


## АТОМІСТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ФОРМУВАННЯ ТА ТЕРТЯ МАТЕРІАЛІВ ІЗ НАНОРОЗМІРНИМИ ПОВЕРХНЯМИ

О. В. Хоменко , М. В. Захаров, М. О. Горпинченко

Сумський державний університет  
вул. Римського-Корсакова, 2, Суми, 40007, Україна,  
e-mail: o.khomenko@mss.sumdu.edu.ua

(Отримано 28 жовтня 2021 р.; в остаточному вигляді — 23 листопада 2021 р.;  
прийнято до друку — 25 листопада 2021 р.; опубліковано онлайн — 11 лютого 2022 р.)

В огляді наведено результати моделювання сольватації наночастинок глибокими евтектичними розчинниками, що діють як стабілізатори наночастинок металів, які забезпечують нову платформу для технологій наночастинок. Викладено систематичні дослідження конфігурації адсорбції, густини розподілу та енергії адсорбції молекул  $H_2O$ ,  $CO_2$ ,  $CH_4$ ,  $N_2$ ,  $C_8H_{18}$  та фторвуглеців  $C_3F_8$  та  $C_5F_{12}$  на поверхні каолініту (0 0 1). Також розглянуто теоретичне вивчення фізико-механічних властивостей нанорозмірних систем, зокрема нановиступів, моношару аморфного вуглецю та наночастинок. Описано ковзання по аморфному поліетілену та кремнію, досліджене методом молекулярної динаміки. Розглянуто залежності сили тертя, що діють на наночастинок, від швидкості, розмірів, зокрема площі контакту, структури й типу матеріалу, а також від напрямку їх зсуву та температури. Описано молекулярно-динамічне моделювання поверхні вуглецевих нанотрубок, хітозану, полівінілацетату, діоксиду титану,  $\alpha$ -кварцу та цеоліту для вирішення прикладних завдань — від контролю реакцій до адресної доставки та створення нових ліків.

**Ключові слова:** атомно-силова мікроскопія, вуглецеві матеріали, тертя, графен, наночастинок, трибологія.

DOI: <https://doi.org/10.30970/jps.26.1302>

### I. ВСТУП

Сучасна наука й техніка розвиваються в напрямі створення нових високоєфективних наноматеріалів та технологічного обладнання на основі фундаментальних фізичних законів взаємодії мікро- і наночастинок, що визначають структуру та властивості конструкційних матеріалів, деталей техніки в умовах експлуатації [1–11]. Фізика, вивчаючи процеси та явища, що відбуваються в різних реальних системах, які складаються з великої кількості об'єктів, і в окремих тілах, розглядає структуру та властивості твердих тіл як деякі змінні характеристики. Процеси та явища, що відбуваються в системах, де тіла контактують один із одним за взаємного переміщення й тертя, мають цілу низку особливостей та є об'єктом вивчення нового напрямку фізики — трибофізики [3, 9, 12–15]. Завдання трибофізики виходять за межі класичної фізики та матеріалознавства, оскільки вона розглядає весь комплекс явищ і процесів у трибосистемах в особливих умовах зовнішнього енергетичного впливу (деформаційних, теплофізичних, дифузійних тощо), що викликають структурно-фазові перетворення, аж до руйнування поверхонь тертя твердих тіл. Це дає змогу визначити трибофізику як один із напрямів трибології — науки про тертя твердих та рідких тіл і процеси, що супроводжують тертя [16, 17]. Актуальність завдань трибології визначається тим, що сучасні прилади систем управління та технологічного обладнання різних галузей подають складні технічні системи. Вони працюють в автоматичному режимі, і пошкодження навіть одного з численних вузлів тертя викликає зупинку всієї системи. Отже, що складніші машини й меха-

нізми, що складніші умови роботи вузлів тертя (трибосистем) сучасних технічних систем (наприклад, у космічних програмах, програмах розвитку нафтогазовидобувної промисловості та інших), то важливіша й відповідальніша роль матеріалознавців щодо вибору методу зміцнювальної обробки та аналізу фізико-хімічних процесів, що відбуваються в умовах тертя.

Структура огляду така. У розділі II описано ефекти, що спостерігаються під час сольватації вуглецевих та металевих наночастинок, у різних розчинниках. Проаналізовано вплив типів матеріалів, розчинників, розмірів та форм наночастинок на приповерхневу поведінку розчинників поблизу занурених частинок. У розділі III розглянуто адсорбцію різних типів рідин на поверхні вуглецевих матеріалів. Показано, що за сприятливих умов адсорбційні властивості останніх можна змінити. Розділ IV присвячено опису механічних та електромагнітних властивостей моношару аморфного вуглецю, які корелюють із перспективними характеристиками графену. Пояснено, які взаємодії дають суттєвий внесок у пружну та пластичну деформацію за ковзання жорсткого індентора по аморфному поліетілену. Вказано, що сила тертя кремнію може досягати мінімального значення за визначеного кута руху. У розділі V обговорено, що вуглецеві нанотрубки можуть модулювати транспортні властивості ліпідних мембран у напрямі селективності. Ефективність методу молекулярної динаміки (МД) продемонстровано під час моделювання орієнтацій та поєднання між хітозаном, полівінілацетатом, діоксидом титану, цеолітом та  $\alpha$ -кварцом, а також для розроблення нових ліків та способів їх доставки.



## II. СОЛЬВАТАЦІЯ НАНОЧАСТИНОК

Сферично-симетрична ультрадисперсна частинка фулерена  $C_{60}$  діаметром 1 нм є предметом досліджень [3] (рис. 1). Опис гідратованих фулеренових структур займає центральне місце в багатьох галузях сучасної біології та медицини. Водночас як частина авторів пророкує світле майбутнє біонанотехнології на основі фулеренів, деякі розсліди порушують питання безпеки, демонструючи токсичні ефекти фулеренів, що корелюють з їхньою здатністю піддаватися агрегації в рідких середовищах живих клітин. Гідрофобна поведінка фулеренів у воді, яку на початку дослідження описують як нерозчинність та осадження, насправді являє собою складний багатомасштабний процес. На молекулярному рівні цей факт ще більше інтригує, тому що неізолюваний фулерен  $C_{60}$  є граничним випадком між малими та великими гідрофобними розчинами. Через низьку розчинність у воді експериментальні вимірювання гідрофобних зв'язків  $C_{60}$  з нанороздільною здатністю є вкрай важким завданням. Тому теоретичні студії залишаються головним джерелом знань про процес у масштабах розчиненої речовини. Моделювання, представлене в роботі [3], описує властивості води, оточеної гідрофобами, і поведінку як первинного фулерена, так і декількох амфіфілів у воді. Серед об'єктів дослідження фулерен є еталонною системою, тоді як вивчення його похідних дозволяє прогнозувати вплив різних чинників, що впливають на гідратацію і, у кінцевому підсумку, їх самоорганізацію в кластери. Отримані в статті результати дають актуальне та цілісне уявлення про основні властивості фулеренових систем, що диспергуються у воді. У статті гідрофобну гідратацію розглянуто з двох поглядів: водної орієнтації та розчинності. Оскільки більшість унікальних властивостей води зумовлені структурою мережі водневих зв'язків та її динамікою, проаналізовано просторові й орієнтаційні аспекти води в сольватних оболонках навколо поверхні розчиненої речовини [4]. Статична локальна структура доводить, що вода перерозподіляється навколо поверхні розчиненої речовини більш впорядковано, ніж у чистій воді. Також розраховано динамічні властивості системи, як-от: поступально-обертальний рух, реорієнтаційна кореляція та кореляційні функції часу перебування молекул води, а також коефіцієнти дифузії [5]. Згідно з розрахунками, спостерігається повільніша динаміка молекул розчинника — уповільнення води поблизу розчинених речовин. Така вода має обмежений рух та не може організовуватися в тетраедричні форми порівняно з водою в об'ємі [6, 7]. Автори виявили відокремлені -ОН групи, які являють собою поверхневі дефекти у водній мережі поблизу гідрофобної верхівки фулеренів. Також спостерігаються великі “сухі” (вільні від молекул води з водневими зв'язками) ділянки  $C_{60}$ , які можна розглядати як ознаку поверхневого осушення. З іншого боку, за топологічними властивостями структури водневих зв'язків виявляється розташування води з утворенням п'яти- та шестичленних кілець у най-

ближчому оточенні поверхні, що вказує на поліпшене структурування води навколо екваторіальної ділянки гідрофобів й поблизу додаткових ланцюжків. На думку авторів [3], вода з водневими зв'язками навколо похідних фулеренів справді може бути охарактеризована як речовина, що має неоднорідну, нелокальну й флюктувальну структуру. Для забезпечення розуміння молекулярного рівня термодинаміки гідратації розчиненої речовини, вільна енергія сольватації визначається для сімейства фулеренових частинок із використанням методу термодинамічного інтегрування. Установлено, що зміна вільної енергії гідратації від'ємна для всіх молекул. Беручи до уваги, що взаємодія між атомами води й осередком фулерена описується лише як дисперсійна, причиною від'ємної вільної сольватаційної енергії може бути сильне притягання Ван-дер-Ваальса між атомами вуглецю та розчинником. Розподіл вуглецевих наночастинок на октані є термодинамічно дуже вигідним порівняно з водою, що передбачає мимовільну дифузю фулеренів із рідкої фази в маслянисту [8].

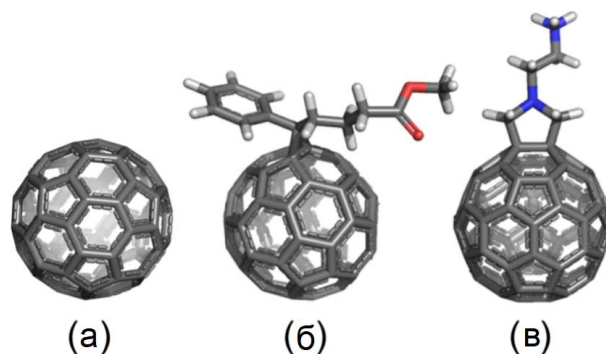


Рис. 1. Структури чистого фулерену (а) та похідних фулерену: (б) метиловий ефір феніл- $C_{61}$ -масляної кислоти, (в) катіон фулеропіролідину (FP2). Для фулеропіролідину “приєднаним” органічним фрагментом є 2-піролідин-1-ілетіламоній. Хлорид аніон в FP2 опущено [3].

Fig. 1. Structures of pristine fullerene (a) and fullerene derivatives: (b) phenyl- $C_{61}$ -butyl ester methyl ester, (c) fulleropyrrolidine cation (FP2). For fulleropyrrolidine, the “attached” organic moiety is 2-pyrrolidin-1-ylethylammonium. Chloride anion of FP2 is neglected [3].

У роботі [9] вивчена сольватація металевих наночастинок у глибоких евтектичних розчинниках за допомогою моделювання методом молекулярної динаміки [10]. Автори проаналізували вплив типів металів, розчинників глибокої евтектики, розмірів і форм частинок. Ефективна сольватація була досягнута для всіх розглянутих випадків, водночас сольватаційна структура характеризується першою сольватною оболонкою, багатою на молекули відповідного донора водневого зв'язку, за якою розташована друга оболонка з властивостями, близькими до об'ємних рідких фаз. Установлено, що руйнівний ефект наночастинок обмежений цими двома сольватними шарами, а рідина, що залишилася, зберігає свою воднево-зв'язувальну ме-

режу. Формування цього сильного першого сольватаційного шару ґрунтується на взаємодіях Леннарда-Джонса між великими наночастинками й донорами водневих зв'язків і подекуди на міжмолекулярних силах із вільними аніонами й катіонами. Виявлено, що ефективна сольватація наночастинок зберігається для всіх досліджених металів (Au, Ag, Pd, Pt та Ni) [11–15] й для розглянутих донорів водневих зв'язків, хоча в деяких випадках, як-от: наночастинки Ni або маленова кислота, сольватація менш ефективна. Збільшення розміру наночастинок зменшує неоднорідність у складі першої сольватної оболонки, забезпечуючи переважну наявність як молекул-донорів водневих зв'язків, так й акцепторів водневих зв'язків. Аналогічно аналіз впливу форми наночастинок на сольватацію вказує, що сферичні наночастинки приводять до ефективнішої сольватації порівняно з ікосаедричною. Нарешті, молекулярно-динамічне дослідження сольватації концентрованого розчину наночастинок у глибоких евтектичних розчинниках показало, що навіть для цих концентрованих розчинів глибокі евтектичні розчинники можуть сольватувати металеві наночастинки, екрануючи взаємодію між наночастинками та перешкоджаючи їхній агрегації в досліджуваному мікросекундному діапазоні моделювання. Отже, молекули глибоких евтектичних розчинників можуть ефективно сольватувати різні типи металевих наночастинок, діючи як їхні стабілізатори й затримуючи їх агрегацію, а отже, їх можна розглядати як відповідну матрицю для розробки стабільного розчину металевих наночастинок із контрольованим розміром частинок.

### III. АДСОРБЦІЯ НАНОЧАСТИНОК

У статті [18] використано метод молекулярної динаміки для вивчення адсорбції та збагачення семи типів молекул рідини на поверхні каолініту [19]. Енергія зв'язку, відстань адсорбції та вільна енергія молекул води, вуглекислого газу, метану, азоту, фтор вуглеців, як-от октафторпропан й перфленапент, а також ізооктану на поверхні каолініту (0 0 1) були розраховані під впливом температури й тиску в резервуарі. Також проаналізована термодинамічна стабільність адсорбційної конфігурації. Під час моделювання канонічного ансамблю  $NVT$  протягом 40 нс виявлено, що молекули рідини демонструють стратифіковану адсорбційну конфігурацію на поверхні каолініту (0 0 1) (рис. 2). У першому адсорбційному шарі молекули рідини були у вищій потенціальній ямі вільної енергії, а температура й тиск не мали значного впливу на потенціальні ями та енергетичні бар'єри, що вказувало на адсорбований фазовий стан із вищою стабільністю конфігурації. Для другого, третього і т.д. адсорбційних шарів потенціальна яма вільної енергії глибша та рідина перебуває в перехідному фазовому стані з нижчою стабільністю конфігурації. Результати розрахунку енергії адсорбції та вільної енергії вказують, що сім рідин адсорбуються на поверхні каолініту

(0 0 1) в порядку: вода — октафторпропан — перфленапент — ізооктан — вуглекислий газ — метан — азот. Молекули води й фторвуглеців мають набагато більшу енергію зв'язку, ніж молекули октафторпропану й метану, які можуть витіснити молекули нафти й газів у резервуарах каолініту, тоді як діоксид вуглецю може витіснити тільки молекули метану, адсорбовані на поверхні каолініту. За підвищення температури системи енергія зв'язку молекул води та молекул октафторпропану значно зменшилась, але енергія зв'язку молекул перфленапенту, ізооктану, вуглекислого газу та метану збільшилась на 20 %, 36 %, 50 % та 90 %, відповідно. Автори зробили висновок, що тільки заведення та витіснення хімічним агентом перфленапенту може поліпшити нафтовіддачу в умовах високих температури та тиску. Результати моделювання показали, що температура та тиск мають важливий вплив на характеристики збагачення рідини на поверхні каолініту (0 0 1).

У роботі [20] автори для дослідження адсорбції води та багатокомпонентних сумішей в умовах, що становлять типові процеси уловлювання вуглецю, використовують раніше розроблену модель активованого вуглецю з великою площею поверхні, засновану на випадковій упаковці невеликих фрагментів вуглецевого листа, функціоналізованих гідроксильними поверхневими групами [21]. Адсорбція води ініціюється та відбувається за рахунок зростання кластерів навколо поверхневих груп, яка переважно регулюється взаємодіями водневих зв'язків. Навпаки, енергетично вигідні розташування для молекул вуглекислого газу відізняються від таких для води, та основний внесок роблять взаємодії Леннарда-Джонса з протяжними поверхніми фрагментів. Це пояснює, чому в широкому діапазоні умов невелика кількість води істотно не впливає на адсорбцію діоксиду вуглецю та інших частинок в активованому вуглеці. За результатами досліджень різних процесів уловлювання вуглецю, що моделюється, матеріал виявляє відмінні властивості для вловлювання перед спалюванням через велику місткість за високого тиску та інших сприятливих характеристик. Також автори встановили, що кінетичні аспекти адсорбції відіграють важливу роль у характеристиках матеріалу в реальному процесі поділу [22–24]. Наявність полярних груп сильно впливає на формування кластерів та адсорбцію води. За відсутності груп кількість кластерів води зменшується, а ізотерма адсорбції, включаючи місце капілярної конденсації, зміщується в бік набагато вищого тиску. У попередніх дослідженнях показано, що тип функціональної групи практично не впливає на вуглекислий газ, й це дослідження пояснює, чому ця взаємодія не локалізована, а загальний вплив поверхневої групи — просте посилення полярності матеріалу. Автори [20] припускають, що адсорбція води, навпаки, повинна сильно залежати від типу, розташування та доступності поверхневих груп. Фактично, це додаткові параметри, які можна модулювати в матеріалі, щоб поліпшити узгодження результатів моделювання та експериментів.

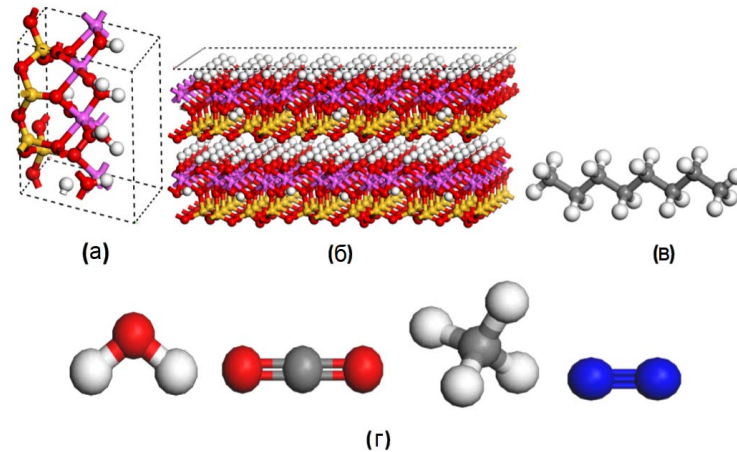


Рис. 2. Кристалічна структура комірки каолініту (а), (0 0 1) модель поверхневої суперкомірки (б), структурна модель октану (в) та чотири молекули рідини H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> та N<sub>2</sub> (г) [18]  
 Fig. 2. The crystal structure of kaolinite cell (a), the (0 0 1) surface supercell model (б), the structural model of octane (в), and four liquid molecules H<sub>2</sub> O, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and N<sub>2</sub> (г) [18]

#### IV. ТЕРТЯ І СИНТЕЗ АМОΡФНИХ ТА НЕСУМІРНИХ ПОВЕРХОНЬ

У статті [25] описано синтез за допомогою лазерного хімічного осадження з газової фази сантиметрового, автономного, безперервного та стабільного моношару аморфного вуглецю, топологічно відмінного від неупорядкованого графену. На відміну від об'ємних матеріалів, структуру одношарового аморфного вуглецю можна визначити за допомогою зображень з атомною роздільною здатністю. Обширна характеристика за допомогою рамановської й рентгенівської спектроскопії та просвічувальної електронної мікроскопії демонструє повну відсутність далекого порядку та трикоординатну структуру з широким розподілом довжин зв'язків, валентних кутів й п'яти-, шести-, семи- та восьмичленні кільця. Розподіл кілець не є безперервною випадковою мережею Захаріасена, а нагадує модель (нано)кристаліту, що конкурує. Автори створили відповідну модель, яка дозволяє розраховувати властивості моношару аморфного вуглецю за допомогою теорії функціонала густини відповідно до спостережень. Прямі вимірювання підтверджують, що він ізолювальний, а значення питомого опору аналогічні значенням питомого опору нітриду бору, вирощеного методом хімічного осадження з газової фази. Одношаровий аморфний вуглець, на диво, стійкий та деформується з високою межею міцності на розрив без поширення тріщин від точки руйнування. Відмінні фізичні властивості цього стабільного, одношарового аморфного вуглецю можуть виявитися корисними для створення бар'єрів проникнення й дифузії в пристроях магнітного запису та гнучкій електроніці [26].

У статті [27] методом молекулярної динаміки змодельовано ковзання жорсткого індентора по аморфному поліетилену (рис. 3). Результати моделювання вказують, що тертя переважно складається з сил індентора та адгезії [28]. Автори встановили, що середня сила тертя при адгезійному контакті більша, ніж при

контакті без тертя через ефект адгезії. Різниця середньої сили тертя між адгезійним контактом й контактом без тертя збільшується зі збільшенням глибини втиснення через дію сили індентора. Пружна деформація аморфного поліетилену в зоні когезії пов'язана з енергією взаємодії Ван-дер-Ваальса, тоді як пластична деформація більш визначається енергією кута зв'язку й двогранною енергією молекулярного ланцюга аморфного поліетилену [29]. Молекулярні ланцюги аморфного поліетилену витягуються вздовж напрямку ковзання й агломеруються в напрямку втиснення. Гнучкість молекулярних ланцюгів збільшується з підвищенням температури та сприяє легшому поверненню молекулярних ланцюгів у початковий стан.

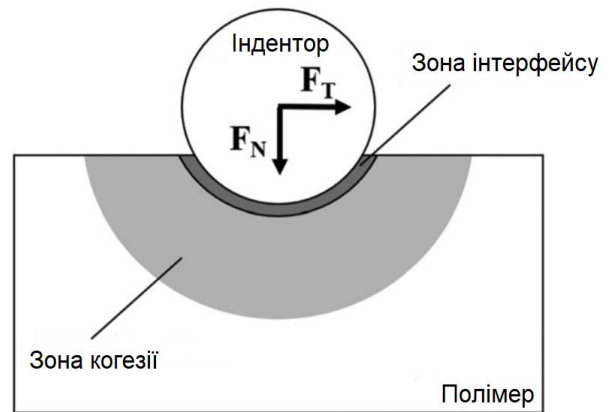


Рис. 3. Схематичне зображення тертя ковзання полімеру; тертя походить від двох ділянок: зони інтерфейсу (адгезійне тертя) та когезійної зони (тертя орання) [27]  
 Fig. 3. Schematic illustration of the sliding friction of polymer; the rubbing derives from two regions: interface section (adhesive friction) and cohesive section (plough rubbing) [27]

У статті [30] описано дослідження тертя ковзання в малих системах атомів кремнію в наномасштабі. Спочатку була створена модель молекулярно-динамічної імітації з чотирма гармонічними пружини-

нами, включаючи три пружини з нормального, поперечного та горизонтального напрямків та торсійну пружину (рис. 4), де верхні атоми були вільними, а тепловими рухами не хетували. Автори зробили два висновки щодо сили тертя, що змінюється з кутом повороту між кремнієвими наконечником та підкладкою й температурою поверхні, яку отримали під час моделювання. По-перше, сили тертя ковзання є анізотропними щодо кута повороту, коли кремнієвий наконечник ковзає по кремнієвій підкладці над несумірними контактними поверхнями, а при куті повороту  $45^\circ$  розсіювання енергії досягає мінімуму, тим часом сили тертя досягають мінімального значення, яке можна назвати суперзмащуванням. По-друге, сили тертя ковзання припиняють зменшуватися з підвищенням температури за однакового кута повороту, коли кремнієвий наконечник ковзає по кремнієвій підкладці над несумірними контактними поверхнями. Фрикційні сили залежать головно від ступеня сумірності контактних поверхонь, і вплив температури на сили тертя є тривіальним [31, 32].

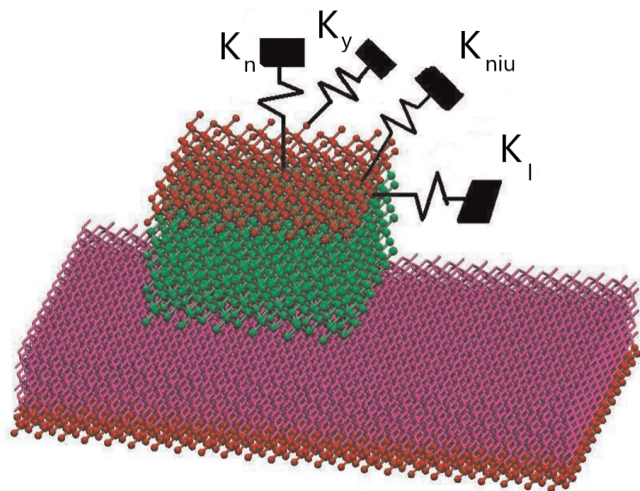


Рис. 4. Схема силіконового наконечника, що ковзає по кремнієвій підкладці [30]

Fig. 4. The shape of silicon tip moving over the silicon film [30]

## V. ЗАСТОСУВАННЯ У БІОФІЗИЦІ

Зважаючи на те, що в експерименті нанооб'єктам часто неможливо задавати потрібну поведінку, особливої актуальності в наш час набувають теоретичні методи аналізу, що дозволяють прогнозувати еволюцію властивостей наночастинок, колективні процеси їх самоорганізації в наноструктури, режими руху наночастинок, їх взаємодію з навколишнім середовищем тощо. Дослідження поведінки нанорозмірних об'єктів у біофізиці є актуальним, оскільки дає змогу звизити ділянку досліджуваних параметрів, спрогнозувати ймовірні результати експерименту та їхні результати можуть бути використані під час виконання багатьох прикладних завдань – від контролю проходження реакцій до адресної доставки ліків [1]. Відповід-

но, у статті [33] описано атомістичне моделювання окремих поринів вуглецевих нанотрубок (ВНТ) із різною довжиною та функціоналізацією, а також пар та кватретів ВНТ [34]. Автори провели моделювання вбудованих у мембрану ВНТ із використанням великоблочної MARTINI-сумісної моделі [35]. Як в атомістичній, так й у великоблочній моделях спостерігали яскраво виражені кільцеві ліпідні оболонки навколо ВНТ (рис. 5). З'ясовано, що вплив функціоналізації та хіральності ВНТ на оболонку незначний. Отже, міцна структура ліпідів є універсальною особливістю для поринів ВНТ. Під час моделювання положення та стабільність поринів у ліпідному бішарі залежали від його довжини та гідрофобності функціональних груп на краях. Виявлено, що за атомістичного та великоблочного моделювання ВНТ мінімізують вплив води на їхню гідрофобну поверхню. Для контролю розкриття поринів ВНТ використовувалися різні види функціоналізації полярного краю. Полярні групи допомагають запобігти блокуванню коротких поринів головними ліпідними групами, зберігають пори відкритими і, отже, збільшують ефективність ВНТ-опосередкованого переміщення крізь мембрану. Заряджені групи притягують йони, які можуть блокувати вузькі пори та знижувати водонепроникність. Як наслідок, функціоналізація полярних країв впливає на структуру вбудовування та проникність нанопор, вбудованих у ліпідну мембрану, і, своєю чергою, модулює транспортні властивості, наприклад, роблячи пори селективними. Утворення вузлів ВНТ всередині мембрани або парування поринів ВНТ приводить до стабільних конфігурацій, що охоплюють мембрану, з порами, відкритими для розчинників. Упаковка ВНТ в ґратчастій структурі стабілізує її вертикальну орієнтацію. Ефект нашарування ліпідів навколо цих аксіально орієнтованих ВНТ принаймні так само сильний, як навколо ізольованих поринів, й може робити стабілізувальний та структурувальний вплив на ансамблі. Отже, автори припускають, що більша концентрація поринів ВНТ збільшить проникність нанотрубок. Однак такі пучки ВНТ або більш протяжні масиви змінюють механічні властивості мембрани. На закінчення дослідники продемонстрували, що порини ВНТ роблять сильний вплив на ліпіди навколишньої мембрани. Виявлено загальні принципи, яким повинні відповідати штучні водні канали, утворені з поринів ВНТ, що можуть стати підґрунтям для подальших експериментів.

У дослідженні [36] автори вивчали взаємозв'язок між структурою та поглинанням загальної поверхні модифікаторів хітозану, полівінілацетату та діоксиду титану ( $\text{TiO}_2$ ) з поверхнею  $\alpha$ -кварцу за допомогою моделювання методом молекулярної динаміки [37]. Також досліджені орієнтації й поєднання, отримані із структур між модифікованими  $\alpha$ -кварцом та кристалітами цеоліту ZSM-5. Результати показують, що полівінілацетат є нелінійною органічною макромолекулою з великою кількістю гідроксильних груп на її поверхні, які легко прилипають до поверхні підкладки та агломерату. Хітозан — це прямолінійна структу-

ра, що містить велику кількість гідроксильних та аміногруп, які легко накопичуються та поширюються на поверхні підкладки, внаслідок чого утворюється один модифікований шар агента товщиною 12 Å й подвійний з товщиною 20 Å.  $\text{TiO}_2$  не тільки утворює водневі зв'язки та комплекси з підкладкою, але також взаємодіє між собою, утворюючи щільний модифікаційний шар. Автори спостерігають, що велика кількість стабільних хімічних зв'язків  $\text{Ti-O-Si}$  утворюється між модифікованим шаром неорганічного маломолекулярного  $\text{TiO}_2$  та поверхнею  $\alpha$ -кварцу, який ущільнив та стабілізував прикріплену плівку ZSM-5. Щобільше, кут орієнтації розраховано для нанокристалічного ядра ZSM-5 на модифікованому  $\alpha$ -кварці, який підтвердив, що орієнтація на  $\beta$ -вісь нанокристалічного ядра ZSM-5 була найбільшою на поверхні підкладки, модифікованої  $\text{TiO}_2$ . Вчені вивчили вплив температури модифікаторів у побудованих матеріалах та спостерігали різницю в адсорбційному стані  $\text{TiO}_2$  за різних модифікованих температур. Також у статті обговорено каталітичні властивості матеріалів, виготовлених відповідними методами перетворення метанолу в ароматичні речовини. Застосовуючи моделювання методом молекулярної динаміки, автори отримали точнішу й переконливішу інформацію про  $\beta$ -орієнтоване зростання ZSM-5 кристалітів, що сильно залежить від модифікаторів поверхні. Органічна модифікація утворює модифікаторний шар зшиванням водневого зв'язку з підкладкою, на площинність модифікованого шару сильно впливає тип та концентрація модифікатора. Неорганічний модифікатор не лише не утворює водневого зв'язку й складної взаємодії з підкладкою, але також взаємодіє з іншими, утворюючи щільний шар модифікатора, а на ступінь герметичності шару суттєво впливає температура [11, 38]. Коли полівінілацетат утворює однорідний єдиний модифікований шар товщиною 10 Å, відбувається зшивання, і модифікація шару агента стає неоднорідною.

У роботі [39] наведені результати моделювання методом молекулярної динаміки та обговорено, як обчислювальні методи використовували для прогнозування потенційних кандидатів на ліки, а також під час розробки різних методів доставки ліків. З розвитком усе потужніших комп'ютерів, усе більші та більші системи можуть піддаватися молекулярному моделюванню, а системи можуть моделюватися досить довго. Із часом моделювання тривалістю одна мілісекунда буде звичайним явищем, та під час моделювання методом МД можна спостерігати явища тривалого часу. Молекулярне моделювання, крім тривалого, також має бути точним. Проводиться значний обсяг роботи з розробки все точніших силових полів, що допомогло б поліпшити кількісні можливості моделювання МД. Такими прикладами є силові поля, як-от: ff99SB-ILDN та водні моделі, як-от TIP4P-D. Розробка таких методів, як постійне рН МД, допомагає моделювати системи, які ближче за поведінкою до своїх експериментальних аналогів. Розробляються методології гібридного моделювання, подібно прискореному

керваному МД, які поєднують переваги багатьох методів для створення ефективніших. З огляду на ці та багато інших подій, що стрімко відбуваються, симуляції МД можуть зіграти ефективнішу роль у відкритті нових ліків [40].

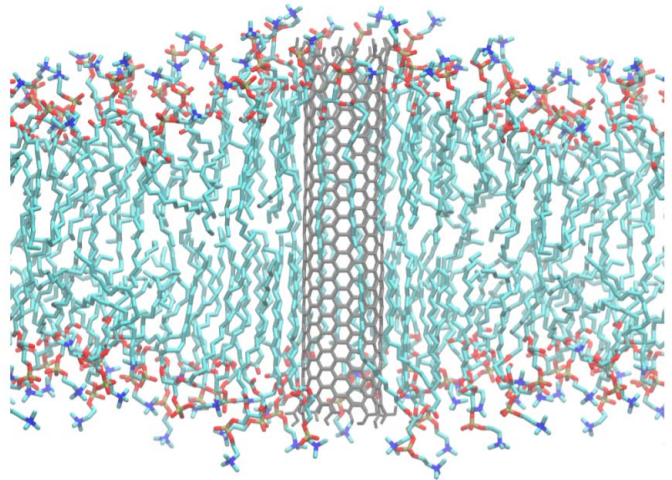


Рис. 5. Сідло ВНТ довжиною 4.5 нм із кінцевим закінченням  $\text{COOH}$ , вбудоване у ліпідну 1-пальмітоїл-2-олеїлово-гліцєро-3-фосфохолін мембрану. Знімок, зроблений під час атомістичного моделювання через 240 нс від початку [33].

Fig. 5. Armchair carbon nanotube of 4.5 nm length with  $\text{COOH}$  end termination incorporated in a 1-Palmitoyl-2-oleoyl-sn-glycero-3-phosphocholine lipid membrane. Structure taken from an atomistic modeling after 240 ns [33]

## VI. ВИСНОВКИ

У роботах, обраних для огляду, проаналізовано вплив типу металу, типу глибокого евтектичного розчинника, розміру частинок та форми на трибологічні властивості. Для всіх розглянутих випадків зроблено висновок про ефективну сольватацію зі структурою сольватації, що характеризується першою сольватаційною оболонкою, багатою молекулами відповідного донора водневого зв'язку, а також другою оболонкою із властивостями, близькими до об'ємних рідких фаз. Пояснено, чому в широкому діапазоні умов невелика кількість води не має суттєвого впливу на адсорбцію вуглекислого газу та інших видів в активованому вугіллі. З досліджень різних процесів захоплення вуглецю матеріал моделі показує перспективні властивості попереднього згоряння завдяки великій потужності за високих тисків та інших сприятливих характеристик. Для жорсткого індентора описано механізми тертя під час контакту та ковзання над аморфним поліетиленом за різних температур та глибин втиснення. Результати вказують, що значні трибологічні механізми аморфного поліетилену пов'язані з енергією молекулярного ланцюга та станом еволюції молекулярної конформації. Оскільки фрикційна анізотропія є фундаментальною властивістю, розглянуто залежність сили тертя від напрямку зсуву в наноси-



стемах атомів кремнію та виявлено умови реалізації суперзмащування. Показано, що порини вуглецевих нанотрубок можуть становити штучні водні канали та активізувати мембранні процеси. Крім того, шари хітозану, полівінілацетату, діоксиду титану та цеоліту на поверхні  $\alpha$ -кварцу по-різному впливають на проникність останнього.

Відомо, що слабкістю феноменологічних моделей є те, що для їх застосування необхідні припущення, які можуть призвести до некоректних результатів. Крім того, феноменологічний підхід зазвичай дає лише якісний опис процесів на наномасштабі. Як впливає з проведеного огляду, комп'ютерне моделювання методом молекулярної динаміки є альтернативним підходом теоретичного дослідження явищ на атомарному

рівні, оскільки подає компроміс між аналітичними моделями й експериментальними умовами та широко використовується. Щобільше, реалізація програмних рішень моделей за допомогою паралельних алгоритмів дасть змогу проводити потужні обчислення для відносно великих систем й уникнути проведення дорогих експериментів.

**Подяка.** Робота підтримана МОН України в межах проєктів “Атомістичні та нелінійні моделі формування та тертя наносистем” і “Механізми формування та моделювання структурного стану плівок тугоплавких сполук із прогнозованими механічними характеристиками” (№ 0122U000776).

- 
- [1] A. E. Filippov, S. N. Gorb, *Combined Discrete and Continual Approaches in Biological Modelling* (Springer, Cham, 2020); <https://doi.org/10.1007/978-3-030-41528-0>.
- [2] G.-P. Ostermeyer, V. L. Popov, E. V. Shilko, O. S. Vasiljeva, *Multiscale Biomechanics and Tribology of Inorganic and Organic Systems* (Springer, Cham, 2021); <https://doi.org/10.1007/978-3-030-60124-9>.
- [3] S. R. Varanasi, O. A. Guskova, A. John, J.-U. Sommer, *J. Chem. Phys.* **142**, 224308 (2015); <https://doi.org/10.1063/1.4922322>.
- [4] S. Canuto, *Solvation Effects on Molecules and Biomolecules, Computational Methods and Applications* (Springer, Dordrecht, 2008); <https://doi.org/10.1007/978-1-4020-8270-2>.
- [5] A. V. Khomenko, D. V. Boyko, M. V. Zakharov, *J. Frict. Wear* **39**, 152 (2018); <https://doi.org/10.3103/S106836661802006X>.
- [6] A. V. Khomenko, I. A. Lyashenko, V. N. Borisyuk, *Fluct. Noise Lett.* **9**, 19 (2010); <https://doi.org/10.1142/S0219477510000046>.
- [7] A. V. Khomenko, I. A. Lyashenko, *Condens. Matter Phys.* **9**, 695 (2006); <https://doi.org/10.5488/CMP.9.4.695>.
- [8] A. I. Olemskoi, O. V. Yushchenko, A. Yu. Badalyan, *Theor. Math. Phys.* **174**, 386 (2013); <https://doi.org/10.1007/s11232-013-0033-1>.
- [9] M. Atilhan, S. Aparicio, *J. Phys. Chem. C* **122**, 18029 (2018); <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b02582>.
- [10] A. S. Pensado, A. A. H. Padua, *Angew. Chem.* **123**, 8842 (2011); <https://doi.org/10.1002/anie.201103096>.
- [11] A. D. Pogrebnyak, A. G. Ponomarev, A. P. Shpak, Y. A. Kunitskii, *Phys.-Usp.* **55**, 270 (2012); <https://doi.org/10.3367/ufne.0182.201203d.0287>.
- [12] A. Khomenko, M. Zakharov, D. Boyko, B. N. J. Persson, Beilstein J. Nanotechnol. **9**, 1239 (2018); <https://doi.org/10.3762/bjnano.9.115>.
- [13] A. V. Khomenko, M. V. Zakharov, K. P. Khomenko, Y. V. Khyzhnya, P. E. Trofymenko, in: *Proceedings of the IEEE 8th International Conference on Nanomaterials: Application Properties (NAP'18)* (IEEE, USA) **4**, 04NNLS15-1-4 (2018); <https://doi.org/10.1109/NAP.2018.8915102>.
- [14] A. Khomenko, M. Zakharov, B. N. J. Persson, *Tribol. Lett.* **67**, 113 (2019); <https://doi.org/10.1007/s11249-019-1226-z>.
- [15] A. V. Khomenko, N. V. Prodanov, B. N. J. Persson, *Condens. Matter Phys.* **16**, 33401 (2013); <https://doi.org/10.5488/CMP.16.33401>.
- [16] B. N. J. Persson, *Sliding Friction. Physical Principles and Applications* (Springer-Verlag, Berlin, 2000); <https://doi.org/10.1007/978-3-662-04283-0>.
- [17] V. L. Popov, *Kontaktmechanik und Reibung. Ein Lehr- und Anwendungsbuch von der Nanotribologie bis zur numerischen Simulation* (Springer, Berlin, Heidelberg, 2009); <https://doi.org/10.1007/978-3-540-88837-6>.
- [18] Y. Ma, G. Lu, C. Shao, X. Li, *Fuel* **237**, 989 (2019); <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.10.063>.
- [19] B. Zhang, J. Kang, T. Kang, *Appl. Surf. Sci.* **439**, 792 (2018); <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.12.239>.
- [20] E. Di Biase, L. Sarkisov, *Carbon* **94**, 27 (2015); <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.06.056>.
- [21] A. L. Chaffee *et al.*, *Int. J. Greenhouse Gas Control* **1**, 11 (2007); [https://doi.org/10.1016/S1750-5836\(07\)00031-X](https://doi.org/10.1016/S1750-5836(07)00031-X).
- [22] O. Mazur, L. Stefanovich, *Physica D* **424**, 132942 (2021); <https://doi.org/10.1016/j.physd.2021.132942>.
- [23] A. V. Khomenko, I. A. Lyashenko, V. N. Borisyuk, *Ukr. J. Phys.* **54**, 1139 (2009).
- [24] A. V. Khomenko, I. A. Lyashenko, *Phys. Lett. A* **366**, 165 (2007); <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2007.02.010>.
- [25] C.-T. Toh *et al.*, *Nature* **577**, 199 (2020); <https://doi.org/10.1038/s41586-019-1871-2>.
- [26] I. P. Herman, *Chem. Rev.* **89**, 1323 (1989); <https://doi.org/10.1021/cr00096a005>.
- [27] S. Zhan *et al.*, *Soft Matter* **15**, 8827 (2019); <https://doi.org/10.1039/c9sm01533g>.
- [28] D. Hossain, M. A. Tschopp, D. K. Ward, *Polymer* **51**, 6071 (2010); <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.10.009>.
- [29] A. V. Khomenko, D. S. Troshchenko, L. S. Metlov, P. E. Trofymenko, *Nanosistemi, Nanomater. Nanotechnologii* **15**, 203 (2017); <https://doi.org/10.15407/nnn.2017.15.203>.
- [30] L. Chen, Y. Wang, H. Bu, Y. Chen, *Proc. Inst. Mech.*

- Eng. N **227**, 130 (2013); <https://doi.org/10.1177/1740349913482117>.
- [31] M. Hirano, K. Shinjo, Phys. Rev. B **41**, 11837 (1990); <https://doi.org/10.1103/physrevb.41.11837>.
- [32] A. V. Khomenko, I. A. Lyashenko, J. Frict. Wear **31**, 308 (2010); <https://doi.org/10.3103/S1068366610040100>.
- [33] M. Vögele, J. Köfinger, G. Hummer, Faraday Discuss. **209**, 341 (2018); <https://doi.org/10.1039/C8FD00011E>.
- [34] G. Hummer, J. C. Rasaiah, J. P. Noworyta, Nature **414**, 188 (2001); <https://doi.org/10.1038/35102535>.
- [35] K. Goossens, H. Winter, J. Chem. Inf. Model. **58**, 2193 (2018); <https://doi.org/10.1021/acs.jcim.8b00639>.
- [36] J. Wu *et al.*, Front. Chem. **7**, 746 (2019); <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00746>.
- [37] S. Feng, T. Bein, Nature **368**, 834 (1994); <https://doi.org/10.1038/368834a0>.
- [38] A. A. Goncharov, A. N. Yunda, H. Komsta, P. Rogalski, Acta Phys. Pol. A **132**, 270 (2017); <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.132.270>.
- [39] A. Hospital, J. R. Goñi, M. Orozco, J. Gelpi, Adv. Appl. Bioinform. Chem. **2015**, 37 (2015); <https://doi.org/10.2147/AABC.S70333>.
- [40] G. Sliwoski, S. Kothiwale, J. Meiler, E. W. Lowe, Pharmacol. Rev. **66**, 334 (2013); <https://doi.org/10.1124/pr.112.007336>.

## ATOMISTIC MODELING OF FORMATION AND FRICTION OF MATERIALS WITH NANODIMENSIONAL SURFACES

A. V. Khomenko, M. V. Zakharov, M. O. Gorpichenko  
*Sumy State University,  
 2, Rymnskyi-Korsakov St., Sumy, UA-40007, Ukraine*

The review presents the results of modeling of the solvation of nanoparticles with deep eutectic solvents that act as stabilizers of metal nanoparticles, which provide a new platform for nanoparticle technology. It is calculated that there is a slower dynamics of solvent molecules, i.e., a slowing down of water near solutes. Such water has limited movement and cannot be organized into tetrahedral forms, in contrast to water in volume. Also, the paper describes systematic studies of the adsorption configuration, distribution density and adsorption energy of molecules H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, C<sub>8</sub>H<sub>18</sub> and fluorocarbons C<sub>3</sub>F<sub>8</sub> and C<sub>5</sub>F<sub>12</sub> on the surface of kaolinite (0 0 1). Water adsorption is initiated and occurs due to the growth of clusters around surface groups, which is mainly regulated by the interactions of hydrogen bonds. Further, the paper investigates theoretically physical and mechanical properties of nanoscale systems, in particular, nanotips, amorphous carbon monolayer and nanoparticles. It is shown that the single-layer amorphous carbon is surprisingly stable and is deformed with a high ultimate strength without the propagation of cracks from the point of failure. The sliding on amorphous polyethylene and silicon studied using the method of molecular dynamics is described. The paper also discusses the dependencies of the friction force, acting on nanoparticles, on their velocity and sizes, in particular, the contact area, the structure and the type of the material, as well as on the direction of their shear and temperature. At an angle of rotation 45°, the silicon friction forces reach a minimum value, which can be termed superlubricity. The molecular dynamics modeling of the surface of carbon nanotubes, chitosan, polyvinyl acetate, titanium dioxide,  $\alpha$ -quartz and zeolite is described to solve application problems ranging from reaction control to targeted delivery and creation of new drugs. The general principles have been identified that artificial water channels made of carbon nanotubes porins must satisfy, which can serve as a basis for further experiments. The organic modification mainly forms a modifier layer by crosslinking the hydrogen bond with the substrate, the flatness of the modified layer is strongly influenced by the type and concentration of the modifier.

**Key words:** atomic force microscopy, carbon-based materials, friction, graphene, nanoparticles, tribology.