КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ, 2025, том 87, № 4, с. 399–414

УДК 536.42:536.912:544.722.23

О ВЗАИМОСВЯЗИ МЕЖДУ СПОНТАННОЙ СЕГРЕГАЦИЕЙ КОМПОНЕНТОВ В ТЕРНАРНЫХ НАНОЧАСТИЦАХ Pt–Pd–Ni И СТАБИЛЬНОСТЬЮ НАНОСТРУКТУР ЯДРО–ОБОЛОЧКА: МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ

© 2025 г. В. М. Самсонов*, И. В. Талызин, А. А. Романов, В. В. Пуйтов, Д. В. Жигунов, А. В. Луцай, С. А. Васильев, Н. И. Непша, Н. Ю. Сдобняков**

Тверской государственный университет,

ул. Желябова, 33, Тверь, 170100 Россия

**e-mail: samsonoff@inbox.ru*

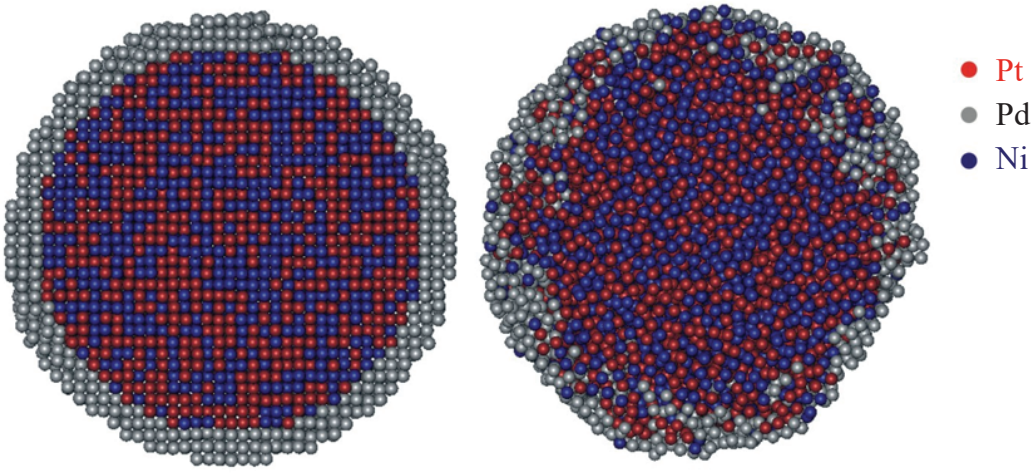
***e-mail: nsdobnyakov@mail.ru*

Поступила в редакцию 13.04.2025 г.
После доработки 24.04.2025 г.
Принята к публикации 24.04.2025 г.

С использованием изотермической молекулярной динамики и программы LAMMPS проведено сравнительное исследование стабильности наноструктур ядро–оболочка $Pd_{5000}Ni_{5000}@Pt_{5000}$, $Pt_{5000}Ni_{5000}@Pd_{5000}$ и $Pt_{5000}Pd_{5000}@Ni_{5000}$ в процессе плавного повышения температуры от 300 до 2200 K. Установлено, что все три гомотопа сохраняют морфологию ядро–оболочка вплоть до начала их плавления. Однако более стабильными являются тернарные наночастицы $Pt_{5000}Ni_{5000}@Pd_{5000}$, плавление которых начинается при более высокой температуре и которые отчасти наследуют морфологию ядро–оболочка даже после завершения плавления. Сделан вывод о взаимосвязи между более высокой стабильностью наноструктур PtNi@Pd и эффектом поверхностной сегрегации Pd в тернарных наночастицах Pt–Pd–Ni. В свою очередь, выраженная поверхностная сегрегация Pd объяснена тем, что именно этот компонент характеризуется наименьшим значением удельной поверхностной энергии.

Ключевые слова: тернарные наночастицы Pt–Pd–Ni, наноструктуры ядро–оболочка, гомотопы, стабильность, поверхностная сегрегация, удельная поверхностная энергия, молекулярная динамика

DOI: , **EDN:**



T = 300 K *T* = 1400 K

1. ВВЕДЕНИЕ

Металлические наночастицы находят применение в электронике [1], оптике [2] и медицине [3]; они являются структурными элементами сенсоров [4], адсорбентов [5], наноструктурированных конструкционных и функциональных материалов, включая энергетические материалы [6]. Однако наибольший интерес к металлическим наночастицам проявляется в связи с их применением в качестве высокоэффективных катализаторов [7]. В частности, это относится к наночастицам Pt и Pd, а также к материалам на их основе (Pt- and Pd-based materials) [8–10]. При этом в [8] отмечаются применения не только в катализе и электрокатализе (топливные элементы), но и металло-воздушных батареях, суперконденсаторах, хранилищах водорода и солнечных элементах. Ряд ссылок на публикации, связанные с применением наночастиц Pt и Pd, а также наносплавов Pt–Pd можно найти в нашей работе [11]. Применение находят как свободные наночастицы, так и наночастицы Pt и Pd, а также наносплавы на их основе, помещённые на носитель (опорную поверхность) [12, 13] или в некоторую матрицу [14]. Согласно [14], такие гибридные материалы препятствуют агломерации наночастиц и не требуют стабилизирующих лигандов. Тем не менее отдельные (свободные) наночастицы можно рассматривать и как простейшие модели наноматериалов на их основе.

Переход от монометаллических наночастиц к бинарным и многокомпонентным наносплавам существенно увеличивает вариативность их свойств и расширяет области практического применения [15]. При этом для наносплавов характерен ряд свойств и явлений, не характерных для монометаллических наночастиц. К таким явлениям следует, прежде всего, отнести химическую сегрегацию компонентов, т.е. их пространственное разделение. Наибольший интерес проявляется к поверхностной сегрегации: обогащению поверхности наночастиц одним или несколькими сегрегирующими компонентами.

В обзоре [15] перечислены следующие факторы, определяющие поверхностную сегрегацию в бинарных наночастицах A–B: 1) относительная прочность связей A–A, B–B и A–B между атомами металла (компонент, образующий более сильные связи, должен сегрегировать к центру частицы, в то время как более сильные связи A–B будут способствовать смешиванию); 2) поверхностная энергия (металл с более низкой поверхностной энергией должен сегрегировать к поверхности наночастицы); 3) относительные размеры атомов (более крупные атомы должны сегрегировать к поверхности наночастицы); 4) специфические электронные эффекты для некоторых металлов (направленность связей [16]); 5) эффекты переноса заряда (наиболее электроотрицательный атом должен стремиться занять поверхностное положение). Два последних фактора следует учитывать лишь в некоторых частных случаях, например в случае 38-атомного нанокластера Ag–Au (см. гл. 8 в монографии [16]).

С одной стороны, все факторы сегрегации должны быть взаимосвязаны. С другой стороны, не все перечисленные факторы сегрегации являются одинаково значимыми и универсальными. В частности, если несоответствие размеров атомов достаточно мало, то первые два фактора следует считать основными. В свою очередь, поверхностное натяжение и другие поверхностные характеристики компонентов зависят от «прочностей связей», если воспользоваться терминологией, предложенной в [15]. Соответственно, в [17] мы выдвинули гипотезу о том, что основным фактором поверхностной сегрегации в бинарных наносплавах является разность значений удельных поверхностных энергий (поверхностных натяжений) компонентов: к поверхности должен сегрегировать компонент, характеризующийся меньшим значением удельной поверхностной энергии. Эта гипотеза была подтверждена нашими результатами молекулярно-динамического моделирования наночастиц Cu–Ni (поверхностная сегрегация Cu), Ag–Au (поверхностная сегрегация Ag) [17, 18], Co–Au (поверхностная сегрегация Au) [19] и Pt–Pd (поверхностная сегрегация Pd) [11, 20].

Как и следовало ожидать, среди Pt- и Pd-содержащих бинарных наносплавов наибольший интерес проявляется к наночастицам Pt–Pd, включая интерес к их атомистическому моделированию. В частности, недавние молекулярно-динамические (МД) результаты [21] подтвердили сделанный нами ранее [11] вывод об отсутствии инверсии поверхностной сегрегации в бинарных наночастицах Pt–Pd, т.е. перехода от поверхностной сегрегации Pd к поверхностной сегрегации Pt при некоторой характерной температуре, размере или составе частиц. В [11] нами была отмечена некорректность предложенного в работе [22] теоретического обоснования такого рода инверсии, хотя в целом обзор [22] является достаточно интересным. Например, в нём рассматривается влияние размера и морфологии наночастиц Pt–Pd на их каталитические свойства.

Форма наночастиц является одной из их морфологических характеристик. Наночастицы Pt–Pd могут иметь как сферическую, так и полиэдрическую морфологию (декаэдрическую, октаэдрическую [23] и даже тетраэдрическую [24]). Плавление сферических наночастиц Pt–Pd и кристаллизация соответствующих нанокапель моделировались в работе [25], а в [26] было осуществлено МД моделирование плавления наночастиц Pt–Pd с различной исходной морфологией.

По своей морфологии бинарные и, тем более, многокомпонентные наночастицы очень разнообразны: наносплавы с однородным в некотором приближении распределением компонентов, Янус-структуры, наноструктуры ядро–оболочка

A@B, где компонент A отвечает ядру частицы, а компонент B – её оболочке. В свою очередь, наноструктуры ядро–оболочка также характеризуются большим разнообразием [27]. Очевидно, не все гомотопы, т.е. наночастицы ядро–оболочка одинакового состава, но различной морфологии, будут характеризоваться той же степенью стабильности [28, 29]. В [19, 30, 31] мы выдвинули гипотезу о том, что из двух взаимно инверсных наноструктур A@B и B@A более стабильной будет структура, оболочка которой отвечает компоненту, спонтанно сегрегирующему к поверхности бинарных наночастиц A–B. При этом более стабильной следует считать ту из двух структур, которая дольше сохраняет свою стабильность при фиксированной температуре или же теряет стабильность при более высокой температуре.

В [32] эта гипотеза была подтверждена на примере прогнозирования более высокой стабильности наноструктур Pt@Pd по сравнению с наночастицами Pd@Pt. Этот вывод, сделанный с использованием результатов МД моделирования, согласуется с результатами атомистического моделирования других авторов [33]. Имеются также некоторые экспериментальные данные, подтверждающие более высокую стабильность наноструктур Pt@Pd. Так, в [34] было установлено, что наночастицы $Rh_{0.5}Pd_{0.5}$ претерпевали резкие изменения состава при окислительно-восстановительных реакциях, а в наночастицах $Rt_{0.5}Pd_{0.5}$ не было обнаружено заметного перераспределения компонентов между ядром и оболочкой.

Обычно исследователи и технологи стремятся получить нанокатализаторы, на поверхности которых находятся атомы Pt, а внутренняя область представлена не столь дорогими металлами [7, 8, 22]. Однако в работе [35], было показано, что электрокатализаторы Pt@Pd могут быть более эффективными в топливных элементах с протонообменной мембраной по сравнению с наночастицами Pt. Таким образом, тенденция к поверхностной сегрегации атомов Pd в наноструктурах Pt–Pd может выступать в роли как нежелательного, так и полезного фактора. Очевидно, именно по этой причине в [36] моделировался одностадийный синтез наноструктур Pt@Pd и PtPd@Pd.

Переход к тернарным наносплавам, включая наночастицы Pt–Pd–Ni [37–40] и Ti–Al–V, с которых мы начали наши исследования по атомистическому моделированию тернарных систем [41], открывает новые возможности их практического применения и существенно увеличивает вариативность их свойств и число структурных модификаций. В частности, синтезированы наночастицы Pd@PtNi [42, 43], оболочка которых представлены двумя металлами. Вместе с тем мы обнаружили единственную работу [44], посвящённую синтезу тернарной наноструктуры PdCu@Pt, у которой ядро представлено двумя металлами, а оболочка – другим, третьим металлом. Очевидно, аналогичные наноструктуры на основе Pt, Pd и Ni к настоящему времени ещё не синтезированы и не воспроизведены в компьютерных экспериментах.

Учитывая это, в данной работе была поставлена задача сравнительного МД исследования стабильности наноструктур PdNi@Pt, PtNi@Pd и PtPd@Ni. Термоиндуцированная нестабильность наноструктур ядро–оболочка должна проявляться через сегрегационное поведение составляющих их компонентов. Ранее [45–47] с использованием атомистического моделирования нами исследовалась сегрегация компонентов в тернарных наночастицах Pt–Pd–Ni с исходным однородным распределением компонентов. Было установлено, что допирование наночастиц Pt–Pd (добавление 20% Ni) не препятствует тенденции к поверхностной сегрегации Pd, характерной для бинарных наночастиц Pt–Pd.

В данной работе тернарные наночастицы Pt–Pd–Ni отвечали эквиатомному составу, и атомистическому моделированию тернарных наноструктур ядро–оболочка предшествовало изучение сегрегационного поведения тернарных наночастиц Pt–Pd–Ni эквиатомного состава с исходным однородным распределением компонентов.

2. ПОДХОДЫ К МД-МОДЕЛИРОВАНИЮ

Атомистическое моделирование наночастиц Pt–Pd–Ni (с использованием классической изотермической МД) осуществлялось с помощью известной открытой программы LAMMPS [48] и метода погруженного атома с параметризациями взаимодействий Pt–Pt, Pd–Pd, Ni–Ni, Pt–Pd, Pt–Ni и Pd–Ni, предложенными в работе [49]. Точнее, в [48] предложены параметризации для 16 металлов, включая Pt, Pd и Ni, а также алгоритм, позволяющий рассчитывать параметризации перекрестных взаимодействий A–B по параметризациям A–A и B–B. Согласно [49], эти потенциалы хорошо воспроизводят основные свойства металлов и сплавов: постоянные решетки, упругие постоянные, объемные модули, энергии образования вакансий и энергии сублимации, а также теплоты растворения. В наших работах [11, 18–20, 30, 50] параметризации [49] были дополнительно верифицированы как на примере свойств монометаллических систем (плотность, температура и теплота плавления), так и в ходе прогнозирования поверхностной сегрегации в бинарных металлических наночастицах (Ag–Au, Ni–Cu, Au–Co и Ag–Cu). Вместе с тем, как отмечается в нашей работе [20], мы обнаружили, что параметризации [49] неадекватно предсказывают для Pd более высокую температуру плавления, чем для Pt. Соответственно, в [20] были заново рассчитаны функции погружения для Pt и Pd, которые адекватно воспроизводят соотношение между температурами плавления этих металлов. Однако в этой же работе, а также в работе [11] было установлено, что оба набора параметризаций ([20] и [49]) предсказывают практически совпадающие результаты по сегрегации

в бинарных наночастицах Pt–Pd. В связи с этим, в данной работе мы воспользовались параметризациями [49], поскольку они более доступны для исследователей, которые пожелали бы повторить наши МД-эксперименты.

Для МД-моделирования использовался алгоритм скоростей Верле [51] с временным шагом 1 фс, а термостатирование осуществлялось с помощью термостата Нозе–Гувера [52]. Исходные конфигурации наноструктур ядро–оболочка $Pd_{5000}Ni_{5000}@Pt_{5000}$, $Pt_{5000}Ni_{5000}@Pd_{5000}$ и $Pt_{5000}Pd_{5000}@Ni_{5000}$ с однородными начальными распределениями обоих компонентов (в ядре частиц) помещались в ячейку моделирования с размерами 30 × 30 × 30 нм. Начальные конфигурации с ГЦК-структурой подвергались кратковременной релаксации (отжигались) при 300 K в течение 0.2 нс и затем нагревались до 2200 K в течение 10 нс. Скорость нагрева (0.21 K/пс) является сравнительно небольшой для МД-экспериментов и обеспечивает кристаллизацию даже монометаллических капель. Более детально этот аспект МД-моделирования обсуждается в нашей недавней публикации [47]. Выбранная конечная температура заведомо превышает температуру плавления наночастиц. После завершения МД-экспериментов анализировались температурные зависимости потенциальной составляющей u удельной (в расчете на атом) внутренней энергии системы и радиусов инерции $r_g^{(i)}$ каждой из атомных подсистем (Pt, Pd и Ni).

Ранее для анализа структурных превращений в бинарных наночастицах Pt–Pd и тернарных наночастицах Pt–Pd–Ni [11, 20, 47, 53] мы использовали радиальные распределения плотностей или мольных долей компонентов, а в работе [31] мы обосновывали преимущества такого подхода на примере наносплава Ni–Al. Однако для анализа термоиндуцированных структурных превращений следовало бы находить и сравнивать распределения плотностей, отвечающих различным температурам. В данной работе впервые для многокомпонентных наночастиц мы применяем подход, основывающийся на анализе температурных зависимостей радиусов инерции $r_g^{(i)}$ (i = Pt, Pd, Ni) для всех трехатомных подсистем. Для монометаллических наночастиц такой подход был использован ранее в работе [54].

Прежде чем рассматривать результаты, полученные для наноструктур ядро–оболочка, проиллюстрируем поведение температурных зависимостей u и $r_g^{(i)}$ на примере термоиндуцированных структурных превращений в тернарных наночастицах Pt–Pd–Ni эквиатомного состава с исходным однородным распределением компонентов и тем же общим числом атомов N = 15000, что и рассматриваемые в следующем разделе наноструктуры ядро–оболочка. Иными словами, такие наночастицы можно интерпретировать как простейший тип гомотопов $Pt_{5000}Pd_{5000}Ni_{5000}$ (в дальнейшем нижние индексы, отвечающие числу атомов компонентов, опускаем). Для наночастиц с исходным однородным распределением компонентов мы воспроизводили также процесс охлаждения нанокапель до исходной температуры 300 K, приводящий к их кристаллизации. В дальнейшем нас будут интересовать только зависимости $u(T)$ и $r_g^{(i)}(T)$, отвечающие нагреву гомотопов со структурой ядро–оболочка.

На рис. 1 представлены: центральное сечение исходной отрелаксированной при T = 300 K конфигурации со случайным распределением компонентов (рис. 1а), центральное сечение нанокапли, полученной путем нагрева исходной конфигурации (рис. 1б), мгновенный снимок наночастицы, закристаллизовавшейся в результате последующего охлаждения до исходной температуры (рис. 1в), и отвечающее ей центральное сечение (рис. 1г). рис. 1б отчетливо демонстрирует поверхностную сегрегацию атомов Pd в наружном монослое. В этом же монослое присутствуют атомы Ni и полностью отсутствуют атомы Pt. Сегрегация атомов Pd в наружном монослое сохраняется и после затвердевания наночастицы (рис. 1в и 1г), но число атомов Ni в нем заметно уменьшается.

На рис. 2 представлены температурные зависимости u (кривые нагрева и охлаждения), а также температурные зависимости радиусов инерции подсистем Pt, Pd и Ni, отвечающие процессу нагрева наночастиц. Рис. 2а демонстрирует петлю гистерезиса плавления-кристаллизации, имеющую некоторые характерные особенности по сравнению с монометаллическими наночастицами. Действительно, для монометаллических наночастиц петля гистерезиса имеет форму параллелограмма или близкую к параллелограмму форму [55, 56] с достаточно выраженными скачками, отвечающими температурам плавления и кристаллизации. Для тернарных наночастиц Pt–Pd–Ni скачок $u(T)$, отвечающий температуре плавления T_m = 1300 K, также является четко выраженным, но процесс кристаллизации – «размытым». Рис. 2а демонстрирует также нетипичное для монометаллических наночастиц пересечение кривых плавления и кристаллизации (при T = 1000 K) и их заметное расхождение при более низких температурах. Все эти особенности, характерные для тернарных наночастиц, обусловлены сегрегацией компонентов и прежде всего поверхностной сегрегацией Pd. Температурные зависимости радиусов инерции (рис. 2б) также демонстрируют резкий рост поверхностной сегрегации Pd при температуре T = 1300 K, отвечающей началу плавления наночастиц Pt–Pd–Ni. Ранее [57] мы впервые предложили использовать степень кристалличности, т.е. долю атомов, имеющих локальное кристаллическое окружение, для регистрации температур плавления и предплавления. В данной

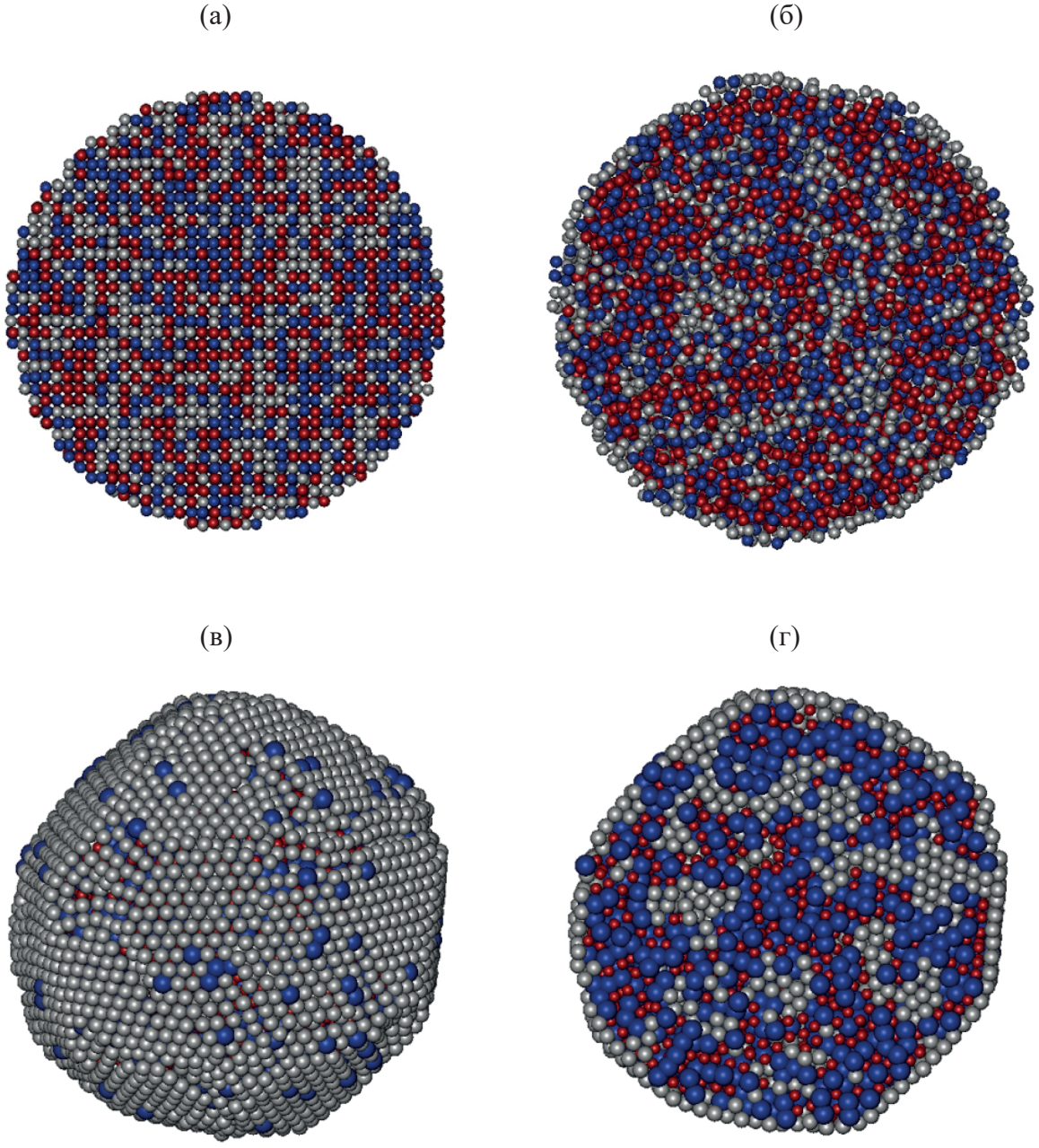


Рис. 1. Эволюция наночастицы $Pd_{5000}Ni_{5000}Pt_{5000}$ с исходным однородным распределением компонентов в ходе последовательных процессов нагрева и охлаждения: а – центральное сечение исходной конфигурации (T = 300 K), б – центральное сечение нанокапли (T = 1360 K), в – мгновенный снимок наночастицы после затвердевания (T = 300 K), г – центральное сечение, отвечающее конфигурации, показанной на панели рис. в. Здесь и в дальнейшем атомы Pt представлены красным сферами, атомы Pd – белым и атомы Ni – синими.

работе мы впервые обнаружили, что предплавление и плавление многокомпонентных наночастиц можно регистрировать и по температурным зависимостям радиусов инерции компонентов, но в данной работе мы не ставили целью детальное обсуждение эффекта предплавления тернарных наночастиц.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Представленные ниже результаты наших МД-экспериментов свидетельствуют о том, что все три типа рассмотренных нами наноструктур (PdNi@Pt, PtNi@Pd и PtPd@Ni) сохраняют свою стабильность, т.е. морфологию ядро–оболочка, вплоть до начала их

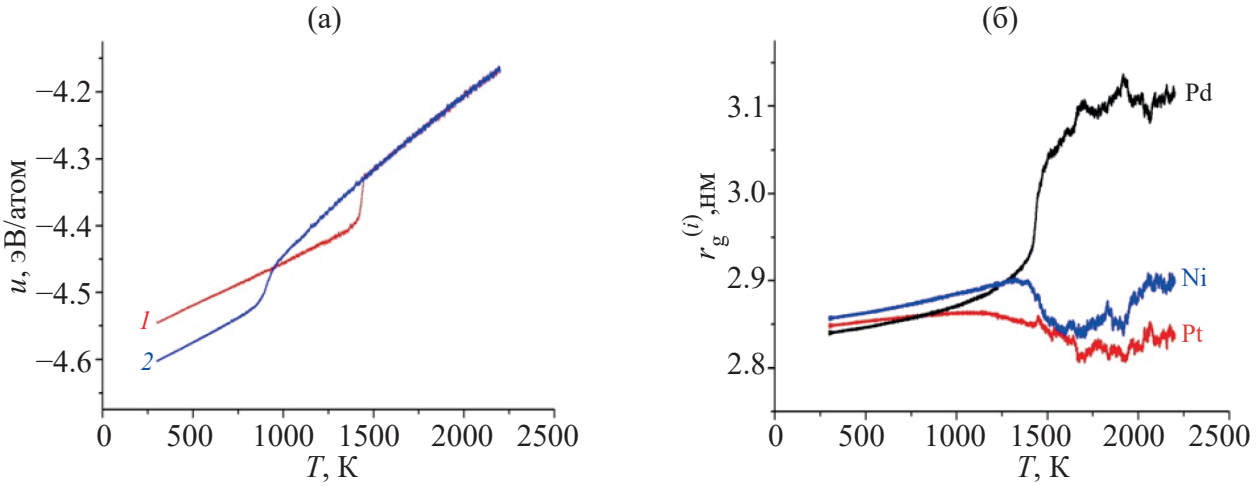


Рис. 2. Температурные зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии (а) и радиусов инерции для всех трех компонентов наночастиц $Pt_{5000}Pd_{5000}Ni_{5000}$ (б). Кривая *1* на панели (а) отвечает нагреву, а кривая *2* – охлаждению наночастиц.

плавления. Проиллюстрируем этот вывод на примере наночастиц PtPd@Ni. На левой панели рис. 3а представлена отрелаксированная исходная конфигурация PtPd@Ni, отвечающая температуре $T = 300$ K. Центральные сечения исходных конфигураций наноструктур PdNi@Pt и PtNi@Pd выглядят аналогично. На правой панели рис. 3 представлены результаты анализа общих соседей (CNA – common neighbor analysis), осуществленного с помощью программы Ovito [58]. В соответствии с рис. 3а (правая панель), атомы в трех наружных атомных монослоях не распознаются программой Ovito [58] как имеющие локальное кристаллическое окружение. Имеются лишь отдельные атомы во втором и третьем монослоях, отнесенные программой Ovito к локальным ГПУ и ОЦК-структурам. Для начальных конфигураций однокомпонентных металлических наночастиц программа Ovito регистрировала как некристаллический лишь один наружный атомный монослой [57], поскольку даже у атома наружного монослоя фрагмента идеальной ГЦК-решетки координационные сферы полностью не заполнены, включая первую координационную сферу. Атомы с незаполненной первой координационной сферой идентифицируются программой Ovito как нераспознанные. Увеличение толщины некристаллического слоя в наноструктурах A@B и AB@C объясняется, очевидно, наличием не только свободной границы раздела, но и межфазной границы между ядром и оболочкой. Центральная область наночастицы, представленной на рис. 3а, отвечает, согласно правой панели, идеальной ГЦК-структуре, хотя половина атомов Pt во фрагменте объемной решетки была случайным образом заменена на атомы Pd.

Когда в результате нагрева была достигнута температура $T = 1383$ K, оболочка из атомов Ni сохраняла свою стабильность (рис. 3б), хотя в нее диффундировали атомы Pt и Pd, и отдельные атомы Pd «пробивались» к поверхности наночастиц PtPd@Ni. Что же касается ядра наночастицы, представленной на рис. 3б, то, согласно правой панели, ГЦК-структура уже разрушена примерно на 50%, т.е. примерно половина атомов регистрируется программой Ovito как нераспознанные. Примечательно также, что сразу же после плавления (рис. 3в) оболочка из атомов Ni сохраняется, хотя и становится дефектной: она содержит атомы Pt и Pd, а межфазная граница становится дендритной («выпячивания» к центру частицы). При этом ядро частицы обогащено атомами Pd.

На рис. 4 сравниваются центральные сечения наночастиц PdNi@Pt (рис. 4а), PtNi@Pd (рис. 4б) и PtPd@Ni рис. 4в, отвечающие несколько более низкой температуре $T = 1440$ K по сравнению с температурой $T = 1478$ K, которой соответствует рис. 3в.

Рис. 4а и 4в уже не демонстрируют признаки исходных морфологий (PdNi@Pt и PtPd@Ni, соответственно). Действительно, наружные монослои наночастиц, показанные на этих рисунках, представлены в основном атомами Pd и в меньшей степени атомами Ni. Атомы Pt в наружных монослоях этих частиц полностью отсутствуют. Вместе с тем в центральных областях этих наночастиц присутствуют атомы всех трех компонентов. Напротив, в центральной области наночастицы, показанной на рис. 4б и отвечающей исходной морфологии PtNi@Pd, присутствуют только атомы Pt и Ni, а оболочка представлена атомами Pd. Таким образом, при данной достаточно высокой температуре исходная морфология наночастиц PtNi@Pd частично сохраняется.

На рис. 4г представлены кривые нагрева от 300 до 2200 K всех трех типов рассматриваемых наноструктур, т.е. температурные зависимости

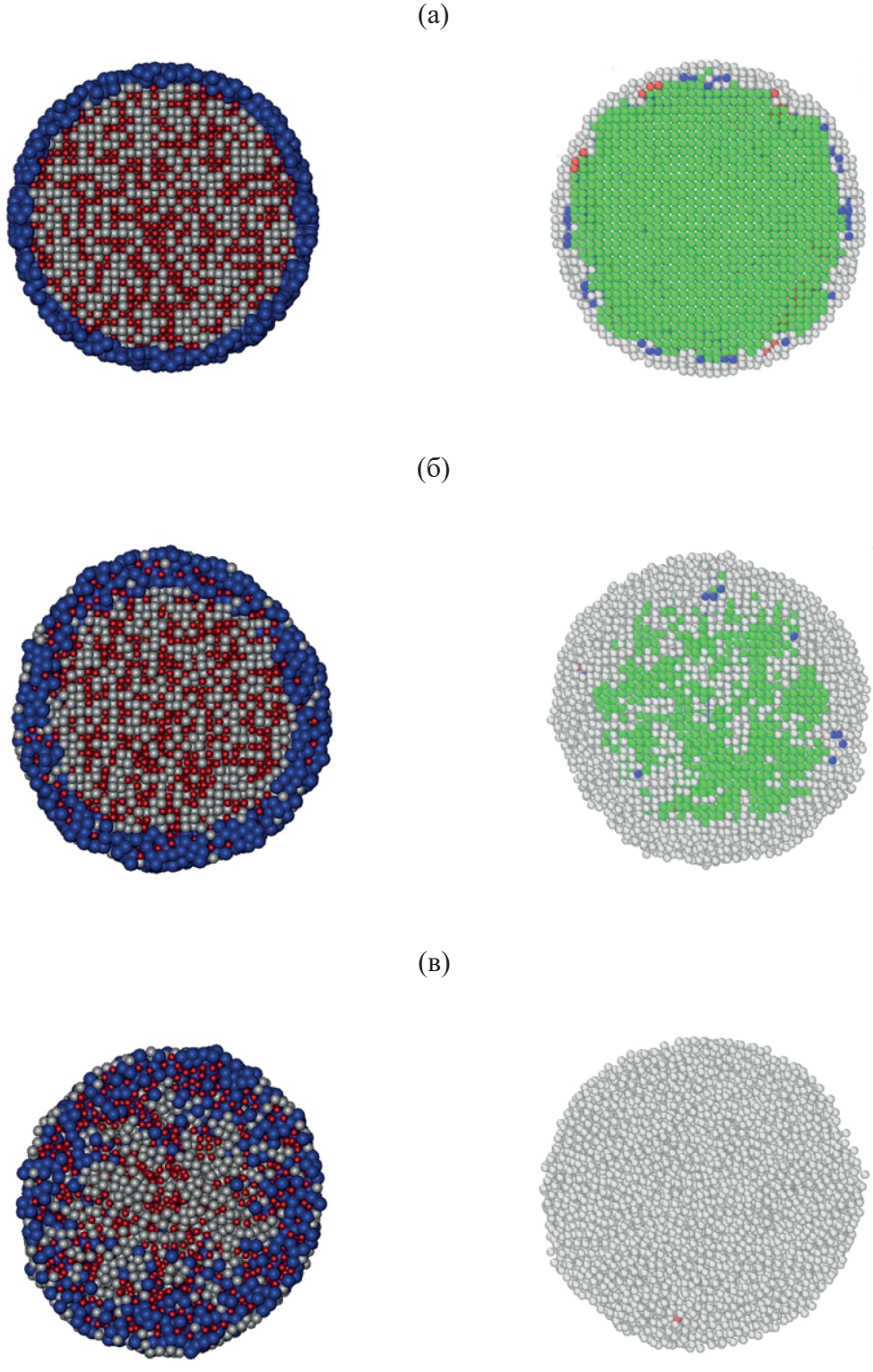


Рис. 3. Центральные сечения наночастицы $Pt_{5000}Pd_{5000}@Ni_{5000}$ (левая панель) и результаты анализа локальной кристаллической структуры (CNA), отвечающие температурам 300 K (а), 1383 K (б) и 1478 K (в). На правой панели зеленым цветом отмечены атомы, отвечающие локальной ГЦК-структуре, красным – атомы, отвечающие ГПУ-структуре и синим – атомы, отвечающие ОЦК-структуре. Атомы, не распознанные программой Ovito, представлены серыми сферами.

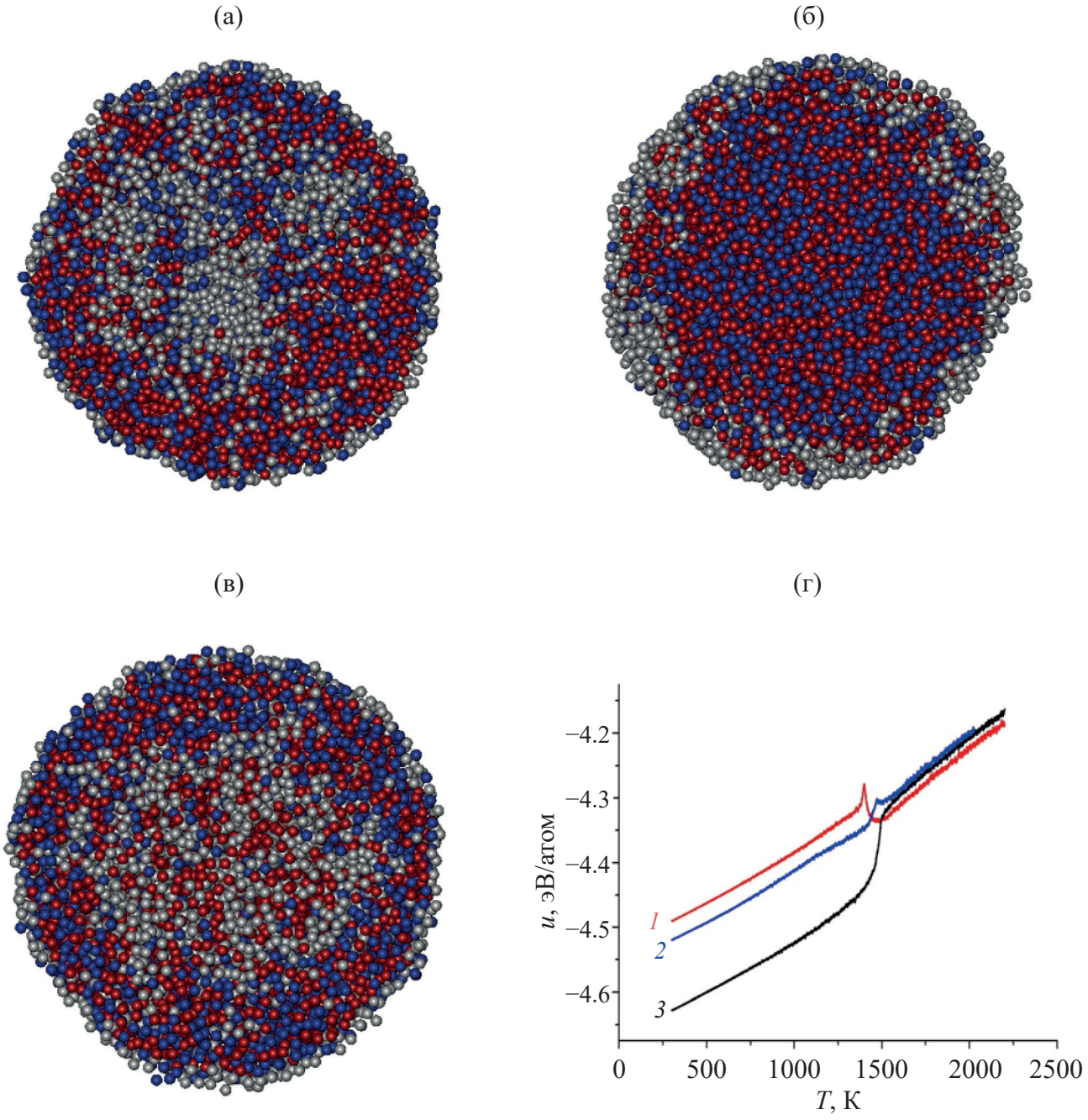


Рис. 4. Центральные сечения наночастиц PdNi@Pt (а), PtNi@Pd (б) и PtPd@Ni (в), отвечающие температуре 1440 K, и калорические кривые (температурные зависимости удельной потенциальной энергии), отвечающие нагреву наноструктур ядро–оболочка $Pd_{5000}Ni_{5000}@Pt_{5000}$ (кривая *1*), $Pt_{5000}Pd_{5000}@Ni_{5000}$ (кривая *2*) и $Pt_{5000}Ni_{5000}@Pd_{5000}$ (кривая *3*) до температуры 2200 K, превышающей их температуры плавления. Кривые представлены большим числом точек, отвечающих усреднению результатов трех независимых МД-экспериментов.

потенциальной составляющей u удельной (в расчете на атом) внутренней энергии. В соответствии с этим рисунком, $T = 1440$ K отвечает температурной области, в которой происходит плавление наночастиц. Типичный вид кривой нагрева характерен только для наноструктур PtNi@Pd с оболочкой из атомов Pd: имеет место относительно резкий рост $u(T)$, отвечающий плавлению. Таким образом, для наночастиц PtNi@Pd зависимость $u(T)$ имеет тот же вид, что и для наночастиц Pt–Pd–Ni с исходным однородным

распределением компонентов (рис. 2а), а также для монометаллических наночастиц [20, 55, 56]. Такой типичный для плавления скачок $u(T)$ обусловливается увеличением среднего межатомного расстояния при переходе от твердой наночастицы к соответствующей нанокапле. Поверхностная сегрегация в наночастицах Pt–Pd–Ni с исходным однородным распределением компонентов не изменяет такой типичный вид калорической кривой. Очевидно, это обусловлено тем, что рост температуры приводит к уменьшению поверхностной сегрегации: атомы Pd, согласно рис. 2а, преобладают лишь в наружном атомном монослое, и большая доля атомов данного сорта остается в центральной области нанокапель Pt–Pd–Ni. Напротив, в наночастицах с исходными морфологиями PdNi@Pt и PtPd@Ni с началом плавления связана резкая перестройка структуры, отвечающая переходу в энергетически более выгодное состояние, отвечающее выраженной поверхностной сегрегации Pd. Иными словами, эффект уменьшения энергии, обусловленный сегрегацией атомов Pd к поверхности наночастиц и атомов других сортов к центру частиц, преобладает над эффектом роста потенциальной энергии, обусловленным увеличением межатомного расстояния при плавлении.

Более детально вид калорических кривых обсуждается в следующем разделе данной работы. Пока же отметим лишь, что плавление наноструктур PdNi@Pt и PtPd@Ni начинается, согласно рис. 4г, при более низкой температуре (примерно 1300 K), а температуру $T = 1400$ K следует, согласно этому рисунку, рассматривать как температуру начала плавления наночастиц PtNi@Pd, которое завершается при температуре 1500 K. Соответственно, наноструктуры PtNi@Pd являются более стабильными по сравнению с наноструктурами PdNi@Pt и PtPd@Ni. Этот вывод, сделанный на основе анализа рис. 4г, подтверждается сравнением конфигураций, представленных на рис. 4а–в: только у наночастиц PtNi@Pd (рис. 4б) сохраняется оболочка достаточно большой толщины, состоящая преимущественно из атомов Pd, а в ядре присутствуют лишь отдельные атомы Pd. Иными словами, исходная наноструктура PtNi@Pd трансформировалась в структуру PtNi@PdNiPt с оболочкой, содержащей все три типа атомов, но преимущественно атомы Pd.

Зависимости $r_g^{(i)}(T)$, представленные на рис. 5, показывают, что резкие изменения этих функций (рост или падение) имеют место как раз в температурной области, отвечающей плавлению наночастиц. При этом плавление наночастиц PdNi@Pt, PtNi@Pd и PtPd@Ni характеризуется некоторыми специфическими особенностями. В частности, согласно рис. 5а, для наноструктур PdNi@Pt характерно наличие максимума на зависимости $r_g^{(\mathrm{Ni})}(T)$, которому отвечает кинетический эффект роста поверхностной сегрегации атомов Ni. С дальнейшим ростом температуры поверхностная сегрегация Ni несколько уменьшается.

Примечательно также, что плавление наночастиц PtPd@Ni гораздо более заметно проявляется на зависимостях $r_g^{(i)}(T)$ (рис. 5в), чем на зависимостях $u(T)$. Однако общая закономерность, демонстрируемая на рис. 5,– выраженная поверхностная сегрегация Pd в наночастицах всех трех типов после их плавления, хотя в наночастицах PtNi@Pd значения функций $r_g^{(i)}(T)$ несколько уменьшаются с ростом температуры вследствие разупорядочения оболочки из атомов Pd. Вместе с тем дальнейший нагрев до $T = 2200$ K во всех трех случаях приводит к формированию нанокапель Pt–Pd–Ni с выраженной поверхностной сегрегацией Pd и незначительной поверхностной сегрегацией Ni.

4. ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Учитывая, что Pd сегрегирует к поверхности бинарных Pt–Pd (см. раздел 1) и тернарных наночастиц Pt–Pd–Ni (см. раздел 2), можно было бы ожидать, что нестабильность гомотопов PdNi@Pt и PtPd@Ni будет проявляться гораздо раньше, т.е. при гораздо более низких температурах по сравнению со структурами PtNi@Pd. Однако несколько неожиданным оказалось, что все три типа рассматриваемых наноструктур сохраняют свою стабильность вплоть до начала их плавления. Тем не менее именно наночастицы PtNi@Pd действительно являются более стабильными, поскольку их плавление начинается при более высокой температуре (1500 K), и даже в расплавленном состоянии оболочка обогащена атомами Pd (рис. 4б). Иными словами, исходная мормология PtNi@Pd отчасти наследуется и нанокаплями.

В работе [30] нами было предложено различать термодинамическую стабильность наноструктур ядро–оболочка, предсказываемую равновесной термодинамикой, и кинетическую стабильность/нестабильность. В частности, с термодинамической точки зрения наноструктуры Cu@Ni должны быть нестабильными, поскольку атомы Cu сегрегируют к поверхности бинарных наночастиц Cu–Ni. Однако при низких температурах оболочка из атомов Ni ведет себя как твердая корка, препятствующая поверхностной сегрегации Cu.

В свою очередь, поверхностная сегрегация также определяется как термодинамическими, так и кинетическими факторами. Так, результаты термодинамического моделирования бинарных наночастиц Pt–Pd свидетельствуют о росте равновесной поверхностной сегрегации Pd (увеличении его мольной доли $x_{\mathrm{Pd}}^{(s)}$ в поверхностной слое наночастиц) с понижением температуры [11]. При высоких температурах

этот вывод согласуется с результатами МД-моделирования. Однако с уменьшением температуры резко замедляется кинетика процесса сегрегации. Соответственно, ограничения на размер моделируемых объектов и время их МД-эволюции уже не позволяют наблюдать в МД-экспериментах предсказываемую термодинамикой температурную зависимость $x_{\mathrm{Pd}}^{(s)}$.

«Игра» между динамическими и кинетическими факторами отчетливо проявляется при нагревании тернарных наночастиц PdNi@Pt. Началу плавления отвечает некоторый рост функции $u\left(T\right)$ (рис. 4г). Однако затем начинается перераспределение компонентов между центральной областью наночастиц PdNi@Pt и их поверхностными слоями. Такой процесс является энергетически выгодным и приводит к некоторому спаду величины u. В результате на зависимости $u\left(T\right)$ появляется небольшой, но воспроизводимый пик.

Для кривой нагрева наночастиц PtPd@Ni также характерно специфическое поведение по сравнению с зависимостью $u\left(T\right)$ для наноструктур PtNi@Pd, которая, как уже отмечалось в разделе 3, имеет тот же вид, что и для наночастиц Pt–Pd–Ni с первоначально однородным распределением компонентов. Плавление наноструктур PtPd@Ni не сопровождается заметным скачком или пиком на зависимости $u\left(T\right)$. Иными словами, данный структурный переход является «размытым». Отчасти это обусловлено тем, что, согласно рис. 4в, второй атомный монослой остается обогащенным атомами Ni, хотя поверхностная сегрегация Pd доминирует во всех конечных конфигурациях, отвечающих тернарным нанокаплям Pt–Pd–Ni.

В подавляющем большинстве случаев наночастицы с сегрегированными компонентами (Янус-структуры, наноструктуры ядро–оболочка) являются неравновесными, т.е. сегрегация компонентов обеспечивается искусственно. С ростом температуры начинает проявляться термодинамическая тенденция к спонтанной поверхностной сегрегации, отвечающей переходу системы в энергетически более выгодное состояние. Соответственно, возникает необходимость в прогнозировании такой ресегрегации в зависимости от структуры и состава наночастиц. В частности, возникает вопрос о том, насколько факторы поверхностной сегрегации, отмеченные в обзоре [9] для бинарных наночастиц, будут адекватны тернарным наносплавам. Разумеется, исчерпывающий ответ на этот вопрос выходит за рамки данной работы. Мы остановимся далее лишь на гипотезе об определяющей роли различий в поверхностных энергиях (поверхностных натяжениях) компонентов.

В таблице представлены экспериментальные значения поверхностных натяжений интересующих нас металлов (Pt, Pd и Ni) в жидком σ_{l} и твёрдом σ_{s} состояниях, а также соответствующих температурных производных $\mathrm{d}\sigma_{\mathrm{l}}/\mathrm{d}T$ и $\mathrm{d}\sigma_{\mathrm{s}}/\mathrm{d}T$ [59]. Значения σ_{l} и σ_{s} относятся к температурам плавления данных металлов $T_{\mathrm{m}}^{(\infty)}$. Значения удельных поверхностных энергий μ_{l} и μ_{s} рассчитаны с использованием термодинамического соотношения Гельмгольца-Гиббса $\sigma = \varepsilon + T\left(\mathrm{d}\sigma/\mathrm{d}T\right)$. Согласно таблице, минимальное значение имеет удельная поверхностная энергия расплава Pd, и именно этот компонент сегрегирует к поверхности как бинарных нанокапель Pt–Pd, так и тернарных нанокапель Pt–Pd–Ni – конечных конфигураций всех трёх типов рассматриваемых наноструктур ядро–оболочка после их плавления. На втором месте по величине – удельная поверхностная энергия расплава Ni, а максимальное значение имеет удельная поверхностная энергия расплава Pt. Это соотношение между удельными поверхностными энергиями Ni и Pd в жидком состоянии согласуется с тем, что, в соответствии с температурными зависимостями радиусов инерции компонентов, второй монослой нанокапель Pt–Pd-Ni несколько обогащён атомами Ni по сравнению с атомами Pt.

К сожалению, в обзоре [59] отсутствует значение $\mathrm{d}\sigma / \mathrm{d}T$ для Pd в твёрдом состоянии. Это не позволяет сравнить значения удельной поверхностной энергии μ_s для всех трёх металлов. Следует отметить, что хотя авторы этого обзора старались отобрать наиболее достоверные значения поверхностных характеристик металлов в твёрдом состоянии, имеющиеся экспериментальные данные по поверхностным натяжениям твёрдых металлов являются менее надёжными и менее полными, чем соответствующие данные для расплавов. В еще большей степени это относится к температурным производным поверхностного натяжения твердых металлов. В аннотации к своей работе [61] Б.В. Дерягин рекомендовал избегать использования уравнения Юнга, «содержащего неизмеримые,

Таблица 1. Поверхностные натяжения и поверхностные энергии Pt, Pd и Ni в жидком и твёрдом состояниях [59]

Металл	$T_{\mathrm{m}}^{(\infty)}$, K [60]	σ_{l}, мДж/м^2	$\mathrm{d}\sigma_{\mathrm{l}}/\mathrm{d}T$ мДж/м^{2}K	μ_{l}, мДж/м^2	σ_{s}, мДж/м^2	$\mathrm{d}\sigma_{\mathrm{s}}/\mathrm{d}T$ мДж/м^{2}K	μ_{s}, мДж/м^2
Pd	1827	1475	0.280	1987	1520	–	–
Ni	1728	1770	0.390	2444	1940	0.50	2804
Pt	2045	1746	0.370	2503	1950	0.13	2216

а потому – фиктивные величины». Это мнение является несколько категоричным, но с применением понятия поверхностного натяжения твёрдого тела в теориях смачивания, нуклеации, сегрегации и др. действительно связан ряд трудностей.

Следует также отметить, что как факторы поверхностной сегрегации, перечисленные в обзоре [15], так и нашу гипотезу об определяющей роли различий в поверхностных энергиях компонентов, следует рассматривать как эмпирические обобщения, не имеющие строго теоретического обоснования. Соответственно, не ясно, какую величину предпочтительнее рассматривать: удельную поверхностную энергию компонента ε или его поверхностное натяжение, совпадающее для эквимолекулярной разделяющей поверхности с удельной свободной поверхностной энергией. В частности, разности удельных свободных поверхностных энергий фигурируют в коэффициенте сегрегации, который определяет компонент сегрегирующий к поверхности наночастицы или к границе зерен в теории сегрегации, основывающейся на решении уравнения Батлера [11, 17, 18, 62, 63].

Если принять, что сегрегация компонентов в тернарных наночастицах определяется соотношениями между удельными свободными поверхностными энергиями компонентов, то для твёрдых наночастиц минимальное значение σ_s отвечает Pd, т.е. сегрегирующему к поверхности компоненту. На втором месте – поверхностное натяжение Ni, а максимальному значению σ_s отвечает Pt. И такое соотношение между поверхностными натяжениями твёрдых металлов согласуется с наличием небольшого максимума на зависимости радиуса инерции для подсистемы Ni, появляющегося перед плавлением наноструктур PdNi@Pt (рис. 5а). Однако соотношение между удельными поверхностными натяжениями расплавов Pt, Pd и Ni отличается от соотношения между соответствующими удельными свободными поверхностными энергиями, и значение σ_l для Ni превышает значение σ_l, отвечающее Pt, хотя, как отмечалось выше, в нанокаплях Pt–Pd–Ni имеет место незначительная поверхностная сегрегация атомов Ni. Однако различие между поверхностными натяжениями расплавов Ni и Pt является незначительным.

Размер наночастиц Pt–Pd–Ni, которые моделировались в данной работе, составляет примерно 8 нм в диаметре. По порядку величины именно такой размер соответствует по порядку величины нанокатализаторам на основе Pt и Pd, применяющимся в мембранах топливных элементов. Например, в работе [35] были синтезированы частицы Pt размером 4–8 нм и наноструктуры Pt@Pd размером 15–25 нм.

5. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием атомистического моделирования мы воспроизвели процесс равномерного нагревания наночастиц ядро–оболочка PdNi@Pt,

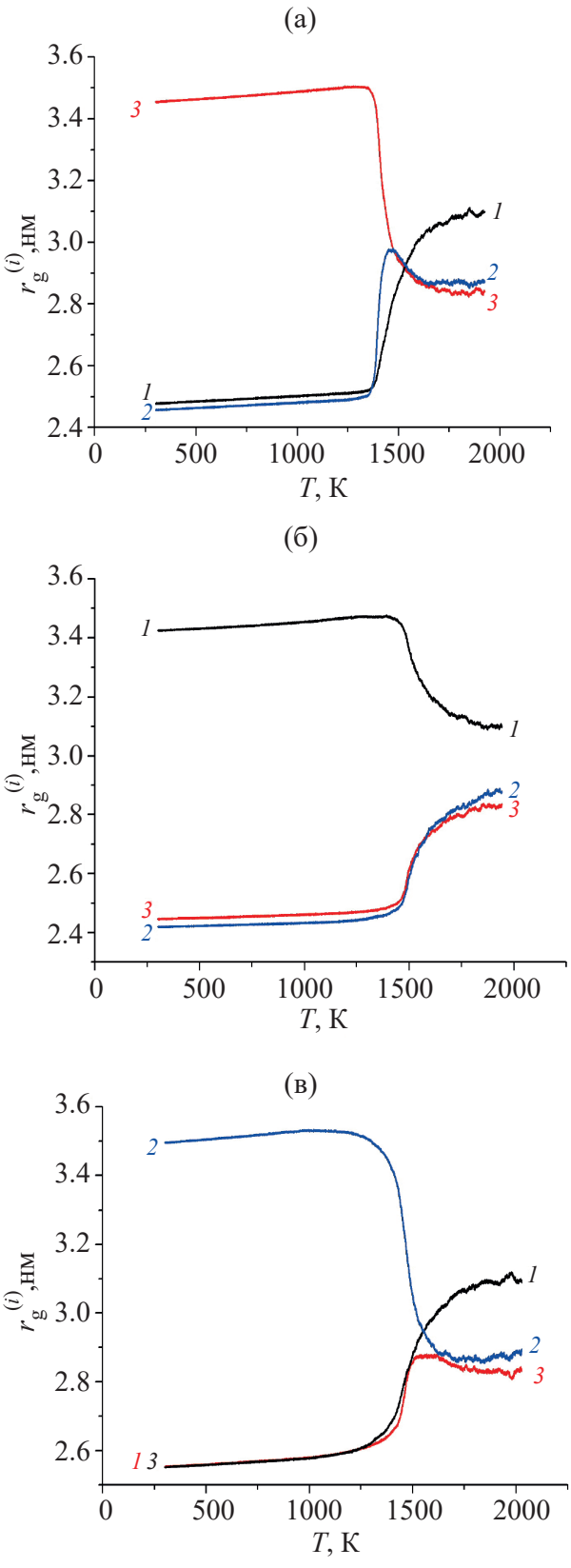


Рис. 5. Температурные зависимости радиусов инерции атомных подсистем Pd (кривые *1*), Ni (кривые *2*) и Pt (кривые *3*) в наноструктурах $Pd_{5000}Ni_{5000}@Pt_{5000}$ (а), $Pt_{5000}Ni_{5000}@Pd_{5000}$ (б) и $Pt_{5000}Pd_{5000}@Ni_{5000}$ (в).

PtNi@Pd и PtPd@Ni эквиатомного состава, содержащих 15000 атомов. В наших МД экспериментах наночастицы PdNi@Pt, PtNi@Pd и PtPd@Ni с идеальной исходной структурой, т.е. бинарным ядром с ГЦК-структурой и монометаллической оболочкой, нагревались от 300 до 2200 K, т.е. температуры, заведомо превышающей температуру плавления. Было установлено, что до начала плавления, происходящего в температурном интервале от 1300 K до 1700 K, все три гомотопа сохраняли свою стабильность, т.е. морфологию ядро–оболочка, хотя, разумеется, по мере роста температуры начиналась диффузия атомов ядра в оболочку и атомов оболочки в ядро наночастиц.

После начала плавления в наночастицах PdNi@Pt и PtPd@Ni наблюдалась выраженная сегрегация атомов Pd в оболочку наночастиц, что приводило к разрушению морфологии ядро–оболочка. Вместе с тем гомотоп PtNi@Pd оказался более стабильным даже в температурном интервале от 1300 до 1500 K. Во-первых, это объясняется тем, что наночастицы PtNi@Pd начинают плавиться при более высокой температуре (1400 K) по сравнению с наночастицами PdNi@Pt и PtPd@Ni, плавление которых начиналось при 1300 K. Во-вторых, даже в ходе плавления наночастицы PtNi@Pd сохраняли свою морфологию, хотя в оболочку из атомов Pd диффундировали атомы Pt и Ni. В некоторой степени даже при температуре 2200 K нанокапли отчасти наследовали морфологию наночастиц PtNi@Pd, поскольку в их центральной области преобладали атомы Pt и Ni, а в оболочке – атомы Pd.

Более высокая стабильность наноструктур PtNi@Pd объяснена эффектом спонтанной сегрегации атомов Pd к поверхности всех трех гомотопов. На примере наноструктур PdNi@Pt, PtNi@Pd и PtPd@Ni мы распространили на тернарные наночастицы две гипотезы, сформулированные ранее для бинарных наночастиц:

1. Стабильность/нестабильность наноструктур AB@C, AC@B и BC@A определяется сегрегационным поведением компонента оболочки: наиболее стабильным будет гомотоп, оболочка которого отвечает элементу, спонтанно сегрегирующему к поверхности наночастиц A–B–C с исходным однородным распределением компонентов.

2. К поверхности тернарных наночастиц A–B–C преимущественно сегрегирует компонент, характеризующийся наименьшим значением удельной поверхностной энергии.

В рассматриваемых нами наноструктурах таким компонентом является Pd. С прогнозированием второго компонента, демонстрирующего менее заметную поверхностную сегрегацию, связан ряд открытых вопросов, отмеченных в разделе 4.

Мы полагаем, что наша работа послужит стимулом для дальнейших теоретических и экспериментальных исследований структурных превращений в тернарных наночастицах, включая наносплавы Pt–Pd–Ni. С практической точки зрения, наиболее интересный вывод сводится к тому, что вплоть до начала плавления все три гомотопа сохраняют стабильность своей исходной морфологии. Это может оказаться существенным при планировании их применения в качестве нанокатализаторов.

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. *Nazir S., Zhang J.-M., Junaid M., Saleem S., Ali A., Ullah A., Khan S.* Metal-based nanoparticles: basics, types, fabrications and their electronic applications // Z. Phys. Chem. 2024. V. 238. № 6. P. 965–995. https://doi.org/10.1515/zpch-2023-0375
2. *Yao C., Yan W., Dong R., Dou S., Yang L.* Superlattice assembly strategy of small noble metal nanoparticles for surfaceenhanced Raman scattering // Commun. Mater. 2024. V. 5. P. 65. https://doi.org/10.1038/s43246-024-00506-3
3. *Shahalaei M., Azad A.K., Sulaiman W.M.A.W., Derakhshani A., Mofakham E.B., Mallandrich M., Kumarasamy V., Subramaniyan V.* A review of metallic nanoparticles: present issues and prospects focused on the preparation methods, characterization techniques, and their theranostic applications // Front. Chem. 2024. V. 12. P. 1398979. https://doi.org/10.3389/fchem.2024.1398979
4. *Иванова Е.Н., Алехина М.Б., Дудоладов А.О., Губайдуллина Г.Ф., Чумак К.А.* Цеолиты типа Y, модифицированные наночастицами переходных металлов, для выделения аргона из его смеси с кислородом // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 3. С. 247–253. https://doi.org/10.1134/S0044185619030185
5. *Min Y., Wang Y.* Manipulating bimetallic nanostructures with tunable localized surface plasmon resonance

and their applications for sensing // Front. Chem. 2020. V. 8. P. 411.
https://doi.org/10.3389/fchem.2020.00411

6. *Андриевский Р.А.* Термическая стабильность наноматериалов // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 10. С. 967–981.
https://doi.org/10.1070/RC2002v071n10ABEH000723
7. *Sundaram D., Yang V., Yetter R.* Metal-based nanoenergetic materials: Synthesis, properties, and applications // Prog. Energy Comb. Sci. 2017. V. 61. P. 293–365.
https://doi.org/10.1016/j.pecs.2017.02.002
8. *Sápi A., Rajkumar T., Kiss J. et al.* Metallic nanoparticles in heterogeneous catalysis // Catal. Lett. 2021. V. 151. № 1. P. 2153–2175.
https://doi.org/10.1007/s10562-020-03477-5
9. *Palaniyandy N., Govindarajan D., Devaraj L., et al.* An overview of recent advances in Pt and Pd-based materials: From design strategies to reaction mechanisms // J. Ind. Eng. Chem. 2025. V. 146. P. 213–237.
https://doi.org/10.1016/j.jiec.2024.11.057
10. *Шмидт А.Ф., Курохтина А.А., Ларина Е.В. и др.* Особенности действия нанесенных палладиевых катализаторов в реакции Сузуки–Мияуры // Кинетика и катализ. 2023. Т. 64. № 1. С. 39–52.
https://doi.org/10.31857/S0453881123010082
11. *Бухтияров А.В., Панафидин М.А., Просвирин И.П. и др.* Адсорбционно-индуцированная сегрегация в биметаллических катализаторах на основе палладия как способ управления каталитическими свойствами // Успехи химии. 2025. Т. 94. № 1. С. RCR5148.
https://doi.org/10.59761/RCR5148
12. *Samsonov V.M., Romanov A.A., Talyzin I.V., et al.* Puzzles of surface segregation in binary Pt–Pd nanoparticles: molecular dynamics and thermodynamic simulations // Metals. 2023. V. 13. № 7. P. 1269.
https://doi.org/10.3390/met13071269
13. *Лебедева М.В., Яштулов Н.А., Флид В.Р.* Нанокатализаторы палладия на комбинированных матрицах-носителях для портативных источников тока // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 2. С. 147–151.
https://doi.org/10.1134/S0453881119020199.
14. *Yanovsky, A.S., Tomilin, S.V.* Synthesis and characterization of palladium nanoislands on the silicon surface // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. 2013. V. 7. P. 140–143.
https://doi.org/10.1134/S1027451012080174
15. *Матвеева В.Г., Валецкий П.М., Сульман М.Г. и др.* Наноразмерные Pt-, Ru-, Pd-содержащие катализаторы для органического синтеза и решения проблем экологии // Катализ в промышленности. 2011. № 3. С. 51–63.
16. *Ferrando R., Jellinek J., Johnston R.L.* Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles // Chemical Reviews. 2008. V. 108. № 3. P. 845–910.
https://doi.org/10.1021/cr040090g
17. *Borbón L.O.P.* Computational studies of transition metal nanoalloys. Berlin: Springer-Verlag. 2011.
https://doi.org/10.1007/978-3-642-18012-5
18. *Samsonov V.M., Bembel A.G., Kartoshkin A.Yu., et al.* Molecular dynamics and thermodynamic simulations of segregation phenomena in binary metal nanoparticles // Journal of Thermal Analysis and Calorimetry. 2018. V. 133. № 2. P. 1207–1217.
https://doi.org/10.1007/s10973-018-7245-4
19. *Самсонов В.М., Талызин И.В., Картошкин А.Ю., Самсонов М.В.* Прогнозирование сегрегации в бинарных металлических наночастицах: термодинамическое и атомистическое моделирование // Физика Металлов и Металловедение. 2019. Т. 120. № 6. С. 630–636.
https://doi.org/10.1134/S0015323019060111
20. *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
21. *Samsonov V.M., Romanov A.A., Kartoshkin A.Yu. et al.* Embedding functions for Pt and Pd: recalculation and verification on properties of bulk phases, Pt, Pd, and Pt–Pd nanoparticles // Applied Physics A. 2022. V. 128. № 9. P. 826.
https://doi.org/10.1007/s00339-022-05922-1
22. *Correia, J.B., de Sa 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
23. *Mendoza-Pérez R., Guisbiers G.* Bimetallic Pt–Pd nano-catalyst: size, shape and composition matter // Nanotechnology. 2019. V. 30. № 30. P. 305702.
https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab1759
24. *Nelli D., Roncaglia C., Ahearn S., et al.* Octahedral Growth of PtPd Nanocrystals // Catalysts. 2021. V. 11. № 6. P. 718.
https://doi.org/10.3390/catal11060718
25. *Roncaglia C., Ferrando R.* Tetrahedral clusters stabilized by alloying // The Journal of Physical Chemistry A. 2024. V. 128. № 1. P. 89–96.
https://doi.org/10.1021/acs.jpca.3c06033
26. *Колосов А.Ю., Митинев Е.С., Тактаров А.А. и др.* Закономерности структурных превращений в биметаллических наночастицах Pd–Pt // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2022. Вып. 14. С. 419–434.
https://doi.org/10.26456/pcascnn/2022.14.419
27. *Чепкасов И.В., Гафнер Ю.Я., Высотин М.А., Редель Л.В.* Исследование процессов плавления

наночастиц Pt–Pd различного типа // Физика твердого тела. 2017. Т. 59. № 10. С. 2050–2055. https://doi.org/10.21883/FTT.2017.10.44979.042

28. *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.1c02915
29. *Самсонов В.М., Сдобняков Н.Ю., Колосов А.Ю. и др.* 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.
30. *Nanba Y., Koyama M.* Element-specific descriptors to predict the stability of binary nanoalloys // Computational Materials Science. 2025. V. 246. P. 113336. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2024.113336
31. *Samsonov V.M., Talyzin I.V., Kartoshkin A.Yu., et al.* On the problem of stability/instability of bimetallic core-shell nanostructures: Molecular dynamics and thermodynamic simulations // Computational Materials Science. 2021. V. 199. P. 110710. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.110710
32. *Bogdanov S., Samsonov V., Sdobnyakov N., et al.* Molecular dynamics simulation of the formation of bimetallic core–shell nanostructures with binary Ni–Al nanoparticle quenching // Journal of Materials Science. 2022. V. 57. № 28. P. 13467–13480. https://doi.org/10.1007/s10853-022-07476-2
33. *Романов А.А.* Термоиндуцированные структурные превращения в наночастицах Pt, Pd и Pt–Pd: молекулярно-динамическое моделирование // Дис. канд. физ.-мат. наук. Тверской государственный университет. 2022.
34. *Huang R., Wen Y.-H., Zhu Z.-Z., Sun S.-G.* Pt–Pd bimetallic catalysts: structural and thermal stabilities of core–shell and alloyed nanoparticles // The Journal of Physical Chemistry C. 2012. V. 116. № 15. P. 8664–8671. https://doi.org/10.1021/jp3015639
35. *Tao F., Grass M.E., Zhang Y. et al.* Reaction-driven restructuring of Rh-Pd and Pt–Pd core–shell nanoparticles // Science. 2008. V. 322. № 5903. P. 932–934. https://doi.org/10.1126/science.1164170
36. *Long N.V., Ohtaki M., Hien T.D., et al.* A comparative study of Pt and Pt–Pd core–shell nanocatalysts // Electrochimica Acta. 2011. V. 56. № 25. P. 9133–9143. https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.07.090
37. *Nelli D., Krishnadas A., Ferrando R., Minnai C.* One-step growth of core–shell (PtPd)@Pt and (PtPd)@Pd nanoparticles in the gas phase // The Journal of Physical Chemistry C. 2020. V. 124. № 26. P. 14338–14349. https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c02621
38. *Wu Z.-P., Caracciolo D.T., Maswadeh Y., et al.* Alloying–realloying enabled high durability for Pt–Pd-3d-transition metal nanoparticle fuel cell catalysts. Nature Communications. 2021. V. 12. P. 859. https://doi.org/10.1038/s41467-021-21017-6
39. *Kong F., Liu S., Li J. et al.* Trimetallic Pt–Pd–Ni octahedral nanocages with subnanometer thick-wall towards high oxygen reduction reaction // Nano Energy. 2019. V. 64. P. 103890. https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.103890
40. *Zheng T., Wu F., Fu H., et al.* Rational design of Pt–Pd–Ni trimetallic nanocatalysts for room-temperature benzaldehyde and styrene hydrogenation // Chemistry – An Asian Journal. 2021. V. 16. № 16. P. 2298–2306. https://doi.org/10.1002/asia.202100472
41. *Wang D., Zhang Y., Zhang K., et al.* Rapid synthesis of Palladium-Platinum-Nickel ultrathin porous nanosheets with high catalytic performance for alcohol electrooxidation // Journal of Colloid and Interface Science. 2023. V. 650. № A. P. 350–357. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.06.213
42. *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 // Materials Chemistry and Physics. 2019. V. 238. P. 121895. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121895
43. *Zhao X., Chen S., Fang Z., et al.* Octahedral Pd@Pt1.8Ni core–shell nanocrystals with ultrathin PtNi alloy shells as active catalysts for oxygen reduction reaction // Journal of the American Chemical Society. 2015. V. 137. № 8. P. 2804–2807. https://doi.org/10.1021/ja511596c
44. *Choi S.-I., Shao M., Lu N., et al.* Synthesis and characterization of Pd@Pt–Ni core–shell octahedra with high activity toward oxygen reduction // ACS Nano. 2014. V. 8. № 10. P. 10363–10371. https://doi.org/10.1021/nn5036894
45. *Shi W., Park A.-H., Kwon Y.-U.* Scalable synthesis of (Pd,Cu)@Pt core–shell catalyst with high ORR activity and durability // Journal of Electroanalytical Chemistry. 2022. V. 918. P. 116451. https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2022.116451
46. *Непша Н.И., Соколов Д.Н., Митинев Е.С. и др.* Сценарии структурообразования в тернарных наночастицах на основе Pd–Pt при наличии допанта Ni // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2023. Вып. 15. С. 507–519. https://doi.org/10.26456/pcascnn/2023.15.507
47. *Непша Н.И., Сдобняков Н.Ю., Самсонов В.М. и др.* Атомистическое моделирование сегрегации в тернарном наносплаве Pt–Pd–Ni // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2024. № 11. С. 116–124. https://doi.org/10.31857/S1028096024110137.
48. *Samsonov V., Nepsha N., Sdobnyakov N., et al.* Chemical and structural segregation in Pt–Pd–Ni ternary

nanosystems: molecular dynamics simulation // Materials Chemistry and Physics. 2025. V. 340. P. 130827. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2025.130827

49. *Thompson A.P., Aktulga H.M., Berger R., et al.* LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales // Computer Physics Communications. 2022. V. 271. P. 108171. https://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108171
50. *Zhou X.W., Johnson R.A., Wadley H.N.G.* Misfit-energy-increasing dislocations in vapor-deposited CoFe/NiFe multilayers // Physical Review B. 2004. V. 69. № 14. P. 144113. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.144113
51. *Самсонов В.М., Талызин И.В., Васильев С.А. и др.* Молекулярно-динамическое моделирование контактного плавления в биметаллических наносистемах // Журнал физической химии. 2025. Т. 99. № 3. С. 141–152.
52. *Allen M.P., Tildesley D.J.* Computer Simulation of Liquids. Oxford: Oxford University Press, 2017. https://doi.org/10.1093/oso/9780198803195.001.0001
53. *Nose S.* A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods // Journal of Chemical Physics. 1984. V. 81. № 1. P. 511–519. https://doi.org/10.1063/1.447334
54. *Сдобняков Н.Ю., Колосов А.Ю., Соколов Д.Н. и др.* К проблеме апробации параметров потенциала сильной связи: влияние соотношения между парным и многочастичным взаимодействиями на процесс структурообразования в бинарных наночастицах Pd–Pt // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. 2024. Вып. 16. С. 399–408. https://doi.org/10.26456/pcascnn/2024.16.399
55. *Соколов Д.Н., Сдобняков Н.Ю., Комаров П.В., Колосов А.Ю.* Исследование изменения формы наночастиц золота при фазовом переходе кристалл-жидкость // Ученые записки Орловского государственного университета. 2013. № 3(53). С. 85–90.
56. *Самсонов В.М., Харечкин С.С., Гафнер С.Л. и др.* Молекулярно-динамическое исследование плавления и кристаллизации наночастиц // Кристаллография. 2009. Т. 54. № 3. С. 563–569.
57. *Samsonov V.M., Vasilyev S.A., Nebyvalova K.K., et al.* Melting temperature and binding energy of metal nanoparticles: size dependences, interrelation between them, and some correlations with structural stability of nanoclusters // Journal of Nanoparticle Research. 2020. V. 22. № 8. P. 247. https://doi.org/10.1007/s11051-020-04923-6.
58. *Samsonov V.M., Talyzin I.V., Vasilyev S.A., et al.* On surface pre-melting of metallic nanoparticles: molecular dynamics study // Journal of Nanoparticle Research. 2023. V. 25. № 6. P. 105. https://doi.org/10.1007/s11051-023-05743-0
59. *Stukowski A.* Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the open visualization tool // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. 2010. V. 18. № 1. P. 015012. https://doi.org/10.1088/0965-0393/18/1/015012
60. *Хоконов Х.Б., Таова Т.М., Алчагиров Б.Б.* Поверхностная энергия и поверхностное натяжение металлов и бинарных сплавов в твердом состоянии // Известия Кабардино-Балкарского университета. 2019. Т. 9. № 2. С. 5–19.
61. Физические величины: Справочник / под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат. 1991.
62. *Дерягин Б.В.* Определение натяжения смачивающей пленки по высоте капиллярного подъема столба жидкости и построение на его основе теории смачивания и капиллярности // Коллоидный Журнал. 1994. Т. 56. № 1. С. 47–49.
63. *Kaptay G.* Modelling equilibrium grain boundary segregation, grain boundary energy and grain boundary segregation transition by the extended Butler equation // Journal of Materials Science. 2016. V. 51. № 4. P. 1738–1755. https://doi.org/10.1007/s10853-015-9533-8
64. *Kaptay G.* Partial surface tension of components of a solution // Langmuir. 2015. V. 31. № 21. P. 5796–5804. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.5b00217

ON RELATIONSHIP BETWEEN SPONTANEOUS SEGREGATION OF COMPONENTS IN TERNARY Pt–Pd–Ni NANOPARTICLES AND THE STABILITY OF CORE–SHELL NANOSTRUCTURES: MOLECULAR DYNAMICS STUDY

V. M. Samsonov, I. V. Talyzin, A. A. Romanov, V. V. Puytov, D. V. Zhigunov, A. V. Lutsai, N. I. Nepsha, N. Yu. Sdobnyakov

We have performed a comparative study of stability of the core-shell nanostructures $Pd_{5000}Ni_{5000}@Pt_{5000}$, $Pt_{5000}Ni_{5000}@Pd_{5000}$, and $Pt_{5000}Pd_{5000}@Ni_{5000}$ during uniform heating them from 300 to 2200 K. For this purpose, the isothermal molecular dynamics and the LAMMPS software were employed. We have found that all three above homotops keep their core–shell morphology until the onset of melting. However, the ternary $Pt_{5000}Ni_{5000}@Pd_{5000}$ nanoparticles are found to be more stable: their melting begins at a higher temperature, and they partly inherit the core–shell morphology even after the completion of melting. A conclusion is made about the relationship between the higher stability of PtNi@Pd nanostructures and the effect of the Pd surface segregation in ternary Pt–Pd–Ni nanoparticles. In turn, the pronounced surface segregation of Pd in Pt–Pd–Ni nanoparticles is explained by the fact that just this component is characterized by the lowest value of the specific surface energy.

Keywords: ternary Pt–Pd–Ni nanoparticles, core–shell structures, homotops, stability, surface segregation, specific surface energy, molecular dynamics