



# Calculating the Size-dependent Surface Energy of Metallic Spherical Nanoparticles and Nanocavities Using Molecular Dynamics

## ARTICLE INFO

### Article Type

Original Research

### Authors

Ashrafnia S.A.<sup>1</sup> MSc,  
Jamshidian M.\*<sup>1</sup> PhD

### How to cite this article

Ashrafnia S.A, Jamshidian M. Calculating the Size-dependent Surface Energy of Metallic Spherical Nanoparticles and Nanocavities Using Molecular Dynamics. Modares Mechanical Engineering, 2019;19(4): 1001-1007.

<sup>1</sup>Department of Mechanical Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran

### \*Correspondence

Address: Department of Mechanical Engineering, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran. Postal Code: 8415683111  
Phone: +98 (31) 33915265  
Fax: +98 (31) 33912627  
jamshidian@cc.iut.ac.ir

### Article History

Received: November 25, 2018  
Accepted: November 27, 2018  
ePublished: April 06, 2019

## ABSTRACT

The unique characteristics of nanostructures are mainly due to their large surface to volume ratio. One of the most important quantities in investigating the surface properties of materials is the surface energy. Therefore, calculating the surface energy is necessary for the proper understanding of the behavior and properties of nanostructured materials. The present study investigates the size-dependent surface energy of crystalline nanoparticles and nanocavities of aluminum, silver, copper, and iron. For this purpose, spherical nanoparticles and nanocavities with different radiuses are modeled by molecular dynamics simulations and their surface energy is obtained. The simulation results demonstrate that for nanoparticles and nanocavities with sufficiently small radiuses in the range of a few nanometers, the surface energy depends on the size of the nanostructure. For spherical nanoparticles, the surface energy increases with increasing nanoparticle radius, while for the spherical nanocavities, the surface energy decreases by increasing nanocavity radius. Also, the surface energy variation with size is more intense for nanocavities in comparison with nanoparticles. By increasing the radius, the surface energy of nanoparticles and nanocavities approaches to an asymptotical value, which is the surface energy of a crystalline flat surface or the Gibbs surface energy for the crystallographic surface orientation with the maximum surface energy.

**Keywords** Surface Energy; Nanoparticle; Nanocavity; Molecular Dynamics

## CITATION LINKS

- [1] Studying the mechanical properties of monolayer tungsten disulfide (WS<sub>2</sub>) nanosheets
- [2] Nonlinear free vibration of a single layered nanoplate based on the nonlocal elasticity
- [3] Calculation of size-dependent surface energy of metallic nanoplates using molecular dynamics simulations
- [4] Thermodynamics at the nanoscale: A new approach to the investigation of unique physicochemical properties of nanomaterials
- [5] Nanoscopic thermodynamics
- [6] The surface energy of metals
- [7] Atomistic origin, temperature dependence, and responsibilities of surface energetics: An extended broken-bond rule
- [8] Theoretical study of the surface energy, stress, and lattice contraction of silver nanoparticles
- [9] Atomistic calculations of surface energy of spherical copper surfaces
- [10] Modeling size effects on the surface free energy of metallic nanoparticles and nanocavities
- [11] The calculation of surface free energy based on embedded atom method for solid nickel
- [12] Molecular dynamics simulation of anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles
- [13] Size-dependent strain and surface energies of gold nanoclusters
- [14] On the geometry and thermodynamics of nanoclusters
- [15] Structure and surface energy of Au<sub>55</sub> nanoparticles: An ab initio study
- [16] An embedded-atom potential for the Cu-Ag system
- [17] A thermodynamic approach to determine accurate potentials for molecular dynamics simulations: Thermoelastic response of aluminum
- [18] Misfit-energy-increasing dislocations in vapor-deposited CoFe/NiFe multilayers
- [19] Development of new interatomic potentials appropriate for crystalline and liquid iron
- [20] The interpretation of protein structures: Estimation of static accessibility
- [21] Solvent accessible surface area and excluded volume in proteins: Analytical equations for overlapping spheres and implications for the hydrophobic effect
- [22] Areas, volumes, packing, and protein structure
- [23] Multilayer relaxation at the surface of fcc metals: Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Al
- [24] The calculation of the surface energy of high-index surfaces in metals at zero temperature
- [25] Interatomic interactions in the effective-medium theory
- [26] Surface energy density of metal nanostructures by Thomas-Fermi model

## محاسبه انرژی سطح وابسته به اندازه نانوذرات و نانوحفرات کروی فلزی به روش دینامیک مولکولی

سیدعلیرضا اشرف‌نیا MSc

دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

مصطفی جمشیدیان \* Phd

دانشکده مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران

### چکیده

ویژگی‌های منحصر به فرد نانوساختارها عمدتاً ناشی از نسبت سطح به حجم بالای آنها است. یکی از مهم‌ترین کمیت‌ها برای بررسی ویژگی‌های سطحی مواد، انرژی سطح آنها است. از این رو، محاسبه انرژی سطح برای درک صحیح رفتار و ویژگی‌های مواد نانوساختار امری ضروری است. پژوهش حاضر به بررسی انرژی سطح وابسته به اندازه نانوذرات و نانوحفرات کریستالی فلزات آلومینیوم، نقره، مس و آهن می‌پردازد. بدین منظور برای هر فلز، نانوذرات و نانوحفرات کروی با شعاع‌های مختلف به روش دینامیک مولکولی شبیه‌سازی شده و انرژی سطح آنها به دست آمده است. نتایج شبیه‌سازی نشان می‌دهد که برای نانوذرات و نانوحفرات با شعاع‌های به اندازه کافی کوچک در محدوده چندنانومتر، انرژی سطح به اندازه نانوساختار وابسته است. برای نانوذرات کروی، انرژی سطح با افزایش شعاع نانوذره افزایش می‌یابد، در حالی که برای نانوحفرات کروی با افزایش شعاع حفره، انرژی سطح کاهش پیدا می‌کند. همچنین، تغییرات انرژی سطح بر حسب اندازه برای نانوحفرات، شدیدتر از نانوذرات است. انرژی سطح نانوذرات و نانوحفرات با افزایش شعاع به یک مقدار حدی نزدیک می‌شود که این مقدار حدی، انرژی سطح تخت کریستالی یا انرژی سطح گیبس با جهت‌گیری کریستالی دارای بیشترین انرژی سطح است.

**کلیدواژه‌ها:** انرژی سطح، نانوذره، نانوحفره، دینامیک مولکولی

تاریخ دریافت: ۱۳۹۷/۰۹/۰۴

تاریخ پذیرش: ۱۳۹۷/۰۹/۰۶

\* نویسنده مسئول: jamshidian@cc.iut.ac.ir

### ۱- مقدمه

در دهه‌های اخیر، توجه بسیاری از محققان به حوزه نانوفناوری جلب شده. تا جایی که در سال ۲۰۱۵ حدود ۱۰٪ کل مقالات منتشرشده به حوزه نانو اختصاص داده شده است. دلیل این امر، توسعه فناوری‌هایی است که امکان تولید دقیق و تغییر مواد در مقیاس اتمی و مولکولی را ممکن می‌سازد. با وجود پیشرفت‌های بزرگ در تولید نانومواد، هنوز فهم دقیقی از رفتار این مواد در مقیاس نانو به دست نیامده است. مواد در مقیاس نانو ویژگی‌های بسیار متفاوتی را نسبت به مقیاس ماکرو نشان می‌دهند. برای نمونه، پژوهش‌های پیشین نشان داده‌اند که خواص مکانیکی<sup>[1]</sup> و رفتار ارتعاشی<sup>[2]</sup> نانوصفحات، تفاوت‌های قابل ملاحظه‌ای با خواص و رفتار صفحات در مقیاس مهندسی دارند. از مهم‌ترین عوامل این تغییرات شدید در خواص مواد در مقیاس نانو می‌توان به افزایش نسبت سطح به حجم و ایجاد محدودیت کوانتومی اشاره کرد.

افزایش نسبت سطح به حجم باعث افزایش اثرات سطح می‌شود و این مساله تأثیرات زیادی بر رفتار ماده در مقیاس نانو خواهد داشت<sup>[3-5]</sup>. اتم‌های سطح جامد، نسبت به اتم‌های توده‌ای، در همسایگی اتم‌های کمتری قرار گرفته‌اند، بنابراین انرژی بیشتری دارند. این خاصیت می‌تواند به‌طور قابل ملاحظه‌ای ویژگی‌های نانوساختارهای دارای نسبت سطح به حجم بالا را تحت تأثیر قرار دهد. مهم‌ترین ویژگی برای توصیف اثرات سطح، انرژی آزاد سطح یا انرژی سطح است. انرژی سطح می‌تواند به‌عنوان کار بازگشت‌پذیر مورد نیاز برای تشکیل واحد سطح جدید تعبیر شود.

برش جسم جامد به دو قسمت، باعث مصرف انرژی می‌شود. اگر فرآیند برش به‌صورت برگشت‌پذیر صورت بگیرد، براساس قانون بقای انرژی، انرژی مصرف‌شده در فرآیند برش برابر با انرژی موجود در دو قطعه است. بنابراین انرژی سطح برابر با انرژی مصرف‌شده در فرآیند برش تقسیم بر سطح جدید تشکیل شده است. اما در عمل، این تنها برای سطحی صحیح است که در همان لحظه و در خلأ کامل شکل گرفته باشد. در عمل، این نواحی سطحی تشکیل‌شده، نواحی ناپایداری هستند که با گذشت زمان طی فرآیند آسایش اتم‌های سطحی، ساختار جدیدی به خود می‌گیرند. این فرآیند آسایش منجر به کاهش انرژی سطح می‌شود. یکی از اولین محاسبات عددی در زمینه محاسبه انرژی سطح، توسط ویتوس و همکاران<sup>[6]</sup> صورت گرفته است. آنها با استفاده از نظریه تابع چگالی، پایگاه داده‌ای برای انرژی سطح شصت فلز ایجاد کردند.

در سال‌های اخیر، پژوهش‌های بسیاری در زمینه بررسی انرژی سطح نانوذرات و وابستگی آن به دیگر کمیت‌ها از قبیل دما، فشار و اندازه انجام شده است. ژائو و همکاران<sup>[7]</sup> با بررسی انرژی سطح پیشنهاد دادند که دو مفهوم تکمیلی به توصیف این انرژی اضافه شوند. این دو مفهوم جدید، یکی چگالی انرژی سطح به‌دست‌آمده در واحد حجم در اتم‌های لایه سطحی و دیگری انرژی پیوستگی باقیمانده برای هر اتم با توجه به کاهش مرتبه پیوند حین تشکیل سطح جدید هستند. مورد اول، استحکام و الاستیسیته سطح را تحت تأثیر قرار می‌دهد، در حالی که مورد دوم، پایداری ساختاری و حرارتی سطح را مشخص می‌کند. آنها با تأکید بر این نکته که انرژی همیشه یک کمیت وابسته به حجم است، بیان انرژی سطح در واحد حجم لایه سطحی را مناسب‌تر از بیان آن در واحد سطح بدون در نظر گرفتن ضخامت لایه سطحی دانسته‌اند. بر مبنای این تعریف جدید از انرژی سطح، آنها وابستگی انرژی سطح نانوساختارها در واحد حجم به اندازه را بررسی کردند و نشان دادند که انرژی سطح نانوذرات با کاهش اندازه افزایش می‌یابد.

مدلسازی و همکاران<sup>[8]</sup>، انرژی سطح نانوذرات کروی نقره و وابستگی آن به اندازه را با استفاده از دو روش اتم افزوده و ترکیبی از روش اب‌اینیشیو و نظریه تابع چگالی بررسی کردند. در این پژوهش، شش ذره آلومینیوم در حالت کریستالی با اندازه‌های مختلف مورد مطالعه قرار گرفته‌اند. وابستگی انرژی سطح به اندازه نانوذره به این صورت گزارش شده است که با افزایش اندازه نانوذرات، انرژی سطح آنها کاهش می‌یابد و در بی‌نهایت به مقدار آن در حالت توده‌ای میل می‌کند.

بیان و همکاران<sup>[9]</sup>، انرژی سطح و چگالی انرژی سطح نانوذرات و نانوحفرات مس را در حالت کریستالی مورد مطالعه قرار دادند. در این پژوهش، با استفاده از شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی مشاهده شده که توزیع چگالی انرژی سطح در سطح نانوذرات و نانوحفرات کروی یکنواخت نبوده و این عدم یکنواختی در نمونه‌های کوچک‌تر مشهودتر است. بررسی وابستگی انرژی سطح به اندازه در این پژوهش نشان داده که این وابستگی به اندازه در ابعاد کمتر از ۴ نانومتر بیشتر است. با این وجود، در این پژوهش برای تغییرات انرژی سطح با اندازه نانوذرات روند خاصی مشاهده نشده، به‌طوری که با افزایش اندازه نانوذرات در بعضی نمونه‌ها، انرژی سطح افزایش و در برخی دیگر کاهش یافته است. در نهایت، نشان داده شده است که با افزایش اندازه نانوساختار به بیش از حدود ۱۰ نانومتر، انرژی سطح نانوذرات و نانوحفرات هر دو به انرژی سطح کریستالی با بیشترین انرژی سطح میل می‌کند.

ژیانگ و همکاران<sup>[10]</sup> با استفاده از تئوری مطرح‌شده توسط ژائو و

خوبی دارد.

با توجه به این که دانستن انرژی سطح نانوذرات و نانوحفرات می‌تواند اطلاعات بسیاری از نحوه رفتار این نانوساختارها به دست دهد و از طرفی تاکنون بیان دقیقی از وابستگی آن به اندازه نانوساختار بیان نشده است، محاسبه انرژی سطح وابسته به اندازه نانوذرات و نانوحفرات امری ضروری به نظر می‌رسد. از این رو در این مقاله، سعی بر آن است تا با استفاده از روش محاسباتی دینامیک مولکولی، انرژی سطح نانوذرات و نانوحفرات فلزی کریستالی با ساختارهای شبکه مکعبی مرکز پر (BCC) و مکعبی مراکز وجوه پر (FCC) محاسبه شود و وابستگی آن به اندازه مورد بررسی قرار گیرد. شایان ذکر است که در پژوهش‌های پیشین تاکنون محاسبه انرژی سطح به روش دینامیک مولکولی براساس سطح گذرنده از مرکز اتم‌ها بوده است. نظر به این که در مقیاس نانو تفاوت سطح گذرنده از مرکز اتم‌ها و سطح واندروالسی نانوساختار قابل توجه است، استفاده از تعریف جدیدی از سطح در مقیاس نانو ضروری به نظر می‌رسد. از این رو در پژوهش حاضر، برای نخستین بار از سطح قابل دسترسی (ASA) یا سطح قابل دسترسی حلال (SASA) برای محاسبه انرژی سطح نانوذرات و نانوحفرات استفاده شده است.

## ۲- روش شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

روش دینامیک مولکولی، یکی از قوی‌ترین ابزارهای بررسی مواد در مقیاس اتمی و مولکولی است. در پژوهش حاضر، شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی با استفاده از نرم‌افزار LAMMPS انجام شده است. برای انجام شبیه‌سازی‌ها از پتانسیل‌های اتم افزوده (EAM) استفاده شده است. پیش از این، این پتانسیل به‌طور گسترده برای بررسی رفتار فلزات استفاده شده است. این پتانسیل با معادله ۱ به‌صورت زیر بیان می‌شود:

$$E_{\text{Coh}} = \sum_i G_i \left( \sum_{j \neq i} \rho_j^a (R_{ij}) \right) + \frac{1}{2} \sum_{i,j} U_{ij} (R_{ij}) \quad (1)$$

در رابطه ۱،  $E_{\text{Coh}}$  انرژی چسبندگی،  $G$  انرژی افزودن،  $\rho^a$  میانگین کروی چگالی الکترون اتمی و  $U$  اندرکنش دوجسمی است. انرژی افزودن به‌عنوان اندرکنش بین یک اتم با ابر الکترونی پس‌زمینه تعریف می‌شود.

پتانسیل مورد استفاده برای نقره توسط ویلیامز و همکاران [16]، برای آلومینیوم توسط ویینی و همکاران [17]، برای مس توسط ژو و همکاران [18] و برای آهن توسط مندلو و همکاران [19] ارایه شده است. زمان شبیه‌سازی هر نمونه ۱۵۰۰۰ گام زمانی و هر کدام به مدت ۰/۰۰۱ پیکوثانیه در نظر گرفته شده است. در خلال این بازه زمانی، به اتم‌ها که در شبکه کریستالی در ابتدا به‌صورت منظم چیده شده‌اند، زمان کافی داده می‌شود تا به آرایش پایدار برسند. پایداری پیکربندی اتمی نهایی با بررسی همگرایی انرژی کل ذره طی این بازه زمانی مشخص می‌شود. به‌منظور کاهش اثرات دمایی در محاسبه انرژی سطح، همه شبیه‌سازی‌ها در دمای یک‌کلوین انجام شده و در شبیه‌سازی‌ها از (NVT ensemble) استفاده شده است.

## ۳- محاسبه انرژی سطح

انرژی سطح نانوذرات و نانوحفرات شامل تعداد مشخص اتم را می‌توان با محاسبه انرژی مازاد نانوساختار دارای سطوح آزاد نسبت به زمانی که همین تعداد اتم در یک ساختار شبکه‌ای توده‌ای با

همکاران [7]، انرژی سطح را برای نانوذرات آلومینیوم، طلا و مس و همچنین نانوحفرات مس محاسبه کردند. در این پژوهش نیز انرژی سطح در واحد حجم بیان شده است. آنها مشاهده کردند که با افزایش اندازه، انرژی سطح نانوذرات، افزایش و انرژی سطح نانوحفرات کاهش می‌یابد.

لو و همکاران [11] به‌منظور محاسبه دقیق انرژی سطح جامدات فلزی با استفاده از روش دینامیک مولکولی، پتانسیل اتم افزوده را بهبود بخشیده و انرژی سطح نیکل را هم در حالت توده‌ای و هم برای نانوذرات محاسبه کردند. آنها با اشاره به این که پتانسیل اتم افزوده در مواردی، انرژی سطح را کمتر از مقدار واقعی آن گزارش می‌کند، از یک اصلاح تحلیلی چگالی بار برای انرژی افزودن اتم استفاده کرده و پتانسیل اتم افزوده را برای محاسبه انرژی سطح بهبود بخشیده‌اند. آنها از پتانسیل بهبودیافته برای محاسبه وابستگی انرژی سطح به دما و محاسبه انرژی سطح نانوذرات استفاده کردند. در این پژوهش، تطابق مناسبی با خطای حدود ۵٪ با نتایج تجربی گزارش شده است، در حالی که این خطا برای پتانسیل اتم افزوده تا ۵۰٪ نیز می‌رسد. آنها با محاسبه انرژی سطح برای نانوذرات نیکل با اندازه‌های مختلف بین ۲/۵ تا ۲۰ نانومتر نشان داده‌اند که با افزایش اندازه نانوذرات، انرژی سطح افزایش می‌یابد.

وکه‌که و همکاران [12]، انرژی سطح نانوذرات کروی آنتاز با اندازه‌های ۲ تا ۶ نانومتر را در شرایط دمایی مختلف به‌کمک شبیه‌سازی دینامیک مولکولی مطالعه کردند. آنها نشان دادند که انرژی سطح نانوذرات آنتاز با افزایش اندازه افزایش می‌یابد و به یک مقدار حدی می‌رسد که پس از آن تغییرات چشم‌گیری در این کمیت قابل مشاهده نیست. در این پژوهش، کروی بودن نانوذرات نیز بررسی شده و نشان داده شده است که این ویژگی با افزایش دما کاهش می‌یابد.

علی و همکاران [13] انرژی سطح نانوذرات طلا و وابستگی آن به دما و اندازه را به‌وسیله شبیه‌سازی دینامیک مولکولی مورد بررسی قرار دادند. آنها مشاهده کردند که در دمای صفر مطلق، انرژی سطح نانوذرات با افزایش اندازه کاهش می‌یابد، در حالی که این روند برای دماهای بالاتر معکوس است، یعنی انرژی سطح نانوذرات با افزایش اندازه افزایش می‌یابد.

در پژوهشی در زمینه ویژگی‌های ترمودینامیک و هندسی نانوذرات، بلاشچنکو [14] با استفاده از روش دینامیک مولکولی و پتانسیل اتم افزوده، انرژی سطح نانوذرات را در اندازه‌ها و دماهای مختلف محاسبه کرده است. در این پژوهش، انرژی سطح نانوذرات آرگون، نقره، روی و آهن در دماهای متفاوت محاسبه شده است. برای همه این مواد و در همه دماها نشان داده شده است که انرژی سطح با افزایش اندازه نانوذرات کاهش می‌یابد. بلاشچنکو [14] به‌عنوان یک نتیجه بیان می‌کند که وابستگی انرژی سطح نانوذرات به اندازه برای نانوذرات با تعداد اتم‌های کمتر از حداقل ۲۰۰۰ اتم، بیشتر به چگونگی تعریف سطح تعریف وابسته است.

هوک و همکاران [15] با توجه به اختلاف نظرهای موجود در مورد وابستگی انرژی سطح به اندازه، تعریف جامعی از سطح ارایه کردند و برای نمونه، یک نانوذره طلا را مورد بررسی قرار دادند. آنها اظهار داشته‌اند که تعریف سطح براساس موقعیت اتم‌ها غیردقیق است و به‌جای آن بایستی از سطحی بر مبنای ابر الکترونی اطراف اتم‌ها و توزیع چگالی جرمی آنها استفاده کرد. آنها با این تعریف از سطح، انرژی سطح نانوذره طلا را با استفاده از روش اب‌اینیشیو محاسبه کردند. نتایج به‌دست‌آمده از این پژوهش با رابطه کلوین همخوانی

مکعبی مراکز وجوه پر و مکعبی مرکز پر به ترتیب از معادلات ۳ و ۴ محاسبه می‌شود:

$$r_{FCC} = \sqrt[3]{\frac{3}{16\pi}} l_c \quad (۳)$$

$$r_{BCC} = \sqrt[3]{\frac{3}{8\pi}} l_c \quad (۴)$$

با داشتن سطح، شعاع نانوذره یا نانوحفره با در نظر گرفتن آن به صورت کره کامل و از طریق ارتباط سطح و شعاع کره طبق معادله ۵ به دست می‌آید:

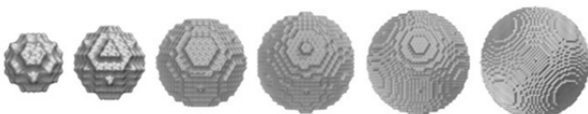
$$r = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{A}{\pi}} \quad (۵)$$

لازم به ذکر است که فرض کروی بودن در روند محاسبه انرژی سطح تأثیری ندارد، چرا که سطح و انرژی مازاد نانوذره یا نانوحفره مستقل از فرض کروی بودن محاسبه می‌شوند. فرض کروی بودن، تنها در محاسبه شعاع به عنوان یک معیار برای معرفی اندازه نانوذره یا نانوحفره اثر دارد.

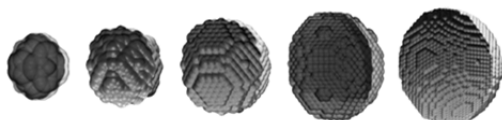
#### ۵- نتایج شبیه‌سازی

شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی برای سه فلز آلومینیوم، نقره و مس با ساختار شبکه مکعبی مراکز وجوه پر و فلز آهن با ساختار شبکه مکعبی مرکز پر اجرا شده‌اند. برای هر ماده، شش نانوذره و شش نانوحفره کروی در اندازه‌های مختلف مدل‌سازی شده است و وابستگی انرژی سطح به اندازه با استفاده از نتایج شبیه‌سازی دینامیک مولکولی بررسی می‌شود.

به عنوان نمونه، در شکل ۲ نمای سطوح نانوذرات کریستالی نقره با اندازه‌های مختلف نشان داده شده است. این نانوذرات به ترتیب از کوچک به بزرگ شامل ۱۴۱، ۴۵۹، ۲۱۲۳، ۵۷۵۹، ۱۶۷۵۷ و ۵۶۳۷۵ اتم هستند. مقادیر شعاع نانوذرات نشان داده شده در شکل ۲ به ترتیب از کوچک به بزرگ برابر با ۱۰/۶، ۱۵/۳، ۲۳/۷، ۳۳/۶، ۴۵/۲ و ۶۷/۶ آنگستروم هستند. همچنین در شکل ۳، نمای سطوح نانوحفرات کریستالی نقره با اندازه‌های مختلف نمایش داده شده است. شعاع این نانوحفرات به ترتیب از کوچک به بزرگ برابر با ۶/۳۸، ۱۱/۵۳، ۲۰/۰۹، ۲۸/۹۴ و ۴۲/۲۹ آنگستروم است.



شکل ۲) نمای سطوح نانوذرات کریستالی نقره با اندازه‌های مختلف



شکل ۳) نمای سطوح نانوحفرات کریستالی نقره با اندازه‌های مختلف

در شکل‌های ۲ و ۳ مشاهده می‌شود که نانوذرات و نانوحفرات بزرگ‌تر، هندسه کروی تری نسبت به نانوذرات و نانوحفرات کوچک‌تر دارند. از آنجایی که این نانوذرات و نانوحفرات با جداسازی اتم‌ها از یک توده کریستالی به کمک یک کره کامل ایجاد می‌شوند و دارای نزدیک‌ترین هندسه به کره کامل هستند، بنابراین فرض کروی بودن و

مرزهای تکرارشونده قرار دارند. به دست آورد. انرژی سطح نانوذرات و نانوحفرات با استفاده از معادله ۲ به صورت زیر قابل محاسبه است:

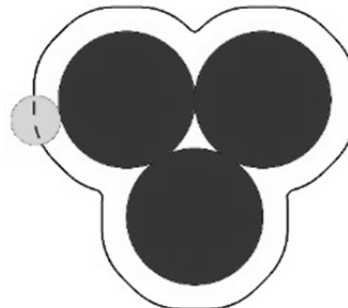
$$\gamma_s = \frac{NE^b - E^p}{A} \quad (۲)$$

در این رابطه،  $\gamma_s$  انرژی سطح،  $N$  تعداد اتم‌های نانوذره یا نانوحفره،  $E^p$  انرژی یک اتم در حالت توده‌ای،  $E^b$  انرژی کل نانوذره یا نانوحفره و  $A$  سطح نانوذره یا نانوحفره است.

برای محاسبه انرژی اتم‌ها در حالت توده‌ای، یک ساختار شبکه‌ای توده‌ای با مرزهای تکرارشونده شبیه‌سازی شده و انرژی یک اتم در حالت توده‌ای محاسبه شده است. نانوذرات و نانوحفرات شبیه‌سازی شده در پژوهش حاضر با استفاده از جداسازی و نگهداری اتم‌های داخل (برای نانوذرات) یا خارج (برای نانوحفرات) یک توده کریستالی اتم‌ها به کمک یک کره کامل ایجاد شده است. از این رو، نانوذرات و نانوحفرات کریستالی ایجاد شده دارای نزدیک‌ترین هندسه ممکن به کره کامل هستند. انرژی کل نانوذره یا نانوحفره دارای مرزهای آزاد، پس از رسیدن به آسایش و آرایش پایدار محاسبه شده است.

#### ۴- محاسبه سطح

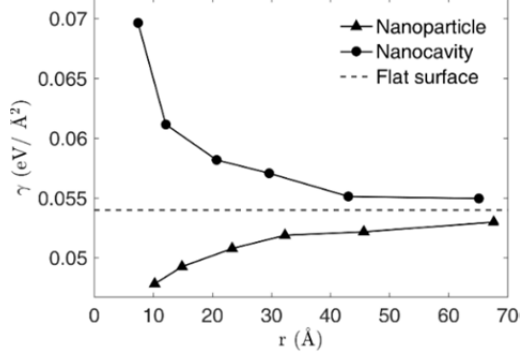
در بحث انرژی سطح وابسته به اندازه نانوذرات و نانوحفرات، کمیت تعیین‌کننده‌ای که باعث ایجاد اختلاف در نتایج می‌شود، سطح نانوذره یا نانوحفره است. با توجه به این که در شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی در مقیاس اتمی، ماده به صورت گسسته تعریف می‌شود، تعریف کمیت‌های پیوسته مانند مساحت سطح نانوساختار باید با دقت و ظرافت انجام شود. همان گونه که در مقدمه اشاره شد، سطح محاسبه شده برای نانوساختارها در پژوهش حاضر، سطح قابل دسترسی یا قابل دسترسی حلال است. این سطح مطابق با شکل ۱ با چرخاندن یک گوی کاوشگر روی سطح اتم‌های خارجی و براساس موقعیت مرکز گوی در هر لحظه تعریف می‌شود. این سطح در ابتدا توسط لی و ریچاردز [20] ابداع و معمولاً توسط الگوریتم ارایه شده توسط ریچموند [21] محاسبه می‌شود. در ابتدا گوی روی مرکز هسته اتم‌ها قرار می‌گرفت، اما پس از آن، ریچاردز [22] این سطح را اصلاح کرد و پیشنهاد داد تا گوی روی سطح و اندروالس قرار بگیرد. در شکل ۱، دایره‌های بزرگ نشان‌دهنده سطح و اندروالس اتم‌ها و خط مشکی نشان‌دهنده سطح قابل دسترسی است.



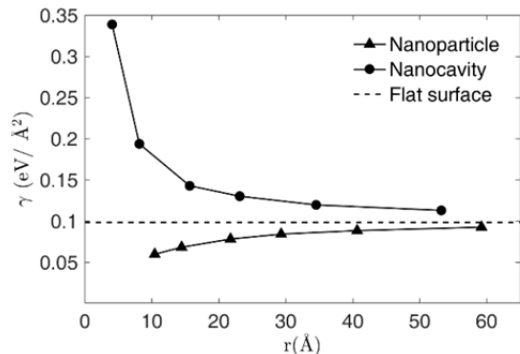
شکل ۱) نمایش سطح قابل دسترسی

سطح نانوذره یا نانوحفره در شبیه‌سازی‌ها با استفاده از نرم‌افزار VMD و دستور محاسبه سطح قابل دسترسی حلال محاسبه شده است. شعاع گوی کاوشگر براساس پارامتر شبکه  $l_c$ ، برای شبکه‌های

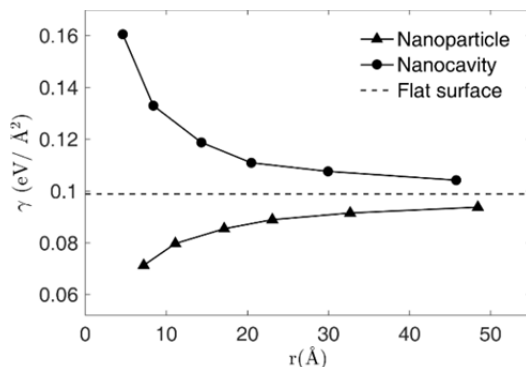




نمودار ۲) انرژی سطح وابسته به اندازه نانوذرات و نانوحفرات آلومینیوم



نمودار ۳) انرژی سطح وابسته به اندازه نانوذرات و نانوحفرات مس



نمودار ۴) انرژی سطح وابسته به اندازه نانوذرات و نانوحفرات آهن

همان گونه که در نمودارهای ۴-۱ مشاهده می‌شود، برای نانوذرات و نانوحفرات از فلزات مختلف در محدوده شعاع چندنانومتر، انرژی سطح به اندازه مشخصه نانو ساختار وابسته است. به بیان دقیق‌تر، برای نانوذرات کروی، انرژی سطح با افزایش شعاع نانوذره افزایش می‌یابد، در حالی که برای نانوحفرات کروی، انرژی سطح با افزایش شعاع نانوحفره کاهش می‌یابد. نرخ تغییرات انرژی سطح وابسته به اندازه برای مقادیر کوچک‌تر شعاع نانوذره یا نانوحفره شدیدتر بوده و با افزایش شعاع به صورت نمایی به یک مقدار حدی که همان انرژی سطح گیبس پیشینه است، میل می‌کند. برای همه فلزات، انرژی سطح نانوذره همیشه کمتر از انرژی سطح گیبس پیشینه بوده، در حالی که انرژی سطح نانوحفره همیشه بیشتر از انرژی سطح گیبس پیشینه است.

کاهش انرژی سطح نانوذره و افزایش انرژی سطح نانوحفره با کاهش شعاع را می‌توان به آزادی بیشتر اتم‌های سطحی در نانوذرات نسبت به اتم‌های سطحی نانوحفرات نسبت داد. با توجه به این که اتم‌های سطحی نانوحفرات نسبت به اتم‌های سطحی نانوذرات، دارای تعداد بیشتری اتم‌های همسایه هستند، بنابراین از

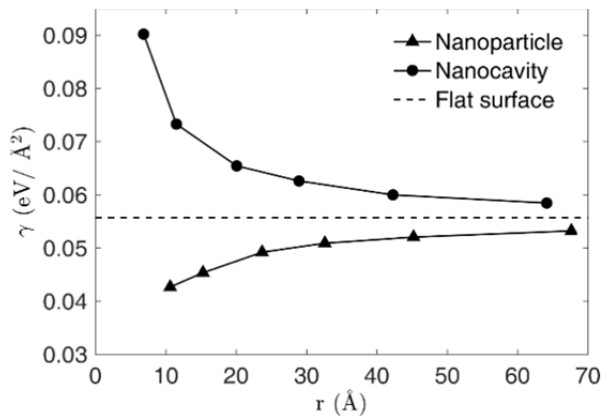
محاسبه شعاع آنها از معادله ۵ منطقی به نظر می‌رسد. همان گونه که قبلاً اشاره شد، بیان و همکاران [9] اظهار داشته‌اند که انرژی سطح نانوذرات و نانوحفرات با شعاع بسیار بزرگ، به انرژی سطح تخت کریستالی (انرژی سطح گیبس) با جهت‌گیری کریستالی دارای بیشترین انرژی سطح میل می‌کند. آنها همچنین بیان داشته‌اند که برای فلزات با ساختار شبکه مکعبی مراکز وجوه پر، بیشترین انرژی سطح گیبس مربوط به جهت‌گیری کریستالی (۱۱۰) و برای فلزات با ساختار شبکه مکعبی مرکز پر، بیشترین انرژی سطح گیبس مربوط به جهت‌گیری کریستالی (۱۰۰) است. بنابراین در پژوهش حاضر، برای فلزات آلومینیوم، نقره و مس، انرژی سطح گیبس با جهت‌گیری کریستالی (۱۱۰) و برای فلز آهن، انرژی سطح گیبس با جهت‌گیری کریستالی (۱۰۰) به‌عنوان بیشترین انرژی سطح تخت کریستالی محاسبه شده است. مقادیر انرژی سطح گیبس پیشینه برای فلزات مختلف در جدول ۱ آمده است.

جدول ۱) مقادیر انرژی سطح گیبس پیشینه بر حسب  $\text{mJ}/\text{m}^2$  برای فلزات مختلف و مقایسه با پژوهش‌های پیشین [23-25]

ماده	جهت‌گیری کریستالی	انرژی سطح (پژوهش حاضر)	انرژی سطح (پژوهش پیشین)	خطای نسبی
نقره	(۱۱۰)	۸۹۱/۷	۸۸۶/۹ [23]	۰/۵۵%
آلومینیوم	(۱۱۰)	۸۴۶/۹	۸۸۳ [25]	۲/۰۴%
مس	(۱۱۰)	۱۵۷۸/۱	۱۵۱۳/۹ [23]	۴/۲۴%
آهن	(۱۰۰)	۱۵۸۳/۳	۱۶۲۶ [24]	۲/۶۲%

به‌منظور اعتبارسنجی نتایج پژوهش حاضر، انرژی سطح گیبس به‌دست‌آمده از شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی حاضر با انرژی سطح گیبس به‌دست‌آمده از پژوهش‌های پیشین [23-25] در جدول ۱ مقایسه شده است. مقایسه مقادیر ارائه‌شده برای انرژی سطح گیبس و درصد خطای نسبی مربوطه در جدول ۱ نشان‌دهنده تطابق نزدیک با درصد خطای بسیار کم، بین نتایج پژوهش حاضر و نتایج پژوهش‌های پیشین [23-25] بوده که حاکی از اعتبار نتایج به‌دست‌آمده در پژوهش حاضر است.

نتایج به‌دست‌آمده از شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی برای انرژی سطح وابسته به اندازه نانوذرات و نانوحفرات برای فلزات آلومینیوم، نقره، مس و آهن به‌ترتیب در نمودارهای ۴-۱ نشان داده شده‌اند. در این نمودارها، انرژی سطح بر حسب شعاع نانوذره یا نانوحفره محاسبه‌شده از معادله ۵ رسم شده است. همچنین در این نمودارها، انرژی سطح گیبس پیشینه به‌صورت یک خط افقی رسم شده است.



نمودار ۱) انرژی سطح وابسته به اندازه نانوذرات و نانوحفرات نقره

محاسبه انرژی سطح وابسته به اندازه نانوذرات غیرکروی و سایر نانو ساختارها نظیر نانوسیم‌ها و نانولوله‌ها به روش دینامیک مولکولی اشاره نمود.

**تشکر و قدردانی:** نویسندگان مقاله از دانشگاه صنعتی اصفهان برای حمایت مادی و معنوی از این پژوهش تشکر می‌نمایند.  
**تاییدیه اخلاقی:** این مقاله تاکنون در نشریه دیگری (به طور کامل یا بخشی از آن) به چاپ نرسیده و همچنین برای بررسی و چاپ به نشریه دیگری ارسال نشده است. محتوای علمی این مقاله حاصل فعالیت علمی نویسندگان بوده و صحت و اعتبار نتایج بر عهده نویسندگان است.

**تعارض منافع:** مقاله حاضر هیچ گونه تعارض منافی با سازمان‌ها و اشخاص دیگر ندارد.

**سهم نویسندگان:** سیدعلیرضا اشرف‌نیا (نویسنده اول)، نگارنده مقدمه/روشناسی/پژوهشگر اصلی/تحلیلگر آماری/نگارنده بحث (۷۰٪)؛ مصطفی جمشیدیان (نویسنده دوم)، نگارنده مقدمه/پژوهشگر کمکی/نگارنده بحث (۳۰٪)

**منابع مالی:** منابع مالی خاصی برای انجام این تحقیق استفاده نشده است.

#### منابع

- 1- Malakpour S, Ansari R, Darvizeh M, Sadeghi M. Studying the mechanical properties of monolayer tungsten disulfide (WS<sub>2</sub>) nanosheets. *Modares Mechanical Engineering*. 2014;14(5):11-14. [Persian]
- 2- Shoostari A, Dastani Mobarekeh D. Nonlinear free vibration of a single layered nanoplate based on the nonlocal elasticity. *Modares Mechanical Engineering*. 2014;13(15):223-236. [Persian]
- 3- Dehghani A, Jamshidian M, Talaei MS, Silani M. Calculation of size-dependent surface energy of metallic nanoplates using molecular dynamics simulations. *Modares Mechanical Engineering*. 2018;17(11):447-452. [Persian]
- 4- Yang CC, Mai YW. Thermodynamics at the nanoscale: A new approach to the investigation of unique physicochemical properties of nanomaterials. *Materials Science and Engineering R Reports*. 2014;79(1):1-40.
- 5- Qi W. Nanoscopic thermodynamics. *Accounts of Chemical Research*. 2016;49(9):1587-1595.
- 6- Vitos L, Ruban AV, Skriver HL, Kollar J. The surface energy of metals. *Surface Science*. 1998;411(1-2):186-202.
- 7- Zhao M, Zheng W, Li J, Wen Z, Gu M, Sun CQ. Atomistic origin, temperature dependence, and responsibilities of surface energetics: An extended broken-bond rule. *Physical Review B*. 2007;75(8):085427.
- 8- Medasani B, Park YH, Vasiliev I. Theoretical study of the surface energy, stress, and lattice contraction of silver nanoparticles. *Physical Review B*. 2007;75(23):235436.
- 9- Bian J, Wang G, Feng X. Atomistic calculations of surface energy of spherical copper surfaces. *Acta Mechanica Sinica*. 2012;25(6):557-561.
- 10- Xiong Sh, Qi W, Cheng Y, Huang B, Wang M, Li Y. Modeling size effects on the surface free energy of metallic nanoparticles and nanocavities. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2011;13(22):10648-10651.
- 11- Luo W, Hu W, Su K, Liu F. The calculation of surface free energy based on embedded atom method for solid nickel. *Applied Surface Science*. 2013;265:375-378.
- 12- Okeke G, Hammond RB, Antony SJ. Molecular

آزادی عمل کمتری برای جابه‌جایی و رسیدن به آسایش برخوردارند. بنابراین برای یک شعاع یکسان، اتم‌های سطحی نانوحفره، انرژی بالاتری نسبت به اتم‌های سطحی نانوذره دارند که در مجموع، منجر به انرژی سطح بیشتر نانوحفره می‌شود. با افزایش شعاع نانو ساختار، اثر این پدیده کاهش می‌یابد و انرژی سطح نانوذرات و نانوحفرات به انرژی سطح تخت همگرا می‌شوند. همگرایی انرژی سطح وابسته به اندازه نانوذرات و نانوحفرات به انرژی سطح تخت کریستالی را می‌توان این گونه توجیه کرد که با افزایش شعاع نانو ساختار، سطح آن در مقدار حدی به یک صفحه تخت نزدیک می‌شود. بنابراین انرژی سطح نانوذره و نانوحفره برای شعاع‌های بسیار بزرگ به انرژی سطح تخت میل می‌کند. بررسی دقیق‌تر اثر وابستگی به اندازه انرژی سطح نانوذرات و نانوحفرات در نمودارهای ۴-۱ نشان می‌دهد که برای همه فلزات، تغییرات انرژی سطح نانوحفرات شدیدتر از تغییرات انرژی سطح نانوذرات است. به بیان دیگر، در یک شعاع یکسان، قدر مطلق تفاوت انرژی سطح نانوحفره و انرژی سطح گیبس بیشینه از قدر مطلق تفاوت انرژی سطح نانوذره و انرژی سطح گیبس بیشینه بیشتر است. شایان ذکر است که این مشاهده با یافته‌های سورن‌لای و چیو<sup>[26]</sup> در زمینه محاسبه انرژی سطح وابسته به اندازه نانوذرات و نانوحفرات با استفاده از مدل توماس- فرمی تطابق دارد.

#### ۶- جمع‌بندی

در پژوهش حاضر، با استفاده از شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی، انرژی سطح نانوذرات و نانوحفرات کروی برای فلزات آلومینیوم، نقره و مس با ساختار شبکه مکعبی مراکز وجوه پر و فلز آهن با ساختار شبکه مکعبی مرکز پر محاسبه شد. به منظور بررسی اثرات اندازه مشخصه نانو ساختار بر انرژی سطح نانوذرات و نانوحفرات، برای هر فلز، شش نانوذره و شش نانوحفره در اندازه‌های متفاوت به کمک روش دینامیک مولکولی شبیه‌سازی شد. همچنین، برای فلزات مذکور، انرژی سطح گیبس برای صفحه تخت کریستالی با جهت‌گیری کریستالی دارای بیشترین انرژی سطح به دست آمد. در مقایسه انرژی سطح گیبس به دست آمده از شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی در پژوهش حاضر با انرژی سطح گیبس گزارش شده در پژوهش‌های پیشین، تطابق نزدیکی با درصد خطای بسیار کم ملاحظه شد که حاکی از اعتبار نتایج حاصل از تحقیق حاضر است.

نتایج شبیه‌سازی‌های دینامیک مولکولی نشان داده است که در محدوده شعاع چندنانومتر، انرژی سطح نانوذرات و نانوحفرات به اندازه مشخصه نانو ساختار وابسته است. به بیان دقیق‌تر، با کاهش شعاع نانو ساختار، انرژی سطح نانوذرات کاهش، ولی انرژی سطح نانوحفرات افزایش می‌یابد. همچنین، تغییرات انرژی سطح بر حسب شعاع برای نانوحفرات شدیدتر از نانوذرات است. انرژی سطح نانوذرات و نانوحفرات با افزایش شعاع به صورت نمایی، به انرژی سطح گیبس برای صفحه تخت کریستالی با جهت‌گیری کریستالی دارای بیشترین انرژی سطح میل می‌کند.

با توجه به آنچه در مقدمه گفته شد، مطالعه انرژی سطح نانو ساختارها امکان پیش‌بینی سایر ویژگی‌های فیزیکی- شیمیایی آنها را میسر می‌سازد. بنابراین، نتایج به دست آمده از پژوهش حاضر، برای روند تغییرات انرژی سطح نانوذرات و نانوحفرات کروی می‌تواند به عنوان داده‌های ورودی برای پیش‌بینی روند تغییرات سایر ویژگی‌های فیزیکی- شیمیایی این نانو ساختارها مورد استفاده قرار گیرد. در پایان، به عنوان فعالیت‌های آتی می‌توان به

appropriate for crystalline and liquid iron. *Philosophical Magazine*. 2003;83(35):3977-3994.

20- Lee B, Richards FM. The interpretation of protein structures: Estimation of static accessibility. *Journal of Molecular Biology*. 1971;55(3):379-400.

21- Richmond TJ. Solvent accessible surface area and excluded volume in proteins: Analytical equations for overlapping spheres and implications for the hydrophobic effect. *Journal of Molecular Biology*. 1984;178(1):63-89.

22- Richards FM. Areas, volumes, packing, and protein structure. *Annual Review of Biophysics and Bioengineering*. 1977;6:151-176.

23- Ning T, Yu Q, Ye Y. Multilayer relaxation at the surface of fcc metals: Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Al. *Surface Science*. 1988;206(1-2):L857-L863.

24- Wang X, Jia Y, Yao Q, Wang F, Ma J, Hu X. The calculation of the surface energy of high-index surfaces in metals at zero temperature. *Surface Science*. 2004;551(3):179-188.

25- Jacobsen KW, Norskov JK, Puska MJ. Interatomic interactions in the effective-medium theory. *Physical Review B*. 1987;35(14):7423.

26- Soon Lai W, Chiu CH. Surface energy density of metal nanostructures by Thomas-Fermi model. *Applied Physics Letters*. 2011;99(3):031905.

dynamics simulation of anatase TiO<sub>2</sub> nanoparticles. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2013;13(2):1047-1052.

13- Ali S, Myasnichenko VS, Neyts EC. Size-dependent strain and surface energies of gold nanoclusters. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2016;18(2):792-800.

14- Belashchenko DK. On the geometry and thermodynamics of nanoclusters. *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2015;89(3):516-530.

15- Holec D, Fischer FD, Vollath D. Structure and surface energy of Au<sub>55</sub> nanoparticles: An ab initio study. *Computational Materials Science*. 2017;134:137-144.

16- Williams PL, Mishin Y, Hamilton JC. An embedded-atom potential for the Cu-Ag system. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. 2006;14(5):817-833.

17- Winey JM, Kubota A, Gupta YM. A thermodynamic approach to determine accurate potentials for molecular dynamics simulations: Thermoelastic response of aluminum. *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. 2009;17(5):055004.

18- Zhou XW, Johnson RA, Wadley HNG. Misfit-energy-increasing dislocations in vapor-deposited CoFe/NiFe multilayers. *Physical Review B*. 2004;69(14):144113.

19- Mendeleev MI, Han S, Srolovitz DJ, Ackland GJ, Sun DY, Asta M. Development of new interatomic potentials