

УДК 538.975,530.182,621.89.012  
УКПП  
№ держреєстрації 0118U003584  
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

**АТОМІСТИЧНЕ ТА СТАТИСТИЧНЕ ПРЕДСТАВЛЕННЯ  
ФОРМУВАННЯ ТА ТЕРТЯ НАНОРОЗМІРНИХ СИСТЕМ**

(остаточний)

Науковий керівник НДР  
д-р фіз.-мат. наук, проф.

О.В. Хоменко

2020

Рукопис закінчено 21 грудня 2020 р.  
Результати роботи розглянуто на засіданні наукової ради СумДУ,  
протокол від 23 грудня 2020 р. № 6

**СПИСОК АВТОРІВ**

Керівник НДР, головний науковий співробітник, д-р фіз.-мат. наук, професор (21.12.2020)	О. В. Хоменко (розд. 1, 2, 3)
Відповідальний виконавець, провідний науковий співробітник, канд. фіз.-мат. наук, доцент (21.12.2020)	О. В. Ющенко (розд. 1, 2, 3)
Виконавці: Лаборант, д-р фіз.-мат. наук, доц. (21.12.2020)	Ю. О. Космінська (розд. 3)
Лаборант, канд. фіз.-мат. наук, доц. (21.12.2020)	В. М. Борисюк (розд. 3)
Лаборант, канд. фіз.-мат. наук (21.12.2020)	А. М. Заскока (розд. 1)
Лаборант, канд. фіз.-мат. наук (21.12.2020)	Д. С. Трощенко (розд. 1)
Лаборант, канд. техн. наук (21.12.2020)	В. В. Фалько (розд. 2)
Лаборант, канд. фіз.-мат. наук (21.12.2020)	А. Ю. Бадалян (розд. 1,3)
Лаборант, канд. фіз.-мат. наук, доц. (21.12.2020)	А. М. Юнда (розд. 3)

Лаборант, аспірант	(21.12.2020)	Д. В. Бойко (розд. 2,3)
Лаборант, аспірант	(21.12.2020)	М. В. Захаров (розд. 2, 3)
Лаборант, аспірант	(21.12.2020)	Д. М. Крекшин (розд. 1,3)
Лаборант, фахівець 1-ї категорії	(21.12.2020)	М. А. Руденко (розд. 1)
Лаборант, студент	(21.12.2020)	М. О. Хоменко (розд. 1)
Лаборант, студент	(21.12.2020)	Д. Т. Логвиненко (розд. 2)
Лаборант, студент	(21.12.2020)	О. Ю. Шикюра (розд. 3)
Лаборант, студент	(21.12.2020)	Д. С. Лаврик (розд. 3)
За ЦПД, студент	(21.12.2020)	Н. Г. Котляр (розд. 3)
За ЦПД, студент	(21.12.2020)	В. М. Грес (розд. 3)

## РЕФЕРАТ

Звіт про НДР: 57 с., 14 рисунків, 47 джерел.

НАНОЧАСТИНКИ, САМООРГАНІЗАЦІЯ, МОЛЕКУЛЯРНА ДИНАМІКА, ТРИБОЛОГІЯ, МІЖАТОМНІ ПОТЕНЦІАЛИ ВЗАЄМОДІЇ.

Об'єкт дослідження – структурно-фазові переходи та трибологічні процеси у нанорозмірних системах. Предмет дослідження – фазові переходи, самоорганізація, тертя під час руху наночастинок, по поверхні льоду та під час інтенсивної пластичної деформації.

Метою є встановлення закономірностей структурних, трибологічних та кінетичних явищ на атомарному та макроскопічному рівнях при русі наночастинок зокрема, які адсорбовані на поверхні графену, у тонкій плівці поверхні льоду під час тертя.

Методи дослідження – чисельний метод Верле, метод молекулярної динаміки, метод Крамерса, метод фазової площини.

В роботі в рамках першого етапу описаний перехід між режимами руху металевих наночастинок, за допомогою врахування самоузгодженим чином взаємного впливу внутрішньої енергії та зовнішнього поля на середню швидкість руху частинок. На другому етапі проведено атомістичне моделювання тертя металевих наночастинок по поверхні графену. У даному підході розглядається рух кожного атома шляхом числового розв'язання класичних рівнянь руху Ньютона. В рамках третього етапу роботи досліджений розм'якшений поверхневий шар льоду, який при терті являє собою тверде тіло з великою кількістю дефектів. Відповідно для опису поверхні льоду в рамках теорії фазових переходів розроблено модель в'язкопружного середовища, досліджено самоподібний режим розм'якшення поверхні льоду при терті з урахуванням корельованих флуктуацій та просторової неоднорідності температури.

## ЗМІСТ

ВСТУП .....	6
1 СТОХАСТИЧНА МОДЕЛЬ РУХУ НАНОЧАСТИНОК .....	8
1.1 Синергетичне представлення колективної поведінки активних наночастинок .....	8
1.2 Статистичний аналіз розподілу за швидкістю руху наночастинок .....	12
1.3 Стаціонарне значення швидкості .....	16
1.4 Жорсткий режим самоорганізації .....	19
1.5 Фазові портрети системи .....	25
2 МЕТОДИ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ДИНАМІКИ ПРИ ФОРМУВАННІ ТА РУСІ НАНОЧАСТИНОК .....	28
2.1 Основні принципи молекулярної динаміки .....	28
2.2 Міжатомні потенціали взаємодії .....	30
2.3 Контроль температури .....	33
2.4 Атомістичне моделювання залежності сили тертя від площі контакту наночастинок .....	35
3 ВПЛИВУ ШУМУ НА САМОПОДІБНИЙ РЕЖИМ РОЗМ'ЯКШЕННЯ ПОВЕРХНІ ЛЬОДУ ПРИ ТЕРТІ .....	42
3.1 Основні рівняння .....	42
3.2 Рівняння Ланжевена і Фоккера-Планка .....	43
3.3 Фазова діаграма та розподіл ймовірностей .....	45
3.4 Часові ряди сили тертя .....	49
ВИСНОВКИ .....	51
ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ .....	53

## ВСТУП

Дослідження низькорозмірних структур в останні десятиліття стрімко розвиваються. Наноматеріали привертають все більший інтерес як з точки зору фундаментальної, так і прикладної науки, та надають перспектив створення абсолютно нових пристроїв з різними функціональними можливостями. Нові властивості таких структур обумовлені поверхневою взаємодією та квантово-розмірними ефектами.

Особливе місце при цьому займають металеві наночастинки, більшість ефектів у поведінці яких пов'язані з межею поділу фаз та неадитивними властивостями термодинамічних потенціалів. Порівнюючи моделями, що базуються на рівняннях дифузії або Ланжевена, синергетична модель дозволить представити властивості сукупності наночастинок самоузгодженим чином з урахуванням взаємодії наночастинок з зовнішнім середовищем та з урахуванням перетворення внутрішньої енергії. Враховуючи те, що в експерименті нанооб'єктам зазвичай неможливо надати необхідну поведінку, особливо актуальними в наш час є теоретичні методи аналізу, які можуть прогнозувати еволюцію властивостей наночастинок, колективні процеси їх самоорганізації, режими їх руху та взаємодію з середовищем.

На сьогоднішній день також дослідження трибологічних властивостей нанорозмірних систем також є актуальними. Відомо, що експерименти з тертя наночастинок по поверхні графіту виявили існування переривчастого режиму тертя та старіння з часом контакту. Але теоретичне пояснення цих ефектів відсутнє, тому виникає необхідність у проведенні комп'ютерного моделювання. Це пов'язано з тим, що реальна поверхня має неоднорідну структуру, яку необхідно враховувати, що досягається за допомогою дослідження тертя наночастинок. Комп'ютерне моделювання методом молекулярної динаміки дає компроміс між аналітичними моделями й експериментальними умовами, є

альтернативним і широко використовується для розв'язання нанотрибологічних задач.

Окрім цього, фазові переходи, що мають місце на поверхні льоду під час тертя, є життєво важливими з фундаментальної та практичної точок зору. Але до цього моменту, незважаючи на їх значимість, ще не розроблено модель, що описує відповідні структурні, фрактальні процеси та їх часові кореляції. На тлі великої кількості числових досліджень, самоузгоджені теоретичні моделі майже відсутні. Однак доведено, що існує три режими тертя льоду, що описуються різними процесами: за малих швидкостей дисипація фрикційної енергії призводить до незначного нагрівання льоду, але плавлення не відбувається; при великій швидкості нагрівання на границі утворюється тонка плівка води за рахунок плавлення, викликаного фрикційним теплом; у проміжному інтервалі фрикційне нагрівання зменшує тертя із-за теплового розм'якшення тонкого поверхневого шару або із-за утворення неоднорідної тонкої поверхневої плівки, що складається з областей льоду і води, які швидко флюктуюють у просторі та часі.

## 1 СТОХАСТИЧНА МОДЕЛЬ РУХУ НАНОЧАСТИНОК

Опис ансамблів наночастинок та їх режимів руху є актуальною проблемою при розв'язанні різних задач [1-10]. Відомо, що дослідження режимів руху активних наночастинок [11-14] може бути виконано за допомогою використання випромінювання. Таким чином, використовуючи опис нелінійних відкритих систем, можна взяти за основу синергетичні рівняння.

### 1.1 Синергетичне представлення колективної поведінки активних наночастинок

На прикладі конденсованого середовища [15-17] завдання постає у самоузгодженому описі залежності від часу трьох основних параметрів: параметру порядку, спряженого йому поля та керуючого параметру. В якості першого параметру, що задає різницю між режимами руху, була обрана середня швидкість руху наночастинок  $v$ . Тут мається на увазі швидкість прямолінійного руху (для обертального руху середня швидкість дорівнює нулю). Взаємодію між наночастинками або з навколишнім середовищем можна представити за допомогою поля  $H(r,t)$  або його концентрації. Другий параметр (спряжене поле) може задаватися далекодіючою силою  $f_h \equiv \nabla H(r,t)$ . В одномірному випадку згідно [11], активні частинки мають внутрішню степінь свободи  $\theta = \pm 1$ . Для нашого підходу використаємо у якості такого внутрішнього параметра внутрішню енергію  $\varepsilon$ , що має обмеження, визначені навколишнім середовищем. На прикладі гарячого броунівського руху це можна асоціювати з температурою  $T_e$  рідини, де знаходяться наночастинки.



Тобто задача полягає у визначенні швидкостей зміни  $\dot{v}$ ,  $\dot{f}_h$  та  $\dot{\varepsilon}$  через їх значення. Рівняння для прискорення має лінійну форму

$$\dot{v} = -\frac{v}{t_v} + a_v f_h. \quad (1.1)$$

Перший доданок правої частини (1.1) задає релаксацію середньої швидкості руху наночастинок до нуля в продовж часу  $t_v$ ; другий доданок – лінійну реакцію прискорення  $\dot{v}$  на зростання сили ( $a_v$  – позитивна константа). Рівняння для другого параметра задається виразом

$$\dot{f}_h = -\frac{f_h}{t_f} + a_f v \varepsilon, \quad (1.2)$$

де перший доданок також має релаксаційну природу з характерним часом  $t_f$ . Другий доданок відображає позитивний обернений зв'язок середньої швидкості руху та внутрішньої енергії зі швидкістю зміни поля ( $a_f$  – позитивна константа зв'язку). Це зумовлює зростання поля, що і є причиною самоорганізації.

Останнє рівняння еволюції описує релаксацію внутрішнього параметру  $\varepsilon$ , який грає роль контролюючого параметру

$$\dot{\varepsilon} = \frac{\varepsilon_e - \varepsilon}{t_\varepsilon} - a_\varepsilon v f_h + \zeta(t). \quad (1.3)$$

Відмінність даного рівняння від двох попередніх полягає у тому, що тут перший доданок правої частини рівняння представляє собою релаксацію параметру  $\varepsilon$  до кінцевого значення  $\varepsilon_e$  ( $t_\varepsilon$  – відповідний час релаксації). Згідно рівняння (1.3), негативний обернений зв'язок ( $a_\varepsilon > 0$ ) далекодіючої сили та середньої швидкості зміни внутрішнього параметру стану, приводить до

зменшення даного параметру згідно принципу Ла-Шательє. Останній доданок відповідає стохастичному джерелу, що задається процесом Орнштейна-Уленбека

$$\langle \zeta(t) \rangle = 0, \quad \langle \zeta(t), \zeta(t') \rangle \equiv \frac{I}{\tau} \exp\left(-\frac{|t-t'|}{\tau}\right), \quad (1.4)$$

де  $I$  - сила шуму,  $\tau$  - час кореляції. Кутові дужки означають усереднення.

Згідно [18] система синергетичних рівнянь (1.1)-(1.3) – це проста польова схема, яка описує ефект самоорганізації. Для того, щоб її проаналізувати зручно скористатися безрозмірними змінними для часу  $t$ , середньої швидкості  $v$ , спряженого поля  $f$ , параметра внутрішнього стану  $\varepsilon$  та сили шуму  $I$  відносячи їх до відповідних масштабів

$$t_s \equiv t_v, \quad v_s \equiv (a_f a_\varepsilon t_f t_\varepsilon)^{-1/2}, \quad f_{hs} \equiv (a_v^2 t_v^2 a_f a_\varepsilon t_f t_\varepsilon)^{-1/2}, \\ \varepsilon_s \equiv (a_f t_f a_v t_v)^{-1}, \quad I_s \equiv (a_v a_f t_v t_f t_\varepsilon)^{-2}.$$

Таким чином, поведінка групи активних наночастинок подається безрозмірною системою лінійних рівнянь

$$\dot{v} = -v + f_h, \quad (1.5)$$

$$\frac{\dot{f}_h}{\sigma} = -f_h + v\varepsilon, \quad (1.6)$$

$$\frac{\dot{\varepsilon}}{\delta} = (\varepsilon_e - \varepsilon) - v f_h + \zeta(t), \quad (1.7)$$

де введені співвідношення  $\sigma^{-1} \equiv t_f/t_v$ ,  $\delta^{-1} \equiv t_\varepsilon/t_v$ .

У рамках вказаної параметризації прямолінійний режим руху – це результат спонтанного відхилення швидкості та сили, якщо внутрішній

параметр стану перевищує критичне значення. Це задається [19] появою мінімуму ефективного потенціалу, який відповідає значенню стаціонарної швидкості  $U_0$ .

В загальному випадку система рівнянь (1.5)-(1.7) не має аналітичного рішення, тому використаємо наступні наближення

$$t_v \gg t_\varepsilon, \quad t_v \approx t_f. \quad (1.8)$$

Ці умови показують, що у ході еволюції системи параметр внутрішнього стану  $\varepsilon$ , змінюється найбільш швидко. В результаті, параметр  $\delta \gg 1$ , це дозволяє припустити, що у рівнянні (1.7)  $\dot{\varepsilon}/\delta \approx 0$ . Відповідно система трьох диференціальних рівнянь зводиться до двох

$$\dot{v} = -v + f_h, \quad (1.9)$$

$$\dot{f}_h = -\sigma f_h + \sigma v [\varepsilon_e - v f_h + \zeta(t)]. \quad (1.10)$$

Щоб спростити систему, необхідно виразити  $f_h$  через  $v$ . Рівняння для  $\dot{f}_h$  визначається диференціюванням за часом рівняння (1.9).

Підставляючи вирази для  $f_h$  та  $\dot{f}_h$ , отримані з (1.9), у рівняння (1.10), маємо рівняння руху у канонічному вигляді для нелінійного стохастичного осцилятора

$$\ddot{v} + \gamma(v)\dot{v} = f(v) + g(v)\zeta(t), \quad (1.11)$$

де функція тертя  $\gamma(v)$ , ефективна сила  $f(v)$  та інтенсивність шуму  $g(v)$  визначаються рівняннями

$$\begin{aligned}\gamma(v) &= 1 + \sigma(1 + v^2), \\ f(v) &= \sigma(\varepsilon_e - 1)v - v^3, \\ g(v) &= v.\end{aligned}\tag{1.12}$$

## 1.2 Статистичний аналіз розподілу за швидкістю руху наночастинок

Далі наша задача зводиться до знаходження функції розподілу  $P(v, a, t)$  системи у фазовому просторі, утвореному швидкістю руху наночастинок  $v$  та прискоренням  $a$  [20].

Для цього представимо рівняння Ейлера (1.11) у рамках формалізму Гамільтона

$$\begin{aligned}\dot{v} &= a, \\ \dot{a} &= -\gamma(v)a + f(v) + g(v)\zeta(t).\end{aligned}\tag{1.13}$$

В результаті необхідна щільність розподілу імовірності  $P(v, a, t)$  зводиться до функції розподілу  $\rho(v, a, t)$  розв'язків системи (1.13)

$$P(v, a, t) = \langle \rho(v, a, t) \rangle_{\zeta}.\tag{1.14}$$

Тут  $\langle \dots \rangle_{\zeta}$  відповідає усередненню за шумом  $\zeta$ .

Рівняння неперервності отримуємо стандартним чином [20-23].

$$\left[ \frac{\partial}{\partial t} + \hat{L}(v, a) \right] \rho(v, a, t) = -g(v)\zeta(t) \frac{\partial}{\partial a} \rho(v, a, t),\tag{1.15}$$

де введений оператор

$$\widehat{L}(v, a) = -\gamma(v) \frac{\partial}{\partial a} a + a \frac{\partial}{\partial v} + f(v) \frac{\partial}{\partial a}. \quad (1.16)$$

У відповідності з методом розкладу за кумулянтами Ван Кампена [20-23], вираз для усередненої функції  $\rho(v, a, t)$  набуває вигляду інтегрально-диференційного рівняння

$$\left[ \frac{\partial}{\partial t} + \widehat{L}(v, a) \right] \langle \rho(v, a, t) \rangle = -\frac{\partial}{\partial a} g(v) \times \int_0^t \langle \zeta(t) \zeta(t') \rangle e^{-\widehat{L}(t-t')} g(v) \frac{\partial}{\partial a} \langle \rho(v, a, t) \rangle dt'. \quad (1.17)$$

Далі переходимо до вихідного розподілу  $P(v, a, t)$ , змінюючи оператор у лівій частині рівняння (1.17) на  $\widehat{N}$

$$\left\{ \frac{\partial}{\partial t} + \widehat{L}(v, a) \right\} \rho(v, a, t) = \widehat{N}(v, a, t) P(v, a, t). \quad (1.18)$$

Оскільки ми розглядаємо систему на великих часових масштабах, то у відповідності з [20-23] рівняння (1.11) можна представити у вигляді

$$\ddot{v}_i + \gamma(v_i) \dot{v}_i = f(v_i) + g(v_i) \zeta_i(t), \quad (1.19)$$

для набору змінних  $v_1, v_2, \dots, v_n$  та  $\zeta_1, \zeta_2, \dots, \zeta_n$ , де мається на увазі додавання за індексами, які повторюються. Аналізуючи вираз (4.19), замість інтегрально-диференційованого оператора  $\widehat{N}$  отримаємо добуток

$$\widehat{N}(v, a, t) = \sum_{n=0}^{\infty} \widehat{N}_n = g(v) \frac{\partial}{\partial a} \sum_{n=0}^{\infty} M_n \widehat{L}_n(v, a), \quad (1.20)$$

де моменти кореляційної функції визначаються наступним чином

$$M_n(t) = \frac{1}{n!} \int_0^{\infty} t^n \langle \zeta(t) \zeta(0) \rangle dt. \quad (1.21)$$

Використовуючи представлення (1.4), отримуємо співвідношення для нульового та першого моментів

$$M_0(t) = I, \quad M_1(t) = I\tau. \quad (1.22)$$

Оператори  $\widehat{L}_n$  визначаються за правилом [20-23]

$$\widehat{L}_n = [\widehat{L}_{n-1}, \widehat{L}], \quad \widehat{L}_0 = g(\nu) \frac{\partial}{\partial a}, \quad (1.23)$$

де квадратні дужки визначають комутатор  $[A, B] = AB - BA$ .

Вирази для  $\widehat{N}_0$  и  $\widehat{N}_1$  дозволяють надати рівнянню (1.18) вигляд рівняння Крамерса [22], розв'язком якого є функція  $P(\nu, a, t)$ .

Оскільки інтеграл

$$p(\nu, t) = \int_a P(\nu, a, t) da, \quad (1.24)$$

Представляє собою більший практичний інтерес, ніж функція  $P(\nu, a, t)$ , то далі розглянемо моменти початкового розподілу

$$p_n(\nu, t) = \int_a a^n P(\nu, a, t) da. \quad (1.25)$$

У цьому випадку вихідним [20-23] буде нульовий момент  $p_0(\nu, t) \equiv p(\nu, t)$ .

Після помноження на  $a^n$  рівняння Крамерса та інтегрування за прискоренням  $a$ , отримуємо рекурентні співвідношення [23], які приводять до замкнутої ієрархічної системи рівнянь для моментів функції розподілу

$$\begin{aligned} \frac{\partial p}{\partial t} &= -\frac{\partial p_1}{\partial \nu}, \\ \gamma p_1 &= fp - \frac{\partial p_2}{\partial \nu} - M_1 \left[ g \frac{\partial g}{\partial \nu} p + g^2 \frac{\partial p}{\partial \nu} \right], \\ \gamma p_2 &= g^2 (M_0 - M_1 \gamma) p. \end{aligned} \quad (1.26)$$

Для стислості, залежність від швидкості  $\nu$  тут і далі буде опущена.

Розв'язуючи циклічну систему рівнянь (1.26), приходимо до рівняння Фоккера-Планка

$$\frac{\partial p}{\partial t} = -\frac{\partial}{\partial \nu} (D_1 p) + \frac{\partial^2}{\partial \nu^2} (D_2 p), \quad (1.27)$$

де

$$D_1 = \frac{1}{\gamma} \left[ f - M_0 \frac{g^2}{\gamma^2} \frac{\partial \gamma}{\partial \nu} + M_1 g \frac{\partial g}{\partial \nu} \right], \quad (1.28)$$

$$D_2 = M_0 \frac{g^2}{\gamma^2}, \quad (1.29)$$

коефіцієнти дрейфу и дифузії, відповідно.

### 1.3 Стаціонарне значення швидкості

Рівняння (1.27) може бути представлено як рівняння неперервності для імовірності розподілу  $p(v, t)$ ,

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\partial S}{\partial v} = 0, \quad (1.30)$$

де  $S(v, t)$  інтерпретується як потік імовірності

$$S(v, t) = D_1 p - \frac{\partial}{\partial v} (D_2 p). \quad (1.31)$$

У стаціонарному випадку імовірність розподілу  $p(v, t)$  не залежить від часу й потік імовірності (1.31) стає постійною величиною ( $S = \text{const}$ ). У результаті ми отримуємо стаціонарний розподіл

$$p(v) = \frac{1}{D_2(v)} \exp \int_0^v \frac{D_1(v')}{D_2(v')} dv' \left[ N - S \int_0^v \exp \left( - \int_0^{v'} \frac{D_1(v'')}{D_2(v'')} dv'' \right) dv' \right], \quad (1.32)$$

де  $N$  це нормуюча константа

$$N = \left( \int_0^\infty \frac{dv}{D_2(v)} \exp \int_0^v \frac{D_1(v')}{D_2(v')} dv' \right)^{-1} \times \left\{ 1 + S \int_0^\infty \left[ \exp \left( \int_0^v \frac{D_1(v')}{D_2(v')} dv' \right) \times \int_0^v \exp \left( - \int_0^{v'} \frac{D_1(v'')}{D_2(v'')} dv'' \right) dv' \right] \frac{dv}{D_2(v)} \right\}. \quad (1.33)$$



Якщо обрати константу  $S$  якості потоку імовірності ( $S=0$ ), умова екстремуму для розподілу (1.32) зводиться до виразу

$$D_1(\nu) - \frac{\partial}{\partial \nu} D_2(\nu) = 0. \quad (1.34)$$

Підставляючи відповідні залежності у рівняння (1.34), отримуємо кубічне рівняння

$$x^3 - \left(\alpha - \frac{2}{\sigma}\right)x^2 - \left(\frac{2\alpha}{\sigma} - \frac{1}{\sigma^2}\right)x + 2I\left(1 + \frac{1}{\sigma}\right) - \frac{\alpha}{\sigma^2} = 0, \quad (1.35)$$

де  $x \equiv 1 + \nu^2$  та  $\alpha \equiv \varepsilon_e + I\tau\sigma$ . У відповідності з (1.35) вище згаданий розподіл приймає максимальне значення у точці  $\nu=0$ , якщо внутрішній параметр стану не перевищує критичного значення

$$\varepsilon_{ec} = 1 - I\tau\sigma + \frac{2I\sigma}{1 + \sigma}. \quad (1.36)$$

Таким чином, у відповідності з наближенням (1.36),  $t_v$  та  $t_f$  приблизно рівні, параметр  $\sigma = t_v/t_f$  можна прирівняти до одиниці. Відповідно, для спрощення, у всіх наступних обчисленнях, передбачається що  $\sigma = 1$ .

Для визначення умов у відповідності з якими можливий направлений рух, знаходимо (після виключення тривіального рішення  $\nu=0$ ), розв'язок рівняння (1.35),

$$\nu_{\pm}^2 = \frac{1}{2} \left[ \alpha - 5 \pm \sqrt{(\alpha - 1)(\alpha + 7)} \right], \quad \sigma = 1. \quad (1.37)$$

Для знаходження умови існування розв'язків рівняння (1.37) необхідно прирівняти до нуля дискримінант рівняння (1.35), в результаті, приходимо до рівняння

$$\varepsilon_{e1} = 3\sqrt[3]{I} - I\tau - 1. \quad (1.38)$$

Розглянемо залежність, яка показана на Рис. 1.1. Якщо параметр внутрішнього стану  $\varepsilon_e$  перевищує значення величини  $\varepsilon_{e1}$ , рівняння (1.35) має три реальних розв'язка; в іншому випадку воно має один розв'язок. У цьому легко переконатися шляхом порівняння відповідних точок на фазовій діаграмі (Рис. 1.1b) з залежністю швидкості (Рис. 1.1a)

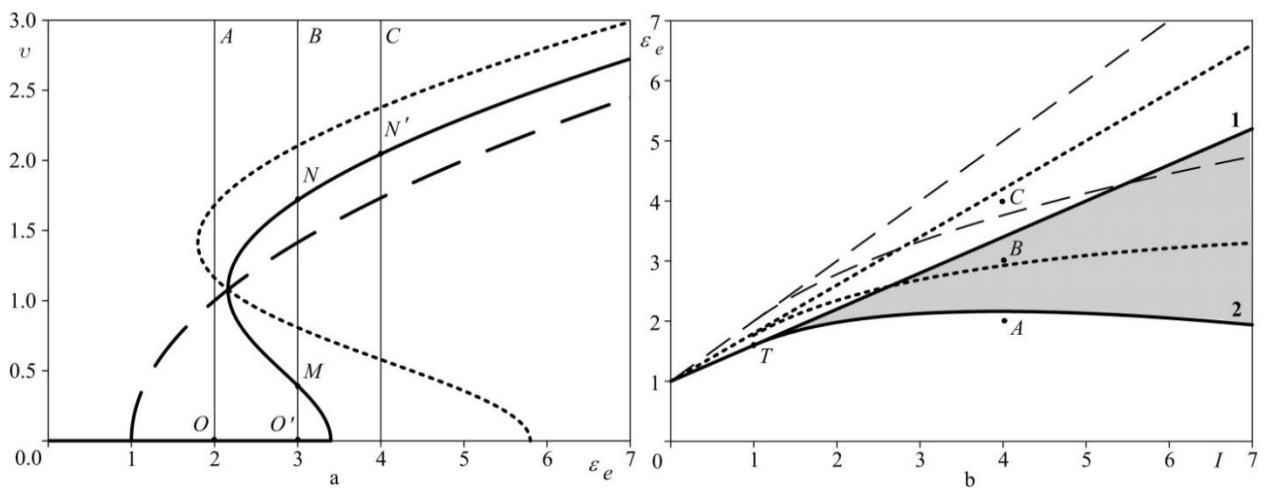


Рисунок. 1.1 – а) Залежності стаціонарної швидкості для  $I = 4$  та  $\tau = 0.4$ . Крива ( - - ) відповідає  $I = 0.0$ , (---) -  $I = 8$ . Лінії  $A$ ,  $B$ ,  $C$  відповідають точкам на фазовій діаграмі. б) Фазова діаграма системи при  $\tau = 0.4$  (крива ( - - ) відповідає  $\tau = 0.0$ , (---) -  $\tau = 0.2$ )

З діаграми видно, що коли параметр внутрішнього стану  $\varepsilon_e$  приймає значення менше ніж  $\varepsilon_{ec}$ , реалізується нульовий розв'язок. Якщо  $\varepsilon_e > \varepsilon_{e1}$ , маємо ненульовий розв'язок. Затемнена область між лініям 1 та 2 (Рис. 1.1.a), відповідає співіснуванню нульової та ненульової швидкостей (так званий

режим *stick – slip* або переривчастий режим). Незавжди побачити на Рис. 1.1b, що для різних областей фазової діаграми реалізується різне число точок (значення стаціонарної швидкості). Наприклад, промінь *A* означає залежність від стаціонарної швидкості тільки у одній точці *O*, яка відповідає режиму обертання. Для променя *B* - три точки *O'*, *M* та *N*. Точка *O'* має той самий зміст, що й при ( $v = 0$ ). Точка *N*, відповідає прямолінійному режиму ( $v \neq 0$ ), а точка *M* є проміжною точкою, яка може відповідати максимуму потенціалу. Ця ситуація описує сумісне існування двох фаз (обертального та поступального режимів) або так званого *stick – slip* режиму. Останній промінь *C* представлений тільки однією точкою *N'*, яка має той самий зміст, що й *N*, але на відміну від попереднього випадку, для даного параметру реалізується тільки направлений рух. Координати критичної точки *T* (показаної на Рис. 1.1a).

$$I_T = 1, \quad \varepsilon_{eT} = 2 - \tau. \quad (1.39)$$

#### 1.4 Жорсткий режим самоорганізації

У випадку жорсткого режиму самоорганізації, коли швидкість руху наночастинок змінюється не плавно, а стрибком, можна використати просту апроксимацію для часу зміни параметра порядку, яке залежить від значення швидкості  $v$ .

У результаті вираз для середнього прискорення записується у вигляді

$$\dot{v} = -\frac{v}{t_v} \left( 1 + \frac{\eta}{1 + v^2/v_\eta^2} \right) + a_v h. \quad (1.40)$$

Тут  $t_v$  - характерний час зміни середньої швидкості наночастинок,  $\eta$  - константа дисперсії часу релаксації середньої швидкості,  $v_\eta$  - масштаб

дисперсії,  $a_v > 0$  - позитивна константа лінійної реакції прискорення  $\dot{v}$  на зростання поля  $h$ .

Рівняння для спряженого поля має стандартний вигляд

$$\dot{h} = -\frac{h}{t_h} + a_h v \varepsilon. \quad (1.41)$$

Рівняння еволюції внутрішньої енергії

$$\dot{\varepsilon} = \frac{(\varepsilon_e - \varepsilon)}{t_\varepsilon} - a_\varepsilon v h + \zeta(t), \quad (1.42)$$

відрізняється релаксацією до кінцевого значення  $\varepsilon_e$  ( $t_\varepsilon$  - відповідний час релаксації, константа  $a_\varepsilon > 0$ ) та наявністю негативного зворотного зв'язку. Крім того, враховуючи випадковий вплив зовнішнього середовища, у рівнянні (1.42) додано стохастичне джерело аналогічно попередньому розгляду

$$\langle \zeta(t) \rangle = 0, \quad \langle \zeta(t), \zeta(t') \rangle = \frac{I}{\tau} \exp\left(-\frac{|t-t'|}{\tau}\right). \quad (1.43)$$

Тут  $I$  задає інтенсивність флуктуацій, а  $\tau$  - час її релаксації.

З урахуванням масштабів для часу  $t$ , середньої швидкості руху наночастинок  $v$ , поля  $h$ , внутрішньої енергії  $\varepsilon$  та інтенсивності флуктуацій  $I$

$$t_v, (a_h a_\varepsilon t_h t_\varepsilon)^{-1/2}, (a_v^2 t_v^2 a_h a_\varepsilon t_h t_\varepsilon)^{-1/2}, (a_h t_h a_v t_v)^{-1}, (t_\varepsilon a_h t_h a_v t_v)^{-2}.$$

поведінка групи активних наночастинок подається у вигляді безрозмірної системи рівнянь

$$\dot{v} = -v \left( 1 + \frac{\eta}{1 + v^2/v_\eta^2} \right) + h, \quad (1.44)$$

$$\sigma^{-1} \dot{h} = -h + v\varepsilon, \quad (1.45)$$

$$\delta^{-1} \dot{\varepsilon} = (\varepsilon_e - \varepsilon) - v h + \zeta(t), \quad (1.46)$$

Далі скористаємося наближенням

$$t_h \simeq t_v \gg t_\varepsilon, \quad (1.47)$$

котре показує, що у ході еволюції системи найбільш швидко змінюється внутрішня енергія частинки. При цьому  $\delta \gg 1$ , що дозволяє знехтувати лівою частиною рівняння (1.46). У результаті система трьох диференціальних рівнянь зводиться до двох

$$\dot{v} = -v \left( 1 + \frac{\eta}{1 + v^2/v_\eta^2} \right) + h, \quad (1.48)$$

$$\dot{h} = -\sigma h + \sigma v [\varepsilon_e - h v + \xi(t)]. \quad (1.49)$$

Підставляючи вирази для  $h$  та  $\dot{h}$ , отримані з (1.48), у рівняння (1.49), ми приходимо до одного диференціального рівняння другого порядку

$$\ddot{v} + \gamma(v) \dot{v} = f(v) + g(v) \zeta(t), \quad (1.50)$$

де

$$\begin{aligned}
\gamma(v) &= 1 + \eta \left( \frac{1 - v^2/v_\eta^2}{(1 + v^2/v_\eta^2)^2} \right) + \sigma(1 + v^2), \\
f(v) &= \sigma(\varepsilon_e - 1)v - \sigma v^3 - \sigma \eta \frac{v(1 + v^2)}{1 + v^2/v_\eta^2}, \\
g(v) &= \sigma v.
\end{aligned} \tag{1.51}$$

Використовуючи обчислення, представлені у розділі 1.3, приходимо до рівняння Фоккера-Планка (1.27), а також рівнянням для коефіцієнтів дрейфу (1.28) та дифузії (1.29).

Рівнянню Фоккера-Планка (1.27) можна поставити у відповідність можна рівняння Ланжевена, що описує еволюцію параметру порядку

$$\dot{v} = D_1 + \sqrt{2D_2} \xi(t), \tag{1.52}$$

де  $\xi(t)$  представляє собою білий шум зі стандартними властивостями

$$\langle \xi(t) \rangle = 0, \quad \langle \xi(t), \xi(t') \rangle = \delta(t - t'). \tag{1.53}$$

При дослідженні переходу між режимами руху наночастинок скористаємося стандартним підходом. Для цього запишемо рівняння Ланжевена (1.52) у вигляді стохастичного диференційного рівняння

$$dv = D_1 dt + \sqrt{2D_2} d\omega, \tag{1.54}$$

де  $d\omega = \xi(t)dt$  представляє собою Віннерівський процес. Це дозволяє ввести новий процес  $Z(t)$  з якобіаном переходу  $dZ/dv = (\sqrt{2D_2})^{-1}$ .

Оскільки спочатку використовувався білий шум, то для змінної  $Z(t)$  стохастичний оператор диференціювання може бути записаний у вигляді [23]

$$dz = \frac{dz}{dv} dz + \frac{1}{2} \frac{d^2z}{dz^2} dz^2. \quad (1.55)$$

Побудувавши подібним чином рівняння еволюції для процесу  $z(t)$ , приходимо до виразу для білого шуму

$$\xi(t) = \frac{\dot{v} - D_1 + \frac{1}{2} D_2'}{\sqrt{2D_2}}, \quad (1.56)$$

де штрих означає диференціювання за швидкістю  $v$ . Враховуючи, щільність імовірності  $p(\xi(t)) \propto \exp(-1/2 \int \xi^2(t) dt)$  та співвідношення  $p(v) = p(\xi)J$  між розподілами ( $J$  - якобіан переходу від змінної  $\xi$  до змінної  $v$ ), згідно [24] отримуємо вираз

$$p(v, \dot{v}, t) \propto \exp\left(-\frac{1}{2} L dt\right), \quad (1.57)$$

де  $L$  грає роль лагранжіана у евклідовій теорії поля

$$L = \frac{1}{2D_2} \left( \dot{v} - D_1 + \frac{1}{2} D_2' \right)^2. \quad (1.58)$$

У стаціонарному стані прискорення частинок  $\dot{v} = 0$ , й умова екстремуму для функції Лагранжа  $\frac{\partial L}{\partial v} = 0$  приводить до системи рівнянь

$$\begin{aligned} D_1 - D_2' &= 0, \\ 2D_2(D_2'' - D_1') - (D_2')^2 + D_1 D_2' &= 0. \end{aligned} \quad (1.59)$$

Підставляючи у (1.59) залежності (1.12), (1.22), (1.28) и (1.29), отримуємо фазову діаграму системи (Рис. 1.2а) та залежність стаціонарного значення середньої швидкості руху наночастинок від значення внутрішньої енергії, яке задається зовнішніми умовами (Рис. 1.2b).

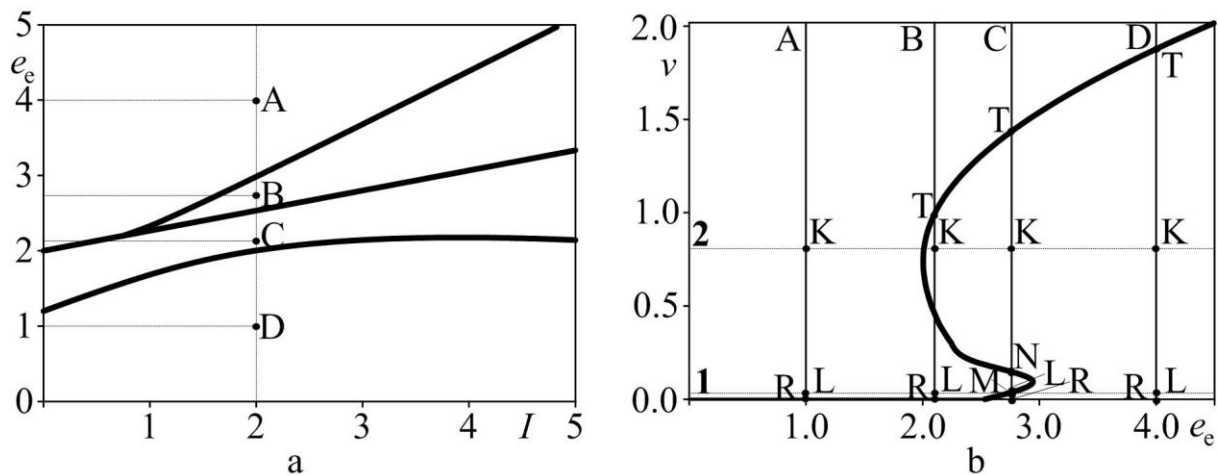


Рисунок 1.2 – Діаграма станів системи (а) та залежність стаціонарного значення середньої швидкості руху (b) при  $I = 2$ ,  $\tau = 0.4$ ,  $v_\eta = 0.1$

Як видно з Рис. 1.2а, для досліджуваної системи характерна наявність чотирьох областей  $A, B, C$  та  $D$  на фазовій діаграмі. Щоб охарактеризувати режими руху, які притаманні кожній області, розглянемо більш детально Рис. 1.2b, де суцільна жирна крива зображає розв'язок першого рівняння (1.59), промені  $A, B, C$  та  $D$  відповідають точкам фазової діаграми, а прямі 1, 2 представляють додаткові рішення, які виникають при аналізі другого рівняння (1.59). При цьому точки  $R$ , які відповідають  $v=0$ , характеризують обертальний рух частинок; для точок  $M, T$  середня швидкість  $v \neq 0$ , тому має місце направлений прямолінійний рух; точки  $N$  не мають фізичного значення та відповідають додатковим екстремумам, які розділяють стаціонарні стани системи; точки  $K, L$  - також є додатковими розв'язками, отриманими з другого рівняння (1.59).



Крім аналізу стаціонарних станів системи далі слід розглянути кінетику переходу із одного стану в інший.

### 1.5 Фазові портрети системи

Для аналізу кінетики системи розглянемо рівняння Ейлера-Лагранжа

$$\frac{\partial L}{\partial v} - \frac{d}{dt} \frac{\partial L}{\partial \dot{v}} = \frac{\partial R}{\partial \dot{v}} \quad (1.60)$$

Оскільки в розглянутій системі необхідно врахувати дисипацію енергії, то у рівнянні (1.59) врахована дисипативна функція, яка має стандартний вигляд  $R = \dot{v}^2/2$ . У результаті приходимо до диференційного рівняння другого порядку

$$\ddot{v} + \dot{v}D_2 - \frac{D'_2}{2D_2} \left[ \dot{v}^2 - (D_2 - D'_2)^2 \right] + (D_1 - D'_2)(D'_2 - D'_1) = 0, \quad (1.61)$$

яке можна представити у вигляді системи двох диференційних рівнянь першого порядку. Дане перетворення дозволяє використати метод фазової площини для розгляду кінетики системи на основі фазових портретів у площині  $(\dot{v}, v)$ .

Фазові портрети системи приведені на Рис. 1.3 та відповідають областям фазової діаграми (штрихами позначені точки, які відповідають оберненому напрямку швидкості  $v$ ).

Аналізуючи фазові портрети, можна зробити висновок про достатньо складну кінетику стохастичної системи, яка досліджується. При цьому направлений рух зважених наночастинок можливий з різними середніми швидкостями  $v \neq 0$  (сідла  $M$  та  $T$  на Рис. 1.3 b,c,d); для обертального руху

(особлива точка  $R$  на Рис. 1.3 a-d) характерна нестандартна кінетична поведінка.

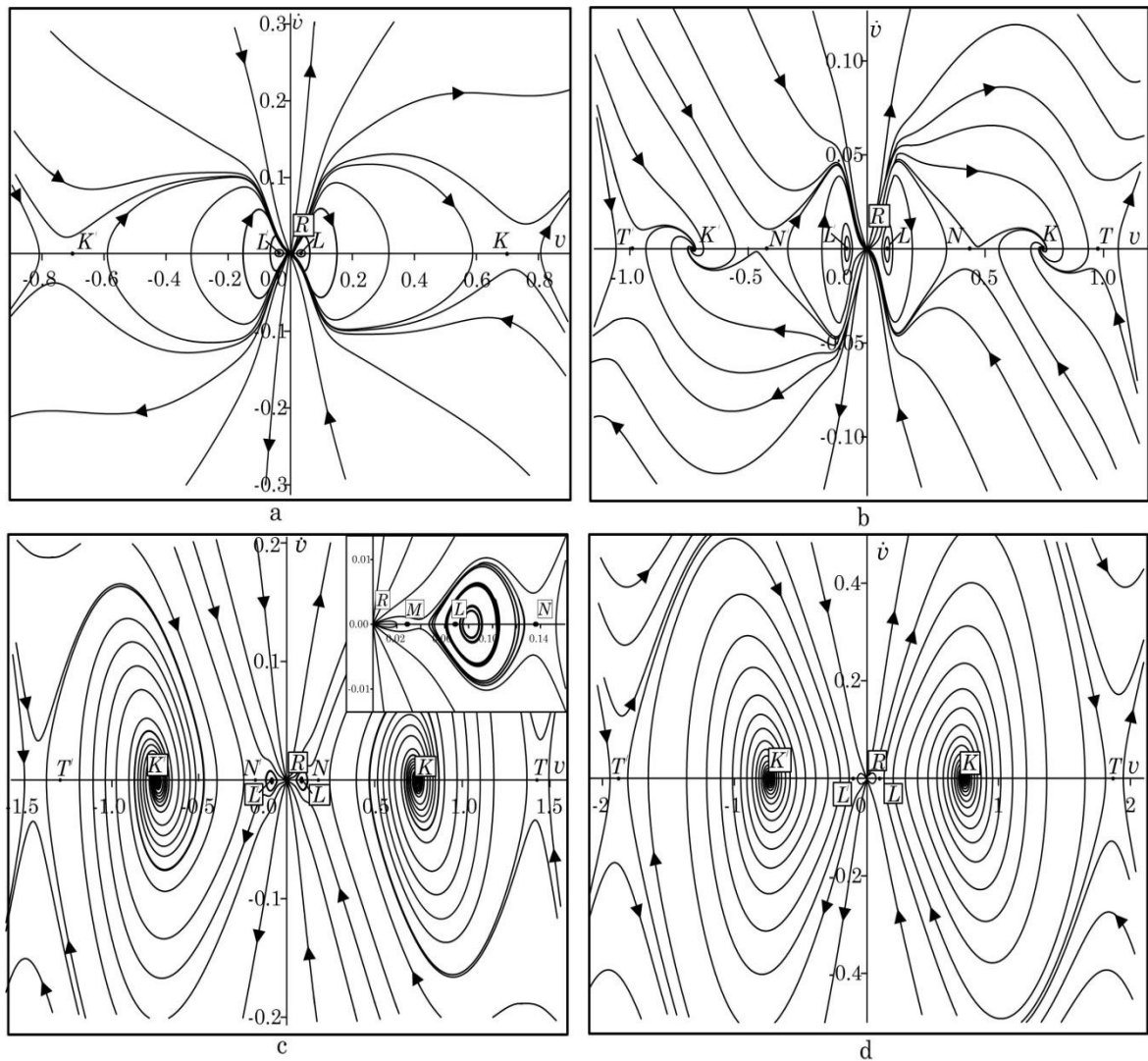


Рисунок 1.3 – Фазові портрети системи для параметрів, позначених  $A$ ,  $B$ ,  $C$  та  $D$  на фазовій діаграмі (Рис. 1.2а)

Крім того, можна сказати, що для області  $A$  фазової діаграми реалізується тільки обертальний рух наночастинок; для області  $B$  характерно існування обертального та направленої типів; в третій області  $C$  можливі два види направленої руху з різними значеннями швидкості  $v$ , у останній області  $D$  фазової діаграми реалізується тільки направлений рух наночастинок.

Дані результати можуть бути корисні при рішенні деяких фізичних задач, наприклад, при керуванні руху наночастинок у каталітичних реакторах, так й

медичних, де адресна доставка лікарських засобів у задану точку організму актуальна на сьогоднішній момент.

## 2 МЕТОДИ МОЛЕКУЛЯРНОЇ ДИНАМІКИ ПРИ ФОРМУВАННІ ТА РУСІ НАНОЧАСТИНОК

### 2.1 Основні принципи молекулярної динаміки

Атомістичне комп'ютерне моделювання за допомогою класичної молекулярної динаміки базується на наборі початкових умов та методі опису міжатомних сил. Тобто слід інтегрувати класичні ньютонівські рівняння руху, що дають прискорення для кожного атома:

$$\mathbf{F} = m\mathbf{a}, \quad (2.1)$$

$$-\nabla V = m(\partial^2 \mathbf{r} / \partial t^2), \quad (2.2)$$

де  $m$  - маса атома,  $\mathbf{a}$  – прискорення атома,  $\mathbf{F}$  – сила, що діє на кожен атом,  $V$  – потенціальна енергія,  $\mathbf{r}$  – координата і  $t$  – час. Під час руху за проміжок  $\Delta t$  атомні координати, швидкості та прискорення змінюються, що повторюється для певного числа кроків. Цей метод в режимі реального часу дає можливість стежити за індивідуальним рухом атомів. Недолік – це обмежені часові масштаби та розміри системи (до  $10^6$  -  $10^8$  атомів).

Для моделювання необхідні вирази для потенціальної енергії  $V$ , тобто емпіричні потенціали, для багатьох з яких можна опустити аналіз віддалених сусідів щодо обраного атома. Тобто тільки атоми, до яких відстань менша  $r_c$ , дають внесок до потенціалу. Простий перебір (перше зображення на рисунку 2.1) всіх атомів або метод всіх пар призводить до зростання обчислень з порядком  $N^2$  ( $N$  - число атомів), що неприйнятно для великих систем.

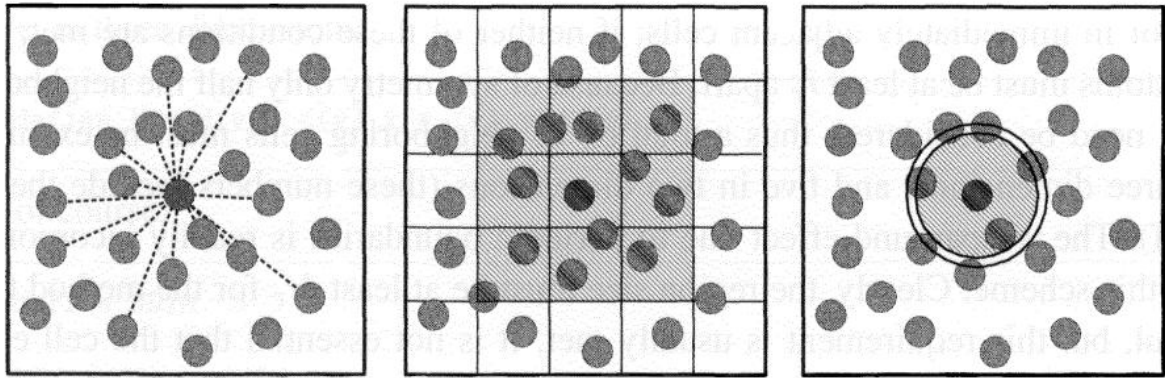


Рисунок 2.1 – Схема підходів до розрахунку взаємодії для методу всіх пар, поділу на комірки та списку сусідів [25].

Інші методи, наприклад, метод комірок та використання списку сусідів (Рис.2.1) дають лінійне зростання порядку обчислень  $N$ .

Для 1-го методу область системи розбивається на комірки з розміром не менше  $r_c$ . Коли атоми знаходяться в комірці, то взаємодії можливі тільки між атомами в даній або сусідніх комірках. При цьому спочатку враховуються атоми, що лежать поза радіусом взаємодії  $r_c$ :

$$r_n = r_c + \Delta r. \quad (2.3)$$

Далі такий список атомів використовується протягом зприблизно 10 - 20 часових кроків. Можливим варіантом оновлення списку може бути спостереження на кожному кроці за максимальною швидкістю атомів до виконання умови:

$$\sum_{steps} (\max_i |\mathbf{v}_i|) > \frac{\Delta r}{2\Delta t}, \quad (2.4)$$

після чого можна оновити список.

## 2.2 Міжатомні потенціали взаємодії

Для металів в якості потенціальної енергії взаємодії  $V$  використовується емпіричний багаточастинковий потенціал, що базується на методі зануреного атома (EAM) та описаний в роботі [26]. На відміну від початкових версій [27] він розроблений для сплавів і повністю виражений аналітично. В рамках EAM для кристала потенціальна енергія  $V$  [26] задається:

$$V_{eam} = \frac{1}{2} \sum_{j, j \neq i} \phi_{ij}(r_{ij}) + \sum_i F_i(\rho_i), \quad (2.5)$$

де  $\phi_{ij}$  – парна енергія між атомами  $i$  і  $j$ , що розділені  $r_{ij}$ ;  $F_i$  – це енергія занурення, атому до локальної позиції з електронною густиною  $\rho_i$ :

$$\rho_i = \sum_{j, j \neq i} f_i(r_{ij}), \quad (2.6)$$

тут  $f_i(r_{ij})$  – електронна густина в положенні атома  $i$ , що знаходиться від атома  $j$  на відстані  $r_{ij}$ .

Загальний парний потенціал буде:

$$\phi(r) = \frac{A \exp\left[-\alpha\left(\frac{r}{r_e}-1\right)\right]}{1+\left(\frac{r}{r_e}-\kappa\right)^{20}} - \frac{B \exp\left[-\beta\left(\frac{r}{r_e}-1\right)\right]}{1+\left(\frac{r}{r_e}-\lambda\right)^{20}}, \quad (2.7)$$

де  $r_e$  задає рівноважну відстань між найближчими сусідами,  $A$  і  $B$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  – параметри системи,  $\kappa$ ,  $\lambda$  - параметри для відсічення.

Електронна густина набуває вигляду:

$$f(r) = \frac{f_e \exp\left[-\beta\left(\frac{r}{r_e}-1\right)\right]}{1+\left(\frac{r}{r_e}-\lambda\right)^{20}}. \quad (2.8)$$

При цьому було використано три рівняння для інтервалів:  $\rho < \rho_n$ ,  $\rho_n \leq \rho < \rho_o$ ,  $\rho_o \leq \rho$  ( $\rho_n = 0.85\rho_e$ ,  $\rho_n \leq \rho < \rho_o$ ,  $\rho_e$  - рівноважна електронна густина). Вирази, що дають на границях інтервалів однакові значення функції та її похідної мають вигляд:

$$F(\rho) = \sum_{i=0}^3 F_{ni} \left( \frac{\rho}{\rho_n} - 1 \right)^i, \rho < \rho_n, \rho_n = 0.85\rho_e, \quad (2.9)$$

$$F(\rho) = \sum_{i=0}^3 F_i \left( \frac{\rho}{\rho_e} - 1 \right)^i, \rho_n \leq \rho < \rho_o, \rho_o = 2.15\rho_e, \quad (2.10)$$

$$F(\rho) = F_e \left[ 1 - \ln \left( \frac{\rho}{\rho_e} \right) \right] \left( \frac{\rho}{\rho_e} \right)^\eta, \rho_o \leq \rho. \quad (2.11)$$

Значення густини та маси металів обрані згідно [28].

Сила, яка діє з боку інших атомів металу на атом  $k$ , задається рівнянням:

$$f_k = -\frac{\partial V_{eam}}{\partial \mathbf{r}_k} = -\sum_{j \neq k} \frac{d\phi(r_{kj})}{dr} \hat{\mathbf{r}}_{kj} - \sum_{i=1}^{N_m} \frac{\partial F_i}{\partial \rho_i} \frac{\partial \rho_i}{\partial \mathbf{r}_k}, \quad (2.12)$$

де  $\hat{\mathbf{r}}_{kj}$  - одиничний вектор від  $j$ -го до  $k$ -го атому,  $N_m$  - загальна кількість атомів металу. Тоді похідні в (2.12) будуть:

$$\begin{aligned} \frac{d\phi}{dr} = & -\frac{A \exp\left[-\alpha\left(\frac{r}{r_e}-1\right)\right]}{1+\left(\frac{r}{r_e}-\kappa\right)^{20}} \left[ \alpha + \frac{20\left(\frac{r}{r_e}-\kappa\right)^{19}}{1+\left(\frac{r}{r_e}-\kappa\right)^{20}} \right] \frac{1}{r_e} + \\ & + \frac{B \exp\left[-\beta\left(\frac{r}{r_e}-1\right)\right]}{1+\left(\frac{r}{r_e}-\lambda\right)^{20}} \left[ \beta + \frac{20\left(\frac{r}{r_e}-\lambda\right)^{19}}{1+\left(\frac{r}{r_e}-\lambda\right)^{20}} \right] \frac{1}{r_e}, \end{aligned} \quad (2.13)$$

$$\sum_{i=1}^{N_m} \frac{\partial F_i}{\partial \rho_i} \frac{\partial \rho_i}{\partial \mathbf{r}_k} = \sum_{i=1, i \neq k}^{N_m} \frac{\partial f(r_{ki})}{\partial r} \left( \frac{\partial F_i}{\partial \rho_i} + \frac{\partial F_k}{\partial \rho_k} \right) \hat{\mathbf{r}}_{ki}, \quad (2.14)$$

$$\frac{df}{dr} = -\frac{f_e \exp\left[-\beta\left(\frac{r}{r_e}-1\right)\right]}{1+\left(\frac{r}{r_e}-\lambda\right)^{20}} \left[ \beta + \frac{20\left(\frac{r}{r_e}-\lambda\right)^{19}}{1+\left(\frac{r}{r_e}-\lambda\right)^{20}} \right] \frac{1}{r_e}, \quad (2.15)$$

$$\frac{\partial F}{\partial \rho} = \frac{1}{\rho_n} \left[ F_{n1} + 2F_{n2} \left( \frac{\rho}{\rho_n} - 1 \right) + 3F_{n3} \left( \frac{\rho}{\rho_n} - 1 \right)^2 \right], \rho < \rho_n, \rho_n = 0.85\rho_e, \quad (2.16)$$

$$\frac{\partial F}{\partial \rho} = \frac{1}{\rho_e} \left[ F_1 + 2F_2 \left( \frac{\rho}{\rho_e} - 1 \right) + 3F_3 \left( \frac{\rho}{\rho_e} - 1 \right)^2 \right],$$

$$\rho_n \leq \rho < \rho_o, \rho_o = 2.15\rho_e, \quad (2.17)$$

$$\frac{dF}{d\rho} = -\frac{F_e \eta}{\rho_e} \left( \frac{\rho}{\rho_e} \right)^{\eta-1} \ln \left( \frac{\rho}{\rho_e} \right)^\eta, \rho_o \leq \rho. \quad (2.18)$$

Розрахунок потенціалу  $V_{\text{ЕАМ}}$  та сили здійснюється в два етапи: 1) обчислюється для кожного атома електронна густина, а після – всі інші величини.

В шарі графена взаємодія атомів вуглецю задається потенціалом [29]

$$V_c = \frac{1}{2} \sum_{i-j} \mu_r (r_{ij} - r_0)^2 + \frac{1}{2} \sum_{i-j-k} \mu_\theta r_0^2 (\theta_{ijk} - \theta_0)^2 +$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_{i-(j,k,l)} \mu_p \left( \delta z_i - \frac{\delta z_j + \delta z_k + \delta z_l}{3} \right)^2. \quad (2.19)$$

Суму знаходимо за найближчими сусідами, а також за їх парами/триплетами з урахуванням параметрів, вказаних в [29].

Сила, що діє з боку інших атомів на  $i$ -й атом вуглецю має вигляд

$$\mathbf{f}_i = - \sum_{i-j} \mu_r (r_{ij} - r_0) \frac{\mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}} + \sum_{j \neq i, k \neq i} \mu_\theta r_0^2 (\theta_{jik} - \theta_0) \left[ 1 - \left( \frac{\mathbf{r}_{ji} \mathbf{r}_{ki}}{r_{ji} r_{ki}} \right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} \times$$

$$\times \frac{\left( 1 - \frac{r_{ji}}{r_{ki}} \cos \theta_{jik} \right) \mathbf{r}_{ik} + \left( 1 - \frac{r_{ki}}{r_{ji}} \cos \theta_{jik} \right) \mathbf{r}_{ij}}{r_{ji} r_{ki}}$$

$$+ \sum_{j \neq i, k \neq i} \mu_\theta r_0^2 (\theta_{jik} - \theta_0) \left[ 1 - \left( \frac{\mathbf{r}_{ij} \mathbf{r}_{kj}}{r_{ij} r_{kj}} \right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}} \left[ \frac{\mathbf{r}_{kj}}{r_{ij} r_{kj}} - \frac{(\mathbf{r}_{ij} \mathbf{r}_{kj})}{r_{ij}^3 r_{kj}} \mathbf{r}_{ij} \right] -$$

$$- \sum_{j,k,l} \frac{2}{3} \mu_p [2\delta z_i - (\delta z_j + \delta z_k + \delta z_l)] - \frac{1}{9} \mu_p \sum_{m,n} (\delta z_m + \delta z_n). \quad (2.20)$$



Індекси  $m, n$  відповідають сусідам, що слідуєть за найближчими. Для опису взаємодії металу з вуглецем береться за основу потенціал Леннарда-Джонса:

$$V_{LJ} = \begin{cases} 4\varepsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right], & r < r_c, \\ 0, & r \geq r_c \end{cases} \quad (2.21)$$

де параметри  $\varepsilon$  і  $\sigma$  обрані згідно [30],  $r_c = 2.5\sigma$  (для ЕАМ  $r_c = 2.45a$ , де  $a$  – стала решітки металу). Наслідуючи [26] для паладію були отримані наступні параметри:

$$\begin{aligned} r_e &= 2.7509, f_e = 2.5954, \rho_e = 22.7706, \\ \alpha &= 7.605 \beta = 4.056, A = 0.3854, B = 0.545, \\ \kappa &= 0.4256, \lambda = 0.8512, F_e = -2.36260 \end{aligned}$$

для алюмінію:

$$\begin{aligned} r_e &= 2.8862, f_e = 2.3923, \rho_e = 20.2265, \\ \alpha &= 6.9424, \beta = 3.7026, A = 0.2515, B = 0.3134, \\ \kappa &= 0.3951, \lambda = 0.7903, F_e = -2.8294. \end{aligned}$$

При цьому враховуємо, що в графені довжина ковалентного зв'язку  $a_0 = 2.42 \text{ \AA}$ ; маса вуглецю  $m_0 = 19.9441 \cdot 10^{-27} \text{ кг}$ ; енергія  $\varepsilon_0 = 6.275049 \cdot 10^{-2} \text{ еВ}$  час  $t_0 = 0.2 \text{ пс}$ .

## 2.3 Контроль температури

Для наближення до експерименту слід підтримувати постійну температуру, тобто обрати спосіб з'єднання системи з термостатом або відвести надлишок тепла. Скористаємося простим в реалізації термостатом Берендсена [31], для якого характерне співвідношення:

$$\frac{dT}{dt} = \frac{T_0 - T}{\tau_T}. \quad (2.22)$$

Або у дискретній формі

$$\frac{T^{n+1} - T^n}{h} = \frac{T^n}{\tau_T} \left( \frac{T_0}{T^n} - 1 \right), \quad (2.23)$$

де  $h$  – крок за часом,  $T^n$  і  $T^{n+1}$  – температура на відповідних кроках. Тоді зв'язок з кінетичною енергією системи буде

$$T = \frac{2}{3Nk_B} \sum_{i=1}^N \frac{m_i v_i^2}{2}, \quad (2.24)$$

Позначимо на відповідних кроках швидкості частинки  $\mathbf{v}_i^n$  і  $\mathbf{v}_i^{n+1}$  та з (2.24) і (2.23) маємо:

$$\frac{\sum_{i=1}^N (\mathbf{v}_i^{n+1})^2 - \sum_{i=1}^N (\mathbf{v}_i^n)^2}{h} = \sum_{i=1}^N \frac{(\mathbf{v}_i^n)^2}{\tau_T} \left( \frac{T_0}{T^n} - 1 \right), \quad (2.25)$$

$$(\mathbf{v}_i^{n+1})^2 = (\mathbf{v}_i^n)^2 \left[ 1 + \frac{h}{\tau_T} \left( \frac{T_0}{T^n} - 1 \right) \right]. \quad (2.26)$$

Тобто за допомогою термостата Берендсена ми ввели новий масштаб для швидкості

$$v_i^{n+1} = \beta v_i^n,$$

де  $\beta$  залежить від температури:

$$\beta = \sqrt{1 + \gamma \left( \frac{T_0}{T^n} - 1 \right)}, \quad \gamma = \frac{h}{\tau_T} \in [0; 1]. \quad (2.27)$$

Коефіцієнт  $\gamma$  задає швидкість дисипації тепла (чим ближче  $\gamma$  до 1, тим сильнішим є зв'язок термостатом. Ми обрали значення  $\gamma = 0.005$ .

## 2.4 Атомістичне моделювання залежності сили тертя від площі контакту наночастинок

Моделювання було проведено для ковзання паладієвих і алюмінієвих наночастинок на графені. Розміри  $x, y$  графену обрані від  $30 \times 8$  нм до  $30 \times 25$  нм. Розміри  $L_x, L_y, L_z$  наночастинок визначаються різницею атомних координат з максимальними та мінімальними значеннями за осями  $x, y, z$ . Всього атомів в системі 37 768 для алюмінію та 54 768 для паладію. Початкова температура системи – від 50 К до 297 К, часові кроки – від 300 000 до 400 000.

Спочатку вважаємо, що атоми металу з початковими нульовими швидкостями розташовані у вершинах кубічної гранецентрованої решітки. Далі атоми вбудовуються в конфігурацію, при цьому реалізується мінімум потенціальної енергії, а із-за виділення енергії зв'язку відбувається нагрівання системи. Така конфігурація буде мати форму шару для мінімальної енергії, якщо взаємодія атомів металу з графеном буде набагато слабшою, ніж металу з металом.

Вважаємо, що сила діє на утворену наночастинку після вимкнення термостату. Для імітації експерименту, де наночастинка не тягнеться, а штовхається, вважаємо, що прикладена сила буде діяти вздовж зигзагоподібного краю ( $y$ -напрямок) графена. Максимальна сила для наночастинок паладію та алюмінію становить 18.14 нН і 40 нН відповідно. Максимальна швидкість наночастинок з 20 000 атомів для алюмінію та паладію обираємо 9.83 м/с та 3.31 м/с відповідно, прискорення вважаємо сталим.

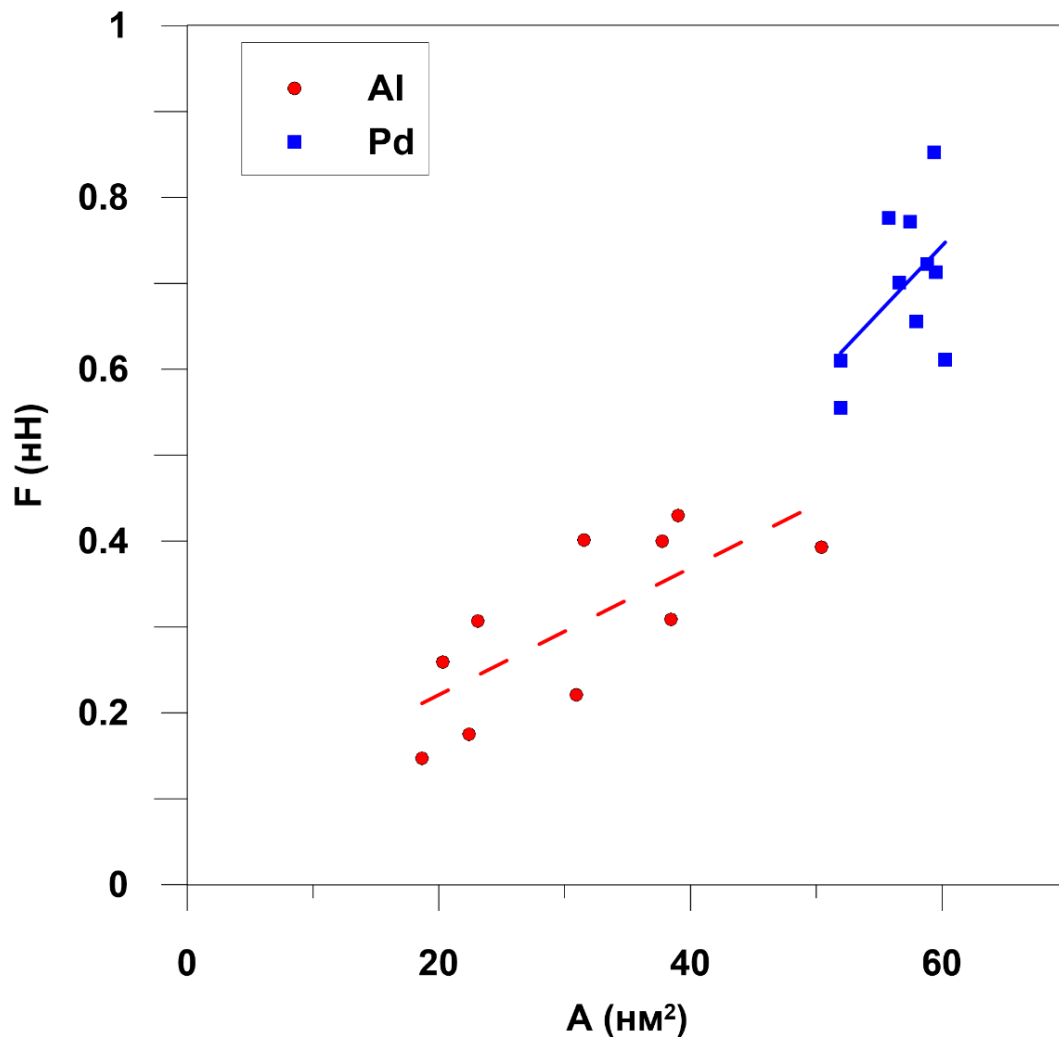


Рисунок 2.1 – Сила тертя для алюмінієвих та паладієвих наночастинок в залежності від площі контакту при 300 К

Для розрахунку сили тертя від площі контакту досліджувалася наночастинка алюмінію з 5-20 тисяч атомів та наночастинка паладію з 13-22 тисяч атомів. На рисунку 2.1 зображено, що сила тертя майже лінійно зростає зі збільшенням площі контакту. Площа контакту  $A$  задається виразом:

$$A = n \cdot \pi \cdot R^2,$$

де  $R$  – радіус атома металу,  $n$  – кількість атомів металу, відстань між якими менша 0,5 нм. Будемо вважати далі, що наночастинка не ідеально гладка та не має еліпсоїдної форми.

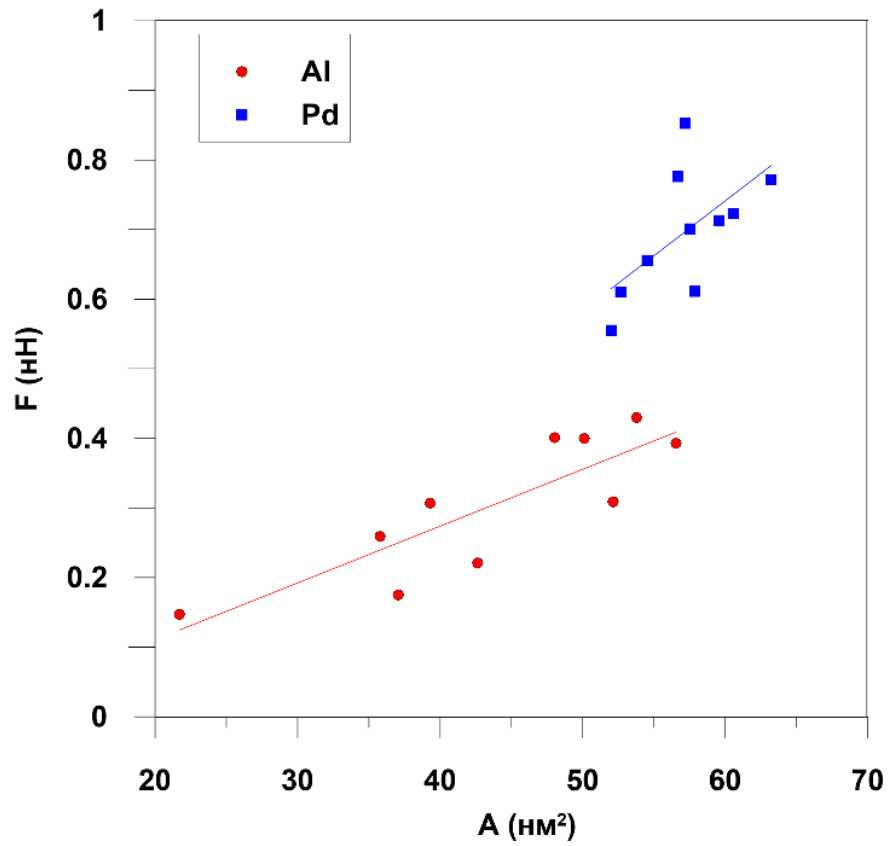


Рисунок 2.2 – Сила тертя в залежності від площі контакту (за еліпсом) для алюмінієвих і паладієвих наночастинок

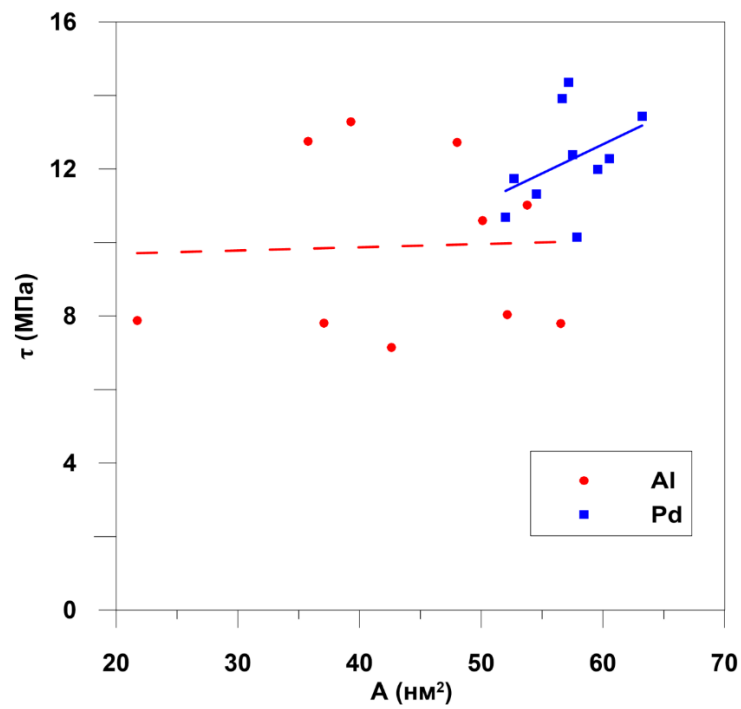


Рисунок 2.3 – Напруження зсуву паладієвих і алюмінієвих наночастинок в залежності від площі контакту

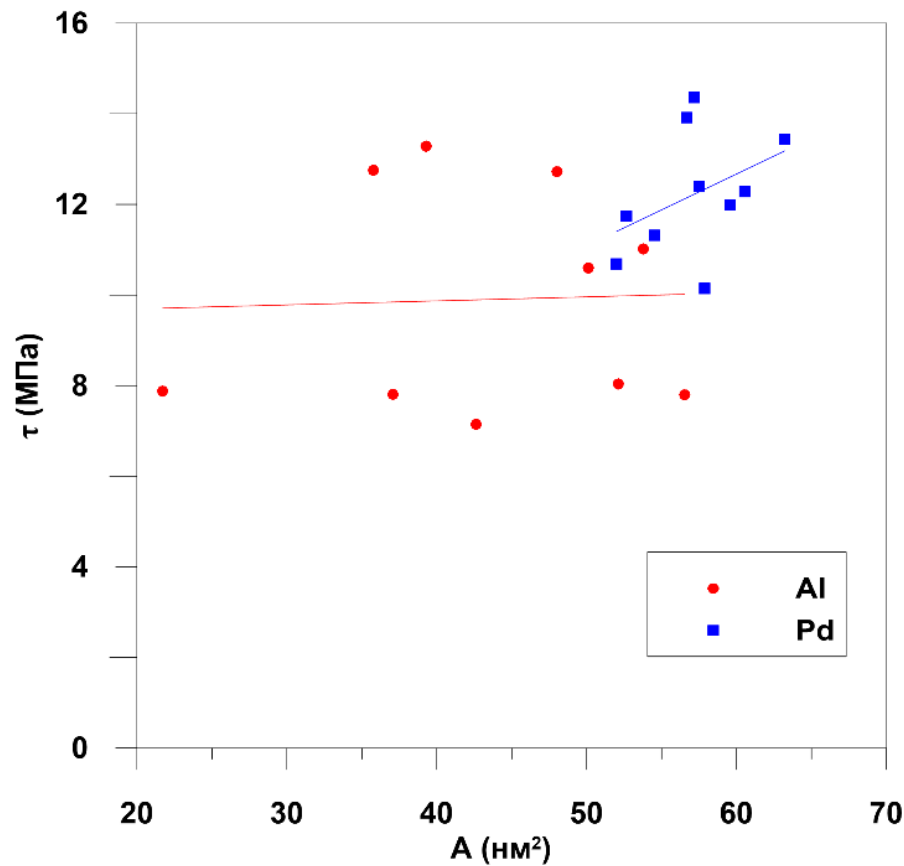


Рисунок 2.4 – Напруження зсуву паладієвих і алюмінієвих наночастинок в залежності від площі контакту (за еліпсом)

Напруження зсуву  $\tau$  як функція площі контакту зображена на рисунках 2.3, 2.4 відповідно. Середнє напруження зсуву  $\tau \approx 12.2$  МПа для наночастинок паладію та  $\tau \approx 9.9$  МПа для алюмінієвих наночастинок. Через різні часові тривалості експериментів та потенціали взаємодії було виявлено, що на відміну від [30] напруження зсуву майже не залежить від розмірів площі контакту.

Сила тертя досягає максимуму при  $T \approx 170$  К. Слід звернути увагу на те, що у наночастинок паладію сила тертя більша, навіть у тому випадку, коли площа контакту однакова. Це можливо завдяки різним сталим кристалічних ґраток металів та різному розташуванню атомів у наночастинках паладію алюмінію.

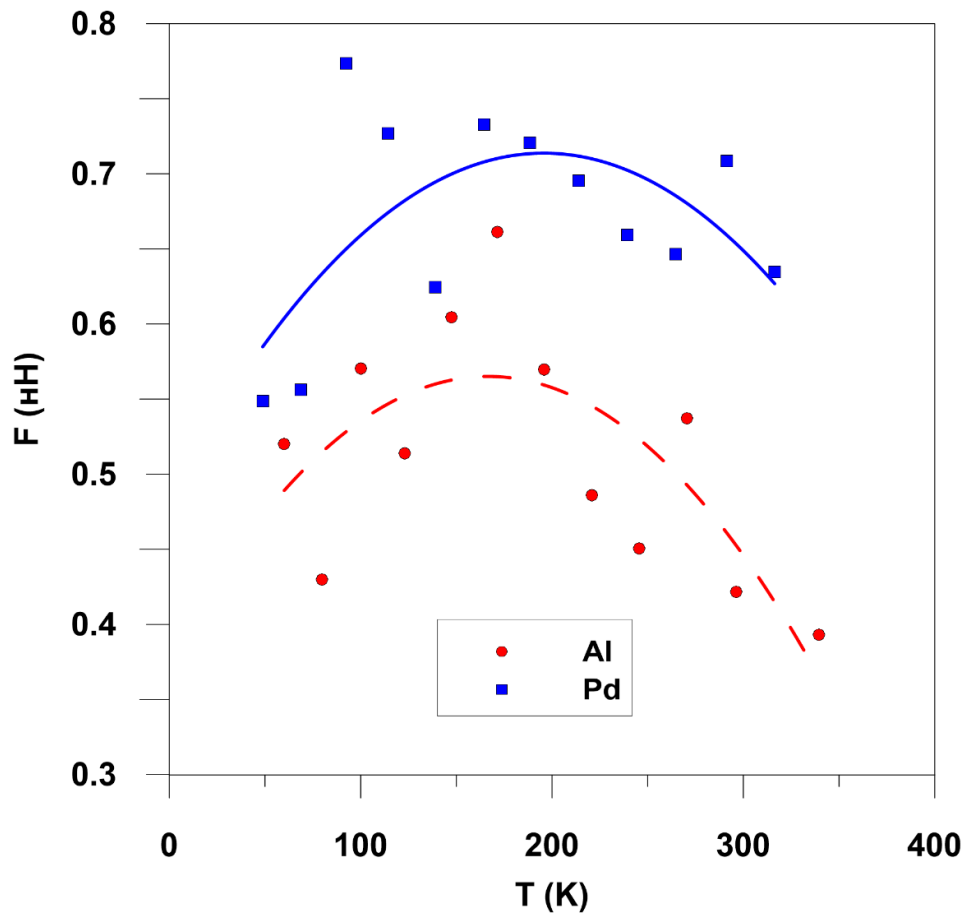


Рисунок 2.5 – Температурна залежність сили тертя паладієвих і алюмінієвих наночастинок

На рисунку 2.5 наведена температурна залежність для сили тертя. Як видно з рисунку для високих температур через термічні флуктуації відбувається зменшення сили тертя зі зростанням температури. Це допомагає наночастинкам рухатись над енергетичними бар'єрами, що з'являються під час ковзання. Тобто виникають так звані напружено-допоміжні, термічно-активовані процеси. Для низьких температур сила тертя зі зменшенням температури також може зменшуватися. Це пов'язано тепловими збудженнями та конфігурацією енергії зв'язку під час ковзання. В результаті при низькій температурі маємо вздовж зсувного шляху меншу енергію взаємодії та зменшення тертя. Тобто очікується, що сила тертя при характерній температурі стає максимальною.

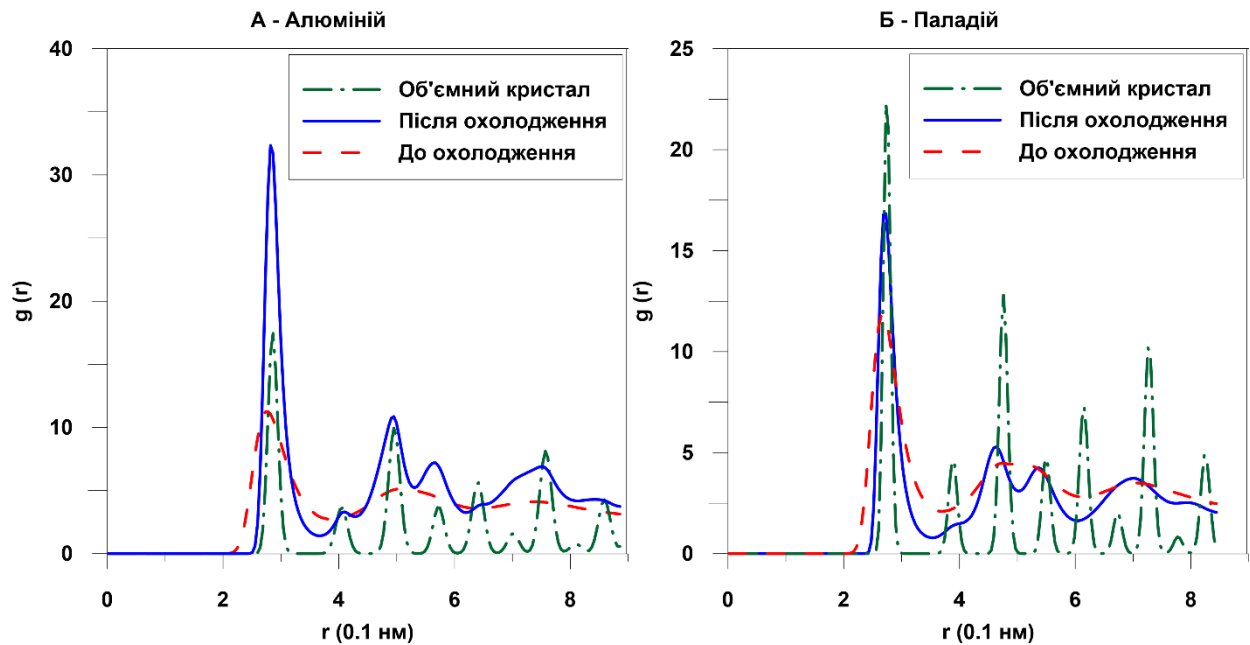


Рисунок 2.6 – Функція радіального розподілу паладієвих і алюмінієвих наночастинок для 20 000 атомів

В результаті до до співрозмірності поверхонь може привести дальній порядок атомів, що в свою чергу призводить до пілоподібної форми сили тертя. Але, як видно з Рис.2.6 наночастинка має невпорядковану структуру, що відображається розмитими піками функції радіального розподілу частинок. Впорядкування відбувається після охолодження, потім утворюється перший найвищий пік функції розподілу, який знаходиться на відстані найближчих сусідів ( $2,863 \text{ \AA}$  для Al та  $2,729 \text{ \AA}$  для Pd). Але видно, що піки набагато ширші, ніж у випадку об'ємного ідеального кристала, що вказує на аморфність або полікристалічну структуру наночастинок.

Області локального впорядкування атомів спостерігаються на межі графену з металом для обох типів наночастинок, але вони є більш вираженими для алюмінію (Рисунок 2.7).



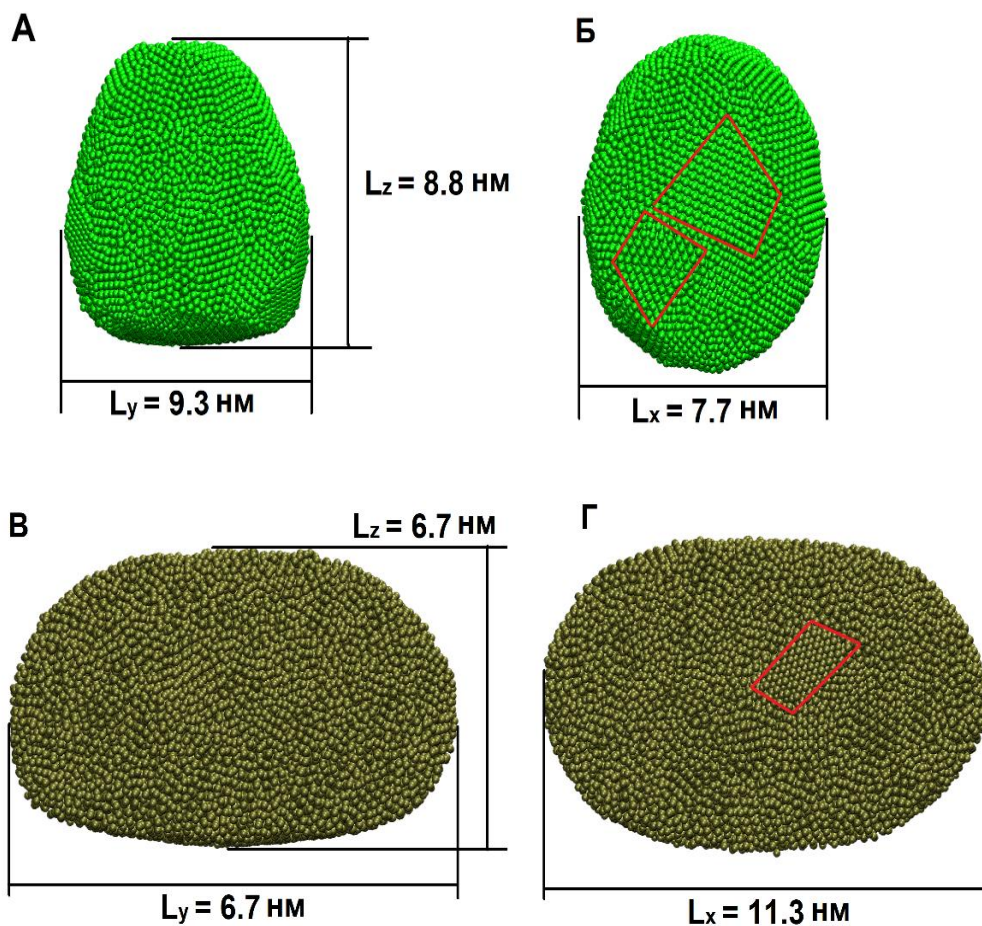


Рисунок 2.7 – Вигляд збоку (А, В) та знизу (Б, Г) для алюмінію (А, Б) і паладію (В, Г) для 20 000 атомів. Червоними контурами обмежені області локального впорядкування

## 3 ВПЛИВУ ШУМУ НА САМОПОДІБНИЙ РЕЖИМ РОЗМ'ЯКШЕННЯ ПОВЕРХНІ ЛЬОДУ ПРИ ТЕРТІ

### 3.1 Основні рівняння

Переходи, що виникають на поверхні твердих тіл (а саме льоду) під час тертя, актуальні з практичної точки зору [32-40]. Визначимо причини стійкості до ковзання при розм'якшенні поверхні льоду, що задається появою між ковзаючими поверхнями тонкої плівки води. Тобто в результаті тертя між двома твердими поверхнями відбувається через нагрівання танення льоду, в результаті чого утворюється шар рідини і реалізується в'язке тертя [41-47]. Така поведінка сильно залежить від шуму, що задається відносно невеликою товщиною ( $\sim 1$  нм). Тому у даному розділі ми маємо дослідити три кінетичних рівняння, що описують взаємно координовану поведінку деформації  $\varepsilon$ , зсувної напруги  $\sigma$ , температури  $T$  під час тертя у поверхневому шарі льоду. Використаємо масштаби для цих величин:

$$\varepsilon_s = \frac{\sigma_s}{G_\varepsilon}, \sigma_s = \left( \frac{c_p \eta_\varepsilon T_c}{\tau_T} \right)^{\frac{1}{2}}, T_c, (\varepsilon_s / \tau_\varepsilon)^2, \sigma_s^2, T_c^2. \quad (3.1)$$

та для інтенсивностей шуму  $I_\varepsilon, I_\sigma$  та  $I_T$ .

Тут  $G_\varepsilon \equiv \frac{\eta_\varepsilon}{\tau_\varepsilon} \equiv G(\omega)|_{\omega \rightarrow 0}$  це релаксаційне значення модуля зсуву;  $\eta_\varepsilon$  зсувна в'язкість;  $\omega$  - кругова частота,  $\eta, \tau$  - часи релаксації,  $T_c$  - характерна температура,  $c_p$  - теплоємність,  $\tau_T \equiv l^2 c_p / k$  - час теплопровідності. Зворотні зв'язки в базових рівняннях будемо враховувати за допомогою показника  $0 < a < 1$ .

Тоді основні рівняння будуть

$$\tau_\varepsilon \dot{\varepsilon} = -\varepsilon^a + \sigma + I_\varepsilon^{\frac{1}{2}} \xi_1(t), \quad (3.2)$$

$$\tau_\varepsilon \dot{\sigma} = -\sigma + g(T-1)\varepsilon^a + I_\sigma^{\frac{1}{2}} \xi_2(t), \quad (3.3)$$

$$\tau_T \dot{T} = T_e - T - \sigma \varepsilon^a + I_T^{\frac{1}{2}} \xi_3(t). \quad (3.4)$$

Функція  $\xi_i(t)$  представляє  $\delta$ -корельоване джерело білого шуму. Визначимо моменти вказаної функції

$$\langle \xi_i(t) \rangle = 0, \langle \xi_i(t) \xi_j(t') \rangle = 2\xi_{ij} \delta(t-t'). \quad (3.5)$$

### 3.2 Рівняння Ланжевена і Фоккера-Планка

Застосовуючи так зване адіабатичне наближення  $\tau_\varepsilon \gg \tau_\sigma, \tau_T$  можна перетворити рівняння (3.3) та (3.4) до наступного вигляду

$$\sigma(t) = \bar{\sigma} + \tilde{\sigma} \xi_4(t), T(t) = \bar{T} + \tilde{T} \xi_5(t), \quad (3.6)$$

А саме

$$\dot{T} = 0 \Rightarrow T = T_e - \sigma \varepsilon^a + I_\sigma^{\frac{1}{2}} \xi,$$

$$\dot{\sigma} = 0 \Rightarrow \underline{\sigma} = g \left( T_e - \underline{\sigma} \varepsilon^a + I_T^{\frac{1}{2}} \xi - 1 \right) \varepsilon^a + I_\sigma^{\frac{1}{2}} \xi,$$

звідки

$$\sigma(1 + g\varepsilon^{2a}) = g \left( T_e + I_T^{\frac{1}{2}} \xi - 1 \right) \varepsilon^a + I_\sigma^{\frac{1}{2}} \xi,$$

або

$$\sigma = \frac{g(T_e - 1)\varepsilon^a}{1 + g\varepsilon^{2a}} + \frac{1}{1 + g\varepsilon^{2a}} \left[ g\varepsilon^a I_T^{\frac{1}{2}} \xi + I_\sigma^{\frac{1}{2}} \xi \right],$$

де введено позначення

$$d_a(\varepsilon) = (1 + g\varepsilon^{2a})^{-1}, \quad (3.7)$$

Тоді напруження зсуву можна представити як

$$\sigma = g(T_e - 1)\varepsilon^a d_a(\varepsilon) + \sqrt{I_\sigma + g^2 \varepsilon^{2a} I_T} d_a(\varepsilon) \xi,$$

а температуру

$$T = T_e - g(T_e - 1)\varepsilon^{2a} d_a(\varepsilon) - \left[ g\varepsilon^a I_T^{\frac{1}{2}} \xi + I_\sigma^{\frac{1}{2}} \xi \right] \varepsilon^a d_a(\varepsilon) + I_T^{\frac{1}{2}} \xi,$$

$$T = [T_e + T_e g\varepsilon^{2a} - g(T_e - 1)\varepsilon^{2a}] d_a(\varepsilon) + [1 - g\varepsilon^{2a} d_a(\varepsilon)] I_T^{\frac{1}{2}} \xi - \varepsilon^a d_a(\varepsilon) I_\sigma^{\frac{1}{2}} \xi,$$

або

$$T = [T_e + g\varepsilon^{2a}] d_a(\varepsilon) + \sqrt{\left( \frac{1 + g\varepsilon^{2a} - g\varepsilon^{2a}}{1 + g\varepsilon^{2a}} \right)^2 I_T + \varepsilon^{2a} d_a^2 I_\sigma} \xi,$$

та у кінцевому варіанті

$$T = [T_e + g\varepsilon^{2a}] d_a(\varepsilon) + \sqrt{I_T + \varepsilon^{2a} I_\sigma} d_a(\varepsilon) \xi.$$

Ми отримали рівняння, де адитивні флуктуації напруження зсуву та температури перетворюються в мультиплікативні. Тоді з рівняння (3.2), (3.6) та (3.7) отримаємо рівняння Ланжевена для деформації

$$\begin{aligned} \tau_\varepsilon \dot{\varepsilon} &= -\varepsilon^a + g(T_e - 1)\varepsilon^a d_a(\varepsilon) + \sqrt{I_\varepsilon + d_a^2(\varepsilon)[I_\sigma + g\varepsilon^{2a} I_T]} \xi, \\ \tau_\varepsilon \dot{\varepsilon} &= f_a(\varepsilon) + \sqrt{I_a(\varepsilon)} \xi(t), \end{aligned} \quad (3.8)$$

яке визначається детерміністичною силою

$$f_a(\varepsilon) = -\varepsilon^a + g\varepsilon^a (T_e - 1) d_a(\varepsilon), \quad (3.9)$$

та ефективною інтенсивністю шуму

$$I_a(\varepsilon) \equiv I_\varepsilon + [I_\sigma + I_T(g\varepsilon^a)^2]d_a^2(\varepsilon), \quad (3.10)$$

Обираючи форму інтерпретації величин  $f_a(\varepsilon)$  та  $I_a(\varepsilon)$ , рівняння (3.8) може мати різну форму та фізичний зміст. Найбільш зручними для цього є форма Стратоновича (S) та Іто (I), ми скористаємося S-формою

$$\frac{\partial P_a(\varepsilon, t)}{\partial t} = - \frac{\partial}{\partial \varepsilon} [f_a(\varepsilon)P_a(\varepsilon, t)] + \frac{\partial}{\partial \varepsilon} [\sqrt{I_a(\varepsilon)} \frac{\partial}{\partial \varepsilon} \sqrt{I_a(\varepsilon)} P_a(\varepsilon, t)]. \quad (3.12)$$

Тоді стаціонарна густина імовірності буде

$$P_a(\varepsilon) = Z^{-1} \exp\{-U_a(\varepsilon)\}, \quad (3.13)$$

де  $Z$  - константа нормування. Ефектний потенціал системи можна записати як

$$U_a(\varepsilon) = \frac{1}{2} \ln I_a(\varepsilon) - \int_0^\varepsilon \frac{f_a(\varepsilon')}{I_a(\varepsilon')} d\varepsilon'. \quad (3.14)$$

Екстремуми (3.13) задаються рівнянням

$$d_a^{-3}(\varepsilon) - g(T_e - 1)d_a^{-2}(\varepsilon) - ga\varepsilon^{a-1}\{gI_T[d_a^{-1}(\varepsilon) - 2] + 2I_\sigma\} = 0. \quad (3.15)$$

### 3.3 Фазова діаграма та розподіл ймовірностей

Фазова діаграма втрати стабільності системи для заданого значення температури  $T_e$  наведена на Рис.3.1. Діаграма демонструє області з різними режимами тертя.

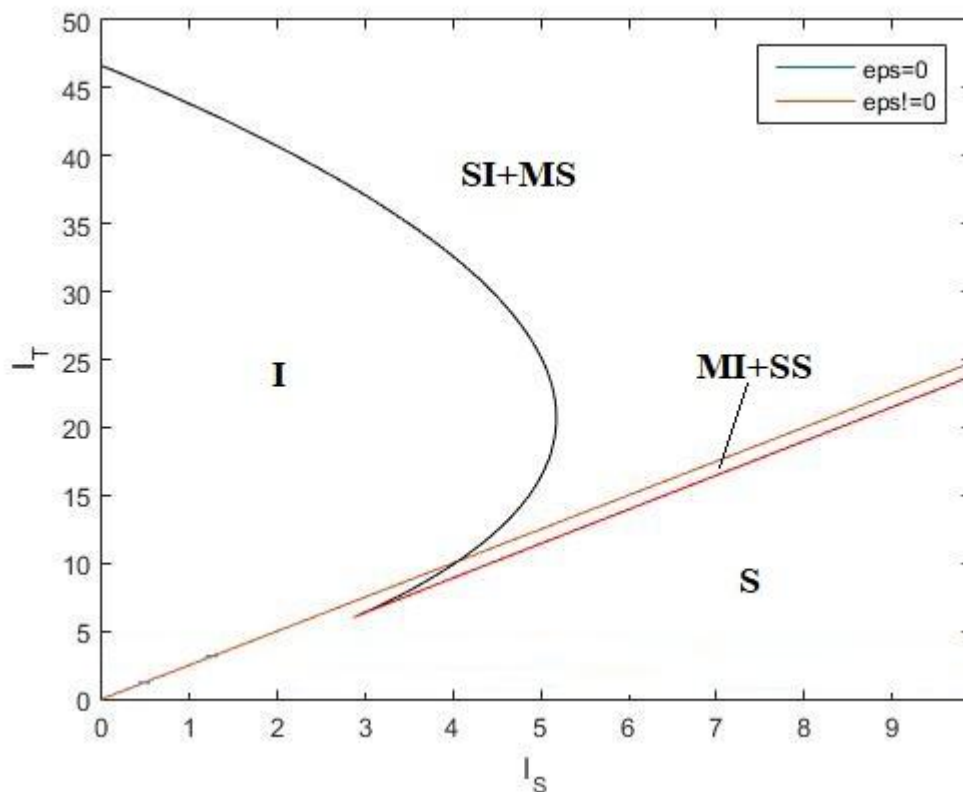


Рисунок 3.1 – Фазова діаграма для  $g = 0,8$ ,  $T_e = 1,2$ ,  $a = 0,9$ . Область розм'якшеного льоду (S), твердого льоду (I), метастабільного та стабільного розм'якшеного льоду (MI + SS). стійкого льоду та метастабільного розм'якшеного льоду (SI + MS)

Пряма лінія, що перетинає початок координат визначається рівнянням

$$I_T = \frac{2I_\sigma}{g}. \quad (3.16)$$

Розглянемо залежності (3.13) на Рис.3.3. Як видно з рисунку, розподіл  $P_\alpha(\epsilon)$  має два максимуми ( $\epsilon = 0$  та  $\epsilon \neq 0$ ). Останній описує переривчастий режим, коли можливі стрибкоподібні переходи між метастабільним та розм'якшеним станом льоду.

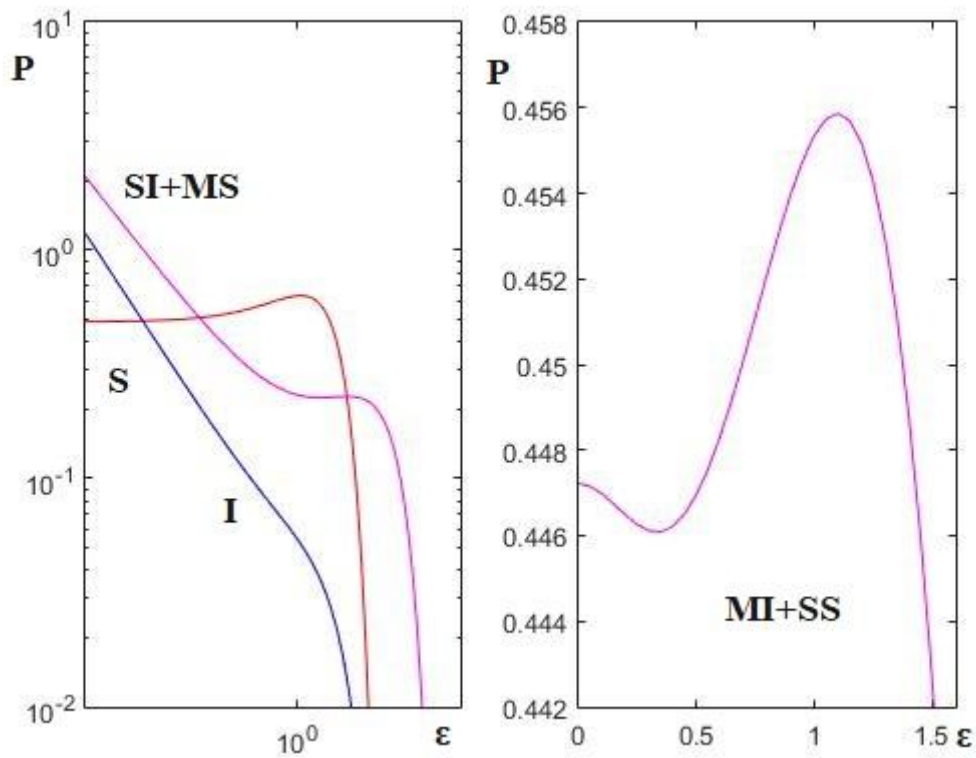


Рисунок 3.2 Розподіл ймовірностей при

$$I_\epsilon = 0:$$

$$1 - I_\sigma = 4.25, I_T = 2 (S); 2 - I_\sigma = 0, I_T = 5 (I); 3 - I_\sigma = 0, I_T = 55 (SI + MS),$$

$$\text{та } P_a(\epsilon) \text{ при } I_T = 12 (MI + SS)$$

З рисунку 3.2 видно, що криві I та SI + MS описані степеневим законом.

Розглянемо залежність зсувної деформації від температури термостата (див. Рис.3.3). З рисунку 3.3 випливає, що  $\epsilon^m$  дорівнює 0 тільки для  $a = 1$  або при  $I_T = \frac{2I_\sigma}{g}$ . В протилежному випадку, коли  $I_T > \frac{2I_\sigma}{g}$ ,  $a \neq 1$  лінії  $\epsilon^m(T_e)$  асимптотично прямують до нуля. Також можна спостерігати ефективний потенціальний бар'єр в околі точки  $\epsilon_0 = 0$ , тобто на поверхні льоду відбувається перехід першого роду під плівкою льоду.

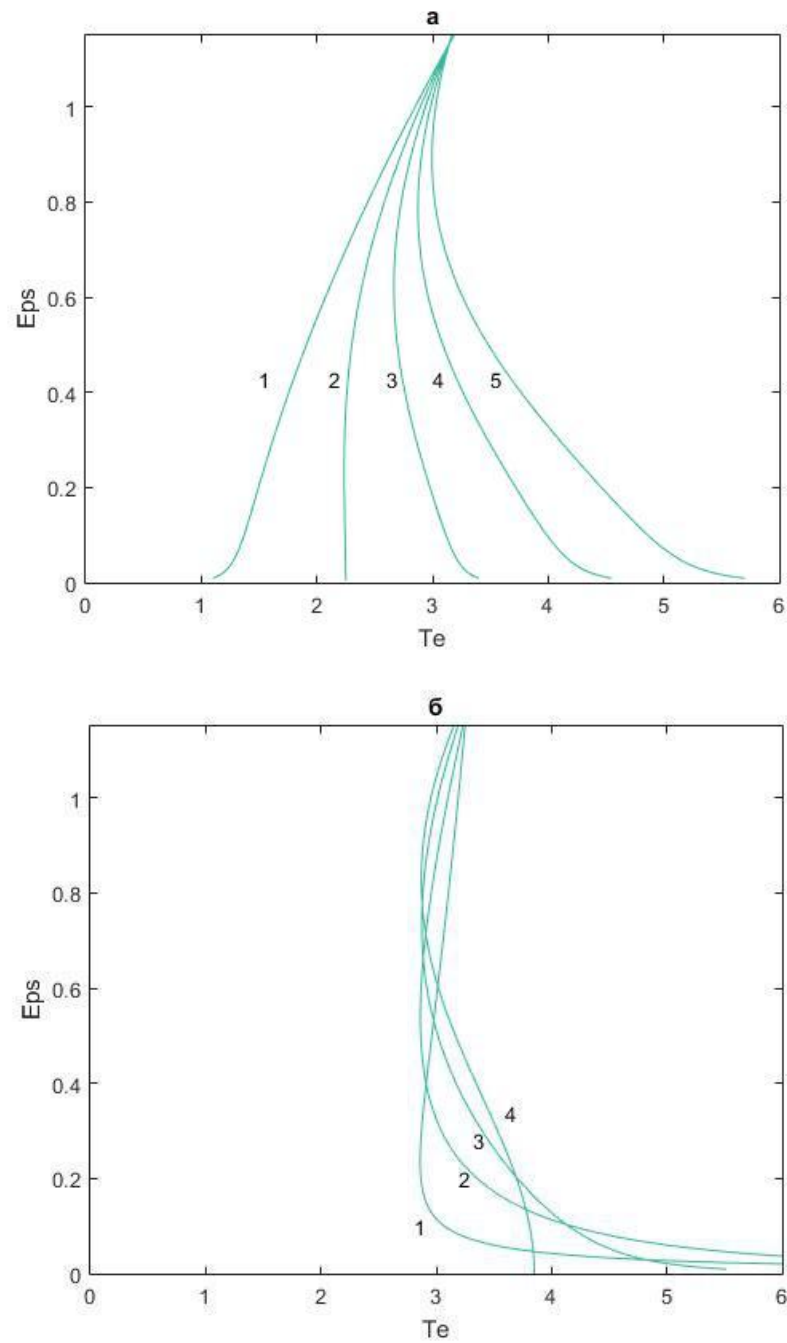


Рисунок 3.3 – Температурна залежність деформації зсуву при  $g=0.8$   $I_{\sigma}=0.8$  для набору параметрів а)  $a=0.9$  та  $I_T=1-5$  (для кривих 1-5 відповідно), б)  $I_T=4$   $a=0.2, 0.5, 0.8, 1$  (для кривих 1-4 відповідно)



### 3.4 Часові ряди сили тертя

Аналізуючи вигляд часових рядів, використаємо метод Ейлера:

$$\varepsilon_{i+1} = \varepsilon_i + \left( f(\varepsilon_i) + \frac{ga\varepsilon^{2a-1}[gI_T(1-g\varepsilon^{2a})-2I_\sigma]}{(1+g\varepsilon^{2a})^3} \right) \Delta t + \sqrt{I(\varepsilon_i)\Delta t} W_i \quad (3.17)$$

з урахуванням моделі Бокса-Мюллера:

$$W_i = \sqrt{\mu^2} \sqrt{-2 \ln r_1} \cos(2\pi r_2), \quad r_n \in (0; 1] \quad (3.18)$$

Скориставшись наближенням  $F(t) = AG_\varepsilon|\varepsilon|(t)$  згенеруємо відповідні залежності (3.17). Як видно з рисунку 3.4 залежність  $F(t)$  відповідає експериментальним даним. При цьому повинні задовольнятися умови:

- 1) час релаксації деформації  $\tau_\varepsilon$  змінюється в діапазоні від 0.1с до 5с;
- 2) зона контакту складає приблизно  $A \approx 10^{-6} - 10^{-1} \text{ м}^2$ .

Часові залежності (Рис. 3.4) задають режими тертя, які відповідають згаданим раніше варіантам густини імовірності. Перша залежність відповідає розм'якшеному стану (S), друга – льоду (I). Для двох останніх режимів характерні випадкові різкі стрибки між нульовими та ненульовими значеннями сили тертя.

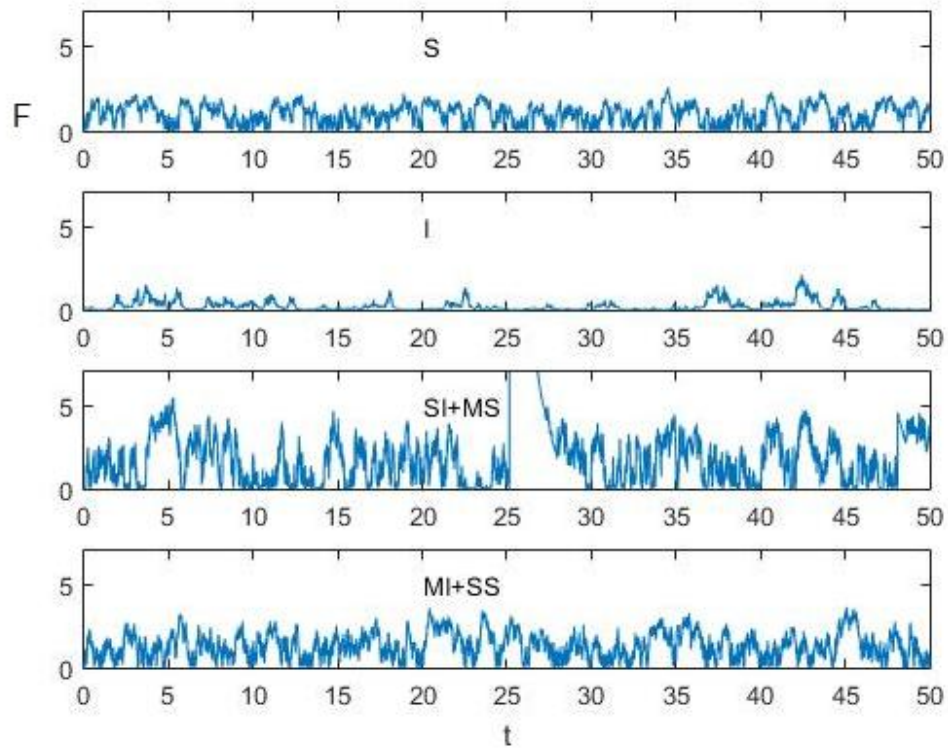


Рисунок 3.4 – Часові ряди для сили тертя, що відповідають рівнянню (3.17). Отримані режими відповідають параметрам, вказаним на Рис.3.2

## ВИСНОВКИ

1 За допомогою стохастичної синергетичної моделі досліджена поведінка та переходи між режимами руху наночастинок. Показано, що врахування флуктуацій внутрішньої енергії наночастинок дозволяє описати утворення переривчастого режиму руху, який описується в багатьох експериментах. Додатково досліджений жорсткий режим самоорганізації за механізмом фазового переходу першого роду, в рамках якого реалізується чотири режими руху наночастинок, визначені області параметрів системи для кожного з цих режимів руху та знайдені стаціонарні значення середньої швидкості руху наночастинок. В рамках стохастичної системи рівнянь проаналізована кінетика системи. Для кожного типу перехідних режимів встановлені типи збіжності та побудовані фазові портрети системи, на основі яких описана поведінка системи наночастинок.

2. Доведено, що трибологічні властивості наночастинок металу сильно залежать від матеріалу. З'ясовано, що сила тертя при цьому зростає майже лінійно зі збільшенням площі контакту; також сила тертя при характерній температурі стає максимальною. З аналізу функції радіального розподілу наночастинок слідує, що дальній атомний порядок відсутній, тобто наночастинок мають полікристалічний порядок або аморфні. В рамках досліджуваної системи були знайдені на нижній поверхні наночастинок області локального порядку атомів. Доведено, що різні положення та орієнтації металевих частинок на графені генерують різні енергії взаємодії з поверхнею. Знайдено, що сила тертя стає майже незалежною від кута зсуву при високих швидкостях руху.

3. З'ясовано, що розподіл імовірності деформацій характерний для самоподібних систем і може бути викликаним збільшенням флуктуацій температури та врахуванням дробового показника в рівняннях зв'язку основних параметрів системи. Для моделі розм'якшення поверхні льоду в

результаті тертя була запропонована само подібна три параметрична модель з урахуванням флуктуацій деформації зсуву, напруження та температури. Побудована відповідна фазова діаграма з чотирма різними областями, що відповідають різним станам льоду. Окрім цього на основі рівняння Ланжевена для кожного режиму були розраховані часові ряди для сили тертя. Доведено, що самоподібні часові залежності реалізуються для сили тертя лише для області тертя кристалічного льоду та області переривчастого тертя, оскільки характерним є степеневий закон густини ймовірності.

**ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ**

1. Bazant M. Effective Slip over Superhydrophobic Surfaces in Thin Channels. / M. Bazant, O. Vinogradova. // *Phys. Rev. Lett.* – 2009. - №102 – P. 026001 (4).
2. Moreau C. Coupling ion channels to receptors for biomolecule sensing. / C. Moreau, J. Dupuis, J. Revilloud, K. Arumugam, M. Vivaudou. // *Nat. Nanotechnol.* – 2008. - №3 – P. 620 (5).
3. Demirok U. Ultrafast Catalytic Alloy Nanomotors. / U. Demirok, R. Laocharoensuk, K. Manesh, J. Wang. // *Angew. Chem* – 2008. - №120 – P. 9489-9491.
4. Gibbs J. Autonomously motile catalytic nanomotors by bubble propulsion. / J. Gibbs, Y. Zhao. // *Appl. Phys. Lett.* – 2009. - №94 – P. 163104 (3).
5. Kovtyukhova N. Toward Understanding of the Propulsion Mechanism of Rod-Shaped Nanoparticles That Catalyze Gas-Generating Reactions. / N. Kovtyukhova. // *J. Phys. Chem. C* – 2008. - №112 – P. 6049-6056.
6. Laocharoensuk R. Carbon-Nanotube-Induced Acceleration of Catalytic Nanomotors. / R. Laocharoensuk, J. Wang, J. Burdick. // *ACS Nano* – 2008. - №2 – P. 1069-1075.
7. Paxton W.F. Catalytic Nanomotors: Autonomous Movement of Striped Nanorods. / W.F. Paxton, K.C. Kistler, C.C. Olmeda, S.K. St. Angelo, Y. Cao, T.E. Mallouk, P.E. Lammert, V.H. Crespi. // *J. Am. Chem.* – 2004. - №126 – P. 13424-13431.
8. Wang Y. Bipolar Electrochemical Mechanism for the Propulsion of Catalytic Nanomotors in Hydrogen Peroxide Solutions. / Y. Wang, R.M. Hernandez, D.J. Bartlett, J.M. Bingham, T.R. Kline, A. Sen, T.E. Mallouk. // *Langmuir* – 2006. - №22 – P. 10451–10456.
9. Ramachandran P. Three phase catalytic reactors. / P. Ramachandran, R. Chaudhari. – London: Gordon and Breach, 1981. –838.

10. Enterkin J. Oriented catalytic platinum nanoparticles on high surface area strontium titanate nanocuboids. / J. Enterkin, K. Poepelmeier, L. Marks. // *Nano Lett.* – 2011. - №11 – P. 993–997.

11. Bazant M. Effective Slip over Superhydrophobic Surfaces in Thin Channels. / M. Bazant, O. Vinogradova. // *Phys. Rev. Lett.* – 2009. - №102 – P. 026001 (4).

12. Radtke P. Directed transport of confined Brownian particles with torque. / P. Radtke, L. Schimansky-Geier. // *Phys. Rev. E* – 2012. - №85 – P. 051110 (4).

13. Joly L. Effective temperatures of a heated Brownian particle. / L. Joly, S. Merabia, J.-L. Barrat. // *EPL* – 2011. - №94 – P. 50007 (5).

14. Golestanian R. Anomalous Diffusion of Symmetric and Asymmetric Active Colloids. / R. Golestanian. // *Phys. Rev. Lett.* – 2009. - №102 – P. 188305 (4).

15. Khomenko A. Solid-liquid transition of ultrathin lubricant film. / A. Khomenko, O. Yushchenko. // *Phys. Rev. E.* – 2001. - №68 – P. 036110 (6).

16. Olemskoi A. Investigation of conditions for a self-organized transition to the bistable regime of quasi-equilibrium condensation and stripping of the surface. / A. Olemskoi, O. Yushchenko, T. Zhilenko. // *Phys. Solid State.* – 2011. - №53 – P. 845-851.

17. Olemskoi A. Hierarchical condensation near phase equilibrium. / A. Olemskoi, O. Yushchenko, T. Zhilenko, V. Borisjuk, Yu. Kosminska, V. Perekrestov. // *Physica A.* – 2012. - №391 – P. 3277.

18. Olemskoi A. Axiomatic theory of self-organizing system. / A. Olemskoi. // *Physica A.* – 2002. - №310 – P. 223-231.

19. Olemskoi A. Synergetic Theory for Jamming Transition in Traffic Flow. / A. Khomenko, A. Olemskoi. // *Phys. Rev. E.* – 2001. - №63 – P. 036116 (4).

20. Shapiro V. Systems near a critical point under multiplicative noise and the concept of effective potential. / V. Shapiro. // *Phys. Rev. E* – 1991. - №48 – P. 109–120.

21. Kampen N. *Stochastic Processes in Physics and Chemistry.* / N. Kampen. – Amsterdam: Elsevier, 2007. –464.

22. Kramers H. Brownian motion in a field of force and the diffusion model of chemical reactions. / H. Kramers. // *Physica* – 1940. - №7 – P. 284–304.

Shapiro V. Systems near a critical point under multiplicative noise and the concept of effective potential. / V. Shapiro. // *Phys. Rev. E* – 1993. - №48 – P. 109–120.

23. Хоменко А. Перехід між режимами транспортного потоку з урахуванням флуктуацій характерного часу прискорення/гальмування. / А. Хоменко, Д. Харченко, О. Ющенко. // *Вісник Львівського державного університету* – 2004. - №37 – P. 44–56.

24. Репке Г. Неравновесная статистическая механика. / Г. Репке. – М.: Мир, 1990. – 320.

25. D.C. Rapaport, *The art of molecular dynamics simulation*, 2<sup>nd</sup> ed. (Cambridge University Press, Cambridge, 2004).

26. *Atomically-Precise Methods for Synthesis of Solid Catalysts* / X.W. Zhou, H.N.G. Wadley, R.A. Johnson, D.J. Larson, N. Tabat, A.K. Cerezo, G.D.W. Petford-Long, P.H. Smith, R.L. Clifton // *Acta Mater.* - 2001. - V. 49. - P. 4005.

27. M. Griebel, S. Knapek, G. Zumbusch, *Numerical Simulation in Molecular Dynamics* (Springer, Berlin, 2007).

28. *ASM Handbook, Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials.* - V. 2. (ASM International, 1992).

29. *Limitations of Structural Superlubricity: Chemical Bonds versus Contact Size* / D. Dietzel, J. Brndiar, I. Stich, A. Schirmeisen // *ACS Nano.* - 2017. - V. 11 (8). - P. 7642 (6).

30. *Atomic-scale friction image of graphite in atomic-force microscopy* / N. Sasaki, K. Kobayashi, M. Tsukada // *Phys. Rev. B.* - 1996. - V. 54. - P. 2138.

31. *Molecular dynamics with coupling to an external bath* / H. Berendsen, J. Postma, W. Gunsteren, J. Haak // *Chem. Phys.* - 1984. - V. 81. - P. 3684.

32. Kietzig Anne-Marie, Hatzikiriakos Savvas G., Englezos Peter. *Physics of ice friction*//*Journal of Applied Physics.* – 2010. – V. 107. – p. 081101.

33. Akkok M., Ettles C.M.M., Calabrese S.J. Parameters affecting the kinetic friction of ice // *ASME Journal of Tribology*. – 1987. – V. 109. – p. 552–559.
34. Amit D.J. Field theory, the renormalization group, and critical phenomena. – London, New York: McGraw-Hill International Book Co, 1978. – 336 p.
35. Baurle L., Kaempfer T.U., Szabo D., Spencer N.D.: Sliding friction of polyethylene on snow and ice: Contact area and modeling // *Cold Regions Science and Technology*. – 2007. – V. 47(3). – p. 276 – 289.
36. Beeman M., Durham W.B., Kirby S.H.: Friction of ice // *Journal of Geophysical Research: Solid Earth*. – 1988. – V. 93(B7). – p. 7625–7633.
37. Blackford J.R., Skouvaklis G., Purser M., Koutsos V.: Friction on ice: stick and slip // *Faraday Discuss.* – 2012. – V. 156. – p. 243–254.
38. Box G.E.P., Jenkins G.M., Reinsel G.C., Ljung G.M. *Time Series Analysis: Forecasting and Control*, 5th Edition. – Hoboken: Wiley Series in Probability and Statistics, 2015. – 712 p.
39. Ducret S., Zahouani H., Midol A., Lanteri P., Mathia T. Friction and abrasive wear of UHMWPE sliding on ice // *Second International Conference on Erosive and Abrasive Wear*. – 2005. – V. 258(14). – p. 26 – 31.
40. Eirich, F. *Rheology*. – New York: Academic Press, 1960. – 238 p.
41. Eisenberg D.S., Kauzmann W. *The structure and properties of water*. – New York, Auckland, Oxford: Oxford University Press, 2011. – 308 p.
42. William H. Press, Saul A. Teukolsky, William T. Vetterling, and Brian P. Flannery. – *Numerical Recipes 3rd Edition: The Art of Scientific Computing*. – New York, Cambridge: Cambridge university press, 2007. – 1256 p.
43. Снеддон И. – Преобразования Фурье. – Москва, изд-во иностр. лит., Москва, 1955. – 668 с.
44. George E. P. Box, Gwilym M. Jenkins, Gregory C. Reinsel, and Greta M. Ljung. – *Time Series Analysis: Forecasting and Control*, 5th Edition. Wiley Series in Probability and Statistics. – Wiley, Hoboken, 2015. – 712 p.
45. M. A. Lebyodkin, I. V. Shashkov, T. A. Lebedkina, K. Mathis, P. Dobron, and F. Chmelik. Role of superposition of dislocation avalanches in the statistics of



acoustic emission during plastic deformation // *Physical Review E*. - 2013. – V.88. – p. 042402(8).

46. M. A. Lebyodkin, I. V. Shashkov, T. A. Lebedkina, K. Mathis, P. Dobron, and F. Chmelik. Experimental investigation of the effect of thresholding on temporal statistics of avalanches // *Physical Review E*. - 2017. – V. 95. – p. 032910(7).

47. Rebecca N. Mudrock, Mikhail A. Lebyodkin, Peter Kurath, Armand J. Beaudoin, and Tatiana A. Lebedkina. Strain-rate fluctuations during macroscopically uniform deformation of a solution-strengthened alloy // *Scripta Materialia*. - 2011. – V. 65. – p. 1093–1096.