

УДК 539.2:536.911:536.912

АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СЕГРЕГАЦИИ В ТЕРНАРНОМ НАНОСПЛАВЕ Pt–Pd–Ni

© 2024 г. Н. И. Непша^a, Н. Ю. Слобняков^{a,*}, В. М. Самсонов^a, И. В. Талызин^a,
А. Ю. Колосов^a, Д. В. Жигунов^a, К. Г. Савина^a, А. А. Романов^a

^aТверской государственный университет, Тверь, 170002 Россия

*e-mail: nsdobnyakov@mail.ru

Поступила в редакцию 05.06.2024 г.

После доработки 05.08.2024 г.

Принята к публикации 05.08.2024 г.

Представлены результаты сравнительного атомистического моделирования сегрегации и термоиндуцированных структурных превращений (плавления/кристаллизации) в бинарных наночастицах Pt–Pd и тернарных наночастицах Pt–Pd–Ni, где Ni (20 ат. %) выступал в роли допирирующего компонента. Атомистическое моделирование осуществляли с использованием комплексного подхода, сочетающего применение методов молекулярной динамики и Монте-Карло. Кроме того, для моделирования использовали две независимо разработанные компьютерные программы — LAMMPS и Metropolis, две различные параметризации потенциалов, отвечающих методу погруженного атома, а также альтернативное силовое поле — потенциал сильной связи. Как в бинарных, так и в тернарных наночастицах, состоящих из 2500 и 5000 атомов, наблюдалась поверхностная сегрегация Pd. Наиболее заметно допирирование повлияло на структурную сегрегацию, индуцируя переход от нанокристалла, состоящего из нескольких ГЦК-зерен, к нанокластеру с приблизительно пентагональной симметрией. Установлено, что размерный эффект более характерен для параметров гистерезиса плавления–кристаллизации, чем для закономерностей структурной сегрегации, т.е. разделения наночастицы на области, отвечающие различным кристаллическим структурам, и сегрегации компонентов.

Ключевые слова: бинарные наночастицы Pt–Pd, тернарный наносплав Pt–Pd–Ni, сегрегация компонентов, структурная сегрегация, гистерезис плавления–кристаллизации, молекулярная динамика, метод Монте-Карло, метод погруженного атома, потенциал сильной связи.

DOI: 10.31857/S1028096024110137, EDN: RDWHEТ

ВВЕДЕНИЕ

Наноразмерные объекты, включая металлические наночастицы, могут проявлять свойства, отличные от свойств соответствующих объемных материалов. Наночастицы рассматривают как важный тип наноматериалов, обладающих в ряде случаев уникальными физико-химическими свойствами, что обеспечивает множество применений в оптике, оптоэлектронике, катализе, плазмонике и других направлениях нанотехнологии [1–4]. Кроме того, наночастицы играют роль строительных блоковnanostructuredированных материалов, изготавливаемых, например, по технологиям порошковой металлургии путем спекания наночастиц [5, 6]. Следует также отметить

применение металлических наночастиц в биотехнологии, фармакологии и медицине [7, 8]. Однако основной областью применения металлических наночастиц и их ансамблей, безусловно, является катализ, в том числе электрокатализ в топливных элементах [9–12].

Среди монометаллических катализаторов платина находит наиболее широкое применение как в качестве отдельных активных атомных центров в органических соединениях, так и в качестве наночастиц, а также сложных металлических структур, входящих в состав гетерогенных катализаторов [13–15]. Согласно [13], автомобильная промышленность является основным потребителем благородных металлов: платины,

палладия и родия как компонентов автомобильных катализаторов, применяемых для снижения выбросов оксида углерода, несгоревших углеводородов и оксидов азота в атмосферу. Таким образом, к настоящему времени наиболее широкое применение находят не монометаллические нанокатализаторы, а бинарные и многокомпонентные наночастицы (наносплавы), которые демонстрируют гораздо большее разнообразие структур и протекающих в них явлений [16, 17], не характерных для однокомпонентных систем. В частности, биметаллические наночастицы позволяют объединить в одну структуру плазмонные и каталитические металлы, что открывает новые возможности для фотокатализа [18]. Бинарные наночастицы Pt–Pd известны как эффективные нанокатализаторы [16, 19].

Синтез бинарных и многокомпонентных наносплавов, включая нанокатализаторы, а также их последующее применение тесно связаны с характерными для наносплавов спонтанными структурными трансформациями. Очевидно, основным явлением, не характерным для монометаллических наночастиц, но специфическим для бинарных и многокомпонентных наносплавов, является сегрегация компонентов, включая поверхностную сегрегацию. Сегрегацией называют пространственное разделение компонентов. Прежде всего имеют в виду поверхностную сегрегацию, т.е. обогащение поверхности слоя одним из двух компонентов бинарной наночастицы. Безусловно, поверхностную сегрегацию можно рассматривать как явление, аналогичное адсорбции. Однако, Дж.В. Гиббс, заложивший основы теории адсорбции, имел в виду обогащение отдельными компонентами тонкого поверхностного слоя твердого тела или жидкости. Что же касается наночастиц, то сегрегация может быть сильно выражена и затрагивать весь малый объект. С этой точки зрения биметаллические структуры ядро–оболочка $A@B$ и $B@A$ [16, 18, 19], а также янус-структуры [20] можно рассматривать как картины ярко выраженной сегрегации в бинарных наночастицах. В использованных выше обозначениях первый символ (перед знаком @) соответствует ядру наночастицы, а второй — его оболочке). Атомистическое моделирование структурных превращений в биметаллических наночастицах, т.е. бинарных наночастицах с сегрегированными компонентами, обсуждается в [21].

Для наночастиц Pt–Pd результаты [22], полученные методом молекулярной динамики (МД), предсказывают поверхностную сегрегацию Pd, что согласуется с имеющимися эксперименталь-

ными данными [23–25], относящимися, правда, лишь к отдельным размерам наночастиц и отдельным соотношениям компонентов. Согласно [22], поверхностная сегрегация Pd в наносплавах Pt–Pd уменьшается с ростом температуры и с уменьшением размера наночастиц. Следует также отметить, что ни МД-результаты, ни отмеченные выше экспериментальные данные, а также результаты, полученные с использованием метода функционала плотности [26], не предсказывают возможность инверсии поверхностной сегрегации в наносплавах Pt–Pd, т.е. перехода от поверхностной сегрегации Pd к поверхностной сегрегации Pt при некоторых размерах и составах наночастиц.

В обзоре [16] отмечены следующие факторы, влияющие на поверхностную сегрегацию в бинарных наносплавах $A–B$. Прочность связи, т.е. относительная сила связей $A–A$, $B–B$ и $A–B$ между атомами металла — компонент, образующий более прочные связи, должен иметь тенденцию к отделению от ядра, в то время как более сильные связи $A–B$ будут способствовать смешиванию (очевидно, прочность связи определяется значениями энергии связи компонентов A и B). Поверхностная энергия — металл с более низкой поверхностной энергией будет иметь тенденцию к сегрегации на поверхности наночастиц. Размер атома (это связано со снятием эффектов напряжения в наночастице) — более мелкие атомы стремятся к центру наночастицы. Специфические электронные эффекты для некоторых металлов (направленность связи). Перенос заряда между атомами — наиболее электроотрицательный атом будет стремиться занять место на поверхности. В [22, 27, 28] высказана гипотеза о том, что все эти факторы взаимосвязаны, и основным является соотношение между значениями поверхностной энергии (поверхностного напряжения) компонентов.

На протяжении последнего десятилетия большой интерес проявляют к многокомпонентным наносплавам, включая тернарные наносплавы. Среди тернарных наносплавов особый интерес вызываютnanoструктуры Pt–Pd–Ni как высокоэффективные катализаторы [29–34]. В частности, в [29] первые были получены нанокубы Ni–Pd размером несколько десятков нанометров, заключенные в Pt-клетку. Однако, поскольку для бинарных наночастиц Pt–Pd характерен эффект поверхностной сегрегации Pd, можно ожидать, что тернарные наночастицы Pt–Pd–Ni с оболочкой из атомов Pt могут проявлять структурную нестабильность. Соответственно, выяснение закономерностей и механизмов сегрегации компонентов в наночастицах Pt–Pd–Ni

различного состава можно рассматривать как первый этап изучения проблемы стабильности данных наносплавов. Применительно к тернарным наносплавам роль отмеченных факторов поверхностной сегрегации с учетом наличия третьего компонента практически не исследовали, и настоящая работа направлена на восполнение в той или иной степени этого пробела. В развитие [35] она посвящена комплексному атомистическому моделированию закономерностей и механизмов сегрегации в тернарных наносплавах Pt–Pd–Ni. Рассмотрим Ni как допант, содержание которого в наночастицах не превышает 20%. В соответствии с отмеченными выше работами для нанокатализа желательными, как правило, являются наноструктуры, в которых атомы Pt находятся преимущественно на поверхности наночастиц. С этой точки зрения поверхностная сегрегация Pd является нежелательным явлением, и особый интерес представляет влияние допанта (в данном случае Ni) на сегрегацию атомов Pt и Pd.

Особый интерес в последние годы проявляют к высокоэнтропийным сплавам, содержащим не менее пяти компонентов [36]. Имеются единичные работы, посвященные атомистическому моделированию высокоэнтропийных наносплавов [37]. Но с ростом числа компонентов возрастает и необходимость подтверждения адекватности использования силовых полей и параметризации, предложенных первоначально для монометаллических систем. Соответственно, полагаем, что атомистическому моделированию четырехкомпонентных и пятикомпонентных наносплавов должна предшествовать разработка методов и подходов к атомистическому моделированию соответствующих тернарных систем, содержащих те же компоненты. Результаты таких исследований представляют самостоятельный интерес. Их также можно рассматривать в качестве первого шага, направленного на разработку методов атомистического моделирования наносплавов с большим числом компонентов.

ПОДХОДЫ К АТОМИСТИЧЕСКОМУ МОДЕЛИРОВАНИЮ И ОБРАБОТКЕ РЕЗУЛЬТАТОВ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКИХ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

В настоящей работе атомистическое моделирование тернарных наночастиц Pt–Pd–Ni осуществляли с использованием комплексного подхода, сочетающего применение методов МД и Монте-Карло (МК). Кроме того, для моделирования использовали две независимо разработанные компьютерные программы: известную откры-

тую программу LAMMPS [38] и собственную разработку — программу Metropolis [39], реализующую метод МК. Для повышения достоверности результатов при моделировании использовали два альтернативных силовых поля, отвечающих методу погруженного атома [40] и потенциалу сильной связи [41]. При атомистическом моделировании с использованием метода погруженного атома применяли две различные параметризации: взаимодействий Pt–Pt, Pd–Pd, Ni–Ni, Pt–Ni и Pd–Ni, предложенные в [42, 43]. В [42] предложена параметризация для 12 металлов, включая Pt, Pd и Ni, а также алгоритм, позволяющий рассчитывать параметризацию перекрестных взаимодействий A – B по параметризации A – A и B – B . В [43] было отмечено, что параметризация [42] неадекватно предсказывает для Pd более высокую температуру плавления, чем для Pt. Соответственно, в [43] были заново рассчитаны для Pt и Pd функции погружения, которые адекватно воспроизводят соотношение между температурами плавления этих металлов. В настоящей работе при использовании параметризаций [43] для Pt и Pd параметризация для взаимодействий Ni–Ni была взята из [44]. Для нахождения перекрестных параметров взаимодействий использовали тот же алгоритм, что и в [42]. Для смешанных связей параметры потенциала сильной связи (потенциала TB–SMA) рассчитывали с использованием правила Лоренца–Бергто: для энергетических параметров брали среднее геометрическое параметров компонентов, для пространственных параметров — среднее арифметическое.

Основной целью настоящей работы было выявление специфических особенностей структурных и фазовых превращений при переходе от бинарных наночастиц Pd–Pt к тернарной наносистеме Pt–Pd–Ni в зависимости от состава. Моделировали тернарные наночастицы Pt–Pd–Ni с концентрацией атомов никеля до 20 ат. %. Для проверки влияния размера наночастиц на структуру и термические свойства были выбраны наночастицы, содержащие 2500 и 5000 атомов. Построение начальных конфигураций смешанного состава было проведено при помощи компьютерной программы Atomsk [45]. Все исследованные наночастицы изначально имели ГЦК-решетку.

Для МД-моделирования с временным шагом 1 фс использовали ансамбль NVT и терmostat Нозе–Гувера. Предварительно проводили процедуры оптимизаций структуры исходных конфигураций по энергии. Скорости изменения температуры в процессе нагревания составляли 0.4 К/пс, а для охлаждения были выбраны три скорости: 0.1, 1

и 10 К/пс. При МК-моделировании нагревание происходило с шагом 5 К при общем количестве шагов 30×10^6 .

Для установления состояния термодинамического равновесия при начальной температуре 300 К, конечной температуре нагрева 1600 К и конечной температуре охлаждения до 100 К проводили отжиг в течение 1 нс. Для анализа структуры наночастиц использовали программу OVITO [46]. Модификатором, который наиболее активно применяют для анализа полученных структур, является метод сопоставления полиэдрических шаблонов. Он позволяет идентифицировать локальную кристаллическую структуру простых конденсированных фаз [47]. Этот способ распознавания структуры основан на поочередном отображении локальной окрестности атома на каждую геометрическую структуру идеальной формы. Данный подход демонстрирует большую надежность при наличии сильных тепловых флуктуаций и деформаций по сравнению с методом анализа ближайших соседей (common neighbor analysis) [46]. Кроме того, он позволяет провести прямой расчет локальной (поатомной) ориентации кристалла, упругих деформаций и напряжений, установить тип химического упорядочения. Этот метод можно надежно использовать для идентификации структур даже при моделировании вблизи температуры плавления.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Предварительные МД-эксперименты показали, что результаты моделирования, полученные с использованием двух различных вариантов па-

раметризации методом погруженного атома ([42] и [43]), а также с использованием потенциала сильной связи [41], достаточно хорошо согласуются друг с другом и предсказывают поверхностную сегрегацию Pd в наносплавах Pt–Pd–Ni всех составов наночастиц. Соответственно, в настоящей работе представлены МД-результаты, полученные с использованием потенциалов [41] и [42]. В качестве примера на рис. 1а показано экваториальное сечение наночастицы $\text{Ni}_{20}\text{Pd}_{40}\text{Pt}_{40}$, содержащей 2500 атомов. Рисунок демонстрирует выраженную сегрегацию атомов Pd в наружном монослое частицы.

В соответствии с рис. 1а в центральной области (ядре) наночастицы какая-либо сегрегация атомов Pt и Pd не наблюдается, но второй (внутренний) монослой представлен почти исключительно атомами Pt. Рис. 1б свидетельствует об интенсивном тепловом движении атомов и их распределении в достаточно широком интервале значений кинетической энергии даже в релаксировавших низкотемпературных конфигурациях.

Обычно под сегрегацией в наносплавах, включая поверхностную сегрегацию, понимают пространственное разделение по сортам атомов бинарной или многокомпонентной наночастицы. В настоящей работе на примере наносплава Pt–Pd–Ni проиллюстрирован особый, не рассматривавшийся ранее тип сегрегации — структурная сегрегация. Имеется в виду сегрегация не по сортам атомов, а по локальным кристаллическим структурам, а применительно к наночастицам — также и областям (nanoфазам), характеризующимся осьми симметрии пятого

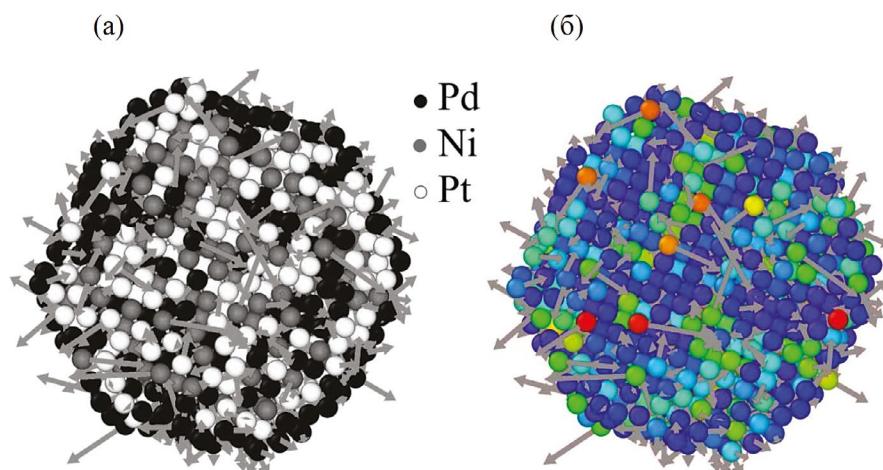


Рис. 1. Экваториальное сечение наночастицы $\text{Ni}_{20}\text{Pd}_{40}\text{Pt}_{40}$, содержащей 2500 атомов, с раскраской по сортам атомов (Pd, Ni, Pt) (а) и то же сечение с раскраской атомов по значениям кинетической энергии в диапазоне от 0.01 до 0.15 эВ/атом (б): более темные атомы отвечают нижней границе диапазона. Термодинамическая температура, поддерживаемая термостатом, равна 300 К. Стрелками показано распределение скоростей по направлениям для выбранного момента времени (модификатор Velocity [46]).

порядка, которые не рассматривает классическая кристаллография. К таким структурам относятся, в частности, икосаэдрические нанофазы. Примеры конечных конфигураций тернарных наночастиц Ni–Pd–Pt с различным содержанием никеля приведены на рис. 2.

Сравнивая рис. 2в и 2е, можно заключить, что допирание бинарных наночастиц Pt–Pd атомами Ni практически не повлияло на сегрегацию основных компонентов, т.е. Pt и Pd: в обоих случаях наружный монослой представлен атомами Pd. Отдельные атомы Ni и их малые нанокластеры равномерно распределены по объему наночастицы (рис. 2е), т.е. атомы Ni не демонстрируют тенденции к их концентрации в центральной области наночастицы или на ее поверхности.

Вместе с тем несколько неожиданным оказалось заметное влияние третьего компонента, т.е. Ni, на структурную сегрегацию. Действительно, рис. 2б демонстрирует разделение наночастицы на 10 нанозерен треугольного сечения, характеризующихся локальной ГЦК-структурой. В роли границ зерен выступают монослои, которые

состоят из атомов, идентифицированных программой Ovito как имеющие локальное ГПУ-окружение. Среди 10 зерен обнаружены шесть крупных зерен треугольного сечения, тогда как рис. 2д демонстрирует пять крупных зерен треугольного сечения с общей вершиной в центре наночастицы. В некотором приближении можно считать, что через данную вершину проходит ось симметрии пятого порядка, перпендикулярная плоскости рисунка. Упомянутая приближенный характер такой закономерности, учитываем, что полное совпадение зерен и их границ при повороте относительно этой оси на угол $360^\circ/5 = 72^\circ$, разумеется, не будет иметь места. Вместе с тем упомянутый выше центральный атом (указан стрелкой на рис. 2д) идентифицирован программой Ovito как икосаэдрическое ядро. Такие ядра характерны для икосаэдрических нанокластеров. Таким образом, допирание бинарных наночастиц Pt–Pd атомами Ni приводит к тому, что наноразмерный ГЦК-поликристалл начинает превращаться в икосаэдрическую наночастицу, хотя такая тенденция и не приводит к полному завершению перехода ГЦК®икосаэдр.

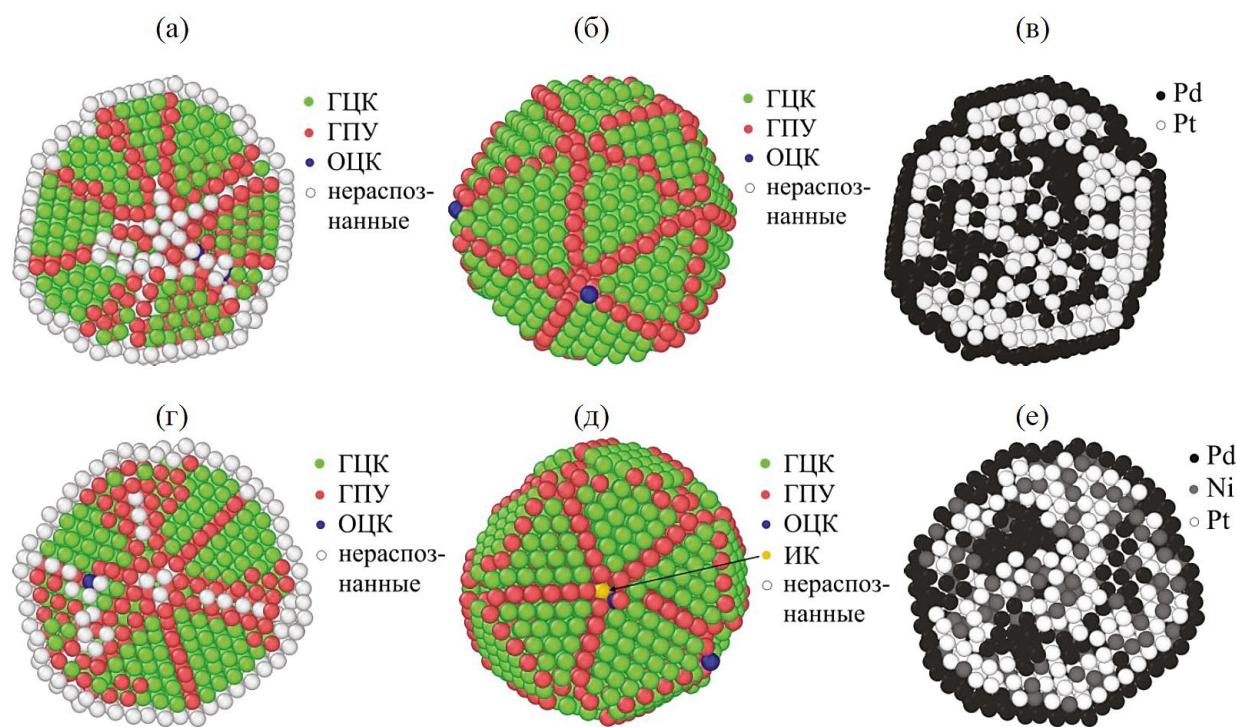


Рис. 2. Конечные конфигурации тернарных систем Ni–Pd–Pt ($N = 2500$) с различным содержанием никеля, полученные с использованием параметризации в методе погруженного атома [41] при скорости охлаждения 0.1 К/пс: а–в — бинарные наночастицы Pt–Pd; г–е — тернарные наночастицы, содержащие 20% никеля. Структурная сегрегация (а, б, г, д) и по сортам атомов (в, е). Указана принадлежность атомов к определенной локальной структуре, также показаны атомы, не распознанные программой Ovito (unknown coordination structure [46]). Представлены экваториальные сечения (а, г) и мгновенные снимки с удаленными нераспознанными атомами (б, д). ИК — икосаэдрическое ядро.

Особый интерес представляют результаты, отвечающие сравнительному исследованию термоиндуцированных структурных превращений в бинарных и тернарных наночастицах. С одной стороны, кривые нагрева и охлаждения бинарных наночастиц Pt–Pd и тернарных (допированных) наночастиц Pt–Pd–Ni (20% Ni) имеют в целом тот же вид (рис. 3), что и в случае однокомпонентных металлических наночастиц [48–50]. Эти кривые демонстрируют достаточно резкий рост (скачок) при некоторой температуре T_m , интерпретируемой как температура плавления (рис. 3, кривые 1) и выраженный спад при температуре $T_c < T_m$, интерпретируемой как температура кристаллизации (кривые 2). Иными словами, рис. 3 демонстрирует гистерезисы плавления–кристаллизации. С другой стороны, несколько неожиданным оказалось заметное влияние допирования на вид петли гистерезиса плавления–кристаллизации и его величину, характеризуемую разностью $\Delta T = T_m - T_c$. Действительно, в отсутствие допирования (рис. 3а) плавление происходит в достаточно большом

температурном интервале от 1300 до 1400 К. Допирование (рис. 3б) делает скачок $u(T)$ на кривой нагрева более выраженным, а петлю гистерезиса плавления–кристаллизации — отвечающей по форме параллелограмму. Вместе с тем допирование приводит к росту величины гистерезиса. Так, для бинарных наночастиц Pt–Pd $T_m = 1405$, $T_c = 1035$, $\Delta T = 370$ К, а для тернарных наночастиц Pt–Pd–Ni $T_m = 1375$, $T_c = 920$, $\Delta T = 455$ К (рис. 3а). Таким образом, допирование оказывает заметное влияние на структуру и структурные превращения в наночастицах Pt–Pd.

В соответствии с полученными результатами увеличение размера наночастиц (от 2500 до 5000 атомов) в меньшей степени влияет на закономерности структурной сегрегации, чем на параметры гистерезиса плавления и кристаллизации (табл. 1). Как и следовало ожидать, с ростом размера наночастиц температуры плавления и кристаллизации несколько увеличиваются, а величина гистерезиса уменьшается [5, 28, 48].

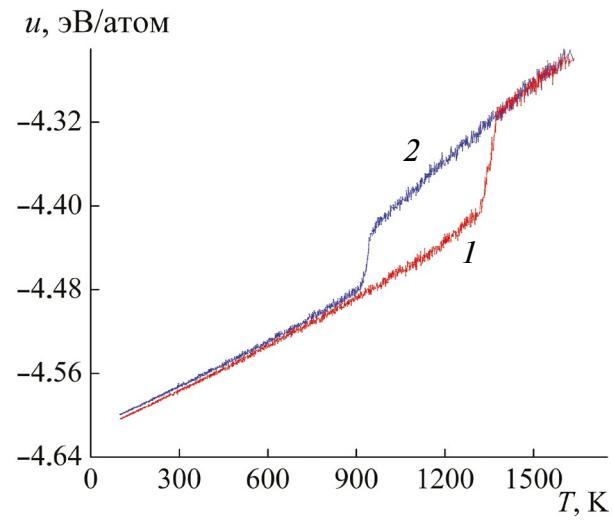
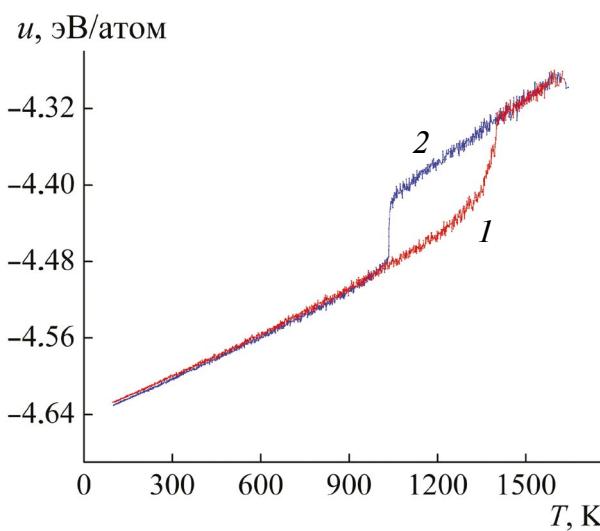


Рис. 3. Температурные зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии u для бинарных наночастиц Pt–Pd (а) и тернарных наночастиц Pt–Pd–Ni, содержащих 2500 атомов (20% Ni) (б), отвечающие их нагреву (1) и охлаждению (2).

Таблица 1. Параметры гистерезиса плавления и кристаллизации для бинарных наночастиц Pt–Pd и тернарных наночастиц Pt–Pd–Ni различного размера

Тип наносплава	N	T_m , К	T_c , К	ΔT , К
Pt–Pd	2500	1405	1035	370
	5000	1425	1070	355
Pt–Pd–Ni	2500	1375	920	455
	5000	1405	1010	395

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При переходе от атомистического моделирования бинарных наночастиц к тернарным возникает вполне резонный вопрос о том, насколько адекватно результаты моделирования воспроизводят структуру и свойства тернарных наночастиц. Для подтверждения адекватности представленных в работе результатов при применении метода погруженного атома была использована не только параметризация [42], но и [43]. Кроме того, структурные превращения в бинарных наночастицах Pt–Pd и тернарных наночастицах Pt–Pd–Ni моделировали как с использованием метода погруженного атома, так и альтернативного силового поля — потенциала сильной связи. В целом результаты атомистического моделирования, полученные с использованием двух альтернативных методов (МД и МК), различных силовых полей и различных видов параметризации, согласуются друг с другом.

С одной стороны, результаты моделирования бинарных наночастиц Pt–Pd и тернарных наночастиц Pt–Pd–Ni, содержащих 20% Ni, показывают, что в обоих случаях имеет место заметная поверхностная сегрегация Pd, тогда как атомы Ni в тернарных наночастицах довольно равномерно распределены в центральной области наночастицы. С другой стороны, додирование существенно повлияло на структурную сегрегацию и гистерезис плавления–кристаллизации.

Таким образом, МД-результаты подтверждают исходную гипотезу о том, что даже додирование бинарных металлических наночастиц сравнительно небольшим числом атомов третьего компонента [51] открывает новые возможности для управления структурой и свойствами наносплавов, перспективных для применения в качестве функциональных и конструкционных материалов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерство науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2023-0006).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fendler J.H., Tian Y. // Nanoparticles and Nanostructured Films: Preparation, Characterization and Applications / Ed. Fendler J.H. Weinheim: WILEY–VCH, 1998. P. 429.

<https://doi.org/10.1002/9783527612079>

2. Qazi U.Y., Javaid R. // Adv. Nanoparticles. 2016. V. 5. № 1. P. 27.
<https://doi.org/10.4236/anp.2016.51004>
3. Hernando A., Crespo P., García M.A. // Sci. World J. 2005. V. 5. P. 353792.
<https://doi.org/10.1100/tsw.2005.121>
4. Deshpande M.D., Pandey R., Blanco M.A., Khalkar A. // J. Nanoparticle Res. 2009. V. 12. P. 1129.
<https://doi.org/10.1007/s11051-009-9654-6>
5. Сдобняков Н.Ю., Колосов А.Ю., Богданов С.С. Моделирование процессов коалесценции и спекания в моно- и биметаллических наносистемах. Тверь: Изд-во ТвГУ, 2021. 168 с.
6. Samsonov V.M., Talyzin I.V., Puzyrov V.V., Vasilyev S.A., Romanov A.A., Alymov M.I. // J. Chem. Phys. 2022. V. 156. Iss. 21. P. 214302.
<https://doi.org/10.1063/5.0075748>
7. Daniel M.-Ch., Astruc D. // Chem. Rev. 2004. V. 104. Iss. 1. P. 293.
<https://doi.org/10.1021/cr030698+>
8. Mody V.V., Siwale R., Singh A., Mody H.R. // J. Pharm. Bioallied Sci. 2010. V. 2 Iss. 4. P. 282
<https://doi.org/10.4103/0975-7406.72127>
9. Zhai Y., Han P., Yun Q., Ge Y., Zhang X., Chen Y., Zhang H. // eScience. 2022. V. 2. Iss. 5. P. 467.
<https://doi.org/10.1016/j.esci.2022.09.002>
10. Yin H.-J., Zhou J.-H., Zhang Y. // Inorg. Chem. Frontiers. 2019. V. 6. Iss. 10. P. 2582.
<https://doi.org/10.1039/c9qi00689c>
11. Liang S., Chen S., Guo Z., Lan Z., Kobayashi H., Yan X., Li R. // Catal. Sci. Technol. 2019. V. 9. Iss. 19. P. 5292.
<https://doi.org/10.1039/c9cy01136f>
12. Kang S.W., Lee Y.W., Park Y., Choi B.-S., Hong J.W., Park K.-H., Han S.W. // ACS Nano. 2013. V. 7. Iss. 9. P. 7945.
<https://doi.org/10.1021/nn403027j>
13. Balcerzak M. // Analyst. 1997. V. 122. Iss. 5. P. 67R.
<https://doi.org/10.1039/a608153c>
14. Troncoso F.D., Tonetto G.M. // Chem. Eng. Process.: Process Intensif. 2022. V. 170. P. 108669.
<https://doi.org/10.1016/j.cep.2021.108669>
15. Cha G., Hwang I., Hejazi S., Dobrota A.S., Pašti I.A., Osuagwu B., Kim H., Will J., Yokosawa T., Badura Z., Kment Š., Mohajernia S., Mazare A., Skorodumova N.V., Specker E., Schmuki P. // iScience. 2021. V. 24. Iss. 8. P. 102938.
<https://doi.org/10.1016/j.isci.2021.102938>
16. Ferrando R., Jellinek J., Johnston R.L. // Chem. Rev. 2008. V. 108. Iss. 3. P. 845.
<https://doi.org/10.1021/cr040090g>
17. Huynh K.-H., Pham X.-H., Kim J., Lee S.H., Chang H., Rho W.-Y., Jun B.-H. // Int. J. Mol. Sci. 2020. V. 21. Iss. 14. P. 5174.
<https://doi.org/10.3390/ijms21145174>
18. Sytlu K., Vadai M., Dionne J.A. // Adv. Phys.: X. 2019. V. 4. Iss. 1. P. 1619480.
<https://doi.org/10.1080/23746149.2019.1619480>

19. Zhang Y., Ye K., Gu Q., Jiang Q., Qin J., Leng D., Liu Q., Yang B., Yin F. // *J. Colloid Interface Sci.* 2021. V. 604. P. 301.
<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2021.06.136>
20. Zhang X., Fu Q., Duan H., Song J., Yang H. // *ACS Nano*. 2021. V. 15. Iss. 4. P. 6147.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.1c01146>
21. Song P., Wen D. // *J. Phys. Chem. C*. 2010. V. 114. Iss. 19. P. 8688.
<https://doi.org/10.1021/jp908788b>
22. Samsonov V., Romanov A., Talyzin I., Lutsay A., Zhigunov D., Puytov V. // *Metals*. 2023. V. 13. Iss. 7. P. 1269.
<https://doi.org/10.3390/met13071269>
23. Rousset J.L., Renouprez A.J., Cadrot A.M. // *Phys. Rev. B*. 1998. V. 107. Iss. 5. P. 054411.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.58.2150>
24. Fiermans L., De Gryse R., De Doncker G., Jacobs P.A., Martensy J.A. // *J. Catal.* 2000. V. 193. Iss. 1. P. 108.
<https://doi.org/10.1006/jcat.2000.2868>
25. Bernardi F., Alves M.C.M., Traverse A., Silva D.O., Scheeren C.W., Dupont J., Morais J. // *J. Phys. Chem. C*. 2009. V. 113. Iss. 10. P. 3909.
<https://doi.org/10.1021/jp805465x>
26. Chepkasov I.V., Visotin M.A., Kovaleva E.A., Manakhov A.M., Baidyshev V.S., Popov Z.I. // *J. Phys. Chem. C*. 2018. V. 122. Iss. 31. P. 18070.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b04177>
27. Samsonov V.M., Bembel A.G., Kartoshkin A.Y., Vasilyev S.A., Talyzin I.V. // *J. Ther. Anal. Calorim.* 2018. V. 133. P. 1207.
<https://doi.org/10.1007/s10973-018-7245-4>
28. Богданов С.С., Сдобняков Н.Ю. Закономерности структурообразования в бинарных наночастицах ГЦК металлов при термическом воздействии: атомистическое моделирование. Тверь: Изд-во ТвГУ, 2023. 144 с.
<https://doi.org/10.26456/bs.2023.144>
29. Jayadevan B., Cuya J.L., Inoue Y., Shinoda K., Ito T., Mott D., Higashimine K., Maenosono S., Matsumoto T., Miyamura H. // *RSC Adv.* 2014. V. 4. P. 26667.
<https://doi.org/10.1039/c4ra03091e>
30. Akbarzadeh H., Mehrjouei E., Abbaspour M., Shamkhali A.N. // *Topics Curr. Chem.* 2021. V. 379. P. 22
<https://doi.org/10.1007/s41061-021-00332-y>
31. Hang N.T.N., Yang Y., Nam N.Q.T., Nogami M., Phuc L.H., Long N.V. // *Crystals*. 2022. V. 12. Iss. 3. P. 375.
<https://doi.org/10.3390/crust12030375>
32. Cai X., Lin R., Liu X., Zhao Y. // *J. Alloys Compd.* 2021. V. 884. P. 161059.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.161059>
33. Wu Z.-P., Caracciolo D.T., Maswadeh Y., Wen J., Kong Z., Shan S., Vargas J.A., Yan S., Hopkins E., Park K., Sharma A., Ren Y., Petkov V., Wang L., Zhong C.J. // *Nature Commun.* 2021. V. 12. Iss. 1. P. 859.
<https://doi.org/10.1038/s41467-021-21017-6>
34. Zheng T., Wu F., Fu H., Zeng L., Shang C., Zhu L., Guo Z. // *Chem. Asian J.* 2021. V. 16. Iss. 16. P. 2298.
<https://doi.org/10.1002/asia.202100472>
35. Непша Н.И., Соколов Д.Н., Митинев Е.С., Тактамаров А.А., Сдобняков Н.Ю. // Физико-химические аспекты изучения кластеров,nanoструктур и наноматериалов. 2023. Вып. 15. С. 507.
<https://doi.org/10.26456/pcascnn/2023.15.507>
36. Рогачев А.С. // Физика металлов и металловедение. 2020. Т. 121. № 8. С. 807.
<https://doi.org/10.31857/S0015323020080094>
37. Балякин И.А., Ремпель А.А. // Докл. РАН. Химия, науки о материалах. 2022. Т. 502. № 1. С. 71.
<https://doi.org/10.31857/S2686953522010046>
38. LAMMPS Molecular Dynamics Simulator. www.url: <http://lammps.sandia.gov>. Cited 15 April 2024.
39. Соколов Д.Н., Сдобняков Н.Ю., Савина К.Г., Колосов А.Ю., Мясниченко В.С. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, nanoструктур и наноматериалов. 2021. Вып. 13. С. 624.
<https://doi.org/10.26456/pcascnn/2021.13.624>
40. Daw M.S., Baskes M.I. // *Phys. Rev. B*. 1984. V. 29. Iss. 12. P. 6443.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.29.6443>
41. Cleri F., Rosato V. // *Phys. Rev. B*. 1993. V. 48. Iss. 1. P. 22.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.22>
42. Zhou X.W., Johnson R.A., Wadley H.N.G. // *Phys. Rev. B*. 2004. V. 69. Iss. 14. P. 144113.
<https://doi.org/10.1103/physrevb.69.144113>
43. Samsonov V.M., Romanov A.A., Kartoshkin A. Yu., Talyzin I.V., Puytov V.V. // *Appl. Phys. A*. 2022. V. 128. Iss. 9. P. 826.
<https://doi.org/10.1007/s00339-022-05922-1>.
44. Adams J.B., Foiles S.M., Wolfer W.G. // *J. Mater. Res.* 1989. V. 4. Iss. 1. 1989. P. 102.
<https://doi.org/10.1557/JMR.1989.0102>
45. Atomsk. www.url:
<https://atomsk.univ-lille.fr>. Cited 5 August 2023.
46. Stukowski A. // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. 2010. V. 18. Iss. 1. P. 015012.
<https://doi.org/10.1088/0965-0393/18/1/015012>.
47. Larsen P.M., Schmidt S., Schiøtz J. // *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.* 2016. V. 24. № 5. P. 055007.
<https://doi.org/10.1088/0965-0393/24/5/055007>.
48. Сдобняков Н.Ю., Соколов Д.Н. Изучение термодинамических и структурных характеристик наночастиц металлов в процессах плавления и кристаллизации: теория и компьютерное моделирование: монография. Тверь: Изд-во ТвГУ, 2018. 176 с.
49. Samsonov V.M., Kharechkin S.S., Gafner S.L., Redel' L.V., Gafner Yu. Ya. // *Crystallogr. Rep.* 2009. V. 54. Iss. 3. P. 526.
<https://doi.org/10.1134/S1063774509030250>
50. Sdobnyakov N. Yu., Komarov P.V., Sokolov D.N., Samsonov V.M. // *Phys. Metals Metallogr.* 2011. V. 111. Iss. 1. P. 13.
<https://doi.org/10.1134/S0031918X11010121>
51. Sdobnyakov N. Yu., Myasnichenko V.S., Cheng-Hung San, Yu-Tsung Chiu, Ershov P.M., Ivanov V.A., Komarov P.V. // *Mater. Chem. Phys.* 2019. V. 238. P. 121895.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121895>

Atomistic Simulation of Segregation in Ternary Pt–Pd–Ni Nanoalloy

N. I. Nepsha¹, N. Yu. Sdobnyakov^{1,*}, V. M. Samsonov¹, I. V. Talyzin¹, A. Yu. Kolosov¹,
D. V. Zhigunov¹, K. G. Savina¹, A. A. Romanov¹

¹Tver State University, Tver, 170002 Russia

*e-mail: nsdobnyakov@mail.ru

The results of comparative atomistic simulation are presented for segregation and thermally induced structural transformations (melting/crystallization) in binary Pt–Pd nanoalloys and ternary Pt–Pd–Ni nanoparticles, where Ni (20 at. %) acted as a doping component. Atomistic simulation was carried out using an integrated approach combining molecular dynamics and Monte Carlo methods. In addition, two independently developed computer programs, LAMMPS and Metropolis, two different parameterizations of potentials corresponding to the embedded atom method, as well as an alternative force field, the tight-binding potential, were used for the simulation. Surface segregation of Pd was observed in both binary and ternary nanoparticles consisting of 2500 and 5000 atoms. Most noticeably, doping affected structural segregation, inducing a transition from a nanocrystal consisting of several fcc grains to a nanocluster with approximately pentagonal symmetry. It has been established that the size effect is more noticeable for parameters of the melting–crystallization hysteresis than for the structural segregation patterns, i.e., dividing the nanoparticle into areas corresponding to different crystal structures and the segregation of components.

Keywords: binary Pt–Pd nanoparticles, ternary Pt–Pd–Ni nanoalloy, component segregation, structural segregation, melting–crystallization hysteresis, molecular dynamics, Monte Carlo method, embedded atom method, tight-binding potential.