

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СУМСЬКИЙ ДЕРЖАВНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет електроніки та інформаційних технологій
Кафедра наноелектроніки та модифікації поверхні

МАГІСТЕРСЬКА РОБОТА
за напрямом підготовки 163 – «Біомедична інженерія»

на тему:

«Моделювання різних типів взаємодії між конденсованими наночастинками Ag та поверхнею матеріалів з наноламінованою структурою»

Висоцька Карина Олександрівна

Завідувач кафедрою

_____ проф. О. Д. Погребняк

Науковий керівник

_____ доц. В.М. Борисюк

«__» _____ 2020 р.

«__» _____ 2020

Суми 2020

РЕФЕРАТ

Об'єктом дослідження кваліфікаційної роботи магістра є процеси осадження атомів срібла на поверхню наноламінату Ti_2AlC .

Мета роботи полягає у дослідженні різних типів взаємодії наночастинок срібла з поверхнею наноламінату Ti_2AlC .

Під час виконання роботи використовувалися методи теоретичної фізики та комп'ютерного моделювання.

У результаті проведених досліджень встановлено, що в експерименті з гідрофобним випадком можна спостерігати утворення наночастинок квазісферичної форми, а в іншому варіанті - гідрофільному випадку, можна спостерігати, що центр покриття наноламіната Ti_2AlC , вкритий рівномірним шаром атомами срібла товщиною в декілька рівнів атомів.

Робота викладена на 40 сторінках, зокрема містить 21 рисуноків, 2 таблиць, список цитованої літератури із 25 джерел.

КЛЮЧОВІ СЛОВА: СРІБЛО, НАНОЧАСТИНКА, НАНОЧАСТИНКА СРІБЛА, АТОМИ, МОЛЕКУЛЯРНА ДИНАМІКА, КОМП'ЮТЕРНЕ МОДЕЛЮВАННЯ.

ПЕРЕЛІК ВИКОРИСТАНИХ СКОРОЧЕНЬ

НЧ – наночастинки;

СНЧ – срібні наночастинки;

ПГУ – періодичні граничні умови;

МД – молекулярна динаміка;

ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
РОЗДІЛ 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД КЛАСИФІКАЦІЇ ТА МЕТОДІВ ОТРИМАННЯ НАНОЧАСТИНОК Ag.....	7
1.1. Класифікація наночастинок.....	7
1.2. Основні методи отримання наночастинок срібла	9
1.3. Методи молекулярної динаміки НЧС.....	14
1.4. Антибактеріальні властивості наночастинок Ag.....	16
РОЗДІЛ 2 МЕТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ	20
2.1. Матеріали, використовувані в комп'ютерному моделюванні	20
2.2. Методика комп'ютерного моделювання	20
2.3. Опис міжатомної взаємодії в досліджуваній системі.....	21
2.4 Підбір граничних умов	25
2.5 Візуалізація результатів дослідження.....	27
РОЗДІЛ 3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ.....	30
3.1. Загальний опис експерименту	30
3.2. Гідрофільний випадок	33
3.3. Гідрофобний випадок	36
ВИСНОВКИ.....	41
СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	42

ВСТУП

Нанотехнології та наноматеріали в даний час є новими, революційні можливості розвитку в багатьох сферах людської діяльності. Очікується, що ці нові технології та матеріали зроблять революцію в медицині, де завдяки своїм розмірам наноматеріали здатні проникати в окремі клітини і, отже, виступати, наприклад, як носії ліків або контрастних речовин у медичній діагностиці.

В останні роки наночастинки срібла (AgNP) стали однією з найбільш затребуваних і досліджуваних нанотехнологій, оскільки срібні матеріали володіють цікавими, складними та перспективними властивостями, придатними для різних застосувань в біомедицині.

Сучасну світову тенденцію також копіюють спеціально орієнтовані групи, наприклад, в університеті Палацького в Оломоуці, одна з яких фокусується на наночастинках срібла, їх синтезі, модифікаціях та їх застосуванні відносно тривалий час. Срібло - матеріал, який супроводжує людство майже з незапам'ятних часів. На першому етапі, переважно як валюта у вигляді коштовностей або монет, а потім дуже скоро також як засіб зцілення. Однак лише наприкінці 20 століття його детально та систематично вивчали. Хоча про цей метал у наноформах опубліковано велику кількість наукових статей та книг, постійно розробляються нові методи приготування, які можуть допомогти розширити потенціал застосування наночастинок срібла. Саме з цієї причини моя робота присвячена підготовці наночастинок срібла.

Атомна інформація, яка безпосередньо не доступна експериментальним дослідженням, часто перевіряється різними типами обчислювальних хімічних методів. Серед цих методів моделювання молекулярної динаміки (МД) стало потужним інструментом, який може ефективно доповнювати експерименти з розробки чітко визначених наноструктур і може полегшити дослідження структури наночастинок металів на атомному рівні. Основною метою нашої роботи було дослідити різні типи взаємодії наночастинок срібла з поверхнею наноламінату Ti_2AlC .

Для досягнення вказаної мети було встановлено наступні завдання:

- розглянути у літературному огляді класифікацію наночастинок срібла, основні методи отримання наночастинок срібла, методи молекулярної динаміки НЧС, антибактеріальні властивості НЧС;
- визначити методику комп'ютерного моделювання;
- описати міжатомну взаємодію в досліджуваній системі;
- дослідити за допомогою моделі зануреного атому та парного потенціалу Леннарда-Джонса, процеси осадження атомів срібла на поверхню наноламінату Ti_2AlC .

РОЗДІЛ 1 ЛІТЕРАТУРНИЙ ОГЛЯД КЛАСИФІКАЦІЇ ТА МЕТОДІВ ОТРИМАННЯ НАНОЧАСТИНОК Ag

1.1. Класифікація наночастинок

Нанотехнології у сучасності привертають до себе величезну увагу. Основним компонентом нанотехнологій є наночастинки, але єдине міжнародне визнане визначення «наночастинка» відсутнє і різні організації трактують його по-різному. Відповідно до Агентства з охорони навколишнього середовища (EPA) «НМ можуть виявляти унікальні властивості, відмінні від еквівалентних хімічних сполук у більшому вимірі» [1]. Агенство Міністерства охорони здоров'я і соціальних служб США (USFDA) стверджують, що НЧ «матеріали, які мають принаймні один розмір в діапазоні приблизно від 1 до 100 нм і мають явища, що залежать від розміру» [2]. Відповідно до стандартів ISO та ASTM, «наночастинки - це частинки розміром від 1 до 100 нм з одним або кількома розмірами» [3].

Існує два типи наночастинок: нанокластери або нанокристали та самі наночастинки. «Перший тип містить частинки впорядкованої будови (часто центросиметричні) розміром 1 нм – 5 нм, що містять до 1000 атомів, до другого - власне наночастинки розміром 5 нм – 100 нм, що складаються з 10^3 атомів – 10^8 атомів» [4].

Залежно від їх розмірності та загальної форми цих матеріалів НМ можна розділити на чотири класи. Нульові розміри наноматеріалів (0D) мають усі свої розміри в наномасштабі, тобто розміром менше 100 нм. 0D включає вільні і стабілізовані кластери, фулерени, ендофуллерени, а також квантові точки (КТ). Одновимірні наноматеріали (1D) - це матеріали з одним розміром не в наномасштабі, тоді як інші два виміри - в наномасштабі. 1D включає наностержні, нанонитки, нанотрубки і нанострічки. Двовимірні наноматеріали (2D) містять лише один вимір у наномасштабі, тоді як інші два - ні. 2D включає одношарові та багат шарові, кристалічні або аморфні, тонкі плівки, нанопластинки та нанопокриття. Тривимірні (3D) матеріали мають різні розміри понад 100 нм. 3D

NM поєднують в собі різні нанокристали в різних напрямках. Прикладами таких є піни, волокна, вуглецеві нанобутони, нанотрубки, фулерени, стовпи, полікристали, стільники та каркасні шари.

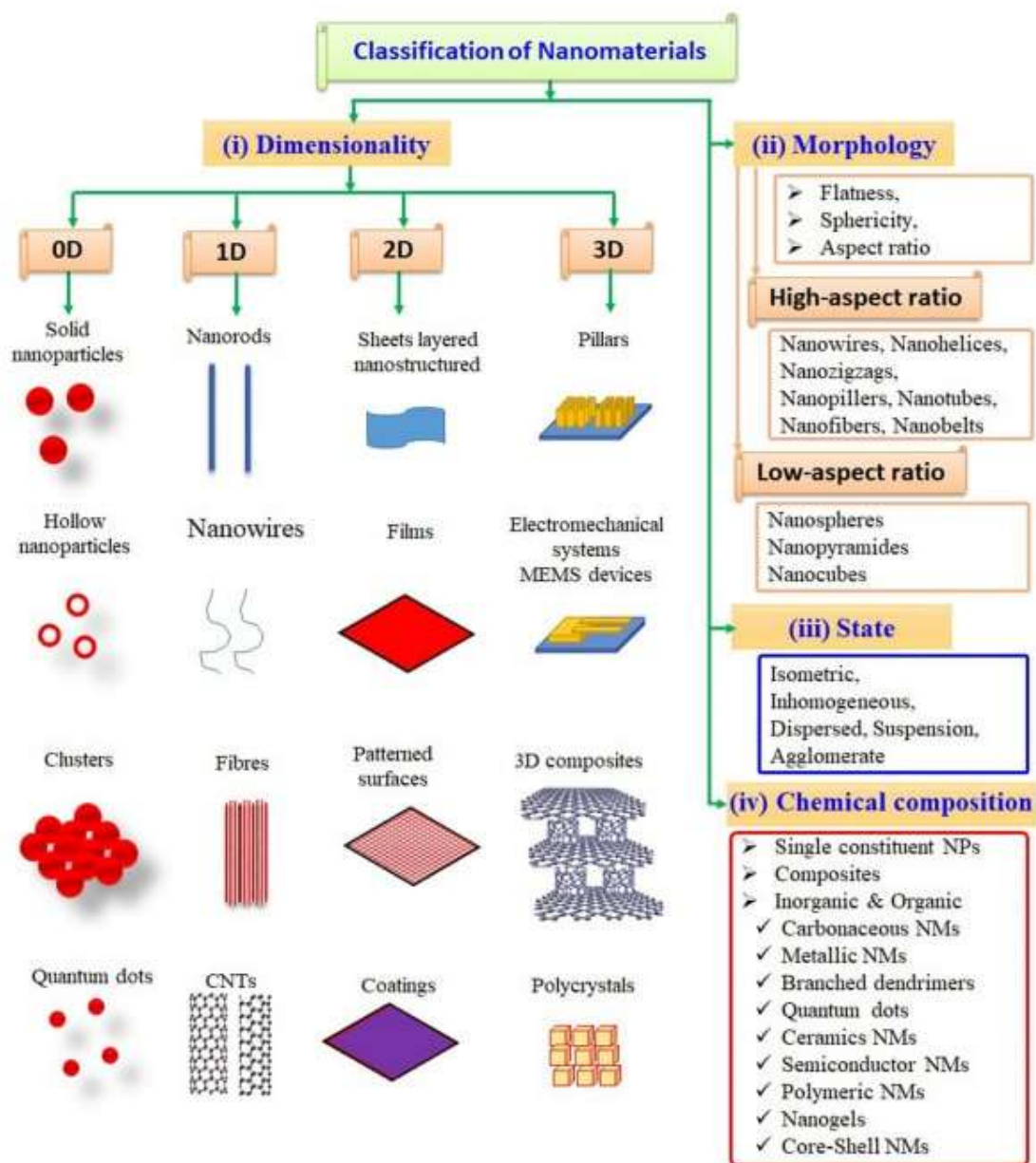


Рисунок 1.1 - Схематична ілюстрація класифікації наноматеріалів на основі різних критеріїв [5].

НЧ за своїми хімічними та електромагнітними властивостями можуть існувати у дисперсній формі, суспензії та колоїдах або в агломерованому стані, наприклад, магнітні НЧ, як правило, скупчуються в агломератному стані, якщо їх поверхні не функціоналізовані.

На основі їх хімічного складу НМ можна класифікувати на різні категорії, такі як однокомпонентні НП та наноккомпозити, за якими належать інші типи. Вуглецеві НМ в основному утворюються з вуглецю, наприклад, фулеренів, вуглецевих трубок та графенів. Металеві НМ готують із таких металів, як срібло, мідь, залізо, глинозем, цинк, титан та діоксид кремнію. Розгалужені дендримери становлять інший тип НМ із гілкоподібними структурами нанорозмірних розмірів. Наноккомпозити - це матеріали, що включають НЧ у матрицю стандартних матеріалів з метою поліпшення таких властивостей, як механічна міцність, в'язкість, а також електрична або теплопровідність. КТ - це крихітні напівпровідникові частинки розміром у кілька нанометрів з оптичними та електронними властивостями, що відрізняються від властивостей більших частинок завдяки квантовій механіці. КТ демонструють унікальні оптичні та електронні властивості, оскільки вони поглинають біле або ультрафіолетове світло і відтворюють його як певну довжину хвилі.

1.2. Основні методи отримання наночастинок срібла

Сьогодні синтез наночастинок срібла дуже поширений завдяки їх численному застосуванню в різних областях. Різноманітні методи такі як: хімічні, фізичні, фотохімічні та біологічні, використовуються для синтезу Ag-NP, як показано на рисунку. В основному всі методи синтезу поділяються на два принципово різні процеси отримання НЧ (рис.1.2.):

- «знизу–уверх (bottom–up);
- зверху–вниз (top–down)» [6].

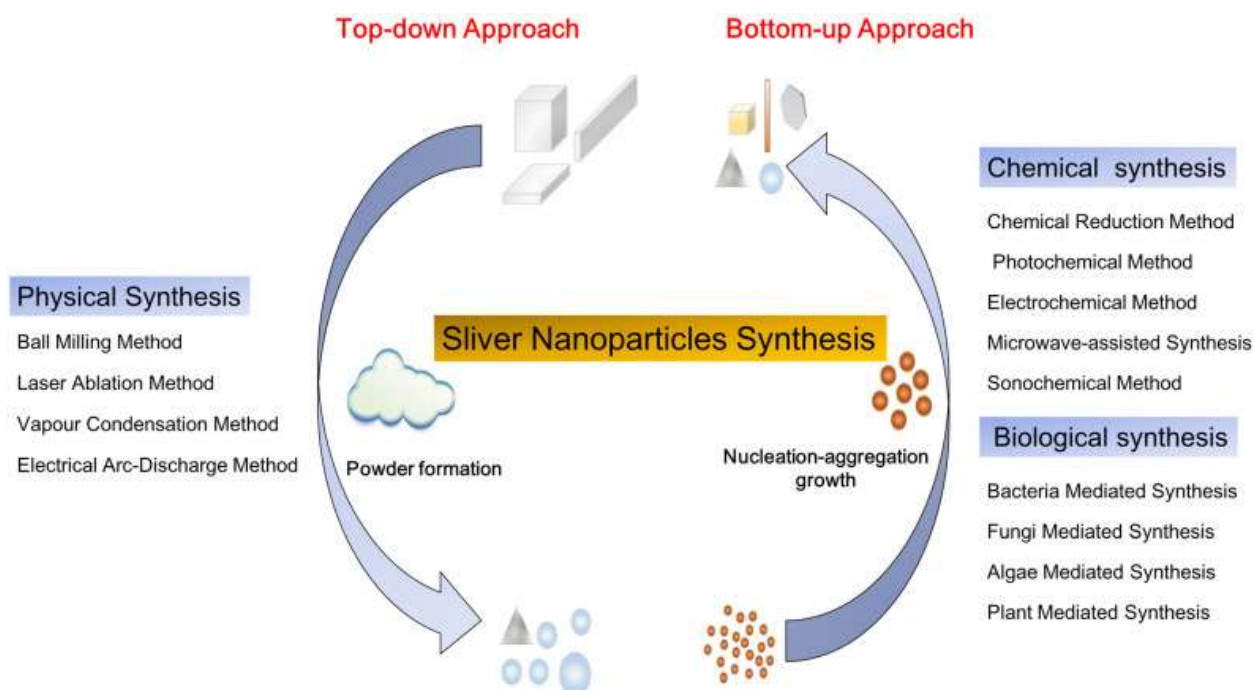


Рисунок 1.2. – Методи отримання наночастинок срібла[6]

Процес знизу-вверх заснований на утворенні НЧ шляхом додавання окремих атомів до ядра. Інший підхід зверху-вниз залежить від вилучення НЧ із макроскопічної проби. Також використовуються методи, що поєднують ці два методи.

Серед існуючих повідомлених методів хімічні методи є кращими для одержання Ag-NP, завдяки простоті їх синтезу в розчині (див.рис. 1.3).

Процес включає відновлення Ag^+ (подача попередником солі срібла) до елементарного срібла (AgNP) за допомогою переносу електронів за певних умов [8].

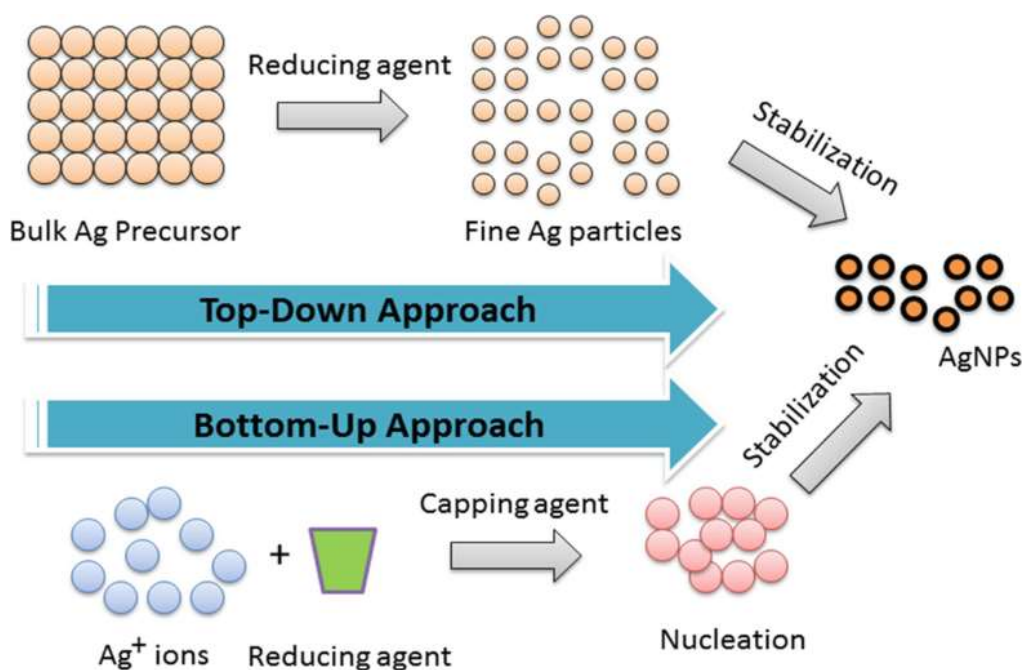


Рисунок 1.3 - Схематичне зображення синтезу AgNP через процеси знизу вгору та зверху вниз [7].

Два найпопулярніші методи синтезу срібланоночастинки (Ag NP) за допомогою хімічного відновлення:

- Метод Туркевича (1951): Срібло, відновлене тринатрієвим цитратом.
- Метод Бруста (1994): срібло, відновлене борогідридом натрію.

Хімічний метод можна поєднувати із зовнішніми джерелами енергії для отримання AgNP, такими як фотохімічні, електрохімічні, мікрохвильові та сонохімічні методи. Серед цих методів процес генерації AgNP можна розділити на дві частини: зародження та ріст. Концентрація мономеру в розчині стрімко піднімається вище критичного рівня перенасичення і викликає «спалах нуклеації» та осадження [6]. Осадження мономеру утворює ядро, і повторюваний процес зародження сприяє безперервному народженню нових насінин. У міру формування насіння концентрація мономеру опускається нижче критичного рівня перенасичення. Після зародження посилене додавання мономеру індукує ріст ядер і утворює NP з більшим розміром. Під час процесу синтезу зазвичай стабілізатори, такі як PVP і СТАВ, використовуються для стабілізації та диспергування AgNP. Незважаючи на те, що хімічний метод AgNP є надійним, високопродуктивним, економічним часом та

контрольованим шляхом, слід зазначити, що хімічні речовини, що використовуються в цьому методі, можуть спричинити забруднення навколишнього середовища.

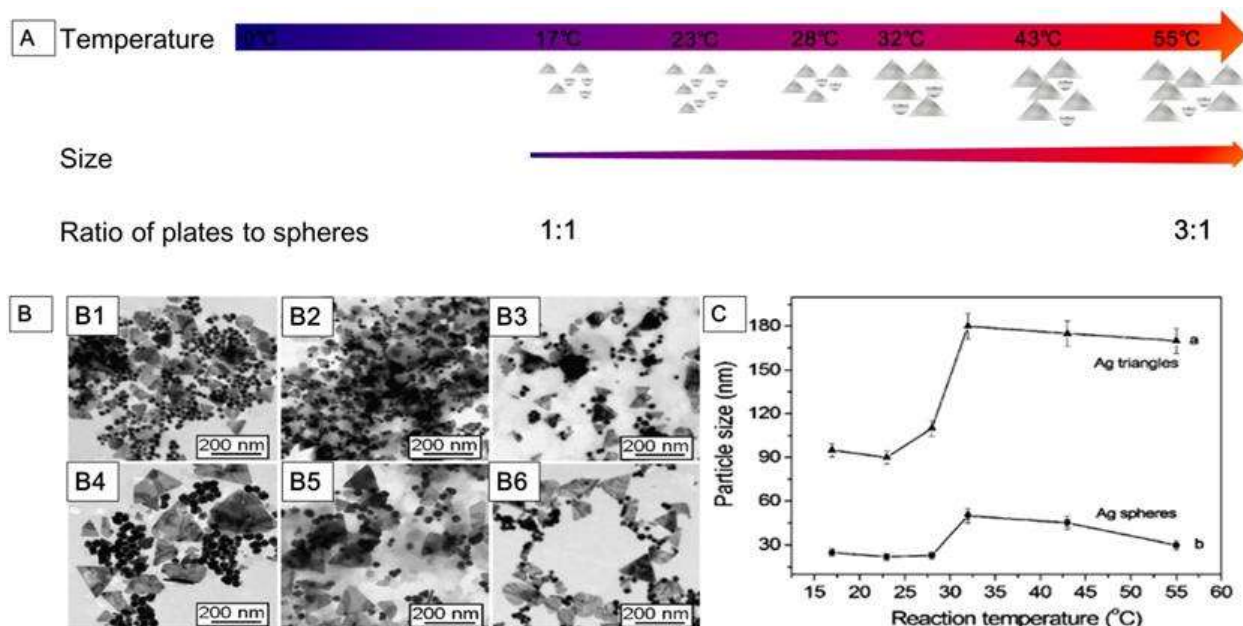


Рисунок 1.4. - AgNP, синтезовані при різних температурах [6].

(А) - Форма та розмір AgNP, отриманих в реакційних системах при різних температурах, коливалась від 17 ° С до 55 ° С.

(В) - Зображення трансмісійного електронного мікроскопа (ТЕМ) AgNP, синтезованих при різних температурах: (B1) 17 ° С; (B2) 23 ° С; (B3) 28 ° С; (B4) 32 ° С; (B5) 43 ° С; (B6) 55 ° С.

(С) - Середній розмір AgNP (крива а: срібні нанопластинки; крива b: срібні наносфери), синтезовані при різних температурах.

Далі, способи приготування колоїдних розчинів наночастинок можна розділити на диспергування та конденсацію. Методи диспергування засновані на руйнуванні кристалічної решітки матеріалу (лазерна абляція, розпилення катода та дисперсія електричної дуги), він належить до типу “зверху вниз” [9].

Методи конденсації засновані на хімічній реакції (відновлення розчину з подальшим осадженням наночастинок, утворенням та стабілізацією). Кожен спосіб має свої переваги та недоліки. Іншими методами стабілізація наночастинок здійснюється шляхом утворення органічного моношару на поверхні росту, контролюючи розмір і форму за допомогою концентрації відновника та стабілізатора. Для процесу відновлення можна використовувати цитрат натрію, спирти, Na₂S,

борогідриди [B₂H₆] та боргідрид натрію [NaBH₄], включаючи газоподібний водень та цукри (фруктоза, глюкоза та сахароза). Можна використовувати білий фосфор та гідразин, однак ці сполуки дуже токсичні, і розчини, отримані цими методами, не можуть бути використані в біологічних цілях.

У роботі [10] НЧ срібла були синтезовані хімічним відновленням, а саме методом Туркевича. Наночастинки срібла синтезували шляхом відновлення іона нітрату аргентума (AgNO₃) цитратом натрію (Na₃C₆H₅O₇). Наносрібло було досліджено за допомогою атомно-абсорбційної спектроскопії. Це дослідження інтегрує нанотехнології та розглядає можливі досягнення у розробці нових типів протигрибкових препаратів.

Автори [11] досліджували вплив цитрату натрію та аскорбінової кислоти, які діють як відновник та ПАР відповідно на морфологію наносрібра. Було встановлено, що збільшення концентрації цитрату тринатрію призвело до зменшення розміру наночастинок срібла, тоді як збільшення концентрації аскорбінової кислоти виявляє зворотний ефект. Більше того, квазісферична форма синтезованих наночастинок срібла також є більш рівномірною із збільшенням тритрату натрію. Також спостерігалася незначна зміна форми частинок з квазісферичної на полігональну, оскільки концентрації аскорбінової кислоти збільшувались.

Науковцями [12] досліджено способи синтезу НЧС з різними формами: перший – приготування ЧС з використанням NaBH₄ та аскорбінової кислоти як відновника та стабілізуючого агента, де НЧС були отримані у формі стрижня, другий – приготування частинок срібла з використанням PVP як відновника, де було встановлено, що при контролі різних факторів можна досягти НЧС різної форми, наступний метод – зелений метод, у фазі розчину екстракт шкарлупи гранату утворює комплекс природного срібла, яке при високій температурі (300°C) перетворюється на сферичні НЧ Ag.

1.3. Методи молекулярної динаміки НЧС

Молекулярна динаміка займається моделюванням матеріалів на молекулярному або атомному рівні. Це означає, що принаймні кожна молекула, якщо не кожен атом, розглядається окремо в області моделювання. Одразу зрозуміло, що розглянуті площі повинні бути дуже малі.

Розробка класичного методу молекулярної активності (MD) розпочато з моделі Віньярда у 1960 році, розробленої для моделювання дефектів кристалічної решітки. В основі класичного методу МД лежить зразкова ідея про систему багатоатомів, що описує поведінку кожного атома класичним рівнянням руху.

У роботі [13] методом молекулярної динаміки були досліджені наночастинки Ag різних форм: куби та біпіраміди. Досліджено, що нанокуби при різному вмісту атомів втрачають форму, так, наприклад, AgNC, що мають більше, ніж 256 атомів, зберігають свою первинну форму, на відміну тих, які складаються з менш 172 атомів, де відбувається повне перетворення у безформну структуру. Варто зазначити, що ця морфологічна втрата не характерна для біпіраміди та напівсферичних наночастинок, що складаються з 38 до 1272 атомів. Результати MD-моделювання стержнеподібної наночастинки срібла показали, що PVA є дуже ефективним пластифікатором для наночастинок завдяки гнучкості полімерного ланцюга.

Автори М.М. Блажінська, А.В. Кириченко, О.Н. Калугін також досліджували, форму нанокубів (AgNC) та нанобіпірамідів (AgNB) методом молекулярної динаміки, розмірність яких коливалася від 44 – 1156 атомів (див.рис.). Було встановлено, що форма AgNC та AgNB зберігалася з понад 256 атомів, і швидко змінювала свою структуру при менш 172 атомів.

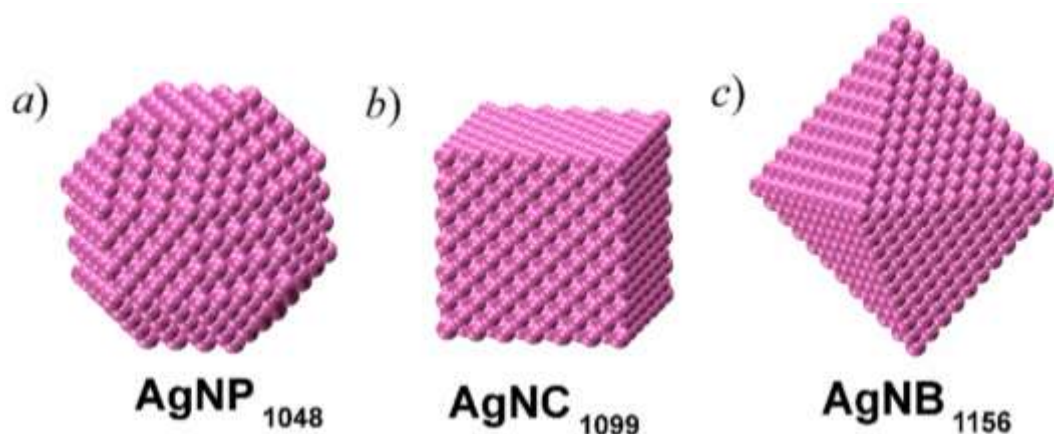


Рисунок 1.5. - Наноструктури Ag:

- (а) - усічений багатогранник (AgNP1048);
- (б) - куб (AgNC1099);
- (в) – біпіраміда (AgNB1156) [14].

Також був проведений аналіз морфологічної стабільності, де було встановлено, що « ... втрата ідеальної структури в наночастинках Ag з гострими кряями була зумовлена тенденцією до збільшення їх координаційного числа найвіддаленіших низькокоординуваних атомів Ag, розташованих по кутах і кряях, шляхом придбання більше сусідніх атомів» [14] (див.рис. 1.5.).

У роботі [15] досліджували механізм пластичної деформації Cu / Ag на основі температури нанокомпозитів за допомогою молекулярної динаміки. Проводили випробування на розтяг на основі МД, проведених при різних температурах від 1 до 600 К. Показано, що підвищення температури може суттєво знизити межу текучості та модуль Янга. Для виявлення основного механізму, заснованого на температурі, проводився аналіз вилучення дислокацій, щоб визначити тип та ступінь дислокацій у кожному випадку. Результати показують, що через відсутність адгезії до мідної матриці наявність наночастинок срібла має значний вплив на зародження дислокацій, що послаблює механічні властивості зразка.

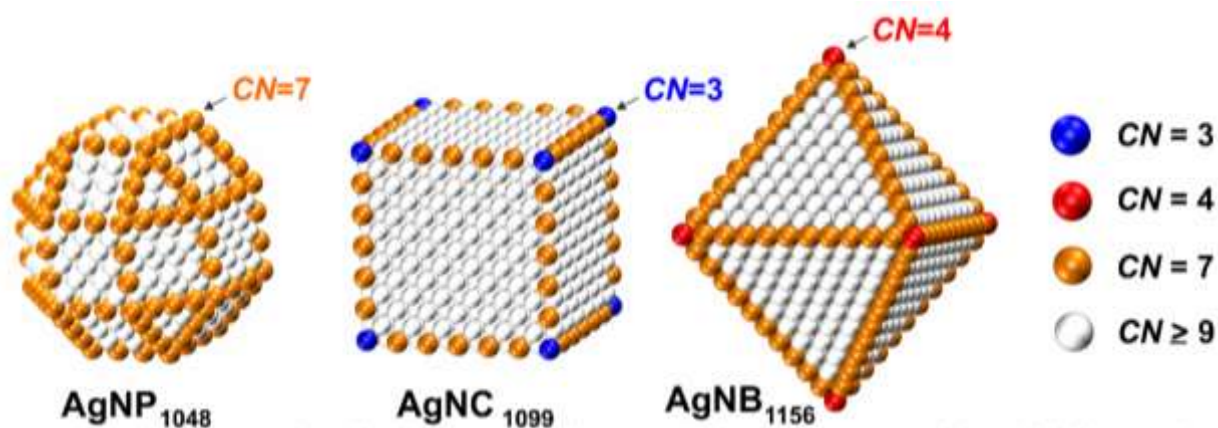


Рисунок 1.6. - Розподіл координаційного числа поверхневих атомів у наночастинках срібла різної форми: У AgNP₁₀₄₈, AgNC₁₀₉₉ та AgNB₁₁₅₆ атоми Ag мають кольорове кодування відповідно до їх координаційного числа:

- кутові атоми в AgNC (синій) - CN = 3;
- кутові атоми в AgNB (червоний) - CN = 4;
- атоми краю (оранжевий) - CN = 7;
- бічні атоми (білий) - CN ≥ 9.

1.4. Антибактеріальні властивості наночастинок Ag

Сьогодні антисептичні та тромбогенні властивості імплантатних матеріалів вважаються найефективнішим «лікувальним інструментом» серед багатьох імплантатів, що застосовуються в різних сферах медицини. Антисептичні або бактерицидні властивості речовин можуть значно уповільнити розвиток та розповсюдження шкідливих мікроорганізмів у зоні трансплантації протягом найбільш небезпечного початкового періоду після операції та мінімізувати ризик запалення на пізніх стадіях трансплантації.

Бактерицидна та протизапальна дія трансплантатів зумовлена головним чином наявністю в їх складі певних хімічних компонентів, які мають природні антисептичні властивості та присутні у невеликій кількості.

Патогенні або тромботичні властивості розвитку імплантату уповільнюють згортання крові та мінімізують утворення тромбів у кровоносних судинах, що прилягають до імплантата. Це знижує активність утворення фіброзної тканини в зоні трансплантата, прискорює формування шкідливої кістки з можливістю стимулювання регенерації, тобто формування нової мережі орлів у крові. За цих умов посилюється ріст структури кісткової клітини, відновлюється її нормальне проростання в поверхневій структурі імплантату, відновлюється порушена система кровообігу і значно підвищується ефективність трансплантата.

Нанотехнології та матеріал, отриманий з її допомогою, привертають все більшу увагу. Металеві наночастинки, особливо срібло, займають важливе місце серед цих матеріалів, оскільки антимікробні властивості відомі ще з 19 століття. Незважаючи на те, що на ринку представлена велика кількість колоїдних сплавів срібла, створення нових, дуже стабільних речовин на основі цього металу є зараз актуальним завданням.

У роботі [16] проводили дослідження наночастинок срібла на поверхні титану, створених за допомогою технології іонної імплантації. Було доведено, що на оброблених поверхнях були присутні наночастинки срібла. Середній діаметр частинок становив 58 нм, з відхиленням 25 нм і гауссовим розподілом, коефіцієнт заповнення становив 25%. Антибактеріальна оцінка показала, що зразки, покриті наночастинами, мали антибактеріальну дію 64,6%, що було статистично значущим. Тести також довели, що наночастинки надійно прикріплені до поверхні титану і не є цитотоксичними.

Досліджували поведінку титану у фізіологічній заготовці сироватки (PS), що містить наночастинки срібла (nAg) та полівініловий спирт (PVA) за відсутності та присутності епірубіцину цитостатиком (EPR) [17]. Було виявлено, що додавання nAg / PVA та епірубіцину у фізіологічній сироватці призводить до зниження щільності корозійного струму та збільшення опору поляризації, а провідність зменшується. Індуковані модифікації на поверхні титану були висвітлені за допомогою оптичної мікроскопії та атомно-силової мікроскопії (AFM), які відображали специфічне покриття, адсорбоване на поверхні титану.

Результат роботи [18] продемонстрував, що зразки TiAg-NT можуть запобігати утворенню біоплівки та підтримувати свою антибактеріальну здатність щонайменше 1 місяць. Ti2% Ag-NT виявляв кращу антибактеріальну здатність та біосумісність, ніж комерційний чистий Ti, що можна було пояснити синергетичним ефектом присутності Ag (2% мас.) та морфологією нанотрубок. Ti2% Ag-NT може запропонувати потенційний імплантаційний матеріал, який здатний запобігти зараженню, пов'язаному з імплантатом.

Описано методи поліпшення біосумісності AgNP [19]. Дослідили, що форма AgNP може впливати на ступінь токсичності частинок. Для всебічного дослідження цих фактів вивчали сферичні, стрижневі, усічені трикутні AgNP та їх можливості проникнення в шкіру. З результатів було встановлено, що трикутні AgNP можуть бути ідеальним кандидатом для місцевих застосувань, які можуть зменшити системну токсичність, порівняно із стрижневими та сферичними AgNP. Також в цій роботі було досліджено, що AgNP можуть бути включені в приповерхневу поверхню імплантату за допомогою процесу РІІ (імплантація іонних плазмових іонів). Ця техніка значно покращила стабільність поверхневого покриття за рахунок незначної кількості виділення Ag + . Імобілізована поверхня імплантату AgNP не тільки пригнічувала бактеріальну адгезію та формування біоплівки *in vitro*, але й зменшувала асоційовану з імплантатами інфекцію *in vivo*. У той час як біосумісність титанових імплантатів також була покращена завдяки зміні фізичної топографії поверхні імплантату. Також встановили, що покриття AgNP на інструментальній сталі М2 та підкладці Si методом розпилення, антибактеріальна ефективність та трибологічні властивості підкладки були значно підвищені. Зразки, покриті AgNP, мали значне збільшення шорсткості поверхні ($P < 0,05$), оскільки товщина їх покриття AgNP зростала. Їх антибактеріальні показники були вище 99%, що вказує на те, що покриті AgNP матеріали для імплантації РЕЕК мають сильну антибактеріальну та бактерицидну дію проти *S. mutans* та *S. aureus* в ротовій порожнині.

Авторами [20] було проведено дослідження щодо впливу Ag-НА на міцність кріплення імплантатів, вставлених у стегнову кістку щура. Виявлено, що клітинна лінія остеобластів MC3T3 - E1, культивована на зразку титану, покритого 3% Ag –

HA, показала вироблення ALP, маркера остеобластів, без помітної цитотоксичності. Цей результат свідчить про те, що 3% покриття Ag – HA підтримує життєздатність і функцію остеобластів, тим самим сприяючи остеопривідності та остеогенезу. Однак, коли клітини MC3T3 - E1 культивували на 50% покритій Ag – HA поверхні, було виявлено небагато життєздатних клітин, і таким чином спостерігалось незначне вироблення ALP.

РОЗДІЛ 2 МЕТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

2.1. Матеріали, використovanі в комп'ютерному моделюванні

У ході експериментів була проаналізована система, що складається із зразка наноламініуючого матеріалу МАХ-фази Ti_2AlC з розміром сторони 10×9 НМ, на поверхні, якої осідали атоми срібла. « Наноламінівання - це виробництво матеріалів, які є повністю щільними, надтонкими зернистими твердими речовинами, які мають високу концентрацію дефектів межі розділу. Властивості виготовлених наноламініатів залежать від їх складу та товщини» [25]. Температуру зразка МАХ-фази Ti_2AlC підтримували постійною на рівні 30 К, використовуючи термостат Берендсена.

2.2. Методика комп'ютерного моделювання

У методах моделювання молекулярної динаміки (МД) акцентування здійснюється на русі окремих атомів у складі N атомів або молекул, що складають досліджувані наноструктури. Цей алгоритм працює наступним чином:

1. Введення початкових положень та швидкість (необов'язково, оскільки їх можна обчислити автоматично для досягнення бажаної температури) кожного атома.
2. Використовуючи міжатомні потенціали, обчислюються сили, що діють на кожен атом, залежно від сусідніх атомів.
3. За допомогою цих сил, нові атомні системи та швидкості обчислюються за короткий проміжок часу, який називається кроком у часі. Ці нові позиції та швидкості будуть новими елементами на кроці (2). Кроки (2) і (3) повторюються, при цьому кожне повторення імітує наступний часовий крок.

Моделювання молекулярної динаміки зазвичай складається з тисяч цих кроків часу, що характеризуються їх значенням в діапазоні п'ятої секунди. Цей алгоритм насправді інтегрує рівняння руху Ньютона з часом, щоб отримати положення та швидкість частинок.

2.3. Опис міжатомної взаємодії в досліджуваній системі

Найпростіший тип варіантів міжатомних потенціалів - це парні потенціали. Ці потенціали не мають квантового обґрунтування. Але через їхню простоту їх часто використовували у моделюванні.

Парні потенціали стосуються емпіричних потенціалів, заснованих на простих виразах, які містять змінні, які можна вибрати для правильного опису деяких властивостей суб'єкта.

Найпоширеніші парні потенціали - потенціал Леонард-Джонса.

У разі можливих множників розрахунок сили ускладнюється. При такому розрахунку завжди слід враховувати головне: будь-яка зміна загальної потенційної енергії, яка відбувається під час руху атома, сприяє дії сили, що діє на цей атом.

Парні потенціали мають суттєві недоліки:

1. не залежать від оточення, тобто атоми кристалічної решітки та на поверхні або поблизу дефектів не відрізняються один від одного.
2. не враховують ступінь міцності спрямованого зв'язку, яка сильно виражена у ковалентних кристалах та перехідних металах, де d-електрони вносять свій вклад у зв'язок. Парні потенціали найкраще працюють для металів, де з'єднані s-, p - електронами .
3. призводять до завищення енергії вільного утворення.
4. не належним чином описують пружні властивості кристалів.

Сучасні потенціали базуються на квантовій теорії електронної будови кристалів або на перших принципах (*ab initio*).

Перевагою методу поглиненого (вбудованого) атома (ЕАМ) перед парними потенціалами є обговорення взаємодії багатьох частинок. Цей параметр може свідчити про зменшення енергії, що надходить на один зв'язок, при підвищенні числа координат. Метод поглиненого атома попереджає недоліків парних потенціалів. Він забезпечує правильну оцінку доступної енергії при її регулюванні.

Підхід ЕАМ був використаний для утворення металевого зв'язку між атомами Ag або Ti, де енергію міжатомної взаємодії атому кристалів можна представити наступним чином:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j} \varphi(r_{ij}) + \sum_i F(\rho_i), \quad (2.1)$$

де «перший доданок $\varphi(r_{ij})$ відповідає парній енергії між атомами i та j що знаходяться на відстані r_{ij} , та має аналітичну форму» [21]:

$$\varphi(r) = \frac{A \cdot \exp\left[-\alpha\left(\frac{r}{r_e} - 1\right)\right]}{1 + \left(\frac{r}{r_e} - \kappa\right)^{20}} - \frac{B \cdot \exp\left[-\beta\left(\frac{r}{r_e} - 1\right)\right]}{1 + \left(\frac{r}{r_e} - \lambda\right)^{20}}. \quad (2.2)$$

Тоді як другий доданок $F(\rho_i)$ – інтерпретує енергію занурення, яка визначається електронною густиною ρ_i та обчислюється в два етапи. У першу чергу необхідно розрахувати електронну густину ρ_i за такими формулами:

$$\rho_i = \sum_{i,j \neq i} f(r_{ij}), \quad (2.3)$$

та

$$f(r) = \frac{f_e \cdot \exp\left[-\beta\left(\frac{r}{r_e} - 1\right)\right]}{1 + \left(\frac{r}{r_e} - \lambda\right)^{20}}. \quad (2.4)$$

Далі енергія занурення обчислюється за одним із наступних трьох виразів:

$$F(\rho) = \sum_{i=0}^3 F_{ni} \left(\frac{\rho}{\rho_n} - 1 \right)^i, \quad \rho < \rho_n, \quad \rho_n = 0,85\rho_e, \quad (2.5)$$

$$F(\rho) = \sum_{i=0}^3 F_i \left(\frac{\rho}{\rho_e} - 1 \right)^i, \quad \rho_n \leq \rho < \rho_0, \quad \rho_0 = 1,15\rho_e, \quad (2.6)$$

$$F(\rho) = F_e \left[1 - \ln \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^\eta \right] \cdot \left(\frac{\rho}{\rho_e} \right)^\eta, \quad \rho_0 \leq \rho, \quad (2.7)$$

Значення усіх змінних у формулах (2.2) - (2.7) вказані у таблиці 2.1, а також можуть бути знайдені в [21, 22] з більш детальним описом методу.

Таблиця 2.1

Параметри розрахунку міжатомної взаємодії для атомів Ti [21].

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	

Застосування атомів срібла в наночастинках, адсорбованих на поверхні Ti_2AlC та під час росту, описане методом атомного занурення, аналогічно взаємодії атомів

титану та за формулою (2.1) - (2.7). «Варто зазначити, що такий підхід успішно використовується для моделювання осадження металевих атомів та росту багат шарових металевих наноструктур» [22].

У таблиці 2.2 представлені параметри моделі для Ag.

Параметри моделі для срібла наведені у таблиці 2.2.

Таблиця 2.2

Параметри розрахунку міжатомної взаємодії для атомів Ag [23].

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	

Розглянуто два варіанта, коли взаємодія атомів срібла, адсорбованих на поверхні Ti₂AlC, при моделюванні, мала різну форму.

Так як основна взаємодія атомів, осаджених на Ti₂AlC, відбувається на атомах титану на поверхні зразка. «Взаємодія Ag-Ti може бути описана в моделі EAM для сплавів» [22]. У цьому випадку змінна енергія обчислюється за формулами (2.1) - (2.7), але для різних атомів a і b пара енергій $\varphi^{ab}(r_{ij})$ розраховується як:

$$\varphi^{ab}(r) = \frac{1}{2} \left(\frac{f^b(r)}{f^a(r)} \varphi^{aa}(r) + \frac{f^a(r)}{f^b(r)} \varphi^{bb}(r) \right). \quad (1.8)$$

В інакшому варіанті описано взаємодію атомів срібла та титану з потенціалом пари Леннарда-Джонса для формування гідрофобної поверхні [22].

$$U_{ij} = \begin{cases} \varepsilon_0 \left[\left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{r_0}{r_{ij}} \right)^6 \right], & r_{ij} \leq r_c, \\ 0, & r_{ij} > r_c \end{cases} \quad (1.9)$$

де r_{ij} – відстань між атомами i та j , r_0 , ε_0 і r_c - змінні потенціалу.

2.4 Підбір граничних умов

Існують різні типи граничних умов. Найпоширеніший тип - періодичні граничні умови (ПГУ). При даних умовах частинки в обчислювальній комірці має форму паралелепіпеда. Ця комірка повторюється безліч разів у напрямках, для яких вказано ПГУ. З цього виходить, що якщо « частинка знаходиться в комп'ютерній комірці і має координату $(x; y; z)$, вона насправді вважається нескінченним набором частинок, розташованих у координатах $(x + ma; y + nb; z + lc)$, де a, b, c - довжина сторін алгоритму, m, n, l - цілі числа» [23]. (рис. 2.1).

Дана частинка рухається разом і взаємодіє не тільки з частинками однієї і тієї ж обчислювальної комірки, але і з комірками, що знаходяться поруч. Коли частинка рухається, вона може переміститися в сусідню комірку з подібною частинкою «зображення», яка з'являється з іншого боку, і кількість частинок у клітині не змінюється.

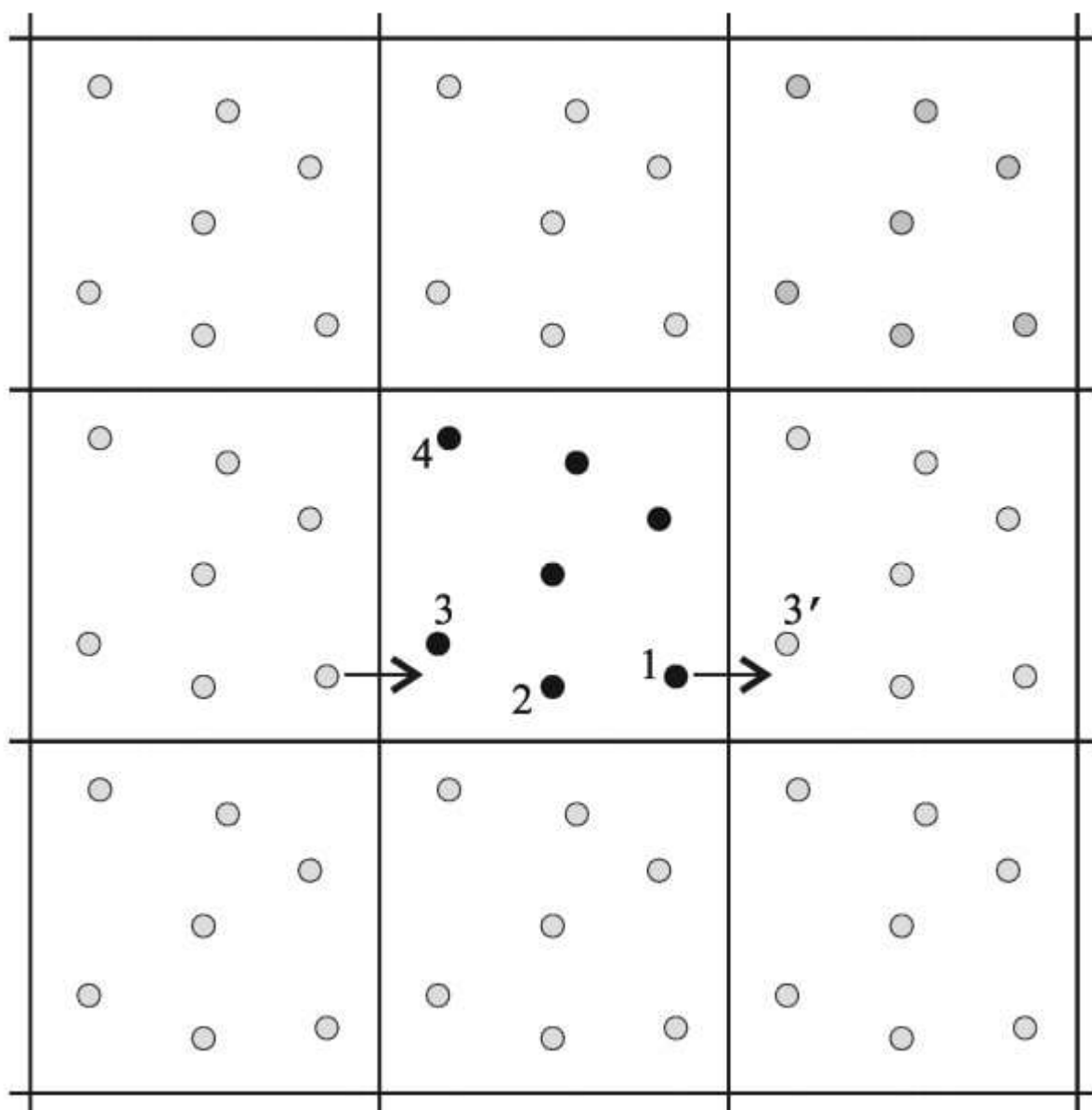


Рисунок 2.1. – Схема ПГУ [23]

2.5 Візуалізація результатів дослідження

За допомогою комп'ютерної програми для візуалізації зображень у роботі використовували Visual Molecular Dynamics (VMD) . VMD був розроблений, насамперед, як інструмент для вивчення та аналізу результатів молекулярного моделювання. Він також вміщує інструменти для роботи з великими даними, потоками даних та будь-яким графіком. Результати MD були збережені у текстовому файлі, що вміщує кількість, тип і координати кожного атома в даній системі.

Перед початком запуску вибраної нами програми, були створені спеціальні файли, в яких задавалися необхідні параметри для моделювання. Файли були спроектовані та мали назву у форматі «<molecule> xyz».

Після запуску вибраної програми, на екрані з'являються три вікна. Файли у формані «XYZ» завантажують з головного вікна VMD. Для цього необхідно перейти в меню «Файл» і натиснувши підрозділ «Нова молекула» (див.рис.2.2) . Потім ви можете переглянути файл «XYZ». Після завантаження файлу у вікні OpenGL з'явиться тривимірна структура молекули.

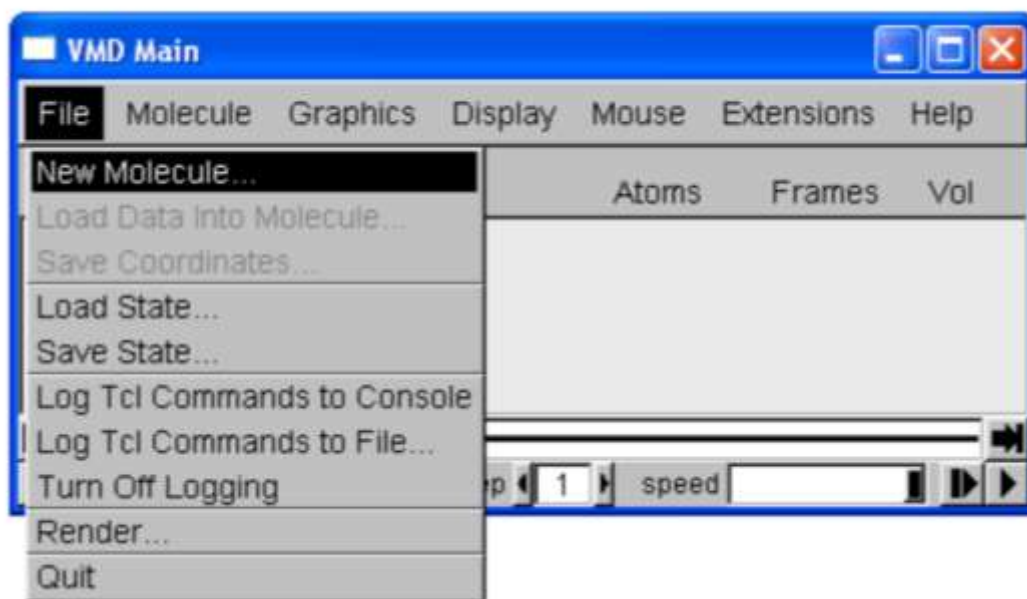


Рисунок 2.2. – Зображення вікна «Меню» з підрозділом «Нова молекула»

У даній програмі атоми і молекула можна візуалізувати перейшовши до «Graphics → Representations», клікнувши «Drawing Method menu».

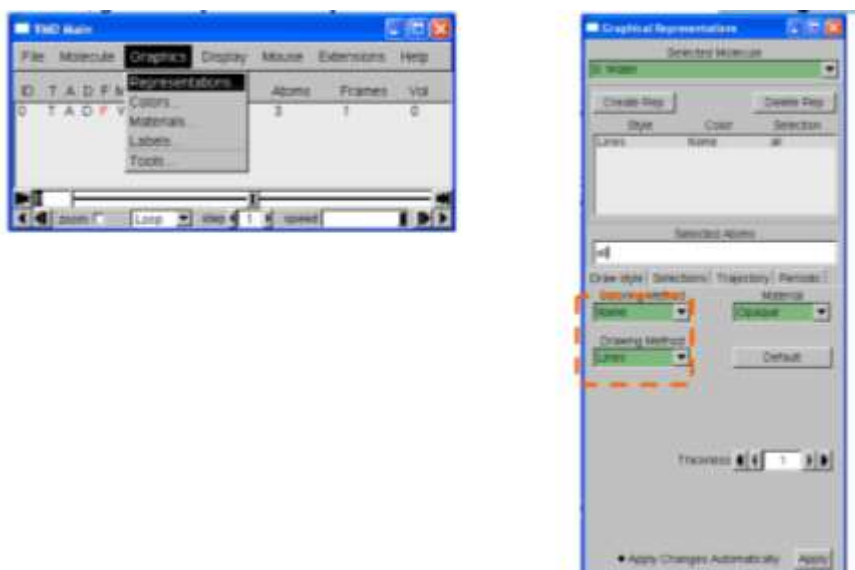


Рисунок 2.3. – Вікна з функціями візуалізації

За допомогою даної програми можливо змінювати кольори не тільки необхідних частинок, але й всього зображення, як вказано на рисунку 2.3

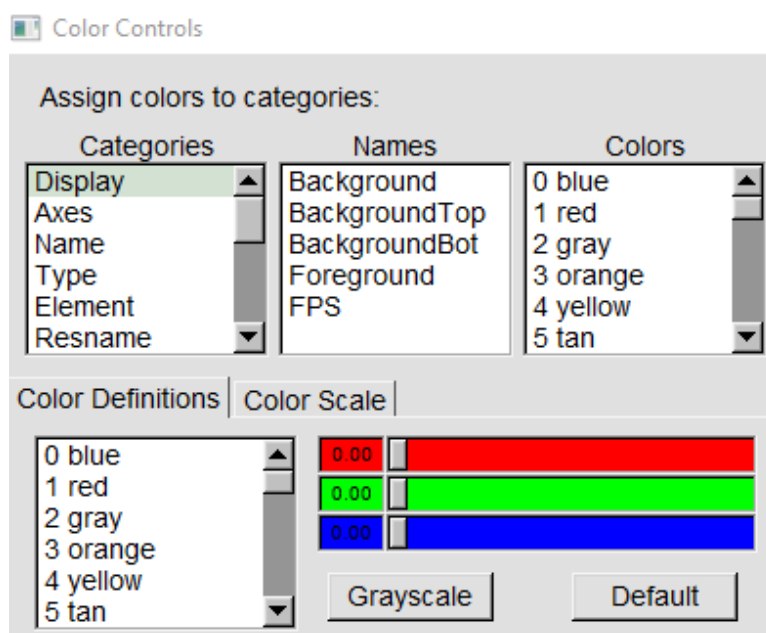


Рисунок 2.3 – Функції вкладки «Colors»

Важливою функцією VMD є анімаційне відображення траєкторії рухи необхідних атомів (рис.2.4).

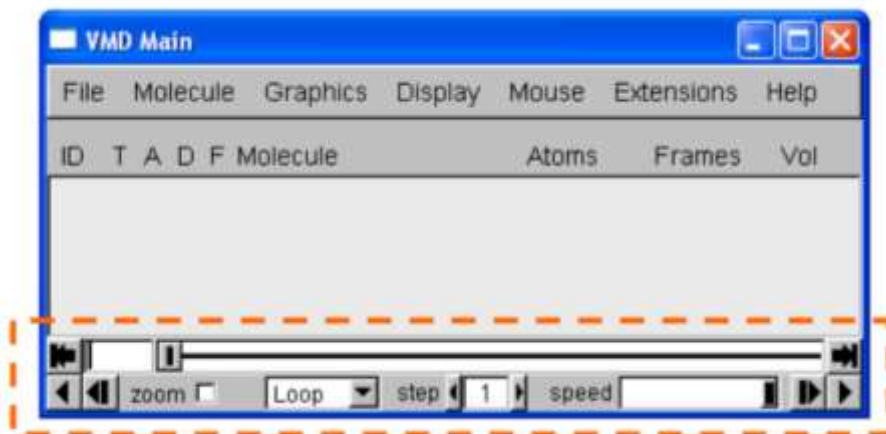


Рисунок 2.4. – Поле для відображення анімації

РОЗДІЛ 3 РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ

3.1. Загальний опис експерименту

У ході експериментів була проаналізована система, що складається із зразка матеріалів МАХ-фази Ti_2AlC з розміром сторони 10×9 НМ (див.рис.3.1), на поверхні, якої осідали атоми срібла.

Для підтримки температури системи в області зазначеної мітки використовуються спеціальні алгоритми - термостат. Термостати також використовуються для досягнення необхідних значень систем для забезпечення безперервності розрахунків МД на початковій фазі. Термодинамічний рівень термостата та температура в серцевині багатокомпонентної системи сумісні.

Температури Беренсена контролювали під час обробки даних для досягнення необхідної температури в системі.

Концепція Беренсена базувалася на результатах розрахунку тертя. Коли одна модель розміщена на з'єднанні з накопичувачем тепла, вона не використовується в будь-якій іншій формі, а використовується третя.

Температуру зразка МАХ-фази Ti_2AlC підтримували постійною на рівні 30 К, використовуючи термостат Беренсена.

Карбід титану - один із найсильніших подвійних карбідів перехідних металів, який має ряд різних властивостей. Однак їх використання обмежене, тому що вони чутливі, важко обробляються і дуже чутливі до стрибків температури. Потрійні $Ti-Al-C$ не тільки володіють потрібними властивостями бінарних $Ti-C$, але також долають багато недоліків $Ti-C$ і зберігають деякі найбільш бажані властивості металів.

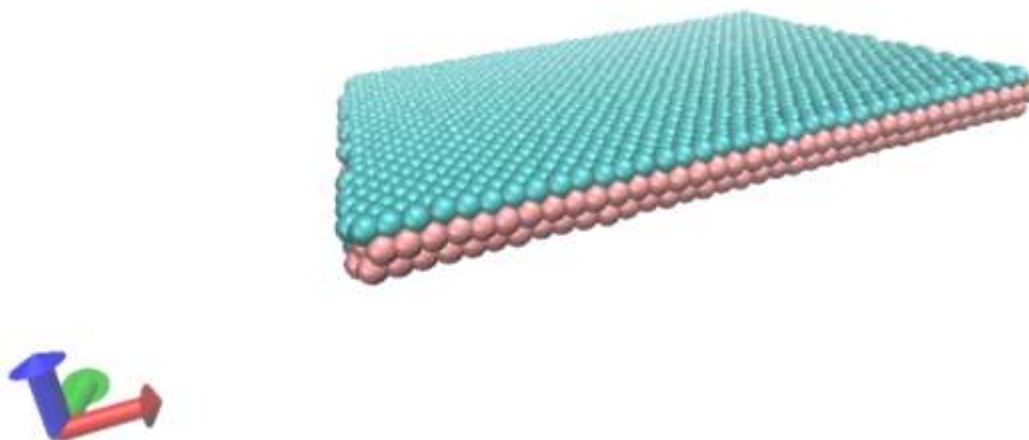


Рисунок 3.1. – Початкова модель матеріалу МАХ-фази Ti_2AlC з розміром сторони 10×9 НМ.

Сполука Ti_2AlC належить до сімейства наноламінованих сполук, що називаються фазами « $M_n + 1AX_n$ (скорочена фаза МАХ, де М - метал раннього перетворення, А - елемент групи А, Х - С та / або N, $n = 1, 2, 3 \dots$)» [24].

Дослідження на твердій фазі показали, що фаза МАХ - це унікальне поєднання керамічних та металічних властивостей, включаючи досить високу температуру плавлення, низьку щільність, високу еластичність, добру теплову та електропровідність, чудовий тепловий опір, стійкість до окислення до високих температур, а також гнучкість у невеликих масштабах. при кімнатній температурі та хорошій стійкості до високих температур.

Модель процесу осадження відбувалася наступним чином . До експерименту, атоми срібла мали висоту $1,0$ НМ над поверхнею Ti_2AlC , де координати x та y кожного атома Ag були вибрані випадковим чином. Осаджувані атоми мали лише нормальний коефіцієнт швидкості, який був спрямований на поверхню росту, а й щільність потоку була обрана так, щоб атоми срібла не взаємодіяли між собою, поки не отримали відстань, до поверхні Ti_2AlC , менше ніж на 1.0 НМ. Коли атоми наближались до поверхні, на них розміщували термостати і атоми починали взаємодіяти між собою,

як з атомами Ti_2AlC , змінюючи свою швидкість аналогічно до сил міжатомної взаємодії, що розраховувалися (див.рис. 3.2).

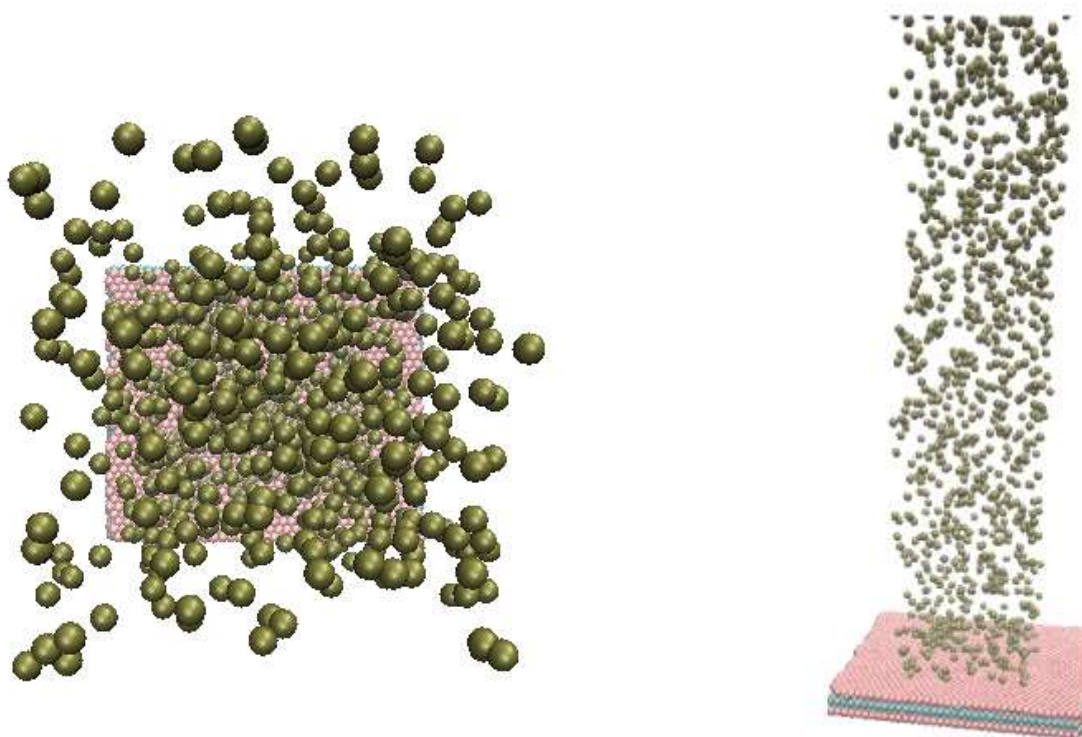


Рисунок 3.2. - Початкова модель системи Ti_2AlC та атомів срібла з площею поверхні росту $6.0 \times 6.0 \text{ nm}^2$.

Для вивчення різних типів взаємодії між Ti_2AlC й атомами, адсорбованими на його поверхні, було розглянуто два варіанти, коли сили між атомом срібла та тривимірним карбідом розраховувались за допомогою моделі зануреного атому та варіанту потенціалу пари Леннарда-Джонса. Перший варіант імітує хімічний зв'язок металевої структури між атомами титану в Ti_2AlC та адсорбованими атомами срібла, тоді як другий імітує ван-дер-ваальсові зв'язки між наночастинками та тривимірними атомами карбиду. У реальних умовах металевий зв'язок дорівнює чистій поверхні Ti_2AlC без функціональних груп. Взаємодія з потенціалом LD імітує будь-яку адсорбцію без утворення хімічних зв'язків.

3.2. Гідрофільний випадок

Модель розміщення осаджених атомів срібла за металевим типом взаємодії наноламінату Ti_2AlC та площею поверхні росту $6.0 \times 6.0 \text{ nm}^2$ продемонстровані на рисунку 3.3

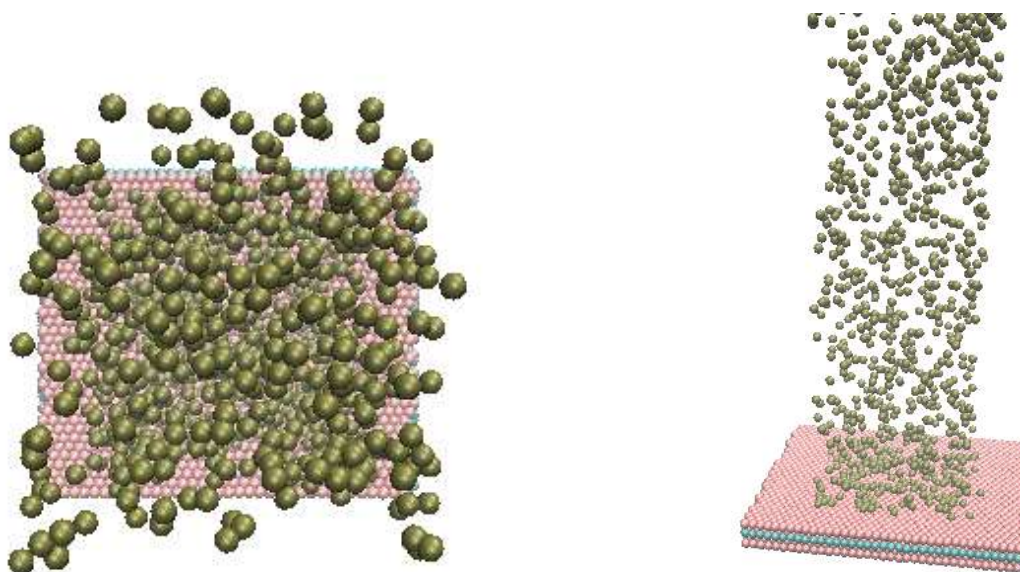


Рисунок 3.3 - Модель розміщення з 1024 атомів срібла у процесі осадження на поверхню наноламінату Ti_2AlC та площею поверхні росту $6.0 \times 6.0 \text{ nm}^2$

Як показано на малюнку, атоми срібла займають на поверхні положення, які відповідають мінімальним можливостям взаємодії та утворюють групи доз різного розміру. Розміри цих груп зростають із збільшенням кількості атомів срібла на поверхні. У цьому випадку положення атомних скупчень та окремих атомів на поверхні відповідає довільному і рівномірному розподілу атомів у потоці на поверхні Ti_2AlC .

Можна ствержувати, що зі збільшенням кількості осаджених атомів срібла на поверхні наноламінату Ti_2AlC може утворитися великий один суцільний кластер. Можна очікувати, що подальше використання атомів-учасників призведе до рівномірного покриття всієї поверхні наноламінату Ti_2AlC тонкою плівкою срібла та утворення окремих наночастинок, які не виникають.

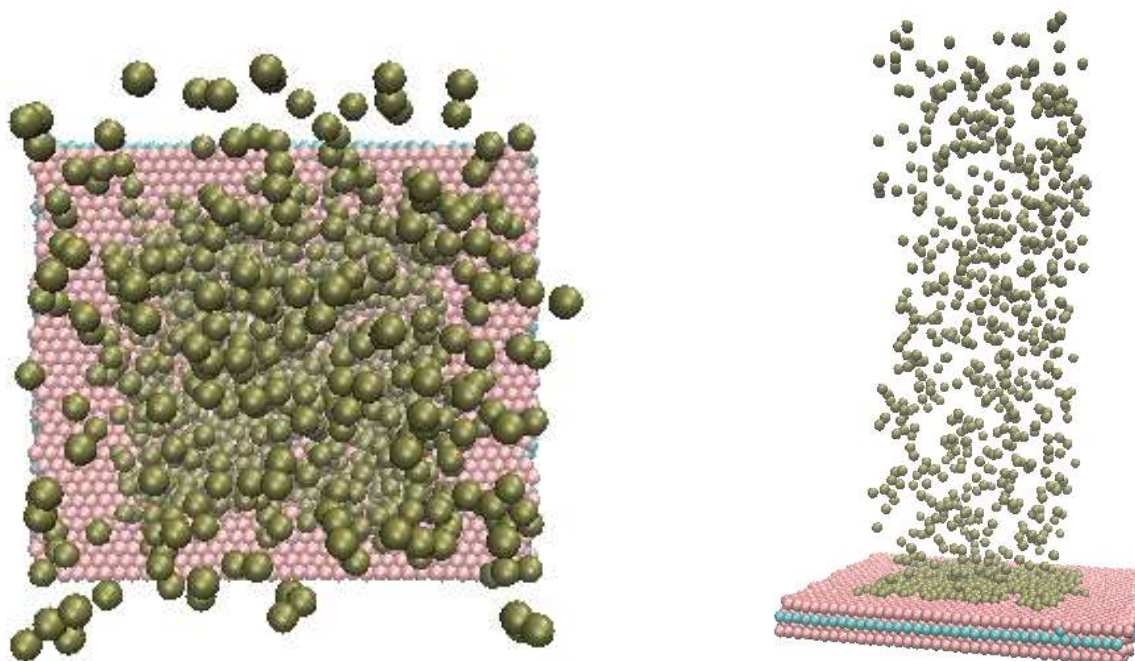


Рисунок 3.4 - Модель розміщення з 512 атомами срібла у процесі осадження на поверхню наноламінату Ti_2AlC та площею поверхні росту $6.0 \times 6.0 \text{ nm}^2$

Для прискореного вивчення можливості утворення однієї наночастинки на поверхні Ti_2AlC також був проведений експеримент, в якому кількість атомів срібла була зменшена до 512, що у свою чергу зменшує час розрахунку.

Як показано на малюнках 3.4 – 3.5, подібна поведінка спостерігається при зменшенні площі. Різниця полягає в тому, що атоми срібла покривають поверхню наноламінату Ti_2AlC у декілька атомних шарів, залежно від співвідношення між кількістю видалених атомів і поверхнею росту.

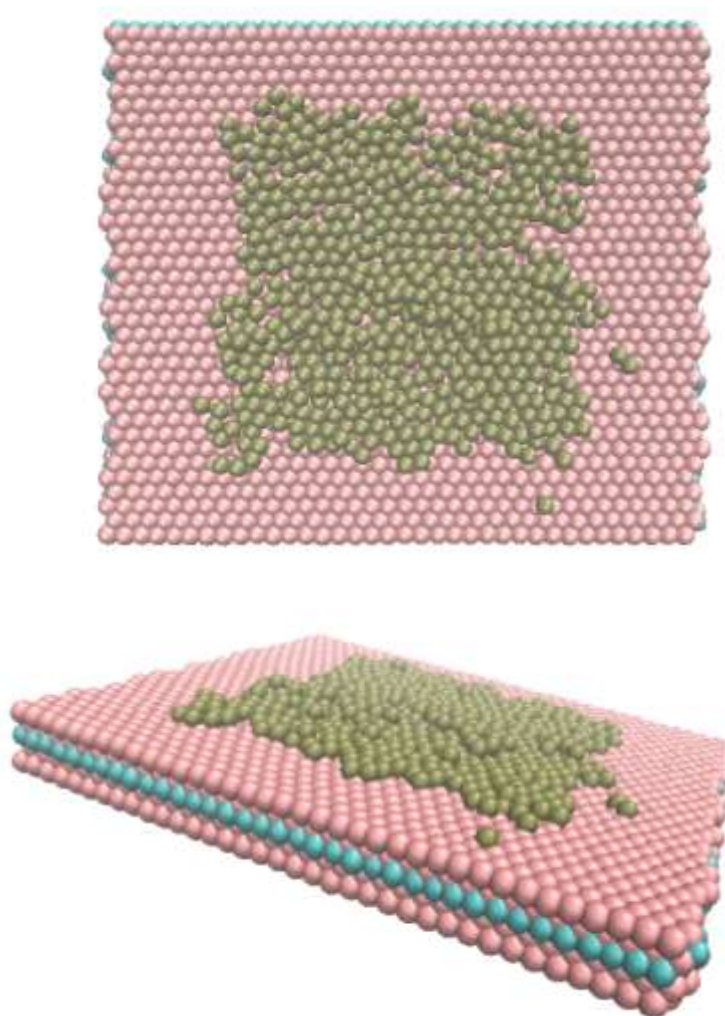


Рисунок 3.5. – Модель розміщення системи після осадження 512 атомів срібла на наноламінантну поверхню Ti_2AlC з площею осадження $6.0 \times 6.0 \text{ nm}^2$, з видом зверху та збоку.

Отже, як показують пророблені нами експерименти, при застосуванні в системі створюється металевий зв'язок між атомами титану на поверхні Ti_2AlC та адсорбованими атомами срібла, утворені окремі Ag наночастинки не з'являються. У той час на поверхні наноламінату утворюється плівка товщиною в декілька рівнів атомів.

3.3. Гідрофобний випадок

З вищенаведеного зазначалося, що робота також досліджувала випадок, коли була описана взаємодія атомів срібла та атомів у зразку Ti_2AlC з потенціалом пари Леннарда-Джонса. Обговорення цього випадку ґрунтується на припущенні, що, наприклад, окремі наночастинки срібла на поверхні двовимірного матеріалу слід імітувати в ситуації, коли кут вологості атомів срібла близький до поверхні (стан, що є відповідним до гідрофобної поверхні).

Науковцями було досліджено, що з 1024 атомами срібла на поверхні Ti_2AlC з площею осадження $20 \times 17 \text{ nm}^2$ відбувається так званий острівний ріст наночастинок срібла на поверхні Ti_2AlC , це означає, що замість окремих атомів Ag на поверхні є переважно атомні скупчення та дрібні наночастинки. Зі збільшенням кількості похідних атомів збільшується розмір цих наночастинок і одночасно на поверхні утворюються нові центри росту наночастинок.

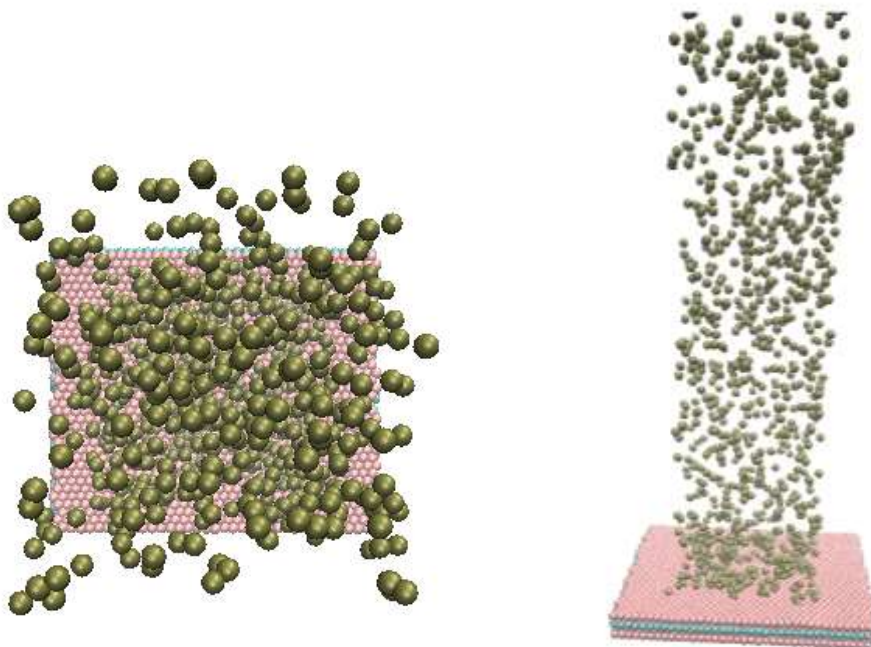


Рисунок 3.6. - Модель системи Ti_2AlC та атомів срібла з площею поверхні росту $6.0 \times 6.0 \text{ nm}^2$

При подальшому збільшенні кількості перенесених атомів, очікується, що малі окремі частинки невеликого розміру почнуть перекриватися на поверхні Ti_2AlC , що провокує до створення однієї єдиної наночастинки з розмірами, яке стане пропорційною кількості осаджених атомів.

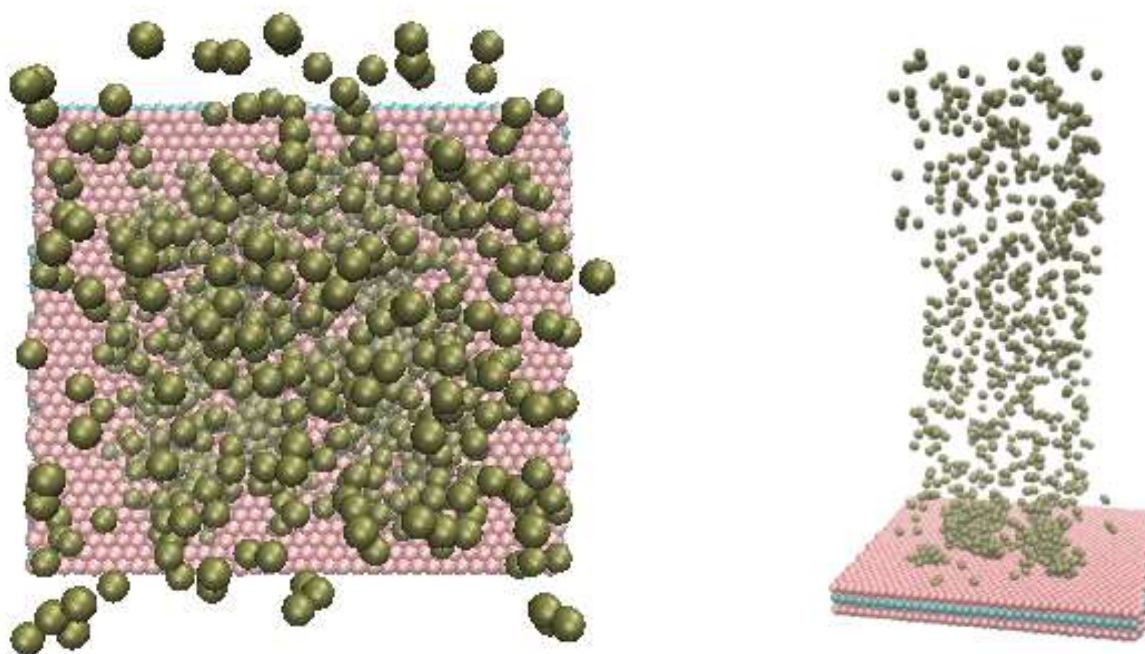


Рисунок 3.7. - Модель системи Ti_2AlC та атомів срібла з площею поверхні росту $6.0 \times 6.0 \text{ nm}^2$

Так як такий експеримент вимагає об'ємних обчислювальних витрат, то для раціоналізації часу дослідження, було прийняте рішення, щоб площу зростання зменшити до $6.0 \times 6.0 \text{ nm}^2$, щоб мінімізувати час експерименту та отримати наночастинки срібла на поверхні Ti_2AlC . Модель системи після осадження 1024 атомів срібла на найменшій площі росту та за гідрофобної взаємодії продемонстрована серією рисунків 3.6 – 3.10.

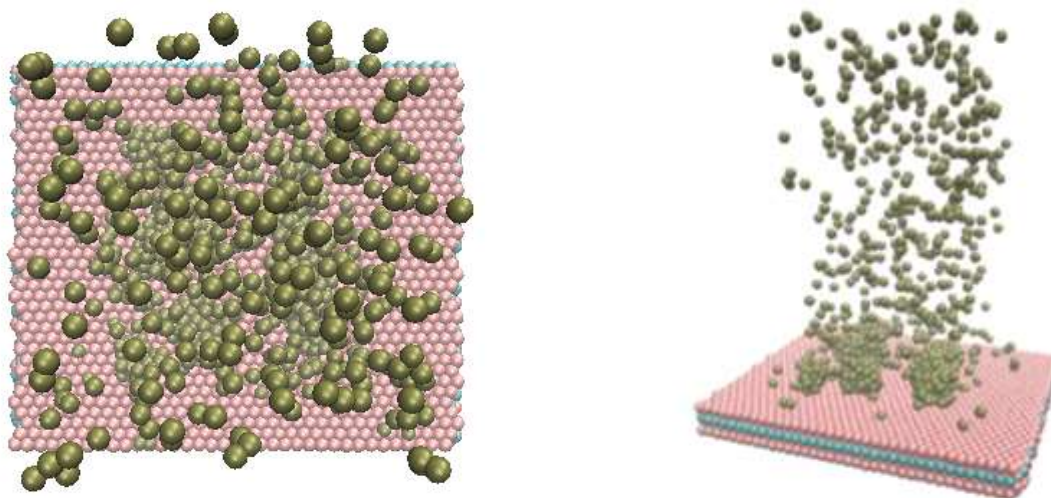


Рисунок 3.8. - Модель системи Ti_2AlC та атомів срібла з площею поверхні росту $6.0 \times 6.0 \text{ nm}^2$

Як видно з малюнків , то зменшення площі росту дає змогу отримати за відносно короткий час обчислення декількох наночастинок срібла на поверхні Ti_2AlC , але отримання окремих наночастинок срібла на поверхні також вимагає суттєве збільшення кількості осаджуваних атомів, а отже і часу на момент експерименту.

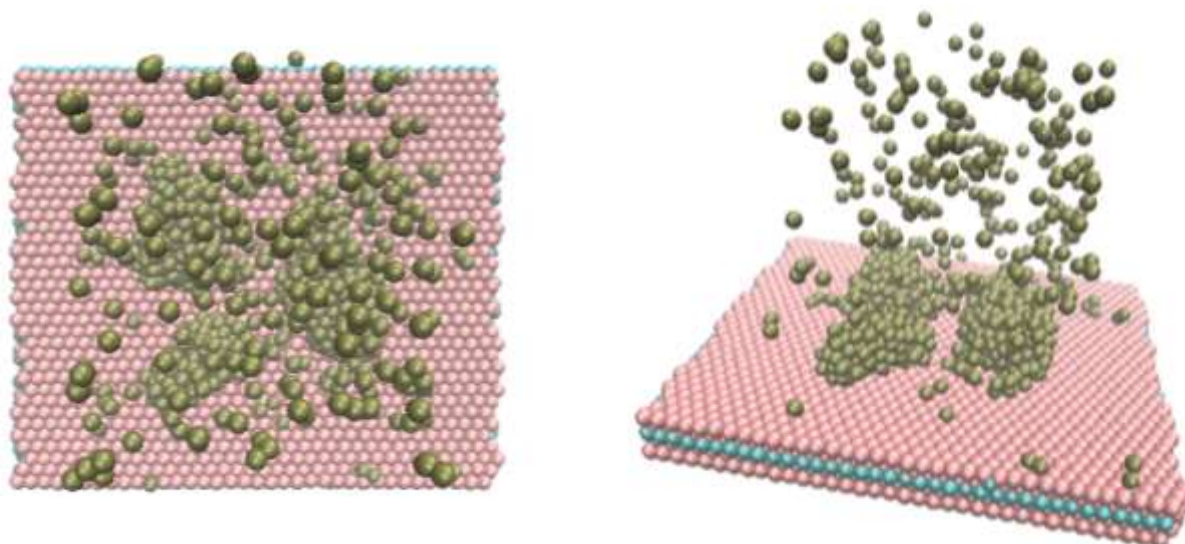


Рисунок 3.9. - Модель системи Ti_2AlC та атомів срібла з площею поверхні росту $6.0 \times 6.0 \text{ nm}^2$

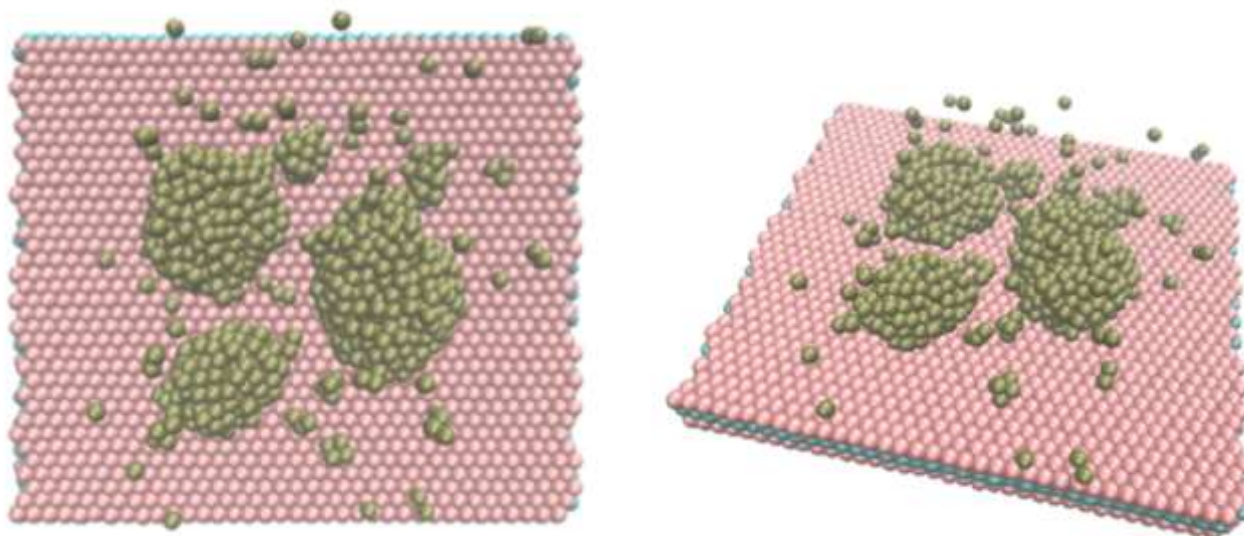


Рисунок 3.10. - Модель системи Ti_2AlC та атомів срібла з площею поверхні росту $6.0 \times 6.0 \text{ nm}^2$, вид згори та збоку

Беручи до уваги експерименти досліджень, можна зробити висновок, що у випадку гідрофобних та гідрофільних наноламінованих поверхонь Ti_2AlC , що осаджуються атомами срібла, досліджується абсолютно різний характер зростання матриці наночастинок відповідно у першому та другому випадку. На рисунку 3.11 зображено порівняльна модель системи Ti_2AlC та осаджених атомів срібла з площею поверхні росту $6.0 \times 6.0 \text{ nm}^2$.

Таким чином, у гідрофобному випадку можна спостерігати утворення однієї наночастинки квазісферичної форми, яка відповідає близькому змочуванню куту 180 градусів, в іншому варіанті - гідрофільному випадку металевого зв'язку за кут змочування, який приближений до нуля градусів, можна спостерігати, що центр покриття наноламіната Ti_2AlC вкритий рівномірним шаром атомами срібла товщиною з декількох рівнів атомів.

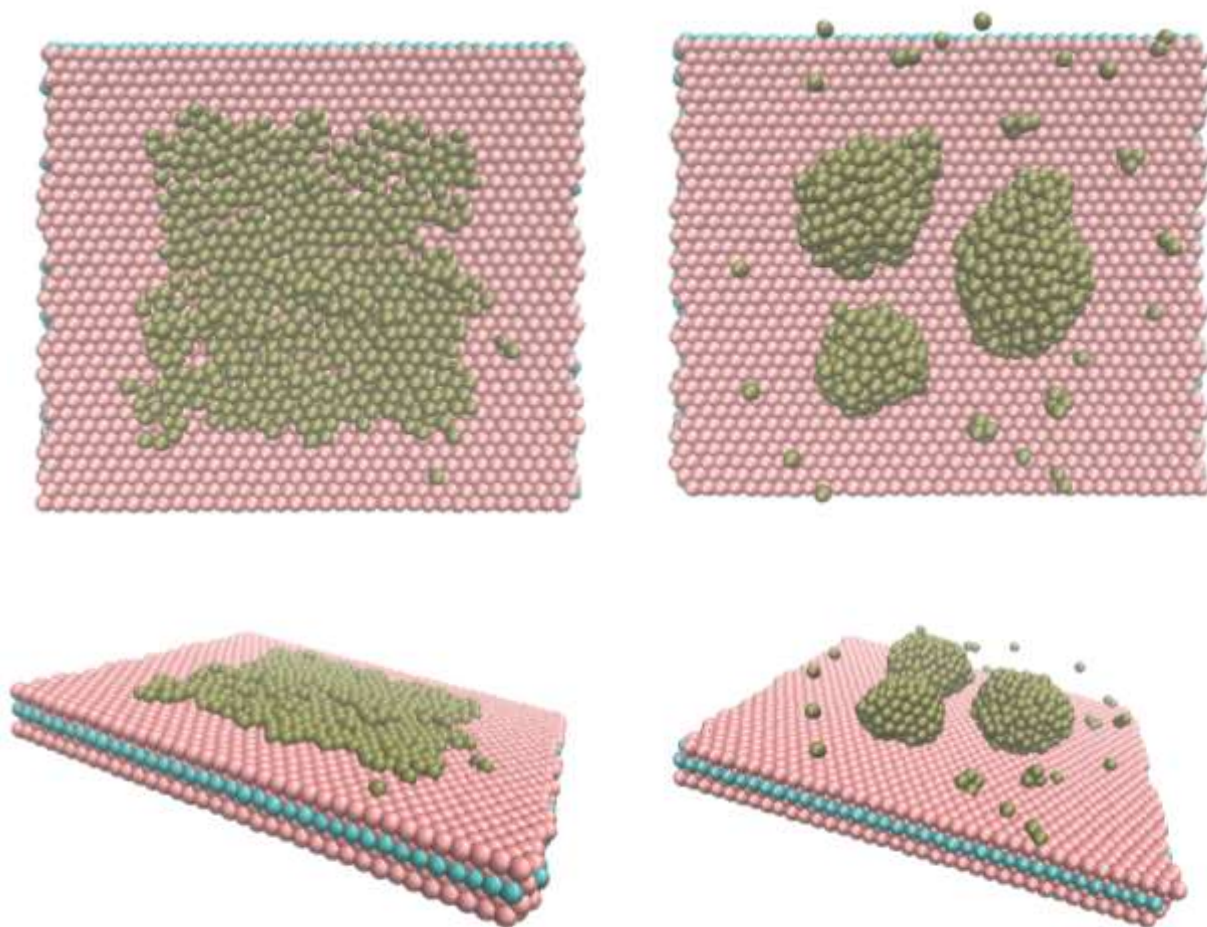


Рисунок 3.11. - Модель системи Ti_2AlC та осаджених атомів срібла з площею поверхні росту $6.0 \times 6.0 \text{ nm}^2$, вигляд згори та збоку.

ВИСНОВКИ

У першому розділі визначили, що основним компонентом нанотехнологій є наночастинки, але єдине міжнародне визнане визначення «наночастинка» відсутнє і різні організації трактують його по-різному. В основному всі методи синтезу поділяються на два принципово різні процеси отримання НЧ: знизу–уверх (bottom–up) та зверху–вниз (top–down). МД займається моделюванням матеріалів на молекулярному або атомному рівні. Це означає, що принаймні кожна молекула, якщо не кожен атом, розглядається окремо в області моделювання. При критичному аналізі антибактеріальних властивостей НЧС встановили, антисептичні або бактерицидні властивості речовин можуть значно уповільнити розвиток та розповсюдження шкідливих мікроорганізмів у зоні трансплантації протягом найбільш небезпечного початкового періоду після операції та мінімізувати ризик запалення на пізніх стадіях трансплантації.

У другому розділі визначили матеріали, використовувані в комп'ютерному моделюванні, з'ясували, що у методах моделювання молекулярної динаміки (МД) акцентування здійснюється на русі окремих атомів у складі N атомів або молекул, що складають досліджувані наноструктури. Для візуалізації зображень у роботі використовували Visual Molecular Dynamics (VMD).

У третьому розділі за допомогою комп'ютерного моделювання була зроблена спроба імітувати осадження атомів срібла на поверхні зразку MAX-фази Ti_2AlC . Для вивчення особливостей та росту наночастинок мали місце два випадки взаємодії наноламінату Ti_2AlC та срібла при утворенні металевих зв'язків та ван-дер-ваальсових сил, які відповідно імітують осадження з гідрофільної або гідрофобної поверхні. .

Отримані на етапі результати можуть бути використані для отримання гібридних наноматеріалів з поліпшеними властивостями.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Організація Об'єднаних Націй [21 серпня 2014 р.]; Питання про нанотехнології. – 2012. – Режим доступу : <https://www.epa.gov/chemical-research/research-nanomaterials> . – Назва з екрану.
2. Розгляд питання про те, чи передбачає регульований FDA продукт застосування нанотехнологій. США: Федеральне управління з лікарських засобів; 2011. [25 січня; 2016]. Режим доступу : <https://www.fda.gov/RegulatoryInformation/Guidances/ucm257698.htm> . [Google Scholar]
3. ISO / TS 80004-1: 2010, Нанотехнології - Словник - Частина 1: Основні терміни. Женева, Швейцарія: Міжнародна організація зі стандартизації; 2010. [17 липня; 2017]. Режим доступу: <https://www.iso.org/standard/51240.html> . [Google Scholar]
4. Наночастинки: важливість сьогодні, класифікація, використання в медицині, токсичність / І. А. Бандас / , І. Я. Криницька, М. І. Куліцька, М. М. Корда // Медична та клінічна хімія. - 2015. - Т. 17. № 3 – с. 123-128.
5. Saleh T. F. Nanomaterials: Classification, properties, and environmental toxicities / T.A. Saleh // Environmental Technology & Innovation. – 2020. - № 20.
6. Silver nanoparticles: Synthesis, medical applications and biosafety [Електронний ресурс] / Li Xu, Yi-Yi Wang, Jie Huang // Theranostics. - 2020. - №10 (20). – Режим доступу : <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC7415816/> . – Назва з екрану.
7. Yusuf M. Silver Nanoparticles: Synthesis and Applications / Martínez L., Kharissova O., Kharisov B. // Handbook of Ecomaterials. – 2019. - Режим доступу : https://link.springer.com/referenceworkentry/10.1007%2F978-3-319-68255-6_16
8. Хімічний синтез наносрібла на дію хітозану та електроаналіз проти відновлення р-нітроаніліну / Laghrib F, Farahi A, Bakasse M, Lahrach S, El. Mhammedi M. // J Electroanal Chem. - 2019. - №845. – P. 111-118

9. Slepíčka P. Methods of Gold and Silver Nanoparticles Preparation / P. Slepíčka, N. Slepíčková Kasálková, J. Siegel // *Materials*. – 2020. - №13.
10. Aashritha S. Synthesis of silver nanoparticles by chemical reduction method and their antifungal activity / S. Aashritha // *International research journal of pharmacy*. – 2013. - №4(10). – P. 111-113
11. Suriati G. Synthesis of silver nanoparticles by chemical reduction method: effect of reducing agent and surfactant concentration / G. Suriati, M. Mariatti, A. Azizan // *International Journal of Automotive and Mechanical Engineering*. – 2014. - №10. – P. 1920-1927
12. Vega-Baudrit J. Synthesis and characterization of silver nanoparticles and their application as an antibacterial agent / J. Vega-Baudrit, S. MarinGamboa, E. Rodriguez Rojas // *Biosensors & Bioelectronics*. – 2019. - №5(5). – P. 166-173
13. Молекулярно-динамічне моделювання гострокутних наночастинок срібла [Електронний ресурс] / Всеукраїнський конкурс студентських наукових робіт з галузей знань і спеціальностей – Режим доступу: http://www.dnu.dp.ua/docs/ndc/konkyrs_stud/khimiya/rabotu/3_1.pdf . – Назва з екрану.
14. Blazhynska M. Molecular dynamics simulations of silver Nanoparticles of cubic and bipyramidal shape / M.M. Blazhynska, A.V. Kyrychenko, O.N. Kalugin // *Вісник Харківського національного університету, серія "Хімія"*. – 2017. - №29(52). – С. 23-30
15. Kardani A. Temperature-based plastic deformation mechanism of Cu/Ag nanocomposites: A molecular dynamics study / A. Kardani, A. Montazeri // *Computational Materials Science*. – 2018. - №144. – P. 223 – 231
16. Investigation of silver nanoparticles on titanium surface created by ion implantation technology / I. Lampé, D. Beke, S. Biri, I. Csarnovics, A. Csik, Z. Dombrádi, P. Hajdu, V. Hegedűs, R. Rácz, I. Varga, C. Hegedűs // *Int J Nanomedicine*. – 2019. - №14. – P. 4709–4721
17. Titanium Implant Surface Modification in Physiological Serum Containing New Mixed Inhibitor Based on Poly(vinyl) Alcohol/Silver Nanoparticles/Epirubicin / A.

- Samide, S. Iordache, G. Eugenia Iacobescu, C. Tigae, C. Spînu // *Int. J. Electrochem.* – 2018. - №13. – P. 12125 – 12139
18. Antibacterial abilities and biocompatibilities of Ti-Ag alloys with nanotubular coatings / X. Liu, A. Tian, J. You, H. Zhang, L. Wu, X. Bai, Z. Lei, X. Shi, X. Xue, H. Wang // *Int J Nanomedicine.* – 2016. - №2. – P. 5743-5755
19. Potential antibacterial mechanism of silver nanoparticles and the optimization of orthopedic implants by advanced modification technologies / Y. Qing, L. Cheng, R. Li, G. Liu, Y. Zhang, X. Tang, J. Wang, H. Liu, Y. Qin // *Int J Nanomedicine.* – 2018. - №13. P. 3311–3327
20. Silver oxide- containing hydroxyapatite coating supports osteoblast function and enhances implant anchorage strength in rat femur / S. Eto, H. Miyamoto, T. Shobuike, I. Noda, T. Akiyama, M. Tsukamoto, M. Ueno, S. Someya // *Journal of orthopaedic research.* – 2015. – P. 1391-1398
21. 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.
22. 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.
23. Хокни Р. Численное моделирование методом частиц / Р. Хокни // Дж. Иствуд. – М.: Мир, 1987. – 640 с.
24. Structural inheritance and difference between Ti_2AlC , Ti_3AlC_2 and $Ti_5Al_2C_3$ under pressure from first principles / Qing-He Gao, An Du and Ze-Jin Yang // *World Scientific Publishing Company.* – 2017. - №3. – P. – 18.
25. Azadmanjiri, Jalal; Берндт. Огляд гібридних наноламінатних матеріалів, синтезованих методами осадження для накопичення енергії / Ван, Джеймс; Капур, Аджай; Шриваставац, Віжай К // *Журнал хімії матеріалів.* – 2014. – № 2(11). – P. 3695–3708