КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ, 2025, том 87, № 4, с. 415–428

УДК 536.42:536.912: 544.722.23

АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕРМОИНДУЦИРОВАННЫХ СТРУКТУРНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫХ НАНОСПЛАВАХ Cu–Au–Pt–Pd С РАЗЛИЧНОЙ МОРФОЛОГИЕЙ

© 2025 г. Н. Ю. Сдобняков*, В. М. Самсонов, С. В. Серов, Н. И. Непша, Д. Н. Соколов, К. Г. Савина, С. А. Вересов, А. Ю. Колосов

Тверской государственный университет,

ул. Желябова, 33, Тверь, 170100 Россия

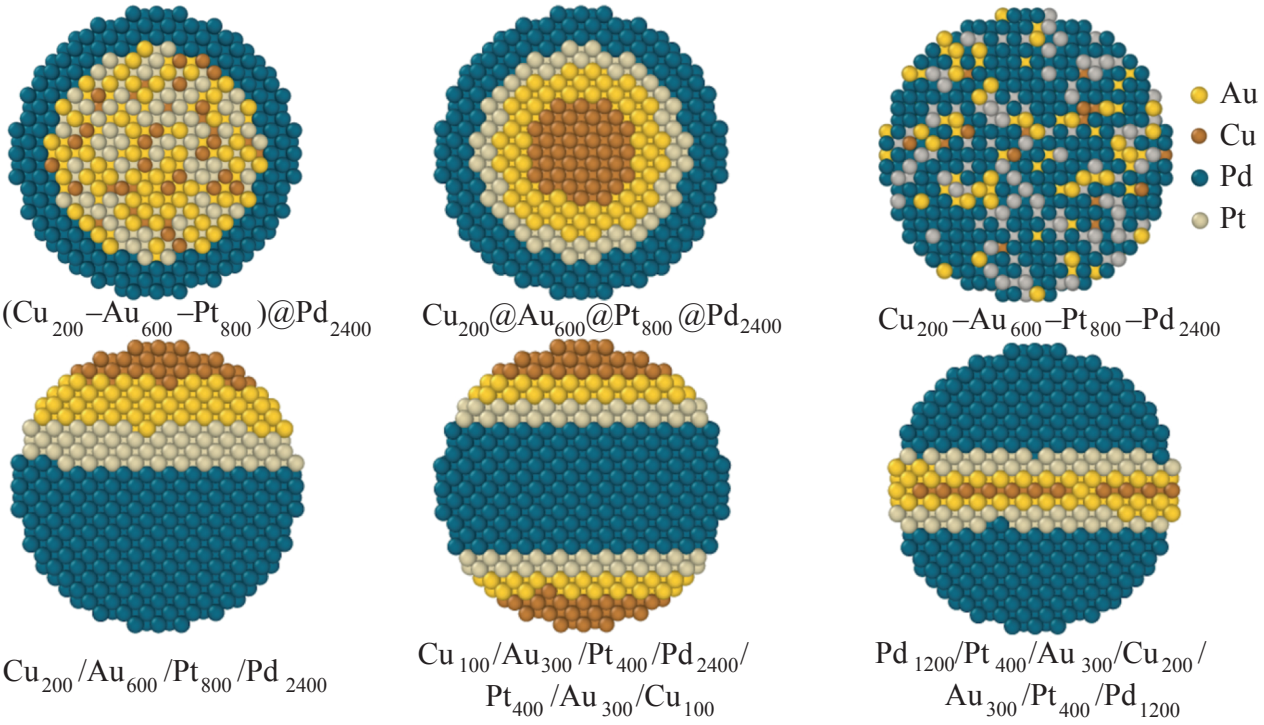
**e-mail: nsdobnyakov@mail.ru*

Поступила в редакцию 31.03.2025 г.
После доработки 14.04.2025 г.
Принята к публикации 14.04.2025 г.

Представлены результаты молекулярно-динамического моделирования термоиндуцированных структурных превращений в четырехкомпонентных наносплавах Cu–Au–Pt–Pd с использованием потенциала сильной связи. В качестве начальных конфигураций были выбраны: система ядро-оболочка, в которой ядро представляет собой многокомпонентный сплав с однородным распределением компонентов $(Cu_{200}–Au_{600}–Pt_{800})@Pd_{2400}$, луковичная структура $Cu_{200}@Au_{600}@Pt_{800}@Pd_{2400}$, сплав с равномерным распределением компонентов $Cu_{200}–Au_{600}–Pt_{800}–Pd_{2400}$, Янус-структуры с ассиметричным $Cu_{200}/Au_{600}/Pt_{800}/Pd_{2400}$ и симметричным распределениями компонентов ($Cu_{100}/Au_{300}/Pt_{400}/Pd_{2400}/Pt_{400}/Au_{300}/Cu_{100}$ и $Pd_{1200}/Pt_{400}/Au_{300}/Cu_{200}/Au_{300}/Pt_{400}/Pd_{1200}$). На основе анализа температурных зависимостей потенциальной части внутренней энергии найдены температуры, отвечающие началу фазового перехода плавления-кристаллизации, а также оценена величина температурного гистерезиса. Установлены закономерности изменения данных величин в зависимости от скорости термического воздействия. Проанализированы закономерности структурообразования, установлена доминирующая роль ГЦК локального окружения, выявлены случаи возникновения других кристаллических структур (ГПУ и ОЦК). Описаны закономерности химической сегрегации, подтверждающие возможность существования различных сценариев сегрегационного поведения компонентов. На основе оригинальной методики проведены оценки удельной поверхностной энергии для многокомпонентных металлических наночастиц (конечных конфигураций после цикла термического воздействия, включающего фазовый переход плавления-кристаллизации). Величина удельной поверхностной энергии коррелирует со стабильностью конечных конфигураций, соответствующих различным начальным конфигурациям.

Ключевые слова: четырехкомпонентные наносплавы Cu–Au–Pt–Pd, классическая молекулярная динамика, потенциал сильной связи, плавление, кристаллизация, удельная поверхностная энергия

DOI: , **EDN:**



1. ВВЕДЕНИЕ

Металлические наносплавы [1] – от бинарных наночастиц [2] до многокомпонентных наносплавов, в том числе высокоэнтропийных [3], привлекают внимание исследователей, учитывая как практические применения в различных областях нанотехнологии, так и зависимость их физико-химических свойств не только от размера и состава [4, 5], но и от их морфологии. Так, в работе [2] с использованием альтернативных методов компьютерного моделирования (методов молекулярной динамики (МД) и Монте-Карло (МК)) были определены предпочтительные структуры (такие как наносплав с равномерным распределением компонентов, структуры ядро–оболочка с высокой и низкой степенью сегрегации атомов одного из компонентов, Янус-подобная структура) для бинарных металлических наночастиц различного состава. Всего компьютерный эксперимент охватывал 45 комбинаций бинарных металлических наночастиц из 10 различных металлов. Отметим, что основным методом моделирования был метод МД, а метод МК служил в качестве дополнения для нахождения равновесных структур. При этом к настоящему времени активно используется комплексный подход [6–8], сочетающий проведение лабораторного эксперимента и атомистическое моделирование экспериментального синтеза выбранного объекта исследования – металлических наночастиц или отдельных этапов, для которых исследуется процесс структурообразования на локальном и мезоскопическом уровнях, а также определяются термодинамические характеристики, отвечающие, например, фазовому переходу плавление-кристаллизация. В сочетании с атомистическим моделированием также используется термодинамическое моделирование [9]. Особенности применения термодинамики к металлическим наночастицам подробно рассмотрены в [10, 11]. Так, анализ экспериментальных результатов с учетом результатов атомистического и термодинамического моделирования позволяет выявить основные параметры, определяющие протекание синтеза металлических наночастиц, существенно сэкономить время и ресурсы, необходимые для успешного решения поставленных задач. Привлечение методов моделирования особенно актуально при переходе от однокомпонентных металлических систем к многокомпонентным, когда резко возрастает поливариантность составов, структуры и соответственно физико-химических свойств объектов исследования. В этой связи на современном этапе развития научного познания выполнены весьма ограниченные исследования, которые дискретно описывают размеры, соотношения компонентов и тем более морфологию многокомпонентных металлических наночастиц. На примере наночастиц Cu–Ni в работах [6–8, 12] показана вариативность получаемых структур в зависимости от условий синтеза: равномерное распределение компонентов,

формирования структуры ядро–оболочка и соответствующей инверсной структуры, Янус-структура. Технологически особое внимание уделяется системам на основе благородных металлов, которые демонстрируют превосходную каталитическую активность и стабильность [13]. В качестве одной из таких многокомпонентных систем является наносистема Cu–Au–Pt–Pd, для которой впервые в [14] алгоритм отжига был применен к четырехкомпонентным наночастицам для исследования стабильности и закономерностей сегрегации компонентов с учетом размерного эффекта. Экспериментальный синтез такой наносистемы является достаточно трудоемким и многостадийным [15]. В серии работ [16–18] нами предпринята попытка поискового исследования с использованием методов МД и МК для отдельных стехиометрических составов с целью установления условий их кристаллизации, получения размерных зависимостей температуры плавления и кристаллизации, изучения локального окружения наночастиц, полученных в процессе последовательного цикла плавления и кристаллизации. Однако системный подход к исследованию четырехкомпонентных наночастиц требует проведения большого количества временизатратных компьютерных экспериментов с учетом, в том числе, вариативности морфологии начальных конфигураций, что подтверждают результаты работы [2], в которой рассматривались только бинарные металлические наночастицы. Распространение методологии оценки факторов стабильности/нестабильности [19–23] и распространение соответствующей классификации [24] от бинарных металлических наночастиц на многокомпонентные являются весьма нетривиальной задачей, которая, по-видимому, не может быть полностью решена в обозримой перспективе.

С учетом краткого обзора современного состояния исследований многокомпонентных металлических наносплавов целью данной работы являлось проведение атомистического моделирования четырехкомпонентных наночастиц Cu–Au–Pt–Pd с различной начальной морфологией для установления общих и специфических закономерностей термоиндуцированных структурных превращений (в температурном интервале, отвечающем фазовому переходу плавления-кристаллизаци) и выяснения сегрегационного поведения компонентов в процессе охлаждения до исходной температуры. Кроме того, была поставлена задача оценки значений удельной поверхностной энергии наночастиц с различной морфологией и анализа ее взаимосвязи со степенью стабильности конечных конфигураций, отвечающих различным начальным морфологиям четырехкомпонентных наночастиц Cu–Au–Pt–Pd.

2. МЕТОДОЛОГИЯ МОДЕЛИРОВАНИЯ, ИДЕНТИФИКАЦИИ ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ И ОЦЕНКИ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ

Условия компьютерного эксперимента и идентификации локальной структуры

В данной работе нами были использованы 6 начальных конфигураций (рис. 1), которые соответствуют наиболее простому случаю – равномерному распределению компонентов, – а также сложным конфигурациям: типа ядро–оболочка (луковичная структура и трехкомпонентное ядро в оболочке из четвертого компонента), Янус-структурам с различной морфологией и, соответственно, с различным числом межкомпонентных границ. Общее число атомов составляло 4000 (со стехиометрическим составом $CuAu_3Pt_4Pd_{12}$), и это наибольший из рассмотренных нами в [16–18] размеров, а соотношение компонентов соответствует наиболее стабильному составу, в котором, в свою очередь, формируются в конце процесса синтеза локальные кристаллические структуры.

Исследуемые наночастицы подвергались циклу термического воздействия: нагревание производилось в температурном интервале от 300 до 1500 K с различными скоростями: 0.25; 0.5; 1 K/пс, а затем наночастицы вновь охлаждались до 300 K с аналогичной скоростью. Такие скорости изменения температуры к настоящему времени уже достигнуты в лабораторных экспериментах [25]. Кроме того, такие скорости охлаждения металлических нанокапель обеспечивают условия для их кристаллизации. Нижняя граница скорости изменения температуры (0.25 K/пс) была выбрана из соображений того, что при дальнейшем уменьшении скорости практически не изменяются температуры фазового перехода плавление-кристаллизация, а также фиксируемые закономерности химической сегрегации компонентов. В начале каждого цикла нагревания и охлаждения происходила релаксация наночастиц в течение 15 пс. МД-моделирование производилось с использованием программного обеспечения собственной разработки MDSym, в котором применяется потенциал сильной связи, параметры которого взяты из [26] (табл. 1). Для вычисления перекрестных параметров использовалось правило Лоренца-Бертло (энергетические параметры находились как средние геометрические для двух компонент, пространственные – как средние арифметические) [27]. Применялся мягкий стохастический термостат [28], представляющий собой термостат Нозе-Гувера с добавлением случайного шума для улучшения эргодичности. Несмотря на стохастический характер, термостат слабо влияет на физическую динамику, измеряемую возмущением временных автокорреляционных функций.

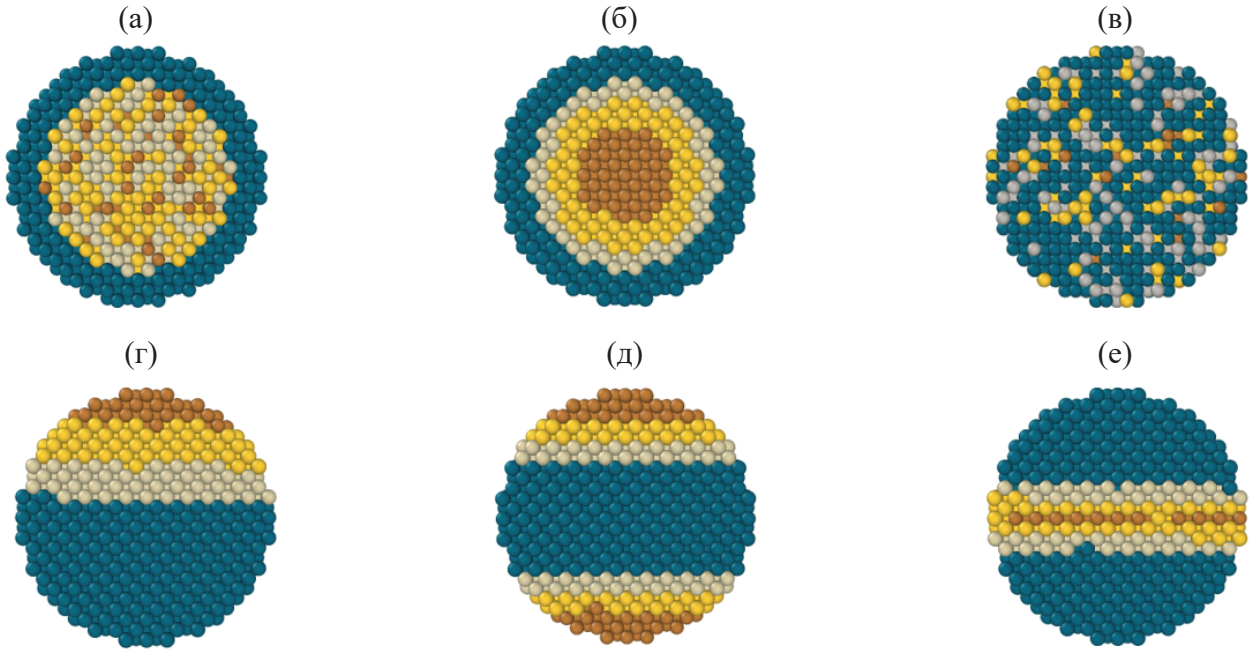


Рис. 1. Начальные конфигурации наночастиц Cu_{200}-Au_{600}-Pt_{800}-Pd_{2400}: (а) (Cu_{200}-Au_{600}-Pt_{800})@Pd_{2400}, (б) Cu_{200}@Au_{600}@Pt_{800}@Pd_{2400}, (в) – Cu_{200}-Au_{600}-Pt_{800}-Pd_{2400}, (г) Cu_{200}/Au_{600}/Pt_{800}/Pd_{2400}, (д) Cu_{100}/Au_{300}/Pt_{400}/Pd_{2400}/Pt_{400}/Au_{300}/Cu_{100}, (е) – Pd_{1200}/Pt_{400}/Au_{300}/Cu_{200}/Au_{300}/Pt_{400}/Pd_{1200}. Элемент перед символом @ отвечает центральной области (ядру) частицы, а после этого символа – ее оболочке, символ / обозначает последовательность слоев в Янус-конфигурации, дефис указывает на равномерное распределение компонентов. Цветовое обозначение: желтые атомы – золото, коричневые – медь, синие атомы – палладий, серые – платина.

В такой реализации термостата кинетическая энергия хорошо контролируется даже на ранних стадиях моделирования.

Дополнительно, с целью более точного определения температуры фазовых переходов, а также идентификации локального окружения [29] проводился анализ наличия кристаллических фаз (ГЦК, ГПУ, ОЦК) методом сопоставления полиэдрических шаблонов с помощью программы OVITO [30]. Этот метод основан на поочередном наложении локальной окрестности атома на каждую из идеальных геометрических структур, что позволяет точно определять тип кристаллической фазы. Для параметра обрезки RMSD (Root-mean-square deviation), используемого в этом методе, использовалось значение 0.155.

Оценка удельной поверхностной энергии для многокомпонентных наночастиц является нетривиальной задачей. Отдельные попытки такого рода расчетов для бинарных наночастиц были предприняты, в частности, в работах [31, 32]. В данной работе мы опишем методику, которую можно реализовать в программе OVITO [30]. Исходя из определения удельной поверхностной энергии, необходимо определить как саму избыточную энергию, так и площадь поверхности наночастицы.

Метод определения площади поверхности наночастиц в программе OVITO

Одним из подходов, реализованных в OVITO [30], является метод альфа-форм (alpha-shape), предложенный в работе [33]. Суть метода заключается в следующем:

1. Построение исходной атомистической модели наночастицы с использованием данных о координатах атомов. Для начальной оценки выбирается радиус пробной сферы (probe sphere), основанный на первом пике функции парного распределения (pair distribution function), получаемой из атомистической модели.

2. С использованием метода альфа-форм проводится пространственная оценка того, какие участки структуры могут вместить сферу заданного радиуса без пересечения с атомами структуры. Это осуществляется сравнением сфер, описанных вокруг тетраэдров, полученных из трехмерной триангуляции Делоне, с пробной сферой.

3. Те области, в которые пробная сфера поместиться не может, становятся частью твёрдой (заполненной атомами) области наночастицы. Остальные области считаются пространственно пустыми.

4. Поверхность наночастицы формируется путём создания сетки, состоящей из треугольников, которые разделяют заполненные (твердые)

Таблица 1. Параметры для потенциала сильной связи [26]

Связь	A, эВ	ζ, эВ	p	q	r_0, Å
Au–Au	0.2061	1.790	10.229	4.036	2.8838
Cu–Cu	0.0855	1.224	10.960	2.278	2.5560
Pd–Pd	0.1746	1.718	10.867	3.742	2.7511
Pt–Pt	0.2975	2.695	10.612	4.004	2.7746
Au–Cu	0.1328	1.4802	10.595	3.157	2.7199
Au–Pd	0.1897	1.7536	10.548	3.889	2.8175
Au–Pt	0.2476	2.1964	10.421	4.020	2.8292
Pd–Cu	0.1222	1.4501	10.914	3.010	2.6536
Pd–Pt	0.2279	2.1518	10.740	3.873	2.7629
Pt–Cu	0.1595	1.8162	10.786	3.141	2.6653

и пустые области. Итоговая поверхность получается в виде триангулированной сетки, отражающей форму наночастицы на атомарном уровне.

Однако исходная поверхность, полученная методом альфа-форм, может содержать атомистические ступеньки и неровности, характерные для дискретной структуры. Это приводит к завышению оценки макроскопической площади поверхности. Для устранения этой проблемы в OVITO [30] используется алгоритм сглаживания [34], который итеративно уменьшает атомистические неровности и создает более гладкую, реалистичную поверхность, соответствующую реальным экспериментальным данным.

Таким образом, применение метода альфа-форм в OVITO [30] позволяет эффективно определять и визуализировать поверхности наночастиц, обеспечивая высокую точность анализа структуры и её физических свойств.

Метод определения удельной поверхностной энергии наночастиц в программе OVITO

Для определения удельной поверхностной энергии наночастиц с использованием программы OVITO [30] применяется следующий подход, суть которого была описана в [35].

Вначале рассчитывается общая потенциальная энергия исходной наночастицы E_{total}, используя атомистические потенциалы взаимодействия: $E_{\text{total}} = \sum_{i=1}^{N} E_i$, где E_i –энергия i-го атома, N – общее число атомов в наночастице.

Затем с помощью модификатора «Construct surface mesh» в OVITO [30] удаляется поверхностный слой толщиной в один атом. У оставшейся части наночастицы рассчитывается полная потенциальная энергия E_{bulk}. Далее определяется средняя энергия на один атом во внутренней части: $\bar{E}_{\text{bulk}} = E_{\text{bulk}} / N_{\text{bulk}}$, где N_{bulk} – число атомов после удаления поверхностного слоя. После этого вычисляется скорректированная энергия наночастицы E', учитывающая внутренние атомы, но уже применительно ко всей исходной структуре: $E' = \bar{E}_{\text{bulk}} \times N$

Разность между исходной общей потенциальной энергией и скорректированной энергией наночастицы дает избыточную энергию, обусловленную поверхностными атомами: $\Delta E = E_{\text{total}} - E'$. Удельная поверхностная энергия ε определяется как отношение этой разности к площади поверхности наночастицы S, рассчитанной тем же модификатором: $\varepsilon = \Delta E / S$.

Полученная удельная поверхностная энергия в эВ/Å² переводится в Дж/м² путем умножения на коэффициент, равный 16.

Таким образом, описанный выше метод позволяет достаточно точно определить удельную поверхностную энергию наночастиц, что критически важно для анализа их стабильности [36–38], реакционной способности и других физико-химических характеристик.

3. МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для нахождения температур, отвечающих началу фазовых переходов плавления и кристаллизации (табл. 2), были построены температурные зависимости потенциальной части внутренней энергии при различных значениях скорости термического воздействия: от 0.25 до 1 K/пс. На рис. 2 представлены результаты, соответствующие наименьшей из рассмотренных скоростей – 0.25 K/пс для всех рассмотренных начальных конфигураций $(Cu_{200}–Au_{600}–Pt_{800})@Pd_{2400}$, $Cu_{200}@Au_{600}@Pt_{800}/Pd_{2400}$, $Cu_{100}/Au_{300}/Pt_{400}/Pd_{2400}/Pt_{400}/Au_{300}/Cu_{100}$

и $Pd_{1200}/Pt_{400}/Au_{300}/Cu_{200}/Au_{300}/Pt_{400}/Pd_{1200}$). Практически для всех исследованных систем, за исключением конфигураций $Cu_{200}–Au_{600}–Pt_{800})@Pd_{2400}$ и $Cu_{200}/Au_{600}/Pt_{800}/Pd_{2400}$ (при скорости охлаждения 1 K/пс), в результате цикла термического воздействия энергия наночастицы уменьшается. Таким образом, конечные конфигурации для систем $(Cu_{200}–Au_{600}–Pt_{800})@Pd_{2400}$ и $Cu_{200}/Au_{600}/Pt_{800}/Pd_{2400}$ являются менее оптимальными с термодинамической точки зрения. Вполне возможно, что с увеличением скорости число таких систем будет увеличиваться, а значит, для получения более стабильных конфигураций скорость термического воздействия должна быть менее 1 K/пс.

Для всех исследованных систем, отвечающих различным типам начальных конфигураций, температуры начала плавления слабо зависят от скорости нагревания. Так, для первой группы начальных конфигураций (структуры ядро–оболочка и равномерное распределение атомов) наблюдается слабо выраженный рост с ростом скорости нагрева. При этом температура начала кристаллизации уменьшается с ростом скорости охлаждения в пределах от 60 до 80 K при увеличении скорости охлаждения от 0.25 до 1 K/пс. Для второй группы начальных конфигураций (Янус-структуры) температура начала плавления проявляет некоторую нелинейность при увеличении скорости нагревания за счет значений температур, отвечающих скорости нагревания 0.5 K/пс. Существование пороговых величин скоростей термического воздействия, при которых меняется характер структурообразования, а следовательно, и характер разрушения структуры наночастицы, для тернарных наночастиц был обнаружен нами в [39]. Для температуры начала кристаллизации эффект скорости охлаждения зависит также от начальной конфигурации. Так, для конфигурации $Cu_{200}/Au_{600}/Pt_{800}/Pd_{2400}$ температура кристаллизации растет с увеличением скорости охлаждения, а для конфигураций $Cu_{100}/Au_{300}/Pt_{400}/Pd_{2400}/Pt_{400}/Au_{300}/Cu_{100}$ и $Pd_{1200}/Pt_{400}/Au_{300}/Cu_{200}/Au_{300}/Pt_{400}/Pd_{1200}$ уменьшается. На наш взгляд, это различие связано с существенной структурной асимметрией конфигурации $Cu_{200}/Au_{600}/Pt_{800}/Pd_{2400}$.

Важной характеристикой, влияющей на эволюцию структуры многокомпонентных металлических наночастиц [16–18], в том числе процессы сегрегации и диффузии, является величина температурного гистерезиса $\Delta T = T_m^{start} - T_c^{start}$. Ширина температурного гистерезиса напрямую влияет на

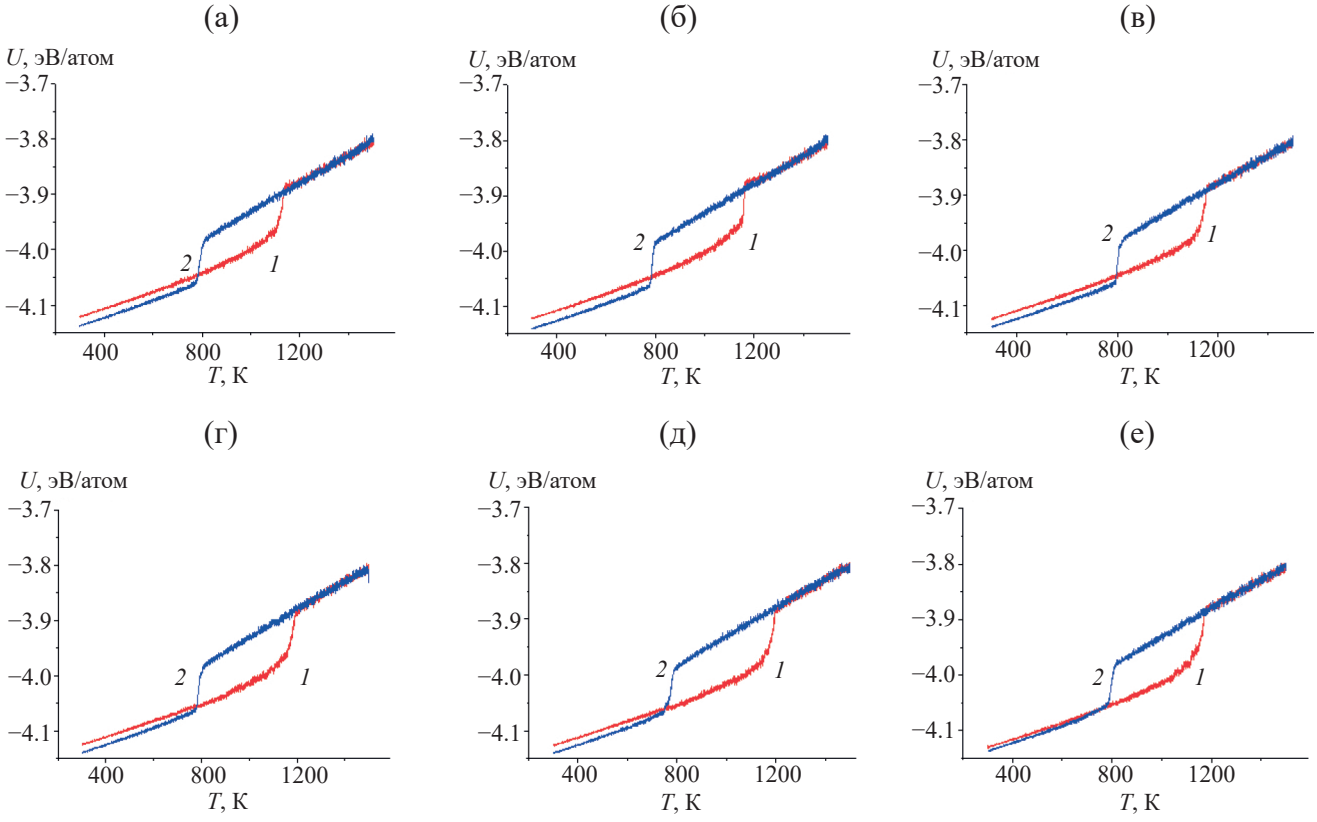


Рис. 2. Температурные зависимости потенциальной части внутренней энергии, полученные при скорости термического воздействия 0.25 K/пс и отвечающие начальным конфигурациям, представленным на рис. 1 (кривая *1* соответствует нагреванию, кривая *2* – охлаждению).

вариабельность сценариев структурной сегрегации, т.е. образования областей внутри наночастицы, в которой доминирует определенное локальное упорядочение. Оценки этой величины, представленные в табл. 2, позволяют выявить некоторые тенденции. Как правило, величина температурного гистерезиса увеличивается с увеличением скорости термического воздействия. Лишь одна из рассмотренных начальных конфигураций ($Cu_{200}/Au_{600}/Pt_{800}/Pd_{2400}$) является исключением. Это также связано со структурной асимметрией этой конфигурации (температура начала плавления практически не меняется при изменении скорости нагревания, а температура начала кристаллизации растет, хотя и незначительно, при увеличении скорости охлаждения). Диапазон изменения величины температурного гистерезиса в исследованном диапазоне изменения скорости термического воздействия варьируется от минимального значения 26 K ($Cu_{200}/Au_{600}/Pt_{800}/Pd_{2400}$) до максимального 95 K ($Cu_{200}@Au_{600}@Pt_{800}@Pd_{2400}$), что может объясняться сложностью диффузионных процессов, происходящих в такого рода луковичной структуре (onion-like structure) [2, 40].

Описанные выше тенденции поведения термодинамических характеристик (температур фазовых переходов) неразрывно связаны с процессами структурообразования в четырехкомпонентных наночастицах [16–18]. В настоящей работе был проведен анализ локальной структуры конечных конфигураций в программе Ovito [30], и на рис. 3 представлены результаты, отвечающие скорости термического воздействия 0.25 K/пс. Во-первых, можно говорить о структурной сегрегации, т.е. локализованном присутствии одного типа структурного упорядочения. Такой эффект для монометаллических наночастиц был впервые описан нами в [41]. Во-вторых, для благородных металлов характерно одновременное наличие ГЦК, ГПУ и ОЦК окружения в конечных конфигурациях [42]. Как визуально (рис. 3), так и на основе данных по распределению плотностей компонентов в наночастице (рис. 4), анализировалось сегрегационное поведение моделируемой системы. Следует отметить вариабельность конечных конфигураций, обусловленную различной скоростью охлаждения. Во-первых, было установлено, что доминирующими структурами являются локальные ГЦК и ГПУ окружения атомов, при этом ГПУ-структура формируется, как правило, в виде плоскостей, которые могут располагаться параллельно друг другу, чередоваться с ГЦК-структурой или пересекаться между собой. Во-вторых, при высокой скорости охлаждения (1 K/пс) могут идентифицироваться атомы с локальным ОЦК-окружением, а для конфигураций $(Cu_{200}–Au_{600}–Pt_{800})@Pd_{2400}$

Таблица 2. Значения температур начала фазовых переходов* (T_m^{start} – температура начала плавления, T_c^{start} – температура начала кристаллизации) и величины гистерезиса ΔT.

Наносистема	$dT\ /\ dt$, K/пс	T_m^{start}, K	T_c^{start}, K	ΔT, K
$(Cu_{200}–Au_{600}–Pt_{800})@Pd_{2400}$	0.25	1100	815	285
	0.5	1110	790	320
	1	1120	750	370
$Cu_{200}@Au_{600}@Pt_{800}@Pd_{2400}$	0.25	1150	810	340
	0.5	1160	770	390
	1	1165	730	435
$Cu_{200}–Au_{600}–Pt_{800}–Pd_{2400}$	0.25	1125	805	320
	0.5	1130	790	340
	1	1140	745	395
$Cu_{200}/Au_{600}/Pt_{800}/Pd_{2400}$	0.25	1155	805	350
	0.5	1159	824	335
	1	1158	834	324
$Cu_{100}/Au_{300}/Pt_{400}/Pd_{2400}/Pt_{400}/Au_{300}/Cu_{100}$	0.25	1164	809	355
	0.5	1160	803	357
	1	1167	771	396
$Pd_{1200}/Pt_{400}/Au_{300}/Cu_{200}/Au_{300}/Pt_{400}/Pd_{1200}$	0.25	1116	811	305
	0.5	1136	785	351
	1	1117	735	382

* Значения температур усреднены по сериям МД-экспериментов, погрешность составляет менее 5 K.

и $Cu_{200}/Au_{600}/Pt_{800}/Pd_{2400}$ идентифицированы также области некристалличности (дефекты). Такие дефекты могут появляться и при низких скоростях охлаждения, примером в этом случае может служить конфигурация $Pd_{1200}/Pt_{400}/Au_{300}/Cu200/Au_{300}/Pt_{400}/Pd_{1200}$ при значении скорости 0.25 К/пс. Вместе с тем ГЦК и ГПУ структуры конкурируют друг с другом. Так, для конфигурации $Cu_{200}/Au_{600}/Pt_{800}/Pd_{2400}$ при скорости охлаждения 0.25 К/пс идентифицируется доминирующая локальная ГЦК-структура с плоскостями атомов, образующих локальную ГПУ-структуру, а при увеличении скорости охлаждения до 0.5 К/пс ситуация зеркально меняется. При дальнейшем росте скорости до 1 К/пс формируется «ячеистая структура» – чередование зон с локальными ГЦК- и ГПУ-структурами. Для конфигурации $Cu_{100}/Au_{300}/Pt_{400}/Pd_{2400}/Pt_{400}/Au_{300}/Cu_{100}$ при скорости охлаждения 0.25 К/пс формируется Янус частица, представленная локальными ГЦК- и ГПУ-структурами. При дальнейшем увеличении скорости охлаждения доминирующей локальной структурой становиться ГЦК, в которой идентифицируются плоскости атомов, соответствующие локальной ГПУ-структуре. Для конфигурации $Pd_{1200}/Pt_{400}/Au_{300}/Cu200/Au_{300}/Pt_{400}/Pd_{1200}$ при скорости охлаждения 0.25 К/пс могут наблюдаться зоны с присутствием ОЦК-структуры, но в целом доминирующей локальной структурой становится ГЦК, в которой идентифицируются плоскости атомов, соответствующие локальной ГПУ-структуре, и эта закономерность фактически не зависит от скорости охлаждения.

Анализ результатов, представленных на рис. 4, позволяет сделать вывод о том, что для первой группы начальных конфигураций (структуры ядро–оболочка и равномерное распределение атомов) тенденция атомов золота к поверхностной сегрегации проявляется вне зависимости от скорости охлаждения. В то же время атомы меди занимают периферийную область (то есть не находятся непосредственно ни в ядре ни на поверхности) наночастицы. Доминирующим элементом в ядре, как правило, является палладий. Однако для конфигурации $Cu_{200}@Au_{600}@Pt_{800}@Pd_{2400}$ при скорости охлаждения 1 К/пс, а также для конфигурации $(Cu_{200}–Au_{600}–Pt_{800})@Pd_{2400}$ при скорости охлаждения 0.25 К/пс атомы золота составляют серьезную конкуренцию для присутствия в центральной части, а для конфигурации $Pd_{2400}–Pt_{800}–Au_{600}–Cu_{200}$ при скорости охлаждения 1 К/пс аналогично ведут себя атомы платины. Отметим также, что атомы платины имеют тенденцию к перемещению в центральную часть наночастицы. Концентрация атомов платины в этой области несколько выше, чем средняя по объему. Для второй группы начальных конфигураций (Янус-структуры) также тенденция атомов золота к поверхностной сегрегации проявляется вне зависимости от скорости охлаждения, а атомы меди практически равномерно распределены по объему наночастицы за исключением центральной части (геометрического центра наночастицы). Для конфигурации $Cu_{200}/Au_{600}/Pt_{800}/Pd_{2400}$ характерно абсолютное доминирование атомов палладия в ядре, хотя атомы платины также могут находиться в центральной части с концентрацией несколько большей по сравнению с остальными областями наночастицы. Для конфигурации $Cu_{100}/Au_{300}/Pt_{400}/Pd_{2400}/Pt_{400}/Au_{300}/Cu_{100}$ ситуация несколько меняется. По-прежнему в ядре наночастицы наблюдается наибольшее содержание атомов палладия, но, в зависимости от скорости охлаждения: в центральной области частицы может наблюдаться некоторый рост концентрации атомов меди при скорости охлаждения 0.25 К/пс – атомов золота при скорости 0.5 К/пс, а при скорости охлаждения 1 К/пс – атомов палладия. Для конфигурации $Pd_{1200}/Pt_{400}/Au_{300}/Cu200/Au_{300}/Pt_{400}/Pd_{1200}$ при наименьшей из рассмотренных скоростей охлаждения (0.25 К/пс) атомы платины находятся в ядре наночастицы, они также составляют конкуренцию атомам палладия при скорости охлаждения 1 К/пс, а при скорости 0.5 К/пс атомы платины идентифицируются преимущественно в периферийной области (т.е. вне области ядра и не на поверхности).

Ранее для бинарных и трехкомпонентных наночастиц [5–8, 10, 39] нами не фиксировались области некристалличности (дефекты) в центральной части наночастиц при идентификации локального окружения с помощью программы Ovito [30]. В связи с этим на рис. 5 представлены области дефектов локальной структуры, которые были получены при наибольшей скорости охлаждения – 1 К/пс. Вполне вероятно, что именно процесс формирования локального ОЦК-окружения и связан с идентификацией областей некристалличности. Вполне возможно также, что при уменьшении температуры или проведения процедуры отжига при постоянной температуре число дефектов локальной структуры в центральной части наночастиц сократится.

На завершающем этапе нашего исследования была проведена оценка величины удельной поверхностной энергии конечных конфигураций при температуре $T = 300$ К для всех начальных конфигураций, представленных на рис. 1. Полученные значения в целом адекватны в сравнении с имеющимися экспериментальными данными по величине поверхностной энергии металлов [43] с учетом размерного эффекта [44]. Во-вторых, вариативность значений удельной поверхностной энергии (табл. 3), отвечающей различным начальным конфигурациям, может свидетельствовать о различной стабильности таких наночастиц [37, 38]: наибольшее значение 1443 мДж/м^2 было получено для конфигурации $Pd_{1200}/Pt_{400}/Au_{300}/Cu200/Au_{300}/Pt_{400}/Pd_{1200}$ и скорости термического воздействия

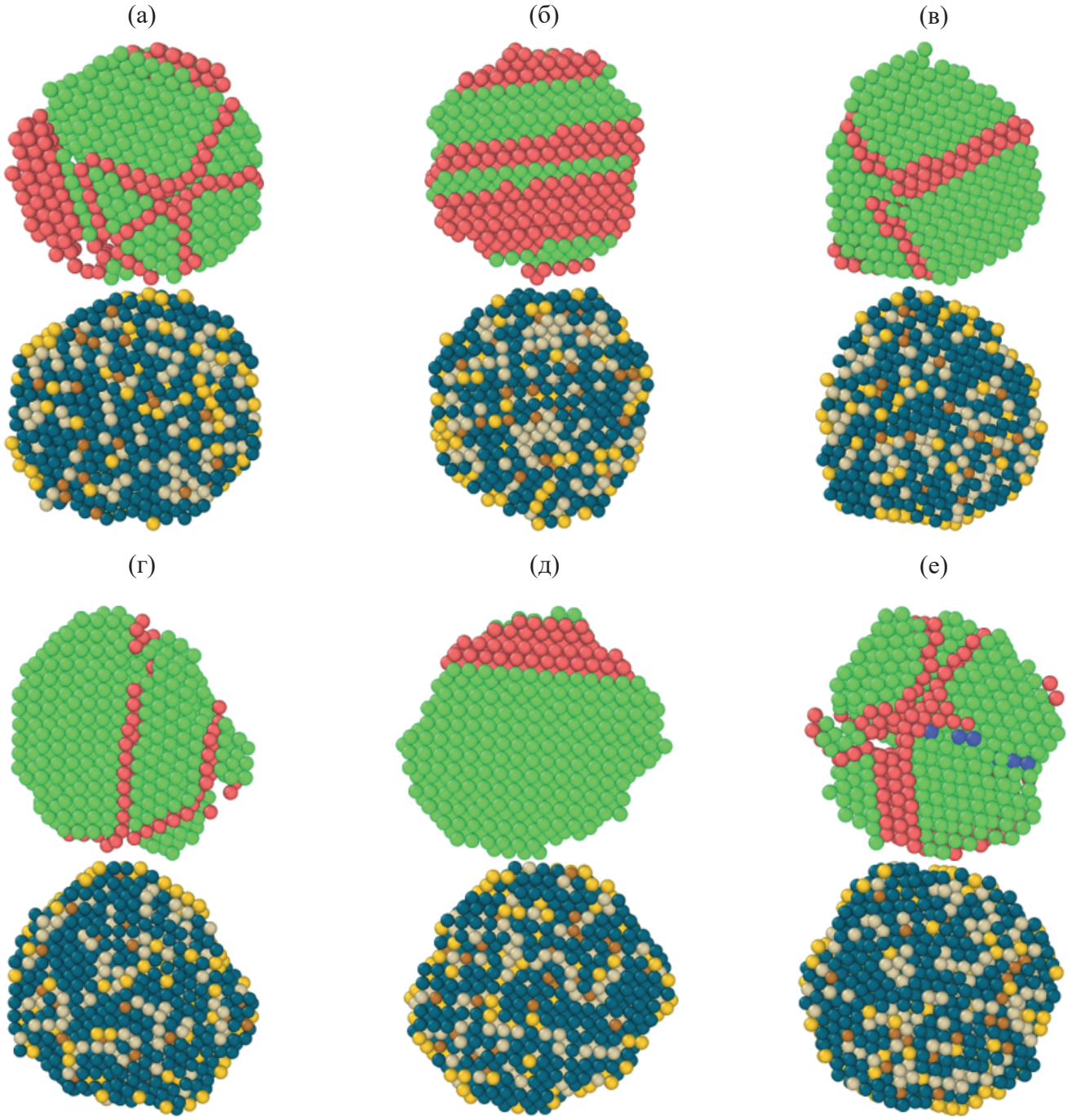


Рис. 3. Верхний ряд отвечает экваториальным сечениям конечных конфигураций и показывает распределение по локальным кристаллическим структурам, полученным с помощью программы Ovito [30]: зеленые сферы, отвечают ГЦК-структуре, красные – ГПУ, синие – ОЦК. Нераспознанные атомы удалены. Нижний ряд соответствует экваториальным сечениям конечных конфигураций и показывает атомное распределение компонентов наночастицы. Все атомы присутствуют. Конфигурации получены при температуре T = 300 K, скорости термического воздействия 0.25 K/пс и отвечают структурам, представленным на рис. 1.

1 K/пс, а наименьшее – 1246 мДж/м^2 для конфигурации $(Cu_{200}–Au_{600}–Pt_{800})@Pd_{2400}$ также при скорости термического воздействия 1 K/пс. Таким образом, с точки зрения термической стабильности фактор скорости охлаждения играет существенную роль: наибольшие значения удельной поверхностной энергии соответствуют высоким скоростям охлаждения, но температура начала процесса

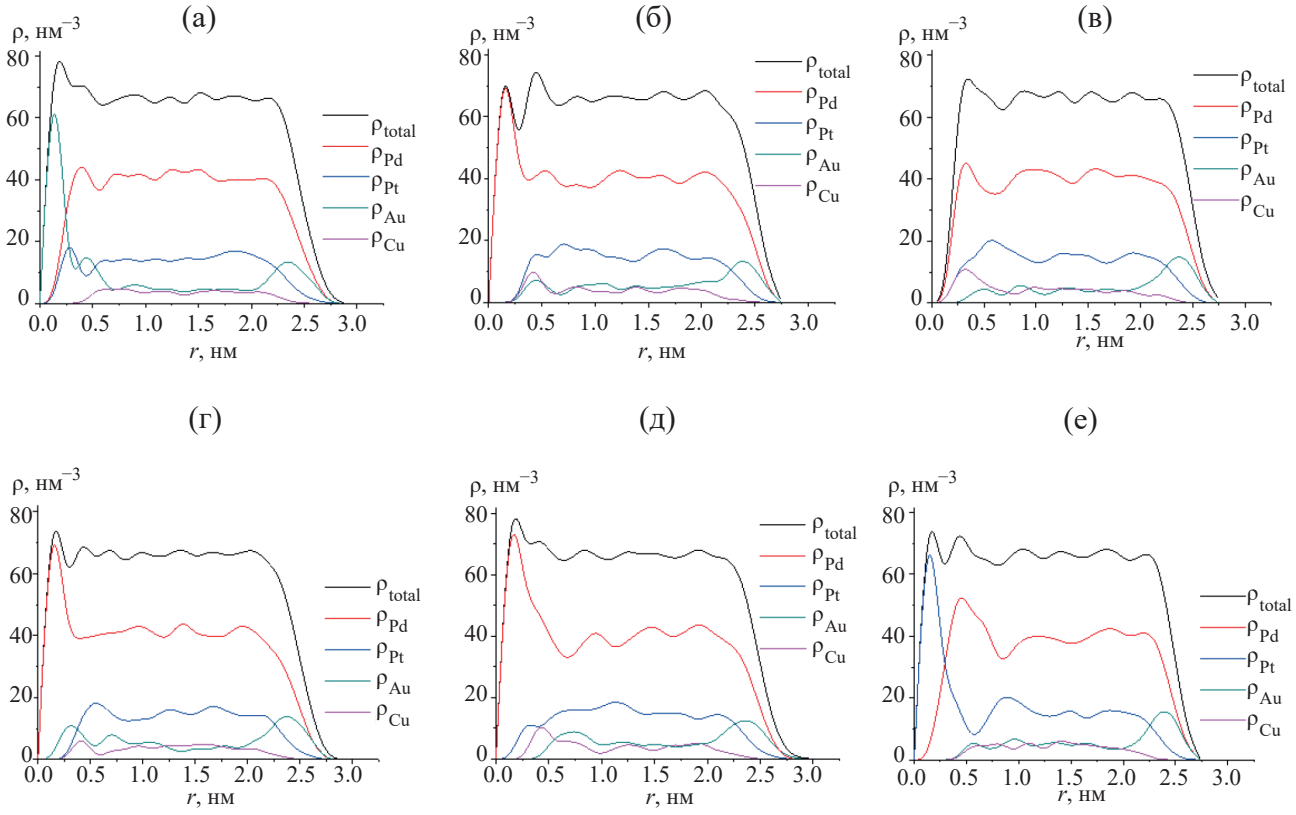


Рис. 4. Плотности компонентов в конечных конфигурациях при температуре T = 300 K, скорости термического воздействия 0.25 K/пс и отвечают начальным конфигурациям, представленным на рис. 1.



Рис. 5. Примеры формирования локального ОЦК-окружения и дефектов локальной структуры, полученные с помощью программы Ovito [30], в конечных конфигурациях при температуре T = 300 K, скорости термического воздействия 1 K/пс: (а) $(Cu_{200}–Au_{600}–Pt_{800})@Pd_{2400}$, (б) $Cu_{200}/Au_{600}/Pt_{800}/Pd_{2400}$. Цветовое обозначение локальных структур соответствует рис. 3.

кристаллизации, как правило, является в этом случае наименьшей. Отметим также, что, зная значения удельной поверхностной энергии металлических наночастиц в диапазоне размеров, отвечающем линейной зависимости от радиуса наночастицы, можно оценить степень ее стабильности по методике, предложенной в [45, 46].

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, с использованием атомистического моделирования были детально исследованы термоиндуцированные структурные превращения в четырехкомпонентных наночастицах Pt–Pd–Au–Cu с различной исходной морфологией

Таблица 3. Значения удельной поверхностной энергии конечных конфигураций*, полученных после цикла термического воздействия, отвечающих конечной температуре $T = 300$ K и начальным конфигурациям, представленным на рис. 1

Наносистема	ε , мДж/м^2		
	0.25 K/пс	0.5 K/пс	1 K/пс
$(Cu_{200}–Au_{600}–Pt_{800})@Pd_{2400}$	1418	1412	1246
$Cu_{200}@Au_{600}@Pt_{800}@Pd_{2400}$	1383	1355	1358
$Cu_{200}–Au_{600}–Pt_{800}–Pd_{2400}$	1305	1322	1345
$Cu_{200}/Au_{600}/Pt_{800}/Pd_{2400}$	1374	1366	1271
$Cu_{100}/Au_{300}/Pt_{400}/Pd_{2400}/Pt_{400}/Au_{300}/Cu_{100}$	1350	1287	1299
$Pd_{1200}/Pt_{400}/Au_{300}/Cu200/Au_{300}/Pt_{400}/Pd_{1200}$	1395	1293	1443

* Значения удельной поверхностной энергии по сериям МД-экспериментов, погрешность составляет менее 30 мДж/м^2.

(различные варианты наноструктур ядро–оболочка и Янус-структур). Имеются в виду структурные превращения в ходе процессов нагрева исходных конфигураций вплоть до плавления и последующего охлаждения, приводящего к затвердеванию нанокапель. Был разработан и реализован алгоритм оценки удельной поверхностной энергии многокомпонентных наночастиц с учетом отличия потенциальной энергии атомов наружного монослоя от средней энергии того же числа атомов в центральной области наночастицы. Несмотря на приближенный характер такой оценки, найденные значения согласуются по порядку величины с экспериментальными данными для удельной поверхностной энергии металлов в твердом состоянии и коррелируют с морфологией соответствующих наноструктур, что подтверждает чувствительность удельной поверхностной энергии к морфологическим особенностям поверхности.

Вполне очевидно, что при увеличении числа компонентов в металлических наночастицах вариативность их физико-химических свойств также увеличивается. При этом вид начальных конфигураций, соотношение компонентов, условия компьютерного эксперимента, а также внешние факторы, такие как давление [47], существенно влияют как на характеристики фазовых переходов плавления–кристаллизации, так и на диапазон термической и структурной стабильности наночастиц. Вместе с тем отмеченная выше вариативность конечных структур позволяет использовать многокомпонентные металлические наночастицы одного размера в тех областях нанотехнологии, в которых одна и та же характеристика (например, удельная поверхностная энергия или температура начала кристаллизации) должна иметь противоположные предельные значения (наименьшее и наибольшее) из всех возможных вариантов, и атомистическое моделирование позволяет прогнозировать такие экстремальные значения. Вместе с тем отдельные результаты атомистического моделирования отчасти подтверждаются лабораторными экспериментами, а именно элементными картами распределения компонентов в многокомпонентных наночастицах [48]. При этом атомистическое моделирование играет также прогностическую роль при планировании лабораторных экспериментов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2023-0006).

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Ferrando R., Jellinek J., Johnston R.L.* Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles // Chem. Rev. 2008. V. 108. № 3. P. 845–910. https://doi.org/10.1021/cr040090g
2. *Eom N., Messing M.E., Johansson J., Deppert K.* General trends in core–shell preferences for

bimetallic nanoparticles // ACS Nano. 2021. V. 15. № 5. P. 8883–8895.
https://doi.org/10.1021/acsnano.1c01500

3. *Dahale C., Srinivasan S., Mishra S., Maitia S., Rai B.* Surface segregation in AgAuCuPdPt high entropy alloy: insights from molecular simulations // Mol. Syst. Des. Eng. 2022. V. 7. № 8. P. 878–888.
https://doi.org/10.1039/D2ME00045H

4. *Гусев А.И.* Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2005.

5. *Савина К.Г., Веселов А.Д., Григорьев Р.Е., Вересов С.А., Ершов П.М., Зорин Д.Р., Сдобняков Н.Ю.* Структурные превращения в бинарных наночастицах Ti-V: размерный эффект и эффект изменения состава // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2024. Вып. 16. С. 532–542.
https://doi.org/10.26456/pcascnn/2024.16.532

6. *Романовский В.И., Колосов А.Ю., Хорт А.А., Мясниченко В.С., Подболотов К.Б., Савина К.Г., Соколов Д.Н., Романовская Е.В., Сдобняков Н.Ю.* Особенности синтеза наночастиц Cu–Ni: эксперимент и компьютерное моделирование // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2020. Вып. 12. С. 293–309.
https://doi.org/10.26456/pcascnn/2020.12.293

7. *Romanovski V., Sdobnyakov N., Kolosov A., Savina K., Nepsha N., Moskovskikh D., Dobryden I., Zhang Z., Beletskii E., Romanovskaia E.* Structure patterns of one-step synthesis of CuNi nanopowders in air environment: experiment and atomistic simulations // Nano-Struct. Nano-Objects. 2024. V. 40. P. 101377.
https://doi.org/10.1016/j.nanoso.2024.101377

8. *Sdobnyakov N., Khort A., Myasnichenko V., Podbolotov K., Romanovskaia E., Kolosov A., Sokolov D., Romanovski V.* Solution combustion synthesis and Monte Carlo simulation of the formation of CuNi integrated nanoparticles // Comput. Mater. Sci. 2020. V. 184. P. 109936.
https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2020.109936

9. *Samsonov V.M., Talyzin I.V., Kartoshkin A.Yu., Vasilyev S.A.* Surface segregation in binary Cu–Ni and Au–Co nanoalloys and the core–shell structure stability/instability: thermodynamic and atomistic simulations // Applied Nanoscience. 2019. V. 9. № 1. P. 119–133.
https://doi.org/10.1007/s13204-018-0895-5

10. *Bogdanov S., Samsonov V., Sdobnyakov N., Myasnichenko V., Talyzin I., Savina K., Romanovski V., Kolosov A.* Molecular dynamics simulation of the formation of bimetallic core–shell nanostructures with binary Ni–Al nanoparticle quenching // J. Mater. Sci. 2022. V. 57. № 28. P. 13467–13480.
https://doi.org/10.1007/s10853-022-07476-2

11. *Самсонов В.М., Васильев С.А., Талызин И.В., Небывалова К.К., Пуйтов В.В.* Нанотермодинамика на примере металлических наночастиц // Журнал физической химии. 2023. Т. 97. № 8. С. 1167–1177.
https://doi.org/10.31857/S004445372308023X

12. *Guisbiers G., Khanal S., Ruiz-Zepeda F., de la Puente J., José-Yacaman M.* Cu–Ni nano-alloy: mixed, core–shell or Janus nano-particle? // Nanoscale. 2014. V. 6. № 24. P. 14630–14635.
https://doi.org/10.1039/C4NR05739B

13. *Yin H.-J., Zhou J.-H., Zhang Y.-W.* Shaping well-defined noble-metal-based nanostructures for fabricating high-performance electrocatalysts: advances and perspectives // Inorg. Chem. Front. 2019. V. 6. № 10. P. 2582–2618.
https://doi.org/10.1039/C9QI00689C

14. *Lu X.-Z., Shao G.-F., Xu L.-Y., Liu T.-D., Wen Y.-H.* Structural optimization and segregation behavior of quaternary alloy nanoparticles based on simulated annealing algorithm // Chinese Phys. B. 2016. V. 25. № 5. P. 053601.
https://doi.org/10.1088/1674-1056/25/5/053601

15. *Tang Z., Yeo B.C., Han S.S., Lee T.-J., Bhang S.H., Kim W.-S., Yu T.* Facile aqueous-phase synthesis of Ag–Cu–Pt–Pd quadrometallic nanoparticles // Nano Converg. 2019. V. 6. P. 38.
https://doi.org/10.1186/s40580-019-0208-z

16. *Вересов С.А., Савина К.Г., Веселов А.Д., Серов С.В., Колосов А.Ю., Мясниченко В.С., Сдобняков Н.Ю., Соколов Д.Н.* К вопросу изучения процессов структурообразования в четырехкомпонентных наночастицах // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2022. Вып. 14. С. 371–382.
https://doi.org/10.26456/pcascnn/2022.14.371

17. *Колосов А.Ю., Савина К.Г., Вересов С.А., Серов С.В., Соколов Д.Н., Сдобняков Н.Ю.* Сценарии структурообразования в четырехкомпонентных наночастицах: атомистическое моделирование // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2023. Вып. 15. С. 432–443.
https://doi.org/10.26456/pcascnn/2023.15.432

18. *Колосов А.Ю., Вересов С.А., Серов С.В., Соколов Д.Н., Савина К.Г., Григорьев Р.Е., Сдобняков Н.Ю.* Размерный эффект в четырехкомпонентных наночастицах Au–Cu–Pd–Pt и их стабильность // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2024. Вып. 16. С. 361–372.
https://doi.org/10.26456/pcascnn/2024.16.361

19. *Samsonov V.M., Talyzin I.V., Kartoshkin, A.Y., Vasiliev S.A., Alymov M.I.* On the problem of stability/instability of bimetallic core–shell nanostructures: molecular dynamics and thermodynamic simulations // Comput. Mater. Sci. 2021. V. 199. P. 110710.
https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.110710

20. *Bochicchio D., Ferrando R.* Morphological instability of core–shell metallic nanoparticles // Phys. Rev. B. 2013. V. 87. № 16. P. 165435. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.165435

21. *Самсонов В.М., Сдобняков Н.Ю., Колосов А.Ю., Талызин И.В., Картошкин А.Ю., Васильев С.А., Мясниченко В.С., Соколов Д.Н., Савина К.Г., Веселов А.Д., Богданов С.С.* О факторах стабильности/нестабильности биметаллических наноструктур ядро–оболочка // Известия РАН. Серия физическая. 2021. Т. 85. № 9. С. 1239–1244. https://doi.org/10.31857/S0367676521090246

22. *Sato K., Matsushima Y., Konno T.J.* Surface-segregation-induced phase separation in epitaxial Au/Co nanoparticles: formation and stability of core–shell structures // AIP Advances. 2017. V. 7. № 6. P. 065309. https://doi.org/10.1063/1.4986905

23. *Сдобняков Н.Ю., Самсонов В.М., Колосов А.Ю., Васильев С.А., Мясниченко В.С., Соколов Д.Н., Савина К.Г., Веселов А.Д.* К проблеме стабильности/нестабильности биметаллических структур Co (ядро)/Au (оболочка) и Au (ядро)/Co (оболочка): атомистическое моделирование // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2019. Вып. 11. С. 520–534. https://doi.org/10.26456/pcascnn/2019.11.520

24. *Самсонов В.М., Сдобняков Н.Ю., Колосов А.Ю., Богданов С.С., Талызин И.В., Васильев С.А., Савина К.Г., Пуйтов В.В., Базулев А.Н.* К проблеме стабильности малых объектов на примере молекулярно-динамических моделей металлических наночастиц и наносистем // Коллоидный журнал. 2024. Т. 86. № 1. С. 118–129. https://doi.org/10.31857/S0023291224010114.

25. *Ташлыкова-Бушкевич Ия.И., Столяр И.А.* Нанорельеф поверхности тонких пленок сплавов Al–Mn и Al–Ni при ионно-ассистированном осаждении на стекло // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2023. № 3. С. 23–39. https://doi.org/10.31857/S1028096023030172

26. *Cleri F., Rosato V.* Tight-binding potentials for transition metals and alloys // Phys. Rev. B. 1993. V. 48. № 1. P. 22–33. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.22

27. *Paz Borbón L.O.* Computational studies of transition metal nanoalloys. Doctoral Thesis accepted by University of Birmingham, United Kingdom. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag. 2011. https://doi.org/10.1007/978-3-642-18012-5

28. *Leimkuhler B., Noorizadeh E., Theil F.* A gentle stochastic thermostat for molecular dynamics // J. Stat. Phys. 2009. V. 135. № 2. P. 261–277. https://doi.org/10.1007/s10955-009-9734-0

29. *Ackland G.J., Jones A.P.* Applications of local crystal structure measures in experiment and simulation // Phys. Rev. B. 2006. V. 73. № 5. P. 054101. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.73.054104

30. *Stukowski A.* Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the open visualization tool // Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. 2010. V. 18. № 1. P. 015012. https://doi.org/10.1088/0965-0393/18/1/015012

31. *Correia J.B., de Sá A.I.* Simulation of surface segregation in nanoparticles of Pt-Pd alloys // Crystals 2025. V. 15. № 1. P. 53. https://doi.org/10.3390/cryst15010053

32. *Chmielewski A., Nelayah J., Amara H., Creuze J., Alloyeau D., Wang G., Ricolleau C.* Direct measurement of the surface energy of bimetallic nanoparticles: evidence of Vegard's rulelike dependence // Phys. Rev. Lett. 2018. V. 120. № 2. P. 025901. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.120.025901

33. *Edelsbrunner H., Mücke E.P.* Three-dimensional alpha shapes // ACM Trans. Graph. 1994. V. 13. № 1. P. 43–72. https://doi.org/10.1145/174462.156635

34. *Taubin G.* A signal processing approach to fair surface design // SIGGRAPH '95: Proceedings of the 22nd annual conference on Computer graphics and interactive techniques. 1995. P. 351–358. https://doi.org/10.1145/218380.218473

35. *Ali S., Myasnichenko V.S., Neyts E.C.* Size-dependent strain and surface energies of gold nanoclusters // Phys. Chem. Chem. Phys. 2016. V. 18. № 2. P. 792–800. https://doi.org/10.1039/C5CP06153A

36. *Andrievski R.A.* Review of thermal stability of nanomaterials // J. Mater. Sci. 2014. V. 49. № 4. P. 1449–1460. https://doi.org/10.1007/s10853-013-7836-1

37. *Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Yu., Bazulev A.N.* On thermodynamic stability conditions for nanosized particles // Surf. Sci. 2003. V. 532–535. P. 526–530. https://doi.org/10.1016/S0039-6028(03)00090-6

38. *Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Yu.* A Thermodynamic approach to mechanical stability of nanosized particles // Central European Journal of Physics. 2003. V. 1. № 2. P. 344–354. https://doi.org/10.2478/BF02476301

39. *Sdobnyakov N.Yu., Myasnichenko V.S., Cheng-Hung San, Yu-Tsung Chiu, Ershov P.M., Ivanov V.A., Komarov P.V.* Simulation of phase transformations in titanium nanoalloy at different cooling rates // Mater. Chem. Phys. 2019. V. 238. P. 121895. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121895

40. *Tiwari K., Devi M.M., Biswas K., Chattopadhyay K.* Phase transformation behavior in nanoalloys // Prog. Mater. Sci. 2021. V. 121. P. 100794. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2021.100794

41. *Сдобняков Н.Ю., Соколов Д.Н.* Изучение термодинамических и структурных характеристик наночастиц металлов в процессах плавления и кристаллизации: теория и компьютерное моделирование: монография. Тверь: Тверской государственный университет. 2018.

42. *Smirnov I., Kaszkur Z., Ferrando R.* How to manipulate nanoparticle morphology with vacancies // Condensed Matter. Materials Science. arXiv:2409.01254. https://doi.org/10.48550/arXiv.2409.01254

43. *Alchagirov A.B., Alchagirov B.B., Taova T.M., Khokonov Kh.B.* Surface energy and surface tension of solid and liquid metals. Recommended Values // Transitions JWRI. 2001. V. 30. P. 287–291.

44. *Самсонов В.М., Чернышова А.А., Сдобняков Н.Ю.* О размерной зависимости поверхностной энергии и поверхностного натяжения металлических наночастиц // Известия РАН. Серия Физическая. 2016. Т. 80. № 6. С. 768–771. https://doi.org/10.7868/S0367676516060296

45. *Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Yu.* A thermodynamic approach to mechanical stability of nanosized particles // Cent. Eur. J. Phys. 2003. V. 1. № 2. P. 344–354. https://doi.org/10.2478/BF02476301

46. *Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Yu., Bazulev A.N.* On thermodynamic stability conditions for nanosized particles // Surf. Sci. 2003. V. 532–535. P. 526–530. https://doi.org/10.1016/S0039-6028(03)00090-6

47. *Богданов С.С., Мясниченко В.С., Колосов А.Ю., Соколов Д.Н., Акимова Ю.Н., Антонов А.С., Сдобняков Н.Ю.* Особенности процесса кристаллизации в биметаллических наноструктурах под внешним давлением // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2019. Вып. 11. С. 422–430. https://doi.org/10.26456/pcascnn/2019.11.422

48. *Zhao Y.-Y., Qian F., Shen W., Zhao C., Wang J., Xie C., Zhou F., Chang C., Li Y.* Facile synthesis of metal and alloy nanoparticles by ultrasound-assisted dealloying of metallic glasses // J. Mater. Sci. Technol. 2021. V. 82. P. 144–152. https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.01.016

ATOMISTIC SIMULATION OF THERMALLY INDUCED STRUCTURAL TRANSFORMATIONS IN QUATERNARY Cu–Au–Pt–Pd NANOALLOYS WITH DIFFERENT MORPHOLOGIES

N. Yu. Sdobnyakov, V. M. Samsonov, S. V. Serov, N. I. Nepsha, D. N. Sokolov, K. G. Savina, S. A. Veresov, A. Yu. Kolosov

The results of molecular dynamics simulation of thermally induced structural transformations in four-component Cu–Au–Pt–Pd nanoalloys using the tight-binding potential are presented. The following initial configurations were chosen: a core–shell system in which the core corresponds to a multicomponent alloy with a uniform distribution of components $(Cu_{200}–Au_{600}–Pt_{800})@Pd_{2400}$, an onion structure $Cu_{200}@Au_{600}@Pt_{800}@Pd_{2400}$, an alloy with a uniform distribution of components $Cu_{200}–Au_{600}–Pt_{800}–Pd_{2400}$, Janus structures with asymmetric $Cu_{200}/Au_{600}/Pt_{800}/Pd_{2400}$ and symmetric distributions of components $(Cu_{100}/Au_{300}/Pt_{400}/Pd_{2400}/Pt_{400}/Au_{300}/Cu_{100}$ and $Pd_{1200}/Pt_{400}/Au_{300}/Cu_{200}/Au_{300}/Pt_{400}/Pd_{1200})$. Based on the analysis of temperature dependences of the potential part of the internal energy, the temperatures corresponding to the onset of the melting-crystallization phase transition were found, and the value of temperature hysteresis was estimated. Regularities in the change of these quantities depending on the rate of thermal action were established. Regularities of structure formation were analyzed, the dominant role of the fcc local environment was established, cases of occurrence of other crystalline structures (hcp and bcc) were revealed. Regularities of chemical segregation are described, confirming the possibility of existence of various scenarios of segregation behavior of components. Based on the original technique, estimates of the specific surface energy for multicomponent metallic nanoparticles (final configurations after a cycle of thermal action, including the melting-crystallization phase transition) were carried out. The value of the specific surface energy correlates with the stability of the final configurations corresponding to different initial configurations.

Keywords: quaternary Cu–Au–Pt–Pd nanoalloys, classical molecular dynamics, tight-binding potential, melting, crystallization, specific surface energy