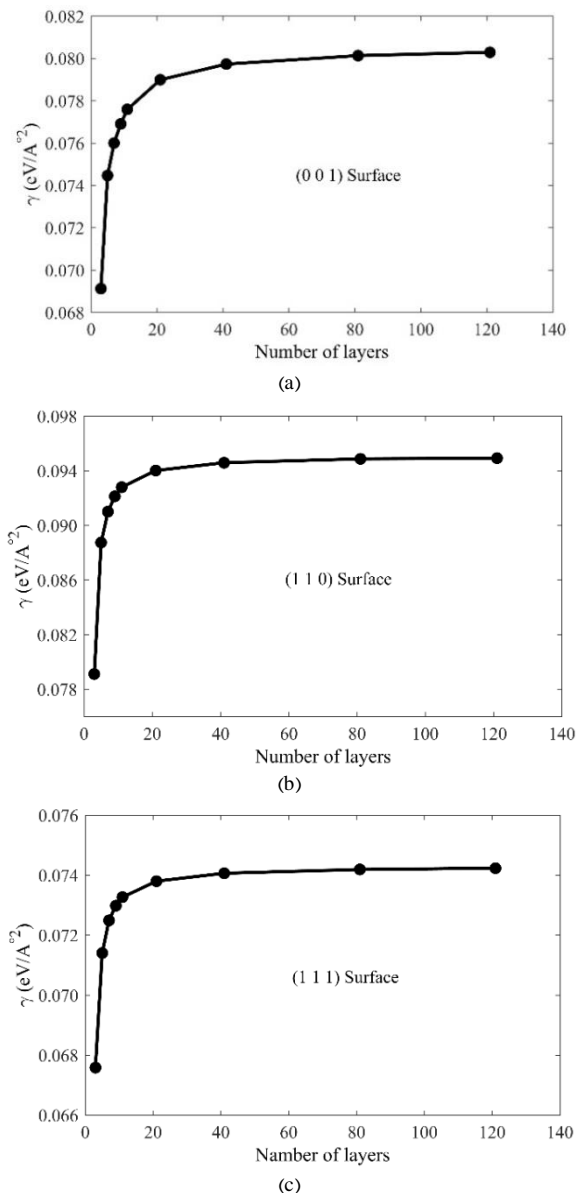


Fig. 2 Size dependent surface energy of gold nanoplates with different thicknesses and different surface orientations of a- (001) surface orientation, b- (110) surface orientation, c- (111) surface orientation

شکل 2 انرژی سطح وابسته به اندازه نانوصفحات طلا با ضخامت‌های مختلف و جهت‌گیری‌های سطح مختلف شامل الف- جهت‌گیری سطح (001)، ب- جهت‌گیری سطح (110)، ج- جهت‌گیری سطح (111)

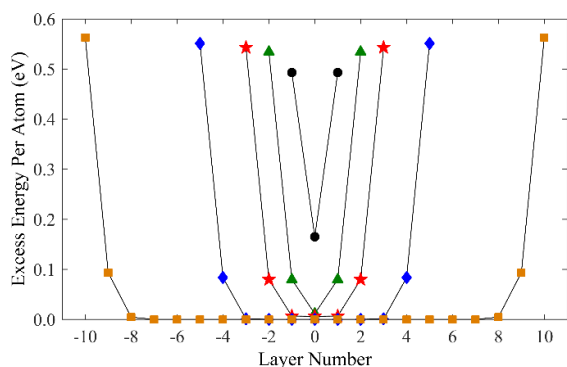


Fig. 4 Excess energy of layers in gold nanoplates with different thicknesses of 3, 5, 7, 9 and 21 atomic layers

شکل 4 انرژی اضافی لایه‌های تشکیل‌دهنده نانوصفحات طلا با ضخامت‌های مختلف 3، 5، 7، 9 و 21 لایه اتمی

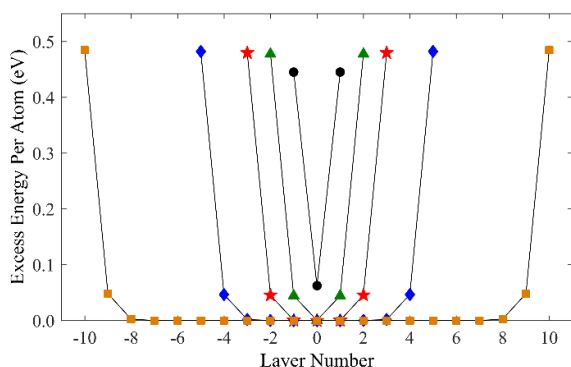


Fig. 5 Excess energy of layers in silver nanoplates with different thicknesses of 3, 5, 7, 9 and 21 atomic layers

شکل 5 انرژی اضافی لایه‌های تشکیل‌دهنده نانوصفحات نقره با ضخامت‌های مختلف 3، 5، 7، 9 و 21 لایه اتمی

اتمی نانوصفحات نسبتاً نازک نسبت به توزیع انرژی اضافی در لایه‌های اتمی نانوصفحات نسبتاً ضخیم باعث کاهش مجموع انرژی اضافی و در نتیجه کاهش انرژی سطح در این نانوصفحات می‌شود. به طور خلاصه می‌توان بیان کرد که اثر وابستگی به اندازه انرژی سطح در نانوصفحات ناشی از دگرگونی توزیع انرژی اضافی در لایه‌های اتمی این نانوصفحات است.

6- جمع‌بندی

در تحقیق حاضر انرژی سطح نانوصفحات طلا و نقره با جهت‌گیری‌های سطح مختلف شامل جهت‌های کریستالی (001)، (110) و (111) با استفاده از روش محاسباتی دینامیک مولکولی محاسبه شد. انرژی سطح نانوصفحات با ضخامت‌های مختلف به منظور بررسی اثر وابستگی انرژی سطح به اندازه مشخصه در نانوصفحات فلزی به دست آمد. نتایج به دست آمده نشان داد که انرژی سطح هر یک از سطوح آن‌ها برای نانوصفحات نسبتاً ضخیم برابر با انرژی سطح گیبس است. با مقایسه انرژی سطح گیبس به دست آمده از شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی حاضر با انرژی سطح گیبس به دست آمده توسط محققان دیگر تطابق نزدیک با درصد خطای بسیار کم بین نتایج تحقیق حاضر و نتایج محققان دیگر ملاحظه شد که حاکی از اعتبار نتایج حاصل در تحقیق حاضر است.

نتایج حاصل از شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی نشان می‌دهند که برای نانوصفحات نازک با ضخامت‌های کوچک‌تر از چند نانومتر با کاهش ضخامت نانوصفحه انرژی سطح به صورت نمایی کاهش می‌یابد که بیانگر اثر

همچنین از شکل‌های 2 و 3 مشخص است که برای نانوصفحات از فلزات مختلف و با جهت‌گیری‌های سطح متفاوت با کاهش ضخامت نانوصفحه انرژی سطح کاهش می‌یابد. به بیان دقیق‌تر انرژی سطح نانوصفحه با کاهش ضخامت تا حدود 20 لایه اتمی به تدریج کاهش پیدا می‌کند و برای تعداد لایه‌های اتمی کم‌تر، انرژی سطح با کاهش ضخامت به صورت نمایی کاهش می‌یابد. این شکل‌ها به وضوح اثر وابستگی به اندازه انرژی سطح نانوصفحه به عنوان یک نانوصفحات را نشان می‌دهند.

برای مشخص شدن دلیل این پدیده باید انرژی اضافی لایه‌های تشکیل‌دهنده نانوصفحه را بررسی کرد. بدین منظور انرژی اضافی در لایه‌های اتمی مختلف نانوصفحات برای ضخامت‌ها و فلزات مختلف به کمک رابطه (1) استخراج گردید.

در شکل‌های 4 و 5 به ترتیب برای فلزات طلا و نقره انرژی اضافی لایه‌های تشکیل‌دهنده نانوصفحات با ضخامت‌های مختلف 3، 5، 7، 9 و 21 لایه اتمی رسم شده است. این شکل‌ها نشان می‌دهند که برای نانوصفحات به نسبت ضخیم که انرژی سطح هر یک از سطوح آن‌ها برابر با انرژی سطح گیبس است، انرژی اضافی در سه لایه اتمی نزدیک به سطح توزیع شده که آن‌ها را لایه‌های اتمی سطحی می‌نامیم. به بیان دیگر انرژی اضافی ناشی از اثرات سطح در لایه‌های اتمی سطحی پخش شده است. مجموع انرژی اضافی در لایه‌های اتمی سطحی تقسیم بر مساحت سطح همان انرژی سطح گیبس را می‌دهد. با بررسی دقیق‌تر شکل‌های 4 و 5 مشخص می‌شود که نخستین لایه اتمی سطحی بیشترین مقدار انرژی اضافی را داشته و انرژی اضافی در دو لایه اتمی بعدی به صورت نمایی کاهش می‌یابد. انرژی اضافی لایه‌های اتمی بعد از لایه‌های اتمی سطحی که لایه‌های اتمی میانی نامیده می‌شوند به تدریج به صورت نمایی به صفر میل می‌کند.

شکل‌های 4 و 5 همچنین نشان می‌دهند که لایه‌های اتمی سطحی دو سطح نانوصفحه با کاهش ضخامت نانوصفحه به یکدیگر نزدیک شده و توزیع انرژی اضافی یکدیگر را تحت تأثیر قرار می‌دهند. به بیان دقیق‌تر برای نانوصفحات به نسبت نازک انرژی اضافی در اولین لایه اتمی سطحی کمتر از انرژی اضافی اولین لایه اتمی سطحی نانوصفحات به نسبت ضخیم است. همچنین انرژی اضافی در لایه‌های اتمی میانی نانوصفحات نسبتاً نازک غیرصفر است. در مجموع این دگرگونی در توزیع انرژی اضافی در لایه‌های

جدول 1 مقایسه انرژی سطح گیبس طلا برحسب $eV/\text{\AA}^2$ به دست آمده از تحقیق حاضر و نتایج گزارش شده توسط محققان دیگر [24]

Table 1 Comparison of gold Gibbs surface energy in $eV/\text{\AA}^2$ units between the present research and the results of other researchers

جهت‌گیری سطح	انرژی سطح گیبس (تحقیق حاضر)	انرژی سطح گیبس (محققان دیگر)	درصد خطا
(001)	0.07408	0.07466	0.77
(110)	0.07780	0.07928	1.87
(111)	0.06629	0.06488	2.17

جدول 2 مقایسه انرژی سطح گیبس نقره بر حسب $eV/\text{\AA}^2$ بدست آمده از تحقیق حاضر و نتایج گزارش شده توسط محققان دیگر [14]

Table 2 Comparison of silver Gibbs surface energy in $eV/\text{\AA}^2$ units between the present research and the results of other researchers

جهت‌گیری سطح	انرژی سطح گیبس (تحقیق حاضر)	انرژی سطح گیبس (محققان دیگر)	درصد خطا
(001)	0.06405	0.06503	1.51
(110)	0.06891	0.07022	1.86
(111)	0.05919	0.06098	2.93

- silicon nanoplates considering the size and surface energies of nanograins/nanovoids, *Engineering Science*, Vol. 119, pp. 128-141, 2017.
- [8] R. Ansari, A. Shahabodini, M. Faghih Shojaei, V. Mohammadi, R. Gholami, On the bending and buckling behaviors of Mindlin nanoplates considering surface energies, *Physica E: Low-Dimensional Systems and Nanostructures*, Vol. 57, pp. 126-137, 2014.
- [9] S. Sahmani, M. Bahrani, M. M. Aghdam, R. Ansari, Postbuckling behavior of circular higher-order shear deformable nanoplates including surface energy effects, *Applied Mathematical Modelling*, Vol. 39, No. 13, pp. 3678-3689, 2015.
- [10] L. Vitos, A. Ruban, H. L. Skriver, J. Kollar, The surface energy of metals, *Surface Science*, Vol. 411, No. 1-2, pp. 186-202, 1998.
- [11] V. B. Shenoy, Atomistic calculations of elastic properties of metallic fcc crystal surfaces, *Physical Review B*, Vol. 71, No. 9, pp. 094104, 2005.
- [12] R. E. Miller, V. B. Shenoy, Size-dependent elastic properties of nanosized structural elements, *Nanotechnology*, Vol. 11, No. 3, pp. 139-147, 2000.
- [13] C. Mi, S. Jun, D. A. Kouris, S. Y. Kim, Atomistic calculations of interface elastic properties in noncoherent metallic bilayers, *Physical Review B*, Vol. 77, No. 7, pp. 075425, 2008.
- [14] H. Sheng, M. Kramer, A. Cadien, T. Fujita, M. Chen, Highly optimized embedded-atom-method potentials for fourteen fcc metals, *Physical Review B*, Vol. 83, No. 13, pp. 134118, 2011.
- [15] R. Shuttleworth, The surface tension of solids, *Proceedings of the Physical Society Section A*, Vol. 63, No. 5, pp. 444-457, 1950.
- [16] J. Vermaak, C. Mays, D. Kuhlmann-Wilsdorf, On surface stress and surface tension: I. Theoretical considerations, *Surface Science*, Vol. 12, No. 2, pp. 128-133, 1968.
- [17] Q. Jiang, D. Zhao, M. Zhao, Size-dependent interface energy and related interface stress, *Acta materialia*, Vol. 49, No. 16, pp. 3143-3147, 2001.
- [18] G. Ouyang, L. Liang, C. Wang, G. Yang, Size-dependent interface energy, *Applied Physics Letters*, Vol. 88, No. 9, pp. 091914, 2006.
- [19] G. Ouyang, X. Li, X. Tan, G. Yang, Surface energy of nanowires, *Nanotechnology*, Vol. 19, No. 4, pp. 045709, 2008.
- [20] L. Liang, X. You, H. Ma, Y. Wei, Interface energy and its influence on interface fracture between metal and ceramic thin films in nanoscale, *Applied Physics*, Vol. 108, No. 8, pp. 084317, 2010.
- [21] S. Xiong, W. Qi, Y. Cheng, B. Huang, M. Wang, Y. Li, Modeling size effects on the surface free energy of metallic nanoparticles and nanocavities, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 13, No. 22, pp. 10648-10651, 2011.
- [22] P. A. Bhatt, S. Mishra, P. K. Jha, A. Pratap, Size-dependent surface energy and Tolman length of TiO₂ and SnO₂ nanoparticles, *Physica B: Condensed Matter*, Vol. 461, pp. 101-105, 2015.
- [23] C. Zhang, Y. Yao, S. Chen, Size-dependent surface energy density of typically fcc metallic nanomaterials, *Computational Materials Science*, Vol. 82, pp. 372-377, 2014.
- [24] B. Fu, Z. Li, W. Liu, Covalent electron density analysis and surface energy calculation of gold with the empirical electron surface model, *Minerals, Metallurgy, and Materials*, Vol. 18, No. 6, pp. 676-682, 2011.

وابستگی به اندازه انرژی سطح نانوصفحه به عنوان یک نانوساختار است. انرژی اضافی لایه‌های تشکیل‌دهنده نانوصفحات با ضخامت‌های مختلف از شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی برای مشخص شدن دلیل این اثر استخراج شد. نتایج به‌دست‌آمده نشان داد که انرژی اضافی ناشی از اثرات سطحی در لایه‌های اتمی سطحی برای نانوصفحات نسبتاً ضخیم توزیع شده است به طوری که اولین لایه اتمی سطحی بیشترین مقدار انرژی اضافی را داشته و انرژی اضافی در دو لایه اتمی سطحی بعدی به صورت نمایی کاهش می‌یابد تا در لایه‌های اتمی میانی به صفر برسد. با کاهش ضخامت نانوصفحه، لایه‌های اتمی سطحی دو سطح نانوصفحه به یکدیگر نزدیک شده و توزیع انرژی اضافی یکدیگر را تحت تأثیر قرار می‌دهند به طوری که انرژی اضافی در اولین لایه اتمی سطحی کاهش یافته و انرژی اضافی در لایه‌های اتمی میانی افزایش می‌یابد. در مجموع این تغییرات توزیع انرژی اضافی در لایه‌های اتمی نانوصفحات نسبتاً نازک منجر به کاهش مجموع انرژی اضافی و در نتیجه کاهش انرژی سطح می‌شود.

7- مراجع

- [1] C. C. Yang, Y. W. Mai, Thermodynamics at the nanoscale: A new approach to the investigation of unique physicochemical properties of nanomaterials, *Materials Science and Engineering R: Reports*, Vol. 79, No. 1, pp. 1-40, 2014.
- [2] W. Qi, Nanoscopic Thermodynamics, *Accounts of Chemical Research*, Vol. 49, No. 9, pp. 1587-1595, 2016.
- [3] S. Malakpour, R. Ansari, M. Darvizeh, M. Sadeghi, Studying the mechanical properties of monolayer tungsten disulfide (WS₂) nanosheets, *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 14, No. 5, pp. 11-14, 2014. (in Persian)
- [4] A. Shoostari, D. Dastani Mobarekeh, Nonlinear free vibration of a single layered nanoplate based on the nonlocal elasticity, *Modares Mechanical Engineering*, Vol. 13, No. 15, pp. 223-236, 2014. (in Persian)
- [5] M. Jamshidian, P. Thamburaja, T. Rabczuk, A continuum state variable theory to model the size-dependent surface energy of nanostructures, *Physical Chemistry Chemical Physics*, Vol. 17, No. 38, pp. 25494-25498, 2015.
- [6] M. A. Attia, F. F. Mahmoud, Size-dependent behavior of viscoelastic nanoplates incorporating surface energy and microstructure effects, *Mechanical Sciences*, Vol. 123, pp. 117-132, 2017.
- [7] M. R. Barati, H. Shahverdi, Vibration analysis of multi-phase nanocrystalline