

## КОНКУРСНА РОБОТА

для участі у Всеукраїнському конкурсі студентських наукових робіт з галузей  
знань і спеціальностей

ШИФР РОБОТИ: **СРІБЛО**

### **МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМІЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ ГОСТРОКУТНИХ НАНОЧАСТИНОК СРІБЛА**

## Анотація

У роботі розглянуті кристалічні структури гострокутних наночастинок срібла із досконалою гранецентрованою кубічною упаковкою атомів та їх макроскопічна морфологічна стабільність. Гострокутні наночастинок срібла представлені у формі кубів та біпірамід, та порівнюються із квазісферичними наночастинок подібного розміру, за допомогою методу класичного молекулярно-динамічного (МД) моделювання. Досліджено серію нанокубів (AgNC), що містять від 63 до 1099 атомів. Проведене МД моделювання свідчить про те, що початкові досконалі кристалічні структури, які складаються із більш ніж 256 атомів, зберігають свою первинну форму. На відміну від цього нанокуби, які складаються із менш ніж 172 атомів, демонструють миттєву втрату кубічної форми і повне перетворення у аморфну структуру. Для наночастинок біпірамідальної та квазісферичної форми, що склалися від 38 до 1272 атомів така морфологічна перебудова не відбувалася. Аналіз енергії зв'язку поверхневих атомів срібла показав, що перетворення досконалої кубічної форми в округлу та згладжену пов'язане зі схильністю кутових атомів до збільшення своїх координаційних чисел. Встановлено, що у водному середовищі кубічні наночастинок частково втрачають ідеальну форму; однак, полімерне покриття з *полі*-вінілового спирту (ПВС) зберігає початкову кубічну морфологію наночастинок. За результатами МД моделювання показано, що ПВС є досить ефективним стабілізатором срібних наночастинок стрижневидної форми. Зрештою, отримані результати дозволяють прогнозувати фізико-хімічні параметри синтезованих гострокутних наночастинок срібла та допомагають покращити розуміння ролі органічних полімерних агентів, що захищають поверхню наночастинок у водному середовищі.

Роботу викладено на 28 сторінках, вона містить 12 малюнків, 1 таблицю, та 60 використаних наукових джерел.

**Ключові слова:** срібло, наночастинок, нанокуб, нанобіпіраміда, ГЦК, гострокутний, молекулярно-динамічне моделювання, ПВС.

## Зміст

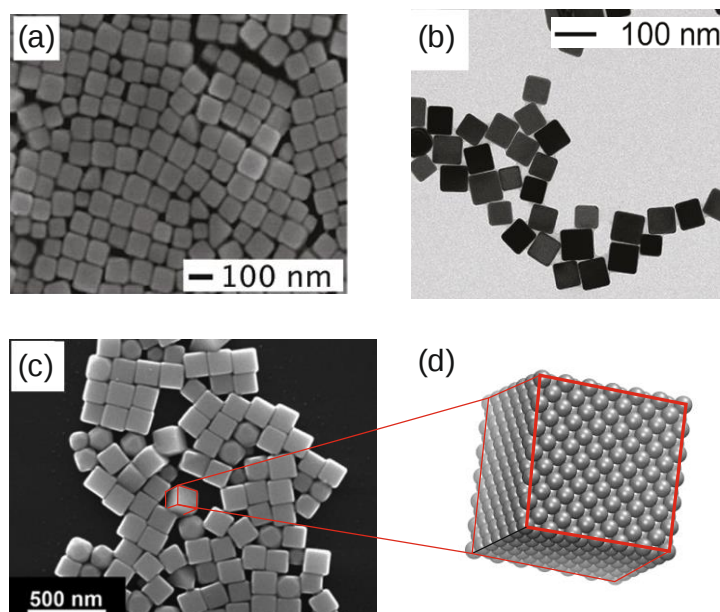
|                                                                                                                      |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Вступ                                                                                                                | 3  |
| Процедура молекулярно-динамічного моделювання                                                                        | 5  |
| Результати та аналіз наукових досліджень                                                                             | 7  |
| 1. Нанокуби срібла як об'єкт дослідження                                                                             | 7  |
| 1.1. Порівняльний аналіз молекулярно-динамічного моделювання макроскопічної морфологічної стійкості нанокубів срібла | 7  |
| 1.2. Функція радіального розподілу Ag-Ag                                                                             | 9  |
| 1.3. Середньоквадратичний розподіл розташування атомів Ag                                                            | 10 |
| 1.4. Енергія зв'язку одиничного атома срібла зі всією системою                                                       | 13 |
| 1.5. Координаційне число атомів срібла у наночастинці                                                                | 15 |
| 1.6. Вплив оточення на морфологічну стійкість наночастинки                                                           | 16 |
| 2. МД моделювання нанострижнів срібла                                                                                | 18 |
| Висновки                                                                                                             | 20 |
| Список посилань                                                                                                      | 21 |

## Вступ

Наночастинки срібла (AgNPs) привертають все більшу увагу завдяки своїм незвичайним властивостям, що сприяє їх застосуванню в багатьох напрямках, починаючи від спектроскопічних методів, що базуються на комбінаційному Раманівському розсіюванні та посиленій флуоресценції, а також численних застосувань у медико-біологічній галузі: використання *in vivo* клітинних зображень та хімічних сенсорів [1-3].

Останніми роками особлива увага приділяється синтезу та вивченню гострокутних наночастинок [4], які мають широке застосування завдяки їх оптичним, електронним та каталітичним властивостям; останні сильно залежать від кількості складових атомів та морфології [1, 5-7]. Приклад нанокубів срібла, отриманих з використанням скануючої електронної мікроскопії (SEM) наведений на малюнку 1. Класична хімія дозволяє регулювати ці властивості, змінюючи форму, співвідношення кількості кутів та ребер, що призводить до великих перспектив для їх застосування у багатьох промислових і технологічно важливих процесах, починаючи від хімічної техніки до нанонауки [8-11]. Проте, складний взаємозв'язок між фізико-хімічними властивостями, такими як розмір, морфологія, заряд та хімічне оточення часто ускладнюють інтерпретацію експериментальних результатів [6, 7].

Виходячи з вище сказаного, незважаючи на суттєвий прогрес, досягнутий у хімічному виробництві гострокутних срібних наноструктур, залишається не до кінця зрозуміла їх морфологічна стабільність. Для її визначення все ще важко застосовувати методи із використанням високої роздільної здатності [12]. Тому атомно-розмірна інформація, яка безпосередньо не доступна при використанні експериментальних методів, часто визначається різними типами обчислювальних хімічних методів. Серед цих методів визначну роль відіграє молекулярно-динамічне моделювання (МД), яке стало потужним інструментом, що дозволяє ефективно доповнювати експерименти для розробки чітко визначених наноструктур [6, 13] та полегшити дослідження структури наночастинок металів на атомному рівні [14].



**Мал. 1.** Приклади фотографій Ag нанокубів з використанням скануючої електронної мікроскопії (SEM) (витяг з посилання [2] (a), [15] (b), та [4] (c). (d) показує схематичну структуру ідеального кубічного нанокристала срібла.

Методи молекулярно-динамічного моделювання вже дали уявлення щодо синтезу наноструктур срібла, що передбачає ріст зародку [16, 17], агрегацію кластерів срібла, а також адсорбцію стабілізаторів та молекул розчинника на викривлених поверхнях нанокристалу неорганічного металу [18, 19]. На даний момент відомі численні дослідження на базі МД моделювання ізольованих квазісферичних наночастинок металів, а також наночастинок, захищених органічними лігандами [20-22] та полімерами [23-27]. Проте, надійність класичних МД моделювань несферичних наночастинок з гострими кутами та ребрами, такими як куби, піраміди, октаедри, стрижні (тощо), все ще залишаються не добре вивченими [16, 28, 29].

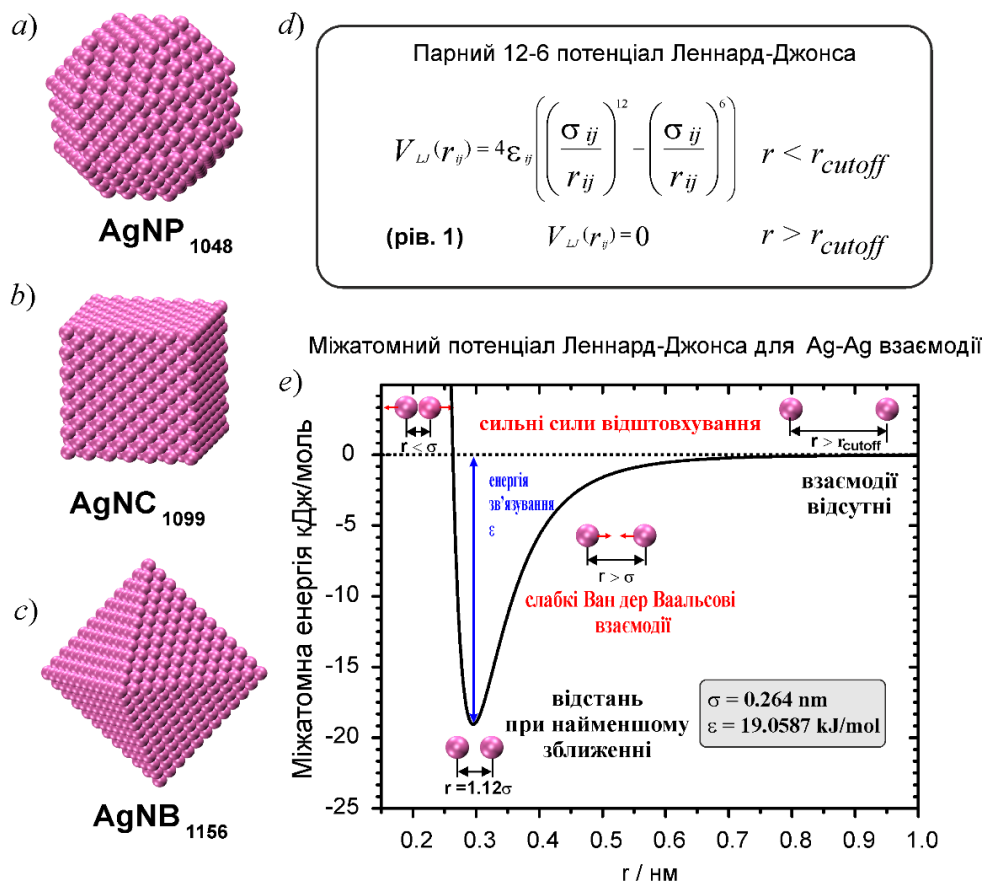
*Основна мета* нашого дослідження полягає в оцінці макроскопічної морфологічної стійкості, локальної кристалічної структури та ідеальної атомної упаковки кубічної гранецентрованої решітки (ГЦК) в гострокутних срібних наночастинок кубічної (AgNC), біпірамідальної (AgNB) стрижневої AgNR форми та порівняння їх зі квазісферичними наночастинок (AgNP) за допомогою класичного МД моделювання.

З точки зору теоретичного дослідження наноструктур срібла, існує декілька функціональних форм міжатомних потенціалів для моделювання незв'язаних міжатомних взаємодій в твердій фазі [30-36], серед яких є багатофункціональні потенціали, такі як потенціал тісного зв'язку [30, 35, 37], потенціал методу вкладеного атома (EAM) [28, 33, 38-41], модель Гупта [31, 42], квантовий потенціал Саттон-Чена (QSC) [36, 42-44], а також парні потенціали Леннарда-Джонса (LJ) 12-9 та 12-6 [23, 45-48]. Нещодавно параметри парного потенціалу LJ 12-6 для Ag-Ag були використанні для моделювання моделей об'ємного ГЦК-кристалічного срібла [49]. Також їх використання було підтверджено для квазі-сферичних наночастинок Ag [23, 49-51]. Однак, продуктивність цих параметрів LJ ніколи не була оцінена при моделюванні гострокутних наноструктур. Отже, ще *одне завдання нашої роботи* полягає у вивченні можливостей та обмежень параметрів LJ 12-6 для моделювання гострокутних та несферичних наночастинок. Очевидна перевага використання параметрів парного потенціалу LJ 12-6 для взаємодії Ag-Ag полягає в тому, що ці параметри легко переносити між різними відомими біомолекулярними силовими полями, такими як OPLS, GROMOS, CHARMM та AMBER, що залишає відкритим можливість моделювання широкого спектру гібридних органічних/неорганічних наноматеріалів. Нещодавно такий підхід був підтверджений у МД силовому полі CHARMM-INTERFACE [51, 52].

### **Процедура молекулярно-динамічного моделювання**

Початкова конфігурація нанокубів, наноквазі-сфер та нанобіпірамід срібла заздалегідь була приведена до досконалої, гранецентрованої кубової (ГЦК) кристалічної структури (мал.2). Всі наночастинок срібла склалися з нейтральних, неполяризованих атомів срібла з нульовим зарядом. Умови відштовхування та притягання незв'язаною міжатомної взаємодії між атомами срібла були розраховані за допомогою потенційної енергетичної функції Леннарда-Джонса 12-6 (мал.2, рівняння 1), яка описує залежність енергії потенційного взаємодії  $V_{LJ}(r_{ij})$  двох атомів срібла як функції від міжатомної

відстані. Незв'язані параметри взаємодії Ag-Ag  $\sigma=0,264$  нм та  $\epsilon=19,0587$  кДж/моль були взяті з наших останніх робіт [23, 50]. Між атомами срібла жодних жорстких зв'язків і обмежень не застосовувалися, так що кристалічна структура підтримувалася завдяки Ag-Ag незв'язаній взаємодії LJ.



**Мал. 2.** Наноструктури срібла: (a) - усічений багатогранник (AgNP<sub>1048</sub>), (b) куб (AgNC<sub>1099</sub>), (c) біпіраміда (AgNBPr<sub>1156</sub>). (d-e) (LJ) 12-6 потенційна енергетична функція Леннарда-Джонса та приклад потенціалу LJ для Ag-Ag.

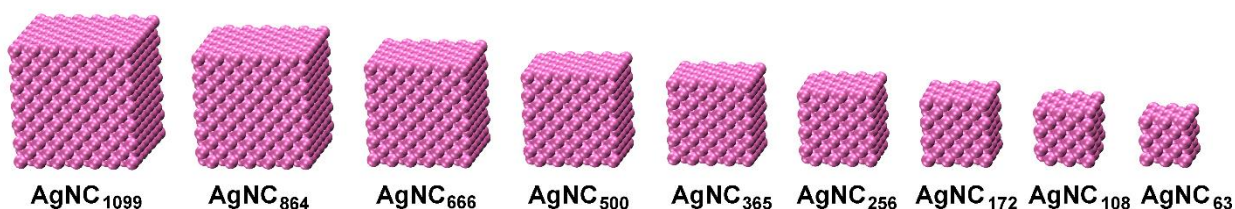
Кожна Ag-наноструктура була змодельована у вакуумі згідно з наступним МД протоколом: (1) Мінімізація енергії на 500 кроків. (2) Початкові швидкості атомів генеруються згідно із розподілом Максвелла при  $T = 250$  К. Далі МД прогін проводився при еталонній температурі  $T = 303$  К, яка постійно використовувалася за схемою слабкої зв'язування Беренденса з температурною константою  $\tau_T=0.1$  ps. Для перевірки відтворюваності наших МД моделювань виконувались 3-5 незалежних прогонів для кожної досліджуваної системи, починаючи з різних початкових розподілів атомних швидкостей Максвелла.

Для взаємодії Леннарда-Джонса використовувалася відстань відсічення 0,8 нм. Крок синхронізації MD складав 2 фс, а генерація швидкостей оновлювалася кожні 10 фс. МД моделювання здійснювалося з використанням набору програм GROMACS, версія 4.6.5 [53]. Молекулярна графіка та візуалізація виконувалися за допомогою VMD 1.9. 2 [54].

## Результати та аналіз наукових досліджень

### 1. Нанокуби срібла як об'єкт дослідження

Нанокуби срібла привернули свою увагу з початкових етапів МД моделювання гострокутних наноструктур, завдяки спостереженій залежності стабільності наночастинки від розміру. Для вивчення їх морфологічної стійкості нами було проведено МД моделювання серії з дев'яти AgNC різного розміру  $N=1099-63$  та довжини ребра 2,70-0,91 нм. У кожному випадку початкова структура представлена ідеальним кубічним нанокристалом з ГЦК структурою (мал. 3). Структурні параметри досліджуваних AgNC наведені в таблиці 1 [55].



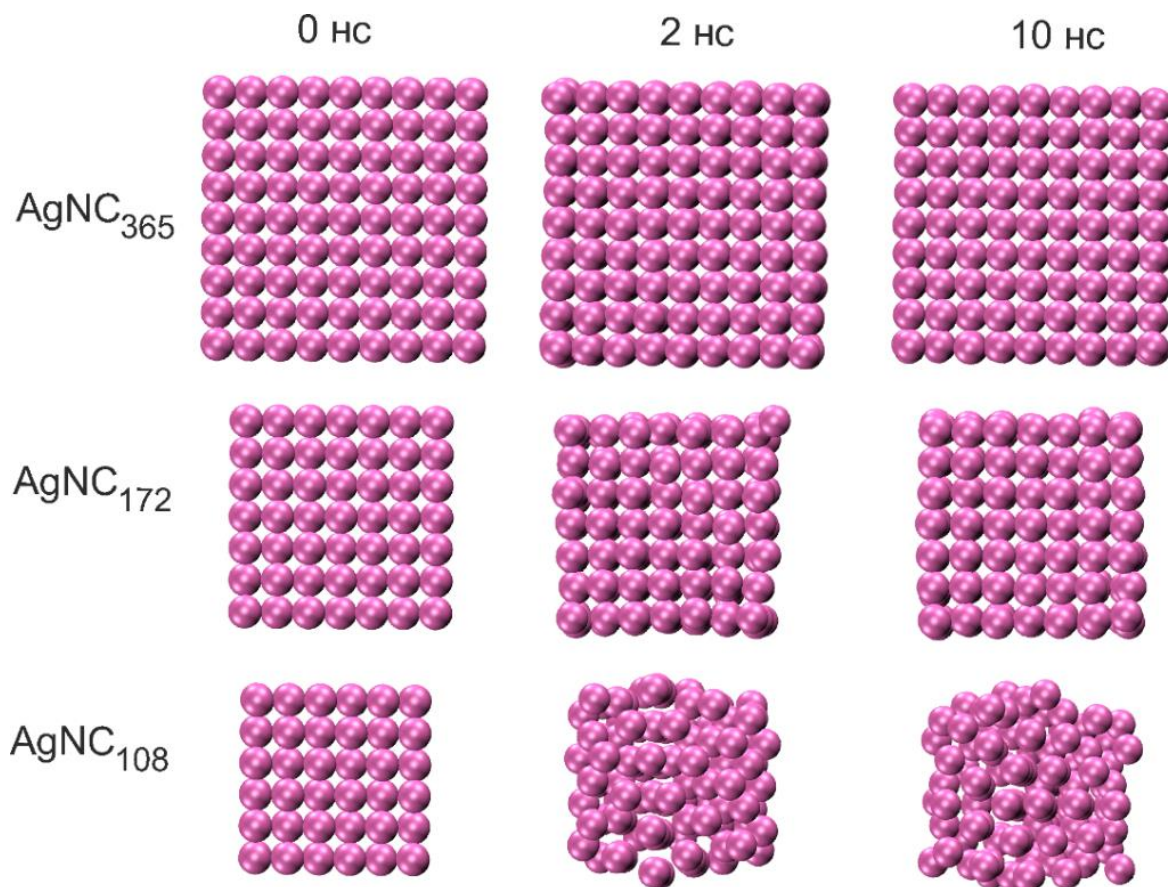
Мал. 3. Серія ідеальних кубічних срібних наноструктур з  $N=1099-63$ .

#### 1.1. Порівняльний аналіз молекулярно-динамічного моделювання макроскопічної морфологічної стійкості нанокубів срібла

Наші результати моделювання доводять, що морфологічна стабільність попередньо сформованих кубічних форм ГЦК-нанокристалів є залежною від їх розміру. Було виявлено, що структури AgNC розміром  $N$  від 1099 до 256 характеризуються чітко визначеною кристалічною структурою з гострими кутами та ребрами. Як видно з мал. 4, у випадку AgNC<sub>365</sub> всі атоми Ag зберегли свої позиції в чітко окреслених рівноважних положеннях в ГЦК решітці й були

помітні лише малі енергетичні флуктуації атомів довкола цих положень за рахунок термічного впливу. Первинна кубічна форма наночастинки легко визначалася за допомогою миттєвих МД конфігурацій (мал. 4, зверху).

Для  $\text{AgNC}_{172}$  найбільш віддалені від центра атоми Ag стають більш рухливими, тому спостерігається деякий структурний розлад та втрата ідеальної упаковки атома (мал. 4, посередині). Дивним є той факт, що для  $\text{AgNC}$  з  $N < 172$  відбувається швидкий перехід з ГЦК-нанокубів до неупорядкованих аморфних структур (мал.4, нижня частина). Вже через 1 нс МД моделювання макроскопічна кубічна форма  $\text{AgNC}_{108}$  більше не спостерігається, при цьому атоми Ag різко флуктуюють, змінюючи одну конфігурацію на іншу. Ці результати є протилежними до моделювання срібних квазісферичних наночастинок, для яких форма та ГЦК структура спостерігаються для  $N$  від 1272 до 38.



**Мал. 4.** Моментальні знімки вертикальних проекцій миттєвих конфігурацій  $\text{AgNC}$ , взятих у різних часових проміжках, що демонструють

різну залежність морфологічної стійкості кубічної форми наночастинок Ag від їх розміру.

Таблиця 1.

### Структурні параметри вивчених нанокубів

| Система              | $N_{\text{внутр}}^a$ | $N_{\text{пов}}^a$ | Довжина ребра (нм) | $F_{\text{внутр}}$ (%) | $F_{\text{пов}}$ (%) | Площа поверхні (нм <sup>2</sup> ) | На атом RMSD (нм) <sup>b</sup> |
|----------------------|----------------------|--------------------|--------------------|------------------------|----------------------|-----------------------------------|--------------------------------|
| AgNC <sub>63</sub>   | 9                    | 54                 | 0.91               | 14.3                   | 85.7                 | 4.97                              | $5.17 \cdot 10^{-3}$           |
| AgNC <sub>108</sub>  | 28                   | 80                 | 1.04               | 25.9                   | 74.1                 | 6.74                              | $1.90 \cdot 10^{-3}$           |
| AgNC <sub>172</sub>  | 62                   | 110                | 1.23               | 36.1                   | 63.9                 | 9.08                              | $1.63 \cdot 10^{-3}$           |
| AgNC <sub>256</sub>  | 108                  | 148                | 1.44               | 42.2                   | 57.8                 | 12.44                             | $2.99 \cdot 10^{-4}$           |
| AgNC <sub>365</sub>  | 171                  | 194                | 1.63               | 46.9                   | 53.1                 | 15.94                             | $2.75 \cdot 10^{-5}$           |
| AgNC <sub>500</sub>  | 176                  | 324                | 1.85               | 35.2                   | 64.8                 | 20.54                             | $2.27 \cdot 10^{-5}$           |
| AgNC <sub>666</sub>  | 364                  | 302                | 2.04               | 54.7                   | 45.3                 | 24.96                             | $3.37 \cdot 10^{-5}$           |
| AgNC <sub>864</sub>  | 500                  | 364                | 2.30               | 57.9                   | 42.1                 | 31.74                             | $3.25 \cdot 10^{-5}$           |
| AgNC <sub>1099</sub> | 665                  | 434                | 2.70               | 60.5                   | 39.5                 | 43.74                             | $1.43 \cdot 10^{-5}$           |

<sup>a</sup> –  $N_{\text{внутр}}$  and  $N_{\text{пов}}$  – це кількість атомів Ag, які знаходяться у внутрішній зоні наночастинок та ті, що локалізовані на поверхневому шарі.  $F_{\text{внутр}}$  and  $F_{\text{пов}}$  – це кількість внутрішніх та поверхневих атомів в процентному відношенні.

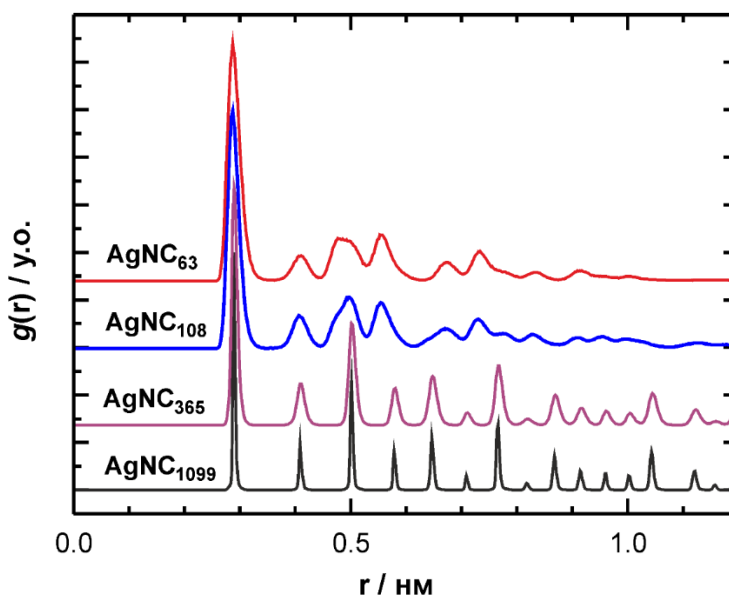
<sup>b</sup> – Середньоквадратичне відхилення нормалізоване на число атомів в срібній наноструктурі та усереднене після останньої наносекунди МД моделювання.

## 1.2. Функція радіального розподілу Ag-Ag

Для характеристики структури, атомної упаковки та далекодії в збереженні порядку атомів Ag в AgNC була розрахована функція радіальної розподілу (ФРР)  $g(r)$  між усіма атомами срібла. Як видно з малюнку 5,  $g(r)$ , розрахована для AgNC<sub>1099</sub>, характеризується вузькими та гострими піками. Позиції цих піків відповідають тим, що очікуються в ідеальній ГЦК структурі об'ємного срібла [35, 56]. Гострі піки ФРР свідчать про малі амплітудні коливання атомів Ag від їх положення в ґратці та дуже низькі дифузійні рухи у локальній ділянці кристалу.

Аналогічний розподіл  $g(r)$  спостерігається для AgNC з  $N=864-365$ . У випадку меншого розміру AgNC з  $N=276$  спостерігається розширення піку

ФРР, що вказує на збільшення термічно індукованого розладу у ГЦК решітці. Подальше зменшення розміру AgNC призводить до значних змін у формі ФРР, що свідчить про втрату атомів Ag у AgNC<sub>108</sub> та AgNC<sub>63</sub> у дальньому порядку (мал. 5). Ці дані добре узгоджуються із втратами макроскопічної кубічної структури у випадку найменших AgNC<sub>108</sub> та AgNC<sub>68</sub>, що вказані на мал. 4 знизу.



**Мал. 5.** Функція радіального розподілу  $g(r)$ , усереднена на пару атомів Ag-Ag у AgNC. Графіки ФРР з AgNC<sub>1099</sub> до AgNC<sub>365</sub> показують вузькі піки, які характерні для ГЦК упорядкування об'ємного кристалічного срібла. Втрата ідеальної структури ГЦК спостерігається за зменшенням розміру від AgNC<sub>108</sub> до AgNC<sub>63</sub>.

### 1.3. Середньоквадратичний розподіл розташування атомів Ag

Для подальшої характеристики динамічної стійкості AgNC їх структура була проаналізована шляхом обчислення коефіцієнта середньоквадратичного розподілу (RMSD) розташування атомів Ag як функції від часу. RMSD всіх атомів срібла розраховувалось за їх положенням у ідеальній структурі ГЦК, використовуючи утиліту GROMACS `g_rms`, яка виконує обчислення методом

найменших квадратів структури AgNC ( $\tau_2$ ) до своєї початкової ідеальної структури ( $\tau_1 = 0$ ) (рів. 2).

$$RMSD(t_1, t_2) = \left[ \frac{1}{M} \sum_{i=1}^N m_i \|\mathbf{r}_i(t_1) - \mathbf{r}_i(t_2)\|^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (2)$$

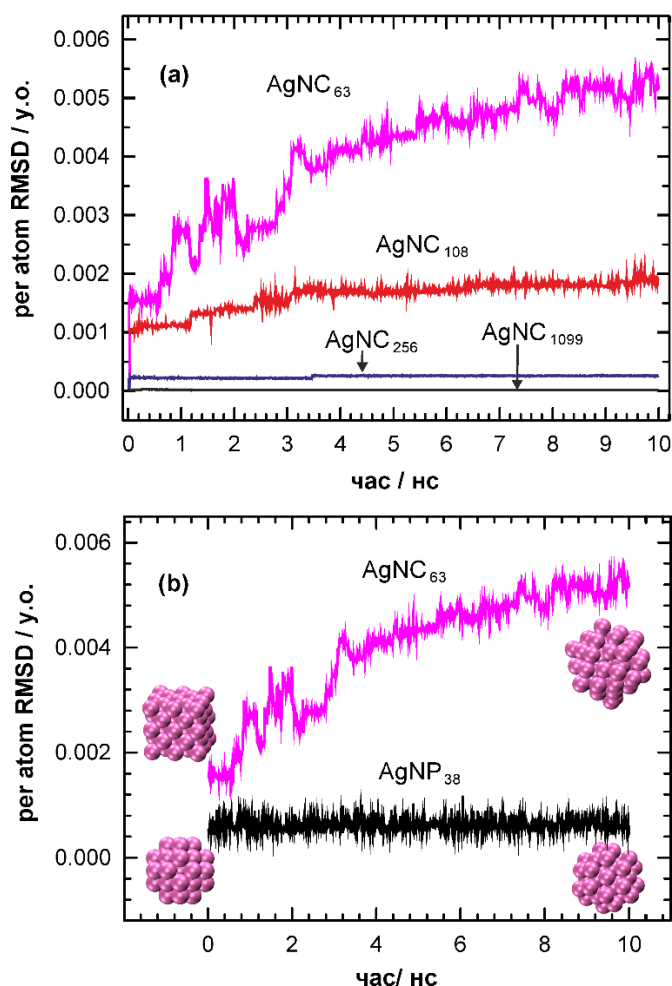
$$M = \sum_{i=1}^N m_i \quad (3)$$

де  $M$  визначається формулою (3), а  $\mathbf{r}_i(t)$  - положення атома срібла  $i$  в момент часу  $t$  [57].

Оскільки абсолютні величини RMSD, розраховані для всіх атомів Ag в AgNC, залежать від загальної кількості атомів Ag, нормалізація значень RMSD на один атом була виконана шляхом ділення абсолютного значення RMSD на кількість атомів срібла у відповідному AgNC. На мал.6а показані відповідність ділянок RMSD на атом певним часовим проміжкам в AgNC різного розміру. Як видно із табл. 1 та мал. 6а, AgNC<sub>1099</sub> до AgNC<sub>256</sub> характеризуються чітко визначеною структурою з дуже малими значеннями RMSD, нормалізованої на один атом (*per atom* RMSD) які визначаються в діапазоні  $1.43 \cdot 10^{-5}$ - $2.99 \cdot 10^{-4}$  нм. Миттєве збільшення значень *per atom* RMSD в 3-4 рази спостерігалось при переході до AgNC<sub>172</sub>, AgNC<sub>108</sub>, та AgNC<sub>63</sub>, при якому *per atom* RMSD досягали значень  $1.58 \cdot 10^{-3}$ - $5.17 \cdot 10^{-3}$  нм після 10 нс МД прогону.

Для того, щоб відобразити структуру AgNC<sub>63</sub> при різних етапах моделювання, на мал.6b представленні знімки вихідної та остаточної атомної конфігурації, які демонструють, що, починаючи з ідеальної кубічної форми AgNC<sub>63</sub>, відбувається округлення кутів та стиснення граней, що призводить до втрати початкової форми нанокуба після 10 нс. Цікаво відзначити, що МД моделювання, проведене за тим же МД протоколом, показало, що квазісферичні наночастинки тих самих та менших розмірів, як і раніше, характеризуються чітко визначеними, майже сферичними кристалічними структурами. Для AgNP<sub>38</sub> невеликі коливання *per atom* RMSD (середнє

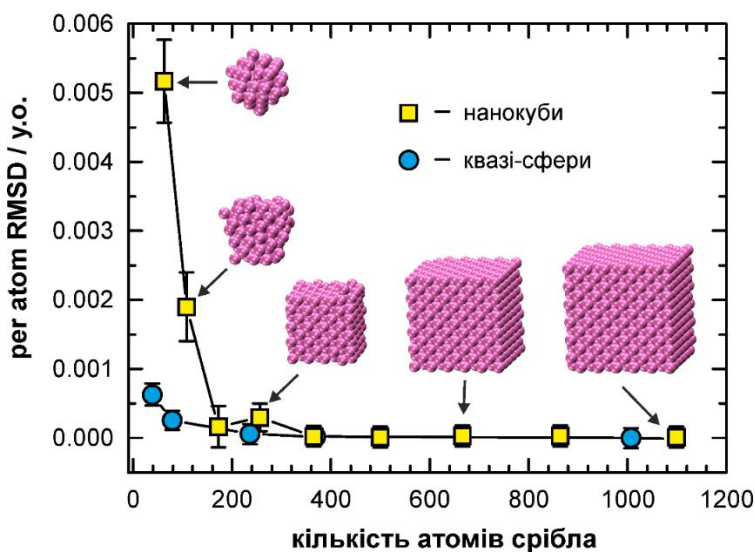
значення  $6.29 \cdot 10^{-4} \pm 1.60 \cdot 10^{-4}$ ) спостерігалось протягом усього періоду 10 нс - МД моделювання (мал. 6b).



**Мал. 6.** (а) відображення морфологічної стійкості AgNC, яка залежить від розмірів. МД моделювання середньоквадратичного розподілу поточного положення атомів срібла у серії AgNC у ідеальній ГЦК кристалічній ґратці (*per atom* RMSD) як функція від часу. (b) Порівняння морфологічної стійкості AgNC<sub>63</sub> та AgNP<sub>38</sub>. МД моделювання середньоквадратичного розподілу поточного положення атомів в AgNC<sub>63</sub> порівнюється з AgNP<sub>38</sub>. Кожна ділянка RMSD нормалізована на кількість атомів срібла в системі.

Стабільність кубічної форми досліджуваних AgNC, оцінених значеннями *per atom* RMSD, порівнюється з аналогами квазі-сферичних AgNP на мал.7. Методи МД моделювання демонструють, що наноструктури великих та середніх розмірів Ag з  $N=1099-172$  змогли зберегти свої початкові кубічні або

сферичні форми. Більш того, квазісферична форма була наближена до ще менших AgNP з розміром  $N=38$  атомів срібла. Навпаки, повна втрата кубічної форми була очевидною для AgNC, коли їх розмір досягає  $N < 172$ .



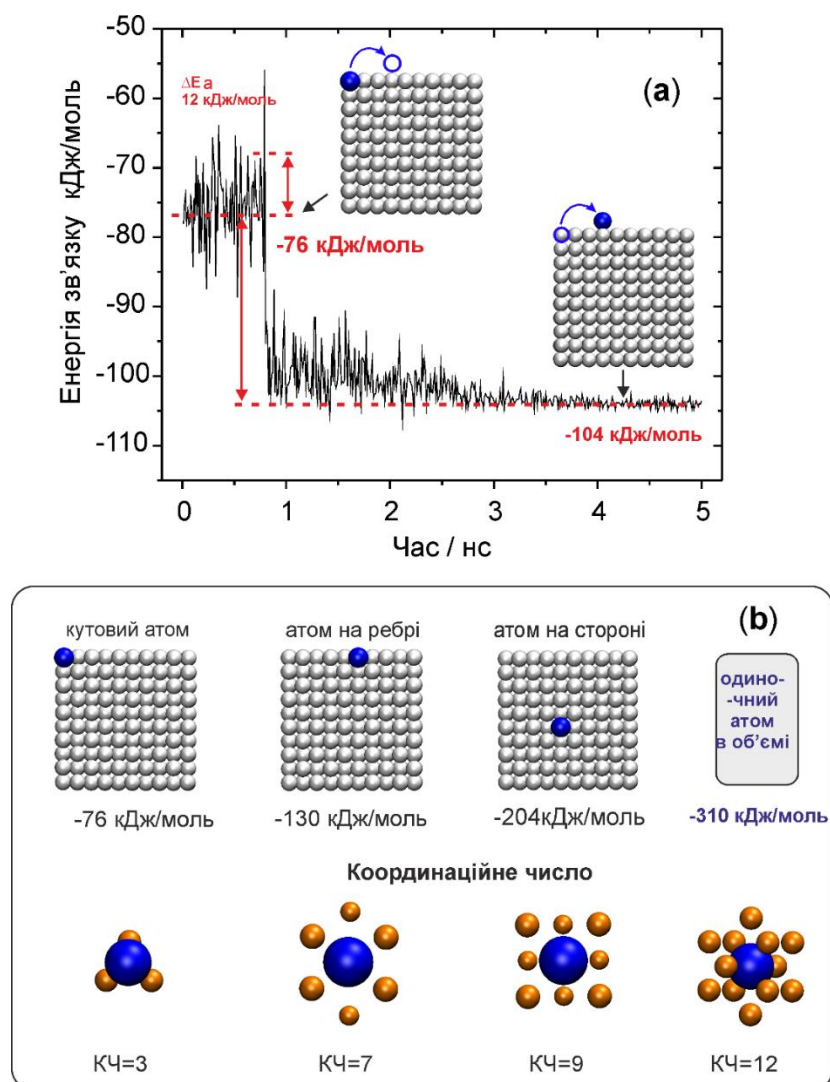
**Мал. 7.** Порівняння AgNC (кубів) та AgNP (сфер) у залежності від розміру та морфологічної стійкості, обчислених *per atom* RMSD. Лінії промальовані лише для наочності. Вставні зображення є моментальними знімками останньої МД-конфігурації деяких представників AgNC.

#### 1.4. Енергія зв'язку одиничного атома срібла зі всією системою

Далі нами була розглянута енергія зв'язку певних атомів, розташованих у кутках, ребрах та на плоских (001) гранях AgNC, шляхом оцінки їх середньої LJ-енергії взаємодії з рештою атомів Ag. Ми обчислили LJ енергію зв'язування окремо для кожного обраного атома Ag за допомогою усереднення по всім атомам, що знаходилися в межах відстані взаємодії 0,8 нм.

На малюнку 8 показана зміна енергії зв'язку одного кутового атому срібла у AgNC<sub>500</sub> як функції від часу, розрахованого за МД траєкторією. Протягом перших 0,8 нс, обраний атом Ag знаходився в кутовому положенні, і його значення енергії зв'язку демонструвала коливання високої амплітуди навколо початкового енергетичного плато при -76 кДж/моль. Після 0,8 нс був помічений стрімкий стрибок атома Ag з його кутової позиції у бік, що призвело до зменшення енергії зв'язку до -104 кДж/моль. Перехід від кутового положення

обраного атома Ag у бік вимагав енергії активації  $\Delta E_a \sim 12$  кДж / моль (рис.8а). Наприкінці 5 нс МД моделювання спостерігалось утворення дефекту решітки.



**Мал. 8.** Порівняння енергій зв'язку одного атома Ag, розташованого в різних позиціях у ГЦК-нанокристалі кубічної форми. (а) моделювання тривалості часу енергії зв'язку одного кутнього атома в AgNC<sub>500</sub>. (b) енергія зв'язку та координаційне число одного атома Ag, розташованого у кутку, на ребрі, на одній із сторін та одиничний атом в об'ємному AgNC<sub>500</sub>.

Наші результати моделювання демонструють, що при достатній кінетичній енергії деякі периферичні атоми можуть значно коливатися навколо свого положення рівноваги на відповідних сторонах кристалів і, навіть, рухатися вздовж граней AgNC (рис.8а).

Слід зазначити, що дуже інформативним виявилось визначення енергії зв'язку одного атома Ag в залежності від його розташування в нанокубі. Встановлено, що середня LJ-енергія зв'язку атома Ag, розташованого всередині  $\text{AgNC}_{500}$ , становить  $-310$  кДж / моль. Тоді як атом Ag рухається або до грані (001), або до одного з ребер куба, енергія зв'язку зменшується до  $-204$  та  $-130$  кДж / моль відповідно (мал. 8b). Нами було виявлено, що кутовий атом срібла найслабше зв'язаний з рештою атомів нанокристалла, про що свідчить його енергія зв'язку, яка становить  $-76$  кДж / моль (мал. 8a).

### 1.5. Координаційне число атомів срібла у наночастинці

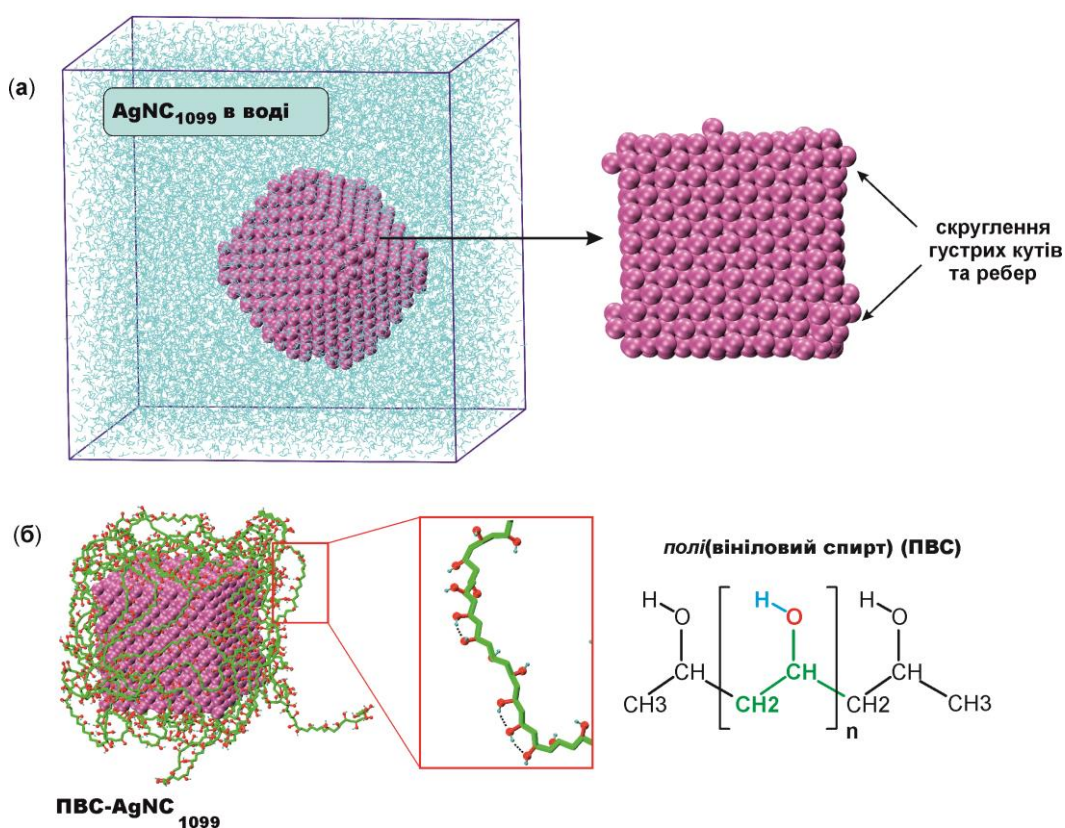
У ГЦК елементарній комірці атоми решітки розташовані в кожному з кутів і центрів усіх кубічних граней. Отже, кожний об'ємний Ag атом займає певне положення на грані з координаційним числом (КЧ) 12 (мал. 8b). Координаційне число зменшується до 9, 7 та 3 для атома Ag, який знаходиться на стороні, ребрі та у кутку нанокристалла кубічної форми (рис. 8b) [44]. Ці дані добре корелюють з нашим висновком про зменшення LJ-енергії зв'язку для визначених поверхневих атомів Ag у  $\text{AgNC}$ .

На наш погляд, втрата ідеальної кубічної форми, що супроводжується округленням гострих кутів, зумовлена тенденцією поверхневих атомів срібла набутти більше сусідніх навколишніх атомів. Переміщення певного атома Ag із ребра або кутового положення повинно призвести до збільшення їх координаційного числа, отже, їх енергія зв'язку стабілізації також повинна збільшуватися. Добре відомо, що фізичні та хімічні властивості наночастинок металів сильно залежать від їх розміру, за рахунок їх великого співвідношення між поверхнею та об'ємом [58, 59]. У вивчених  $\text{AgNC}$  частка поверхневих атомів поверхні ( $F_{\text{пов}}$ ) збільшується з 39,5% до 85,7% при переході від  $\text{AgNC}_{1099}$  до  $\text{AgNC}_{63}$  відповідно (табл. 1). У  $\text{AgNC}_{63}$  більша кількість атомів Ag (54) є низькокоордованими слабо зв'язаними поверхневими атомами. Тому ці висновки можуть пояснити низьку стійкість морфології кубічної форми малих

AgNC та їх швидку перебудову до майже сферичної форми, яка є більш термодинамічно стійкою.

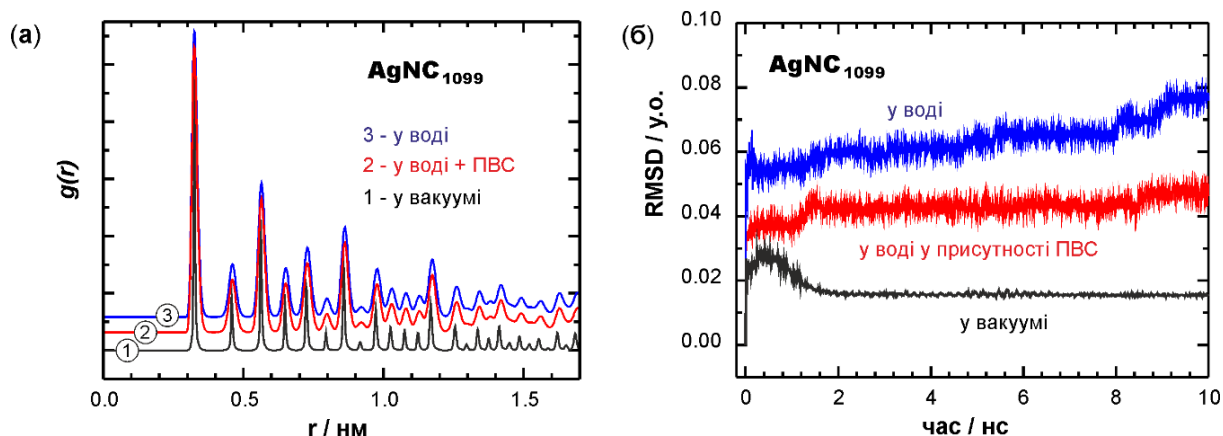
### 1.6. Вплив оточення на морфологічну стійкість наночастинки

Для відтворення більш реалістичних умов існування нанокубів срібла у сольватованій системі та для врахування ролі впливу атомного оточення на їх морфологічну стабільність, нами було проведено МД моделювання на прикладі AgNC<sub>1099</sub> у воді. Моделювання показало, що контакти внутрішніх Ag з навколишніми молекулами води можуть призвести до часткової втрати ідеальної кубічної морфології (мал. 9а).



**Мал. 9.** Вплив водного середовища на морфологічну стабільність AgNC<sub>1099</sub>. (а) Приклад МД моделювання AgNC<sub>1099</sub> (пурпурний колір) у воді (блакитний колір) після 10 нс. (б) Конфігурація AgNC<sub>1099</sub>, з адсорбованим ПВС<sub>960</sub> (зелений колір) після 20 нс МД моделювання (для покращення зображення молекули води не показані).

Численні дефекти будови, округлення та згладжування кубічного кута та його ребер були чітко виявлені вже після 10 нс прогону при  $T = 303$  К. Детальне порівняння між ФРП  $g(r)$  профілями  $\text{AgNC}_{1099}$ , розрахованими у вакуумі та у воді, говорить про те, що основна частина ГЦК структури внутрішньої серцевини срібла все ще зберігає свою структуру (мал. 10а). Проте положення атомів срібла через певний проміжок часу у порівнянні з їх положенням в початковій ідеальній ГЦК решітці, показали збільшення значень RMSD у чотири рази при переході з вакууму до води (мал. 10б).



**Мал. 10.** (а) ФРП  $g(r)$  між атомами Ag-Ag. (б) Криві RMSD, що були розраховані за допомогою МД моделювання  $\text{AgNC}_{1099}$  у вакуумі та у воді за відсутності та в присутності  $\text{PVC}_{960}$ , відповідно.

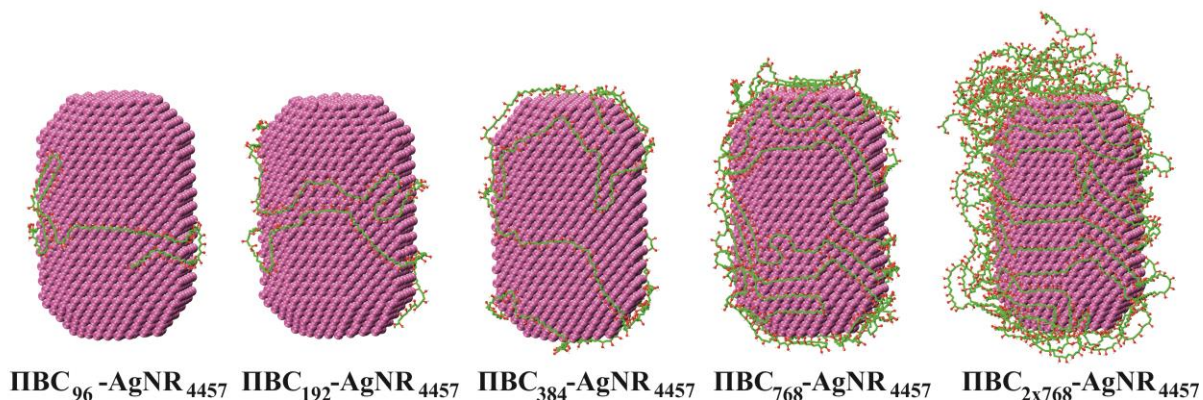
Нещодавно в наших роботах було показано, що поверхневе покриття квазісферичних наночастинок срібла органічними полімерами, такими як *полі*-(вініловий спирт) (ПВС) або *полі*-(N-вініл-2-пірролідон) (ПВП), добре захищає срібло від контакту з водою [23, 50, 60]. Для того, щоб визначити роль ПВС у морфологічній стабільності гострих наноструктур срібла, розглянуто вплив макромолекули  $\text{PVC}_{960}$  та утворення захисної поверхні навколо  $\text{AgNC}_{1099}$  (мал. 9б). Після попереднього МД урівноваження протягом 20 нс, морфологічна стійкість  $\text{AgNC}_{1099}$  з ПВС покриттям порівнювалася з  $\text{AgNC}_{1099}$  у воді без використання полімеру. Цікаво відзначити, що полімерне покриття  $\text{AgNC}_{1099}$  з  $\text{PVC}_{960}$  дозволило зменшити значення RMSD положень атомів срібла в 2 рази (мал. 10б). Ці висновки дозволяють припустити, що полімерне покриття дійсно

обмежує рухливість поверхневих атомів в AgNC, що призводить до збереження добре визначеної морфології кубічної форми захищених за допомогою ПВС AgNC у водному середовищі.

## 2. МД моделювання нанострижнів срібла

Останнім часом велику увагу привертають дослідження наночастинок срібла, які утворюються у формі витягнутих еліпсоїдів, дротів та стрижнів. Метою цього розділу було встановлення взаємозв'язку між фізико-хімічними властивостями синтетичного полімеру ПВС та його здатністю до стабілізації срібного нанострижня у водному розчині за допомогою МД моделювання.

По початку МД моделювання, макромолекула ПВС була розташована на відстані 4-5 А від поверхні та була випадковим чином обернута навколо довгою стрижня. Для моделювання цільного ланцюга ПВС із ступенем полімеризації нами було використане силове поле G53a6, яке вже пройшло валідацію, що підтверджується у вище описаних результатах.

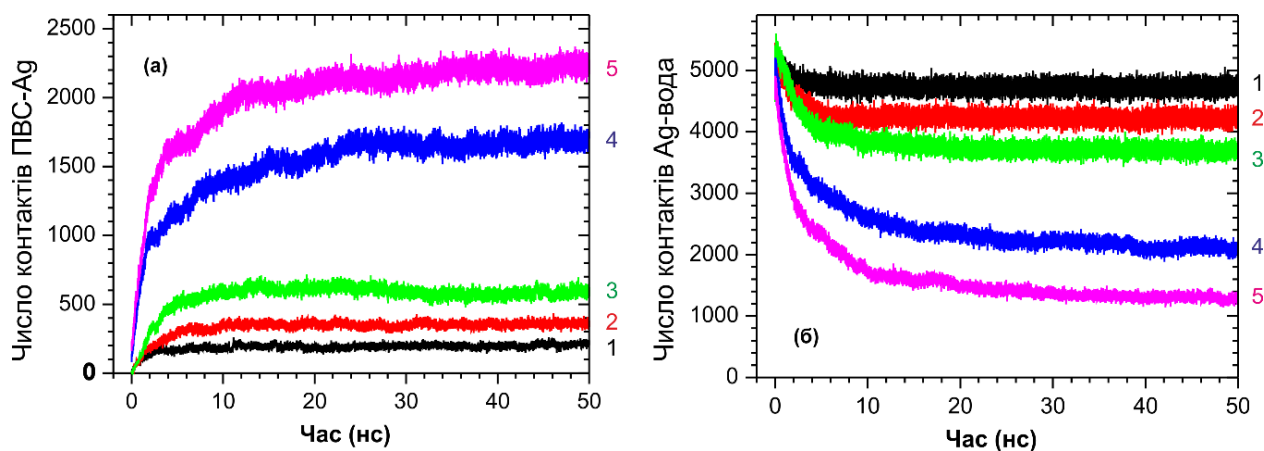


**Мал. 11.** МД конфігурація ПВС полімеру різної довжини, що адсорбований на поверхню срібного нанострижня.

На мал. 11 показано кінцеву конфігурацію макромолекули ПВС різної ступені полімеризації від 96 до 768, що адсорбована на поверхню нанострижня. Всі конфігурації були отримані після виконання МД моделювання тривалістю 50 нс. Як видно з малюнку 11, за 50 нс макромолекула ПВС встигає повністю адсорбуватися на поверхню нанострижня. Гнучкість полімерного ланцюга дозволяє макромолекулі утворювати щільний поверхневий шар, який відтворює

форму поверхні стрижня. При адсорбції двох макромолекул ПВС<sub>768</sub> спостерігалось насичення поверхні стрижня та формування другого адсорбційного шару (мал. 11).

Під час адсорбції ПВС, спостерігалось зв'язування полімерного ланцюга з поверхнею нанострижня срібла у наслідок чого формувалось полімерне покриття, що частково екранує срібну поверхню від контактів з молекулами води. На малюнку 12а показано динаміку збільшення числа контактів між макромолекулою ПВС та атомами поверхні нанострижня. На початку контакти між ПВС та поверхнею стрижня відсутні, але їх кількість стрімко зростає по мірі адсорбування ПВС на поверхню (мал. 12а). Наприклад, для ПВС<sub>768</sub> кількість контактів ПВС з нанострижнем збільшується з 50 до 1500. Водночас число контактів між поверхнею срібла та молекулами води синхронно зменшується, що свідчить про заміщення адсорбованих молекул води адсорбційними центрами полімеру.



**Мал.12.** Динаміка адсорбції ПВС полімерів різної довжини (1 – ПВС<sub>96</sub>; 2 – ПВС<sub>192</sub>; 3 – ПВС<sub>384</sub>; 4 – ПВС<sub>768</sub>; 5 – ПВС<sub>2x768</sub>) на нанострижень срібла у водному розчині. Динаміка зміни числа контактів ПВС-Аг (а) та вода-Аг (б).

Нами було встановлено, що на початковому етапі адсорбції формується перший шар з ПВС, який утворюється за рахунок нековалентних взаємодій між макромолекулою полімеру та атомами срібла. Наступний шар ПВС формується переважно за рахунок водневого зв'язку ПВС-ПВС.

## Висновки

Гострокутні наночастинки срібла мають широке застосування завдяки їх унікальним оптичним, електронним та каталітичним властивостям, які суттєво залежать від їх розмірів та морфології. Тому вивчення взаємозв'язку між формою\розміром та морфологічною стабільністю наночастинки є актуальною задачею фізико-хімії колоїдного срібла.

З використанням методу класичного молекулярно-динамічного моделювання (МД) досліджено структурно-динамічні характеристики наночастинок срібла у формі кубів та біпірамід. Встановлено, що у серії нанокубів (AgNC), які містять від 63 до 1099 атомів, початкові досконалі кристалічні структури, які складаються із більш ніж 256 атомів, зберігають свою первинну форму. На відміну від цього нанокуби, які складаються із менш ніж 172 атомів, показали миттєву втрату кубічної форми і повне перетворення у аморфну структуру. Для наночастинок біпірамідальної та квазісферичної форми, що склалися від 38 до 1272 атомів така морфологічна втрата не характерна. Вперше показано, що перетворення досконалої кубічної форми в округлу та згладжену пов'язане зі схильністю кутових атомів до збільшення своїх координативних чисел, що підтверджується аналізом енергії зв'язку поверхневих атомів срібла. Показано, що кубічна наночастинка AgNC<sub>1099</sub> частково втрачає гострі кути під впливом водного середовища; але, формування полімерного покриття з полі-вінілового спирту (ПВС) дозволяє зберігати початкову кубічну морфологію. Результати МД моделювання срібних наночастинок стрижневидної форми дозволили встановити, що завдяки гнучкості полімерного ланцюга ПВС є досить ефективним стабілізатором несферичних наночастинок. Зрештою, отримані результати дозволяють прогнозувати фізико-хімічні параметри синтезованих гострокутних наночастинок срібла та допомагають покращити розуміння ролі органічних полімерних агентів, що захищають поверхню наночастинки у водному середовищі.

## Список посилань

1. Eckhardt S., Brunetto P. S., Gagnon J., Priebe M., Giese B. and Fromm K. M. Nanobio silver: Its interactions with peptides and bacteria, and its uses in medicine. *Chem. Rev.* 2013. Vol. 113, № 7. P. 4708-4754.
2. Rycenga M., Cobley C. M., Zeng J., Li W., Moran C. H., Zhang Q., Qin D. and Xia Y. Controlling the synthesis and assembly of silver nanostructures for plasmonic applications. *Chem. Rev.* 2011. Vol. 111, № 6. P. 3669-3712.
3. Stampelcoskie K., *Silver nanoparticles: From bulk material to colloidal nanoparticles*, in *Silver nanoparticle applications: In the fabrication and design of medical and biosensing devices*, E.I. Alarcon, M. Griffith, and K.I. Udekwu, Editors. 2015, Springer International Publishing: Cham. p. 1-12.
4. Helmlinger J., Prymak O., Loza K., Gocyla M., Heggen M. and Epple M. On the crystallography of silver nanoparticles with different shapes. *Cryst. Growth Des.* 2016. Vol. 16, № 7. P. 3677-3687.
5. Albanese A., Tang P. S. and Chan W. C. W. The effect of nanoparticle size, shape, and surface chemistry on biological systems. *Ann. Rev. Biomed. Engeneer.* 2012. Vol. 14, № 1. P. 1-16.
6. Xia Y., Xiong Y., Lim B. and Skrabalak S. E. Shape-controlled synthesis of metal nanocrystals: Simple chemistry meets complex physics? *Angew. Chem., Int. Ed.* 2009. Vol. 48, № 1. P. 60-103.
7. Xia Y., Gilroy K. D., Peng H.-C. and Xia X. Seed-mediated growth of colloidal metal nanocrystals. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2017. Vol. 56, № 1. P. 60-95.
8. Kovalenko M. V., Manna L., Cabot A., Hens Z., Talapin D. V., Kagan C. R., Klimov V. I., Rogach A. L., Reiss P., Milliron D. J., Guyot-Sionnnest P., Konstantatos G., Parak W. J., Hyeon T., Korgel B. A., Murray C. B., and Heiss W. Prospects of nanoscience with nanocrystals. *ACS Nano* 2015. Vol. 9, № 2. P. 1012-1057.
9. Lucky S. S., Soo K. C. and Zhang Y. Nanoparticles in photodynamic therapy. *Chem. Rev.* 2015. Vol. 115, № 4. P. 1990-2042.

10. Matteini P., Cottat M., Tavanti F., Panfilova E., Scuderi M., Nicotra G., Menziani M. C., Khlebtsov N., de Angelis M. and Pini R. Site-selective surface-enhanced raman detection of proteins. *ACS Nano* 2017. Vol. 11, № 1. P. 918-926.
11. da Silva A. G. M., Rodrigues T. S., Wang J., Yamada L. K., Alves T. V., Ornellas F. R., Ando R. A. and Camargo P. H. C. The fault in their shapes: Investigating the surface-plasmon-resonance-mediated catalytic activities of silver quasi-spheres, cubes, triangular prisms, and wires. *Langmuir* 2015. Vol. 31, № 37. P. 10272-10278.
12. Tomalia D. A. and Khanna S. N. A systematic framework and nanoperiodic concept for unifying nanoscience: Hard/soft nanoelements, superatoms, meta-atoms, new emerging properties, periodic property patterns, and predictive mendeleev-like nanoperiodic tables. *Chem. Rev.* 2016. Vol. 116, № 4. P. 2705-2774.
13. Jiang K. and Pinchuk A. O., *Noble metal nanomaterials: Synthetic routes, fundamental properties, and promising applications*, in *Solid state physics*, E.C. Robert and L.S. Robert, Editors. 2015, Academic Press. p. 131-211.
14. Tian P. Molecular dynamics simulations of nanoparticles. *Ann Rep Sect C: Phys. Chem.* 2008. Vol. 104, P. 142-164.
15. Zhang Q., Li W., Moran C., Zeng J., Chen J., Wen L.-P. and Xia Y. Seed-mediated synthesis of ag nanocubes with controllable edge lengths in the range of 30–200 nm and comparison of their optical properties. *J. Am. Chem. Soc.* 2010. Vol. 132, № 32. P. 11372-11378.
16. Konuk M. and Durukanoglu S. Shape-controlled growth of metal nanoparticles: An atomistic view. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. Vol. 18, № 3. P. 1876-1885.
17. Fichthorn K. A., Balankura T. and Qi X. Multi-scale theory and simulation of shape-selective nanocrystal growth. *CrystEngComm* 2016. Vol. 18, № 29. P. 5410-5417.
18. Fichthorn K. A. Atomic-scale theory and simulations for colloidal metal nanocrystal growth. *J. Chem. Eng. Data* 2014. Vol. 59, № 10. P. 3113-3119.

19. Martin L., Bilek M. M., Weiss A. S. and Kuyucak S. Force fields for simulating the interaction of surfaces with biological molecules. *Interface Focus* 2016. Vol. 6, № 1. P. 20150045.
20. Kyrychenko A., Karpushina G. V., Bogatyrenko S. I., Kryshchal A. P. and Doroshenko A. O. Preparation, structure, and a coarse-grained molecular dynamics model for dodecanethiol-stabilized gold nanoparticles. *Comput. Theor. Chem.* 2011. Vol. 977, № 1–3. P. 34-39.
21. Kyrychenko A., Karpushina G. V., Svechkarev D., Kolodezny D., Bogatyrenko S. I., Kryshchal A. P. and Doroshenko A. O. Fluorescence probing of thiol-functionalized gold nanoparticles: Is alkylthiol coating of a nanoparticle as hydrophobic as expected? *J. Phys. Chem. C* 2012. Vol. 116, № 39. P. 21059-21068.
22. Henz B. J., Chung P. W., Andzelm J. W., Chantawansri T. L., Lenhart J. L. and Beyer F. L. Determination of binding energy and solubility parameters for functionalized gold nanoparticles by molecular dynamics simulation. *Langmuir* 2011. Vol. 27, № 12. P. 7836-7842.
23. Kyrychenko A., Korsun O. M., Gubin I. I., Kovalenko S. M. and Kalugin O. N. Atomistic simulations of coating of silver nanoparticles with poly(vinylpyrrolidone) oligomers: Effect of oligomer chain length. *J. Phys. Chem. C* 2015. Vol. 119, № 14. P. 7888-7899.
24. Milano G., Santangelo G., Ragone F., Cavallo L. and Di Matteo A. Gold nanoparticle/polymer interfaces: All atom structures from molecular dynamics simulations. *J. Phys. Chem. C* 2011. Vol. 115, № 31. P. 15154-15163.
25. Shen Z., Nieh M.-P. and Li Y. Decorating nanoparticle surface for targeted drug delivery: Opportunities and challenges. *Polymers* 2016. Vol. 8, № 3. P. 83.
26. Hwang J., Shim Y., Yoon S.-M., Lee S. H. and Park S.-H. Influence of polyvinylpyrrolidone (PVP) capping layer on silver nanowire networks: Theoretical and experimental studies. *RSC Adv.* 2016. Vol. 6, № 37. P. 30972-30977.

27. Balankura T., Qi X., Zhou Y. and Fichthorn K. A. Predicting kinetic nanocrystal shapes through multi-scale theory and simulation: Polyvinylpyrrolidone-mediated growth of Ag nanocrystals. *J. Chem. Phys.* 2016. Vol. 145, № 14. P. 144106.
28. Gracia-Pinilla M. Á., Pérez-Tijerina E., García J. A., Fernández-Navarro C., Tlahuice-Flores A., Mejía-Rosales S., Montejano-Carrizales J. M. and José-Yacamán M. On the structure and properties of silver nanoparticles. *J. Phys. Chem. C* 2008. Vol. 112, № 35. P. 13492-13498.
29. Mariscal M. M., Velazquez-Salazar J. J. and Yacaman M. J. Growth mechanism of nanoparticles: Theoretical calculations and experimental results. *CrystEngComm* 2012. Vol. 14, № 2. P. 544-549.
30. Cheng D., Wang W., Cao D. and Huang S. Simulating synthesis of metal nanorods, nanoplates, and nanoframes by self-assembly of nanoparticle building blocks. *J. Phys. Chem. C* 2009. Vol. 113, № 10. P. 3986-3997.
31. Angulo A. M. and Noguez C. Atomic structure of small and intermediate-size silver nanoclusters. *J. Phys. Chem. A* 2008. Vol. 112, № 26. P. 5834-5838.
32. Lussier D. T., Kakalis N. M. P. and Ventikos Y., *Molecular dynamics modeling of nanodroplets and nanoparticles*, in *Multiscale modeling of particle interactions*. 2010, John Wiley & Sons, Inc. p. 151-183.
33. Marzbanrad E., Hu A., Zhao B. and Zhou Y. Room temperature nanojoining of triangular and hexagonal silver nanodisks. *J. Phys. Chem. C* 2013. Vol. 117, № 32. P. 16665-16676.
34. Tian Z.-A., Liu R.-S., Zheng C.-X., Liu H.-R., Hou Z.-Y. and Peng P. Formation and evolution of metastable *bcc* phase during solidification of liquid Ag: A molecular dynamics simulation study. *J. Phys. Chem. A* 2008. Vol. 112, № 48. P. 12326-12336.
35. Medrano L. R. and Landauro C. V. Influence of chemical disorder on the electronic level spacing distribution of the nanoparticle: A tight-binding study. *Phys. B: Condensed Matter* 2013. Vol. 412, № 0. P. 122-125.

36. Tian Z.-A., Liu R.-S., Peng P., Hou Z.-Y., Liu H.-R., Zheng C.-X., Dong K.-J. and Yu A.-B. Freezing structures of free silver nanodroplets: A molecular dynamics simulation study. *Phys. Lett. A* 2009. Vol. 373, № 18–19. P. 1667-1671.
37. Wu C.-D., Fang T.-H. and Wu C.-C. Effect of temperature on welding of metallic nanowires investigated using molecular dynamics simulations. *Mol. Simul.* 2016. Vol. 42, № 2. P. 131-137.
38. Foiles S. M., Baskes M. I. and Daw M. S. Embedded-atom-method functions for the *fcc* metals Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, and their alloys. *Phys. Rev. B* 1986. Vol. 33, № 12. P. 7983-7991.
39. Khomenko A. V. and Prodanov N. V. Study of friction of Ag and Ni nanoparticles: An atomistic approach. *J. Phys. Chem. C* 2010. Vol. 114, № 47. P. 19958-19965.
40. Sun Y., Gao Y., Sun W. and Zhao J. A study on the effects of twin boundaries and surface morphology on deformation behaviours of silver nanowires. *Mol. Simul.* 2015. Vol. 41, № 15. P. 1245-1253.
41. Sun Q., Wang F., Gao Y. and Zhao J. Grain size effect on the plastic deformation of nanocrystalline silver. *Mol. Simul.* 2016. Vol. 42, № 14. P. 1202-1208.
42. Shao X., Liu X. and Cai W. Structural optimization of silver clusters up to 80 atoms with gupta and sutton-chen potentials. *J. Chem. Theory Comput.* 2005. Vol. 1, № 4. P. 762-768.
43. Sutton A. P. and Chen J. Long-range finnis–sinclair potentials. *Philos. Mag. Lett.* 1990. Vol. 61, № 3. P. 139-146.
44. Myshlyavtsev A. V., Stishenko P. V. and Svalova A. I. A systematic computational study of the structure crossover and coordination number distribution of metallic nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. Vol. 19, № 27. P. 17895-17903.
45. Mdluli P. S., Sosibo N. M., Mashazi P. N., Nyokong T., Tshikhudo R. T., Skepu A. and van der Lingen E. Selective adsorption of PVP on the surface of silver

- nanoparticles: A molecular dynamics study. *J. Mol. Struct.* 2011. Vol. 1004, № 1–3. P. 131-137.
46. Li R., Chen R., Chen P., Wen Y., Ke P. C. and Cho S. S. Computational and experimental characterizations of silver nanoparticle–apolipoprotein biocorona. *J. Phys. Chem. B* 2013. Vol. 117, № 43. P. 13451-13456.
  47. Bolintineanu D. S., Lane J. M. D. and Grest G. S. Effects of functional groups and ionization on the structure of alkanethiol-coated gold nanoparticles. *Langmuir* 2014. Vol. 30, № 37. P. 11075-11085.
  48. Sebeck K., Shao C. and Kieffer J. Alkane–metal interfacial structure and elastic properties by molecular dynamics simulation. *ACS Appl. Mater. Inter.* 2016. Vol. 8, № 26. P. 16885-16896.
  49. Heinz H., Vaia R. A., Farmer B. L. and Naik R. R. Accurate simulation of surfaces and interfaces of face-centered cubic metals using 12–6 and 9–6 Lennard-Jones potentials. *J. Phys. Chem. C* 2008. Vol. 112, № 44. P. 17281-17290.
  50. Kyrychenko A., Pasko D. A. and Kalugin O. N. Poly(vinyl alcohol) as a water protecting agent for silver nanoparticles: The role of polymer size and structure. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2017. Vol. 19, № 13. P. 8742-8756.
  51. Heinz H., Lin T.-J., Kishore Mishra R. and Emami F. S. Thermodynamically consistent force fields for the assembly of inorganic, organic, and biological nanostructures: The interface force field. *Langmuir* 2013. Vol. 29, № 6. P. 1754-1765.
  52. Heinz H. and Ramezani-Dakhel H. Simulations of inorganic-bioorganic interfaces to discover new materials: Insights, comparisons to experiment, challenges, and opportunities. *Chem. Soc. Rev.* 2016. Vol. 45, № 2. P. 412-448.
  53. Van Der Spoel D., Lindahl E., Hess B., Groenhof G., Mark A. E. and Berendsen H. J. C. Gromacs: Fast, flexible, and free. *J. Comput. Chem.* 2005. Vol. 26, № 16. P. 1701-1718.
  54. Humphrey W., Dalke A. and Schulten K. VMD: Visual molecular dynamics. *J. Mol. Graphics* 1996. Vol. 14, № 1. P. 33-38.

55. Reliability of the Lennard-Jones 12-6 pair potential in classical molecular dynamics simulations of sharp-edged silver nanostructures / Blazhynska M. M., Kyrychenko A. V. and Kalugin O. N. — Хімічні Каразінські читання: Харківський національний університет імені В.Н.Каразіна, 2017. — с. 139-140.
56. Tian Z.-A., Liu R.-S., Liu H.-R., Zheng C.-X., Hou Z.-Y. and Peng P. Molecular dynamics simulation for cooling rate dependence of solidification microstructures of silver. *J. Non. Cryst. Solids* 2008. Vol. 354, № 31. P. 3705-3712.
57. Gromacs user manual version 4.5.4 / Van Der Spoel D., Lindahl E., Hess B., van Buuren A. R., Apol E., Meulenhoff P. J., Tieleman D. P., Sijbers A. L. T. M., Feenstra K. A., van Drunen R., and Berendsen H. J. C. — [www.gromacs.org](http://www.gromacs.org), 2010. — 372 с.
58. Ali S., Myasnichenko V. S. and Neyts E. C. Size-dependent strain and surface energies of gold nanoclusters. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2016. Vol. 18, № 2. P. 792-800.
59. Li Z. Y., Young N. P., Di Vece M., Palomba S., Palmer R. E., Bleloch A. L., Curley B. C., Johnston R. L., Jiang J. and Yuan J. Three-dimensional atomic-scale structure of size-selected gold nanoclusters. *Nature* 2008. Vol. 451, № 7174. P. 46-48.
60. Пасько Д.А. та Кириченко А.В. Молекулярно-динамическое моделирование взаимодействия поливинилового спирта с наночастицей серебра. *Вісник Харківського національного університету. Серія "Хімія"* 2015. Т. 48, № 25. С. 29-38.