

# بررسی فرآیند ذوب کاربیدهای تیتانیوم دو بعدی $(MXenes)Ti_{n+1}C_n$ به روش

## شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

مقدم، راحله<sup>۱</sup>؛ داودی، جمال\*

<sup>۱</sup> گروه فیزیک، دانشگاه زنجان، زنجان

### چکیده

روش دینامیک مولکولی کاربردهای فراوانی در علوم دارد و برای بررسی نانوساختارها نیز بسیار مناسب است. در تحقیق حاضر ویژگی‌های تعادل و ذوب ترمودینامیکی کاربیدهای تیتانیوم دو بعدی  $Ti_2C$  و  $Ti_3C_2$  با استفاده از بسته‌ی محاسباتی لمپس بررسی شده است. بدین منظور برای توصیف برهم‌کنش بین اتم‌ها از پتانسیل میدان نیروی  $ReaxFF$  استفاده شده است. افزون بر این شرط مرزی دوره‌ای نیز در این نانوساختارها اعمال شده است. بعد از به تعادل رسیدن سامانه‌ها، دمای آنها افزایش داده شد و سپس با بررسی تغییرات انرژی پتانسیل و میانگین مربع جابجایی ( $Mean Square Displacement$ ) در فرآیند ذوب، ویژگی‌های ترمودینامیکی کاربیدهای تیتانیوم دو بعدی مورد مطالعه قرار گرفته است.

واژه های کلیدی: کاربیدهای تیتانیوم دو بعدی، تعادل، ذوب، شبیه‌سازی دینامیک مولکولی

## Investigation of melting process of 2D titanium carbideds MXenes by molecular dynamics simulation method

Moghaddam, Raheleh<sup>1</sup>; Davoodi, Jamal\*

<sup>1</sup> Department of Physics, University of Zanjan, Zanjan

### Abstract

*Molecular dynamics method has many applications in nanostructures. In the present study, the equilibrium and thermodynamic properties of 2D  $Ti_2C$  and  $Ti_3C_2$  MXenes have been investigated using LAMMPS computational packages. For this purpose, the potential of forc field ReaxFF has been used to describe the interaction atoms. In addition to, a periodic boundary condition is also applied in this nanostructures. After the systems reached equilibrium, their temperature was raised and then, by examining the changes in potential energy and the mean square displacement in the melting state, the thermodynamic properties of 2D titanium carbideds are studied.*

**Keywords:** 2D titanium carbideds, the balance, melting, molecular dynamics simulation

کاربید/نیتريدیهای فلزات واسطه (MXenes) در سال ۲۰۱۱ کشف شد [۱].

MXenes دارای فرمول کلی  $M_{n+1}XT_x$  هستند ( $n=1,2,3$ )، که در آن M نشان‌دهنده یک فلز واسطه (مانند Sc، Ti، Zr، Nb و غیره)،

### مقدمه

فراتر از گرافن، فسفرن و دی‌کالکوژنیدهای فلزات واسطه (TMDs)، خانواده دیگری از مواد مستقل دو بعدی به نام

X برابر با کربن یا نیتروژن و  $T_x$  نشان دهند گروه عامل دار

پایان دهنده سطح (O, OH, Cl, F) است [۲].

با توجه به خواص ساختاری، فیزیکی و شیمیایی منحصر به فرد MXenes، کاربردهای عملی بی شماری مانند حسگرها، ذخیره سازی انرژی، کاتالیزورها، محافظ های الکترومغناطیسی و غیره برای آنها یافت شده است.

MXenes کاربیدهای تیتانیوم  $Ti_2C$  و  $Ti_3C_2$  ساختارهای دو بعدی هستند که اتم های کربن بین دو سطح از اتم های تیتانیوم احاطه شده اند و با دارا بودن ویژگی های مکانیکی و الکتریکی منحصر به خود، جزء مواد امیدوار کننده برای ذخیره انرژی به حساب می آیند [۳ و ۴].

## روش محاسباتی

شبیه سازی دینامیک مولکولی یکی از شاخه های فیزیک محاسباتی است. در این روش برهم کنش میان اتم ها و مولکول ها در بازه هایی از زمان بر اساس قوانین فیزیک، به وسیله کامپیوتر شبیه سازی می شود. لمپس نیز یک کد کامپیوتری کلاسیک دینامیک مولکولی با تمرکز بر مدل سازی مواد است. کاربرد آن در مدل سازی اتمی، پلیمری، بیولوژیکی، فلزی و سامانه های دانه درشت است. تمامی محاسبات در این تحقیق بر پایه ی روش دینامیک مولکولی و در نرم افزار متن باز لمپس و با اعمال شرط مرزی دوره ای انجام گرفته است [۵]. از پتانسیل میدان نیروی ReaxFF برای شبیه سازی برهم کنش های چندتایی استفاده شده است. از ویژگی های بنیادین پتانسیل ReaxFF این است که باندها در پیوندهای کووالانسی به صورت پیوندهایی ثابت در نظر گرفته نمی شوند، بلکه مرتبه پیوند بر اساس موقعیت لحظه ای اتمی به صورت پیوسته تخمین زده شده و بروزرسانی می گردد تا بتواند شکست و تشکیل پیوندها در سیستم را مدل کند [۶].

انرژی کل سامانه و اجزای آن برای میدان نیروی واکنشی ReaxFF در روابط (۱) تا (۵) معرفی شده است.

$$E_{\text{system}} = E_1 + E_2 + E_3 + E_4 \quad (1)$$

$$E_r = E_{\text{bond}} + E_{\text{ip}} + E_{\text{over}} + E_{\text{under}} \quad (2)$$

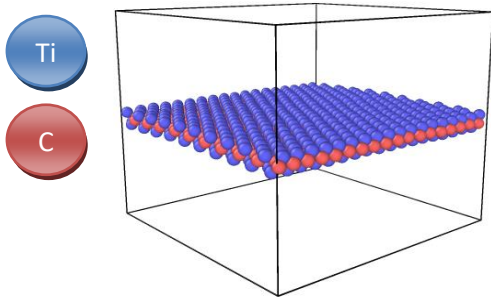
$$E_r = E_{\text{val}} + E_{\text{pen}} + E_{\text{coa}} + E_{\text{tors}} + E_{\text{conj}} \quad (3)$$

$$E_r = E_{\text{H-bond}} + E_{\text{vdWaals}} + E_{\text{coulmb}} \quad (4)$$

$$E_r = E_{\text{C}_2} + E_{\text{triple}} \quad (5)$$

در این رابطه ها، جمله های انرژی پتانسیل سامانه بر اساس ماهیت فیزیکی آنها دسته بندی شده است. به این معنا که سهم پیوندها، شامل زوج الکترونی های تنها و عدد کئوردیناسیون در یک دسته و با نماد  $E_1$ ، سهم زاویه های پیوندی در یک دسته و با نماد  $E_2$ ، سهم برهم کنش های غیر پیوندی در دسته ای جداگانه و با نماد  $E_3$  و در دسته ی آخر سهم دو نوع خاص پیوند، که بیانگر اصلاح انرژی است با نماد  $E_4$  قرار گرفته اند.

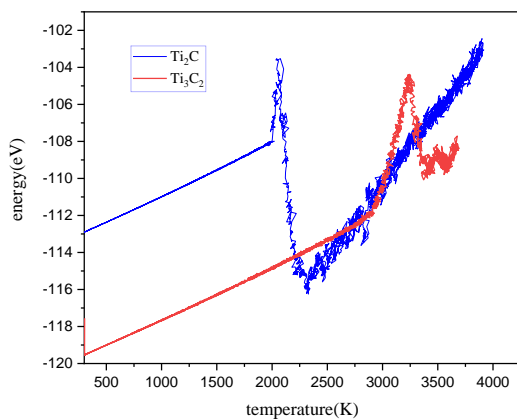
بر اساس شکل ۱  $Ti_2C$  MXene شبیه سازی شده در حالت تعادل را نشان می دهد که اتم های C بین دو صفحه از اتم های Ti قرار دارد. در شکل ۲ نیز با افزایش لایه در  $Ti_3C_2$  هر اتم C با ۴ اتم Ti پیوند دارد و سامانه در تعادل ترمودینامیکی است.



شکل ۱: ساختار دو بعدی  $Ti_2C$  شبیه سازی شده

با توجه به شکل ۳ فشار جنبشی، فشار ویریال و همچنین فشار کل را برای ساختار دو بعدی  $Ti_3C_2$  در حالت تعادل به دست آوردیم. طبق تعریف، فشار ویریال فشار ناشی از نیروی وارد بر ذرات صفحه است که می تواند مقادیر مثبت و منفی را به خود اختصاص دهد. این فشار بیشتر در جامدات مشاهده می شود و برای گازها صفر است. با توجه به نمودار، فشار جنبشی حول  $520 \text{ Pa}$  و فشار ویریال نیز حول  $-520 \text{ Pa}$  در حال افت و خیز می باشند. بنابراین برآیند این دو فشار در سامانه فشار کل را نشان می دهد که مطابق

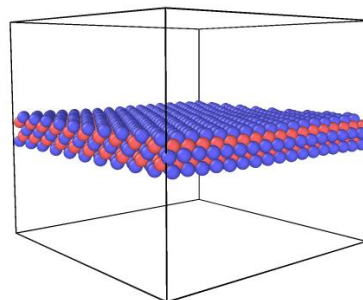
گذار فاز کرده است و شکل اولیه‌ی خود را از دست داده است. با افزایش لایه در  $Ti_3C_2$  MXene نیز تغییر در انرژی پتانسیل در دمای  $2873K$  آغاز می‌شود و سامانه شروع به گذار فاز می‌کند. در مرحله‌ی آخر این تحقیق، تغییرات MSD بر حسب دما در حالت ذوب مورد بررسی قرار گرفته است.



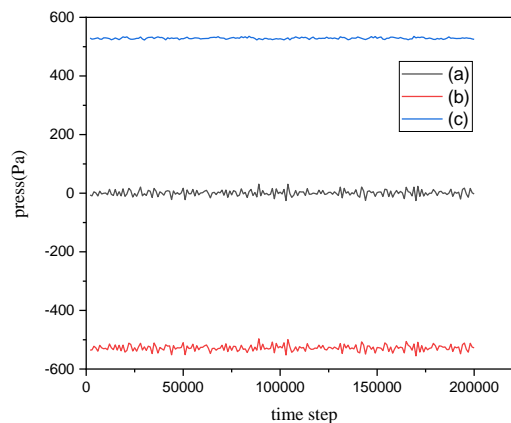
شکل ۴: انرژی پتانسیل ساختار دو بعدی  $Ti_2C$  و  $Ti_3C_2$  در حالت ذوب

در شکل ۵ ساختار دو بعدی و تک لایه‌ی  $Ti_2C$  تا  $1700K$  هیچ تغییر فازی ندارد و نانوساختار در فاز جامد بلوری است. اما با افزایش دما تا  $1982K$  ناگهان شیب نمودار روند صعودی می‌یابد و نشان می‌دهد فاز سامانه در حال تغییر است. در این مرحله ساختار کاملاً تغییر شکل یافته و به اصطلاح از بین رفته است. همچنین با افزایش تعداد لایه در  $Ti_3C_2$  MXene، دمای ذوب افزایش یافته و به اندازه‌ی  $2873K$  می‌رسد.

با نمودار ۳ در حالت تعادل حول صفر افت و خیز خواهد کرد. بنابراین سامانه در یک فاز که همان جامد بلوری است به تعادل رسیده و پایداری آن تثبیت شده است. پس از تعادل سیستم در آنسامبل NPT (تعداد اتم‌ها، فشار و دمای ثابت) در فشار یک اتمسفر و دمای  $300K$  بررسی اثر تغییرات دما بر روی  $Ti_2C$  و  $Ti_3C_2$  انجام گرفت. بدین منظور دما را تا  $4000K$  افزایش داده و همچنین بازه‌ی زمانی را  $0.5fs$  قرار داده‌ایم.



شکل ۵: ساختار دو بعدی  $Ti_3C_2$  شبیه سازی شده



شکل ۶: (a) فشار کل، (b) ویریا و (c) فشار جنبشی  $Ti_3C_2$  دو بعدی در حالت تعادل

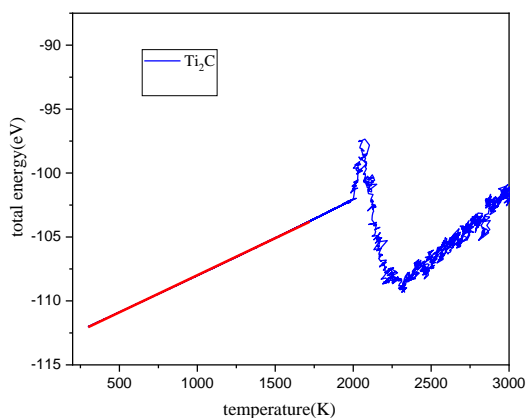
شکل ۴ تغییرات انرژی پتانسیل سامانه را از  $300K$  تا  $4000K$  نشان می‌دهد. در  $Ti_2C$  MXene تا دمای  $1700K$  تغییرات انرژی پتانسیل یکنواخت است اما با افزایش دما در  $1982K$  انرژی پتانسیل کاهش یافته و به حداقل مقدار خود می‌رسد. در حقیقت پیوندها در این دما در حال گسسته شدن از یکدیگر هستند و سامانه شروع به

[4] Gounzari, Mohammed, et al. "Mechanical characterization of nanoporous two-dimensional Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene membranes." *Chinese Journal of Physics* 80 (2022): 275-284.

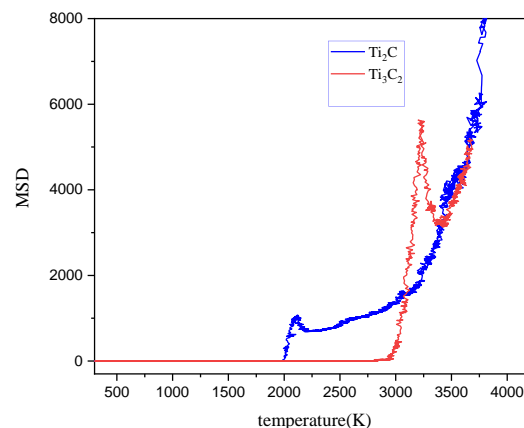
[5] Plimpton, Steve. "Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics." *Journal of computational physics* 117.1 (1995): 1-19.

[6] Van Duin, Adri CT, et al. "ReaxFF: a reactive force field for hydrocarbons." *The Journal of Physical Chemistry A* 105.41 (2001): 9396-9409.

توضیحات ۱: با استفاده از تغییرات انرژی کل برحسب دما ظرفیت گرمایی ماده بررسی می‌شود. در ناحیه‌ای که انرژی برحسب دما خطی است (۳۰۰K تا ۱۷۰۰K) یک تابع خطی برازش می‌کنیم، شیب این خط (ناحیه‌ی قرمز) برابر با ظرفیت گرمایی می‌باشد.



۲: یک بررسی نظری بر روی این ساختار انجام شده است. با این تفاوت که پتانسیلی که ما بهره گرفته‌ایم با پتانسیل گزارش شده متفاوت است. در هر دو بررسی از دو پتانسیل ReaxFF استفاده شده است.



شکل ۵: تغییرات MSD بر حسب دما در حالت ذوب ساختار دو بعدی Ti<sub>2</sub>C و Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>

## نتیجه گیری

به‌طور خلاصه، با استفاده از شبیه‌سازی دینامیک مولکولی در بسته‌ی نرم‌افزار لمپس و با استفاده از پتانسیل ReaxFF، ویژگی‌های حالت تعادل و ذوب در کاربیدهای تیتانیوم دو بعدی Ti<sub>2</sub>C و Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> مورد بررسی قرار گرفته است. ابتدا ساختارها در دمای ۳۰۰K در فشار یک اتمسفر در آنسامبل NPT به تعادل رسیده است. منحنی تغییرات فشار و پیرال و فشار کل بر حسب دما نشان می‌دهند که سامانه پایداری لازم را به‌دست آورده است. در مرحله بعد با افزایش دما و تجزیه و تحلیل داده‌ها نشان دادیم که ساختارهای دو بعدی Ti<sub>2</sub>C و Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> به ترتیب در دمای ۱۹۸۲K و ۲۸۷۳K شروع به از دست دادن شکل اولیه‌ی (جامد بلوری) خود می‌کنند و تغییر فاز می‌دهند که در نتیجه فرآیند ذوب اتفاق افتاده است. در این مرحله نیز انرژی پتانسیل دستخوش تغییر شده است که نشان دهنده‌ی تغییر در ساختارها می‌باشد.

## مرجع‌ها

[1] Naguib, Michael, et al. "Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>." *Advanced materials* 23.37 (2011): 4248-4253.

[2] Anasori, M. R. "Lukatskaya, and Y. Gogotsi." *Nat. Rev. Mater* 2.2 (2017): 16098.

[3] Yu, Hongzhi, et al. "Oxygen functionalization-induced crossover in the tensile properties of the thinnest 2D Ti<sub>2</sub>C MXene." *Journal of Materials Chemistry C* 9.7 (2021): 2416-2425..