КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ / COLLOID JOURNAL, 2026, Т. 88. № 4. С. 542–562

DOI: 10.31857/S0023291226040085
УДК 536.42 + 536.912 + 544.722.23

Оригинальная статья

Химическая и структурная сегрегация в тернарных наночастицах Pt–Pd–Cu: молекулярно-динамическое моделирование

В.М. Самсонов*, Д.В. Жигунов, И.П. Синица, С.А. Васильев, В.В. Пуйтов, И.В. Каракеян

Тверской государственный университет, Тверь, Российская Федерация
**E-mail: samsonoff@inbox.ru*

Аннотация. С использованием изотермической молекулярной динамики, программы LAMMPS и метода погруженного атома моделировались процессы равномерного нагрева тернарных наночастиц $Pt_{1700}Pd_{1700}Cu_{5100}$ (размером 6.4 нм) вплоть до их плавления и последующего охлаждения (закалки) до конечной температуры 300 K. Результаты, полученные для наночастиц данного размера, сравнивались с результатами, относящимися к частицам меньшего размера (4.6 нм) с тем же процентным соотношением компонентов ($Pt_{20\%}Pd_{20\%}Cu_{60\%}$). Выбор объектов исследования обусловлен перспективами применения тернарных наночастиц Pt–Pd–Cu в качестве нанокатализаторов. Для анализа структурных изменений в наночастицах в ходе их нагрева и охлаждения находились и анализировались температурные зависимости потенциальной (когезионной) части удельной внутренней энергии и радиусов инерции всех атомных подсистем (Pt, Pd и Cu). Кроме того, локальная структура наночастиц исследовалась с использованием общего анализа соседей (CNA), реализованного с помощью программы Ovito. Анализировался также состав двух наружных монослоев затвердевших нанокапель. В результате проведенных исследований установлено, что в ходе нагрева наночастиц с исходным однородным распределением компонентов имеет место поверхностная сегрегация атомов Pd, которые остаются на поверхности тернарных наночастиц вплоть до их плавления и последующего затвердевания охлаждающихся тернарных нанокапель. Атомы Pt присутствуют в наружном монослое при нагревании наночастиц до 500 K, а во втором монослое как до плавления наночастиц, так и после затвердевания нанокапель. Помимо химической сегрегации, т. е. пространственного разделения компонентов, наблюдалась также структурная сегрегация, отвечающая разделению наночастицы на области с определенной кристаллической структурой. Один из наиболее интересных случаев отвечает формированию мультидвойниковой (multitwined) икосаэдрической морфологии в конечных конфигурациях (300 K) затвердевших нанокапель.

Ключевые слова: тернарные наночастицы Pt–Pd–Cu, химическая сегрегация, структурная сегрегация, поверхностная сегрегация, мультидвойниковые структуры, икосаэдрическая морфология, молекулярная динамика

Финансирование. Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственной программы в области научно-исследовательской деятельности (0817-2026-0006).

Соблюдение этических стандартов. В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

Конфликт интересов. Авторы данной статьи заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Вклад авторов в публикацию. Концепция исследования — СВМ; анализ данных литературы и экспериментальных данных — СВМ, ЖДВ, СИП, ВСА, ПВВ, КИВ; написание (подготовка оригинального текста) — СВМ, ЖДВ, СИП, ВСА; написание (редактирование и рецензирование) — СВМ, ВСА.

Ссылка для цитирования: Самсонов В.М., Жигунов Д.В. Синица И.П., Васильев С.А., Пуйтов В.В., Каракеян И.В. Химическая и структурная сегрегация в тернарных наночастицах Pt–Pd–Cu: молекулярно-динамическое моделирование. *Коллоидный журнал / Colloid Journal*. 2026. Т. 88. № 4. С. 542–562. https://doi.org/10.31857/S0023291226040085

© Самсонов В.М., Жигунов Д.В. Синица И.П., Васильев С.А., Пуйтов В.В., Каракеян И.В., 2026

КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ / COLLOID JOURNAL, 2026, vol. 88, no. 4, pp. 542–562

DOI: 10.31857/S0023291226040085 Original Article

Chemical and Structural Segregation in Ternary Pt–Pd–Cu Nanoparticles: Molecular Dynamics Simulation

V.M. Samsonov*, D.V. Zhigunov, I.P. Sinitsa, S.A. Vasilyev, V.V. Puytov, I.V. Karakeyan

Tver State University, Tver, Russian Federation
**E-mail: samsonoff@inbox.ru*

Abstract. Using isothermal molecular dynamics, the LAMMPS program, and embedded atom method, we simulated the uniform heating of ternary $Pt_{1700}Pd_{1700}Cu_{5100}$ nanoparticles (consisting of 8500 atoms, of about 6.4 nm in size) and subsequent cooling (quenching) nanodroplets to a final temperature of 300 K. The results obtained for nanoparticles of this size were compared with the results for smaller particles (4.6 nm) with the same percentage of components ($Pt_{20\%}Pd_{20\%}Cu_{60\%}$). The object of research was chosen due to the potential application of ternary Pt–Pd–Cu nanoparticles as nanocatalysts. To analyze structural changes in the nanoparticles during heating and cooling, the temperature dependences of the potential (cohesive) term into the specific internal energy and the radii of gyration of all atomic subsystems (Pt, Pd, and Cu) were found and analyzed. Furthermore, the local structure of the nanoparticles was investigated using the common neighbor analysis (CNA) implemented by using the Ovito program. The composition of the two outer monolayers of solidified nanodroplets was also analyzed. The conducted studies revealed that heated nanoparticles with an initially uniform component distribution results in surface segregation of Pd atoms. Surface segregation of Pd is also characteristic of final configurations corresponding to solidified nanodroplets. In turn, Pt atoms were observed in the first (outer) atomic monolayer before nanoparticle melting and in the second and lower monolayers at all stages of heating and quenching. We have observed and described not only the chemical segregation, i.e., the spatial separation of the particle components but also the structural segregation, i.e., separation into areas (grains) with definite crystalline structure. One of the most interesting results corresponds to the formation of a multi- twinned structure and the icosahedral morphology in the final configurations (temperature of 300 K) formed after nanodroplet quenching.

Keywords: ternary Pt–Pd–Cu nanoparticle, chemical segregation, structural segregation, multiply twinned particles, icosahedral morphology, molecular dynamics

Funding. The work was supported by the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of the State Program of Scientific Research Activities (0817-2026-0006).

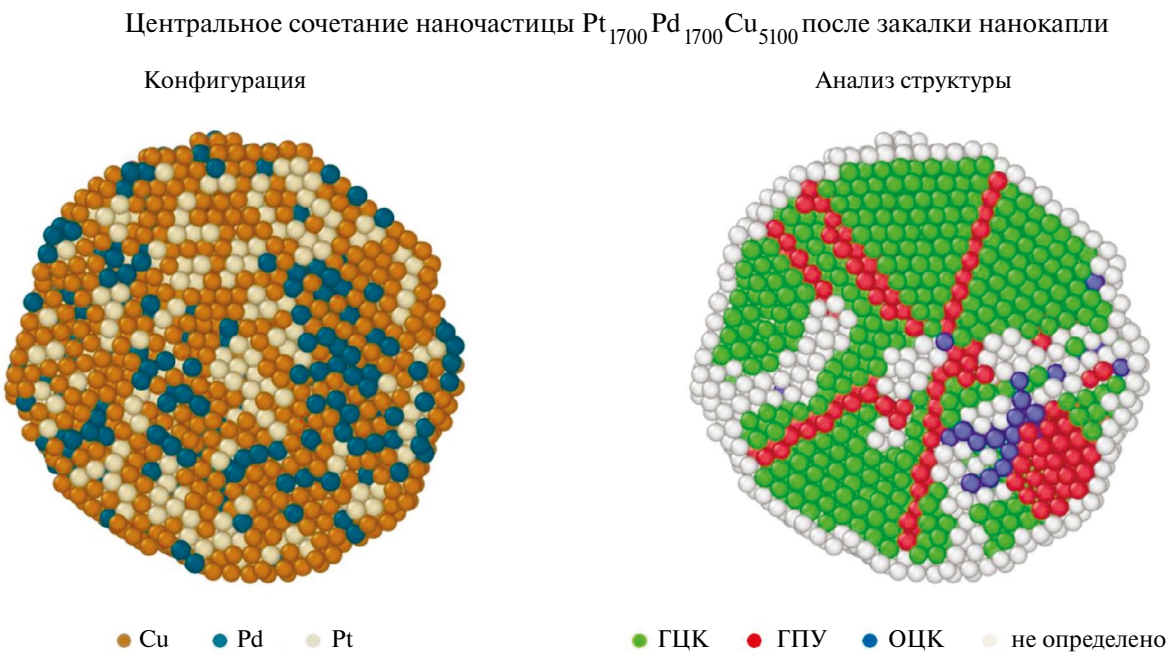
Ethics declarations. This work does not contain any human or animal studies.

Conflict of interest. The authors of this article declare that they have no conflict of interest.

Authors' contributions. Research concept — SVM; literature and experimental data analysis — SVM, ZDV, SIP, VSA, PVV, KIV; writing (original text preparation) — SVM, ZDV, SIP, VSA; writing (editing and reviewing) — SVM, VSA.

For Citation: Samsonov V.M., Zhigunov D.V., Sinitsa I.P., Vasilyev S.A., Puytov V.V., Karakeyan I.V. Chemical and Structural Segregation in Ternary Pt–Pd–Cu Nanoparticles: Molecular Dynamics Simulation. *Kolloidnyi zhurnal / Colloid Journal*. 2026;88(4):542–562. (In Russ.) https://doi.org/10.31857/S0023291226040085

© Samsonov V.M., Zhigunov D.V., Sinitsa I.P., Vasilyev S.A., Puytov V.V., Karakeyan I.V., 2026



ВВЕДЕНИЕ

Металлические наночастицы, в том числе бинарные наносплавы, находят применение в различных областях нанотехнологии [1, 2]. Прежде всего следует отметить их применение в качестве нанокатализаторов [3–5]. Однако применение находят также их оптические и магнитные свойства [6, 7]. Большой интерес проявляется к биотехнологическим и биомедицинским применениям [8]. Разумеется, переход от однокомпонентных металлических наночастиц к бинарным, в том числе биметаллическим и многокомпонентным, существенно расширяет вариативность их свойств и, соответственно, областей применения. В отличие от монометаллических наночастиц, для бинарных и многокомпонентных наносплавов характерно явление сегрегации, т. е. пространственного разделения компонентов, и термин «биметаллический» уместно использовать для малых объектов с сегрегированными в той или иной степени компонентами. Наноразмерные объекты обычно являются метастабильными, т. е. в той или иной степени неравновесными, и можно вести речь о некоторой иерархии метастабильностей [9]. Однако метастабильность наночастиц не является непреодолимым препятствием для их практического применения, хотя проблема стабильности однокомпонентных и тем более бинарных и многокомпонентных наночастиц далека от ее исчерпывающего решения [10, 11].

На протяжении последних пяти лет особый интерес проявляется к трехкомпонентным (тернарным) наносплавам, поскольку для них характерна еще большая вариативность свойств, чем для бинарных наночастиц, и это открывает новые возможности для их применения в нанотехнологиях. Синтез и экспериментальные исследования свойств тернарных наносплавов (см. обзор [12]) явно опережают их теоретическую интерпретацию, а также применение методов первопринципного и атомистического моделирования. Разумеется, основной областью применения как бинарных, так и тернарных наносплавов является катализ, включая электрокатализ [12–15]. Отмечены также преимущества применения тернарных наносплавов в медицине и сельском хозяйстве [16], а наночастицы Cu–Ni–Co демонстрируют гигантское магнитосопротивление, что может найти применение в элементах памяти, драйверах твердых дисков и сенсорах [17]. Наночастицы Cu–Ni–Co перспективны также для реализации метода магнитной гипертермии в терапии онкологических заболеваний [18].

Как уже отмечалось выше, стабильность бинарных и многокомпонентных наносплавов и, соответственно, их практическое применение тесно связаны с явлением химической сегрегации, т. е. со спонтанным пространственным разделением компонентов, причем сегрегация может выступать в роли как желательного, так и нежелательного явления. Так, с использованием атомистического и термодинамического моделирования нами было показано, что спонтанная поверхностная сегрегация компонента B в бинарных наночастицах A–B выступает в роли фактора стабильности наноструктур ядро–оболочка A@B и фактора нестабильности инверсных наноструктур B@A [19, 20]. В частности, в молекулярно-динамических (МД) экспериментах [19] мы воспроизводили отжиг взаимно инверсных наноструктур Co@Au и Au@Co, содержащих 30000 атомов. Был сделан вывод о более высокой стабильности наноструктур Co@Au с оболочкой из атомов Au, и этот вывод

согласуется с экспериментом [21], где наноструктуры Co@Au и Au@Co, содержащие то же число атомов, отжигались в течение часа при температуре 800 K. Авторами этой работы установлено, что наночастицы Co@Au сохраняли свою структуру (морфологию) ядро–оболочка, тогда как наночастицы Au@Co трансформировались в Янус-структуры. Разумеется, на временах, доступных для воспроизведения в МД экспериментах (100 нс–1 мкс) мы могли воспроизвести только начальную стадию потери стабильности наноструктурами Au@Co. Практический интерес к наносплавам Co@Au связан с возможностью применения наночастиц Co в магнитно-ядерной томографии. При этом оболочка из атомов Au должна защищать организм пациента от токсического действия Co.

Наночастицы Ni–Cr отвечают противоположному примеру нежелательной поверхностной сегрегации Cr, поскольку как раз отсутствие такой сегрегации позволяет управлять температурой Кюри, уменьшая ее до температуры тела человека, что также важно для перспективных медицинских применений [22], и авторами работы [22] было показано, что при содержании Cr, равном 5%, данный компонент практически не сегрегирует к поверхности наночастиц, а в наших МД экспериментах [23] мы наблюдали инверсию поверхностной сегрегации в наночастицах Ni–Cr, т. е. переход от поверхностной сегрегации Cr к поверхностной сегрегации Ni при малом содержании Cr в наночастицах.

Среди перспективных нанокатализаторов особое место занимают наночастицы на основе металлов подгруппы Pt, включая бинарные наночастицы Pt–Pd. В нашей работе [24] с использованием МД и термодинамического моделирования было показано, в этих наночастицах к поверхности сегрегируют атомы Pd, а инверсия, т. е. переход к спонтанной поверхностной сегрегации Pt, не имеет места при всех температурах, составах и размерах наночастиц, что согласуется с имеющимися экспериментальными данными. Позднее [26] с использованием изотермической МД мы осуществили сравнительное моделирование сегрегационного поведения тернарных наночастиц Pt–Pd–Ni с исходным однородным распределением компонентов и наноструктур-гомотопов ядро–оболочка $Pd_{5000}Ni_{5000}@Pt_{5000}$, $Pt_{5000}Ni_{5000}@Pd_{5000}$, $Pt_{5000}Pd_{5000}@Ni_{5000}$ в процессе плавного повышения температуры от 300 до 2200 K. К наноструктурам Pt–Pd–Ni проявляется интерес как к перспективным нанокатализаторам. Нами 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 как после завершения плавления, так и после затвердевания нанокапель.

К тернарным наночастицам Pt–Pd–Cu как к перспективным нанокатализаторам проявляется не меньший интерес, чем к наносплавам Pt–Pd–Ni. Авторами работы [27] были синтезированы тернарные наночастицы путем легирования бинарных частиц Pt–Pd 3*d*-переходными металлами (Cu, Ni или Co). При этом особое внимание уделено тернарным наночастицам Pt–Pd–Cu как перспективным катализаторам для массового применения в топливных элементах. В нанокатализе одной из основных задач является уменьшение доли благородных металлов за счет легирования более дешевым компонентом, и авторами работы [27] сделан вывод, что 60-процентное содержание такого компонента является оптимальным с точки зрения сохранения каталитической активности двух других компонентов. Соответственно, в работе [27] была решена задача создания наночастиц $Pt_{20\%}Pd_{20\%}Cu_{60\%}$ размером 4.6 нм для электрокатализа, где основную долю составляют атомы Cu – более дешевого элемента, но атомы Pt и Pd остаются на поверхности и играют роль активных центров. Здесь и в дальнейшем цифры после обозначений элементов будут отвечать их процентному содержанию, а число атомов в наночастицах будет обозначаться нижними индексами. Отсутствие поверхностной оболочки, состоящей только из атомов благородных металлов, т. е. наличие на поверхности атомов Cu, авторы работы [27] считают одним из своих наиболее интересных и важных результатов. Согласно нашей работе [24], МД и термодинамика предсказывают поверхностную сегрегацию Pd в бинарных наночастицах Pt–Pd, но в тернарных наночастицах Pt–Pd–Cu можно было бы ожидать выраженную поверхностную сегрегацию Cu как компонента, характеризующегося наименьшей удельной поверхностной энергией.

В недавней публикации [28] сообщается о разработке эффективных и экономически выгодных электрокатализаторов для реакции восстановления водорода. Целью их разработки является экологически чистое производство водорода. Авторы синтезировали тройные наночастицы $PtPd_{x\%}Cu_{(100-x)\%}$ с регулируемым составом с помощью одностадийного сольвотермического метода. Оптимальную производительность продемонстрировали наночастицы $PtPd_{80\%}Cu_{20\%}$.

Таким образом, каталитическая активность бинарных и тернарных наночастиц тесно связана с сегрегационным поведением входящих в них компонентов. Соответственно, важной задачей является прогнозирование спонтанной поверхностной сегрегации и управление сегрегационными процессами в ходе получения и применения нанокатализаторов. Целью данной работы является изучение закономерностей и механизмов сегрегации в тернарных наночастицах $Pt_{1700}Pd_{1700}Cu_{5100}$ (радиус частиц примерно 3.2 нм) в ходе нагрева наночастиц с исходным однородным распределением компонентов и последующего затвердевания нанокапель. Практическое значение могут иметь как сохранение, в той или иной степени, стабильности исходной однородной структуры (одна из целей работы [27]), так и сохранение атомов Pt и Pd как на поверхности нагреваемых твердых наночастиц, так и на поверхности затвердевших нанокапель. Выбранные нами объекты исследования отвечают (наночастицы $Pt_{1700}Pd_{1700}Cu_{5100}$ и $Pt_{600}Pd_{600}Cu_{1800}$) отвечают тому же соотношению компонентов, что и в начочастицах $Pt_{20\%}Pd_{20\%}Cu_{60\%}$,

синтезированных в работе [27]. Выбор размеров моделируемых наночастиц обсуждается в следующем разделе работы.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ, ПОДХОДЫ К МОДЕЛИРОВАНИЮ И ОБРАБОТКЕ РЕЗУЛЬТАТОВ МД МОДЕЛИРОВАНИЯ

Выбор в качестве объектов исследования наночастиц $Pt_{20\%}Pd_{20\%}Cu_{60\%}$ был обоснован во введении. В работе [27] (см. раздел "Supplementary information") были синтезированы наночастицы данного состава размером 4.6 нм. Этот размер отвечает числу атомов N, приблизительно равному 3000, т. е. наночастицам $Pt_{600}Pd_{600}Cu_{1800}$. Данному размеру отвечает доля поверхностных атомов $F=4/N^{1/3}=0.3$, т. е. 30%. Как отмечается в [29], данная линейная зависимость F от $N^{-1/3}$ хорошо выполняется при $N \geq 125$. В соответствии с приведенной оценкой, при $N \leq 3000$ даже в принципе невозможно образование поверхностного монослоя, полностью представленного атомами Pt или Pd – эффект истощения ("depletion effect") по терминологии, предложенной в обзоре [2]. Напротив, при $N = 8500$, т. е. для наночастиц $Pt_{1700}Pd_{1700}Cu_{5100}$, $F \leq 20\%$. Соответственно, это значение N отвечает минимальному размеру наночастиц $Pt_{20\%}Pd_{20\%}Cu_{60\%}$, при котором имеется принципиальная возможность образования поверхностного слоя, полностью представленного атомами одного из благородных металлов. Соответственно, для изучения закономерностей сегрегации в тернарных наносплавах состава $Pt_{20\%}Pd_{20\%}Cu_{60\%}$ в качестве основного объекта исследования нами были выбраны наночастицы $Pt_{1700}Pd_{1700}Cu_{5100}$.

Атомистическое моделирование наночастиц Pt–Pd–Cu осуществлялось с помощью известной открытой программы LAMMPS [30] и метода погруженного атома с параметризациями взаимодействий Pt–Pt, Pd–Pd, Cu–Cu, Pt–Pd, Pt–Cu и Pd–Cu, предложенными в работе [31]. Точнее, в [31] предложены параметризации для 16 металлов, включая Pt, Pd и Cu, а также алгоритм, позволяющий рассчитывать параметризации перекрестных взаимодействий A–B по параметризациям A–A и B–B. Авторы работы [31] отмечают, что 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 [19, 20, 23, 24, 26, 32–34] параметризации [31] дополнительно верифицированы как на примере свойств монометаллических систем (плотность, температура и теплота плавления), так в ходе прогнозирования поверхностной сегрегации в бинарных металлических наночастицах (Ag–Au, Ni–Cu, Au–Co и Ag–Cu, Pt–Pd). В работах [25–26] параметризации [30] были верифицированы при МД моделирования тернарных наносплавов Pt–Pd–Ni.

Для МД моделирования использовался алгоритм скоростей Верле [35] с временным шагом 1 фс, а термостатирование осуществлялось с помощью термостата Нозе–Гувера [36]. Исходные конфигурации наноструктур $Pt_{1700}Pd_{1700}Cu_{5100}$ с однородными начальными распределениями всех трех компонентов 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 2100 K в течение 5 нс со сравнительно небольшой для МД экспериментов скоростью нагрева и охлаждения 0.4 K/пс. Результаты, полученные с использованием данной скорости изменения температуры, сравнивались с результатами, отвечающими как более высокой (1.0 K/пс), так и более низкой (0.1 K/пс) скорости изменения температуры. 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 Cu). Радиус инерции определяется из условия $I^{(i)} = m^{(i)}r_g^{(i)2}$, где $I^{(i)}$ – момент инерции i-той подсистемы, $m^{(i)}$ – суммарная масса атомов i-го компонента. Кинетические и температурные зависимости $r_g^{(i)}$ практически не используются для анализа структурных превращений в моделируемых наночастицах, хотя эти зависимости дают непосредственную информацию о распределении плотности в однокомпонентных наночастицах и компонентов в бинарных и многокомпонентных наносплавах. Очевидно, впервые температурные зависимости момента инерции анализировались в работе [37] при обработке МД результатов по спеканию наночастиц Si. Преимущества рассмотрения радиусов инерции особенно отчетливо проявляются при переходе к бинарным и многокомпонентным системам. Действительно, более детальную информацию можно было бы получить, анализируя радиальные распределения плотностей компонентов. Но тогда следовало бы сначала построить эти распределения, а затем уже анализировать, как они изменяются с изменением температуры. В отличие от работы [37], в [26] и в данной работе мы находили и анализировали не моменты инерции, а радиусы инерции, поскольку они соответствуют по порядку величины радиусу наночастицы, и динамика изменения радиусов инерции непосредственно отражает динамику перераспределения ее компонентов.

РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Одна из начальных конфигураций, отвечающая сферической наночастице $Pt_{1700}Pd_{1700}Cu_{5100}$ со случайным однородным распределением атомов (температура 300 K) представлена на рис. 1. Первый этап моделирования отвечал нагреву наночастиц от 300 до 2100 K в течение 5 нс, второй – закалке, т. е. охлаждению в течение 5 нс от 2100 до 300 K. На рис. 2 представлены кривые нагрева и охлаждения, т. е. температурные зависимости потенциальной части удельной (в расчете на один атом) внутренней энергии u, соответствующие нагреву

и охлаждению наночастиц. Кривые на этих рисунках, отвечающие двум из четырех независимых компьютерных экспериментов, представлены экспериментальными точками без какого-либо усреднения и аппроксимации. Под независимыми экспериментами мы понимаем МД моделирования с различным выбором исходных положений атомов и начальных скоростей атомов. Разумеется, любой выбор отвечал одной и той же начальной температуре (300 K) и распределению по скоростям, предписываемому распределением Максвелла.

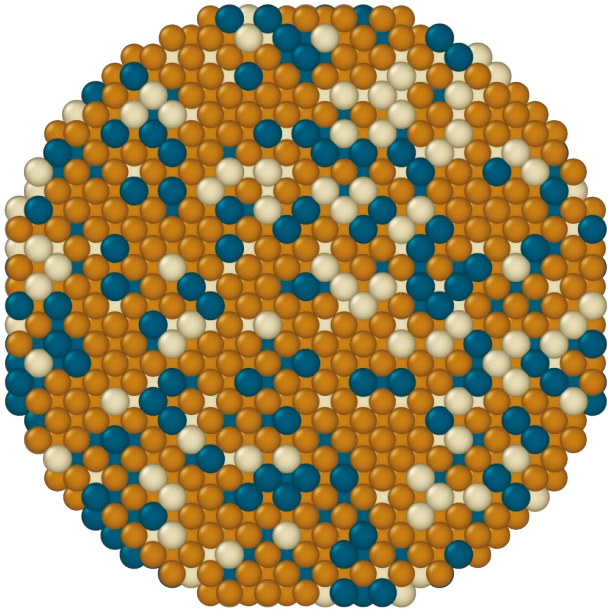


Рис. 1. Центральное сечение одной из исходных конфигураций (образец 1) тернарной наночастицы $Pt_{1700}Pd_{1700}Cu_{5100}$ (температура 300 K). Атомы Pt представлены светлыми (серыми) сферами, атомы Pd – сине-зелеными, атомы Cu – коричневыми

Fig. 1. Central cross-section of one of the initial configurations (sample 1) of the ternary $Pt_{1700}Pd_{1700}Cu_{5100}$ nanoparticle (temperature 300 K). Pt atoms are represented by light (gray) spheres, Pd atoms are blue-green, and Cu atoms are brown

Как видно из рис. 2, кривые нагрева и охлаждения идеально воспроизводятся, демонстрируя петлю гистерезиса плавления–затвердевания, аналогичную петлям гистерезиса, наблюдавшимся в МД экспериментах [38, 39] и прямых экспериментах [40] на монометаллических наночастицах. Скачок на зависимости $u(T)$, отвечающий $T_m = 1340$ K, и резкий спад при температуре $T_c = 840$ K можно интерпретировать как плавление и затвердевание (кристаллизацию), а соответствующие им температуры T_m и T_c – как температуры плавления и кристаллизации соответственно. В отличие от монометаллических наночастиц, начальный участок кривой нагрева не сливается с завершающим участком кривой охлаждения. Это обусловлено сегрегацией компонентов наночастиц в процессах нагрева до расплавленного состояния и последующей закалки.

На рис. 3 представлены температурные зависимости радиусов инерции для двух наночастиц $Pt_{1700}Pd_{1700}Cu_{5100}$: для всех 8500 атомов, входящих в состав каждой из наночастиц, и для атомных подсистем (Pt, Pd и Cu). Эти зависимости отвечают нагреву наночастиц до их перехода в жидкое состояние (левая панель) и последующему охлаждению до 300 K (правая панель). Несколько неожиданным оказалось, что радиус инерции r_g является гораздо более структурочувствительной характеристикой по сравнению с удельной потенциальной энергией. В частности, в отличие от температурной

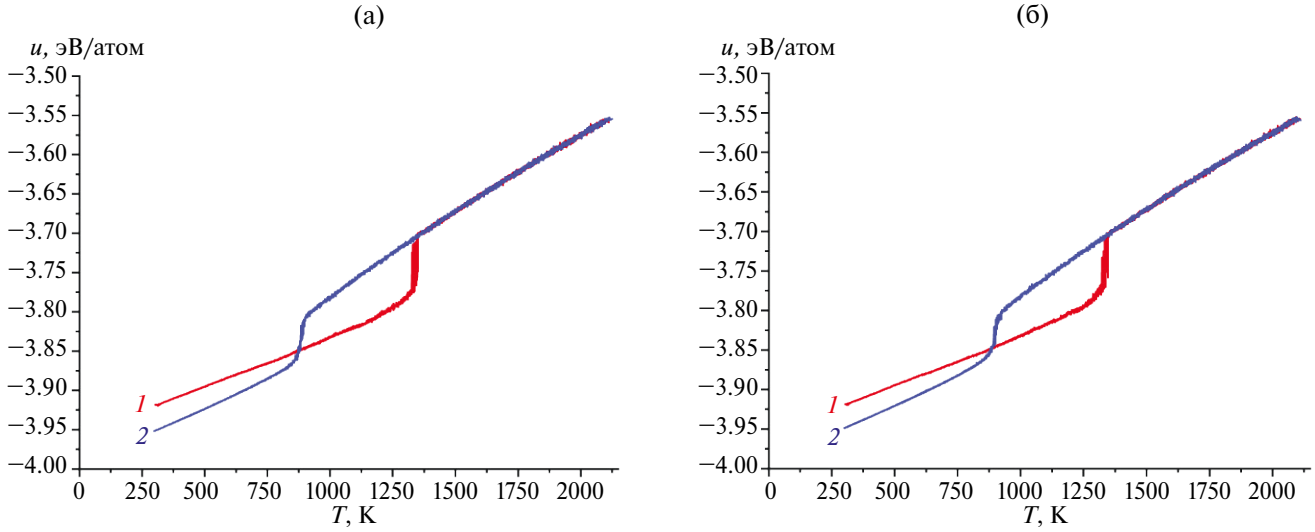


Рис. 2. Две петли гистерезиса плавления–кристаллизации тернарных наночастиц $Pt_{1700}Pd_{1700}Cu_{5100}$, отвечающие двум независимым компьютерным экспериментам (образцам 1 и 2). Линии *1* – кривые плавления, линии *2* – кривые кристаллизации

Fig. 2. Two melting-crystallization hysteresis loops of ternary $Pt_{1700}Pd_{1700}Cu_{5100}$ nanoparticles, corresponding to two independent computer experiments (samples 1 and 2). Lines *1* are melting curves, lines *2* are crystallization curves

зависимости $u(T)$, не все детали температурных зависимостей r_g воспроизводятся от одного МД эксперимента к другому, хотя температурная зависимость радиуса инерции частицы в целом (линии *3* на рис. 3) идеально воспроизводится. Достаточно хорошо воспроизводятся и температурные зависимости радиуса инерции $r_g^{(Cu)}$ подсистемы Cu (кривые *1* на рис. 3). Как видно из рисунка, r_g и $r_g^{(Cu)}$ линейно растут с ростом температуры, что связано с тепловым расширением, и испытывают скачки при температуре плавления. Таким образом, заметное перераспределение атомов Cu между центральной областью наночастицы и ее поверхностным слоем отсутствует. Однако сегрегационное поведение атомных подсистем Pd и Pt в полной мере не воспроизводится. В ходе нагрева нанокристалла атомы Pt начинают переходить в центральную область наночастицы, что сопровождается уменьшением $r_g^{(Pt)}$. При плавлении образца 1 (верхний рисунок на левой панели) радиус инерции $r_g^{(Pt)}$ атомов Pt испытывает скачок, а затем принимает постоянное (в среднем) флуктуирующее значение 2.33 нм. Для образца 2 после плавления $r_g^{(Cu)}$ линейно возрастает до 2.36 нм, а затем уменьшается до 2.32 нм. Гораздо большие различия демонстрируют кривые охлаждения (правая панель на рис. 3), хотя в обоих случаях после охлаждения до 300 K в поверхностном слое доминируют атомы Cu. Вместе с тем $r_g^{(Pt)} < r_g^{(Pd)} < r_g^{(Cu)}$ для образца 1, т. е. к поверхности сегрегируют атомы Pd, тогда как для образца 2 выполняется неравенство $r_g^{(Pd)} < r_g^{(Pt)} < r_g^{(Cu)}$, т. е. в большей степени к поверхности также сегрегируют атомы Pt. Точнее, содержание атомов Pd в поверхностном слое образца 1 (после затвердевания) такое же, как в исходной наночастице с однородным распределением компонентов, а в образце 2 такой же вывод относится уже к атомам Pt.

Причина разного соотношения между радиусами инерции атомных подсистем Pt и Pd становится

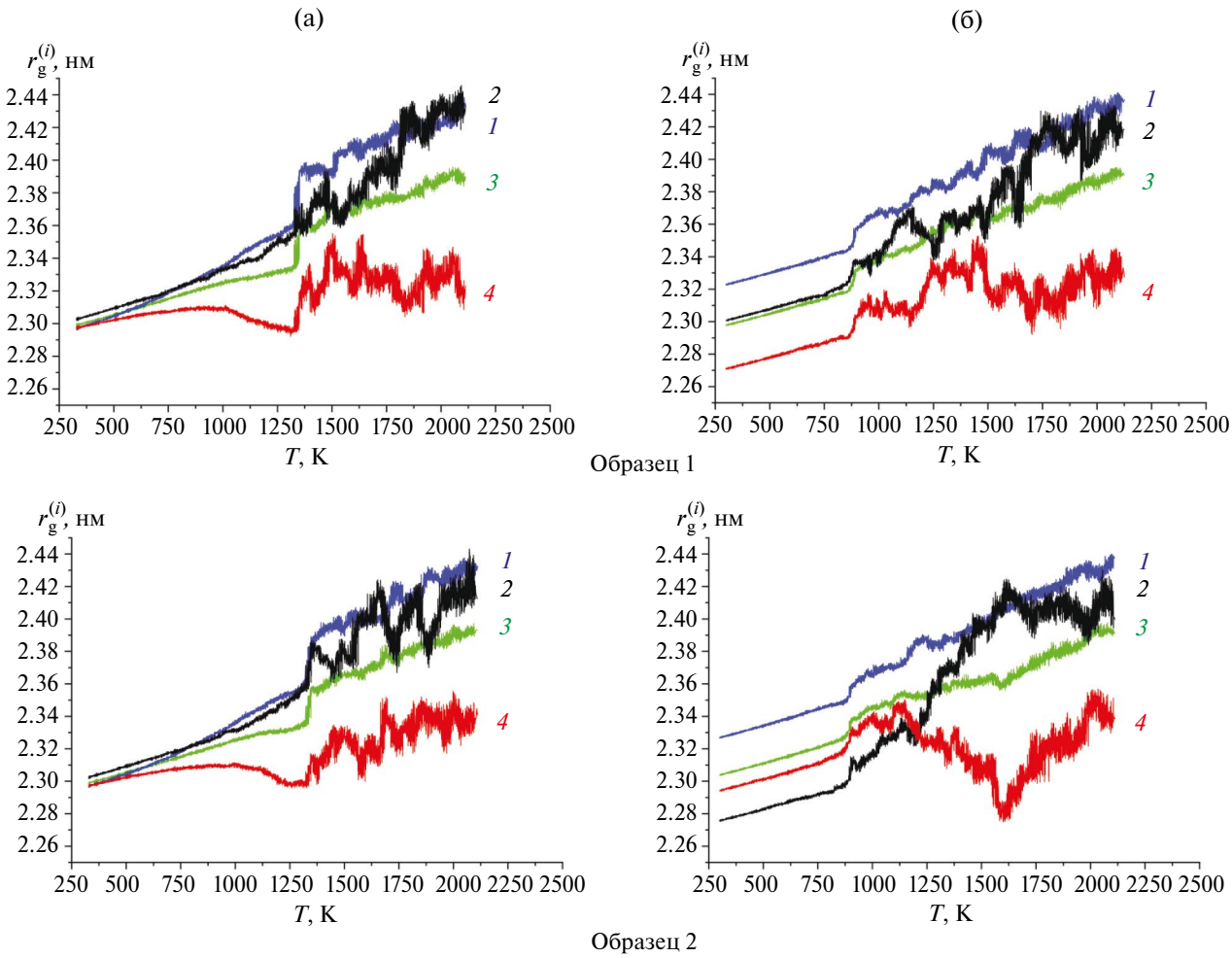


Рис. 3. Температурные зависимости радиусов инерции атомных подсистем Cu (линии *1*), Pd (линии *2*), Pt (линии *4*) и частицы в целом (линии *3*), отвечающие двум независимым МД экспериментам. Колонка (а) отвечает нагреву, колонка (б) – охлаждению нанокапель

Fig. 3. Temperature dependences of the radii of gyration of the atomic subsystems of Cu (lines *1*), Pd (lines *2*), Pt (lines *4*), and the particle as a whole (lines *3*), corresponding to two independent MD experiments. Column (a) corresponds to heating, (б) to cooling of nanodroplets

понятной, если обратиться к рис. 4, где сравниваются центральные сечения образцов 1 и 2, отвечающих затвердевшим нанокаплям. Эти рисунки демонстрируют тенденцию к кластеризации атомов каждого из благородных металлов в матрице из атомов Cu. Так, рис. 4а демонстрирует кластер из атома Pt в центре наночастицы $Pt_{1700}Pd_{1700}Cu_{5100}$ (образец 1), тогда как в центральной области образца 2 образовалось несколько кластеров из атомов Pd. При уменьшении размера, т. е. при переходе к наночастицам $Pt_{600}Pd_{600}Cu_{1800}$, тенденция к образованию нанокластеров Pd в их центральной области, проявляется в большей степени (рис. 4в). Вместе с тем количественные результаты по сегрегации атомов Pt, Pd и Cu на поверхности наночастиц, т. е. в двух наружных монослоях (табл 1) достаточно хорошо воспроизводятся для всех четырех образцов.

Обычно в качестве основной характеристики поверхностной сегрегации используется доля атомов $x_i^{(s)}$ сорта i в выбранном поверхностном слое, например, в поверхностном монослое [19, 23, 24]. С этой точки зрения, принято считать, что элемент i сегрегирует к поверхности, если $x_i^{(s)}$ превышает среднюю долю атомов сорта i в наночастице в целом. Согласно табл. 1, в первом монослое имеет место сегрегация атомов Cu ($x_{Cu}^{(1)}>60\%$) и Pd ($x_{Pd}^{(1)}>20\%$), а во втором (внутреннем) монослое – сегрегация атомов Pt $\left\langle x_{Pt}^{(2)} \right\rangle = 37\%>20\%$. Следует только еще раз отметить, что сегрегация атомов Cu в наружном монослое обуславливается пространственным перераспределением атомов Pt и Pd и кластеризацией атомов благородных металлов во внутренней области наночастиц. Для наночастиц меньшего размера (4.6 нм) имеют место примерно те же соотношения между атомными долями компонентов как в первом, так и во втором монослоях.

Более наглядно структурные превращения в наночастице $Pt_{1700}Pd_{1700}Cu_{5100}$ демонстрируют рис. 5 (нагрев) и 6 (охлаждение), отвечающие образцу 1. Из рисунков на левой и средней панелях видно, что атомы Pd присутствуют в наружном монослое на всех этапах нагрева и охлаждения наночастицы. Атомы Pt присутствуют в наружном монослое до плавления ($T = 500$ K),

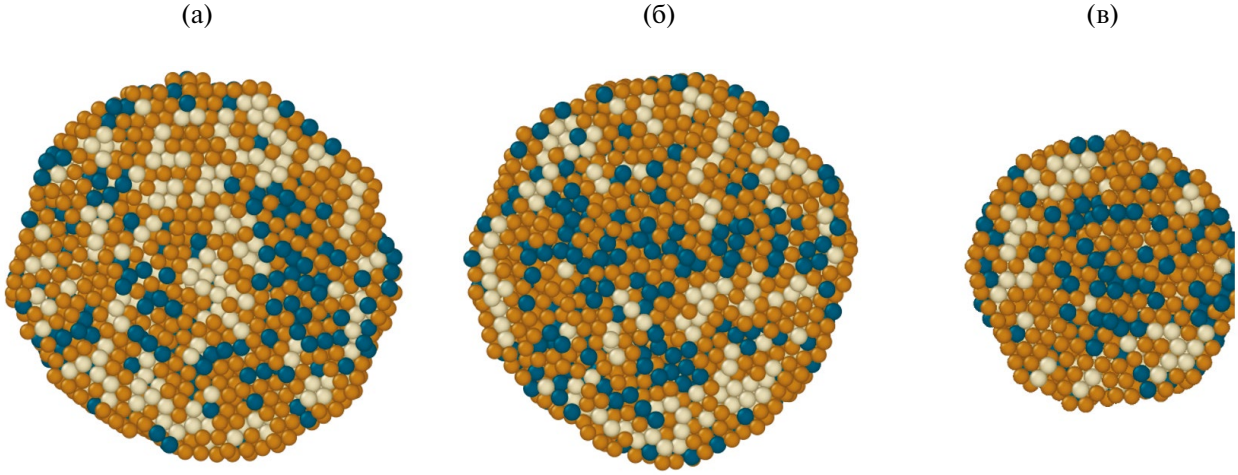


Рис. 4. Конечные конфигурации ($T = 300$ K) затвердевших нанокапель $Pt_{1700}Pd_{1700}Cu_{5100}$ (образцы 1 (панель (а)) и 2 (панель (б))), а также затвердевшей нанокапли $Pt_{600}Pd_{600}Cu_{1800}$ (панель (в))
Fig. 4. Final configurations ($T = 300$ K) of solidified $Pt_{1700}Pd_{1700}Cu_{5100}$ nanodroplets (samples 1 (panel (а)) and 2 (panel (б))), as well as solidified $Pt_{600}Pd_{600}Cu_{1800}$ nanodroplet (panel (в))

Таблица 1. Процентное содержание атомов каждого из компонентов в двух наружных монослоях конечных конфигураций наночастиц $Pt_{1700}Pd_{1700}Cu_{5100}$, т. е. в затвердевших нанокаплях

Table 1. Percentage content of atoms of each component in the two outer monolayers of the final configurations of $Pt_{1700}Pd_{1700}Cu_{5100}$ nanoparticles, i.e. in solidified nanodroplets

Номер образца	1-й монослой			2-й монослой		
	Pt	Pd	Cu	Pt	Pd	Cu
1	0	24	76	35	19	46
2	0	23	77	38	17	45
3	0	25	75	36	20	44
4	0	23	77	38	17	45
Средние значения	0	24	76	37	18	45

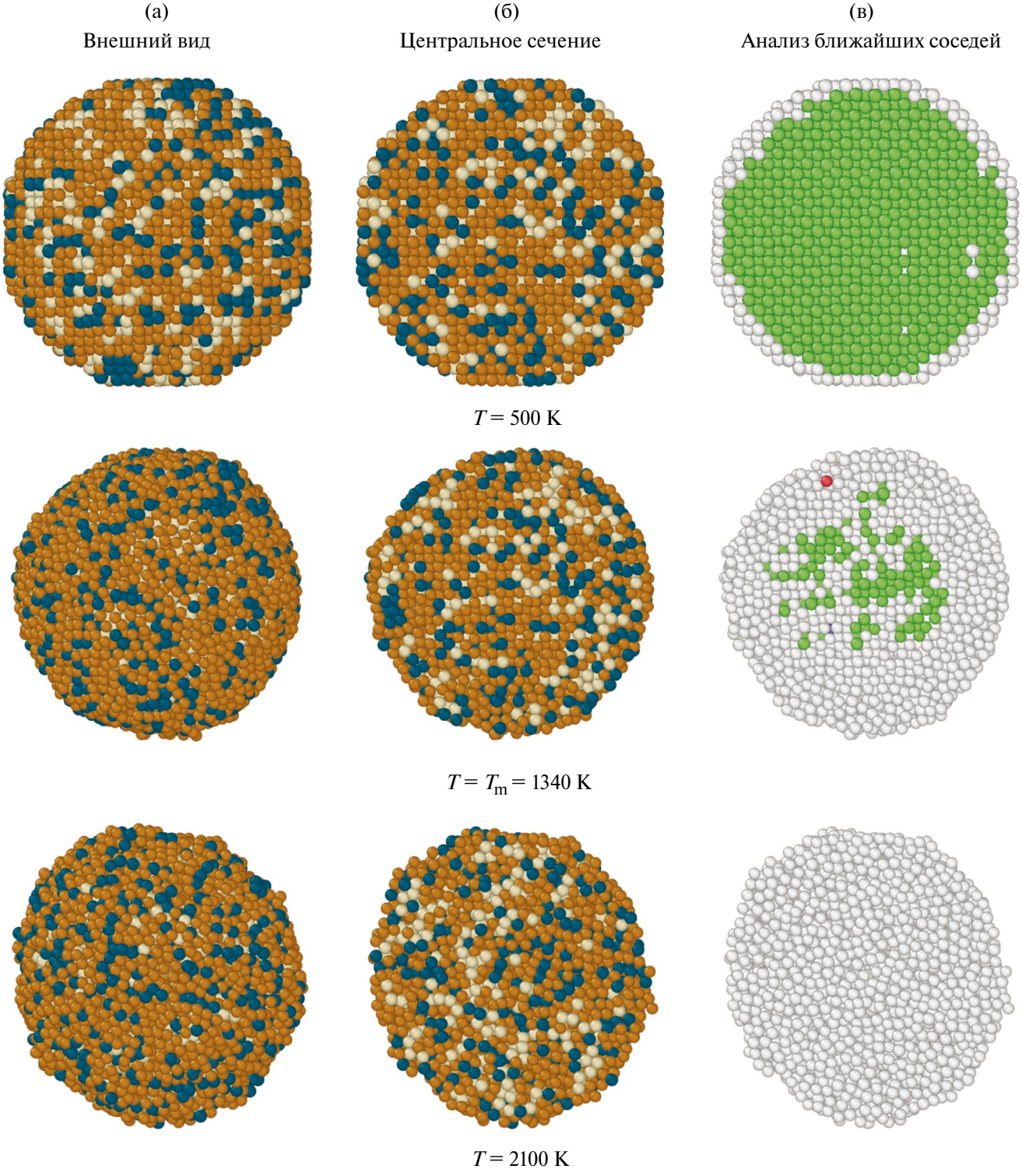


Рис. 5. Эволюция тернарной наночастицы $Pt_{1700}Pd_{1700}Cu_{5100}$ в ходе ее нагрева: (а) вид конфигураций (snapshots), (б) центральные сечения, (в) центральные сечения с результатами общего анализа соседей (CNA). Здесь и далее зеленые сферы на панели отвечают локальной ГЦК структуре, красные – ГПУ, синие – ОЦК, серые – атомам, не идентифицированным программой Ovito

Fig. 5. Evolution of the ternary $Pt_{1700}Pd_{1700}Cu_{5100}$ nanoparticle during heating: (а) snapshots, (б) central cross-sections, (в) central cross-sections with the results of common neighbor analysis (CNA). From here on, green spheres in the panel correspond to the local fcc structure, red – hcp, blue – bcc, and gray – atoms undefined by the Ovito program

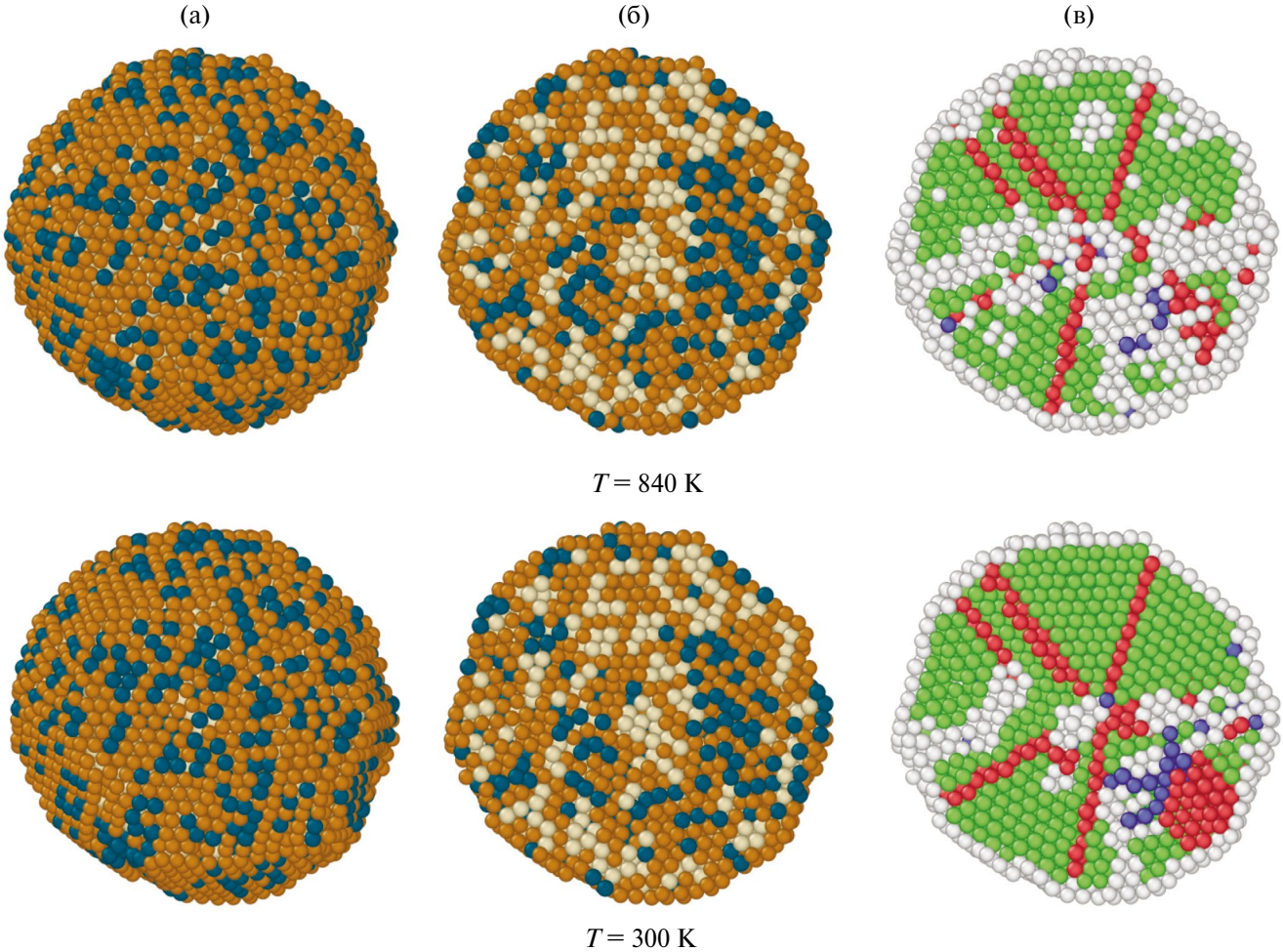


Рис. 6. Эволюция тернарной наночастицы $Pt_{1700}Pd_{1700}Cu_{5100}$ (нанокапли) в ходе ее охлаждения от температуры 2100 до 300 K. Обозначения панелей и структур те же, что на рис. 4
Fig. 6. Evolution of a ternary $Pt_{1700}Pd_{1700}Cu_{5100}$ nanoparticle (nanodroplet) during its cooling from a temperature of 2100 to 300 K. The designations of the panels and structures are the same as in fig. 4

но после плавления – во втором от поверхности монослое и в центральной области частицы. Присутствие атомов Pt во втором и нижележащих монослоях также существенно с точки зрения перспектив применения рассматриваемых тернарных наночастиц в качестве нанокатализаторов (см. следующий раздел).

Левая и средняя панели на рис. 5 и 6 демонстрируют химическую сегрегацию компонентов, т. е. их пространственное разделение. Однако не меньший интерес представляет другой тип сегрегации, который обсуждался ранее в работе [41] применительно к бинарным наночастицам Pt–Pd, содержащим 2500 атомов и тернарным наносплавам Pt–Pd–Ni (20% Ni) с тем же общим числом атомов. Этот тип сегрегации, отвечающий разделению малого объекта на области с определенной кристаллической структурой, мы назвали структурной сегрегацией. Очевидно, впервые такой тип сегрегации в объемных материалах, отвечающий разделению на полосы (слои) с разной кристаллической структурой, был описан в работе [42], а при атомистическом моделировании металлических наночастиц – в работе [43].

В центральных сечениях затвердевших нанокапель Pt–Pd и Pt–Pd–Ni мы наблюдали формирование треугольных ГЦК секторов с общей вершиной в центре частиц [41], и эти секторы были разделены монослоями из атомов, идентифицированных программой Ovito [44] как имеющие локальное ГПУ окружение. В [41] мы не акцентировали внимание на том, что в бинарных наночастицах Pt–Pd таких секторов было девять–десять, а в тернарных наносплавах Pt–Pd–Ni (20% Ni) – только пять–шесть. Аналогичную и даже более интересную ситуацию со структурной сегрегацией демонстрирует правая панель на рис. 6: центральное сечение затвердевшей наночастицы $Pt_{1700}Pd_{1700}Cu_{5100}$ представлено пятью дефектными ГЦК зернами, разделенными либо атомами, идентифицированными программой Ovito как локальная ГПУ структура, либо не идентифицированными атомами. Одно из зерен на правой панели (нижний рисунок) особенно дефектно: здесь присутствует ГПУ кластер и отдельные атомы, идентифицированные как ОЦК структура, но, тем не менее, примерно в 70% независимых МД экспериментах тенденция

к центральной симметрии и формированию зерен с треугольным сечением явно прослеживалась. В остальных случаях наблюдалась структурная сегрегация в виде ГЦК полос, разделенных ГПУ моно- или бислоями. Вместе с тем, в отдельных случаях затвердевшие наночастицы $Pt_{1700}Pd_{1700}Cu_{5100}$ имели дефектную икосаэдрическую морфологию, т. е. состояли из 20 ГЦК зерен с общей вершиной в центре частицы, разделенных ГПУ границами (рис. 7). Как видно из трехмерного изображения (рис. 7а) и одного из нецентральных сечений (рис. 7б), эта частица состоит из тетраэдров с треугольным основанием.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На наш взгляд, интерес представляют как результаты, относящиеся к эволюции структуры исходных тернарных наночастиц $Pt_{1700}Pd_{1700}Cu_{5100}$ с исходным однородным распределением компонентов в процессе их нагрева, так и результаты, относящиеся к затвердеванию нанокапель. Результаты по нагреву частиц имеют непосредственное отношение к их термической стабильности и, соответственно, к стабильности структуры таких нанокатализаторов [27]. В [27] в качестве одной из основных задач выступало сохранение однородной структуры наночастиц, включая присутствие атомов благородных металлов (Pt и Pd) на поверхности наночастиц $Pt_{20\%}Pd_{20\%}Cu_{60\%}$ с 60% содержанием Cu, т. е. более дешевого и более доступного металла. Результаты наших МД экспериментов показывают, что атомы Pd присутствуют в наружном атомном монослое вплоть до плавления, а атомы Pt – в наружном или во втором монослое, что также может выступать в качестве благоприятного фактора с точки зрения применения таких частиц в катализе. Действительно, как отмечается, например, в обзоре [45] со ссылкой на работу [46], на каталитические свойства бинарных и тернарных наночастиц могут оказывать влияние атомы, находящиеся в шести наружных монослоях частицы. В соответствии с рис. 5, при температуре плавления (1340 K) атомы Pt уже отсутствуют в наружном монослое, но они сегрегируют в виде отдельных атомов и кластеров во втором и третьем монослоях оболочки. Нами было установлено, что не только в наночастицах $Pt_{600}Pd_{600}Cu_{1800}$ [27], но и в более крупных наночастицах $Pt_{1700}Pd_{1700}Cu_{5100}$ атомы Cu должны сохраняться в наружном атомном монослое, хотя, как отмечалось выше, в наночастицах данного размера атомов Pt и Pd вполне достаточно для формирования наружного монослоя из атомов каждого из благородных металлов. Вместе с тем, отдавая должное интересной и многогранной работе [27], следует отметить, что невозможность получения наночастиц $Pt_{600}Pd_{600}Cu_{1800}$ без атомов Cu в наружном монослое можно было бы предсказать из элементарных соображений, оценив долю поверхностных атомов в наночастицах данного размера.

Следует отметить, что интерес проявляется не только к наночастицам Pt, Pd и наносплавам на их основе, но и к наночастицам Cu, в том числе к их применению в катализе. Однако решение проблемы получения стабильных наночастиц Cu, включая устойчивость по отношению к окислению [47], в том числе стабильных коллоидов на основе наночастиц Cu [48], связано с рядом трудностей. Вполне возможно, что атомы Cu в поверхностных слоях тернарных наночастиц могут проявлять более высокую каталитическую активность

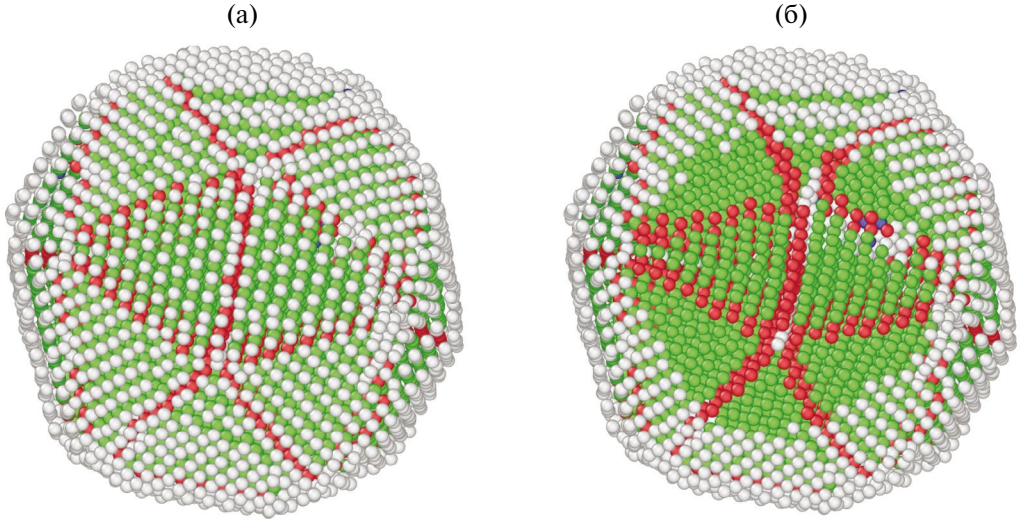


Рис. 7. Один из CNA результатов, демонстрирующий формирование мультидвойниковой икосаэдрической морфологии: (а) внешний вид наночастицы в конечном состоянии (T = 300 K), (б) одно из нецентральных сечений наночастицы (~3/4 радиуса) в конечном состоянии. В результате данного моделирования затвердевания наночастица разбилась на тетраэдрические зерна

Fig. 7. One of the CNA results demonstrating the formation of a multitwinned icosahedral morphology: (a) appearance of the nanoparticle in the final state (T = 300 K), (б) one of the center cross-sections of the nanoparticle (~3/4 of the radius) in the final state. As a result of this solidification simulation, the nanoparticle broke into tetrahedral grains

и стабильность в качестве каталитических центров по сравнению с монометаллическими частицами Cu.

Представляет интерес и ряд других результатов, которые лишь косвенно связаны с сегрегацией компонентов в тернарных наночастицах. В частности, нами показано, что плавление тернарных металлических наночастиц Pt–Pd–Ni [41]) и Pt–Pd–Cu происходит практически скачкообразно при вполне определенной идеально воспроизводимой температуре T_m, регистрируемой как по скачку удельной когезионной энергии $u(T)$, так и по скачку радиуса инерции $r_g(T)$ частицы. Иными словами, как и плавление монометаллических наночастиц, плавление тернарных наносплавов можно интерпретировать как фазовый переход первого рода на наномасштабах. При этом для тернарных наночастиц предплавление проявляется даже в меньшей степени, чем для монометаллических. Действительно, как было показано в нашей работе [49], предплавление приводит к отклонению от скачкообразного роста $u(T)$ при $T = T_m$.

Результаты, отвечающие затвердеванию тернарных нанокапель $Pt_{1700}Pd_{1700}Cu_{5100}$ при их охлаждении до исходной температуры 300 K, также представляют не меньший интерес с точки зрения разработки методов получения и применения нанокатализаторов на основе тернарных металлических наночастиц. Особый интерес представляет предсказание возможности формирования двух типов наночастиц: как видно из рис. 3 (правая панель), могут образовываться как наночастицы с доминированием поверхностной сегрегации Pd по сравнению с Pt (образец 1), так и наночастицы с более высоким содержанием в оболочке атомов Pt (образец 2). С одной стороны, затвердевание нанокапель может найти применение в методах синтеза тернарных нанокатализаторов, и вовсе не обязательно использовать процесс затвердевания нанокапель в качестве основного технологического процесса: образование и затвердевание нанокапель могут выступать в качестве элементарных составляющих более сложных процессов синтеза, например, синтеза методом электровзрыва проволок [50]. С другой стороны, поскольку время МД эволюции моделируемых систем мало (обычно 10–100 нс и, в редких случаях, 1–2 мкс [51, 52]), нет полной уверенности, что МД эксперименты по нагреву наночастиц будут в полной мере соответствовать распределению компонентов в реальных нанокатализаторах. Соответственно, выявление в МД экспериментах по охлаждению нанокапель тенденции к спонтанной сегрегации атомов Pd в наружном монослое и атомов Pt во втором монослое можно рассматривать как подтверждение стабильности реальных наночастиц независимо от способа их получения. Наши результаты свидетельствуют также о возможности получения наночастиц Pt–Pd–Cu с наружным монослоем, обогащенным атомами Pt, используя с этой целью избирательную коррозию (dealloying), т. е. удаление атомов Cu из наружного монослоя [27].

Возможность формирования различной внутренней структуры в нагреваемых наночастицах Pt–Pd–Cu, отвечающих различным исходным микросостояниям, представляется вполне адекватным результатом, не обусловленным недостаточной релаксацией наночастиц в процессе их нагревания. Вместе с тем, как уже отмечалось во введении, твердые наночастицы не являются в полной мере равновесными, тем более на временных масштабах, реализуемых в компьютерных экспериментах. Вместе с тем, переход от скорости нагрева/охлаждения 0.4 к 0.1 K/пс не повлиял заметным образом на результаты МД экспериментов, в том числе на доли атомов всех трех компонентов в наружных монослоях затвердевших нанокапель (табл. 2). Это свидетельствует о стабильности не только конечных конфигураций наночастиц в наших МД экспериментах, но и о тенденции к поверхностной сегрегации атомов Pt и Pd в поверхностных монослоях твердых тернарных наночастиц Pt–Pd–Cu независимо от способа их получения.

Воспроизводимое в наших МД экспериментах жидкое состояние наночастиц можно считать в полной мере равновесным. В частности, это подтверждается тем, что в результате неизотермического спекания трех монометаллических наночастиц (Pt_{1700}, Pd_{1700} и Cu_{5100}) и последующего охлаждения тернарной нанокапли получаются тернарные наночастицы $Pt_{1700}Pd_{1700}Cu_{5100}$ (рис. 8), структура которых практически не отличается от структуры наночастиц, полученных путем плавления и затвердевания тернарных наночастиц $Pt_{1700}Pd_{1700}Cu_{5100}$ с исходным однородным распределением компонентов.

Одновременное проявление тенденций к поверхностной сегрегации атомов Pd и к их кластеризации

Таблица 2. Доли компонентов (в %) в двух наружных монослоях затвердевших нанокапель $Pt_{1700}Pd_{1700}Cu_{5100}$ в зависимости от скорости охлаждения $\dot{T}$ (N_i – число атомов в i-том монослое)

Table 2. Fractions of components (in %) in two outer monolayers of solidified $Pt_{1700}Pd_{1700}Cu_{5100}$ nanodroplets depending on the cooling rate $\dot{T}$ (N_i is the number of atoms in the i-th monolayer)

$\dot{T}$, K/пс	Номер слоя	Pt	Pd	Cu	N_i
0.1	1-й	0	22	78	1574
	2-й	39	17	44	1387
0.4	1-й	0	23	77	1501
	2-й	38	17	45	1382
1.0	1-й	0	25	75	1594
	2-й	37	20	43	1393

во внутренней области наночастиц представляется вполне адекватным результатом. Действительно, сегрегация атомов Pd, а не Pt в наружном монослое обусловлена более низкой поверхностной энергией Pd по сравнению с Pt. Применительно к бинарным наночастицам Pt–Pd корреляция между поверхностной сегрегацией Pd и поверхностными энергиями (поверхностными натяжениями компонентов) детально обсуждалась в нашей работе [24].

Исчерпывающее объяснение одновременного проявления тенденции к поверхностной сегрегации атомов Pd и к их кластеризации в центральной области наночастиц затруднительно. Отметим только, что в наших МД экспериментах [52] мы наблюдали формирование трехоболочечных наноструктур Pd@Pt@Pd в бинарных наночастицах Pt–Pd с исходным однородным распределением компонентов. Был сделан вывод, что такие структуры являются стабильными, но вместе с тем неравновесными, поскольку для объемного сплава Pt–Pd характерна тенденция не к сегрегации, а к смешению компонентов.

Обсудим в завершение данного раздела наши результаты, отвечающие структурной сегрегации в тернарных наночастицах $Pt_{1700}Pd_{1700}Cu_{5100}$ в ходе затвердевания нанокапель. Наибольший интерес представляет тенденция к формированию наноструктур с икосаэдрической симметрией. Такие наночастицы относятся к мультидвойниковым наноструктурам (multiply twinned nanoparticles) [53, 54]. В экспериментальной работе [55] монометаллические мультидвойниковые икосаэдры и додекаэдры были обнаружены в диапазоне размеров от 2 до 4 нм (256–2000 атомов). Согласно [56], верхний предел существования икосаэдрических нанокластеров, предсказываемый теорией и МД экспериментом, отвечает 3.8 нм. В целом эти предсказания согласуются с прямым экспериментом, хотя имеются некоторые экспериментальные результаты, противоречащие этому выводу. Например, в работе [57] авторы получили икосаэдрические наночастицы Ag размером 11 нм. Вместе с тем, те же авторы [58] отмечают, что верхний предел образования икосаэдрических нанокластеров Cu при их газофазном синтезе намного ниже теоретического предела 3.8 нм. В наших МД экспериментах [59] кубооктаэдрические (ГЦК) нанокластеры Pt, Pd, Cu и других металлов переходили перед плавлением в икосаэдры только если они содержали не более 3000 атомов.

Таким образом, можно сделать вывод, что переход от монометаллических и бинарных наночастиц к тернарным способствует формированию мультидвойниковых наноструктур, включая наночастицы с икосаэдрической морфологией. Разумеется, в рамках данной работы мы не ставили целью детальное исследование процессов формирования бинарных и тернарных икосаэдрических наночастиц. Отметим только, что важный шаг в этом направлении был сделан в работе [60], где предложена общая теория упаковки икосаэдрических оболочек в многокомпонентные агрегаты.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе мы осуществили МД моделирование структурных превращений в тернарных наночастицах $Pt_{1700}Pd_{1700}Cu_{5100}$ в ходе их нагрева до расплавленного состояния и последующего охлаждения до 300 K, завершающегося затвердеванием. Наночастицы состава (20% Pt, 20% Pd, 60% Cu) уже используются в катализе, и основной целью изучения их поведения в процессе нагрева являлось выяснение термической стабильности их морфологии, включая присутствие атомов

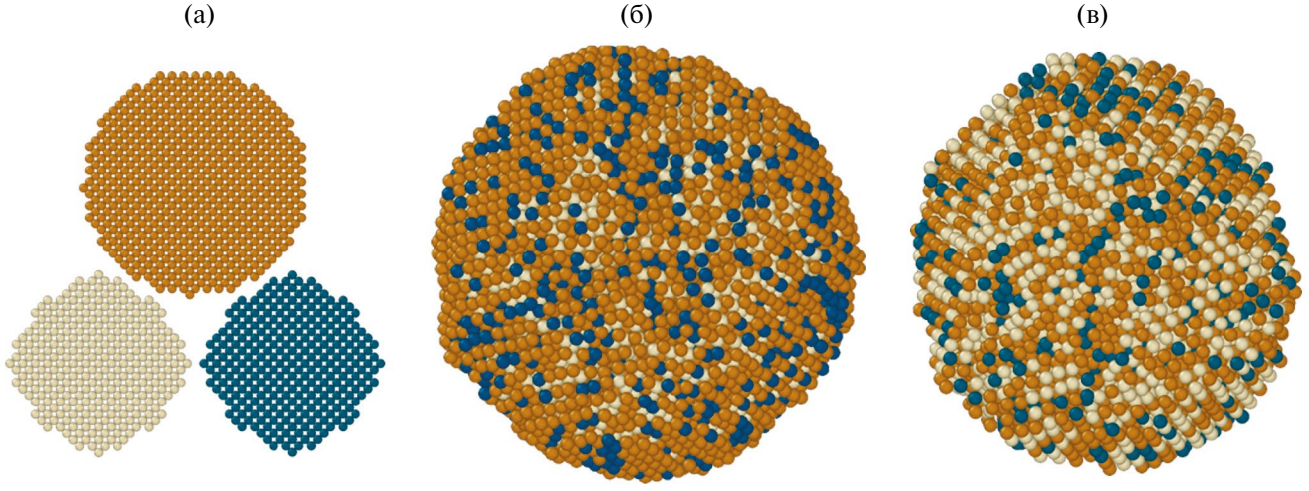


Рис. 8. Формирование наночастицы $Pt_{1700}Pd_{1700}Cu_{5100}$ в результате нагрева и коалесценции наночастиц Pt_{1700}, Pd_{1700} и Cu_{5100} (панель (а)) с последующим охлаждением нанокапли до конечногй темперптуры 300 K. На панели (б) представлен «снимок» конечной конфигурации, а на панели (в) – снимок конечной конфигурации с удаленным наружным монослоем

Fig. 8. Formation of a $Pt_{1700}Pd_{1700}Cu_{5100}$ nanoparticle as a result of heating and coalescence of Pt_{1700}, Pd_{1700}, and Cu_{5100} nanoparticles (panel (а)) followed by cooling of the nanodroplet to a final temperature of 300 K. Panel (б) shows a "snapshot" of the final configuration, and panel (в) shows a snapshot of the final configuration with the outer monolayer removed

благородных металлов (Pt и Pd) в поверхностном слое (оболочке) частиц. Эта задача имеет непосредственное отношение к перспективам применения нанокатализаторов, в которых основную долю составляют атомы Cu, т. е. гораздо более дешевого металла. Нами установлено, что, несмотря на доминирование атомов Cu в таких наночастицах, атомы Pd сегрегируют к их поверхности и присутствуют в наружном атомном монослое вплоть до перехода наночастиц в жидкое состояние. Атомы Pt также присутствуют в наружном монослое до достижения температуры, равной 500 K, но перед плавлением они обнаруживаются, только начиная со второго монослоя, что также может рассматриваться как благоприятный для катализа эффект.

Вместе с тем после затвердевания нанокапель атомы Pt и Pd также присутствуют в их поверхностных слоях наночастиц, что открывает возможности для разработки новых методов синтеза нанокатализаторов Pt–Pd–Cu, в которых затвердевание нанокапель будет выступать в роли одного из элементарных процессов. Как с научной, так и с прикладной точек зрения представляет интерес обнаруженный нами эффект сегрегации атомов Pt во втором от граничной поверхности атомном монослое. С одной стороны, на каталитическую активность металлических наночастиц оказывают влияние до шести наружных атомных монослоев. С другой стороны, к настоящему времени разработаны различные подходы к удалению атомов неблагородных металлов из поверхностного слоя металлических наночастиц. Такой процесс, называемый избирательной коррозией (dealloying), позволит получить тернарные наночастицы Pt–Pd–Cu с оболочкой из атомов Pt и Pd.

Таким образом, на уровне компьютерных экспериментов нами показано, что сочетанием спонтанной сегрегации компонентов в тернарных металлических наночастицах и некоторой дополнительной вполне реализуемой модификации их поверхности (например, с помощью избирательной коррозии) можно синтезировать тернарные нанокатализаторы с различной морфологией и, соответственно, с различной избирательностью и каталитической активностью.

В ходе проведенного исследования получен и ряд других, интересных, на наш взгляд, результатов. В частности, нами показано, что, как и монометаллические наночастицы, тернарные наночастицы Pt–Pd–Cu характеризуются вполне определенными воспроизводимыми температурами плавления и кристаллизации. Кроме того, помимо обычно рассматриваемой химической сегрегации, отвечающей пространственному разделению компонентов, мы наблюдали также структурную сегрегацию, отвечающую разделению наночастицы на области (зерна) с ГЦК структурой. Структурная сегрегация может отвечать формированию слоистых (полосовых) структур и структур с неидеальной центральной симметрией, включая икосаэдрическую: формирование икосаэдров, состоящих из 20 тетраэдрических ГЦК-зерен. Вполне возможно, что структурная сегрегация также может оказывать влияние на каталитическую активность наночастиц.

В дальнейшем было бы желательно исследовать в МД экспериментах влияние состава наночастиц Pt–Pd–Cu, а также их морфологии (однородное распределение компонентов, наноструктура ядро–оболочка, Янус-структура) на их сегрегационное поведение. Мы полагаем, что наша работа будет также способствовать развитию экспериментальных исследований в этом направлении.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Feldheim D.L., Foss C.A. *Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Application.* Boca Raton: CRC Press, 2001. https://doi.org/10.1201/9780367800475
2. Ferrando R., Jellinek J., Johnston R.L. Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. *Chem. Rev.* 2008. Vol. 108. no. 3. Pp. 845–910. https://doi.org/10.1021/cr040090g
3. Xiangwen Liu, Dingsheng Wang, Yadong Li. Synthesis and catalytic properties of bimetallic nanomaterials with various architectures. *Nano Today.* 2012. Vol. 7. no. 5. Pp. 448–466. https://doi.org/10.1016/j.nantod.2012.08.003
4. Ellert O.G., Tsodikov M.V., Nikolaev S.A. et al. Bimetallic nanoalloys in heterogeneous catalysis of industrially important reactions: synergistic effects and structural organization of active components. *Russ. Chem. Rev*. 2014. Vol. 83. no. 8. Pp. 718–732. https://doi.org/10.1070/RC2014v083n08ABEH004432
5. Iwasawa Y., Asakura K., Tada M. (eds.). *XAFS Techniques for Catalysts, Nanomaterials, and Surfaces.* Cham: Springer International Publishing, 2017. https://doi.org/10.1007/978-3-319-43866-5
6. Kelly K.L., Coronado E., Zhao L.L. et al. The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment. *J. Phys. Chem. B.* 2003. Vol. 107. no. 3. Pp. 668–677. https://doi.org/10.1021/jp026731y
7. Coviello V., Badocco D., Pastore P. et al. Accurate prediction of the optical properties of nanoalloys with both plasmonic and magnetic elements. *Nat. Commun.* 2024. Vol. 15. P. 834. https://doi.org/10.1038/s41467-024-45137-x

8. Nasrabadi H.T., Abbasi E., Davaran S. et al. Bimetallic nanoparticles: Preparation, properties, and biomedical applications. *Artif. Cells Nanomed. Biotechnol.* 2016. Vol. 44. no. 1. Pp. 376–380. https://doi.org/10.3109/21691401.2014.953632
9. Wells D.M., Rossi G., Ferrando R. et al. Metastability of the atomic structures of size-selected gold nanoparticles. *Nanoscale*. 2015. Vol. 7. no. 15. Pp. 6498–6503. https://doi.org/10.1039/C4NR05811A
10. Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Y., Kolosov A.Y. et al. On the problem of stability of small objects by the example of molecular dynamics models of metal nanoparticles and nanosystems. *Colloid J.* 2024. Vol. 86. no. 1. Pp. 109–119. https://doi.org/10.1134/S1061933X23601191
11. Nanba Y., Koyama M. Element-specific descriptors to predict the stability of binary nanoalloys. *Comput. Mater. Sci.* 2025. Vol. 246. P. 113336. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2024.113336
12. Nasrollahzadeh M., Sajjadi M., Iravani S. et al. Trimetallic nanoparticles: greener synthesis and their applications. *Nanomaterials.* 2020. Vol. 10. no. 9. P. 1784. https://doi.org/10.3390/nano10091784
13. Crawley J.W.M., Gow I.E., Lawes N. et al. Heterogeneous trimetallic nanoparticles as catalysts. *Chem. Rev.* 2022. Vol. 122. no. 6. Pp. 6795–6849. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00493
14. Garg S., Nakai A., Rajeev R. et al. Electrocatalytic advancements with trimetallic nanoparticles: design strategies and roadmap. *Nanoscale Adv.* 2025. Vol. 8. no. 4. Pp. 1089–1136. https://doi.org/10.1039/d5na00936g
15. Roy A., Kunwar S., Bhusal U. et al. Bio-fabrication of trimetallic nanoparticles and their applications. *Catalysts.* 2023. Vol. 13. no. 2. P. 321. https://doi.org/10.3390/catal13020321
16. Hashem A.H., Saied E., Badr B.M. et al. Biosynthesis of trimetallic nanoparticles and their biological applications: A recent review. *Arch. Microbiol.* 2025. Vol. 207. no. 3. P. 50. https://doi.org/10.1007/s00203-025-04237-y
17. Marín Castaño E.P., de Campos J.B., Solórzano-Naranjo I.G. et al. Characterization of ternary CuNiCo metallic nanoparticles produced by hydrogen reduction. *Materials*. 2021. Vol. 14. no. 20. P. 6006. https://doi.org/10.3390/ma14206006
18. Lemine O.M., Al-Dosari N., Algessair S. et al. Tuning the physical properties of ternary alloys (NiCuCo) for *in vitro* magnetic hyperthermia: experimental and theoretical investigation. *Sci. Rep.* 2024. Vol. 14. P. 25059. https://doi.org/10.1038/s41598-024-76615-3
19. Samsonov V.M., Talyzin I.V., Kartoshkin A.Yu. et al. Surface segregation in binary Cu–Ni and Au–Co nanoalloys and the core–shell structure stability/instability: Thermodynamic and atomistic simulations. *Appl. Nanosci*. 2019. Vol. 9. no. 1. Pp. 119–133. https://doi.org/10.1007/s13204-018-0895-5
20. 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. *Comput. Mater. Sci*. 2021. Vol. 199. P. 110710. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.110710
21. 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 Adv*. 2017. Vol. 7. no. 6. P. 065309. https://doi.org/10.1063/1.4986905
22. Bohra M., Alman V., Showry A. et al. Aggregation vs surface segregation: Antagonism over the magnetic behavior of NiCr nanoparticles. *ACS Omega*. 2020. Vol. 5. no. 51. Pp. 32883–32889. https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03056
23. Samsonov V.M., Romanov A.A., Talyzin I.V. et al. Surface segregation in binary metallic nanoparticles: Atomistic simulation and thermodynamic modeling. *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys*. 2024. Vol. 88. no. 5. Pp.739–744. https://doi.org/10.1134/S1062873824706512
24. 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. Vol. 13. no. 7. P. 1269. https://doi.org/10.3390/met13071269
25. Samsonov V., Nepsha N., Sdobnyakov N. et al. Chemical and structural segregation in Pt–Pd–Ni ternary nanosystems: molecular dynamics simulation. *Mater. Chem. Phys.* 2025. Vol. 340. P. 130827. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2025.130827

26. Samsonov V.M., Talyzin I.V. Romanov A.A. et al. On the relationship between spontaneous segregation of components in ternary Pt–Pd–Ni nanoparticles and the stability of core–shell nanostructures: Molecular dynamics study. *Colloid J.* 2025. Vol. 87. no. 4. Pp. 547–559. https://doi.org/10.1134/S1061933X25600605
27. Zhi-Peng Wu, Caracciolo D.T., Maswadeh Y. et al. Alloying–realloying enabled high durability for Pt–Pd-3*d*-transition metal nanoparticle fuel cell catalysts. *Nat. Commun.* 2021. Vol. 12. P. 859. https://doi.org/10.1038/s41467-021-21017-6
28. Yu Zhang, Hui Li, Xintong Yan et al. Composition-controlled synthesis of Pt–Pd–Cu ternary metal nanoparticles for an enhanced electrocatalytic hydrogen evolution reaction. *Nanoscale*. 2025. Vol. 17. no. 23. Pp. 14415–14423. https://doi.org/10.1039/D5NR01065A
29. Лахно В.Д. *Кластеры в физике, химии, биологии*. Ижевск: НИЦ «РХД», 2001.
30. 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. *Comput. Phys. Commun*. 2022. Vol. 271. P. 108171. https://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108171
31. Zhou X.W., Johnson R.A., Wadley H.N.G. Misfit-energy-increasing dislocations in vapor-deposited CoFe/NiFe multilayers. *Phys. Rev. B*. 2004. Vol. 69. no. 14. P. 144113. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.144113
32. Самсонов В.М., Талызин И.В., Картошкин А.Ю. и др. 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
33. 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. *Appl. Phys. A*. 2022. Vol. 128. no. 9. P. 826. https://doi.org/10.1007/s00339-022-05922-1
34. 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. 513–524. https://doi.org/10.31857/S0044453725030162
35. Allen M.P., Tildesley D.J. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford: Oxford University Press, 2017. https://doi.org/10.1093/oso/9780198803195.001.0001
36. Nose S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *J. Chem. Phys.* 1984. Vol. 81. no. 1. Pp. 511–519. https://doi.org/10.1063/1.447334
37. Hawa T., Zachariah M.R. Coalescence kinetics of bare and hydrogen-coated silicon nanoparticles: A molecular dynamics study. *Phys. Rev. B*. 2005. Vol. 71. no. 16. P. 165434. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.165434
38. Yue Qi, Çağin T., Johnson W.L. et al. Melting and crystallization in Ni nanoclusters: The mesoscale regime. *J. Chem. Phys.* 2001. Vol. 115. no. 1. Pp. 385–394. https://doi.org/10.1063/1.1373664
39. Samsonov V.M., Bembel A.G., Shakulo O.V. et al. Comparative molecular dynamics study of melting and crystallization of Ni and Au nanoclusters. *Crystallogr. Rep*. 2014. Vol. 59. no. 4. Pp. 580–585. https://doi.org/10.1134/S1063774514040166
40. Kofman R., Cheyssac P., Lereah Y. et al. Melting of clusters approaching 0D. *Eur. Phys. J. D.* 1999. Vol. 9. no. 1. Pp. 441–444. https://doi.org/10.1007/s100530050475
41. Непша Н.Н., 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/S102809602410137
42. Perevezentsev V.N. The theory of evolution of the microstructure of superplastic alloys and ceramics. In: N. Ridley (ed.). *Superplasticity. 60 years after Pearson*. London: CRC Press, 1995. Pp. 51–59.
43. Соколов Д.Н., Андрийчук А.П., Харитонова М.А. и др. Исследование структурных характеристик нанокластеров металлов в процессе плавления/кристаллизации с использованием многочастичного потенциала Гупта. *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. 2013. № 5. С. 301–316.
44. Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO–the Open Visualization Tool. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng*. 2010. Vol. 18. no. 1. P. 015012. https://doi.org/10.1088/0965-0393/18/1/015012

45. Akbarzadeh H., Mehrjouei E., Abbaspour M. et al. Melting behavior of bimetallic and trimetallic nanoparticles: A review of MD simulation studies. *Top. Curr. Chem*. 2021. Vol. 379. no. 3. P. 22. https://doi.org/10.1007/s41061-021-00332-y

46. Gilroy K.D., Ruditskiy A., Hsin-Chieh Peng et al. Bimetallic nanocrystals: Syntheses, properties, and applications. *Chem. Rev.* 2016. Vol. 116. no. 18. Pp. 10414–10472. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00211

47. Gawande M.B., Goswami A., Felpin F.-X. et al. Cu and Cu-based nanoparticles: Synthesis and applications in catalysis. *Chem. Rev.* 2016. Vol. 116. no. 6. Pp. 3722–3811. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00482

48. Тюрнина А.Е., Шур В.Я., Козин Р.В. и др. Синтез и исследование стабильных коллоидных растворов наночастиц меди. *Физика твердого тела*. 2014. Т. 56. № 7. С. 1379–1385.

49. Samsonov V.M., Talyzin I.V., Vasilyev S.A. et al. On surface pre-melting of metallic nanoparticles: molecular dynamics study. *J. Nanopart. Res.* 2023. Vol. 25. no. 6. P. 105. https://doi.org/10.1007/s11051-023-05743-0

50. Pervikov A.V. Metal, metal composite, and composited nanoparticles obtained by electrical explosion of wires. *Nanobiotechnol. Rep*. 2021. Vol. 16. no. 4. Pp. 401–420. https://doi.org/10.1134/S2635167621040091

51. Samsonov V.M., Talyzin I.V., Puytov V.V. et al. When mechanisms of coalescence and sintering at the nanoscale fundamentally differ: Molecular dynamics study. *J. Chem. Phys*. 2022. Vol. 156. no. 21. P. 217302. https://doi.org/10.1063/5.0075748

52. Samsonov V., Lutsay A., Zhigunov D. et al. Self-assembly of three-shell nanostructures in initially homogeneous binary metallic nanoparticles: hybrid molecular dynamics/Monter-Carlo simulations. *Phys. B: Condens. Matter*. 2025. Vol. 718. P. 417898. https://doi.org/10.1016/j.physb.2025.417898

53. Jingshan S. Du, Wenjie Zhou, Rupich S.M. et al. Twin pathways: Discerning the origins of multiply twinned colloidal nanoparticles. *Angewandte Chemie*. 2021. Vol. 133. no. 13. Pp. 6934–6939. https://doi.org/10.1002/ange.202015166

54. El koraychy E., Roncaglia C., Nelli D. et al. Growth mechanisms from tetrahedral seeds to multiply twinned Au nanoparticles revealed by atomistic simulations. *Nanoscale Horiz.* 2022. Vol. 7. no. 8. Pp. 883–889. https://doi.org/10.1039/D1NH00599E

55. Hall B.D., Flüeli M., Monot R. et al. Multiply twinned structures in unsupported ultrafine silver particles observed by electron diffraction. *Phys. Rev. B.* 1991. Vol. 43. no. 5. P. 3906. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.3906

56. Wells D.M., Rossi G., Ferrando R. et al. Metastability of the atomic structures of size-selected gold nanoparticles. *Nanoscale*. 2015. Vol. 7. no. 15. Pp. 6498–6503. https://doi.org/10.1039/C4NR05811A

57. Reinhard D., Hall B.D., Ugarte D. et al. Size-independent fcc-to-icosahedral structural transition in unsupported silver clusters: An electron diffraction study of clusters produced by inert-gas aggregation. *Phys. Rev. B*. 1997. Vol. 55, no. 12. P. 7868. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.7868

58. Reinhard D., Hall B.D., Berthoud P. et al. Size-dependent icosahedral-to-fcc structure change confirmed in unsupported nanometer-sized copper clusters. *Phys. Rev. Lett.* 1997. Vol. 79. no. 8. P.1459–1462. https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.79.1459

59. Каракеян И.В., Пуйтов В.В., Талызин И.В. и др. Икосаэдрические металлические нанокластеры: низкотемпературные структуры или структуры, предшествующие плавлению? *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. 2024. № 16. С. 468–480. https://doi.org/10.26456/pcascnn/2024.16.468

60. Canestrari N., Nelli D., Ferrando R. General theory for packing icosahedral shells into multi-component aggregates. *Nat. Commun*. 2025. Vol. 16. no. 1. P. 1655. https://doi.org/10.1038/s41467-025-56952-1

REFERENCES

1. Feldheim D.L., Foss C.A. *Metal Nanoparticles: Synthesis, Characterization and Application.* Boca Raton: CRC Press, 2001. https://doi.org/10.1201/9780367800475

2. Ferrando R., Jellinek J., Johnston R.L. Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles. *Chem. Rev.* 2008;**108**(3):845–910. https://doi.org/10.1021/cr040090g
3. Xiangwen Liu, Dingsheng Wang, Yadong Li. Synthesis and catalytic properties of bimetallic nanomaterials with various architectures. *Nano Today.* 2012;**7**(5):448–466. https://doi.org/10.1016/j.nantod.2012.08.003
4. Ellert O.G., Tsodikov M.V., Nikolaev S.A. et al. Bimetallic nanoalloys in heterogeneous catalysis of industrially important reactions: synergistic effects and structural organization of active components. *Russ. Chem. Rev.* 2014;**83**(8):718–732. https://doi.org/10.1070/RC2014v083n08ABEH004432
5. Iwasawa Y., Asakura K., Tada M. (eds.). *XAFS Techniques for Catalysts, Nanomaterials, and Surfaces.* Cham: Springer International Publishing, 2017. https://doi.org/10.1007/978-3-319-43866-5
6. Kelly K.L., Coronado E., Zhao L.L. et al. The optical properties of metal nanoparticles: The influence of size, shape, and dielectric environment. *J. Phys. Chem. B.* 2003;**107**(3):668–677. https://doi.org/10.1021/jp026731y
7. Coviello V., Badocco D., Pastore P. et al. Accurate prediction of the optical properties of nanoalloys with both plasmonic and magnetic elements. *Nat. Commun.* 2024;**15**:834. https://doi.org/10.1038/s41467-024-45137-x
8. Nasrabadi H.T., Abbasi E., Davaran S. et al. Bimetallic nanoparticles: Preparation, properties, and biomedical applications. *Artif. Cells Nanomed. Biotechnol.* 2016;**44**(1):376–380. https://doi.org/10.3109/21691401.2014.953632
9. Wells D.M., Rossi G., Ferrando R. et al. Metastability of the atomic structures of size-selected gold nanoparticles. *Nanoscale.* 2015;**7**(15):6498–6503. https://doi.org/10.1039/C4NR05811A.
10. Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Y., Kolosov A.Y. et al. On the problem of stability of small objects by the example of molecular dynamics models of metal nanoparticles and nanosystems. *Colloid J.* 2024;**86**(1):109–119. https://doi.org/10.1134/S1061933X23601191
11. Nanba Y., Koyama M. Element-specific descriptors to predict the stability of binary nanoalloys. *Comput. Mater. Sci.* 2025;**246**:113336. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2024.113336
12. Nasrollahzadeh M., Sajjadi M., Iravani S. et al. Trimetallic nanoparticles: greener synthesis and their applications. *Nanomaterials.* 2020;**10**(9)1784. https://doi.org/10.3390/nano10091784
13. Crawley J.W.M., Gow I.E., Lawes N. et al. Heterogeneous trimetallic nanoparticles as catalysts. *Chem. Rev.* 2022;**122**(6):6795–6849. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00493
14. Garg S., Nakai A., Rajeev R. et al. Electrocatalytic advancements with trimetallic nanoparticles: design strategies and roadmap. *Nanoscale Adv.* 2025;**8**(4):1089–1136. https://doi.org/10.1039/d5na00936g
15. Roy A., Kunwar S., Bhusal U. et al. Bio-fabrication of trimetallic nanoparticles and their applications. *Catalysts.* 2023;**13**(2):321. https://doi.org/10.3390/catal13020321
16. Hashem A.H., Saied E., Badr B.M. et al. Biosynthesis of trimetallic nanoparticles and their biological applications: A recent review. *Arch. Microbiol.* 2025;**207**(3):50. https://doi.org/10.1007/s00203-025-04237-y
17. Marín Castaño E.P., de Campos J.B., Solórzano-Naranjo I.G. et al. Characterization of ternary CuNiCo metallic nanoparticles produced by hydrogen reduction. *Materials.* 2021;**14**(20):6006. https://doi.org/10.3390/ma14206006
18. Lemine O.M., Al-Dosari N., Algessair S. et al. Tuning the physical properties of ternary alloys (NiCuCo) for *in vitro* magnetic hyperthermia: experimental and theoretical investigation. *Sci. Rep.* 2024;**14**:25059. https://doi.org/10.1038/s41598-024-76615-3
19. Samsonov V.M., Talyzin I.V., Kartoshkin A.Yu. et al. Surface segregation in binary Cu–Ni and Au–Co nanoalloys and the core–shell structure stability/instability: Thermodynamic and atomistic simulations. *Appl. Nanosci.* 2019;**9**(1):119–133. https://doi.org/10.1007/s13204-018-0895-5

20. 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. *Comput. Mater. Sci*. 2021;**199**:110710. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.110710
21. 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 Adv*. 2017;**7**(6):065309. https://doi.org/10.1063/1.4986905
22. Bohra M., Alman V., Showry A. et al. Aggregation vs surface segregation: Antagonism over the magnetic behavior of NiCr nanoparticles. *ACS Omega*. 2020;**5**(51):32883–32889. https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03056
23. Samsonov V.M., Romanov A.A., Talyzin I.V. et al. Surface segregation in binary metallic nanoparticles: Atomistic simulation and thermodynamic modeling. *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys*. 2024;**88**(5):739–744. https://doi.org/10.1134/S1062873824706512
24. 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;**13**(7):1269. https://doi.org/10.3390/met13071269
25. Samsonov V., Nepsha N., Sdobnyakov N. et al. Chemical and structural segregation in Pt–Pd–Ni ternary nanosystems: molecular dynamics simulation. *Mater. Chem. Phys.* 2025;**340**:130827. https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2025.130827
26. Samsonov V.M., Talyzin I.V. Romanov A.A. et al. On the relationship between spontaneous segregation of components in ternary Pt–Pd–Ni nanoparticles and the stability of core–shell nanostructures: Molecular dynamics study. *Colloid J*. 2025;**87**(4):547–559. https://doi.org/10.1134/S1061933X25600605
27. Zhi-Peng Wu, Caracciolo D.T., Maswadeh Y. et al. Alloying–realloying enabled high durability for Pt–Pd-3*d*-transition metal nanoparticle fuel cell catalysts. *Nat. Commun*. 2021;**12**:859. https://doi.org/10.1038/s41467-021-21017-6
28. Yu Zhang, Hui Li, Xintong Yan et al. Composition-controlled synthesis of Pt–Pd–Cu ternary metal nanoparticles for an enhanced electrocatalytic hydrogen evolution reaction. *Nanoscale*. 2025;**17**(23):14415–14423. https://doi.org/10.1039/D5NR01065A
29. Lakhno V.D. *Klastery v fizike, himii, biologii* [*Clusters in physics, chemistry, and biology*]. Izhevsk: Regular and Chaotic Dynamics, 2001. (In Russ.)
30. 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. *Comput. Phys. Commun*. 2022;**271**:108171. https://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108171
31. Zhou X.W., Johnson R.A., Wadley H.N.G. Misfit-energy-increasing dislocations in vapor-deposited CoFe/NiFe multilayers. *Phys. Rev. B*. 2004;**69**(14):144113. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.144113
32. Samsonov V.M., Talyzin I.V., Kartoshkin A.Y. et al. Prediction of segregation in binary metal nanoparticles: Thermodynamic and atomistic simulations. *Phys. Metals Metallogr.* 2019;**120**(6):578–583. https://doi.org/10.1134/S0031918X19060115
33. 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. *Appl. Phys. A*. 2022;**128**(9):826. https://doi.org/10.1007/s00339-022-05922-1
34. Samsonov V.M., Talyzin I.V., Vasilyev S.A. et al. Molecular dynamics modeling of contact melting in bimetallic nanosystems. *Russ. J. Phys. Chem. A*. 2025;**99**(2):375–384. https://doi.org/10.1134/S0036024424703412
35. Allen M.P., Tildesley D.J. *Computer Simulation of Liquids*. Oxford: Oxford University Press, 2017. https://doi.org/10.1093/oso/9780198803195.001.0001
36. Nose S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *J. Chem. Phys*. 1984;**81**(1):511–519. https://doi.org/10.1063/1.447334
37. Hawa T., Zachariah M.R. Coalescence kinetics of bare and hydrogen-coated silicon nanoparticles: A molecular dynamics study. *Phys. Rev. B*. 2005;**71**(16):165434. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.71.165434
38. Yue Qi, Çağin T., Johnson W.L. et al. Melting and crystallization in Ni nanoclusters: The mesoscale regime. *J. Chem. Phys*. 2001;**115**(1):385–394. https://doi.org/10.1063/1.1373664

39. Samsonov V.M., Bembel A.G., Shakulo O.V. et al. Comparative molecular dynamics study of melting and crystallization of Ni and Au nanoclusters. *Crystallogr. Rep*. 2014;**59**(4):580–585. https://doi.org/10.1134/S1063774514040166
40. Kofman R., Cheyssac P., Lereah Y. et al. Melting of clusters approaching 0D. *Eur. Phys. J. D.* 1999;**9**(1):441–444. https://doi.org/10.1007/s100530050475
41. Nepsha N.I., Sdobnyakov N.Yu., Samsonov V.M. et al. Atomistic simulation of segregation in ternary Pt–Pd–Ni nanoalloy. *J. Surf. Investig.* 2024;**18**(6);1388–1394. https://doi.org/10.1134/S1027451024701295
42. Perevezentsev V.N. The theory of evolution of the microstructure of superplastic alloys and ceramics. In: N. Ridley (ed.). *Superplasticity. 60 years after Pearson*. London: CRC Press, 1995.
43. Sdobnyakov N.Yu., Khazitonova M.A., Andriychuk A.P. et al. Issledovanie strukturnykh kharakteristik nanoklasterov medi v protsesse plavleniya i kristallizatsii [Investigation of the structural characteristics of the copper nanoclusters in melting/crysstallization process]. *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [*Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials*]. 2014;(6):353–361. (In Russ.) https://doi.org/10.26456/pcascnn/2014.6.353
44. Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO–the Open Visualization Tool. *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng*. 2010:**18**(1)015012. https://doi.org/10.1088/0965-0393/18/1/015012.
45. Akbarzadeh H., Mehrjouei E., Abbaspour M. et al. Melting behavior of bimetallic and trimetallic nanoparticles: A review of MD simulation studies. *Top. Curr. Chem*. 2021;**379**(3):22. https://doi.org/10.1007/s41061-021-00332-y
46. Gilroy K.D., Ruditskiy A., Hsin-Chieh Peng et al. Bimetallic nanocrystals: Syntheses, properties, and applications. *Chem. Rev.* 2016;**116**(18):10414–10472. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00211
47. Gawande M.B., Goswami A., Felpin F.-X. et al. Cu and Cu-based nanoparticles: Synthesis and applications in catalysis. *Chem. Rev.* 2016;**116**(6):3722–3811. https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00482
48. Tyurnina A.E., Shur V.Ya., Kozin R.V. et al. Synthesis and investigation of stable copper nanoparticle colloids. *Phys. Solid State*. 2014;**56**(7):1431–1437. https://doi.org/10.1134/S1063783414070324
49. Samsonov V.M., Talyzin I.V., Vasilyev S.A. et al. On surface pre-melting of metallic nanoparticles: molecular dynamics study. *J. Nanopart. Res.* 2023:**25**(6):105. https://doi.org/10.1007/s11051-023-05743-0
50. Pervikov A.V. Metal, metal composite, and composited nanoparticles obtained by electrical explosion of wires. *Nanobiotechnol. Rep*. 2021;**16**(4):401–420. https://doi.org/10.1134/S2635167621040091
51. Samsonov V.M., Talyzin I.V., Puytov V.V. et al. When mechanisms of coalescence and sintering at the nanoscale fundamentally differ: Molecular dynamics study. *J. Chem. Phys*. 2022;**156**(21):217302. https://doi.org/10.1063/5.0075748
52. Samsonov V., Lutsay A., Zhigunov D. et al. Self-assembly of three-shell nanostructures in initially homogeneous binary metallic nanoparticles: hybrid molecular dynamics/Monter-Carlo simulations. *Phys. B: Condens. Matter*. 2025;**718**:417898. https://doi.org/10.1016/j.physb.2025.417898
53. Jingshan S. Du, Wenjie Zhou, Rupich S.M. et al. Twin pathways: Discerning the origins of multiply twinned colloidal nanoparticles. *Angewandte Chemie*. 2021;**133**(13):6934–6939. https://doi.org/10.1002/ange.202015166
54. El koraychy E., Roncaglia C., Nelli D. et al. Growth mechanisms from tetrahedral seeds to multiply twinned Au nanoparticles revealed by atomistic simulations. *Nanoscale Horiz.* 2022;**7**(8):883–889. https://doi.org/10.1039/D1NH00599E
55. Hall B.D., Flüeli M., Monot R. et al. Multiply twinned structures in unsupported ultrafine silver particles observed by electron diffraction. *Phys. Rev. B.* 1991;**43**(5):3906. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.3906
56. Wells D.M., Rossi G., Ferrando R. et al. Metastability of the atomic structures of size-selected gold nanoparticles. *Nanoscale*. 2015:**7**(15):6498–6503. https://doi.org/10.1039/C4NR05811A

57. Reinhard D., Hall B.D., Ugarte D. et al. Size-independent fcc-to-icosahedral structural transition in unsupported silver clusters: An electron diffraction study of clusters produced by inert-gas aggregation. *Phys. Rev. B.* 1997;**55**(12):7868.
https://doi.org/10.1103/PhysRevB.55.7868

58. Reinhard D., Hall B.D., Berthoud P. et al. Size-dependent icosahedral-to-fcc structure change confirmed in unsupported nanometer-sized copper clusters. *Phys. Rev. Lett.* 1997;**79**(8):1459–1462.
https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.79.1459

59. Karakeyan I.V., Puitov V.V., Talyzin I.V. et al. Ikosaedricheskie metallicheskie nanoklastery: nizkotemperaturnye struktury ili struktury, predshestvuyushchie plavleniyu? [Icosahedral metallic nanoclusters: low-temperature structures or pre-melting ones?], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [*Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials*]. 2024;(16):468–480. (In Russ.)
https://doi.org/10.26456/pcascnn/2024.16.468

60. Canestrari N., Nelli D., Ferrando R. General theory for packing icosahedral shells into multi-component aggregates. *Nat. Commun*. 2025;**16**(1):1655.
https://doi.org/10.1038/s41467-025-56952-1

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Самсонов Владимир Михайлович — д-р физ.-мат. наук, проф., Тверской государственный университет, Тверь, Российская Федерация
E-mail: samsonoff@inbox.ru
https://orcid.org/0000-0003-2929-8069

Жигунов Дмитрий Владиславович — мл. науч. сотр., Тверской государственный университет, Тверь, Российская Федерация
E-mail: dmitry-jigunow@ya.ru
https://orcid.org/0009-0007-4745-0366

Синица Илья Петрович — студент, Тверской государственный университет, Тверь, Российская Федерация
E-mail: iliasinica1111@gmail.com
https://orcid.org/0009-0001-0472-6779

Васильев Сергей Александрович — канд. физ.-мат. наук, доц. каф., Тверской государственный университет, Тверь, Российская Федерация
E-mail: vsa812@yandex.ru
https://orcid.org/0000-0002-4918-8855

Пуйтов Владимир Владимирович — магистрант, Тверской государственный университет, Тверь, Российская Федерация
E-mail: vpuytov@mail.ru
https://orcid.org/0009-0008-6947-6847

Каракеян Игорь Владимирович — магистрант, Тверской государственный университет, Тверь, Российская Федерация
E-mail: pacheco.hell@mail.ru
https://orcid.org/0009-0007-0298-9472

ABOUT THE AUTHORS

Samsonov, Vladimir M. — Ph.D. (Physics and Mathematics), Full Professor, Professor at the Department of General Physics, Tver State University, Tver, Russian Federation
E-mail: samsonoff@inbox.ru
https://orcid.org/0000-0003-2929-8069

Zhigunov, Dmitry V. — Research Assistant, Tver State University, Tver, Russian Federation
E-mail: dmitry-jigunow@ya.ru
https://orcid.org/0009-0007-4745-0366

Sinitsa, Ilia P. — Bachelor's Degree student, Tver State University, Tver, Russian Federation
E-mail: iliasinica1111@gmail.com
https://orcid.org/0009-0001-0472-6779

Vasilyev, Sergey A.— Cand. Sc. (Physics and Mathematics), Associate Professor at the Department of Applied Physics, Tver State University, Tver, Russian Federation
E-mail: vsa812@yandex.ru
https://orcid.org/0000-0002-4918-8855

Puytov, Vladimir V. — Master's Degree student, Tver State University, Tver, Russian Federation
E-mail: vpuytov@mail.ru
https://orcid.org/0009-0008-6947-6847

Karakeyan, Igor V. — Master's Degree student, Tver State University, Tver, Russian Federation
E-mail: pacheco.hell@mail.ru
https://orcid.org/0009-0007-0298-9472

Поступила в редакцию 18.03.2026
После доработки 13.04.2026
Принята к публикации 15.04.2026

Received March 18, 2026
Revised April 13, 2026
Accepted April 15, 2026