

УДК 539
УКПП
№ держреєстрації 0117U003923
Інв. №

Міністерство освіти і науки України
Сумський державний університет (СумДУ)
40007, м. Суми, вул. Р.-Корсакова, 2: тел. (0542) 33-41-08, факс (0542) 33-40-49

ЗАТВЕРДЖУЮ
Проректор з наукової роботи
д-р фіз.-мат. наук, проф.

_____ А. М. Черноус

ЗВІТ
ПРО НАУКОВО-ДОСЛІДНУ РОБОТУ
**Фізичні властивості двовимірних наноматеріалів та металевих
наночастинок**
**МОДЕЛЮВАННЯ АДСОРБЦІЇ МЕТАЛЕВИХ НАНОЧАСТИНОК НА
ПОВЕРХНІ ДВОВИМІРНИХ НАНОМАТЕРІАЛІВ**
(остаточний)

Керівник НДР
кандидат фіз.-мат. наук, доцент

В. М. Борисюк

2020

Рукопис закінчено 20 вересня 2020 р.

Результати цієї роботи розглянуто на засіданні наукової ради СумДУ, протокол від 24.09.2020 № 2

СПИСОК АВТОРІВ

Керівник НДР, канд. фіз.-мат. наук (20.09.2020)	В. М. Борисюк (вступ, розділ 2, розділ 3, висновки)
Відповідальний виконавець, науковий співробітник канд. фіз.-мат. наук (20.09.2020)	Я. О. Кравченко (розділ 2)
Виконавці: Старший науковий співробітник , д-р фіз.-мат. наук (20.09.2020)	В. О. Харченко (вступ, розділ 1)
Молодший науковий співробітник (20.09.2020)	О. В. Максакова (розділ 1)
Аспірант, молодший науковий співробітник (20.09.2020)	Б. В. Наталіч (розділ 2)
Студент, лаборант (20.09.2020)	М. А. Могильних (розділ 1)
Студент, лаборант (20.09.2020)	О. М. Богатир (розділ 2)

РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 37 с., 22 рис., 2 табл., 28 джерел.

ДВОВИМІРНІ КАРБИДИ ТИТАНУ, МЕТАЛЕВІ НАНОСТРУКТУРИ,
МОЛЕКУЛЯРНА ДИНАМІКА.

Об'єкт дослідження – фізичні процеси, що відбуваються під час росту срібних наночастинок на поверхні двовимірного карбиду титану.

Мета роботи – розробка теоретичних та чисельних алгоритмів для моделювання процесу росту срібних наночастинок на поверхні двовимірного карбиду титану Ti_2C .

Метод дослідження – методи класичної молекулярної динаміки з використанням моделі зануреного атома, парного та трьох- частинних потенціалів, методи статистичної фізики та обчислювальної математики, тощо.

Розроблено комп'ютерні схеми, для чисельного моделювання процесів росту срібних наночастинок на поверхні двовимірного карбиду титану Ti_2C в рамках методів класичної молекулярної динаміки. Розроблений підхід дозволяє моделювати осадження атомів інших металів на поверхню двовимірних карбідів $Ti_{n+1}C_n$ з різною площею поверхні росту, а також розраховувати сили взаємодії між частинкою та поверхнею.

Проведено серію експериментів по осадженню атомів срібла на поверхню двовимірного Ti_2C з трьома різними значеннями площі поверхні росту, а також розглянуто випадки з гідрофобним та гідрофільним типом поверхні. Проведено розрахунки сил взаємодії між срібною наночастиною та двовимірним Ti_2C в стаціонарному випадку, за умови прикладеного зовнішнього навантаження. Розглянуто випадки з трьома різними значеннями зовнішньої сили.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
1 КОМП'ЮТЕРНА МОДЕЛЬ ПРОЦЕСУ РОСТУ МЕТАЛЕВИХ НАНОЧАСТИНОК НА ПОВЕРХНІ ДВОВИМІРНОГОКАРБІД ТИТАНУ	8
1.1 Опис взаємодії між атомами в двовимірному карбіді Ti_2C	8
1.2 Взаємодія між атомами Ag наночастинки	11
1.3 Моделювання взаємодії між Ag наночастинкою та двовимірним карбідом Ti_2C	12
2 РЕЗУЛЬТАТИ МОДЕЛЮВАННЯ РОСТУ СРІБНИХ НАНОЧАСТИНОК НА ПОВЕРХНІ ДВОВИМІРНОГО Ti_2C	13
2.1 Загальна конфігурація експерименту	13
2.2 Випадок з металевим зв'язком	15
2.3 Гідрофобний випадок	19
3 СИЛИ ВЗАЄМОДІЇ МІЖ СРІБНОЮ НАНОЧАСТИНКОЮ ТА ДВОВИМІРНИМ Ti_2C	25
3.1 Стаціонарний випадок.....	25
3.2 Взаємодія при прикладенні зовнішньої сили.....	28
ВИСНОВКИ.....	34
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ.....	35

ВСТУП

Декорування (англ. *decorating*) поверхонь матеріалів металевими наночастинками (НЧ) є одним з перспективних напрямків сучасної наноінженерії. Особливо актуальним є напрямок покращення властивостей двовимірних матеріалів за рахунок декорування їх поверхонь різноманітними речовинами, такими як полімери, оксиди металів, та металеві наночастинки [1]. Так, наприклад, існує велика кількість досліджень спрямованих на хімічну модифікації графену методами електрохімічного осадження, фоторедукції та ін. [2-6]. Такі технології дозволяють вдосконалити властивості зазначеного матеріалу, при застосуванні його для тих чи інших потреб. Окрім графену, декорування поверхні металевими наночастинками також застосовуються до *максенів* (англ. *MXenes*), зазначені матеріали належать до великої родини двовимірних карбідів і нітридів перехідних металів, що мають товщину 3-7 атомних шарів [7]. Загальна хімічна формула максенів $M_{n+1}X_n$, де M позначає перехідний метал, а X відповідно карбон або нітроген. Перш за все максени цікаві своїми унікальними електрохімічними властивостями, та мають ряд перспектив для застосування в якості матеріалів для суперконденсаторів та акумуляторів [8-17].

Окрім покращених електрохімічних властивостей максени також характеризуються відмінними механічними параметрами, а саме високим модулем пружності (теоретичне значення перевищує 500 ГПа) та жорсткістю на вигин [17, 18]. Такі властивості відкривають перспективи застосування максенів як матеріалів для мембран та резонаторів в різноманітних нанотехнологічних пристроях, а також для підсилення полімерних сполук, в якості захисних покриттів та ін.

Як повідомляють останні дослідження [19] використання металевих наночастинок для збільшення поверхні розділу між електродом та електролітом продемонстрували перспективу застосування нанокompозитів графен-метал в якості матеріалу для електродів в електрохімічних конденсаторах. Так, зокрема

срібні (Ag) наночастинки мають найвищу провідність серед благородних металів та характеризуються найбільшим відношенням площини поверхні до об'єму на наномасштабах, а отже є перспективними матеріалами для побудови пристроїв для зберігання енергії, де потрібна значна площа поверхні [19].

Одним зі способів виготовлення композитів графену та срібних наночастинок є мікрохвильова обробка (ангд. microwave assisted) [19]. Така технологія також може бути застосована і для виготовлення композитів з максенами. Так в роботі [19] повідомляється про виготовлення максен/Ag композитів для Li-іонних акумуляторів, які демонструють підвищену швидкість заряду та кількість циклів зарядка/розрядка.

Таким чином комп'ютерне моделювання росту срібних наночастинок на поверхні двовимірних карбідів титану є актуальним завданням сучасного матеріалознавства, яке може дозволити розширити уявлення про зазначені процеси на нанорівні. Окрім цього комп'ютерне моделювання є набагато менш витратним способом досліджень ніж експерименти, які потребують високоякісного обладнання та спеціальних умов і матеріалів. При цьому варто зазначити що теоретичні розрахунки та комп'ютерне моделювання, як правило, дають наближені результати, які якісно збігаються з експериментальними даними, і потребують подальшої верифікації. Тим не менш, моделювання є потужним інструментом дослідження.

Звіт містить результати досліджень, проведених у 2020 році. Наведено детальний опис комп'ютерних моделей та представлено результати моделювання у виді розрахованих залежностей та атомістичних конфігурацій. При виконанні четвертого етапу науково-дослідної роботи була розроблена комп'ютерна модель, яка дозволяє в загальному випадку моделювати процеси росту срібних наночастинок на поверхні двовимірного карбиду титану Ti_2C . При цьому можуть бути розглянуті випадки з різним рівнем гідрофільності поверхні, в залежності від параметрів моделі. Також розроблені алгоритми дозволяють провести якісні дослідження сил взаємодії між наночастинками та поверхнею двовимірного зразка Ti_2C при зсуві частинок по його поверхні.

Отримані під час виконання етапу результати можуть бути використанні для дослідження процесів росту металевих наночастинок на поверхні двовимірних карбідів титану, з метою покращення якості отриманих в такий спосіб гібридних наноматеріалів.

1 КОМПЮТЕРНА МОДЕЛЬ ПРОЦЕСУ РОСТУ МЕТАЛЕВИХ НАНОЧАСТИНОК НА ПОВЕРХНІ ДВОВИМІРНОГО КАРБІД ТИТАНУ

1.1 Опис взаємодії між атомами в двовимірному карбіді Ti₂C

Взаємодія атомів в двовимірному карбіді титану Ti₂C розраховувалась в рамках раніше розробленої моделі, що використовує комбінацію методу зануреного атому (англ. EAM (Embedded atom method)) [20, 21], а також парного і трьох-частинкового міжатомних потенціалів [22-26]. Так, для моделювання металевого зв'язку між атомами титану був використаний EAM підхід, в рамках якого енергія міжатомної взаємодії атомів кристалу може бути представлена як

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j} \varphi(r_{ij}) + \sum_i F(\rho_i), \quad (1.1)$$

де перший доданок $\varphi(r_{ij})$ відповідає парній енергії між атомами i та j що знаходяться на відстані r_{ij} , та має аналітичну форму [20]:

$$\varphi(r) = \frac{A \cdot \exp\left[-\alpha\left(\frac{r}{r_e} - 1\right)\right]}{1 + \left(\frac{r}{r_e} - \kappa\right)^{20}} - \frac{B \cdot \exp\left[-\beta\left(\frac{r}{r_e} - 1\right)\right]}{1 + \left(\frac{r}{r_e} - \lambda\right)^{20}}. \quad (1.2)$$

Тоді як другий доданок $F(\rho_i)$ – представляє енергію занурення, що визначається електронною густиною ρ_i та розраховується в два етапи. Спершу потрібно обчислити електронну густину ρ_i за формулами

$$\rho_i = \sum_{i,j \neq i} f(r_{ij}), \quad (1.3)$$

та

$$f(r) = \frac{f_e \cdot \exp\left[-\beta\left(\frac{r}{r_e} - 1\right)\right]}{1 + \left(\frac{r}{r_e} - \lambda\right)^{20}}. \quad (1.4)$$

Після чого розраховується енергія занурення, з використанням одного з трьох наступних виразів:

$$F(\rho) = \sum_{i=0}^3 F_{ni} \left(\frac{\rho}{\rho_n} - 1\right)^i, \quad \rho < \rho_n, \quad \rho_n = 0,85\rho_e, \quad (1.5)$$

$$F(\rho) = \sum_{i=0}^3 F_i \left(\frac{\rho}{\rho_e} - 1\right)^i, \quad \rho_n \leq \rho < \rho_0, \quad \rho_0 = 1,15\rho_e, \quad (1.6)$$

$$F(\rho) = F_e \left[1 - \ln\left(\frac{\rho}{\rho_e}\right)^\eta \right] \cdot \left(\frac{\rho}{\rho_e}\right)^\eta, \quad \rho_0 \leq \rho. \quad (1.7)$$

Значення усіх параметрів, що входять у формули (1.2)-(1.7) наведені в таблиці 1.1, а також можуть бути знайдені в роботах [20, 21] разом з детальним описом методу.

Хімічний зв'язок між атомами вуглецю та титану в Ti_2C має більш складну природу, тому для моделювання зазначеної взаємодії були використані парний та трьох-частинковий потенціали, відповідно до форми потенціалу Леннард-Джонса (ЛД) (парна взаємодія атомів i та j) [23]

$$U_{ij} = \begin{cases} \varepsilon_0 \left[\left(\frac{r_0}{r_{ij}}\right)^{12} - 2\left(\frac{r_0}{r_{ij}}\right)^6 \right], & r_{ij} \leq r_c, \\ 0, & r_{ij} > r_c \end{cases} \quad (1.8)$$

де r_{ij} – відстань між атомами i та j ,

r_0 , ε_0 і r_c - параметри потенціалу, та Аксілрода-Теллера (АТ) (трьох-частинкова взаємодія атомів i, j, k) [24]

$$W_{ijk} = \frac{Z(1 + 3\cos\theta_i \cos\theta_j \cos\theta_k)}{(r_{ij}r_{ik}r_{jk})^3}, \quad (1.9)$$

де r_{ij} , r_{ik} , r_{jk} – відстані між парами відповідних атомів,

θ_i , θ_j , θ_k - кути трикутника, з вершинами, що збігаються з координатами атомів i, j, k ,

Z – енергетичний параметр потенціалу.

Таблиця 1.1 – Параметрів для розрахунків міжатомної взаємодії для атомів титану [20].

Ti			
r_e	2.933872	F_{n0}	-3.203773
f_e	1.863200	F_{n1}	-0.198262
ρ_e	25.565138	F_{n2}	0.683779
α	8.775431	F_{n3}	-2.321732
β	4.680230	F_0	-3.22
A	0.373601	F_1	0
B	0.570968	F_2	0.608587
k	0.5	F_3	-0.750710
λ	1.0	η	0.558572
F_e		-3.219176	

Значення параметрів потенціалів для моделювання міжатомної взаємодії в двовимірному карбіді титану Ti_2C можна знайти в роботах [22].

1.2 Взаємодія між атомами Ag наночастинки

Взаємодія атомів срібла між собою в наночастинці, адсорбованій на поверхні Ti_2C а також в процесі росту, була описана в рамках методу зануреного атому, аналогічно до взаємодії між атомами титану та відповідно до формул (1.1)-(1.7). Варто зазначити, що такий підхід успішно використовується для моделювання осадження металевих атомів та росту багат шарових металевих наноструктур [21]. Параметри моделі для срібла наведені у таблиці 1.2.

Таблиця 1.2 – Параметри для розрахунків міжатомної взаємодії для атомів срібла [20].

Ag			
r_e	2.891814	F_{n0}	-1.729619
f_e	1.106232	F_{n1}	-0.221025
ρ_e	15.539255	F_{n2}	0.541558
α	7.944536	F_{n3}	-0.967036
β	4.237086	F_0	-1.75
A	0.266074	F_1	0
B	0.386272	F_2	0.983967
k	0.425351	F_3	0.520904
λ	0.850703	η	1.149461
F_e		-1.751274	

1.3 Моделювання взаємодії між Ag наночастинкою та двовимірним карбідом Ti₂C

Було розглянуто два випадки в яких взаємодія між атомами срібла, що адсорбуються на поверхні Ti₂C з атомами титану та вуглецю, була змодельована різними способами.

Оскільки основна взаємодія між атомами що осаджуються на Ti₂C відбувається за атомами титану, що знаходяться на поверхні зразка. Взаємодія Ag-Ti може бути описана в рамках моделі ЕАМ для сплавів [21]. В такому випадку, енергія взаємодія розраховується по формулам (1.1)-(1.7), але при цьому для різних атомів a і b парна енергія $\varphi^{ab}(r_{ij})$ розраховується як

$$\varphi^{ab}(r) = \frac{1}{2} \left(\frac{f^b(r)}{f^a(r)} \varphi^{aa}(r) + \frac{f^a(r)}{f^b(r)} \varphi^{bb}(r) \right). \quad (1.10)$$

В іншому розглянутому випадку, для моделювання гідрофобної поверхні, взаємодія атомів срібла та титану була описана парним потенціалом Леннарда-Джонса (1.8). Взаємодія Ag-C описувалась парним ЛД потенціалом в обох випадках.

2 РЕЗУЛЬТАТИ МОДЕЛЮВАННЯ РОСТУ СРІБНИХ НАНОЧАСТИНОК НА ПОВЕРХНІ ДВОВИМІРНОГО Ti_2C

2.1 Загальна конфігурація експерименту

В експериментах була розглянута система, що складається зі зразка двовимірного карбїду титану Ti_2C з латеральними розмірами 20×17 нм на поверхню якого осаджувались атоми срібла, як показано на рисунку 2.1 (всі зображення атомістичних конфігурацій виготовлені з використанням програмного забезпечення Visual Molecular Dynamics [27]). Температура зразка Ti_2C підтримувалась на постійному рівні 30 К за допомогою термостату Берендсена [28].

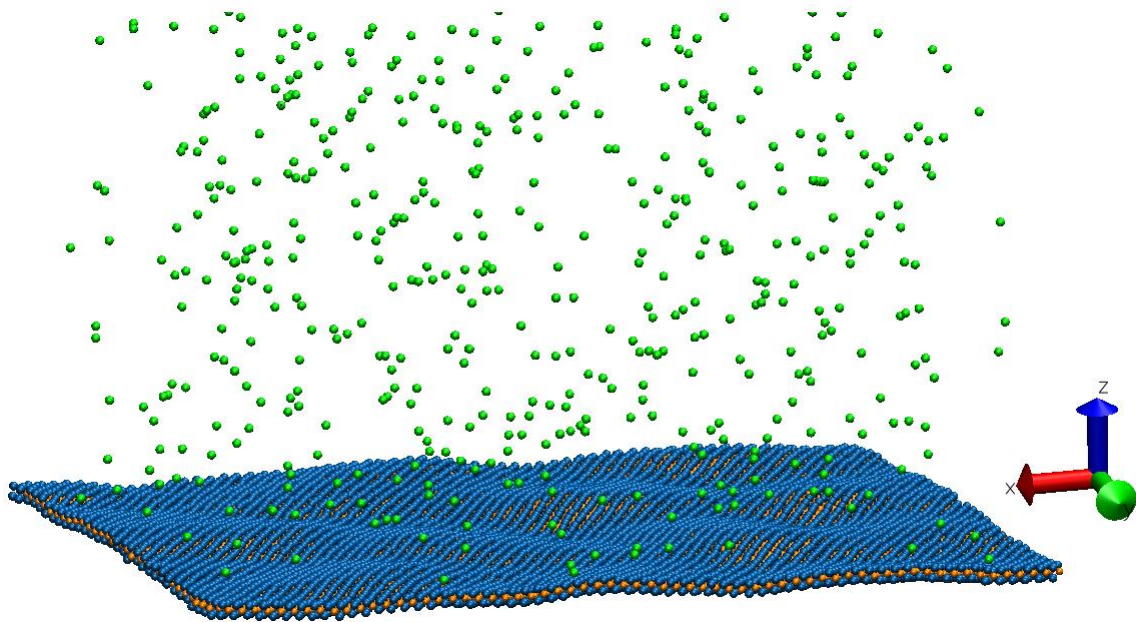


Рисунок 2.1 – Приклад початкової конфігурації досліджуваної системи зі зразком Ti_2C розмірами 20×17 нм та атомами срібла (показані зеленим кольором) що осаджуються на його поверхні.

Процедура осадження була змодельована наступним чином. Перед початком експерименту атоми срібла розташовувались на висоті 1.0 нм над поверхнею Ti_2C , при цьому координати x та y кожного Ag атома обирались

випадковим чином. Атоми що осаджуються мали лише нормальну компоненту швидкості, направлену в сторону поверхні росту, а густина потоку була підібрана таким чином, щоб атоми срібла не взаємодіяли один з одним, до моменту наближення до поверхні Ti_2C на відстань менше ніж 1.0 нм. Після наближення атомів до поверхні, до них застосувався термостат, і атоми починали взаємодіяти між собою, а також з атомами Ti_2C , в результаті чого їх швидкість змінювалась відповідно до розрахованих сил міжатомної взаємодії.

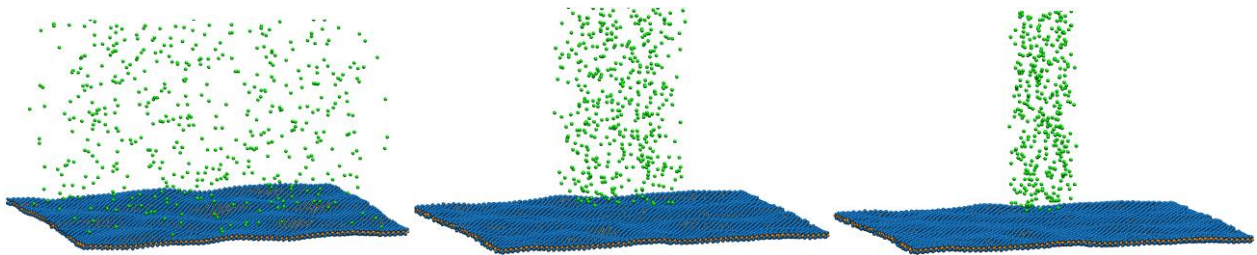


Рисунок 2.2 – Початкова конфігурація системи Ti_2C та атомів срібла у трьох розглянутих випадках з площею поверхні росту 20×17 , 6.0×6.0 та 3.0×3.0 nm^2 зліва на право

В роботі було розглянуто три випадки з різною площею поверхні на яку осаджувалися атоми срібла. Як було з'ясовано в ході експериментів, більш швидкий ріст однієї наночастинки з близькою до сферичної формою, відбувався на меншій площі поверхні осадження. Тому для дослідження формування окремої наночастинки срібла на поверхні двовимірного Ti_2C були також проведені експерименти з площами поверхні росту 6.0×6.0 та 3.0×3.0 nm^2 . Конфігурація атомів в цих випадках обиралась аналогічно до загального випадку, показаному на рисунку 2.1. Порівняння усіх початкових конфігурацій експерименту показано на рисунку 2.2.

Також з метою дослідження різних типів взаємодії між Ti_2C та адсорбованими на його поверхні атомами, були розглянуті два випадки, в яких сили між атомами срібла та двовимірним карбідом розраховувались в рамках моделі зануреного атома, а також за допомогою потенціалу Леннард-Джонса.

Перший випадок моделює хімічний зв'язок металевого типу між атомами титану в Ti_2C та адсорбованими атомами срібла, в той час як другий, моделює Ван дер Ваальсові сили між атомами наночастинки та двовимірного карбіду. В реальних умовах металевий зв'язок відповідає чистій поверхні Ti_2C без функціональних груп. Взаємодія з ЛД потенціалом моделює загальний випадок адсорбції без утворення хімічного зв'язку.

2.2 Випадок з металевим зв'язком

Атомістичні конфігурації системи при осадженні атомів срібла з металевим типом взаємодії Ag-Ti та площею поверхні росту 20×17 нм² представлені на рисунку 2.3.

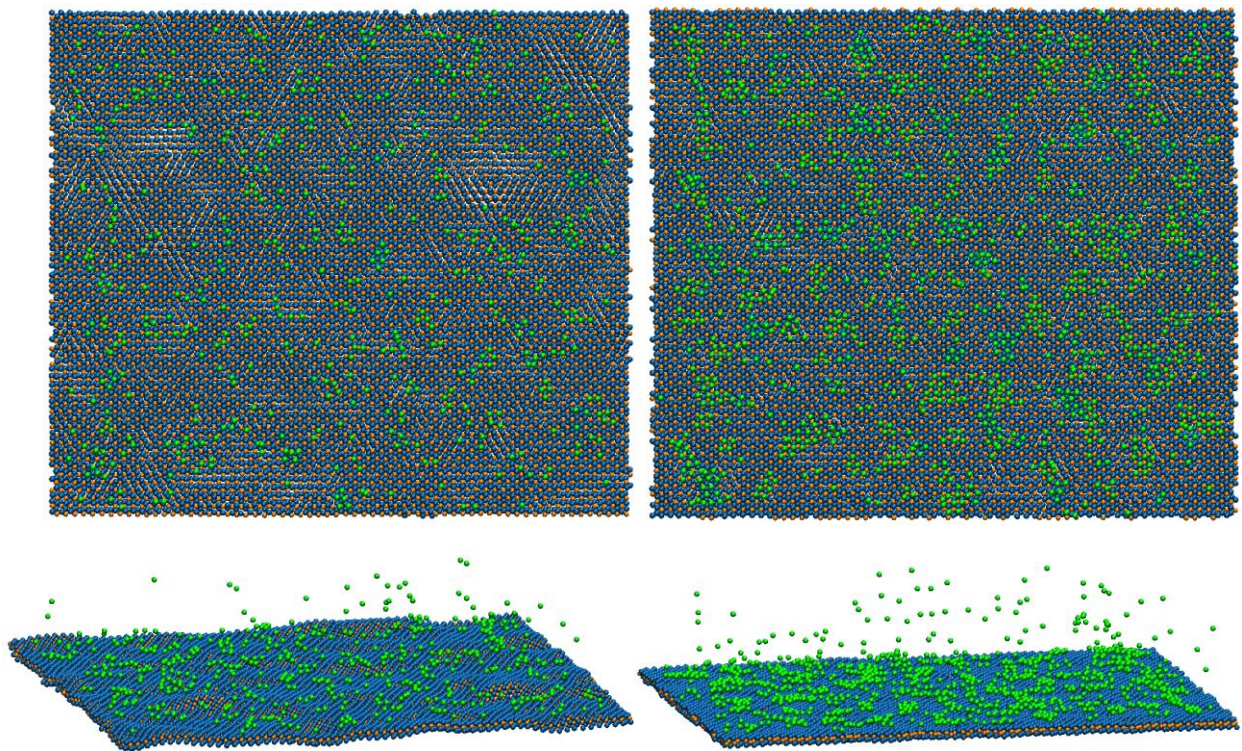


Рисунок 2.3 – Конфігурація системи з 512 (ліва панель) та 1024 (права панель) атомами срібла на поверхні Ti_2C з площею осадження 20×17 нм²

Ліва та права панелі рисунку показують конфігурацію системи з 512 та 1024 атомами срібла на поверхні Ti_2C відповідно. Як видно з рисунку атоми срібла займають місця на поверхні, що відповідають мінімуму потенціалу взаємодії, утворюючи при цьому атомні кластери різних розмірів. Розміри таких кластерів збільшуються по мірі осадження більшого числа атомів срібла на поверхню. При цьому, розташування атомних кластерів та окремих атомів на поверхні відповідає випадковому та рівномірному розподілі атомів в потоку над поверхнею Ti_2C .

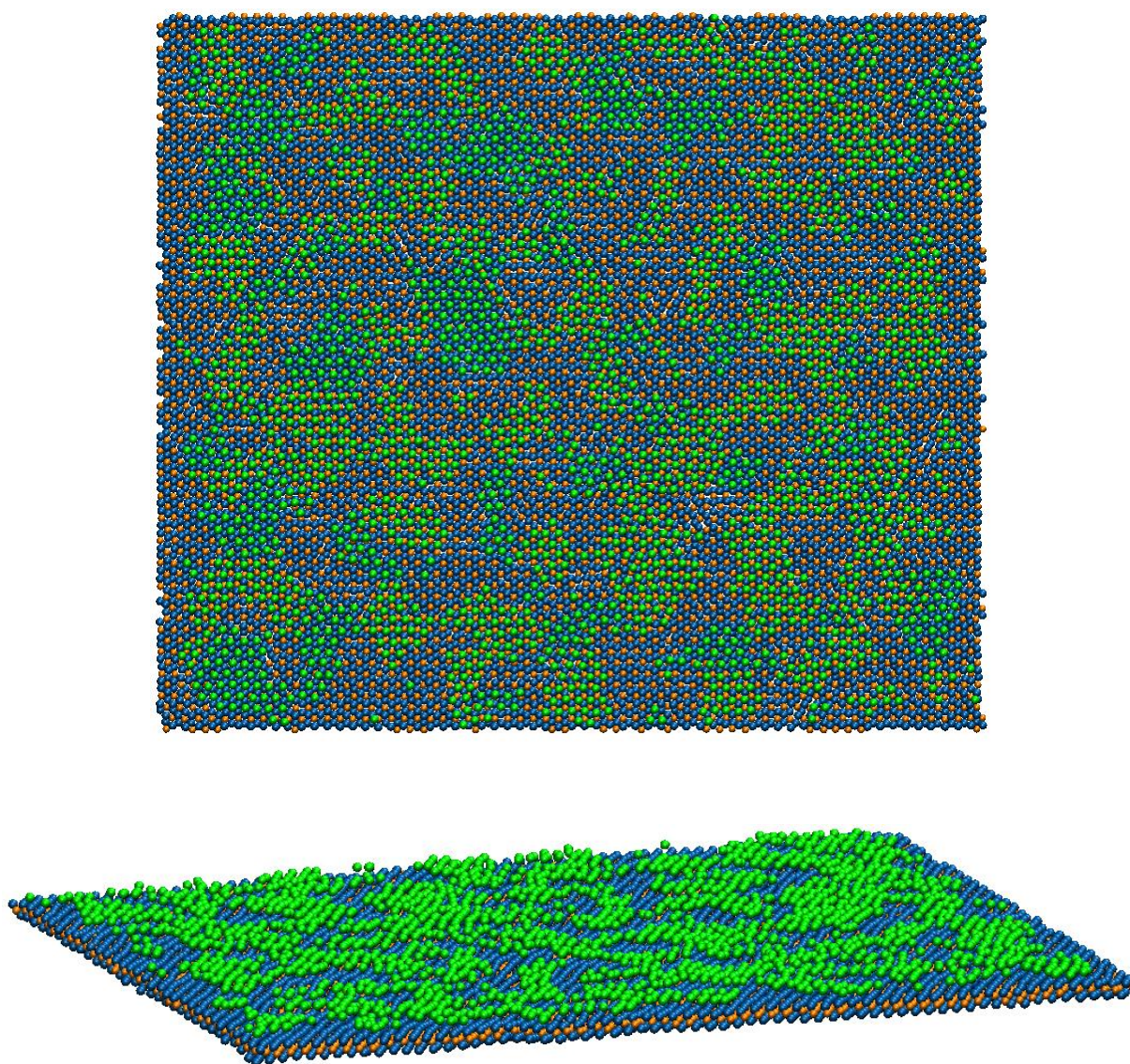


Рисунок 2.4 – Атомістична конфігурація системи після осадження 2048 атомів срібла на поверхню Ti_2C з площею осадження $20 \times 17 \text{ nm}^2$.

При збільшенні кількості осаджених атомів срібла на поверхні двовимірного карбиду утворюється один великий атомний кластер, як показано на рисунку 2.4. При цьому також, адсорбовані атоми вкривають поверхню Ti_2C шаром, товщиною в 1 атом. Можна очікувати що подальше збільшення кількості осаджених атомів призведе до рівномірного покриття всієї поверхні Ti_2C тонкою плівкою срібла і формування окремої наночастинки не спостерігається.

Для дослідження можливості формування окремої наночастинки на поверхні Ti_2C також було проведено експеримент, в якому площу поверхні росту було зменшено до $3.0 \times 3.0 \text{ nm}^2$ (як показано на рисунку 2.5)

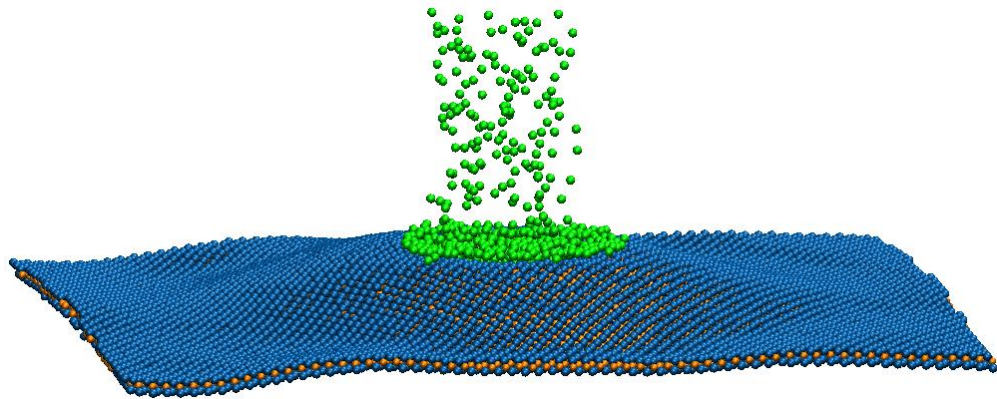


Рисунок 2.5 – Приклад атомістичної конфігурації системи в процесі осадження 512 атомів срібла на поверхню Ti_2C з площею осадження $3.0 \times 3.0 \text{ nm}^2$

Атомістична конфігурація системи при зазначених умовах з 512 атомами срібла на поверхні та площею поверхні росту $3.0 \times 3.0 \text{ nm}^2$ показана на рисунку 2.6. Як видно з рисунку, при зменшенні площі поверхні спостерігається схожа поведінка. З тією різницею що атоми срібла вкривають поверхню Ti_2C в декілька атомних шарів, в залежності від співвідношення кількості осаджених атомів та площі поверхні росту. При цьому, особливістю експерименту з малою площею поверхні росту та металевим типом зв'язку Ag-Ti, є помітне викривлення двовимірного листа Ti_2C у напрямку потоку атомів срібла (див. рисунок 2.5 і 2.6). Така поведінка може бути обумовлена тим, що сили взаємодії

між атомами титану в площі контакту та атомами срібла, що з над поверхнею досягають досить великих значень, яких в сумі достатньо для викривлення центральної частини листа Ti_2C . Така форма зразка двовимірного карбід титану зберігається також після осадження всіх атомів срібла на поверхню.

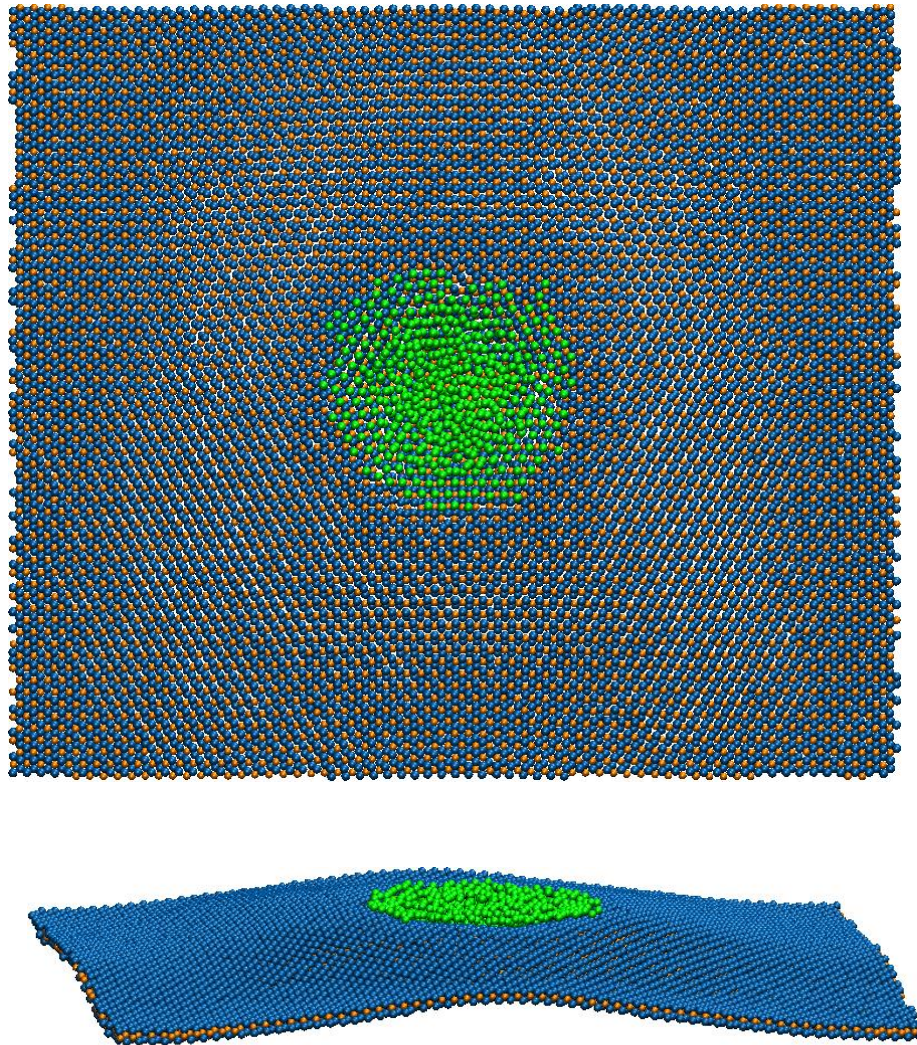


Рисунок 2.6 – Атомістична конфігурація системи після осадження 512 атомів срібла на поверхню Ti_2C з площею осадження $6.0 \times 6.0 \text{ nm}^2$, вид зверху та збоку

Таким чином, як показують проведені експерименти, у випадку коли в системі утворюється металевий зв'язок між атомами титану на поверхні Ti_2C та адсорбованими атомами срібла, формування окремих Ag наночастинок не

спостерігається. В той же час на поверхні двовимірного карбіду титану утворюється тонка плівка срібла.

2.3 Гідрофобний випадок

Як зазначалось вище, в роботі також було розглянуто випадок, коли взаємодія між атомами срібла та атомами зразка Ti_2C була описана парним потенціалом Леннард-Джонса. Розгляд зазначеного випадку обумовлений припущенням, що для формування окремих наночастинок срібла на поверхні двовимірного матеріалу потрібно змоделювати умови при яких кут змочування, атомами срібла поверхні був би близький до 180° (ситуація що відповідає гідрофобній поверхні). Оскільки експерименти з металевим зв'язком в системі призводили до кута змочування близького до 0° (срібло повністю «розтікалось» по поверхні Ti_2C), то можна очікувати що потрібні умови гідрофобності будуть спостерігатись коли сили взаємодії атомів срібла між собою будуть значно перевищувати взаємодію Ag-Ti. Результати серії експериментів з гідрофобною взаємодією наведені на рисунках 2.7-2.10.

Ліва та права панелі рисунку 2.7 показують конфігурацію системи з 512 та 1024 атомами срібла на поверхні Ti_2C відповідно у випадку «гідрофобної» взаємодії Ag-Ti (див. рисунок 2.3 для порівняння з аналогічною конфігурацією у «гідрофільному» випадку). Як видно з рисунку, на відміну від металевої взаємодії Ag-Ti у гідрофобному випадку спостерігається так званий острівковий ріст наночастинок срібла на поверхні Ti_2C , тобто замість окремих атомів Ag, на поверхні присутні здебільшого атомні кластери та наночастинок маленьких розмірів. При збільшенні числа осаджених атомів розміри таких наночастинок збільшуються, паралельно з цим на поверхні утворюються нові центри росту наночастинок.

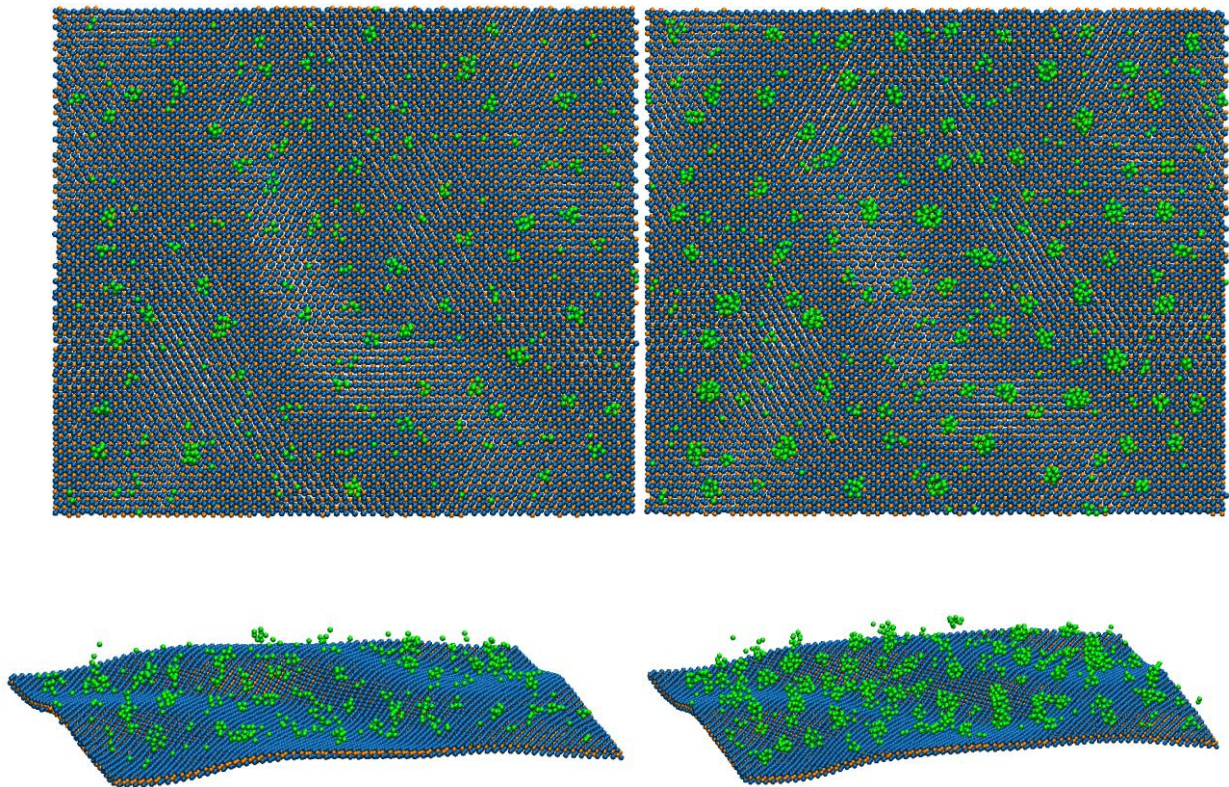


Рисунок 2.7 – Атомістична конфігурація системи з 512 (ліва панель) та 1024 (права панель) атомами срібла на поверхні Ti_2C з площею осадження $20 \times 17 \text{ nm}^2$

Конфігурація системи з 2048 атомами срібла на поверхні показана на рисунку 2.8 (див для порівняння рисунок 2.4). Можна очікувати що при подальшому збільшенні кількості осаджених атомів, окремі наночастинки малих розмірів на поверхні Ti_2C почнуть перекриватись, що призведе до утворення єдиної наночастинки з розмірами, пропорційними до кількості осаджених атомів. Оскільки проведення такого експерименту потребує значних обчислювальних витрат, то для оптимізації часу експерименту по отриманню наночастинки срібла на поверхні Ti_2C площа поверхні росту була зменшена до $6.0 \times 6.0 \text{ nm}^2$. Конфігурація системи після осадження 1024 атомів срібла на зменшену площу поверхні росту, та за гідрофобної взаємодії показана на рисунку 2.9.

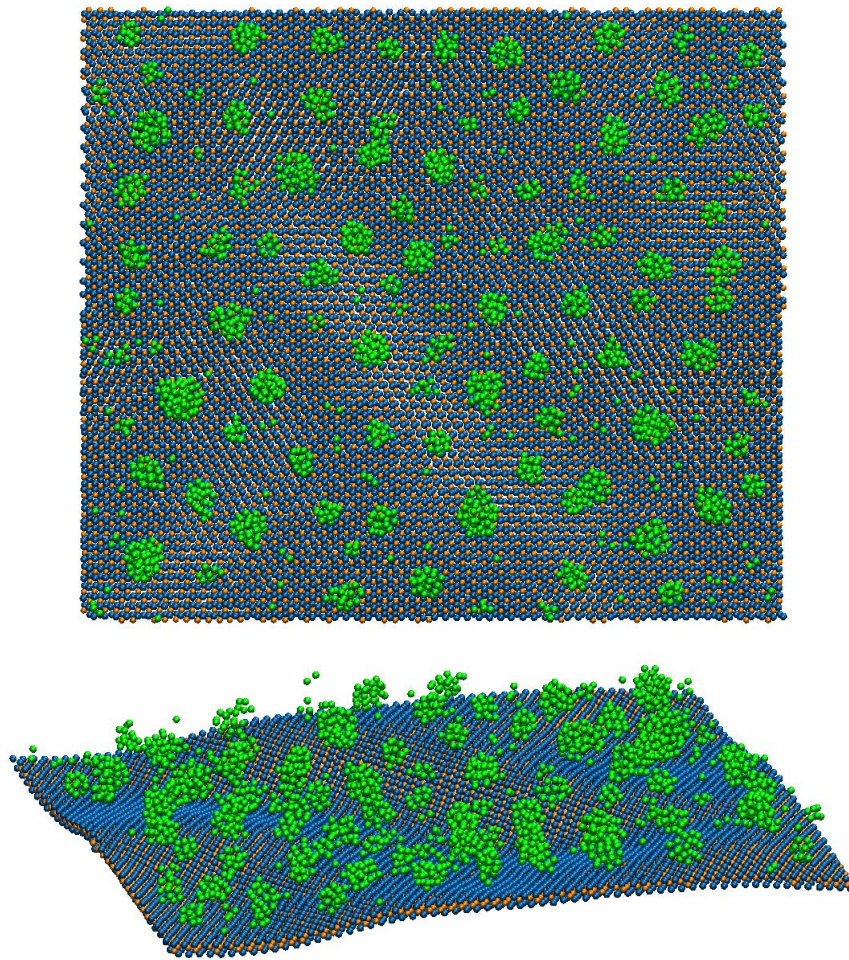


Рисунок 2.8 – Атомістична конфігурація системи після осадження 2048 атомів срібла на поверхню Ti_2C з площею осадження $20 \times 17 \text{ nm}^2$, вид зверху та збоку.

Як видно з рисунку, зменшення площі поверхні росту дозволяє отримати декілька наночастинок срібла на поверхні Ti_2C за відносно малий час розрахунків, проте для отримання окремої наночастинок срібла на поверхні, також потрібно значне збільшення кількості осаджених атомів, а отже і часу проведення експерименту.

Для швидкого отримання окремої Ag наночастинок на поверхні двовимірного карбиду, площа поверхні росту була повторно зменшена до $3.0 \times 3.0 \text{ nm}^2$ як показано на рисунку 2.10.

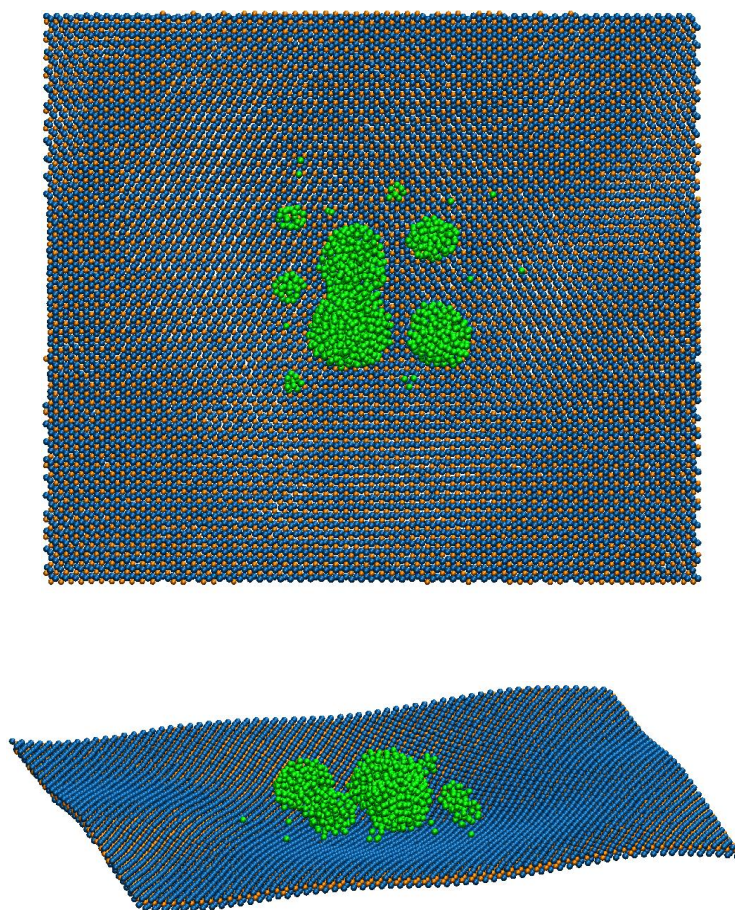


Рисунок 2.9 – Атомістична конфігурація системи після осадження 1024 атомів срібла на поверхню Ti_2C з площею осадження $6.0 \times 6.0 \text{ nm}^2$, вид зверху та збоку

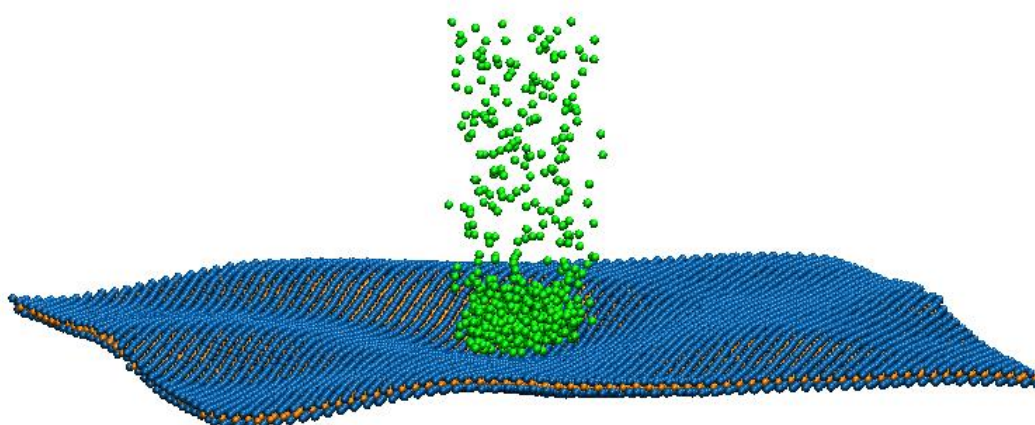


Рисунок 2.10 – Приклад атомістичної конфігурації системи в процесі осадження атомів срібла на поверхню Ti_2C з площею осадження $3.0 \times 3.0 \text{ nm}^2$

В результаті експерименту за відносно короткий час на поверхні двовимірного Ti_2C була отримана наночастинка срібла, яку показано на рисунку 2.11.

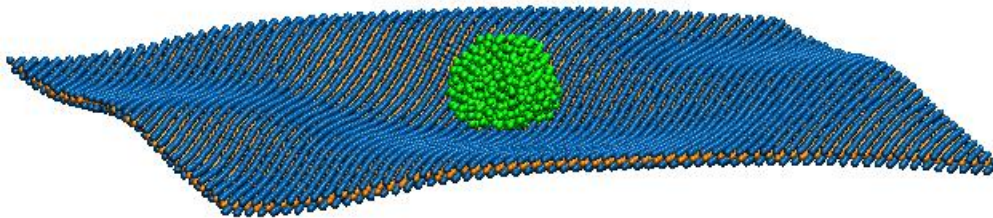


Рисунок 2.11 – Сформована наночастинка срібла на поверхні Ti_2C

Таким чином, беручи до уваги проведені експерименти можна зробити висновок, що у випадках з гідрофобною та гідрофільною поверхнями Ti_2C , на які осаджуються атоми срібла, спостерігається якісно різний механізм росту ансамблю наночастинок та тонкої плівки срібла в першому та другому випадках відповідно. На рисунку 2.12 для порівняння наведено атомістичні конфігурації системи з 2048 атомами срібла на поверхні Ti_2C за гідрофобної та гідрофільної взаємодії.

Така ж сама картина спостерігається і при осадженні атомів срібла на поверхню меншої площі. Так у гідрофобному випадку можна спостерігати формування окремої наночастинок з близькою до сферичної форми, що відповідає куту змочування близькому до 180° , і відповідно у випадку з металевим зв'язком та кутом змочування близьким до 0° можна спостерігати покриття центральної частини поверхні Ti_2C рівномірним шаром срібла, товщиною у декілька атомів (див. рисунок 2.13).

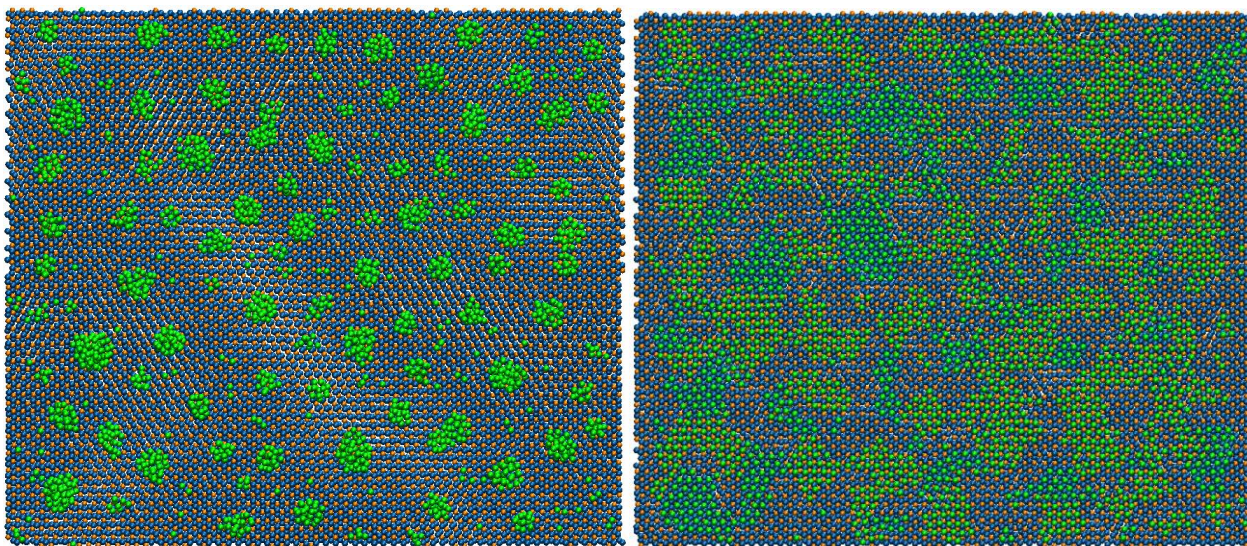


Рисунок 2.12 – Порівняння конфігурації досліджуваної системи з 2048 атомами срібла на поверхні Ti_2C з площею осадження $20 \times 17 \text{ nm}^2$ у випадку гідрофобної (ліва панель) та гідрофільної (права панель) взаємодії

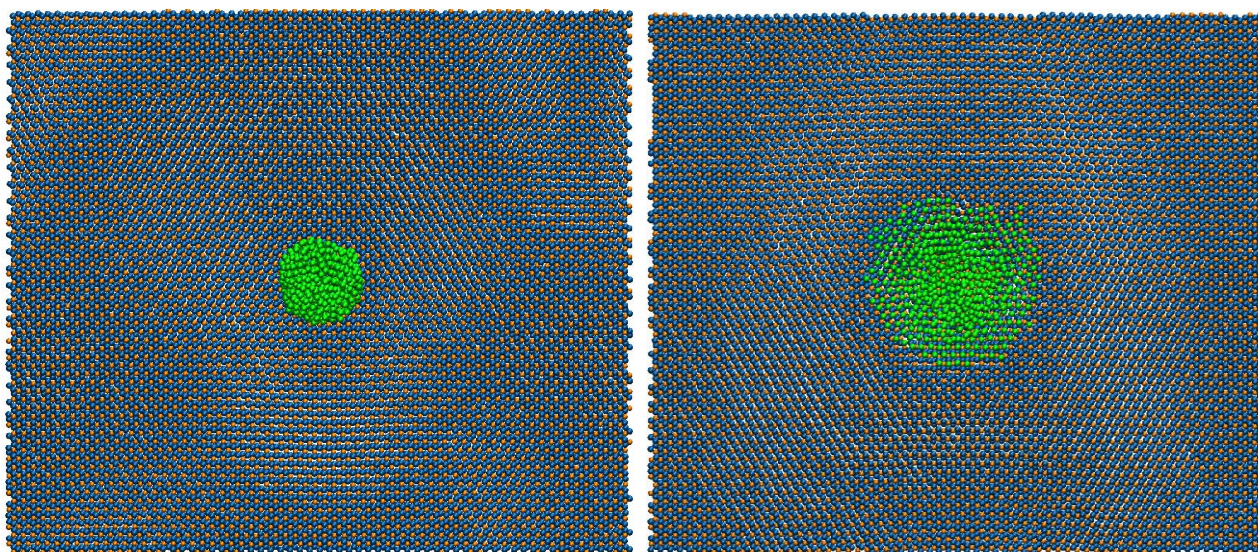


Рисунок 2.13 – Порівняння конфігурації досліджуваної системи з 512 атомами срібла на поверхні Ti_2C з площею осадження $3.0 \times 3.0 \text{ nm}^2$ у випадку гідрофобної (ліва панель) та гідрофільної (права панель) взаємодії

Отримана в такий спосіб наночастинка срібла буде використана для розрахунку сил взаємодії між та двовимірним Ti_2C в наступному розділі.

З СИЛИ ВЗАЄМОДІЇ МІЖ СРІБНОЮ НАНОЧАСТИНКОЮ ТА ДВОВИМІРНИМ Ti_2C

3.1 Стаціонарний випадок

Як було зазначено раніше, під час виконання етапу роботи було досліджено можливість росту окремих наночастинок на поверхні двовимірного Ti_2C . Формування окремої срібної наночастинки з близькою до сферичної формою, як показано в попередньому розділі на рисунку 2.11, дозволяє дослідити можливість фіксації на поверхні двовимірного карбиду та розрахувати сили взаємодії між частинкою, і Ti_2C в стаціонарному режимі та за умови прикладення до наночастинки зовнішньої сили F_s (див. наступний підрозділ). Оскільки формування наночастинки спостерігалось лише для гідрофобної поверхні Ti_2C , то далі дослідження сил взаємодії наночастинка - двовимірний Ti_2C буде проведено тільки для зазначеного випадку.

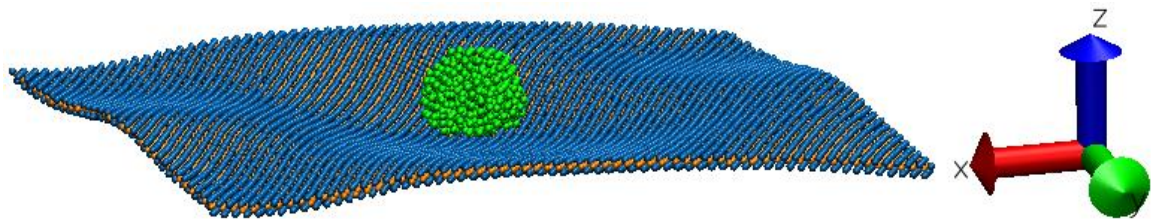


Рисунок 3.1 – Сформована наночастинка срібла в прямокутній системі координат та напрямки осей

Конфігурація досліджуваного випадку з позначеними напрямками координат показана на рисунку 3.1. Під час моделювання були розраховані компоненти сил що діють на наночастинку з боку атомів титану та вуглецю в зразку Ti_2C . Окрім цього для дослідження дифузії частинки по поверхні Ti_2C були також розраховані часові залежності її середніх координат. Середні координати наночастинки розраховувались як середнє від відповідних

компонент координат усіх атомів срібла, що формують наночастинку. Отримані в такий спосіб залежності показані на рисунках 3.2-3.4.

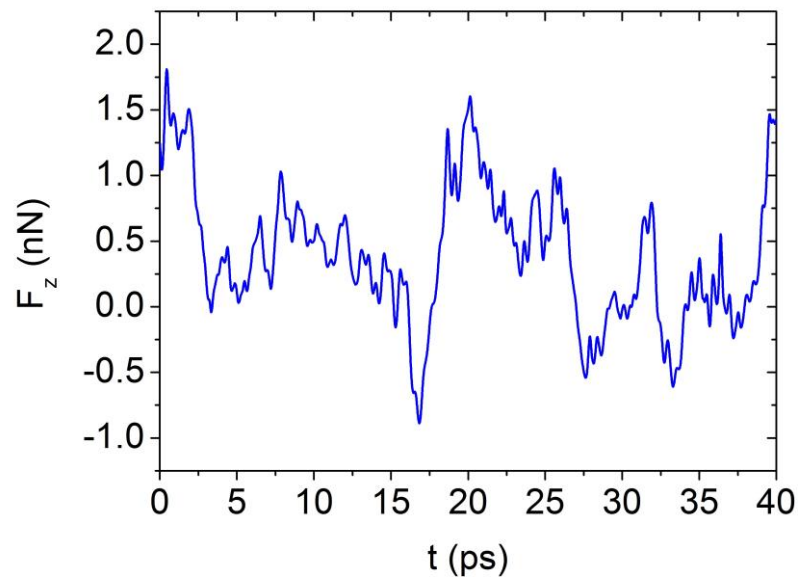


Рисунок 3.2 – Часові залежності нормальної компоненти сили що діє зі сторони Ti_2C на срібну наночастинку

Як видно з рисунку, часова залежність нормальної компоненти сили що діє на частинку характеризується постійною зміною знаку. При цьому, оскільки сила не набуває постійного нульового значення, наночастинка не полишає поверхні, що свідчить про адсорбцію НЧ на поверхні двовимірного карбїду.

На зміну напрямку сили також може впливати постійне коливання поверхні двовимірного зразку з утворенням нерівностей, а також зміна середнього положення листа Ti_2C в просторі.

На рисунках 3.3 і 3.4 показані часові залежності тангенціальних компонент сили що дії на наночастинку у стаціонарному випадку та відповідний фазовий портрет системи.

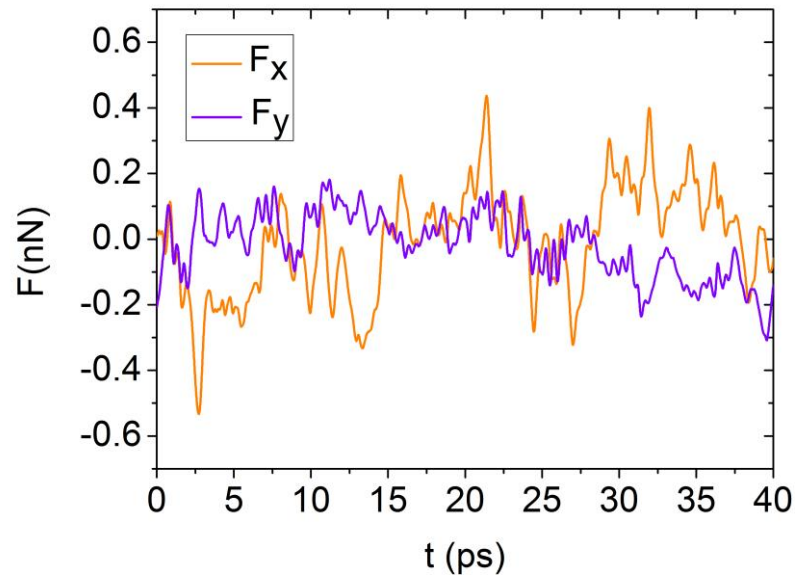


Рисунок 3.3 – Часові залежності тангенціальних компонент (криві позначені на рисунку) сили що діє зі сторони Ti_2C на срібну наночастинку

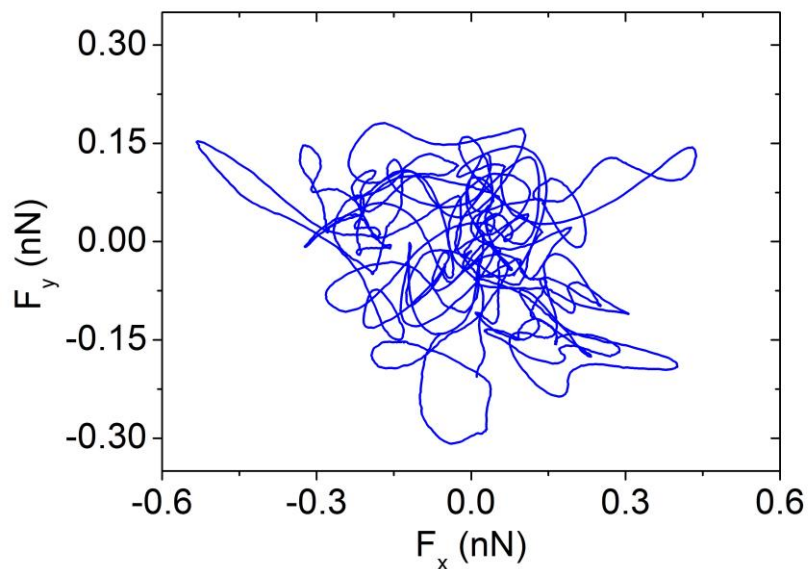


Рисунок 3.4 – Фазовий портрет тангенціальних сил, що діють наночастинку, відповідно часовій залежності на рисунку 3.3

З наведених залежностей випливає, що тангенціальні компоненти сили що діє на наночастинку флюктуують навколо нульового значення, постійно

змінюючи напрямок, що також свідчить про фіксацію срібної наночастинки на поверхні двовимірного карбїду титану Ti_2C .

3.2 Взаємодія при прикладенні зовнішньої сили

Для дослідження адсорбції та фіксації наночастинок на поверхні Ti_2C цікавим також є випадок взаємодії підкладка - наночастинка при прикладенні до НЧ зовнішньої зсувної сили. Така конфігурація експерименту може надати інформацію про сили зчеплення між срібною наночастиною та двовимірним зразком, та в подальшому дослідити трибо логічні характеристики системи та розрахувати такі параметри як коефіцієнт тертя між НЧ та підкладкою, та ін.

Початкова конфігурація системи перед зовнішнім зсувним навантаженням показана на рисунку 3.1. Далі, для наночастинки, отриманої шляхом осадження атомів срібла та розташованої в центрі зразка Ti_2C в прямокутній системі координат було прикладене зовнішнє зсувне навантаження вздовж осі x , в результаті чого, в залежності від величини прикладеної сили спостерігався поступальний рух наночастинку в напрямку прикладеного зусилля, як показано на рисунку 3.5. Процедура прикладення зсувного зусилля була реалізована наступним чином. Для всіх атомів срібла, що складають досліджувану наночастинку, окрім сил взаємодії між атомами Ag, Ti та C, розрахованих з відповідних потенціалів, додавалась зсувна компонента шляхом постійного збільшення відповідної компоненти прискорень на задану величину. Всього було розглянуто три випадки, де значення повної зсувної сили становили $F_s = 0.5, 10$ і 50 нН. Під час експериментів були розраховані сили, що діють на наночастинку з боку двовимірного карбїду, а також часові залежності середніх координат та швидкостей наночастинки.

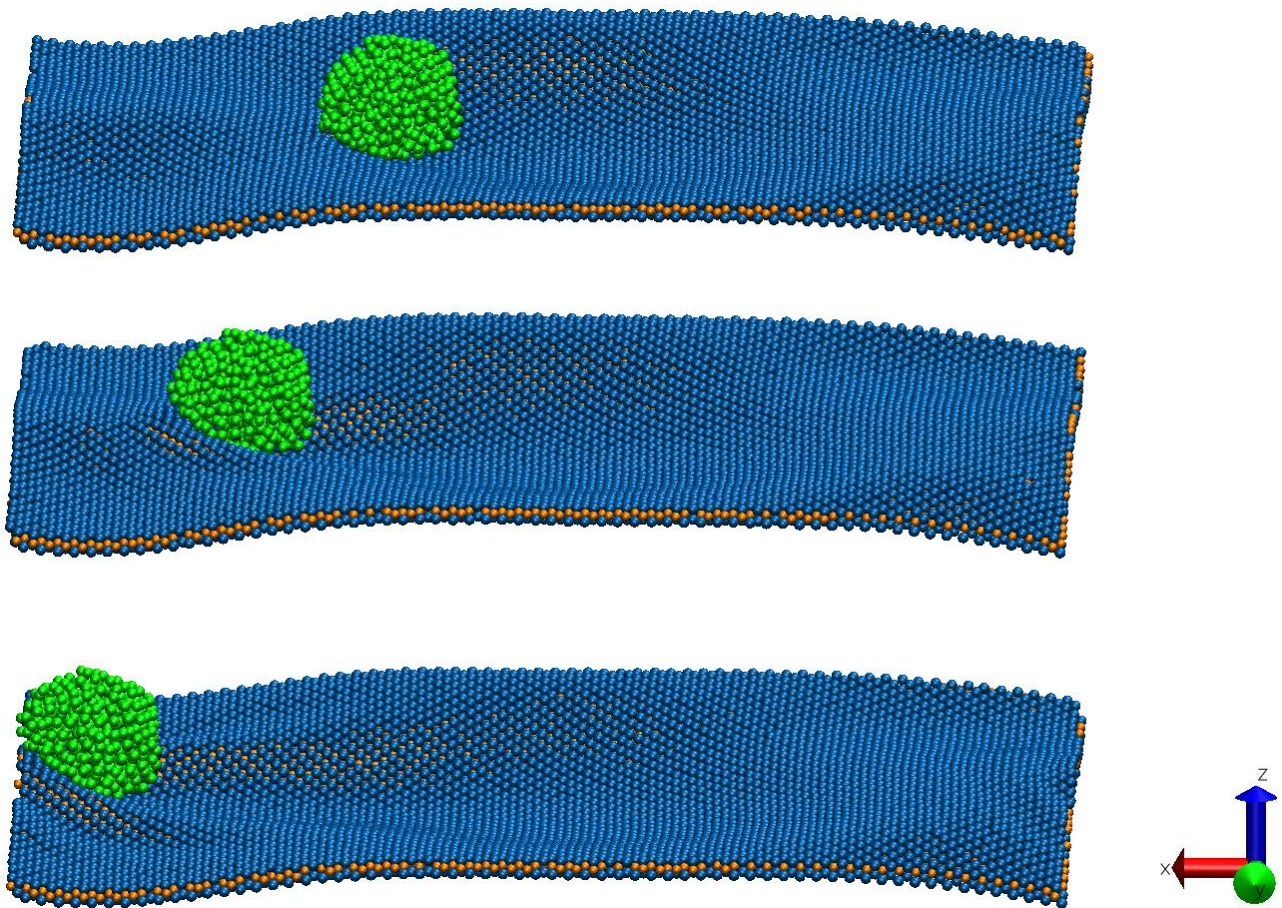


Рисунок 3.5 – Приклади загального вигляду атомістичної конфігурації досліджуваної системи при прикладенні зовнішньої сили до срібної наночастинки в напрямку x та відповідному поступовому її зміщенні

На рисунку 3.6 наведено часові залежності X компоненти сили, що діє зі сторони Ti_2C на срібну наночастинку в трьох розглянутих випадках. Як видно з рисунку, для випадки зі значеннями $F_s = 0.5$ і 10 нН різниця в поведінці майже непомітна, в той час як випадок з $F_s = 50$ нН якісно і кількісно відрізняється. Поведінка системи в розглянутих випадках стає більш зрозумілою після аналізу часових залежностей відповідних компонент координат та швидкостей, показаних на рисунку 3.7. Середні координати наночастинки розраховувались як середні значення відповідних компонент координат атомів срібла.

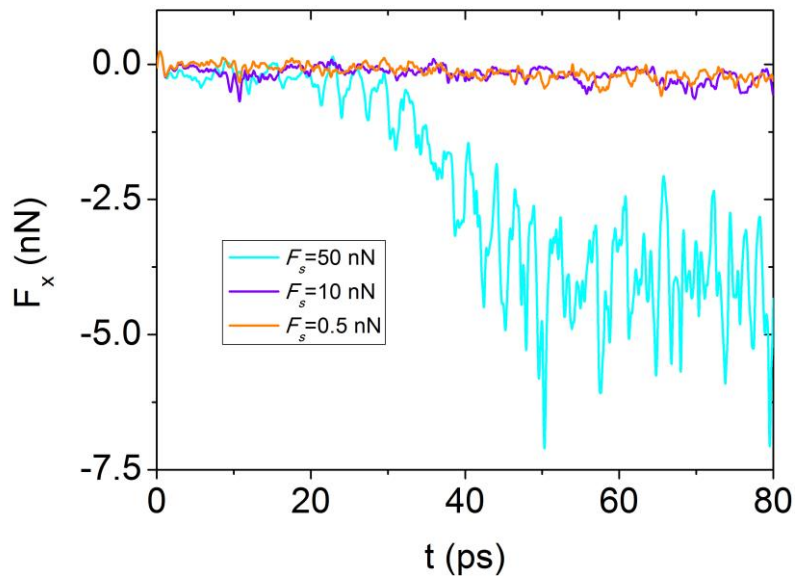


Рисунок 3.6 – Часові залежності тангенціальної X компоненти сили що діє зі сторони Ti_2C на срібну наночастинку при прикладенні до неї зовнішнього навантаження F_s (криві позначені на рисунку)

Як можна побачити на рисунку, випадок з найменшим прикладеним зусиллям $F_s = 0.5$ нН характеризуються відсутністю поступального руху частинки, і відповідно близькою до нульової X компонентою швидкості. При цьому, в системі X компонента сили що діє на наночастинкою здебільшого обумовлена міжатомною взаємодією наночастинка - підкладка, і зовнішнє навантаження майже не впливає на поведінку системи. При збільшенні зовнішнього навантаження до значення $F_s = 10$ нН в системі виникає не нульова X компонента поступального руху срібної наночастинки, і остання зміщується на відстань близько одного нанометра в напрямку діючої зсувної сили за розглянутий час моделювання. При цьому внесок в тангенціальну X компоненту сили що діє на наночастинку від сили тертя під час поступального руху також малопомітний без детального аналізу, і відповідна часова залежність на рисунку 3.6 має якісно схожий на попередній випадок вигляд. Збільшення зсувного навантаження до $F_s = 50$ нН призводить до помітних змін в поведінці системи. Так, на рисунку 3.6 відповідна крива характеризується наростаючим збільшенням тангенціальної сили з подальшими флуктуаціями

навколо значення приблизно -4 нН. Варто зазначити, що сила, яка діє зі сторони Ti_2C на срібну наночастинку має напрямок протилежний до сили зовнішнього навантаження, і може бути інтерпретована як сила тертя. Відповідні залежності на рисунку 3.7 відповідають поступовому руху наночастинки вздовж осі X з деяким прискоренням. Причому, з виду часової залежності швидкості можна очікувати, що при досягненні наночастинкою певної швидкості, НЧ буде продовжувати рух без подальшого прискорення.

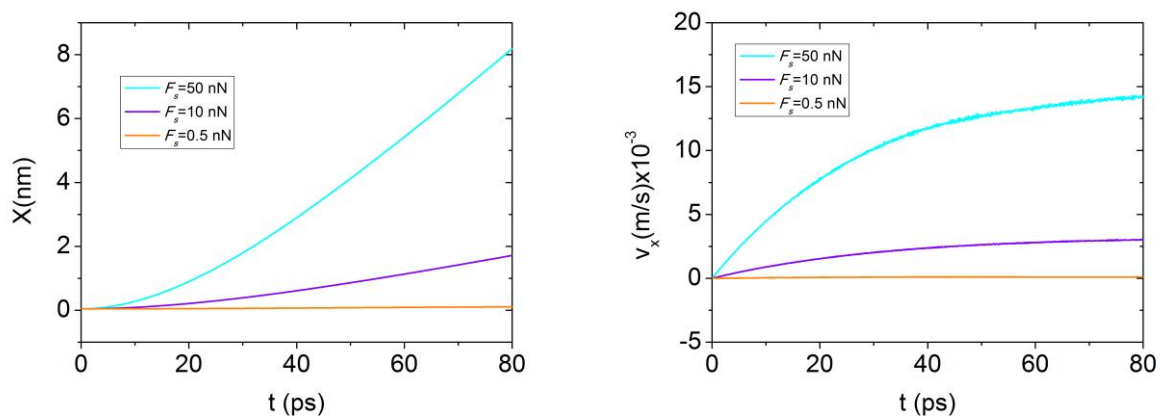


Рисунок 3.7 – Часові залежності середньої X координати (ліва панель) та відповідної компоненти швидкості (права панель) наночастинки при прикладенні до неї зовнішнього навантаження F_s (криві позначені на рисунку)

Для подальшого аналізу поведінки системи також були розраховані і інші компоненти сил, що діють на наночастинку та її середніх координат. Зазначені залежності наведені на рисунках 3.8 і 3.9.

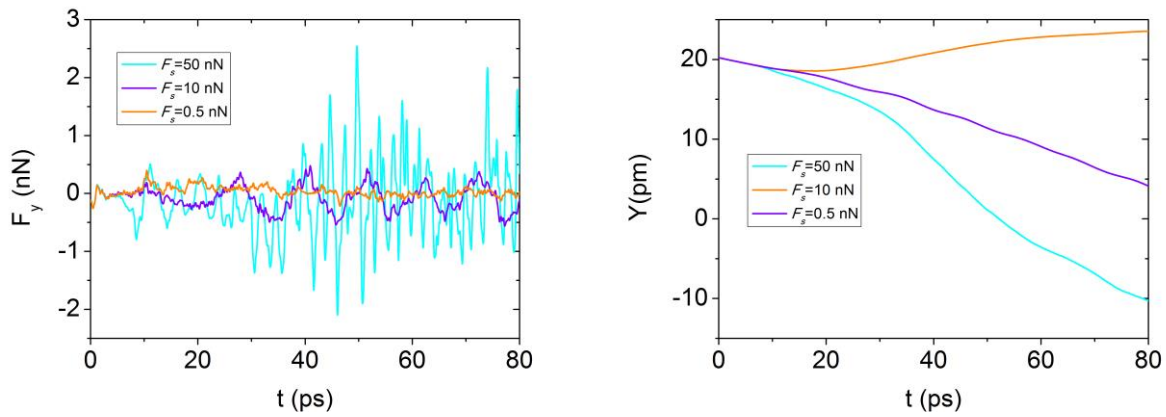


Рисунок 3.8 – Часові залежності тангенціальної Y компоненти сили, що діє зі сторони Ti_2C на срібну наночастинку при прикладенні до неї зовнішнього навантаження F_s (ліва панель) та її Y координати (криві позначені на рисунку)

Як це впливає з наведених залежностей Y компоненти сили, що діє зі сторони Ti_2C на срібну наночастинку, характеризуються флуктуаціями біля нульового значення з постійною зміною напрямку у всіх розглянутих випадках. При чому, варто зазначити, що випадок з $F_s = 50$ нН характеризується значно більшою амплітудою флуктуацій. Також особливістю є чітко помітна періодичність залежності для випадку $F_s = 10$ нН. Відповідні залежності Y координат наночастинки показують незначну зміну положення наночастинки у всіх розглянутих випадках, і поступового руху в напрямку Y не спостерігається.

Часові залежності нормальних компонент сили та координат показані на рисунку 3.9

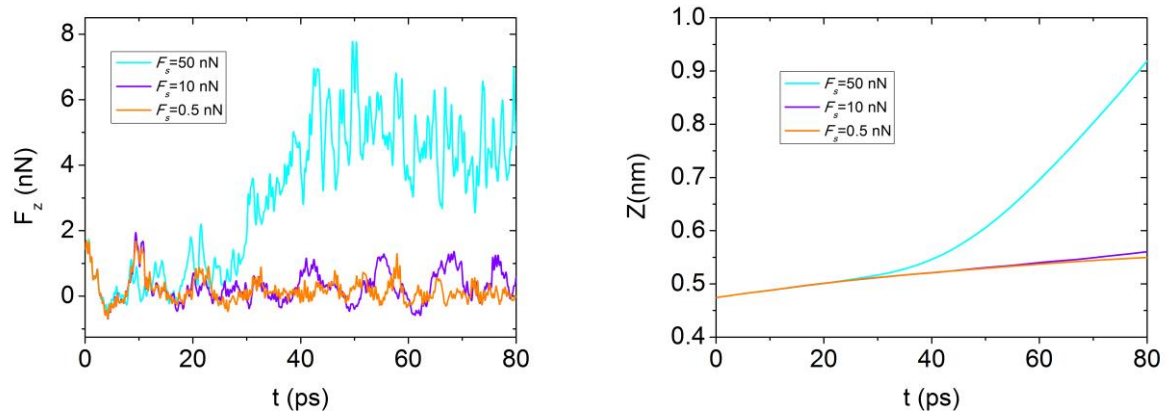


Рисунок 3.9 – Часові залежності тангенціальної Z компоненти сили що діє зі сторони Ti_2C на срібну наночастинку при прикладенні до неї зовнішнього навантаження F_s (ліва панель) та її Z координати (криві позначені на рисунку)

Аналіз рисунку показує що випадки $F_s = 0.5$ і 10 нН мають типовий вигляд, характерний для Y компонент. При цьому також, значного зміщення наночастинки вздовж осі Z не спостерігається. Нормальна компонента у випадку зовнішнього навантаження $F_s = 10$ нН має вид характерний для тангенціальної X компоненти, в напрямку $-x$. Також наведені залежності характеризується помітним зростанням середньої Z координати. При чому, нормальна координата починає швидко зростати при збільшенні X компоненти швидкості наночастинки (див. рисунок 3.7). Варто зазначити, що оскільки мова йде про усереднені координати атомів срібла, збільшення нормальної координати не обов'язково відповідає зміщенню наночастинки у відповідному напрямку, а також може бути викликане зміною її геометричної форми в результаті дії сили тертя та зовнішнього навантаження.

ВИСНОВКИ

В рамках методів класичної молекулярної динаміки розроблено алгоритми, для комп'ютерного моделювання осадження атомів срібла на поверхню двовимірного карбїду титану Ti_2C та росту срібних наночастинок. Розроблена модель може бути використана для дослідження аналогічних систем, що складаються з атомів інших металів, а також двовимірних карбїдів $Ti_{n+1}C_n$ з $n=2$ і 3 .

В рамках виконання роботи проведені експерименти, що моделюють осадження атомів срібла на поверхню двовимірного карбїду титану Ti_2C з трьома різними значеннями площі поверхні росту. Для дослідження особливостей формування наночастинок та процесів росту також розглянуто два випадки з взаємодією між Ti_2C та сріблом з утворенням металевого зв'язку та Ван дер Ваальсовими силами, що моделюють осадження на гідрофільну та гідрофобну поверхню відповідно.

В рамках розробленого підходу отримано модельний зразок системи зі сформованою наночастиною срібла на поверхні двовимірного карбїду титану для якого були досліджені сили взаємодії між поверхнею Ti_2C та НЧ. Окрім стаціонарного випадку взаємодія поверхня - наночастинка була розглянута також при зовнішньому навантаженні. В останньому випадку були розраховані сили тертя між наночастиною та Ti_2C при трьох різних значеннях зовнішньої сили.

Отримані під час виконання етапу результати можуть бути використанні при створенні гібридних наноматеріалів з покращеними властивостями.

ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

1. One-step Solution Processing of Ag, Au and Pd@MXene Hybrids for SERS / Elumalai Satheeshkumar, Taron Makaryan, Armen Melikyan [et al.] // Scientific Reports. – 2016. – 6. –Article number: 32049.
2. Graphene Oxide: Preparation, Functionalization, and Electrochemical Applications. / Chen, D., Feng, H. & Li, J. // Chem. Rev. – 2012. – 112. – P.6027–6053.
3. Continuous production of nitrogen-functionalized graphene nanosheets for catalysis applications. / Rao, K. S., Senthilnathan, J., Ting, J.-M. & Yoshimura M. // Nanoscale – 2014. –6. – P.12758–12768.
4. Low energy synthesis of nitrogen functionalized graphene/nanoclay hybrid via submerged liquid plasma approach. / Senthilnathan, J. [et al.] // Carbon. – 2014. –78. – P.446–454.
5. In situ green synthesis of silver–graphene oxide nanocomposites by using tryptophan as a reducing and stabilizing agent and their application in SERS. / Yang, B. [et al.] // Appl. Surf. Sci. – 2014. –316. – P.22–27.
6. Tuning plasmonic and chemical enhancement for SERS detection on graphene-based Au hybrids. / Liang, X [et al.] // Nanoscale. – 2015. –7. – P.20188–20196.
7. Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of Ti_3AlC_2 / M. Naguib, M. Kurtoglu, V. Presser [et al.] // Advanced Materials. – 2011. – 23. – P. 4248.
8. Ti_3C_2 MXene as a High Capacity Electrode Material for Metal (Li, Na, K, Ca) Ion Batteries / D. Er, J. Li, M. Naguib, [et al.] // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2014. – 6. – P. 11173.
9. Alkylammonium Cation Intercalation into Ti_3C_2 (MXene): Effects on Properties and Ion-Exchange Capacity Estimation / M. Ghidui, S. Kota, J. Halim, [et al.] // Chemistry of Materials. – 2017. – 29. – P. 1099.

10. MXene: a new family of promising hydrogen storage medium / Q. Hu, D. Sun, Q. Wu, [et al.] // *J Phys Chem A*.– 2013. – 117. – P. 14253.
11. Novel Electronic and Magnetic Properties of Two-Dimensional Transition Metal Carbides and Nitrides / M. Khazaei, M. Arai, T. Sasaki, [et al.] // *Advanced Functional Materials*.– 2013. – 23. – P. 2185.
12. Cation Intercalation and High Volumetric Capacitance of Two-Dimensional Titanium Carbide / M.R. Lukatskaya, O. Mashtalir, C.E. Ren, [et al.] // *Science*.– 2013. – 341. – P. 1502.
13. MXene: a promising transition metal carbide anode for lithium-ion batteries / M. Naguib, J. Come, B. Dyatkin [et al.] // *Electrochemistry Communications*.– 2012. – 16. – P. 61.
14. Tang Q. Are MXenes Promising Anode Materials for Li Ion Batteries? Computational Studies on Electronic Properties and Li Storage Capability of Ti_3C_2 and $Ti_3C_2X_2$ ($X = F, OH$) Monolayer / Q. Tang, Z. Zhou, P.W. Shen // *Journal of the American Chemical Society*.– 2012. – 134. – P. 16909.
15. Flexible and conductive MXene films and nanocomposites with high capacitance / Z. Ling, C.E. Ren, M.-Q. Zhao [et al.] // *Proceedings of the National Academy of Sciences*.– 2014. – 111. – P. 16676.
16. Maleski K. Dispersions of Two-Dimensional Titanium Carbide MXene in Organic Solvents / K. Maleski, V.N. Mochalin, Y. Gogotsi // *Chemistry of Materials*. – 2017. – 29. – P. 1632.
17. First principles study of two-dimensional early transition metal carbides / M. Kurtoglu, M. Naguib, Y. Gogotsi, M.W. Barsoum // *MRS Communications*. – 2012. – 2. – P. 133.
18. Borysiuk V. Bending rigidity of two-dimensional titanium carbide (MXene) nanoribbons: A molecular dynamics study / Vadym N. Borysiuk, Vadym N. Mochalin, Yury Gogotsi // *Computational Materials Science*. – 2018. – V. 143. – P. 418–424.

19. Ag Nanoparticles Decorated 2D Titanium Carbide (MXene) with Superior Electrochemical Performance for Supercapacitors / Lu Li, Na Zhang, Mingyi Zhang [et al.] // *ACS Sustainable Chem. Eng.* – 2018. – 6. – P. 7442–7450.
20. Atomic scale structure of sputtered metal multilayers / X. W. Zhou, H. N. G. Wadley, R. A. Johnson [et al.] // *Acta Materialia.* – 2001. – 49. – P. 4005.
21. Growth of giant magnetoresistance multilayers: Effects of processing conditions during radio-frequency diode deposition // W. Zou, H. N. G. Wadley, X. W. Zhou [et al.] // *Journal of Vacuum Science & Technology a-Vacuum Surfaces and Films.* – 2001. – 19. – P. 2414.
22. Oymak H., Erkoc F. Titanium coverage on a single-wall carbon nanotube: molecular dynamics simulations / H. Oymak, F. Erkoc. // *Chemical Physics.* – 2004. – 300. – P. 277.
23. Jones J. E. On the Determination of Molecular Fields. II. From the Equation of State of a Gas / J. E. Jones. // *Proc. R. Soc. Lond. A.* – 1924. – vol. 106. – P. 463.
24. Axilrod B. M., Teller E. Interaction of the van der Waals Type Between Three Atoms / B. M. Axilrod, E. Teller // *The Journal of Chemical Physics.* – 1943. – 11. – P. 299.
25. Borysiuk V. N. Molecular dynamic study of the mechanical properties of two-dimensional titanium carbides $Ti_{(n+1)}C_{(n)}$ (MXenes) / V. N. Borysiuk, V. N. Mochalin, Y. Gogotsi // *Nanotechnology.* – 2015. – 26. – P. 265705.
26. Thermal stability of two-dimensional titanium carbides $Ti_{n+1}C_n$ (MXenes) from classical molecular dynamics / Vadym Borysiuk, Vadym N. Mochalin // *MRS Communications.* – 2019. – V. 9. – P. 203–208.
27. Humphrey W. VMD: Visual molecular dynamics / W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten // *Journal of Molecular Graphics & Modelling.* – 1996. – 14. – P. 33.
28. Molecular-Dynamics with Coupling to an External Bath / H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. Vangunsteren // *Journal of Chemical Physics.* – 1984. – 81. – P. 3684.