

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 ПРОЦЕСІВ ПЛАВЛЕННЯ ДВОВИМІРНИХ КАРБІДІВ  
ТИТАНУ  $Ti_{n+1}C_n$  ТА МЕТАЛЕВИХ НАНОЧАСТИНОК**  
(проміжний)

Начальник НДЧ  
канд. фіз.-мат. наук, с.н.с.

Д. І. Курбатов

Керівник НДР  
канд. фіз.-мат. наук

В. М. Борисюк

2018

Рукопис закінчено 22 грудня 2018 р.

Результати цієї роботи розглянуто на засіданні наукової ради СумДУ, протокол від 27.11.2018 № 5

## РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 49 с., 21 рис., 2 табл., 78 джерел.

ДВОВИМІРНІ КАРБІДИ ТИТАНУ, МЕТАЛЕВІ НАНОСТРУКТУРИ,  
МОЛЕКУЛЯРНА ДИНАМІКА, ПЛАВЛЕННЯ, ПОКАЗНИК ЛІНДЕМАНА.

Об'єкт дослідження – фізичні процеси, що відбуваються під час плавлення двовимірних наноматеріалів та металевих наночастинок.

Мета роботи – розробка теоретичних та чисельних моделей для опису поведінки двовимірних наноматеріалів та металевих наночастинок під час плавлення.

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

Розроблено комп'ютерні схеми, для чисельного моделювання процесів плавлення двовимірних карбідів титану та металевих наночастинок в рамках методів класичної молекулярної динаміки. Запропонована комп'ютерна модель дозволяє досліджувати структурні властивості зазначених модельних зразків під час зростання температури та розраховувати наближені значення температури плавлення. Реалізовано алгоритм підвищення температури з використанням методу термостату Берендсена, що дозволило проаналізувати температурну стабільність та поведінку під час плавлення досліджуваних зразків.

Проведено моделювання процесів плавлення під час якого були розраховані атомістичні конфігурації, середні значення потенціальної енергії, та структурні параметри досліджуваних зразків, такі як функції радіального розподілу та показники Ліндемана.

## ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
1 КОМПЮТЕРНА МОДЕЛЬ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕМПЕРАТУРНОЇ СТАБІЛЬНОСТІ ДВОВИМІРНИХ КАРБІДІВ ТИТАНУ ТА МЕТАЛЕВИХ НАНОЧАСТИНОК .....	8
1.1 Потенціали міжатомної взаємодії для моделювання двовимірних зразків $Ti_{n+1}C_n$ .....	8
1.2 Моделювання міжатомної взаємодії в біметалевих наночастинок зі структурою ядро-оболонка.....	12
1.3 Кількісні характеристики структури зразків .....	14
2 МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ПЛАВЛЕННЯ ДВОВИМІРНИХ КАРБІДІВ ТИТАНУ $Ti_{n+1}C_n$ .....	17
2.1 Компютерна модель експерименту.....	17
2.2 Розрахунок атомістичних конфігурацій та структурних параметрів досліджуваних зразків під час нагріву та плавлення .....	18
2.3 Результати моделювання та їх обговорення.....	22
3 ТЕМПЕРАТУРНА СТАБІЛЬНІСТЬ БІМЕТАЛЕВИХ НАНОЧАСТИНОК ....	27
3.1 Біметалеві наночастинок зі структурою ядро-оболонка.....	27
3.2 Чисельна модель та конфігурація експерименту .....	31
3.3 Моделювання та розрахунок структурних параметрів .....	32
ВИСНОВКИ .....	41
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ .....	42

## ВСТУП

Температурна стабільність є одним з найважливіших характеристик будь-якого матеріалу, який використовується при виготовленні деталей і компонентів електронних пристроїв. Цей параметр є ще більш важливим в різних нанотехнологіях, оскільки наночастинки зазвичай характеризуються меншою температурою плавлення порівняно з мікро- та макрооб'єктами [1, 2].

Двовимірні карбіди титану  $Ti_{n+1}C_n$  є новими наноматеріалами, що відносяться до так званих *максенів* (англ. MXenes) – карбідів і нітрідів перехідних металів товщиною, починаючи від трьох атомних шарів [3]. Недавні дослідження виявили надзвичайні електричні та електрохімічні властивості максенів, які разом з їх унікальною атомно-тонкою структурою роблять їх перспективними матеріалами для суперконденсаторів, літій-іонних акумуляторів, накопичення водню тощо [4-12]. Крім того, завдяки своїм специфічним механічним властивостям, а саме відносно високій жорсткості на вигин [13, 14], MXenes можуть знайти застосування в наноелектроніці як матеріал для різних датчиків і резонаторів. При цьому важливим завданням сучасної науки є дослідження термодинамічних властивостей та визначення діапазону температур, в якому зразки максенів будуть зберігати свою двовимірну структуру.

Експериментальні дослідження температурної стабільності карбідів  $Ti_2C$  та  $Ti_3C_2$  представлені в роботах [15, 16], де автори вивчали термостійкість, фазові перетворення та окислення зразків з поверхневими групами F та OH при нагріванні в атмосфері кисню та аргону. Однак дотепер не повідомлялося фундаментальних даних про плавлення зразків  $Ti_{n+1}C_n$  без поверхневих груп з точним визначенням температури плавлення. При виконанні НДР було дослідженні поведінку під час плавлення трьох зразків  $Ti_{n+1}C_n$  з  $n = 1, 2, 3$  в рамках моделювання методами класичної молекулярної динаміки. Зазначений метод моделювання широко використовуються для дослідження поведінки плавлення різних наноматеріалів, таких як металеві наночастинки [2, 17],

вуглецеві нанотрубки [18] і двовимірні кристали [19, 20], оскільки це потужний інструмент, який може надати корисні дані щодо плавлення на наномасштабі.

Окрім двовимірних наноматеріалів, значний інтерес серед низькорозмірних систем представляють біметалеві наночастинки, оскільки вони дозволяють розробляти та проектувати нові структури з індивідуальними характеристиками, які не спостерігаються в монометалевих і сипучих матеріалах [21-23]. Зокрема, багато сучасних досліджень спрямовані на структури типу «ядро-оболонка» (англ. Core@Shell). Такі наночастинки знаходять численні застосування в напівпровідниках, оптоелектроніці, квантових точках, біологічному маркуванні і нанокаталізі [24-26].

Серед таких структур зустрічаються різні типи будов і форм. Так, наприклад, існують наночастинки з одиночної оболонкою, кількома оболонками, суцільною пористою оболонкою і ядром або порожнистим ядром, а також сферичної, кубічної, призматичної, шестикутної, восьмигранної, дискової, дротяної, стержневої і трубкової форм [21]. Однак найбільш поширеними є концентричні сферичні структури, коли внутрішнє ядро оточене однією або декількома оболонками з іншого матеріалу. У якості матеріалу для наноструктур типу «ядро-оболонка» використовується широкий діапазон комбінацій з органічних і неорганічних матеріалів.

Для розробки і виробництва наночастинок з індивідуальними властивостями важливе розуміння структурних і термодинамічних властивостей металевих наночастинок. За останні десятиліття проводилося безліч як теоретичних, так і практичних досліджень плавлення і поверхневого плавлення біметалевих наночастинок різних форм і розмірів. Однак ці властивості не можуть бути зрозумілі виключно з експериментальних даних через малі масштаби і складність структур біметалевих кластерів. Таким чином, необхідно також використовувати побудову аналітичних моделей і чисельне моделювання процесів.

При виконанні НДР також було проведено дослідження поведінки плавлення біметалевої частинки типу «ядро-оболонка» зі складом Au@Pd (Au-

ядро і Pd-оболонка), такий хімічний склад має широкі перспективи прикладного використання [27, 28]. Методами молекулярної динаміки було проведено комп'ютерне моделювання біметалічної наночастинки і її поведінки при переході з твердого стану в рідке.

Для аналізу структурних і термодинамічних властивостей досліджуваних зразків були розраховані показники Ліндеманна і радіальні функції розподілу, а також побудовані порівняльні атомістичні конфігурації.

# 1 КОМП'ЮТЕРНА МОДЕЛЬ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ ТЕМПЕРАТУРНОЇ СТАБІЛЬНОСТІ ДВОВИМІРНИХ КАРБІДІВ ТИТАНУ ТА МЕТАЛЕВИХ НАНОЧАСТИНОК

## 1.1 Потенціали міжатомної взаємодії для моделювання двовимірних зразків $Ti_{n+1}C_n$

Основною проблемою при моделюванні двовимірних карбідів титану методами класичної молекулярної динаміки була відсутність надійного потенціалу міжатомної взаємодії, який би точно відтворював хімічну і фізичну взаємодію між атомами. Нещодавня параметризація потенціалу ReaxFF [29-31] тепер дозволяє точно описати хімічні зв'язки в  $Ti_{n+1}C_n$  максенах. Однак зазначена модель містить складні математичні вирази, і, таким чином, моделювання великих зразків вимагає великої обчислювальної потужності. В той же час, розроблена при виконанні НДР модель використовує більш простий підхід [14, 32], заснований на комбінації міжатомних потенціалів, що дозволяє проводити моделювання методами молекулярної динаміки відносно великих за розмірами зразків  $Ti_{n+1}C_n$ .

В рамках проведеного моделювання не розглядалися фазові переходи та утворення нових сполук при нагріванні, оскільки мета проведеного дослідження полягала у виявленні температури фактичного руйнування зразків. Незважаючи на це, в результаті виконання роботи були отримані нові дані, які можуть стати корисними для подальшого вивчення термодинамічних властивостей двовимірних карбідів титану та розробки нових електронних та механічних пристроїв.

Для розрахунку міжатомних сил між атомами в зразках під час нагрівання та моделювання процесу плавлення був використаний розроблений комп'ютерний алгоритм для паралельних обчислень. Детальний опис розробленого підходу та відповідних міжатомних потенціалів можна знайти у роботах [14, 32] та [33, 34] відповідно. Нижче буде наведене лише стислий опис моделі.

Сили взаємодії між атомами титану та вуглецю розраховувалися за допомогою моделі емпіричної потенціальної енергії, у рамках якої потенціальна енергія системи може бути представлена у вигляді суми парного та трьох-частинного потенціалів [34]

$$\Phi(r_1, r_2, \dots, r_N) = \sum_{i < j} U_{ij}(r_i, r_j) + \sum_{i < j < k} W_{ijk}(r_i, r_j, r_k) + \dots \quad (1.1)$$

Доданки вищих порядків (для чотирьох та більшої кількості частинок) при цьому не беруться до розгляду.

Потенціальна енергія парної взаємодії описується стандартною формою потенціалу Леннарда-Джонса [35]

$$U_{ij} = \begin{cases} \varepsilon_0 \left[ \left( \frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left( \frac{r_0}{r_{ij}} \right)^6 \right], & r_{ij} \leq r_c, \\ 0, & r_{ij} > r_c \end{cases} \quad (1.2)$$

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

$r_0$  і  $\varepsilon_0$  – рівноважна відстань та мінімальна енергія міжатомної взаємодії;

$r_c$  – радіус відсічки.

Потенційна енергія взаємодії трьох атомів  $i$ ,  $j$ ,  $k$  визначається потенціалом Акселрода-Теллера [36]

$$W_{ijk} = \frac{Z(1 + 3 \cos \theta_i \cos \theta_j \cos \theta_k)}{(r_{ij} r_{ik} r_{jk})^3}, \quad (1.3)$$

де  $r_{ij}$ ,  $r_{ik}$  і  $r_{jk}$  – відстані між атомними парами:  $i - j$ ,  $i - k$  та  $j - k$  відповідно;

$Z$  – параметр інтенсивності трьох-частинної взаємодії;

$\theta_i$ ,  $\theta_j$  і  $\theta_k$  – кути трикутника, утвореного векторами  $r_{ij}$ ,  $r_{ik}$  і  $r_{jk}$



Числові значення параметрів для потенціалів Леннарда-Джонса та Акселрода-Теллера для взаємодії між атомами титану та вуглецю підбрані в роботі [34] при моделюванні взаємодії атомів титану з вуглецевими нанотрубками.

Взаємодія між атомами титану в зразках двовимірних карбідів  $Ti_{n+1}C_n$  розраховувалась в рамках метода зануреного атома [33], в якому потенціальна енергія системи може бути представлена у вигляді суми:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j} \varphi(r_{ij}) + \sum_i F(\rho_i), \quad (1.4)$$

де  $\varphi(r_{ij})$  – парна енергія між атомами  $i$  та  $j$  на відстані  $r_{ij}$ ;

$F(\rho_i)$  – локальна енергія занурення  $i$ -атома з область простору, що характеризується електронною густиною  $\rho_i$ .

Для кожного з доданків у рівнянні (1.1) була підібрана аналітична форма залежності шляхом апроксимації даних, отриманих з розрахунків з перших принципів [31]. Так, парна енергія міжатомної взаємодії має вигляд:

$$\varphi(r) = \frac{A \cdot \exp\left[-\alpha\left(\frac{r}{r_e} - 1\right)\right]}{1 + \left(\frac{r}{r_e} - \kappa\right)^{20}} - \frac{B \cdot \exp\left[-\beta\left(\frac{r}{r_e} - 1\right)\right]}{1 + \left(\frac{r}{r_e} - \lambda\right)^{20}}, \quad (1.5)$$

де  $r_e$  – рівноважна відстань між двома атомами заданого типу, що є найближчими сусідами;

$A, B, \alpha, \beta$  – параметри апроксимації;

$\kappa, \lambda$  – додаткові параметри для забезпечення рівності нулю енергії взаємодії на значних міжатомних відстанях.

Локальна енергія занурення як функція електронної густини  $F(\rho_i)$  розраховується в декілька етапів. Спочатку знаходиться електронна густина  $\rho_i$  за допомогою формули

$$\rho_i = \sum_{i,j \neq i} f(r_{ij}), \quad (1.6)$$

де  $f(r_{ij})$  – локальна електронна густина в області атома  $i$ , яка задається рівністю

$$f(r) = \frac{f_e \cdot \exp\left[-\beta\left(\frac{r}{r_e} - 1\right)\right]}{1 + \left(\frac{r}{r_e} - \lambda\right)^{20}}, \quad (1.7)$$

що має такий самий вигляд, як і другий доданок у формулі (1.2) з таким самим значеннями параметрів  $\beta$  і  $\lambda$ . Далі слід розраховувати функції електронної густини  $F(\rho_i)$ , які в залежності від значення  $\rho_i$ , задаються трьома рівняннями

$$F(\rho) = \sum_{i=0}^3 F_{ni} \left(\frac{\rho}{\rho_n} - 1\right)^i, \quad \rho < \rho_n, \quad \rho_n = 0,85\rho_e, \quad (1.8)$$

$$F(\rho) = \sum_{i=0}^3 F_i \left(\frac{\rho}{\rho_e} - 1\right)^i, \quad \rho_n \leq \rho < \rho_0, \quad \rho_0 = 1,15\rho_e, \quad (1.9)$$

$$F(\rho) = F_e \left[ 1 - \ln\left(\frac{\rho}{\rho_e}\right)^\eta \right] \cdot \left(\frac{\rho}{\rho_e}\right)^\eta, \quad \rho_0 \leq \rho. \quad (1.10)$$

Така форма функції електронної густини  $F(\rho_i)$  необхідна для більш реалістичної апроксимації енергії занурення, яка повинна відтворювати властивості матеріалу в широкому діапазоні значень  $\rho$ .

Числові значення параметрів потенціалу для титану наведені в таблиці 1.

Таблиця 1.1 – Значення числових параметрів із методу зануреного атому для титану [33].

Ti			
$r_e$	2.933872	$F_{n1}$	-0.198262
$f_e$	1.863200	$F_{n2}$	0.683779
$\rho_e$	25.565138	$F_{n3}$	-2.321732
$\alpha$	8.775431	$F_0$	-3.22
$\beta$	4.680230	$F_1$	0
$A$	0.373601	$F_2$	0.608587
$B$	0.570968	$F_3$	-0.750710
$k$	0.5	$\eta$	0.558572
$\lambda$	1.0	$F_e$	-3.219176
$F_{n0}$	-3.203773		

## 1.2 Моделювання міжатомної взаємодії в біметалевих наночастинок зі структурою ядро-оболонка

Для моделювання металевих наночастинок також був використаний метод зануреного атому, описаний в пункті 1.1. При цьому, для моделювання біметалевих зразків зі структурою ядро-оболонка була використана модель для сплавів, в рамках якої сили, що діють між атомами різних типів, можуть бути

розраховані з використанням [33] парної енергії  $\varphi^{ab}(r_{ij})$  між атомами типу  $a$  і  $b$  у вигляді

$$\varphi^{ab}(r) = \frac{1}{2} \left( \frac{f^b(r)}{f^a(r)} \varphi^{aa}(r) + \frac{f^a(r)}{f^b(r)} \varphi^{bb}(r) \right). \quad (1.11)$$

В роботі було рзглянуто Au@Pd частинку, числові значення параметрів потенціалу міжатомної взаємодії для відповідних атомів наведені у таблиці 1.2.

Таблиця 1.2 – Значення числових параметрів із методу зануреного атому для Au та Pd [33].

Au				Pd			
$r_e$	2.885034	$F_{n1}$	-0.554034	$r_e$	2.750897	$F_{n1}$	-0.421263
$f_e$	1.529021	$F_{n2}$	1.489437	$f_e$	1.595417	$F_{n2}$	0.966525
$\rho_e$	21.319637	$F_{n3}$	-0.886809	$\rho_e$	22.770550	$F_{n3}$	-0.932685
$\alpha$	8.086176	$F_0$	-2.98	$\alpha$	7.605017	$F_0$	-2.36
$\beta$	4.312627	$F_1$	0	$\beta$	4.056009	$F_1$	0
$A$	0.230728	$F_2$	2.283863	$A$	0.385412	$F_2$	1.966273
$B$	0.336695	$F_3$	0.494127	$B$	0.545121	$F_3$	1.396717
$k$	0.420755	$\eta$	1.286960	$k$	0.425578	$\eta$	1.399758
$\lambda$	0.841511	$F_e$	-2.981365	$\lambda$	0.851156	$F_e$	-2.362609
$F_{n0}$	-2.930281			$F_{n0}$	-2.320473		

### 1.3 Кількісні характеристики структури зразків

Для виявлення фазових змін і оцінки температур плавлення зразків у розглянутих діапазонах температур були розраховані кількісні структурні параметри, такі як показник Ліндеманна [18, 37] а також температурні залежності потенційних енергій і радіальних функцій розподілу [38].

Показник Ліндеманна є широко використовуваним параметром в моделюваннях процесу плавлення методами молекулярної динаміки. Зазначений параметр вказує на зміни кристалічної структури зразка внаслідок теплового розупорядкування атомів. Локальний показник Ліндеманна атома визначається як [18]:

$$q_i = \frac{1}{N-1} \sum_{j \neq i} \frac{\sqrt{\langle r_{ij}^2 \rangle - \langle r_{ij} \rangle^2}}{\langle r_{ij} \rangle}, \quad (1.12)$$

де  $r_{ij}$  – відстань між атомами  $i$  та  $j$ , кутові дужки означають усереднення за часом при постійному значенні температури.

Індекс Ліндеманна  $Q$  зразка, що складається з  $N$  атомів, можна оцінити шляхом усереднення по всіх атомах у системі.

Загалом, температуру плавлення зразка можна визначити з критичного значення показника Ліндеманна  $q_c$ . Діапазон значень  $q_c \approx 0.1 - 0.15$  зазвичай використовують як критерій плавлення для об'ємних твердих структур. Проте в останніх дослідженнях, для визначення температури плавлення нанорозмірних зразків, було запропоновано значно меншу величину  $q_c \approx 0.03$  [18]. Окрім фактичного значення показника Ліндеманна, його температурна залежність також дає інформацію про плавлення зразка. Як відомо, при низьких температурах показник Ліндеманна також низький і повільно зростає майже лінійно з ростом температури. При початку плавлення, можна очікувати перехід до нелінійної поведінки і різкого збільшення  $Q$ . Таким чином,

вивчаючи величину і критичну поведінку показника Ліндеманна, отриманого з рівняння (1), можна оцінити температуру плавлення зразка.

Окрім показників Ліндеманна, були розрахована функції радіального розподілу (ФРР) для досліджуваних зразків до і після плавлення [38].

Вказані залежності визначаються як відносна ймовірність знаходження пари атомів на визначеній відстані один від одного. Піки на кривій функції радіального розподілу відповідають найбільш ймовірним міжатомним відстаням у зразку. Для ідеального кристалу вигляд вказаної залежності мав би нескінченно вузькі та високі піки, у той час, як для реальних зразків піки дещо розмиті внаслідок теплових рухів атомів. Інший зміст ФРР – середнє число атомів у сферичній оболонці деякого радіуса та деякої товщини з певним атомом у центрі.

ФРР може бути визначена з використанням гістограми дискредитованих парних міжатомних відстаней. Якщо  $h_n$  – число атомних пар  $(i, j)$ , для відстаней між якими виконується умова [38]

$$(n-1)\Delta r \leq r_{ij} \leq n\Delta r, \quad (1.13)$$

де  $\Delta r$  – параметр дискретизації міжатомних відстаней.

Тоді, вважаючи що  $\Delta r$  має достатньо малі значення, функцію радіального розподілу  $g(r_n)$  можна розрахувати як

$$g(r_n) = \frac{Vh_n}{2\pi N_m^2 r_n^2 \Delta r}, \quad (1.14)$$

$$r_n = \left(n - \frac{1}{2}\right)\Delta r, \quad (1.15)$$

де  $V$  – об'єм зразка;

$h_n$  – число атомних пар  $(i, j)$ ;

$N_m$  – загальне число атомів;

$\Delta r$  – параметр дискретизації міжатомних відстаней, що має сенс товщини оболонки.

Розрахована в такий спосіб функція радіального розподілу буде мати аналогічний зміст, що і структурний фактор.

Таким чином, знаходячи відстані між кожною парою атомів зразка, можна отримати кількісні параметри його структури.

## 2 МОДЕЛЮВАННЯ ПРОЦЕСУ ПЛАВЛЕННЯ ДВОВИМІРНИХ КАРБІДІВ ТИТАНУ $Ti_{n+1}C_n$

### 2.1 Комп'ютерна модель експерименту

В проведених дослідженнях розглядались зразки  $Ti_{n+1}C_n$  з  $n = 1, 2$  та  $3$  прямокутної форми з латеральними розмірами  $20 \times 17$  nm, розташовані в Декартові системі координат з періодичними граничними умовами у напрямку  $xy$  та вільними граничними умовами у напрямку  $z$ . Приклад типової конфігурації системи показаний на Рис.1 (всі знімки атомістичних конфігурацій в цій роботі були виготовлені з використанням програмного забезпечення Visual Molecular Dynamics [39]).

Нагрівання і плавлення двовимірних зразків  $Ti_{n+1}C_n$  було змодельоване шляхом підвищення температури атомів за допомогою термостата Берендсена [40], відповідно алгоритму, описаного в [2]. Температура зразків збільшувалась від початкового значення 300 K з кроком 50 K. Після підвищення температури система досягала рівноважного стану, після чого всі дані, необхідні для розрахунку структурних параметрів були записано і процедура повторювалась.

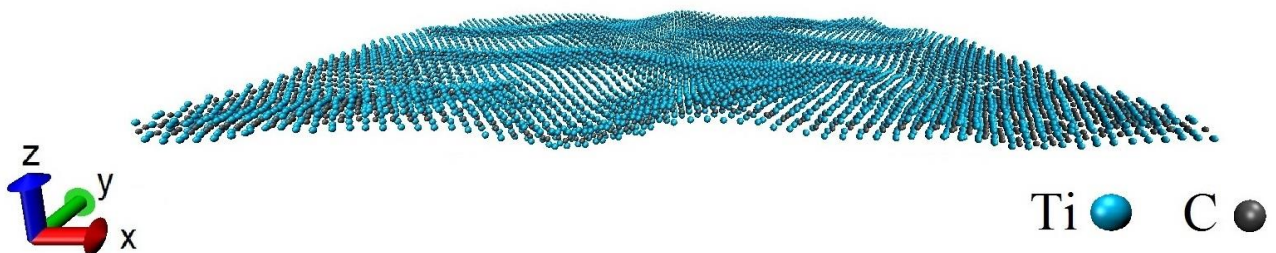


Рисунок 2.1. Приклад типової конфігурації досліджуваної системи зі зразком  $Ti_2C$  при температурі 300 K.



## 2.2 Розрахунок атомістичних конфігурацій та структурних параметрів досліджуваних зразків під час нагріву та плавлення

Розраховані в результаті проведеного моделювання кількісні параметри структури та атомістичні конфігурації двовимірних карбідів титану  $Ti_{n+1}C_n$  представлені на рисунках 2.2 - 2.8.

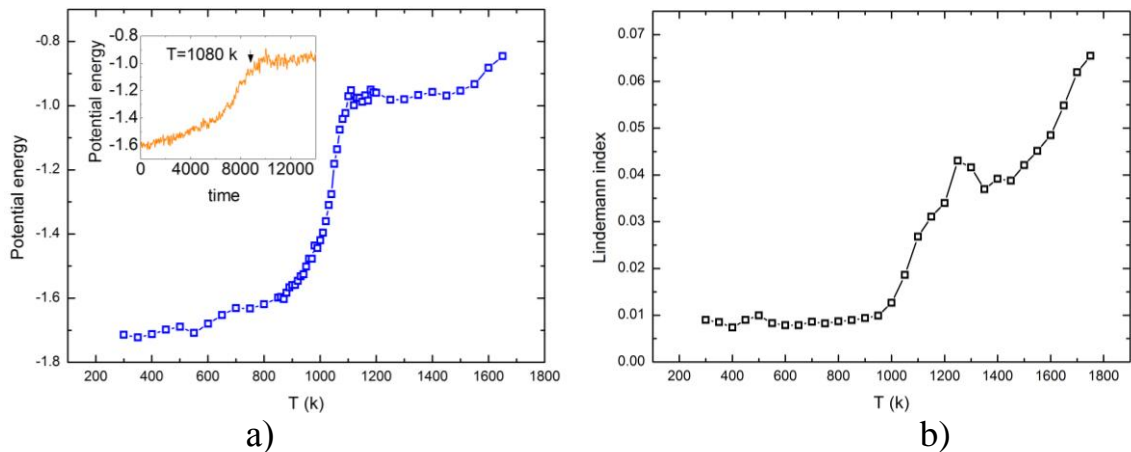


Рисунок 2.2. Температурна залежність потенційної енергії (а) та показника Ліндеманна (б) для зразка  $Ti_2C$ .

На рис. 2.2 представлена температурна залежність усередненої потенційної енергії (рис. 2.2а) та показника Ліндеманна (рис. 2.2б) для зразків  $Ti_2C$ . Як видно з рисунку, показник Ліндеманна перевищує критичне значення приблизно при 1050 К, що також супроводжується різким зростанням потенційної енергії на рис. 2.2 б приблизно при тих же температурах.

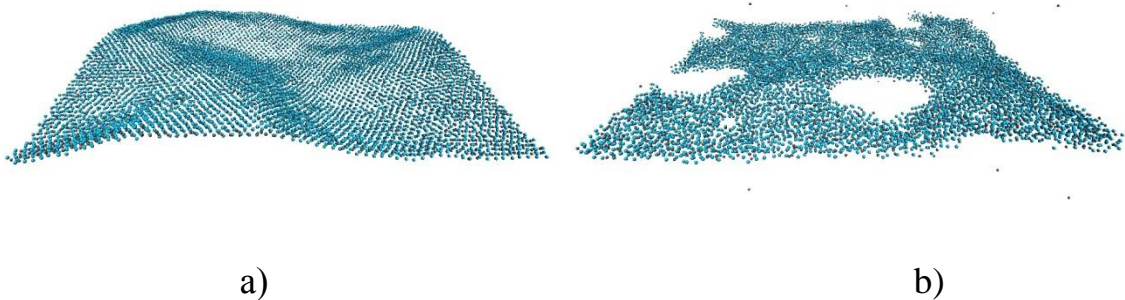


Рисунок 2.3. Атомістичні конфігурації зразка  $Ti_2C$  при температурі 1050 К (а) та 1250 К (б).

Атомістичні конфігурації двовимірного  $Ti_2C$  при температурах 1050 К та 1250 К що відповідають кристалічній та аморфній будові, показано на рис. 2.3a і рис. 2.3b відповідно.

Для зразка  $Ti_3C_2$  розраховані аналогічні температурні залежності потенційної енергії та показника Ліндеманна наведені на рис. 2.4a та 2.4b відповідно.

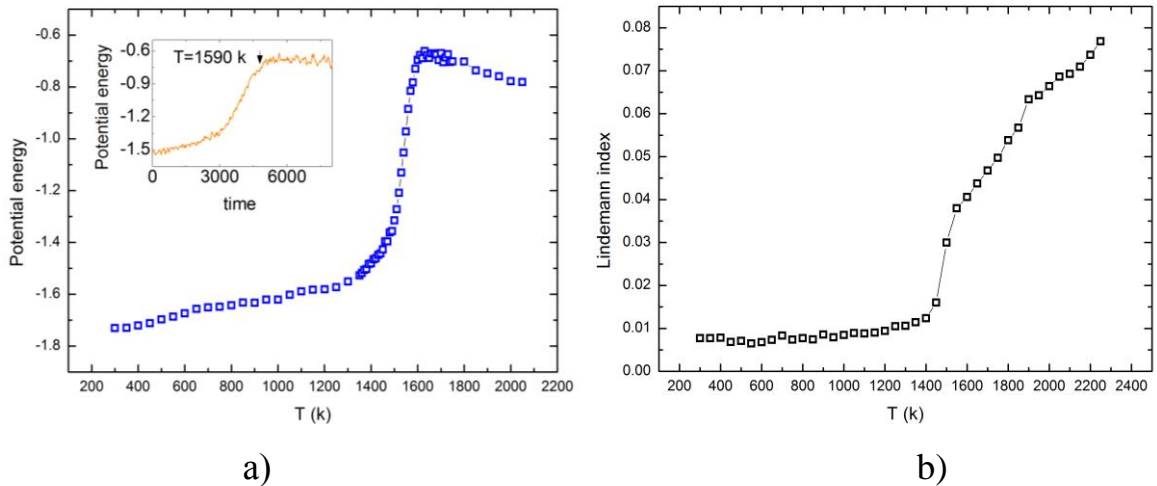


Рисунок 2.4. Температурна залежність потенційної енергії (а) та показника Ліндеманна (б) для зразка  $Ti_3C_2$ .

Як виходить з наведених даних, для більш товстого карбиду титану  $Ti_3C_2$  показник Ліндемана перевищує критичне значення при температурі приблизно 1500 К.

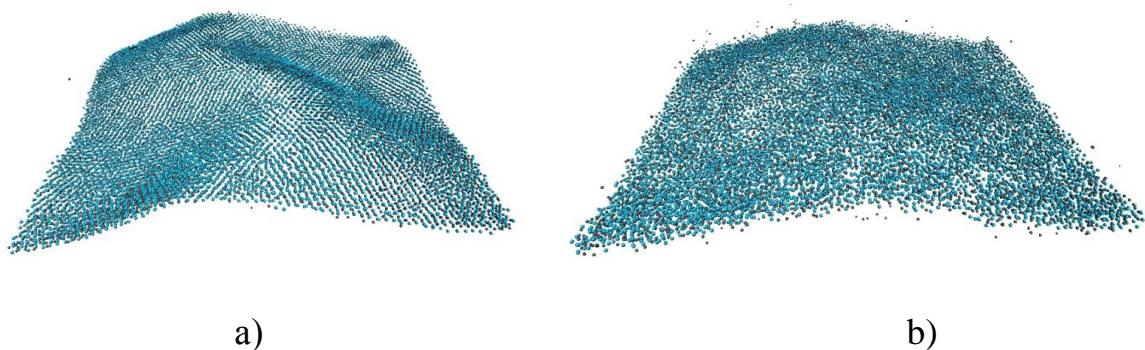


Рисунок 2.5. Атомістичні конфігурації зразка  $Ti_3C_2$  при температурі 1450 К (а) та 1650 К (б).

На відповідні температурній залежності потенційної енергії при значеннях температури, близьких до 1500 К також спостерігається характерне різке зростання з подальшим уповільненням росту. Конфігурації зразка  $Ti_3C_2$  з кристалічною та аморфною будовою при температурах 1450 К і 1650 К наведені на рис. 2.5а та 2.5b відповідно.

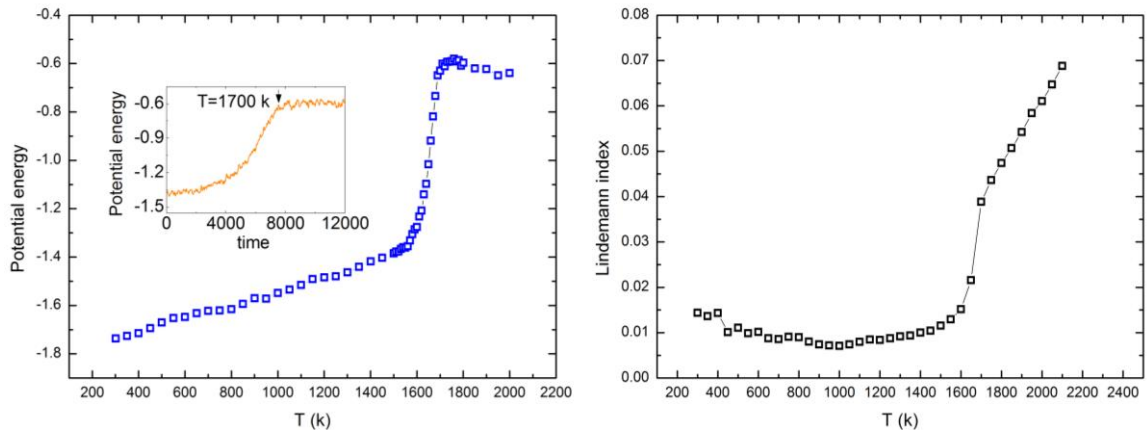


Рисунок 2.6. Температурна залежність потенційної енергії (а) та показника Ліндеманна (б) для зразка  $Ti_4C_3$ .

На рис. 2.6 наведені аналогічні залежності, розраховані для двовимірного  $Ti_3C_4$ . Як виходить з проведених розрахунків, для найбільш товстого зразка  $Ti_3C_4$  перевищення критичного значення показника Ліндеманна та характерне зростання потенційної енергії спостерігається при температурах, близьких до значення 1700 К, яке може вважатися за наближену температуру плавлення.

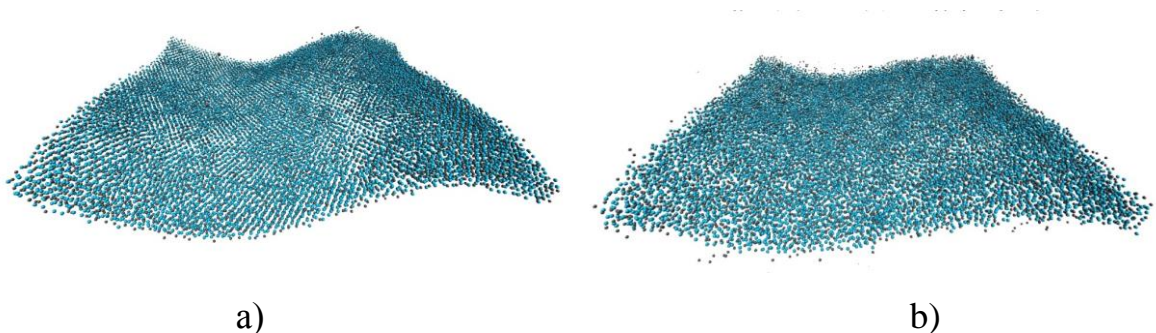


Рисунок 2.7. Атомістичні конфігурації зразка  $Ti_4C_3$  при температурі 1600 К (а) та 1750 К (б).

Атомістичні конфігурації для зразка  $Ti_4C_3$  при температурах 1600 K (а) та 1750 K (б), що відповідають кристалічному та аморфному стану показані на рис. 2.7а та 2.7b відповідно.

Для кількісної характеристики атомних конфігурацій також були розраховані функції радіального розподілу при початкових температурах, наближених температурах плавлення і максимальних модельованих температурах. Отримані залежності показані на рис. 2.8. Як видно з рисунку, залежності, отримані для початкових зразків, мають типові форми для кристалічних структур з чітко помітними піками, що відповідають рівноважними міжатомними відстанями. Таким чином, в початкових конфігураціях зразків присутній далекий порядок в розміщенні атомів.

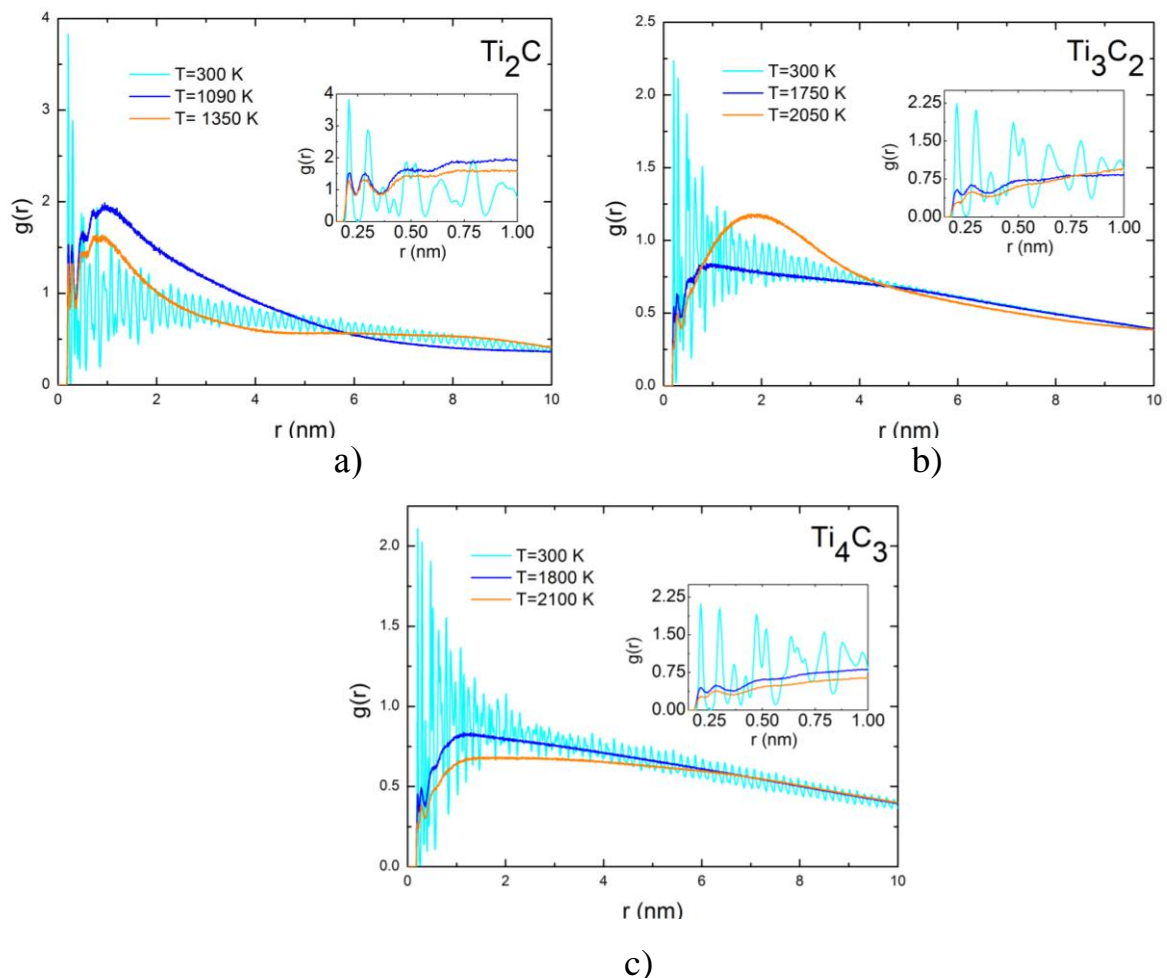


Рисунок 2.8. Функції радіального розподілу для досліджуваних зразків при різних температурах. Внутрішні панелі показують детальну поведінку при малих відстанях.

При температурах, вищих за температури плавлення, розраховані залежності характеризуються лише ближнім порядком. Залишкові піки інтенсивності, які все ще присутні в залежностях, можуть стосуватися різних рівноважних відстаней відповідних міжатомних потенціалів, що використовувались в моделюванні. А отже, представлені дані підтверджують аморфну структуру зразків після температури плавлення.

### 2.3 Результати моделювання та їх обговорення

Температурні залежності середньої потенційної енергії, розраховані навколо передбачуваних точок плавлення (рис. 2.9), також демонструють типову поведінку для зразків плавлення з областями невеликого приросту, швидким зростанням до фазового переходу і наступним уповільненням.

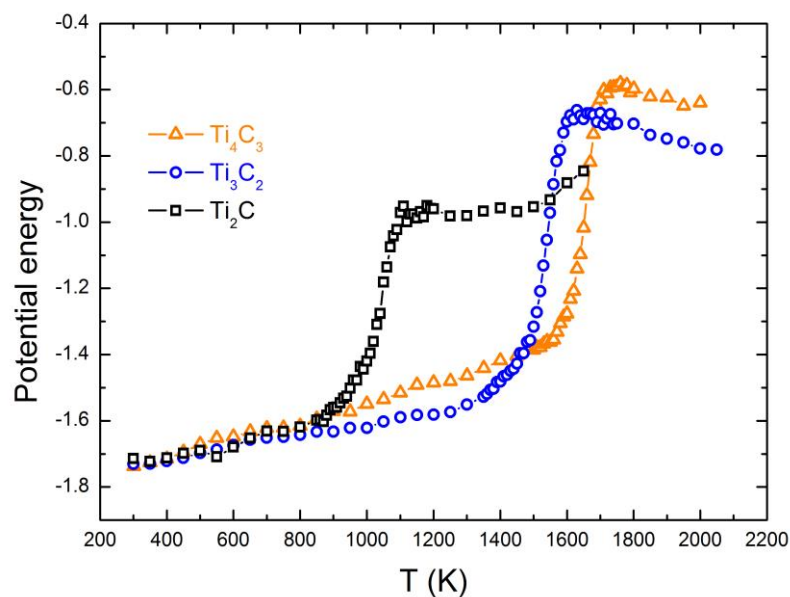


Рисунок 2.9. Порівняльні залежності потенційної енергії від температури для досліджуваних зразків  $Ti_{n+1}C_n$ .

Така форма температурної залежності потенційної енергії спостерігалася при моделюваннях плавлення різноманітних наноструктур [2, 17, 18].

Порівняльні знімки системи при різних температурах, що вказують на зміну атомної структури внаслідок переходу від кристалічної до аморфної конфігурації, показані на рис. 2.10.

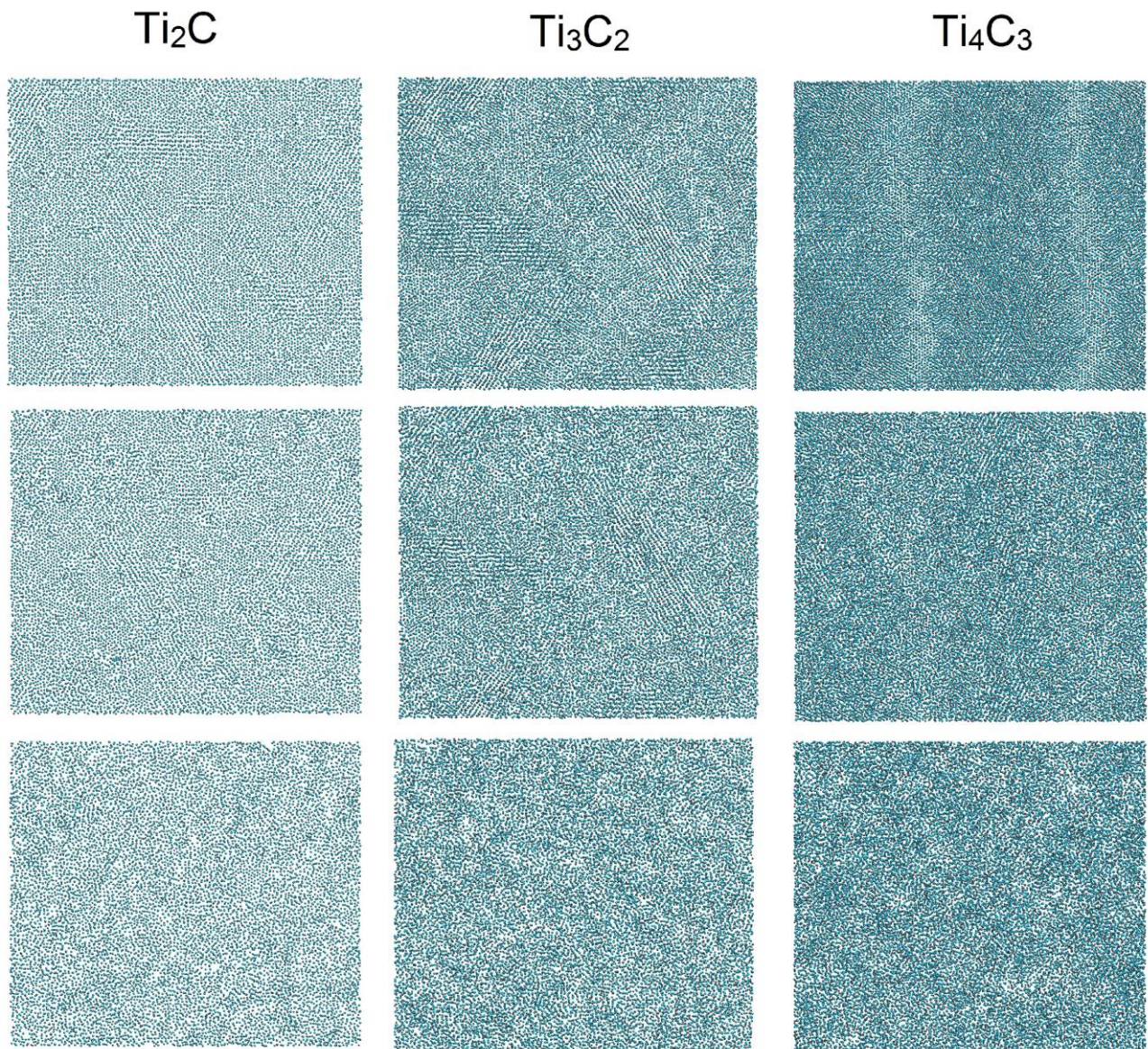
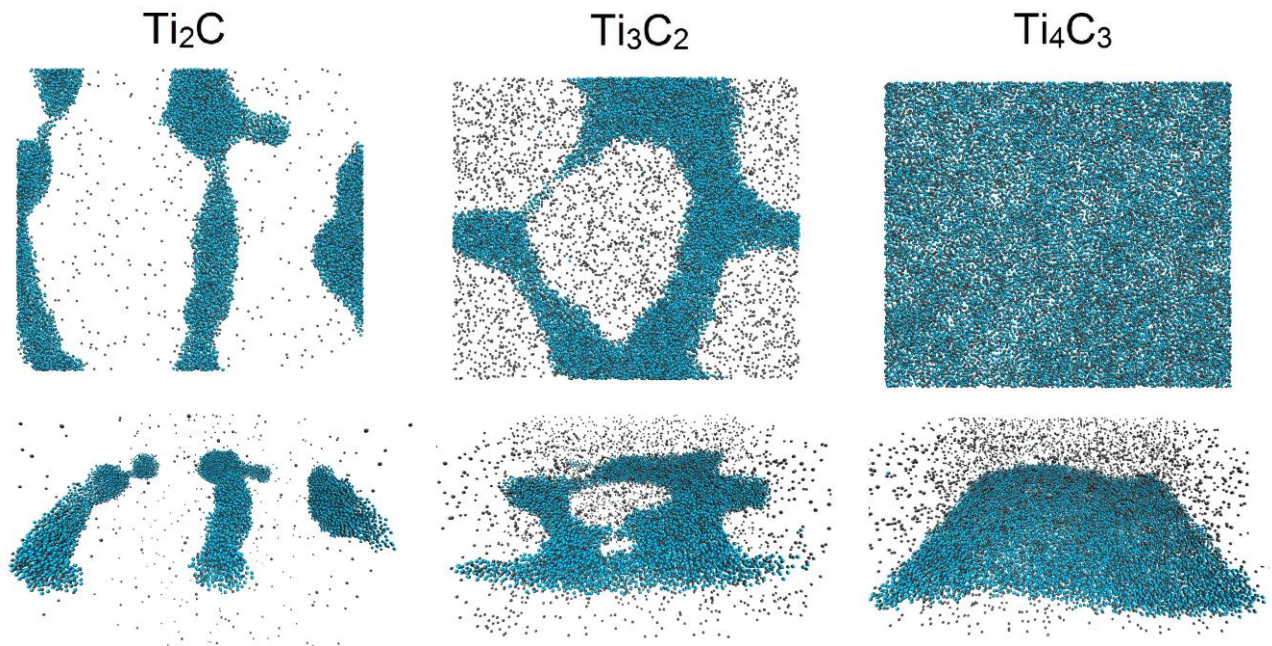


Рисунок 2.10. Загальний вид досліджуваних зразків  $Ti_{n+1}C_n$  при різних температурах з характерною кристалічною (верхні панелі), перехідною (середні панелі) та аморфною (нижні панелі) конфігурацією. Відповідні значення температур складають 1000 К, 1050 К і 1120 К для зразка  $Ti_2C$ , 1450 К, 1550 К і 1650 К для зразка  $Ti_3C_2$  та 1510 К, 1670 К і 1710 К для зразка  $Ti_3C_4$ .

Знімки, представлені в середніх і нижніх панелях рисунку 2.10, зроблені при температурах, вищих за розраховані температури плавлення, де зразки

мають локальні області аморфної фази, що вказує на руйнування кристалічної структури.

Загальний вид фінальних атомістичних конфігурацій зразків при максимальній модельованій температурі в проекціях зверху та збоку показано на рисунку 2.11.



Рисунк 2.11. Атомістичні конфігурації досліджуваних зразків  $Ti_{n+1}C_n$  при максимальних температурах моделювання. Вид зверху (верхня панель) та вид збоку(нижня панель).

Як видно з рисунка після повного руйнування двовимірних карбідів титану  $Ti_{n+1}C_n$  внаслідок плавлення, більшість атомів вуглецю випаровуються із зразків і продовжують рухатись у просторі модельованої комірки. В той же час, атоми титану мають тенденцію до утворення безперервних (за рахунок періодичних граничних умов в площині  $xy$ ) наноструктур, що мають форму нанодротів для  $Ti_2C$  і  $Ti_3C_2$ , тоді як для зразка  $Ti_4C_3$  атоми титану разом деякою кількістю атомів вуглецю зберігають форму прямокутного листа без прожнин. Ця ситуація може бути пояснена найбільшою товщиною зразка  $Ti_4C_3$ . Іншою причиною такої конфігурації може бути більша кількість частинок, що беруть участь у моделюванні, що, в свою чергу вимагає більше часу для

упорядкування в більш енергетично ефективну конфігурацію. Загалом така поведінка атомів Ti і C після плавлення зразків визначається різним міжатомним потенціалом, що використовується в моделюванні методами молекулярної динаміки для міжатомної взаємодій Ti-Ti, Ti-C і C-C. Таким чином, оскільки розроблений підхід не відтворює утворення хімічних зв'язків (а саме C-C або Ti-C), атоми титану, що взаємодіють в рамках методу зануреного атома, показують типову металеву поведінку, утворюючи аморфні структури подібні до наночастинок, в той час як атоми вуглецю взаємодіють з титаном і з кожним іншим через простий потенціал Леннарда-Джонса (1.2) і не утворюють ніяких специфічних сполук і конфігурацій. В той же час варто зазначити, що при використанні реактивних міжатомних потенціалів, можна очікувати утворення кубічного карбиду титану TiC [31], або інших характерних сполук, що утворюються при нагріванні до високих температур.

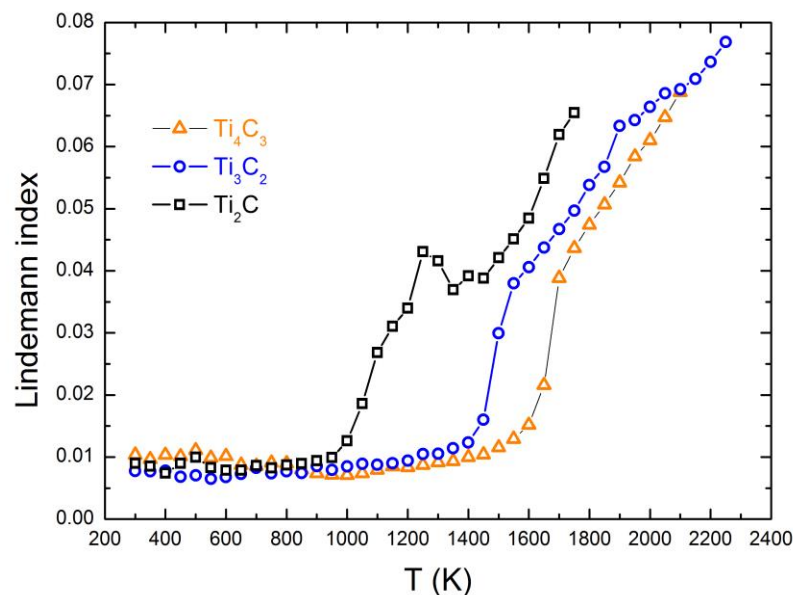


Рисунок 2.12. Порівняльні залежності показника Ліндеманна (б) від температури для досліджуваних зразків  $Ti_{n+1}C_n$ .

Слід зазначити, що отримані значення температур плавлення збільшуються зі зростанням товщини зразків. Так, найнижче значення, близько



1050 К було отримано для зразка  $Ti_2C$ , що має товщину три атомних шари. Відповідно більш високі значення температур плавлення близько 1500 К і 1700 К спостерігалися для зразків  $Ti_3C_2$  і  $Ti_4C_3$  що мають товщину відповідно п'ять і сім атомних шарів. Порівняння температурних залежностей показника Ліндеманна для трьох досліджуваних зразків, що демонструє зростання температури плавлення зі збільшенням товщини зразка показано на рис. 2.12.

## **3 ТЕМПЕРАТУРНА СТАБІЛЬНІСТЬ БІМЕТАЛЕВИХ НАНОЧАСТИНОК**

### **3.1 Біметалеві наночастинки зі структурою ядро-оболонка**

Як вже було зазначено у вступі, підвищений інтерес до біметалічних наноструктур обумовлюється їх кращими електронними, хімічними і оптичними властивостями, в порівнянні з монометалічними [41-43]. На основі схеми змішування біметалічні наночастинки можна розділити на три основні типи [21, 44]: структури типу «ядро-оболонка», гетероструктури і інтерметалеві або леговані структури. Серед них найбільш поширеними є структури типу «ядро-оболонка», коли внутрішнє ядро оточене однією або декількома оболонками з іншого матеріалу.

Зокрема, наявність додаткового металу є перспективним напрямком досліджень в області нанокаталізу. Такі структури дозволяють мінімізувати використання дорогих матеріалів і максимізують каталітичну поверхню і також підвищують каталітичні властивості в порівнянні з монометалічними наночастинками навіть при більш низьких температурах [42, 43]. Каталітична поведінка моношарів одного металу на іншому металі відрізняється від каталітичної поведінки вихідних металів, внаслідок утворення зв'язку між двома різними металами на поверхні, яка індукує електронний перенос в сторону металу з більш порожніми станами в валентної зоні [45]. Тому, атомнодисперсні біметалічні сплави активно використовують для більш детальної взаємодії активних центрів ряду гомогенних [46], гетерогенних [37-49], фото- [50, 51] та електро-каталізаторів [52, 53].

Серед таких наноструктур великий інтерес представляють біметалічні кластери, що містять благородні метали. Благородні металеві нанокаталізатори представляють собою важливий клас архітектур в каталізі через їх чудові каталітичні властивості [21, 54, 55]. Однак невеликий запас і надзвичайно висока ціна сильно обмежують їх подальше широке використання.

Така популярність пояснюється хімічними властивостями використовуваних металів. Так паладій (Pd) – найбільш хімічно активний з платинових металів і є відмінним електрокаталізаторів для окислення первинних спиртів в лужних середовищах [56], а також є універсальним металом для гомогенного каталізу, використовуваним для високоселективних хімічних перетворень. Дослідження, проведене в 2008 році, показало, що паладій є ефективним каталізатором вуглець-фторідних зв'язків [57]. Золото (Au) ж унікальне тим, що воно інертно в об'ємному стані, але має високу каталітичну активність для багатьох реакцій на наномасштабному рівні [58, 59].

Синергетичний ефект цих двох металів спровокував безліч як теоретичних, так і експериментальних досліджень структурних, хімічних і каталітичних властивостей біметалевих наноструктур AuPd [60-62]. Через більш низьку поверхневу енергію Au проти Pd, в загальному випадку кращою є сегрегація Au, що призводить до хімічної структури Pd-core – Au-shell. Однак в залежності від того, як синтезуються наночастинки AuPd, в літературі були зареєстровані експериментальні спостереження Au-core – Pd-shell, а також їх змішаних фаз <sup>[55-56]</sup>. Тут кінетика може відігравати важливу роль у формуванні структури, крім інших зовнішніх факторів, таких як адсорбція молекул.

Каталізатори на основі Pd-Au проявили відмінні показники для ряду хімічних процесів, таких як ацетоксілірування етилену до вінілацетату [63], окислення первинних спиртів до альдегідів без участі розчинників [64, 65] і прямий синтез  $H_2O_2$  з  $H_2$  і  $O_2$  [66]. Нещодавно також було продемонстровано, що наночастинки зі структурою ядро-оболонка, де оболонка складається з паладію, проявляють підвищену каталітичну активність в технології очищення стічних вод у мікробних паливних елементах [67].

Розуміння структурних характеристик металевих наночастинок на атомному рівні має велике значення для їх синтезу і застосувань, оскільки структурні характеристики сильно визначають їх хімічні та фізичні властивості. У зв'язку з цим плавлення металевих частинок інтенсивно вивчалось як експериментально, так і теоретично протягом останніх десятиліть [68, 69].

Наприклад, у роботі [70] вивчали індуковане температурою перетворення форми і поведінку плавлення кубічних і тетраедричних нанокристалів з полімерним покриттям з використанням просвічуючого електронного мікроскопа. У [71] вивчали термічні властивості наночастинки олова з різними розмірами за допомогою диференціальної скануючої калориметрії і спостерігали залежність температури плавлення від розміру часток. У [72] спостерігали виділення наночастинок сплаву Pb-Bi за допомогою просвічує електронної мікроскопії, і вони виявили, що для частинок з фіксованим складом їх температура плавлення зменшується в порівнянні з такими для відповідного сипучого матеріалу.

Загальновідомо, що плавлення металевих наночастинок починається переважно на поверхні і поступово розповсюджується до центру, що в кінцевому підсумку призводить до завершення переходу з твердої до рідкої фази [73]. Однак, дослідження також виявили феномен залежності температури плавлення наноструктур від їх розмірів, чого не спостерігалось в сипучих матеріалах. Зменшення температури плавлення може бути порядку десятків і навіть сотень градусів для металів з нанометровими розмірами [21-23]. Даний феномен було названо депресією температури плавлення (Melting-point depression).

Депресія температури плавлення найбільш очевидна в нанодротів, нанотрубках і наночастинках, які все плавляться при більш низьких температурах, ніж об'ємні(bulk) структури з того ж матеріалу. Зміни температури плавлення відбуваються через те, що нанорозмірні матеріали мають набагато більше відношення поверхні до об'єму, ніж сипучі матеріали, різко змінюючи їх термодинамічні і термічні властивості.

Дослідники склали велику кількість залежних від розміру даних плавлення для сферичних наночастинок [74, 75]. Наночастинки найлегше вивчати завдяки їх легкості виготовлення і спрощеними умовами теоретичного моделювання. Температура плавлення наночастинок різко зменшується, коли

частка досягає критичного діаметра, зазвичай менше 50 нм для звичайних машинобудівних металів [74, 75].

Ще більше відміну термодинамічних властивостей в порівнянні з монометалічними наноструктурами проявляють біметалічні наночастинки типу «ядро-оболонка». Через невідповідність точок плавлення між двома елементами, біметалеві кластери розплавляються в дві стадії <sup>[19-20]</sup>: перша, перехідна ступінь, відповідає поверхневому плавленню зовнішніх шарів оболонки, в той час як ядро все ще залишається твердим. Другий перехідний етап (відповідний гомогенному плавленню), зазвичай відбувається в температурному діапазоні, близькому до температури плавлення матеріалу оболонки, і залежить від розміру і складу наночастинок.

При цьому для малих розмірів ядра основний ефект на температуру плавлення може бути незначним, а температура плавлення оболонки в основному визначає температуру плавлення ядра наночастинки. Для великого ядра, радіус якого перевищує критичний розмір, температура плавлення наночастинки лінійно зменшується зі збільшенням розміру серцевини [76].

Плавлення наночастинок інтенсивно досліджується з використанням моделювання методами молекулярної динаміки (наприклад [2, 17]). В роботі [77] з'ясовано, що біметалічні кластери Cu-Ni розплавляються в дві стадії: перша перехідна ступінь, відповідна поверхневому плавленню зовнішніх шарів Cu (нікель-сердечник залишається твердою), становить 400-500 K в залежності від загального складу і кластера розмір. Другий перехідний етап (відповідний гомогенному плавленню) має місце в температурному діапазоні 700-900 K в залежності від розміру і складу частинок. При цьому температура плавлення міді становить приблизно 1375 K, що говорить про прояв депресії температури плавлення. [78] дослідили теплову поведінку біметалевих кластерів Co-Cu і отримали відношення, пов'язане з температурою плавлення і концентрацією Cu в кластері.

### 3.2 Чисельна модель та конфігурація експерименту

У роботі розглядалася Au@Pd наночастинка недосконалої, наближеної до сферичної, форми зі структурою ядро (Au) – оболонка (Pd). Вибір матеріалів обумовлюється їх хімічними властивостями та суттєвою різницею температур плавлення.

Моделювання проводилося у вільних граничних умовах у трьох напрямках при підтримці ідеального вакууму. Загальний вигляд отриманої атомістичної конфігурації змодельованої наночастинки наведений на рисунку 3.1.

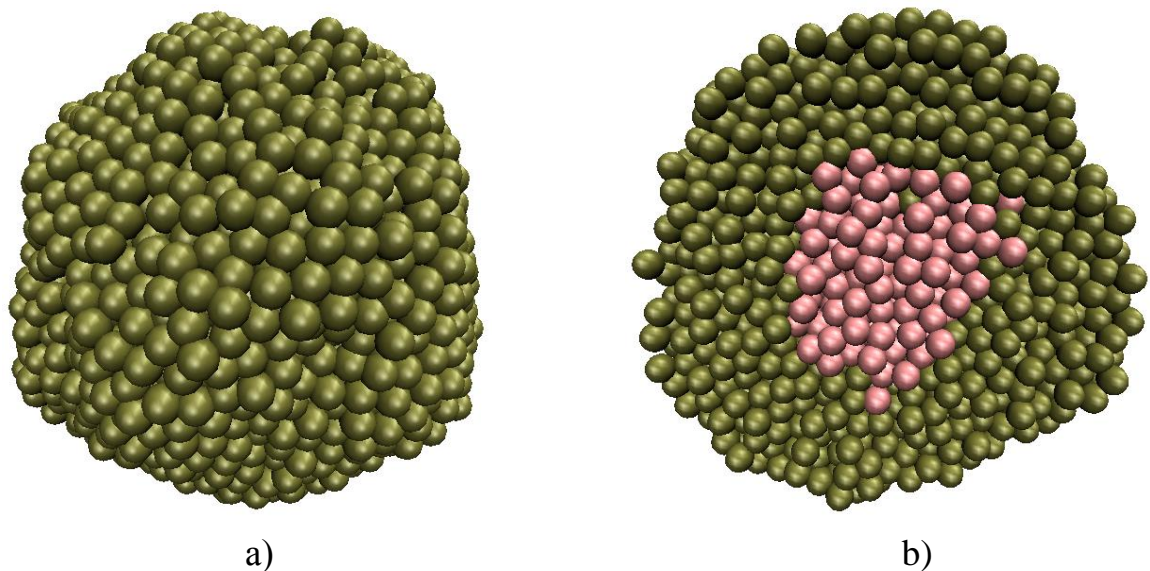


Рисунок 3.1. Початкові атомістичні конфігурації Au@Pd наночастинки: зовнішній вигляд (а) та поперечний переріз (б).

Початковий діаметр наночастинки становив  $\sim 5,3$  нм, з ядром діаметром  $\sim 3,0$  нм (рис. 3.1). Загальна кількість атомів у досліджуваному зразку складає 5152 атомів (4720 атомів Pd і 432 атомів Au).

Як було зазначено в першому розділі, для опису взаємодії між атомами був обраний метод зануреного атому, який широко використовується в моделюванні динаміки металевих сплавів і добре пристосований для відтворення основних властивостей матеріалу [31].

Температура досліджуваної системи збільшувалася з кроком 50 К з початкового значення 300 К до 2000 К за алгоритмом термостата Берендсена [38].

### 3.3 Моделювання та розрахунок структурних параметрів

Характеристика профілю лінії поперечного перерізу наведена на рис. 3.2. Із графіка видно що модель має явну структуру «ядро-оболонка». Однак, в порівнянні з експериментальними роботами, структура, отримана за допомогою моделювання, все ж має більш виражену границю розподілу атомів ядра в об'ємі наночастинки.

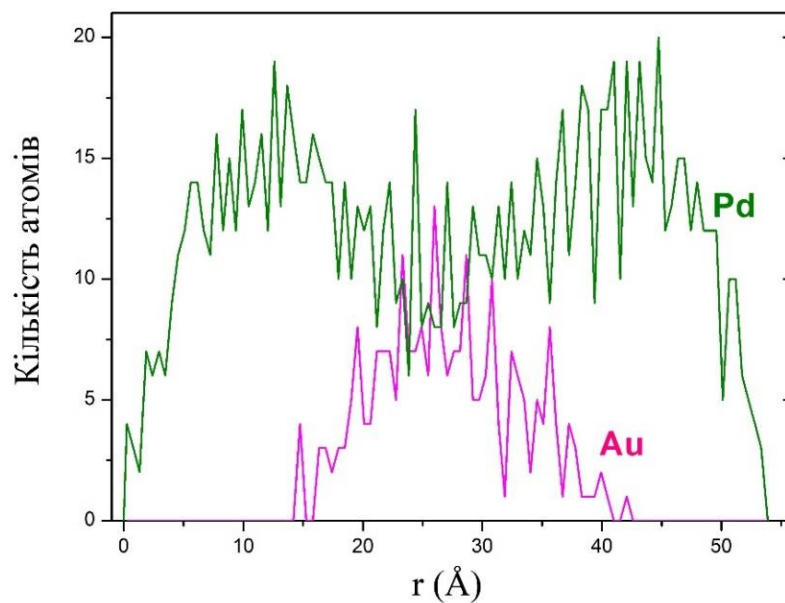


Рисунок 3.2. Розподіл густини атомів оболонки (Pd) та ядра (Au) біметалевої наночастинки Au@Pd

При моделюванні процесу плавлення температура зразка поступово підвищувалась шляхом перемасштабування відповідних швидкостей атомів за допомогою термостату Берендсена. Далі, після досягнення рівноважного значення температури протягом часу  $\Delta t = 0.2 \cdot 10^5$  фс проводився запис атомістичних конфігурацій системи в діапазоні температур 300 К -2000 К.

На основі отриманих значень за формулою (1.12) обчислювався показник Ліндеманна. Отримана температурна залежність показника Ліндеманна наведена на рис. 3.3.

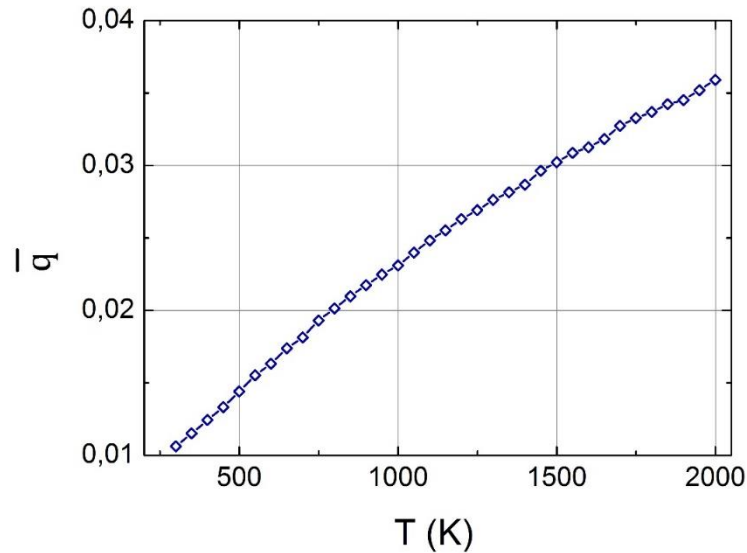


Рисунок 3.3. Температурна залежність показника Ліндеманна для Au@Pd біметалевої наночастинки.

Результати демонструють нетипову поведінку графіка: залежність досить монотонно зростає на протязі всього діапазону температур. Проте значення індексу Ліндеманна перевищує критичне  $q_c \approx 0.03$ , а температура  $T_c \approx 1500$  К відповідає очікуваному порогу плавлення, що свідчить про відсутність серйозних помилок у розрахунках. Ймовірніше за все, подібний результат залежить від неідеальної від самого початку форми досліджуваного зразка. Індекс Ліндемана фактично є мірою розупорядкування системи, отже за відсутності початкової впорядкованої конфігурації зразку, графік не матиме різких переходів й буде більш монотонним.

Для виявлення структурних змін наночастинки були розраховані функції радіального розподілу  $g(r)$  для початкової конфігурації при температурі  $T \approx 300$  К, при проміжній температурі  $T \approx 700$  К, при приблизній температурі плавлення  $T \approx 1500$  К та при  $T \approx 1750$  К (рисунок 3.4).



Піки на кривій функції радіального розподілу відповідають найбільш ймовірним міжатомним відстаням у зразку. Для ідеального кристалу вигляд вказаної залежності мав би нескінченно вузькі та високі піки, у той час, як для реальних зразків піки дещо розмиті внаслідок теплових рухів атомів.

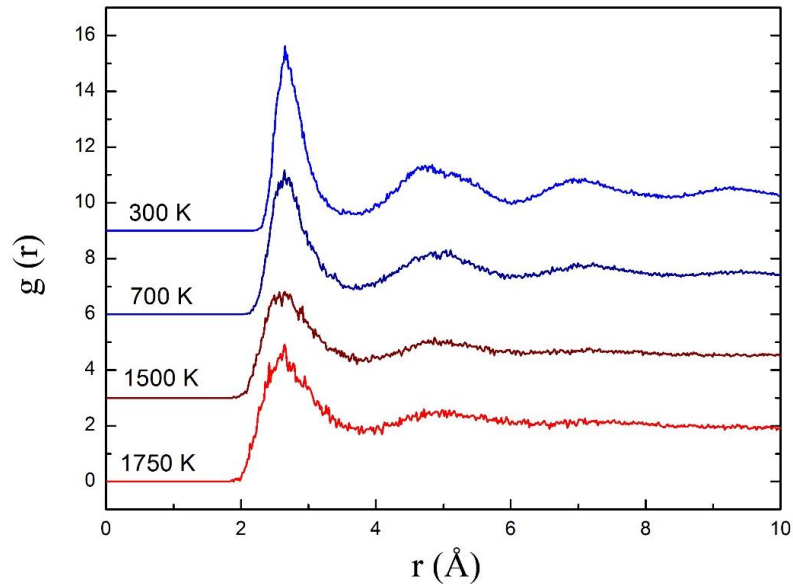


Рисунок 3.4. Функції радіального розподілу для досліджуваної наночастинки при різних температурах.

Тому додатково були побудовані функції радіального розподілу для ідеальних ГЦК Au та Pd (рис.3.5), для візуального порівняння різниці між ідеальною та неідеальною структурами кристалу.

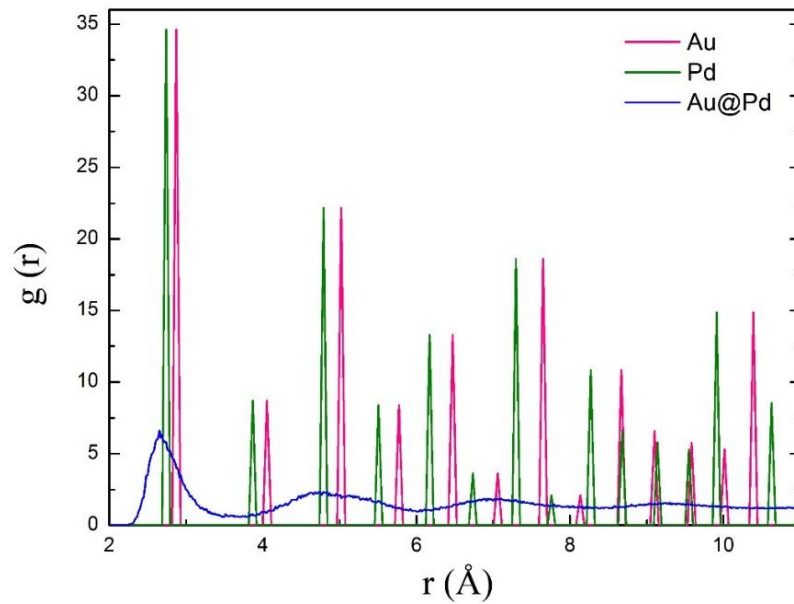


Рисунок 3.5. Функції радіального розподілу досліджуваного зразка в порівнянні з ідеальними кристалами Au і Pd.

При початковій конфігурації, як бачимо з рис. 3.5, наночастинка має три піка. Нагрів до  $T \approx 700$  К викликає початкове розширення перших трьох піків. Подальший нагрів до  $T \approx 1500$  К призводить до значного розширення першого піка та зникнення інших. На радіальних функціях розподілу при  $T \approx 1500$  К і  $T \approx 1750$  К, помітний тільки перший пік, а решта повністю розширені. При цих температурах радіальна функція розподілу наночастинки відображає типові характеристики швидкісного розподілу рідкого металу, що вказує на те, що наночастинок вже сильно розупорядочена і перетворилася на рідину.

Таким чином, температуру близьку до  $T \approx 1500$  К можна розглядати як точку плавлення для досліджуваної біметалевої наноструктури Au@Pd.

Загальний вигляд розплавленої наночастинки ( $T \approx 1500$  К) наведено на рисунку 3.6.

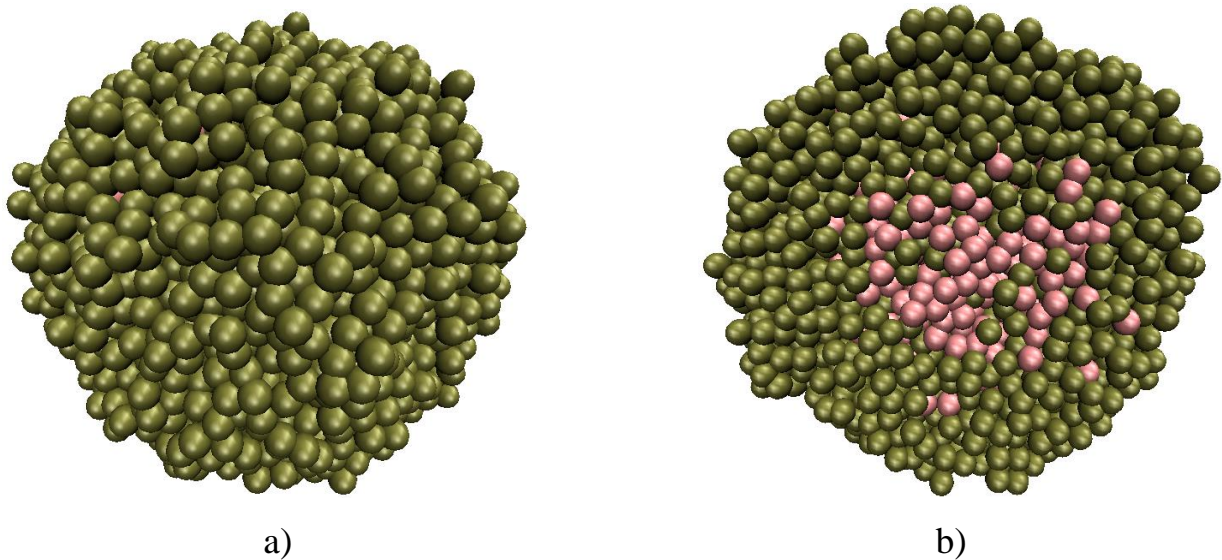


Рисунок 3.6 – Загальний вигляд (а) та переріз (б) Au@Pd наночастинки при температурі  $T \approx 1500$  К.

Загальний вигляд та поперечні перерізи наночастинки при усіх досліджуваних температурах наведені на рисунках 3.7 і 3.8 відповідно.

На рисунках добре помітно поступову руйнацію кристалічної структури зразка. Так, при температурі  $T \approx 300$  К атомна структура зразка характеризується наявністю далекого порядку. Подальше підвищення температури до  $T \approx 700$  К приводить до збільшення теплових флуктуацій атомів та незначних змін міжатомних відстаней, у той час, як загальна кристалічна структура зразка зберігається. При температурах близько  $T \approx 1000$  К дальній порядок у кристалічній структурі зразка починає руйнуватися, проте структура ядро-оболонка ще помітна й ядро ще зберігає кристалічну форму незважаючи на те, що температура наближена до температури плавлення золота. Нарешті при температурах  $T \approx 1500$  К і вище збільшення швидкості дифузійних процесів приводить до руйнування кристалічної структури та будови ядро-оболонка.

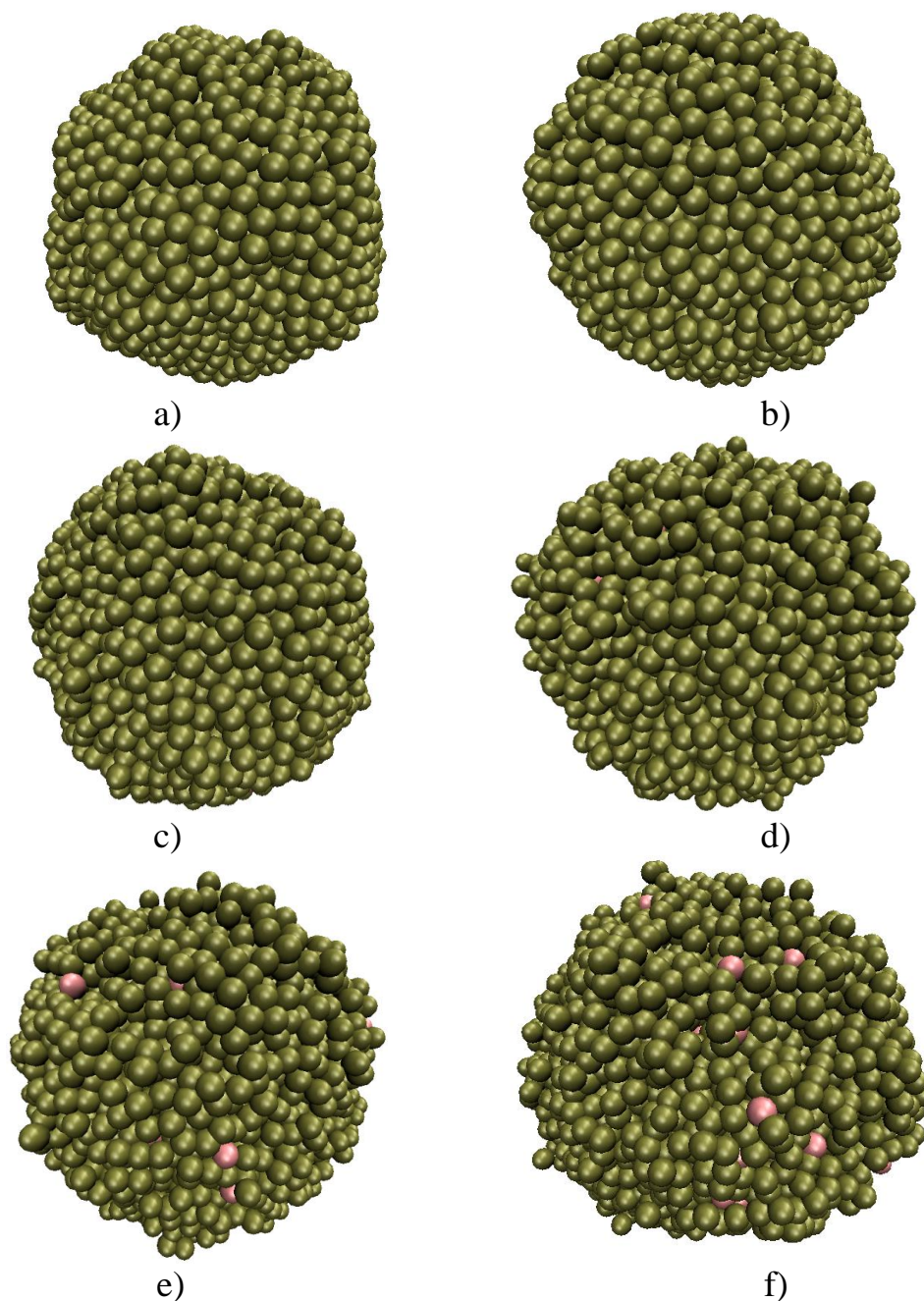


Рисунок 3.7 – Загальний вигляд наноструктури Au@Pd при  $T \approx 300$  К (a),  $T \approx 700$  К (b),  $T \approx 1000$  К (c),  $T \approx 1500$  К (d),  $T \approx 1750$  К (e) та  $T \approx 2000$  К (f).

Атоми золота перестають бути локалізованими в центрі зразка та поступово дифундують у весь його об'єм, тобто наночастинка стає скоріше «сплавом» атомів Au та Pd. При К зразок стає повністю аморфним й починає

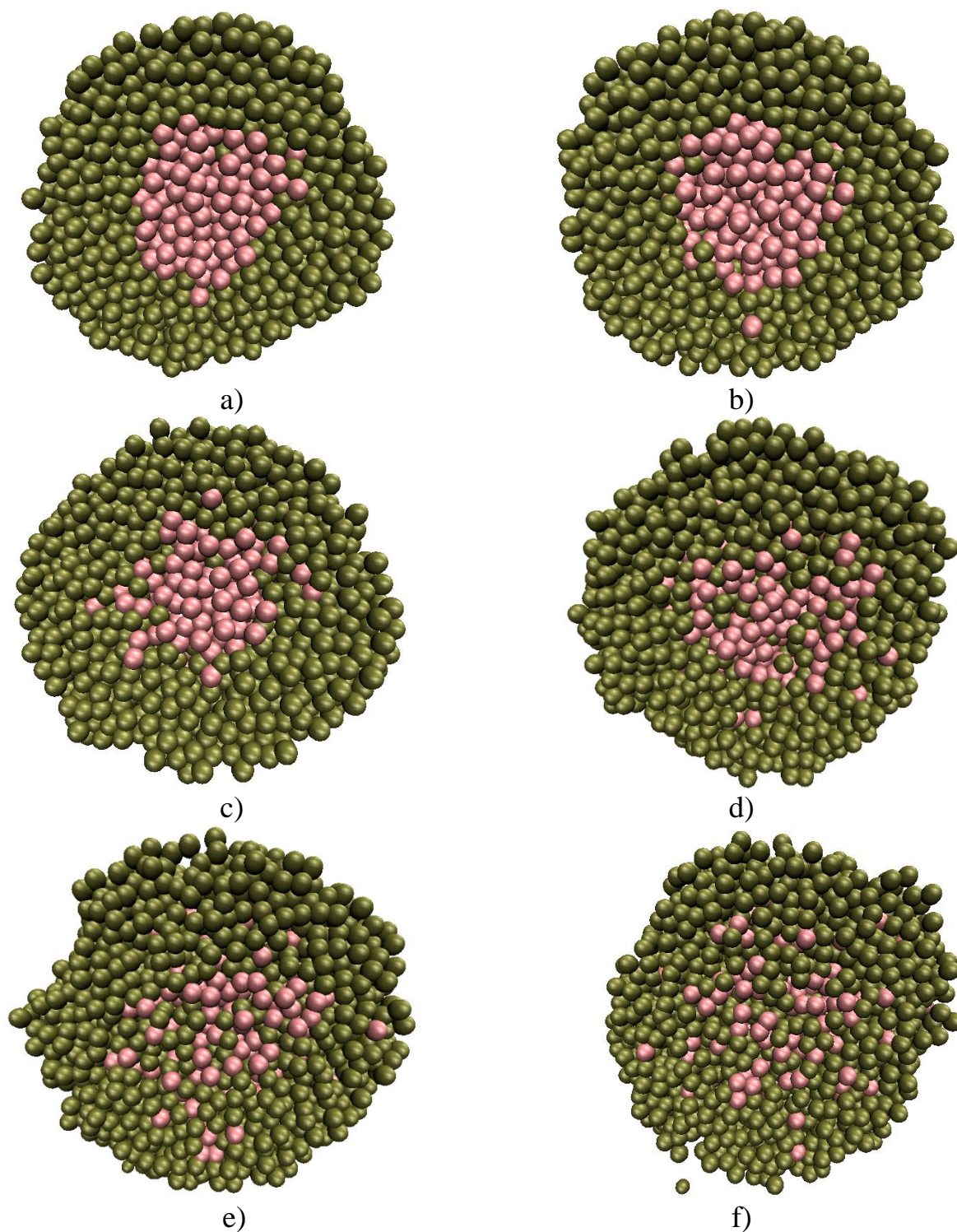


Рисунок 3.8 – Поперечні перерізи наноструктури Au@Pd при  $T \approx 300$  К (a),  $T \approx 700$  К (b),  $T \approx 1000$  К (c),  $T \approx 1500$  К (d),  $T \approx 1750$  К (e) та  $T \approx 2000$  К (f).

поступово випаровуватись через використання вільних граничних умов при моделюванні.

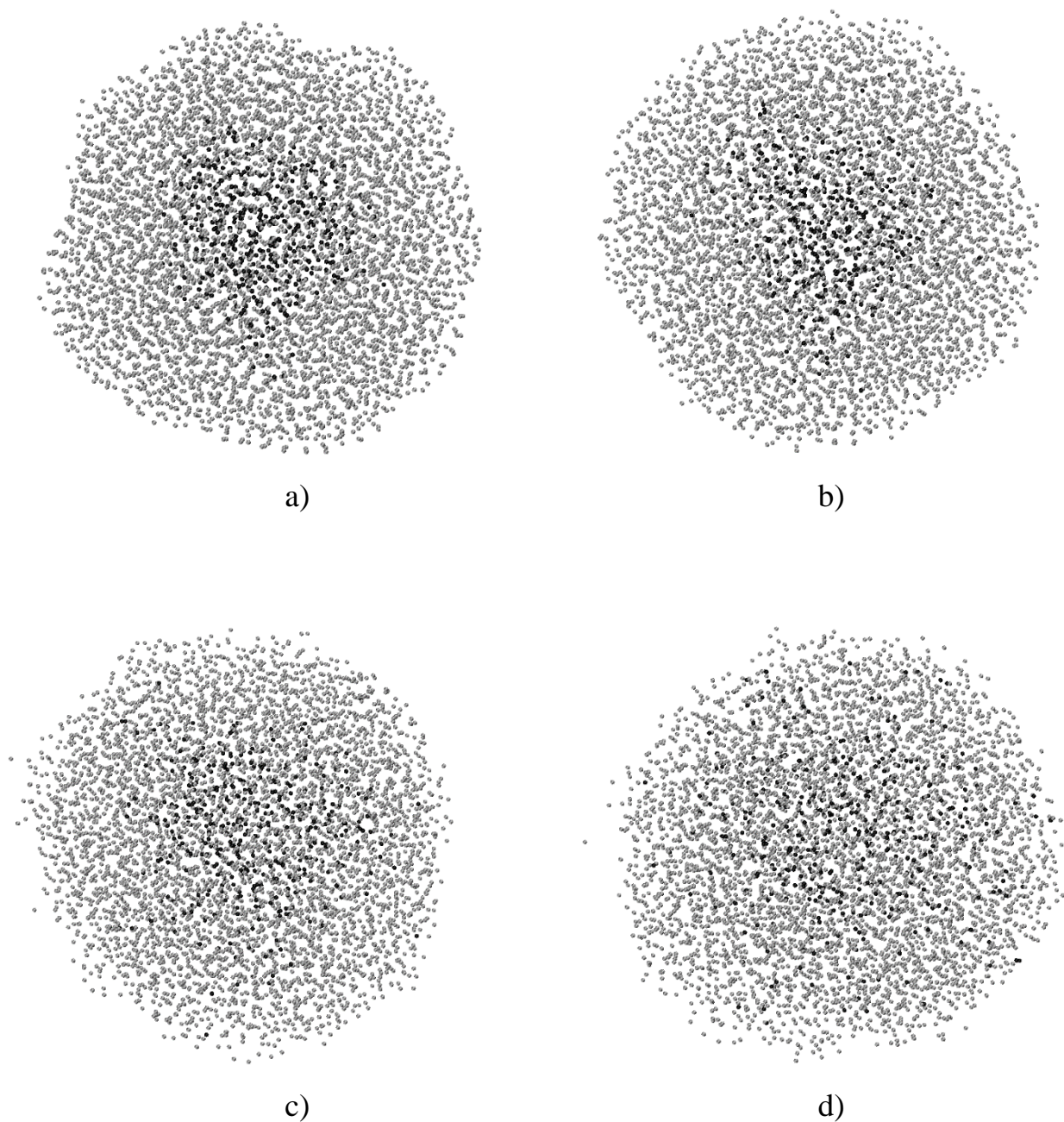


Рисунок 3.9 – Атомістичні конфігурації наноструктури Au@Pd Поперечні перерізи наноструктури Au@Pd при  $T \approx 300$  К (a),  $T \approx 1000$  К (b),  $T \approx 1500$  К (c), та  $T \approx 2000$  К (d).

Для більш наглядної демонстрації змін в атомістичних конфігураціях, на рисунку 3.9 наведено загальний вигляд наночастинки з видимими міжатомними проторомаи при найбфльш характерних значеннях температур  $T \approx 300$  К (3.9a),  $T \approx 1000$  К (3.9b),  $T \approx 1500$  К (3.9c), та  $T \approx 2000$  К (3.9d). На наведених

зображеннях також добре помітно порушення кристалічної структури. наночастинки при збільшенні температури.

Варто зазначити, що в реальних умовах, наночастинки синтезуються, як правило, в спеціальних розчинах або адсорбовані на поверхнях інших речовин. Тому експериментально дослідити процес плавлення металевих наночастинок у вакуумі дуже складно. Отриманні в роботі результати можуть бути використані в подальших експериментальних чи теоретичних дослідженнях.

## ВИСНОВКИ

Для двовимірних карбідів титану,  $Ti_{n+1}C_n$  з  $n=1, 2$  і  $3$  (англ. MXenes) та металевих наночастинок були розроблені комп'ютерні схеми, для чисельного моделювання процесів плавлення в рамках методів класичної молекулярної динаміки. Розроблена комп'ютерна модель дозволяє досліджувати структурні властивості зазначених модельних зразків під час зростання температури та розраховувати наближені значення температури плавлення.

Було реалізовано алгоритм підвищення температури з використанням методу термостату Берендсена, що дозволило проаналізувати температурну стабільність та поведінку під час плавлення досліджуваних зразків.

Проведено моделювання процесів плавлення під час якого були розраховані атомістичні конфігурації, середні значення потенціальної енергії, та структурні параметри досліджуваних зразків, такі як функції радіального розподілу та показники Ліндемманна.

З отриманих результатів розраховані наближені значення температур плавлення для досліджуваних зразків, які склали 1050 K, 1500 K і 1700 K для  $Ti_2C$ ,  $Ti_3C_2$  і  $Ti_3C_4$  відповідно. Отримані дані вказують на те, що плавлення двовимірних карбідів титану відбувається при значно нижчих температурах ніж плавлення графену та двовимірного дисульфиду молібдену.



**ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ**

1. Navrotsky A. Energetics at the nanoscale: Impacts for geochemistry, the environment, and materials. // *MRS Bulletin*. – 2016. – 41. – P. 139.
2. Determination of Complete Melting and Surface Premelting Points of Silver Nanoparticles by Molecular Dynamics Simulation / H. A. Alarifi, M. Atiş, C. Özdoğan [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2013. – 117. – P. 12289.
3. Two-Dimensional Nanocrystals Produced by Exfoliation of  $Ti_3AlC_2$  / M. Naguib, M. Kurtoglu, V. Presser [et al.] // *Advanced Materials*. – 2011. – 23. – P. 4248.
4.  $Ti_3C_2$  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.
5. 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.
6. 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.
7. 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.
8. 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.
9. 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.
10. Tang Q. Are MXenes Promising Anode Materials for Li Ion Batteries? Computational Studies on Electronic Properties and Li Storage Capability of

- $\text{Ti}_3\text{C}_2$  and  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{X}_2$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{OH}$ ) Monolayer / Q. Tang, Z. Zhou, P.W. Shen // Journal of the American Chemical Society.– 2012. – 134. – P. 16909.
11. 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.
  12. 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.
  13. 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.
  14. 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.
  15. Thermal stability of two-dimensional  $\text{Ti}_2\text{C}$  nanosheets / J. Li, Y. Du, C. Huo, [et al.] // Ceram. Int. .– 2015. – 41. – P. 2631.
  16. Synthesis and thermal stability of two-dimensional carbide MXene  $\text{Ti}_3\text{C}_2$ . / Z. Li, L. Wang, D. Sun, [et al.] // Mater. Sci. Eng. B.– 2015. – 191. – P. 33.
  17. Yang Z. Molecular Dynamics Simulation of the Melting Behavior of Pt–Au Nanoparticles with Core–Shell Structure / Z. Yang, X. Yang and Z. Xu // J. Phys. Chem. C.– 2008. – 112. – P. 4937.
  18. Zhang K. Melting and premelting of carbon nanotubes / K. Zhang, G. M. Stocks, J. Zhong // Nanotechnology. – 2007. – 18. –P. 285703.
  19. Los J.H. Melting temperature of graphene/ J.H. Los, K.V. Zakharchenko, M.I. Katsnelson, A. Fasolino // Phys. Rev. B.– 2015. – 91. – P. 045415.
  20. Singh S.K. Rippling, buckling, and melting of single- and multilayer  $\text{MoS}_2$  / S.K. Singh, M. Neek-Amal, S. Costamagna, F.M. Peeters // Phys. Rev. B.– 2015. – 91. – P. 014101.

21. Ghosh Chaudhuri R., Paria S. Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications / Ch. R. Ghosh, S. Paria // *Chemical reviews*. – 2012. – 112. – P. 2373.
22. S. Alayoglu, F. Tao, V. Altoe [et al.] Surface Composition and Catalytic Evolution of Au<sub>x</sub>Pd<sub>1-x</sub> (x = 0.25, 0.50 and 0.75) Nanoparticles Under CO/O<sub>2</sub> Reaction in Torr Pressure Regime and at 200 °C // *Catal Lett*. - 2011. - №141. - C. 633-640.
23. W.-Y. Yu, G. M. Mullen, D. W. Flaherty, C.B. Mullins Selective Hydrogen Production from Formic Acid Decomposition on Pd-Au Bimetallic Surfaces // *J Am Chem Soc*. - 2014. - №136. - C. 11070-11078.
24. Two-Stage Melting of Au–Pd Nanoparticles / S. J. Mejía-Rosales, C. Fernández-Navarro, E. Pérez-Tijerina [et al.] // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2006. – 110. – P. 12884.
25. Crystal Structures and Growth Mechanisms of Au@Ag Core–Shell Nanoparticles Prepared by the Microwave–Polyol Method / M. Tsuji, N. Miyamae, S. Lim [et al.] // *Crystal Growth & Design*. – 2006. – 6. – P. 180107.
26. Au@Ag Core Shell Nanocubes for Efficient Plasmonic Light Scattering Effect in Low Bandgap Organic Solar Cells / Se-Woong Baek, Garam Park, Jonghyeon Noh [et al.] // *ACS NANO*. – 2014. – 8. – P. 3302–3312.
27. Synthesis and Catalytic Properties of Au-Pd Nanoflowers / Jianguang Xu, Adria R. Wilson, Aaron R. Rathmell [et al.] // *ACS NANO*. – 2011. – 5. – P. 6119–6127.
28. Core-shell Au@Pd nanoparticles with enhanced catalytic activity for oxygen reduction reaction *via* core-shell Au@Ag/Pd constructions / Dong Chen, Chengyin Li, Hui Liu [et al.] // *Sci. Rep.* – 2015. – 5. – P. 11949.
29. ReaxFF: A Reactive Force Field for Hydrocarbons / A.C.T. van Duin, S. Dasgupta, F. Lorant, W.A. Goddard // *The Journal of Physical Chemistry A*. – 2001. – 105. – P. 9396.

30. Effect of Metal Ion Intercalation on the Structure of MXene and Water Dynamics on its Internal Surfaces / N.C. Osti, M. Naguib, A. Ostadhossein [et al.] // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2016. – 8. – P. 8859.
31. R. A comparative study on the oxidation of two-dimensional  $Ti_3C_2$  MXene structures in different environments/ R. Lotfi, M. Naguib, D.E. Yilmaz [et al.] // *J. Mater. Chem. A*. – 2018. – 6. – P. 12733.
32. 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.
33. 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.
34. 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.
35. 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.
36. 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.
37. Lindemann F. A. The calculation of molecular vibration frequencies / F. A. Lindemann // *Physik. Z.* – 1910. – 11. – P. 609.
38. Rapaport D. C. The art of molecular dynamics simulation / D. C. Rapaport. – Cambridge, UK ; New York, NY: Cambridge University Press. – 2004.
39. Humphrey W. VMD: Visual molecular dynamics / W. Humphrey, A. Dalke, K. Schulten // *Journal of Molecular Graphics & Modelling*. – 1996. – 14. – P. 33.
40. 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. – 3684.

- 41.N. Toshima, T. Yonezawa Bimetallic nanoparticles—novel materials for chemical and physical applications // *New J Chem.* - 1998. - №22. - C. 1179-1201.
- 42.M. Boutonnet, S. Lögberg, E. E. Svensson Recent developments in the application of nanoparticles prepared from w/o microemulsions in heterogeneous catalysis // *Current Opinion in Colloid and Interface Science.* - 2008. - №13. - C. 270-286.
- 43.J.H. Sinfelt Bimetallic Catalysts: Discoveries, Concepts and Applications. - New York: Wiley, 1983. - 164 c.
- 44.D. S. Wang, Y. Li Bimetallic nanocrystals: liquid-phase synthesis and catalytic applications // *Adv Mater.* - 2011. - №23. - C. 1044 – 1060.
- 45.J. R. Kitchin, J. K. Nørskov, M. A. Barteau, J. G. Chen Role of strain and ligand effects in the modification of the electronic and chemical properties of bimetallic surfaces // *Phys Rev Lett.* - 2004. - №93. - C. 156801–156804.
- 46.K.-I. Tominagaa, Y. Sasakia, M. Saitoa [et al.]. Homogeneous Ru • Co bimetallic catalysis in CO<sub>2</sub> hydrogenation: The formation of ethanol // *J Mol Catal.* - 1994. - №89. - C. 51-55.
- 47.C. J. Baddeley, M. Tikhov, C. Hardacre [et al.]. Ensemble Effects in the Coupling of Acetylene to Benzene on a Bimetallic Surface: A Study with Pd{111}/Au // *J Phys Chem.* - 1996. - №100. - C. 2189–2194.
- 48.F. Gao, D. W. Goodmanb Pd–Au bimetallic catalysts: understanding alloy effects from planar models and (supported) nanoparticles // *Chem Soc Rev.* - 2012. - №41. - C. 8009-8020.
- 49.X. Xu, J. Szanyi, Q. Xu, D.W. Goodman Structural and catalytic properties of model silica-supported palladium catalysts: a comparison to single crystal surfaces // *Catal Today.* - 1994. - №21. - C. 57-69.
- 50.Q. Chen, Y. Xin, X. Zhu Au-Pd nanoparticles-decorated TiO<sub>2</sub> nanobelts for photocatalytic degradation of antibiotic levofloxacin in aqueous solution // *Electrochim Acta.* - 2015. - №186. - C. 34-42.

- 51.R. Su, R. Tiruvalam, A. J. Logsdail [et al.] Designer Titania-Supported Au–Pd Nanoparticles for Efficient Photocatalytic Hydrogen Production // ACS Nano. - 2014. - №8. - C. 3490–3497.
- 52.J. Simonet Gold doped by palladium: Building of Au-Pd electrodes showing exceptional capability for achieving electrocatalytic reductions // Electrochem Commun. - 2010. - №12. - C. 1475–1478.
- 53.J. Greeley, T. F. Jaramillo, J. Bonde et al Computational high-throughput screening of electrocatalytic materials for hydrogen evolution // Nat Mater. - 2006. - №5. - C. 909-913.
- 54.A. T. Bell The impact of nanoscience on heterogeneous catalysis // Science. - 2003. - №299. - C. 1688–1691.
- 55.M. Arenz, K. J. J. Mayrhofer, V. Stamenkovic [et al.]. The Effect of the Particle Size on the Kinetics of CO Electrooxidation on High Surface Area Pt Catalysts // J Am Chem Soc. - 2005. - №127. - C. 6819–6829.
- 56.Tsujii Jiro Palladium Reagents and Catalysts: New Perspectives for the 21st Century. - New York: Wiley, 2004. - 670 c.
- 57.Q.-Y. Bi, X.-L. Du, Y.-M. Li [et al.]. Efficient Subnanometric Gold-Catalyzed Hydrogen Generation via Formic Acid Decomposition under Ambient Conditions // J. Am. Chem. Soc. - 2012. - №134. - C. 8926–8933.
- 58.. Luo, P. N. Njoki, Y. Lin [et al.]. Characterization of Carbon-Supported AuPt Nanoparticles for Electrocatalytic Methanol Oxidation Reaction // Langmuir. - 2006. - №22. - C. 2892–2898.
- 59.E. Pérez-Tijerina, S. Mejía-Rosales, H. Inada [et al.]. Effect of Temperature on AuPd Nanoparticles Produced by Inert Gas Condensation // J Phys Chem C. - 2010. - №114. - C. 6999–7003.
- 60.A. Spitale, M. A. Perez, S. Mejía-Rosales [et al.]. Gold-Palladium core@shell nanoalloys: experiments and simulations // Phys Chem Chem Phys. - 2015. - №17 (28060).

61. R. Huang, Y-H Wen, G.-F Shao et al. Thermal Stability and Shape Evolution of Tetrahedral Au-Pd Core-Shell Nanoparticles with High-Index Facets // *J Phys Chem C*. - 2013. - №117. - C. 6896–6903.
62. C. Fernandez-Navarro, S. Mejía-Rosales Stability of Au- Pd Core-Shell Nanoparticles // *J Phys Chem C*. - 2017. - №121. - C. 21658–21664.
63. D.I. Enache Solvent-free oxidation of primary alcohols to aldehydes using Au-Pd/TiO<sub>2</sub> catalysts // *Science*. - 2006. - №311. - C. 362–365.
64. J. K. Edwards, B. E. Solsona, P. Landon [et al.]. Direct synthesis of hydrogen peroxide from H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> using TiO<sub>2</sub>-supported Au-Pd catalysts // *J Catal*. - 2005. - №236. - C. 69–79.
65. L. Cleveland, W.D. Luedtke, U. Landman Melting of Gold Clusters: Icosahedral Precursors // *Phys Rev Lett*. - 1998. - №81. - C. 2036–2039.
66. B. Cao, A. K. Starace, O. H. Judd [et al.]. Melting Dramatically Enhances the Reactivity of Aluminum Nanoclusters // *J Am Chem Soc*. - 2009. - №131. - C. 2446–2447.
67. G. Yang, D. Chen, X. Kong [et al.]. Core-shell Au-Pd nanoparticles as cathode catalysts for microbial fuel cell applications // *Sci Rep*. - 2016. - №6 (35252).
68. Q. S. Mei, K. Lu Melting and superheating of crystalline solids: From bulk to nanocrystals // *Prog Mater Sci*. - 2007. - №52. - C. 1175–1262.
69. A. Jiang, N. Awasthi, A. N. Kolmogorov [et al.]. Theoretical study of the thermal behavior of free and alumina-supported Fe-C nanoparticles // *Phys Rev B*. - 2007. - №75 (205426).
70. L.W. Zhong, J.M. Petroski, T.C. Green Shape Transformation and Surface Melting of Cubic and Tetrahedral Platinum Nanocrystals // *J Phys Chem*. - 1998. - №102. - C. 6145–6151.
71. J.J. Hong, M. Kyoung-sik, D. Hai, H. Fay Size-dependent melting properties of tin nanoparticles // *Chem Phys Lett*. - 2006. - №429. - C. 492–496.
72. W.A. Jesser, R.Z. Shneck, W.W. Gile Solid-liquid equilibria in nanoparticles of Pb-Bi alloys // *Phys Rev B*. - 2004. - №69 (144121).

- 73.J.Suna, S.L.Simon The melting behavior of aluminum nanoparticles // *Thermochimica Acta.* - 2007. - №463. - C. 32-40.
- 74.G. Schmid, B. Corain Nanoparticulated Gold: Syntheses, Structures, Electronics, and Reactivities // *EurJIC.* - 2003. - №17. - C. 3081-3098.
- 75.K. K. Nanda, S. N. Sahu, S. N. Behera Liquid-drop model for the size-dependent melting of low-dimensional systems // *Phys Rev A.* - 2002. - №66 (013208).
- 76.R. Huang, Y.-H. Wen, Z.-Z. Zhu, S.-G. Sun Insight into the Melting Behavior of Au–Pt Core–Shell Nanoparticles from Atomistic Simulations // *J Phys Chem C.* - 2013. - №117. - C. 4278–4286.
- 77.S.P. Huang, B.B. Perla Melting of Bimetallic Cu–Ni Nanoclusters // *J Phys Chem.* - 2002. - №106. - C. 7225–7236.
- 78.J.L. Wang, F. Ding, W.F. Shen, T.X. Li Thermal behavior of Cu–Co bimetallic clusters // *Solid State Commun.* - 2001. - №119. - C. 13–18.