

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования «Тверской государственный университет»

на правах рукописи

Богданов Сергей Сергеевич

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В БИНАРНЫХ
НАНОЧАСТИЦАХ ГЦК МЕТАЛЛОВ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ
ВОЗДЕЙСТВИИ: АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ**

1.3.8. – Физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:
кандидат физ.-мат. наук, доцент
Сдобняков Н.Ю.

Тверь – 2023

Оглавление

Введение.....	5
Глава 1. Современное состояние исследований структурных и термодинамических характеристик бинарных металлических наночастиц.....	21
1.1. Особенности структурных превращений и размерные эффекты в бинарных металлических наночастицах.....	21
1.2. О способах получения бинарных металлических наночастиц и описание процессов с их участием	33
1.3. Прикладной аспект исследования свойств бинарных металлических наночастиц	39
1.4. О закономерностях структурообразования в процессе охлаждения бинарных металлических наночастиц.....	45
1.5. К вопросу исследования условий стабильности/нестабильности бинарных наноструктур.....	50
1.6. Выводы к Главе 1.....	61
Глава 2. О методике проведения компьютерного эксперимента по моделированию процессов структурообразования в бинарных металлических наночастицах.....	63
2.1. Об альтернативных вычислительных методах, используемых при моделировании процессов структурообразования в бинарных металлических наночастицах.....	63
2.2. Об использовании потенциала сильной связи.....	67
2.3. Об алгоритме моделирования процесса избирательной коррозии в бинарных металлических наночастицах.....	69
2.4. Об алгоритме учета внешнего давления в процессе моделирования.....	71

2.5. О методике изучения структурных и термодинамических характеристик металлических наночастиц	75
2.5.1. К изучению температурных областей близи фазовых переходов, отвечающих плавлению и кристаллизации в бинарных металлических наночастицах.....	75
2.5.2. О методике исследование локальной структуры бинарных металлических наночастиц.....	82
2.6. Заключение к главе 2.....	86
Глава 3. О результатах компьютерного эксперимента процессов структурообразования в бинарных наночастицах.....	87
3.1. Закономерности структурообразования в бинарных наночастицах с малым размерным несоответствием атомов.....	87
3.2. Молекулярно-динамическое моделирование процесса формирования биметаллических наноструктур ядро-оболочка методом закалки бинарных наночастиц <i>Ni – Al</i>	93
3.3. К вопросу идентификации наноструктур ядро-оболочка по радиальным распределениям локальной плотности компонентов.....	110
3.4. О факторах, влияющих на процесс кристаллизации в бинарных наночастицах: внешнее давление, размерное несоответствие атомов, размерный эффект.....	119
3.4.1. Кристаллизация бинарных наночастиц: влияние размерного несоответствия атомов и внешнего давления.....	119
3.4.2. Влияние размерного эффекта на закономерности структурообразования в бинарных наночастицах <i>Au – Co</i>	125
3.5. Выводы к главе 3.....	132
Глава 4. Описание примеров синтеза биметаллических наночастиц и проблема их стабильности/нестабильности.....	134

4.1. О закономерностях формирования моно- и биметаллических наночастиц в процессе коалесценции	134
4.2. Избирательная коррозия как процесс структурообразования в бинарных наночастицах на основе платины $Cu-Pt$ и $Ni-Pt$	142
4.3. Об отдельных аспектах стабильности/нестабильности биметаллических наноструктур ядро-оболочка.....	156
4.4. Выводы к главе 4.....	163
Основные результаты и выводы.....	166
Статьи по теме диссертации из перечня ВАК или индексируемые в МБД Web of Science или Scopus.....	168
Список цитируемой литературы.....	171

Введение

Актуальность исследования. На протяжении последнего десятилетия большой интерес проявляется к биметаллическим наночастицам, т.е. к бинарным наночастицам с двумя достаточно четко разделенными нанофазами, каждая из которых полностью или преимущественно представлена одним из двух металлов [1, 2]. В первую очередь, речь идет о наноструктурах ядро-оболочка, в которых центральная часть (ядро) сферической формы в той или иной степени представлено одним из компонентов наносплава $A-B$, а оболочка – другим. В дальнейшем для таких структур будут использоваться обозначения $A@B$ и $B@A$, где первый символ соответствует ядру частицы, а второй – ее оболочке. В Янус-структурах A/B одна сторона (например, полусфера) представлена одним металлом, а вторая – другим. Возможны и более сложные типы биметаллических наноструктур, например, сложные оболочечные структуры (onion-like structures) или полое ядро-оболочка (hollow core-shell). Таким образом, вариативность структур позволяет получать композиции, обладающие специфическими физико-химическими свойствами, а изучение закономерностей и механизмов структурообразования в таких наносистемах является актуальной задачей.

Наноструктуры ядро-оболочка представляют интерес как с научной точки зрения, так и с точки зрения многочисленных потенциальных практических применений в различных областях нанотехнологий. В частности, наночастицы металлов, в том числе Al , используются в качестве компоненты твердого топлива, и даже тонкая оболочка из атомов Ni может значительно улучшить термохимические характеристики наночастиц Al . Однако, как было показано ранее [3], наноструктуры $Al@Ni$ должны быть менее стабильными, чем $Ni@Al$. Наноструктуры $Co@Au$ находят перспективные применения в медицине как в терапевтических, так и в диагностических целях. В частности, наночастицы магнитных металлов, в том числе Co , могут расширить возможности магнитно-ядерной томографии.

Однако, Co – токсичный металл, и оболочка из атомов Au поможет защитить пациента от токсического воздействия Co . Между тем, при анализе перспектив применения наночастиц, наносистем и наноструктурированных материалов следует учитывать, что в большинстве случаев они демонстрируют структурную нестабильность. В то же время, несмотря на важность проблемы стабильности/нестабильности наночастиц и наноматериалов, на сегодняшний день не существует какой-либо классификации проявлений нестабильности. Очевидно, что под термином «нестабильность» можно понимать как полный распад (распад на отдельные атомы), так и нестабильность структуры и свойств [4], хотя многие проявления нестабильности для наночастиц взаимосвязаны. Таким образом, выяснение условий образования наночастиц и наносистем с воспроизводимой стабильной структурой и свойствами является одной из актуальных задач физики наносистем. В частности, это важно для развития методологических основ нанотехнологий. Это касается, в частности, биметаллических частиц, включая структуры ядро-оболочка и Янус-структуры. В [5] экспериментально было обнаружено, что отжиг биметаллических наночастиц $Au@Co$ приводит к разрушению их биметаллической структуры, в то время как наночастицы $Co@Au$ сохраняют свою стабильность. Позднее, в [6] была выдвинута гипотеза о связи между степенью стабильности/нестабильности наноструктур $A@B$ или $B@A$ и спонтанной поверхностной сегрегацией одного из компонентов в биметаллических наночастицах $A-B$ с исходным равномерным распределением компонентов. А именно, термодинамическое и атомистическое моделирование показало, что в бинарных наночастицах $Au-Co$ должна иметь место поверхностная сегрегация Au , поскольку Au является низкоэнергетическим компонентом по сравнению с Co , т.е. характеризуется более низкими значениями энергии связи и поверхностного натяжения.

Биметаллическую наноструктуру $A@B$ можно рассматривать как

предельный случай выраженной поверхностной сегрегации компонента B в бинарной наночастице $A-B$, хотя, насколько нам известно, на сегодняшний день поверхностная сегрегация не используется как метод получения оболочечных наноструктур. Обычно сначала получают сферическую монометаллическую наночастицу в растворе или газовой среде, а затем ее покрывают оболочкой из атомов второго компонента [7]. Также используется явление избирательной коррозии, когда один из компонентов постепенно удаляется из поверхностного слоя бинарной наночастицы $A-B$, например, электрохимическим методом [8].

К настоящему времени проблема стабильности/нестабильности наночастиц не имеет даже четкой постановки и, соответственно, исчерпывающего решения, несмотря на ее значимость с фундаментальной и прикладной точек зрения. Стабильность/нестабильность наночастиц $A@B$ и $B@A$, с одной стороны, должна зависеть от метода их получения, но, с другой стороны, более важными факторами являются состав, структура, размер, температурный интервал, внешнее давление и другие параметры. Отметим доминирующую роль кинетических факторов, т.е., например, при низких температурах термодинамически нестабильные наноструктуры могут быть достаточно стабильными в течение определенных характерных времен.

Степень разработанности. Последнее десятилетие компьютерный эксперимент активно используется для моделирования структурных и фазовых превращений в наноразмерных системах, в частности, два основных альтернативных подхода: метод молекулярной динамики и метод Монте-Карло. Как уже было отмечено, формирование структур «ядро-оболочка» можно рассматривать как предельный случай сегрегации, отвечающий полному разделению компонентов бинарной системы. При этом лишь отдельные научные группы исследуют различные способы формирования оболочечных наноструктур, но в этих случаях сегрегационный аспект не рассматривается или подробно не анализируется. Отметим один из таких способов – избирательную коррозию (dealloying), дословно обозначающего

явление, противоположное легированию. При этом остается не ясным, способствует ли такой способ спонтанной сегрегации, противодействует ли тенденции к сегрегации другого компонента или же обеспечивает сегрегацию в системе, для которой спонтанная сегрегация вообще не характерна. В сложившихся условиях даже качественные методы прогнозирования структурных превращений, в том числе сегрегации в наночастицах, представляют технологический интерес. Таким образом, данное исследование посвящено выяснению закономерностей и механизмов структурных превращений в бинарных металлических наночастицах, состоящих из компонентов с разными физическими свойствами (температурами и теплотами фазовых переходов и т.д.), а также имеющих различное распределение компонентов. Изучение закономерностей и механизмов указанных процессов, а также способов управления ими можно рассматривать как развитие технологии порошковой нанометаллургии.

Объекты исследования. В качестве объектов моделирования нами рассматривались бинарные нанокластеры на основе золота, платины, кобальта, серебра, меди, алюминия, никеля различного размера и состава. Отметим сразу, что в современной научной литературе, в том числе англоязычных источниках термин биметаллические (bimetallic) и бинарные (binary) применительно к нанообъектам используются как синонимы. Тем не менее в дальнейшем мы будем использовать термин биметаллические наночастицы (нанокластеры) применительно к бинарным наночастицам с пространственно-разделенными (сегрегированными) компонентами, например, к биметаллическим наноструктурам ядро-оболочка.

Предмет исследования. Описание закономерностей и механизмов структурных превращений в бинарных наносплавах (с различным размерным несоответствием компонентов), идентификация процессов структурообразования, в том числе поверхностной сегрегации, оценка стабильности/нестабильности наночастиц.

Целью настоящей работы является исследование закономерностей и

механизмов структурообразования, в том числе сегрегационных явлений в бинарных металлических наночастицах, в частности, формирование структур типа «ядро-оболочка».

В работе были поставлены следующие **основные задачи исследования**:

1. Построение начальных конфигураций бинарных нанокластеров $Au-Ag$, $Co-Au$, $Ni-Al$, $Ni-Cu$, $Cu-Pt$, $Ni-Pt$, выбор параметров потенциала сильной связи для монометаллических компонентов и определение перекрёстных параметров.

2. Проведение серий компьютерных экспериментов по атомистическому моделированию структурных превращений в бинарных наночастицах $Au-Ag$ и $Co-Au$ различного состава и различного процентного соотношения компонентов.

3. Анализ факторов, влияющих на процесс кристаллизации в бинарных наночастицах $Co-Au$: внешнего давления, размерного несоответствия атомов, размерного эффекта, т.е. рассматриваемого размера наночастиц.

4. Изучение закономерностей, механизмов и условий спонтанного образования структур типа «ядро-оболочка» в процессе закалки на примере биметаллических наночастиц $Ni-Al$, а также идентификация наноструктур ядро-оболочка по радиальным распределениям локальной плотности компонентов.

5. Апробация и изучение компьютерных моделей различных вариантов технологии получения биметаллических наночастиц, в частности структур типа «ядро-оболочка», с использованием процессов коалесценции (для систем $Co-Au$, $Ni-Al$, $Ni-Cu$) и избирательной коррозии (для систем $Cu-Pt$, $Ni-Pt$).

6. Сопоставление полученных результатов с имеющимися экспериментальными данными и данными компьютерного моделирования.

Научная новизна работы:

1. Для исследования отдельных термодинамических и структурных характеристик бинарных наночастиц систематически использовался

комплексный подход, сочетающий использование двух альтернативных методов компьютерного моделирования: метода молекулярной динамики и метода Монте-Карло – с целью выявления специфических особенностей, исключения артефактов при реализации различных сценариев эволюции структуры бинарных наночастиц.

2. Описано влияние внешнего давления на процессы формирования фазового состава в бинарных металлических наноструктурах.

3. Показано, что сочетание размерного эффекта и величины внешнего давления позволяет получать бинарные металлические наноструктуры различного фазового состава, обладающие различными физико-химическими характеристиками. Понимание процессов, происходящих под действием высокого давления в бинарных металлических наночастицах, позволяет расширить наши представления о механизмах структурных и фазовых превращений [9].

4. Установлено влияние размерного несоответствия атомов, входящих в бинарную систему $Co-Au$ различного состава, а также внешнего давления на конечные конфигурации, охлажденные до температуры 100 К.

5. Впервые два альтернативных метода компьютерного моделирования (метод молекулярной динамики (МД) и метод Монте-Карло (МК)) были использованы для моделирования процесса избирательной коррозии в бинарных наночастицах на основе платины ($Cu-Pt$ и $Ni-Pt$), т.е. апробировалась методика синтеза наночастиц $Cu-Pt$ и $Ni-Pt$ с необходимой/контролируемой структурой.

6. Установлена условность понятий стабильности и нестабильности одной из наноструктур $A@B$ или $B@A$. Так, до определённой температуры стабильными могут быть обе структуры – $A@B$ и $B@A$, при увеличении температуры возможны различные сценарии потери стабильности (распад, формирование структуры с равномерным распределением компонент). В данной работе проведена более детальная верификация сформулированной в [6, 10] гипотезы (о стабильности одной из двух наноструктур $A@B$ или

$B@A$, оболочка которой соответствует компоненте, которая спонтанно сегрегирует к поверхности бинарных наночастиц $A-B$), включая выявление возможных отклонений от нее и поиск альтернативных сценариев проявления нестабильности структур ядро-оболочка.

7. Выявлены факторы, способствующие самосборке наноструктур ядро-оболочка на примере биметаллических наночастиц $Ni-Al$: спонтанная сегрегация одного из компонентов, оптимальные значения температуры отжига и скорости закалки должны определить конечную структуру биметаллических наночастиц, полученных не только закалкой бинарных металлических наночастиц с исходным однородным распределением компонентов, но и биметаллических наночастиц, полученных другими экспериментальными способами [11].

8. Описаны результаты моделирования двух технологических процессов – коалесценции и избирательной коррозии, результатом которых является получение биметаллических наночастиц со структурой ядро-оболочка. Показано, что характер коалесценции во многом определяется способностью к поверхностной сегрегации одного из компонентов, а в результате избирательной коррозии можно получить нанопористую структуру ядро-оболочка.

Теоретическая и практическая значимость работы:

1. Установлены закономерности процесса структурообразования на примере бинарной металлической наносистемы $Au-Ag$ эквиатомного состава при различных внешних давлениях. Установлено, что на процесс образования локальной ОЦК фазы внешнее давление влияет слабо, также как и размерный фактор. При этом соотношение между ГЦК, ГПУ и икосаэдрической фазами может существенно меняться как под влиянием внешнего давления, так и размерного фактора.

2. Выбор бинарной металлической наносистемы с определённым соотношением атомных радиусов в сочетании с регулированием величины внешнего давления позволяет получать бинарные металлические

наносплавы различной структуры и фазового состава. Соответственно, получаемые наночастицы будут обладать различными структурными и физическими характеристиками. Для наносистемы $Au-Co$ определены основные структурные мотивы.

3. Два альтернативных метода атомистического моделирования (МК и МД) адекватно воспроизводят процесс избирательной коррозии в бинарных наночастицах на основе платины $Cu-Pt/Ni-Pt$. Показано, что избирательная коррозия не должна заметным образом менять состав центральной части частицы, а ее ядро отчасти сохраняет структуру бинарного наносплава. По мере удаления атомов Cu/Ni возрастает степень дефектности частицы, которая в целом приобретает поверхностную структуру, отличную от структуры наночастиц того же размера, не подвергавшихся избирательной коррозии.

4. С целью преодоления условности понятий стабильности и нестабильности одной из наноструктур, $A@B$ или $B@A$, предложено считать менее стабильной или просто нестабильной ту из двух инверсных структур, которая теряет стабильность при более низкой температуре. При этом возможны различные сценарии потери стабильности (переход структуры ядро-оболочка в бинарную наночастицу с равномерным распределением компонентов; переход наноструктуры $A@B$ в Янус-структуру; распад наночастицы $A@B$ на нанокластеры меньшего размера).

5. По результатам МД экспериментов с использованием потенциала сильной связи установлено, что в результате быстрого охлаждения (заковки) биметаллических наночастиц $Ni-Al$ образуются биметаллические наноструктуры с оболочкой из атомов Al . Определено оптимальное значение начальной температуры ($T_0=1000$ К) для процесса заковки. Использование данного значения T_0 позволяет обнаружить как выраженную поверхностную сегрегацию атомов Al , так и высокую скорость структурной перестройки наночастиц с исходным однородным распределением компонентов. При этом выбор более высокой температуры привел бы к уменьшению эффекта

поверхностной сегрегации на этапе отжига, а более низкой – к замедлению процесса сегрегации как на стадии отжига, так и на стадии закалки.

6. Результаты компьютерных экспериментов с использованием альтернативных методов (МК и МД) позволяют рекомендовать использование процессов коалесценции и избирательной коррозии как способов получения биметаллических наночастиц со структурой ядро-оболочка. При этом процесс избирательной коррозии позволяет также контролировать степень пористости таких наночастиц.

Методология и методы исследования. Предлагаемый подход к компьютерному моделированию бинарных металлических наночастиц заключается в использовании альтернативных подходов к атомистическому моделированию (МД и МК), тщательным анализом и отбором параметров многочастичных потенциалов с учетом результатов *ab initio* и имеющихся экспериментальных данных по однокомпонентным и бинарным металлическим наночастицам. Метод МД отвечает моделированию в режиме реального времени и основывается на решении системы уравнений второго закона Ньютона для всех атомов, входящих в исследуемую систему. Обычно применяемый изотермический вариант МД предполагает дополнение основного метода моделирования специальной компьютерной программой, называемой термостатом и обеспечивающей поддержание заданной температуры без заметного вмешательства в фазовую траекторию системы. Метод МК отвечает статистическому (вероятностному) моделированию, при котором каждому атому (по очереди) задается произвольное смещение, величина которого определяется псевдослучайными числами, генерируемыми специальной программой – генератором псевдослучайных чисел. Если потенциальная энергия атома в новом положении ниже, чем в исходном, то новое положение принимается. Если же энергия в новом положении выше, то оно может принято с определенной вероятностью. Наиболее широко применяется схема Метрополиса, при которой псевдослучайное число сравнивается с фактором Больцмана, т.е. с

экспонентой от разности энергий, деленной на kT (k – постоянная Больцмана, T – абсолютная температура). Такой подход повышает достоверность получаемых результатов, позволяет при использовании собственных тщательно разработанных программ более гибко изучать специфические закономерности структурных и фазовых превращений в моно- и бинарных металлических наносистемах с использованием ПО [12].

Личный вклад автора. Все основные результаты диссертационной работы получены при активном и непосредственном участии автора. Лично автором получены и проанализированы результаты моделирования процессов структурообразования в бинарных металлических наночастицах, самостоятельно проведены расчеты и анализ соответствующих термодинамических и структурных характеристик. Установлены и описаны параметры, управляющие процессами структурообразования в бинарных металлических нанокластерах. Изучены закономерности механизмов и условий спонтанного образования структур типа «ядро-оболочка», а также закономерности и механизмы процессов коалесценции и избирательной коррозии, их взаимосвязи с закономерностями и механизмами спонтанной сегрегации. Совместно с научным руководителем Н.Ю. Сдобняковым и сотрудниками кафедры общей физики ТвГУ были подготовлены и оформлены рукописи статей, список опубликованных работ представлен далее. Автор неоднократно представлял результаты диссертационной работы на международных и всероссийских конференциях.

Положения, выносимые на защиту:

1. Управляющим параметром при формировании внутренней структуры бинарных металлических наночастиц $Co-Au$ является не только температура или скорость ее изменения, но и внешнее давление.

2. В результате быстрого охлаждения (закалки) бинарных металлических наночастиц $Ni-Al$ с равномерным исходным распределением компонентов образуются биметаллические наноструктуры с оболочкой из атомов Al . Показано, что данный процесс чувствителен к выбору начальной

температуры.

3. Использование радиальных распределений плотностей компонентов (на примере структур ядро-оболочка $Ni@Al$) позволило разработать подход к идентификации мезоскопической и интегральной структуры бинарных металлических наночастиц.

4. Оба альтернативных типа созданных наноструктур ядро-оболочка $A@B$ и $B@A$ могут быть стабильными в определенном интервале температур. Используя критерий термической стабильности, нестабильной предлагается считать ту из двух альтернативных структур, которая теряет стабильность при более низкой температуре.

5. Процессы коалесценции и избирательной коррозии могут быть использованы как эффективные способы получения биметаллических наночастиц со структурой ядро-оболочка и нанопористых структур.

Обоснованность и достоверность полученных в работе результатов обуславливается как корректностью постановки задач исследования, так и апробированным потенциалом межатомных взаимодействий – потенциалом сильной связи. Кроме того, для решения поставленных задач исследования использовались две независимо разработанных нами компьютерные программы, основывающиеся на применении метода изотермической молекулярной динамики и метода Монте-Карло. При использовании МД моделирования термостатирование осуществлялось по методу Андерсена. Используемая метод Монте-Карло программа, основана на схеме Метрополиса. Полученные результаты проходили комплексный анализ – использовались ресурсы зарегистрированных компьютерных программ, в том числе собственных, а также стороннего программного обеспечения (ПО) Ovito [12]. Представленные результаты компьютерных экспериментов усреднялись по серии расчетов, погрешность которых находится в пределах 3%.

Все проведенные расчеты в рамках компьютерного эксперимента являются воспроизводимыми, используемая модель применительно к

исследуемым задачам адекватна и тщательно апробирована.

Результаты исследований были получены в рамках выполнения работ по гранту РФФИ № 20-33-9029 «Сегрегационные явления в биметаллических металлических нанокластерах и наноструктурированных материалах: атомистическое моделирование» (исполнитель проекта) и получили положительную оценку в ходе научной экспертизы. Тематика диссертации соответствует тематикам государственного задания в сфере научной деятельности (проекты № 0817-2020-0007 и № 0817-2023-0006). Также ряд результатов наших компьютерных экспериментов и следствия из них согласуются с имеющимися экспериментальными данными, результатами компьютерного моделирования альтернативными методами, проведенного другими авторами, а также теоретическими результатами.

Апробация работы. Основные результаты были представлены на следующих конференциях: VI Всероссийская конференции молодых ученых (Томск, 11-13 мая 2016 г.), VIII, X Международные научно-технические конференции (Нальчик, 30 мая - 4 июня 2016, 3-8 июня 2019 г.), XVII Всероссийская школа-семинар по проблемам физики конденсированного состояния (Екатеринбург, 15-22 ноября 2016 г.), Международная научно-техническая конференция «INTERMATIC-2016» (Москва, 21-25 ноября 2016 г.), 4-ая Международная научно-практическая конференция (Курск, 23-25 мая 2017 г.), 20-ый Международный симпозиум «Упорядочение в минералах и сплавах ОМА-20 (Ростов-на-Дону – пос. Южный, 10-15 сентября 2017 г.), IX Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика», (Тверь, 20-24 мая 2019 г.), Конференция с международным участием «Электронно-лучевые технологии» КЭЛТ (30 сентября - 3 октября 2019 г.), X Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика», (Великий Новгород, 25-29 мая 2020 г.), Первый междисциплинарный научный конгресс «Фазовые переходы и Новые материал» PT&NM (1-10 сентября 2020 г.), XI Международная научная конференция «Химическая

термодинамика и кинетика» (Великий Новгород, 17-21 мая 2021 г.), X Международная школа, посвященная 10-летию лаборатории «Физика прочности и интеллектуальные диагностические системы» (Тольятти, 13-17 сентября 2021 г.), XXXIII Симпозиум «Современная химическая физика» (Туапсе, 24 сентября - 4 октября 2021 г.), XII Международная научно-техническая конференция «Микро- и нанотехнологии в электронике» (Нальчик, 31 мая - 5 июня 2021 г.), XVI Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых (Екатеринбург, 25-27 марта 2022 г.), 60-я Международная научная студенческая конференция (Новосибирск, 10-20 апреля 2022 г.), XXIII международная конференция по химической термодинамике (Казань, 22-27 августа 2022 г.), XII Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика» (Тверь, 16-20 мая 2022 г.), XXXIV симпозиум «Современная химическая физика» (Туапсе, 16-25 сентября 2022 г.).

Публикации. По теме исследований с участием автора опубликовано 12 статей, входящих в перечень ВАК или индексируемых в международных базах данных Web of Science и Scopus, получены 3 свидетельства о государственной регистрации программ на ЭВМ, перечень которых приведен в конце диссертации.

Соответствие паспорту специальности. Диссертационная работа соответствует следующим пунктам паспорта научной специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния:

1. Теоретическое и экспериментальное изучение физической природы и свойств неорганических и органических соединений как в кристаллическом (моно- и поликристаллы), так и в аморфном состоянии, в том числе композитов и гетероструктур, в зависимости от их химического, изотопного состава, температуры и давления.
2. Теоретическое и экспериментальное исследование физических свойств, упорядоченных и неупорядоченных неорганических и органических систем, включая классические и квантовые жидкости, стекла различной природы,

дисперсные и квантовые системы, системы пониженной размерности.

5. Разработка математических моделей построения фазовых диаграмм состояния и прогнозирование изменения физических свойств конденсированных веществ в зависимости от внешних условий их нахождения.

Структура и объём работы. Данная диссертация состоит из введения, четырех глав, основных результатов и выводов, а также списка цитируемой литературы, включающего 196 наименований. Объём работы составляет 195 страниц, включая 71 иллюстрацию и 7 таблиц.

Во *введении* показана актуальность темы диссертации, приведен краткий обзор статей, описывающий как современное состояние исследуемой области, так и конкретное место, которое данная работа занимает в ней. Помимо этого, сформулированы цели и задачи диссертации, перечислены полученные результаты, продемонстрирована их научно-практическая ценность, а также показаны их обоснованность и достоверность. И наконец, во *введении* приведены положения, выносимые на защиту, и в кратком изложении описано содержание разделов диссертации.

В *первой главе* представлен обзор основных литературных источников, позволяющий оценить современное состояние исследований структурных и термодинамических характеристик бинарных металлических наночастиц. В частности, рассмотрены особенности структурных превращений, размерные эффекты и способы получения бинарных металлических наночастиц, описаны процессы с их участием, приведены некоторые закономерности структурообразования в процессе охлаждения бинарных металлических наночастиц, рассмотрен аспект проявления стабильности/нестабильности для таких объектов исследования.

Во *второй главе* описана методика проведения компьютерного эксперимента в бинарных металлических наночастицах. В частности, рассмотрены вопросы применения потенциала сильной связи для описания взаимодействия в бинарных металлических наночастицах. Рассмотрены

особенности проведения компьютерного эксперимента при моделировании процесса избирательной коррозии, а также учета внешнего давления и его влияния на процессы структурообразования в бинарных металлических наночастицах. Обсуждены некоторые аспекты изучения температурных областей вблизи фазовых переходов, отвечающих плавлению и кристаллизации в металлических наночастицах и идентификации локальной структуры бинарных металлических наночастиц.

Третья глава занимает центральное место в диссертации и посвящена изучению закономерностей структурообразования в бинарных металлических наночастицах (произведена оценка влияния размерного несоответствия атомов и внешнего давления), особенностей процесса кристаллизации в бинарных металлических наноструктурах под внешним давлением на примере бинарной металлической наносистемы $Au-Co$, размерных эффектов при структурообразовании в бинарных металлических наночастицах, а также описанию молекулярно-динамических экспериментов по моделированию процесса формирования биметаллических наноструктур ядро-оболочка методом закалки на примере биметаллических наночастиц $Ni-Al$. Кроме того, рассмотрены вопросы идентификации наноструктур ядро-оболочка по радиальным распределениям локальной плотности компонентов.

Четвертая глава, несмотря на свое вспомогательное значение, содержит важные результаты по описания процессов коалесценции и избирательной коррозии, которые могут быть использованы для синтеза биметаллических структур заданной конфигурации, в том числе систем по типу ядро-оболочка, а также более сложных оболочечных структур (onion-like structures) или полое ядро-оболочка (hollow core-shell). Кроме того, результаты, описанные в данной главе, представляют интерес с методологической точки зрения, поскольку вносят вклад в описание факторов стабильности/нестабильности биметаллических наноструктур ядро-оболочка.

Завершается работа *основными результатами и выводами*.

Благодарность. Автор выражает признательность научному руководителю доценту кафедры общей физики, к. ф.-м. н. Н.Ю. Сдобнякову, совместно с которым проводились исследования и подготовлен ряд публикаций по теме данной диссертационной работы. Автор также благодарен коллегам за обсуждение результатов работы на научных конференциях и семинарах. Автор и его научный руководитель выражают признательность за плодотворное сотрудничество проф. В.М. Самсонову, н.с. В.С. Мясниченко (в том числе за предоставление авторского программного обеспечения для проведения исследований), к.ф.-м.н. А.Ю. Колосову, к.ф.-м.н. Д.Н. Соколову и к.ф.-м.н. И.В. Талызину. Также автор выражает признательность д.ф.-м.н. П.В. Комарову за внимание к работе и ряд ценных замечаний.

Глава 1. Современное состояние исследований структурных и термодинамических характеристик бинарных металлических наночастиц

1.1. Особенности структурных превращений и размерные эффекты в бинарных металлических наночастицах

Бинарные металлические наночастицы обладают многими специфическими электрическими, магнитными, оптическими, химическими и физическими свойствами, которые отличаются от объемного материала. Различия свойств возникает из-за высокого отношения площади поверхности к объему, присущему нанометровому масштабу. Некоторые из типичных современных применений бинарных металлических наночастиц включают катализ, биосенсоры и использование в качестве средств доставки лекарств. Понимание и использование этих свойств требует точных экспериментальных методов и методов компьютерного моделирования. Экспериментальные наблюдения за наночастицами очень сложны из-за задействованных коротких масштабов длины и времени. Процессы и реакции на таком уровне протекают очень быстро, менее 1 мс, что затрудняет прямые измерения. Поэтому, на сегодняшний день, доминирующим фактором в оценке свойств наночастиц является компьютерное моделирование.

При этом термин «бинарные наночастицы» начал активно использоваться в конце XX века, а технологии исследования имели обширный экспериментальный характер [13]. Одним из широко используемых – метод просвечивающей электронной микроскопии (ТЕМ – transmission electron microscopy). Этот метод незаменим для исследования металлических наночастиц. Наночастицы металлов, особенно состоящие из элементов тяжелых (благородных) металлов, дают высокий контраст, когда частицы диспергированы на тонких углеродных пленках, поддерживаемых металлическими сетками. Для более наглядного изучения используется метод просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения

(HRTEM – high-resolution transmission electron microscopy), который может предоставить информацию не только о размере и форме наночастиц, но и о кристаллографии бинарной металлической наночастицы. А при использовании энергодисперсионного рентгеновского микроанализа (EDX – energy dispersive X-ray) в сочетании с результатами просвечивающей электронной микроскопии, можно получить информацию о локализованных элементах. В свою очередь, использование наблюдения в УФ и видимом спектрах может быть полезным дополнением к другим методам определения характеристик бинарных металлических наночастиц. Инфракрасная спектроскопия широко применяется для исследования химии поверхности адсорбированных малых молекул. Например, ИК-спектроскопия *CO* на поверхности бинарных металлических наночастиц также может дать некоторую информацию о структуре.

Еще одним способом изучения является использование рентгеновской дифракции, которая в свою очередь позволяет получить структурную информацию о наночастицах, включая качественную информацию об элементах. Структура расширенного поглощения рентгеновских лучей (EXAFS – extended X-ray absorption fine structure) – один из самых мощных методов для получения детальной структуры материалов конечного размера и, в частности, бинарных металлических наночастиц. Конкретный спектр поглощения рентгеновского излучения каждого элемента содержит различную информацию, такую как идентичность, плотность электронов, окружающих конкретный металл, поглощающий рентгеновские лучи, и их межатомные расстояния, вовлеченные в различные координационные сферы.

Помимо экспериментальных работ по исследованию бинарных металлических наночастиц, активно развивались и теоретические. В работе [14] авторы путем компьютерного моделирования исследовали предпочтительные структуры для бинарных металлических наночастиц различного состава. Для моделирования 45 комбинаций бинарных металлических наночастиц, состоящих из 10 различных металлов

использовались методы Монте-Карло (МК) и молекулярной динамики (МД). Основным методом моделирования был МД, а МК служил в качестве дополнения для нахождения равновесных структур. Авторы [14] в программном комплексе LAMMPS из облака атомов, путем минимизации потенциальной энергии собирали бинарные металлические наночастицы, а затем к полученным наночастицам применялся метод МК для нахождения равновесных состояний.

В ходе анализа получившихся бинарных металлических наночастиц были идентифицированы 4 основные структуры: смешанная, низкоупорядоченная «ядро-оболочка», высокоупорядоченная «ядро-оболочка» и Янус-структура. В качестве примеров на рис. 1 показаны результаты моделирования для бинарных металлических наночастиц эквиатомного состава.

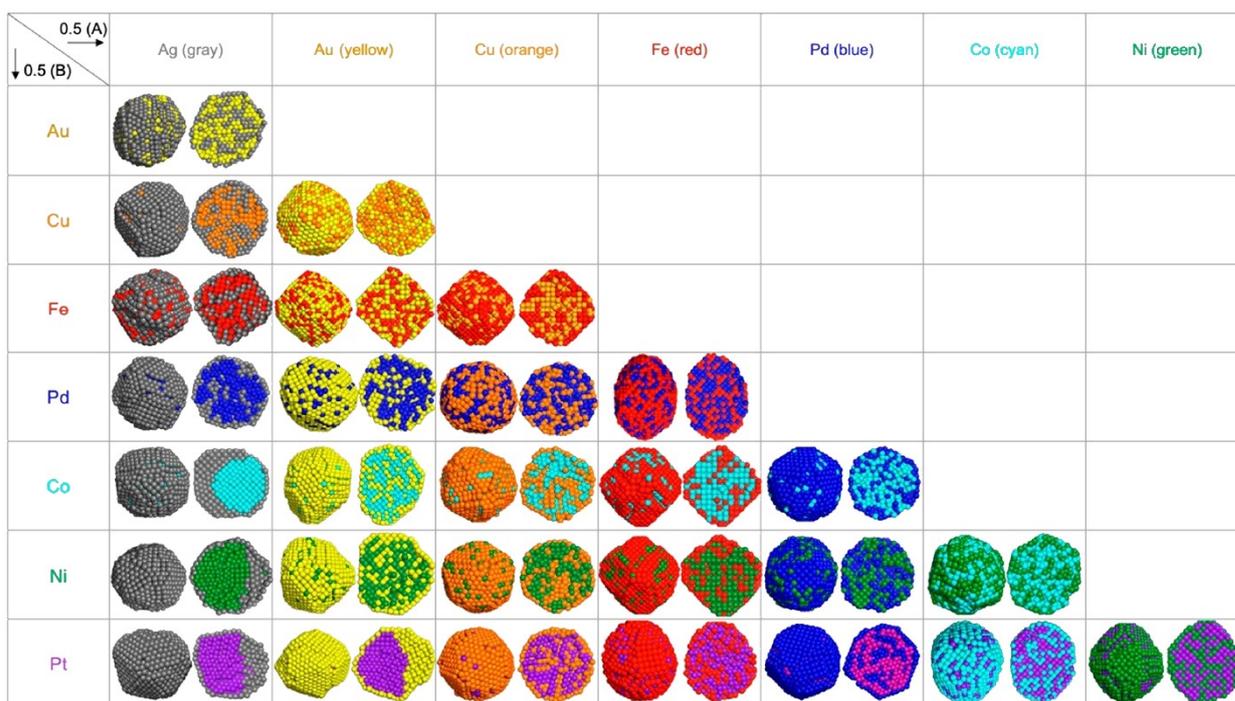


Рис. 1. Примеры результатов комбинированного МД/МК моделирования для эквиатомного состава в бинарных металлических наночастицах [14]. В [14] исследован диапазон размеров от 1 до 10 нм.

Также было исследовано влияние размера и состава начальных

конфигураций наночастиц на их конечную структуру. Сегрегация к поверхности и тенденция к образованию структуры «ядро-оболочка» зависит от избытка или недостатка металла, «выходящего» на поверхность. Изменение процентного соотношения металлов в бинарной наночастице также влияло на конечную структуру.

В работе [15] химически синтезированные наночастицы $Cu - Au$ были исследованы с помощью ПЭМ. Характерный размер частиц составлял 2-6 нм. Данные наночастицы проявляли нестабильность под действием пучка электронов высокой плотности, и наблюдалась морфологическая (структурная) эволюция. Также было установлено, что усеченный октаэдр является формой, соответствующей термодинамическому равновесному состоянию. Наночастицы $Cu - Au$ с формой усеченного октаэдра имеют монокристаллическую ГЦК-структуру. Под действием электронного пучка наблюдается коалесценция двух таких наночастиц $Cu - Au$, которые образуют более крупную частицу с аналогичной структурой (см. рис. 2).

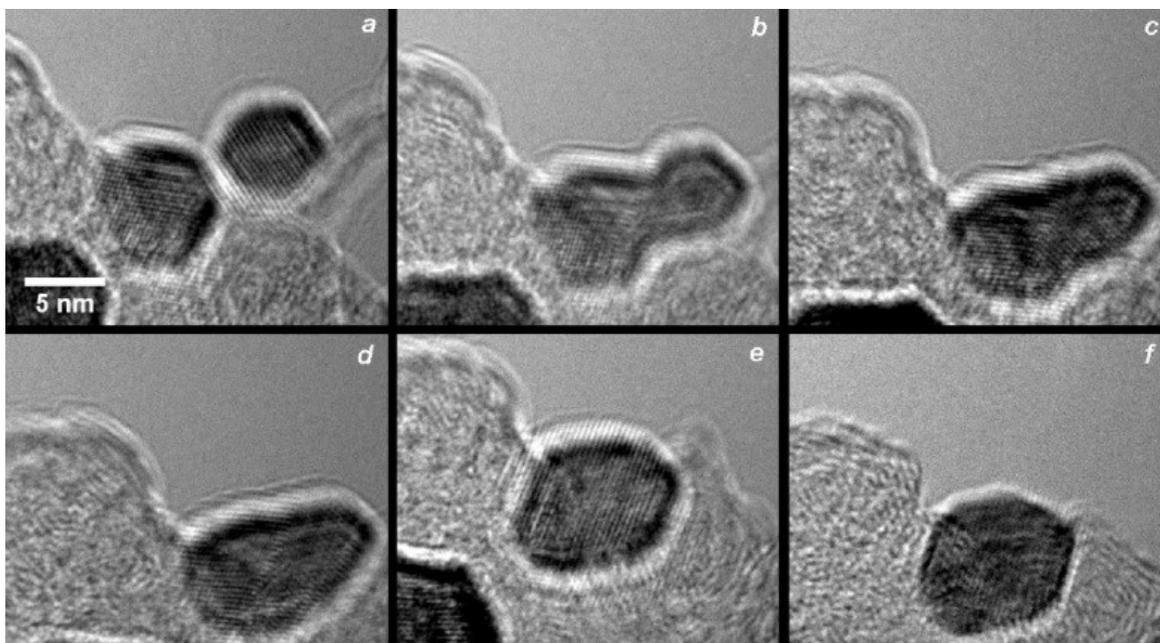


Рис. 2. Коалесценция двух наночастиц с формой усеченного октаэдра и образование под действием электронного пучка новой, более крупной частицы. Алфавитный порядок (a)-(f) соответствует временной последовательности, длительность процесса составляла около 20 минут [15].

Морфология наночастиц с формой усеченного октаэдра преобладает в широком диапазоне размеров (от 1 до 12 нм) как наиболее стабильная для наночастиц *Cu – Au*. Моделирование 38-атомных наночастиц *Cu – Au* с использованием генетического алгоритма также указывает на высокую стабильность ГЦК-подобных структур.

Форма и размер наночастиц в начальных конфигурациях играет важную роль не только для конечных структур, но также влияет на такой параметр, как температура плавления. В работе [16] предложена модель, позволяющая определять температуру плавления металлических наночастиц в зависимости от размера и формы за счет введения коэффициента формы. Авторы [16] показали, что форма наночастиц может влиять на их температуру плавления, причем роль такого эффекта увеличивается с уменьшением размера наночастиц (см. рис. 3).

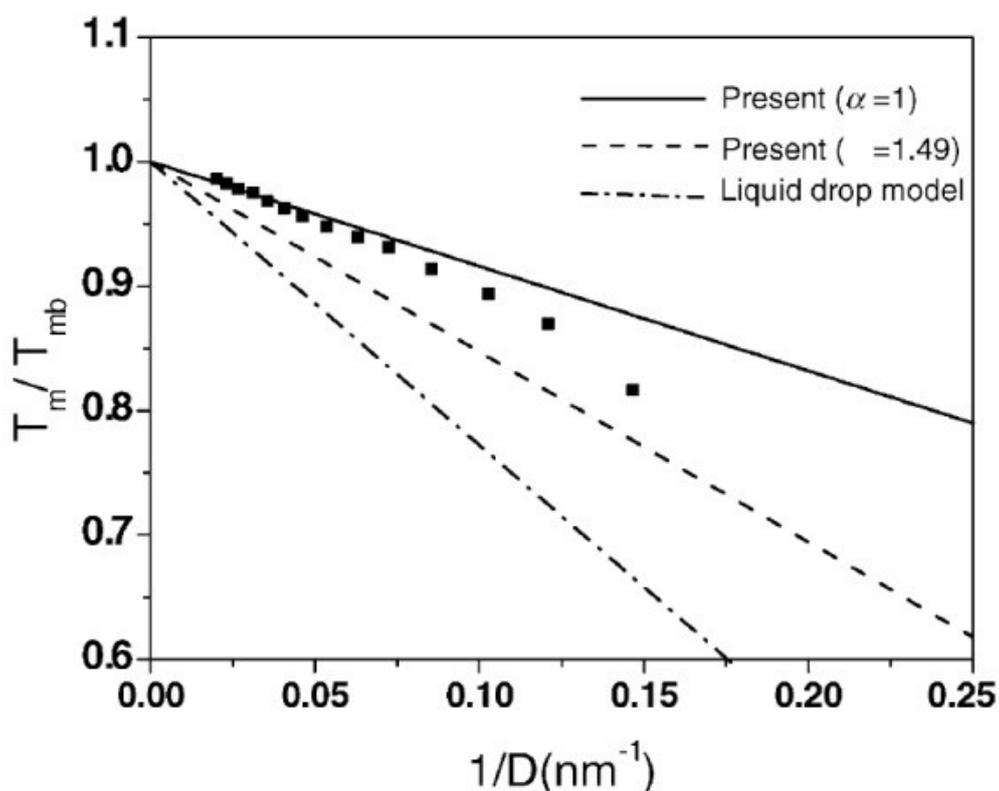


Рис. 3. Зависимость температуры плавления от обратного диаметра наночастицы олова. Символ (■) обозначает экспериментальные данные [14].

Однако, такой подход довольно плохо описывает экспериментальные данные, так как не учитывается нелинейность зависимости $T_m(1/D)$, в отличие от работы [17], в которых соотношения для T_m носят более сложный характер, нежели соотношение, предложенное в [16]:

$$T_m = T_{mb} \left(1 - 6\alpha \frac{r}{D} \right), \quad (1.1)$$

где α – коэффициент формы, T_{mb} – температура плавления соответствующего объемного материала, D – диаметр наночастицы, r – радиус атома.

Размерный эффект может быть характерен и для других физических характеристик наночастиц. Так, в работе [18] с помощью сканирующего нанокалориметра измерена скрытая теплота плавления ΔH_m для наночастиц олова, образующихся при испарении на инертной подложке в диапазоне радиусов от 5 до 50 нм. Наблюдалось снижение ΔH_m от размера наночастиц (см. рис. 4). Зависимость нормализованной теплоты плавления от размера наночастиц интерпретируется как плавление твердого ядра, следующее за постепенным плавлением поверхности для мелких наночастиц.

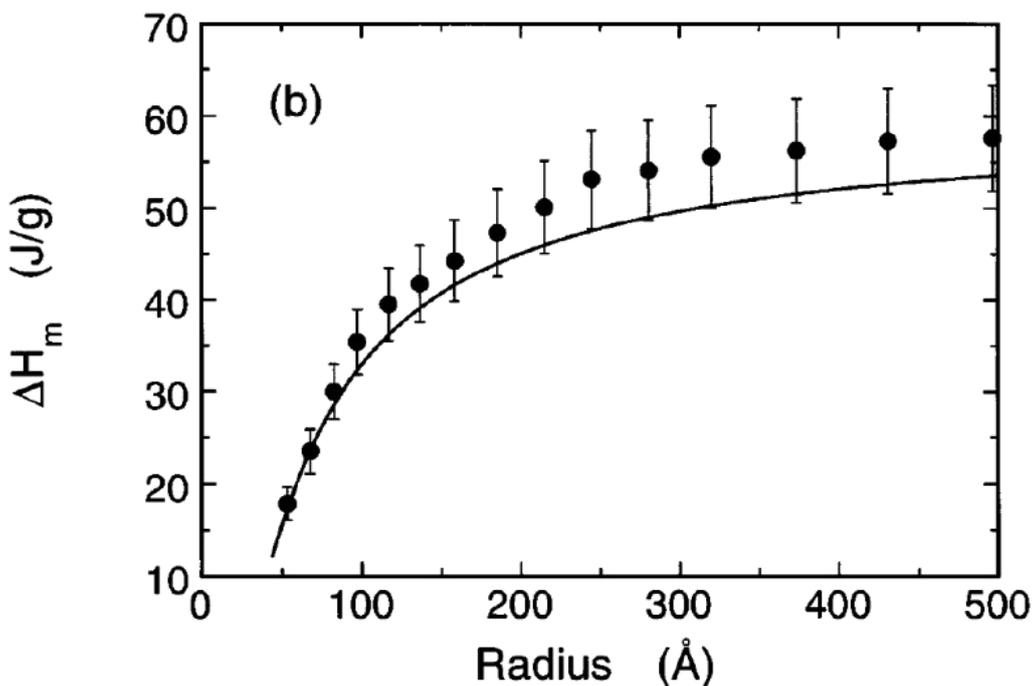


Рис. 4. Размерная зависимость скрытой теплоты плавления ΔH_m для наночастиц олова [18].

Используя МД моделирование, авторы [19] исследовали влияние размера и состава на структурные и термодинамические свойства бинарных наночастиц $(Al_{100-x}Fe_x)_N$. Были рассмотрены возможные магические размеры и разные композиции. Комплексно анализировались следующие характеристики наночастиц: калорические кривые, среднеквадратические смещения, функции радиального распределения, локальная структура, теплоемкости, температуры плавления, изменение радиусов и доли поверхностных атомов.

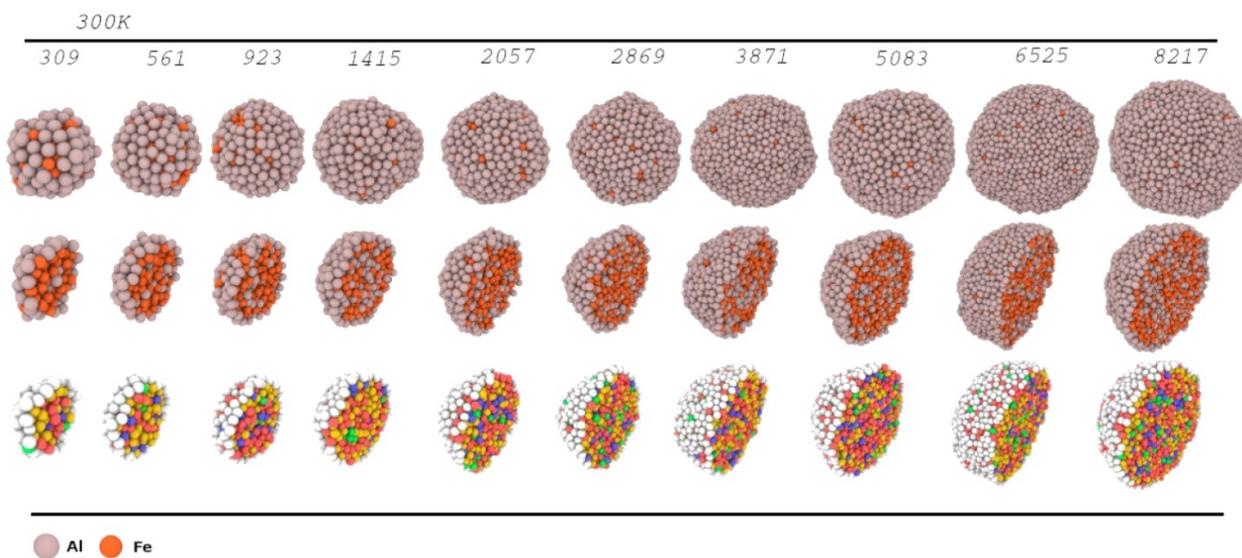


Рис. 5. Мгновенные конфигурации бинарных наночастиц $(Al_{50}Fe_{50})_N$ при температуре 300 К (N – полное число атомов). Перспектива и наклонные виды поперечного сечения. Цветом показано локальное окружение с использованием ПО [12]. Синие атомы – ОЦК, зеленые – ГЦК, красные – ГПУ, желтые – ИК ядра, белые – нераспознанные [19].

Для наночастиц $Al_{50}Fe_{50}$ наблюдалась линейная зависимость размерной зависимости температуры плавления от обратного диаметра $T_m(1/D)$. Аналогичная тенденция была обнаружена для монометаллических

наночастиц Al и Fe . Такое поведение при плавлении было обнаружено путем анализа структуры и расчета коэффициента самодиффузии для бинарных наночастиц $Al_{50}Fe_{50}$. При этом процедура охлаждения не показала фазового перехода, приводящего к кристаллизации наночастиц $Al_{50}Fe_{50}$. Вместо этого, структурный анализ обнаружил неупорядоченные твердые наночастицы с локальными участками ОЦК, ГПУ и икосаэдрических (ИК) ядер при комнатной температуре (см. рис. 5). Также была обнаружена размерная зависимость энергий когезии для наночастиц $Al_{50}Fe_{50}$, которая имеет квадратичный характер.

За прошедшие годы было предложено множество различных моделей плавления наночастиц. Те модели, которые основаны на двухфазном подходе, соответствующем подходу Гиббса к фазовым превращениям 1 рода, можно сгруппировать в три различные категории: гомогенное плавление, поверхностное предварительное плавление (предплавление), зародышеобразование и рост жидкой фазы (см. рис. 6).

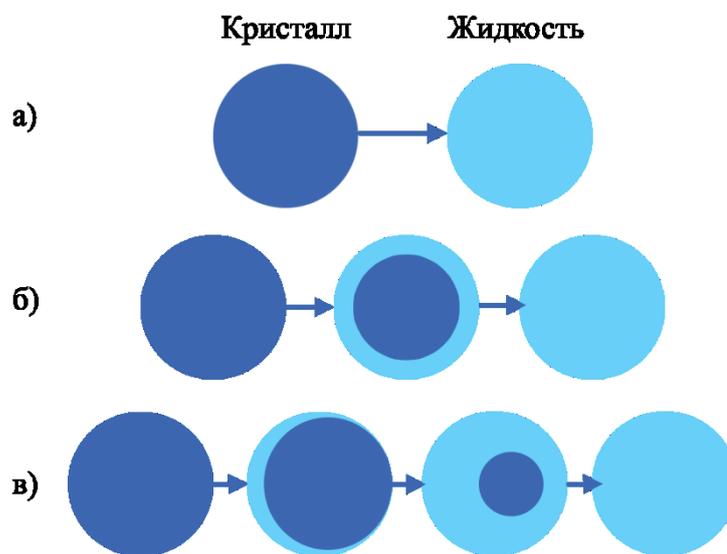


Рис. 6. Различия трех основных категорий моделей, касающихся переходной фазы при протекании фазового перехода (плавления), а) – гомогенное плавление, б) – предплавление поверхностного слоя, в) – зародышеобразование и рост жидкой фазы [20].

Различные базовые допущения для этих категорий моделей изменяют переходный процесс фазового превращения, т.е. способ изменения преобразованного объема от нулевой объемной доли в начале преобразования, до охвата всего объема в конце преобразования. Недавние экспериментальные результаты, касающиеся начала плавления тщательно подготовленных модельных систем, указывают на инициирование плавления на поверхности и образование предрасплавленных пленок при температурах, близких, но все же ниже температуры плавления объемных фаз. В некоторых экспериментах материал тщательно готовился таким образом, чтобы на его поверхности не было плоских или линейных дефектов. В таких случаях наблюдение предварительно расплавленной пленки указывало бы на модели второго типа.

Обзор [21] посвящен структурным свойствам наносплавов слабо смешивающихся металлов, которые представляют собой структуры с ярко выраженной сегрегацией, такие как ядро-оболочка и Янус-структуры. Основное внимание уделялось выделению зависимых от размера и состава переходов между этими структурами. Так, было выяснено, что некоторые переходы могут объясняться нарушением симметрии, вызванной накоплением напряжения на атомном уровне и его последующим освобождением. Несколько систем, таких как $Ag - Cu$, $Ag - Co$, $Ag - Ni$, $Au - Co$, $Au - Pt$ и $Ir - Pt$, рассматривались путем сравнения результатов моделирования с экспериментальными наблюдениями и простыми аналитическими моделями. После анализа структур с самой низкой энергией, которые представляли собой равновесные конфигурации при достаточно низких температурах, рассматривались высокотемпературные эффекты и эффекты кинетики роста.

Концепция нарушения симметрии естественным образом возникает при анализе результатов расчетов слабо смешиваемых систем с размерным несоответствием атомов. Рассматривались следующие структурные переходы, являющиеся примерами нарушения симметрии [21]:

– переход с участием икосаэдров в структурах $A@B$, где преобладают атомы металла A , при котором симметрия оболочки нарушается с увеличением размера наночастиц, либо из-за того, что атомы A начинают появляться на поверхности, либо из-за реструктуризации самой оболочки в сторону структуры анти-Маккея;

– переход от оболочек анти-Маккея к киральным в структурах, где преобладают атомы A , при котором все зеркальные симметрии нарушаются, но сохраняются вращательные симметрии;

– морфологическая нестабильность икосаэдрических ядер в структуре с высоким содержанием атомов B , при которой центрированные симметричные ядра меняют форму на нецентральные формы с низкой симметрией;

– стабилизация смещенных от центра низко симметричных ядер в декаэдрических и ГЦК наночастицах;

– стабилизация киральных кластеров в $Co@Au$ и асимметричных декаэдров в кластерах $Pt@Au$.

В большинстве случаев возникновение нарушения симметрии можно объяснить накоплением деформации и ее последующим высвобождением в структуре с более низкой симметрией. Некоторые результаты моделирования хорошо согласуются с экспериментальными данными, в то время как некоторые другие результаты все еще находятся на стадии прогнозов, а некоторые системы экспериментально демонстрируют поведение, которое еще не объясняется моделированием, например, образование смешанных наночастиц $Au-Co$.

В работе [22] показано, что уравнивание атомного давления является критерием, который может помочь в рационализации общих тенденций структурных превращений в бинарных наночастицах, в которых составляющие элементы имеют малую величину несоответствия решетки. Эти превращения включают нарушение симметрии атомных оболочек в

усеченных ГЦК октаэдрах, в декаэдрах, а также в икосаэдрах Маккея и анти-Маккея. Более того, уравнивание давления является движущей силой возникновения морфологической нестабильности икосаэдрических ядер. Отмечается, что для систем $A@B$, в которых атомы A меньше, чем атомы B , часто можно выделить структуры, склонные к структурным превращениям под действием напряжений, положительного давления в поверхностных атомах или отрицательного давления в атомах ядра. Положительное давление сигнализирует о плоскостном сжатии поверхностных атомов, которого обычно можно избежать с помощью какой-либо реконструкции поверхности, а отрицательное давление сигнализирует о растягивающем напряжении на малых атомах ядра наночастицы, которое можно снять, заменив их более крупными атомами A .

Классическая теория нуклеации предсказывает, что бинарная система, не смешивающаяся в объеме, но должна стать смешиваемой в наномасштабе, при уменьшении ее размера ниже критического. В работе [23] авторы решают проблему смешиваемости в наносплавах используя комбинацию *ab-initio* и атомистических расчетов, разрабатывая подход статистической механики к затратам свободной энергии на формирование агрегатов с разделением фаз. Авторы применяют этот подход к спорному случаю наносплавов $Au-Co$. Система $Au-Co$ не смешивается в объеме, но экспериментально было получено большое разнообразие конфигураций наночастиц, как разделенных по фазам, так и смешанных. Показано, что это обусловлено наличием в наночастицах предпочтительных центров зародышеобразования, которые снижают затраты свободной энергии на фазовое разделение по сравнению с объемными системами.

Изучение термодинамических и структурных характеристик наночастиц, а также размерной зависимости температур плавления и кристаллизации производилось в работах [24-27] с использованием собственных программных комплексов для компьютерного моделирования на основе методов МК и МД.

Работа [28] показывает, что исключение вклада электронной релаксации свободных атомов (free-atom electronic-relaxation) из экспериментальных значений энергий когезии приводит к линейным корреляциям полученных энергий связи с температурами плавления и энтальпиями, а также с обратными коэффициентами теплового расширения, особенно для ГЦК-переходных металлов. Описание закономерностей поверхностной сегрегации в сплавах $Cu-Pd$ и $Au-Pd$ на основе модифицированного расчета энергии гораздо лучше согласуются с экспериментальными результатами, полученными при рассеянии низкоэнергетических ионов (low-energy ion scattering spectroscopy) по сравнению с использованием значений энергии когезии. Результаты проведенного исследования демонстрируют, что использование значений энергии когезии при моделировании структурных превращений в переходных металлах и сплавах может привести к довольно неточным и даже вводящим в заблуждение результатам. Исключение из рассмотрения вклада электронной релаксации свободных атомов является решением проблемы, которая не была должным образом рассмотрена во многих аналогичных исследованиях.

1.2. О способах получения бинарных металлических наночастиц и описание процессов с их участием

В последнее время для синтеза бинарных металлических наночастиц были разработаны различные синтетические методы, такие как термическое разложение, реакции гальванического замещения, реакции восстановления, индуцированные благородными металлами, и т.д. [29-30]. Тем не менее, синтез бинарных и полиметаллических наночастиц с желаемой морфологией и составом по-прежнему является сложной задачей из-за трудностей контроля кинетики зародышеобразования. Существует достаточно много методов получения наночастиц, которые можно разделить по способу их получения и стабилизации на химические, физические и механические, а также по типу формирования на сборку наночастиц из отдельных атомов и дробление частиц до наноразмеров.

К химическим методам получения наночастиц можно отнести методы, описанные выше, а также метод избирательной коррозии (*dealloying*). Это простой и эффективный метод получения нанопористых металлов с достаточно интересными физико-химическими и механическими свойствами. В процессе избирательной коррозии менее благородный металл (с меньшим электрохимическим потенциалом) выборочно удаляется из сплава, в то время как атомы более благородного металла реорганизуются в четко определенную структуру, состоящую из наноразмерных пор. В работе [31] метод избирательной коррозии применялся для синтеза наночастиц меди. Наноразмерный порошок, состоящий из оксалата меди и оксалата марганца, был приготовлен методом химического синтеза, после таблетирования он был спечен при высокой температуре в трубчатой печи в атмосфере азота для получения сплава $Cu - MnO$. Затем марганец удалялся с помощью избирательной коррозии для получения нанопористой меди.

В работе [32] на примере наночастиц сплава $Au - Ag$ (см. рис. 7) и реакции выделения водорода в качестве модельной системы исследовалось

влияние параметров циклической вольтамперометрии на каталитическую активность при избирательной коррозии. Увеличение количества циклов вначале приводит к снижению содержания серебра и резкому повышению каталитической активности. Дополнительное удаление примесей увеличивает пористость наночастиц, незначительно изменяя их состав за счет поверхностного движения атомов. Поскольку это сопровождается коалесценцией наночастиц, при интенсивном повторении цикла происходит снижение каталитической активности. Этот промежуток между формированием пористости и коалесценцией наночастиц является оптимальным для постпроизводства нанокатализаторов.

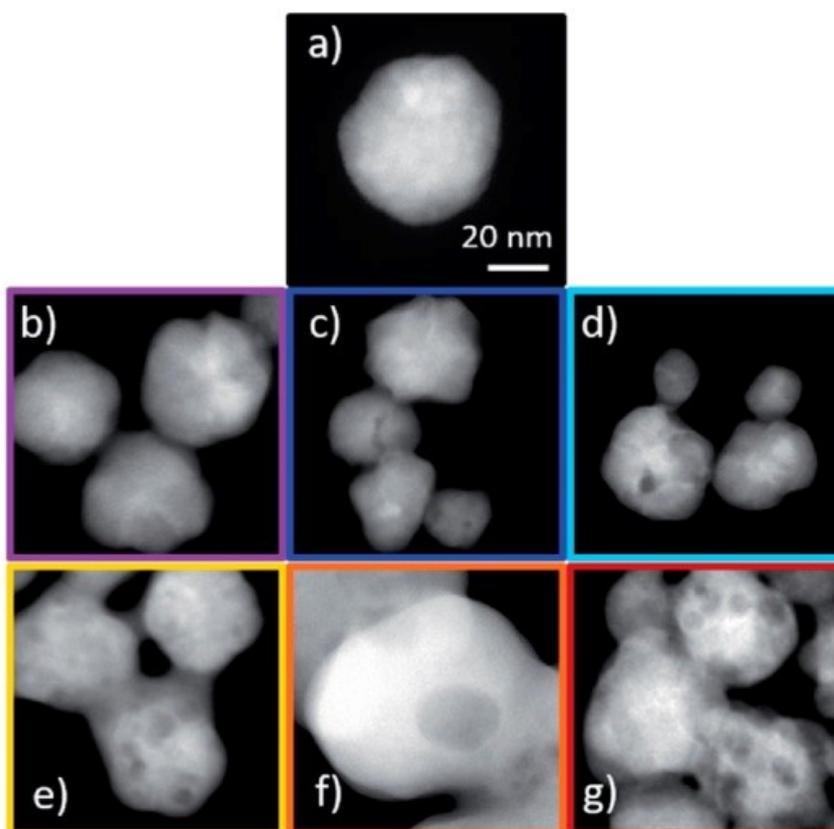


Рис. 7. Увеличенные изображения сканирующего растрового электронного микроскопа (STEM – scanning transmission electron microscopy) различных образцов при избирательной коррозии. (a) Необработанные наночастицы $Ag_{80}Au_{20}$, (b) после 0,5 циклов, (c) после 100 циклов, (d) после 500 циклов, (e) после 1000 циклов, (f) после 2000 циклов, и (g) после 4000 циклов. Масштабная линейка одинакова для всех изображений [32].

Кроме кристаллических наночастиц существует возможность создавать и аморфные наночастицы [33]. Традиционные методы синтеза легко приводят к загрязнению получаемого продукта и ограничениям по размеру, что в значительной степени сужает область его применения. В последние годы лазерная абляция в жидкости (LAL – laser ablation in liquid) и лазерная фрагментация в жидкости (LFL – laser fragmentation in liquid) в качестве экологичных и масштабируемых методологий синтеза коллоидов вызвали большой энтузиазм в производстве сверхчистых кристаллических наночастиц, в то же время они также демонстрируют многообещающий потенциал для производства и аморфных наночастиц. Тем не менее, для аморфизации в таких методах все еще отсутствуют достаточные правила, касающиеся механизма и критериев формирования.

В работе [34] исследуется процесс синтеза наночастиц с помощью лазерной абляции в жидкости. На рис. 8 а показан снимок окончательных конфигураций, полученных через 5,5 нс после лазерного импульса, при моделировании массивной мишени из серебра, облученной в воде лазерным импульсом длительностью 10 пс, при поглощенной плотности энергии 600 мДж/см².

На снимке показана только часть расчетной наносистемы от 450 до 715 нм относительно исходной поверхности мишени серебра. Атомы на снимке окрашены локальной температурой. На рис. 8 b зависимость от времени средней температуры атомов, принадлежащих одной из трех наночастиц, образовавшихся в результате разрыва жидкой наноструи. На рис. 8 c показан процесс кристаллизации в самой верхней наночастице диаметром 15 нм, выбрасываемой из жидкой наноструи. Атомы окрашены в соответствии с их локальным структурным окружением, так что ГЦК, ГПУ и ОЦК атомы окрашены в зеленый, красный и синий цвета соответственно, а атомы, принадлежащие расплавленным частям наночастиц, кристаллическим дефектам и свободным поверхностям не окрашены.

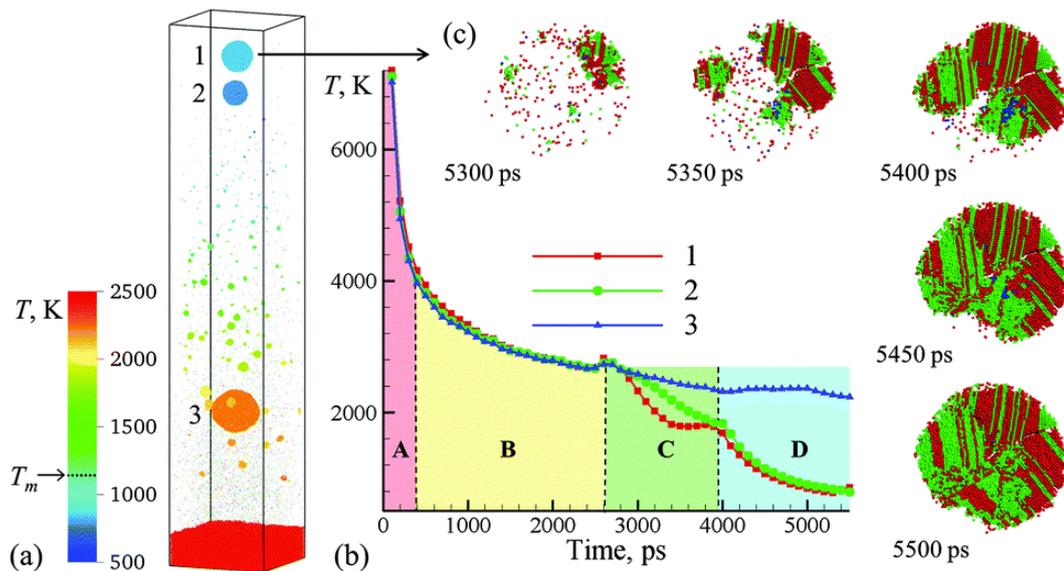


Рис. 8. Атомистическое моделирование лазерной абляции длительностью 10 пс мишени серебра в воде. Снимок конечной конфигурации на 5500 пс с изменением температуры и процессом дефектной кристаллизации наночастиц [34].

В работе [35] наночастицы создавались с помощью совместного электрического взрыва проволочек (ЭВП) для бинарных систем $Nb - Al$ и $Nb - Ag$. Для получения бинарных наночастиц $Nb - Al$ и $Nb - Ag$ использовался единичный взрыв двух проволочек соответствующих металлов в атмосфере аргона. Единичный взрыв позволял исключить влияние на кинетику коалесценции кластеров таких параметров как энергия ударных волн и тепловыделение при взрыве проволочек, характерных для импульсного режима ЭВП. С целью варьирования размеров и температуры кластеров $Nb - Al$ и $Nb - Ag$ к моменту их коагуляции, взрыв проволочек проводился на различном расстоянии между ними: 0 см – скрученные проволочки, 1, 3, 5 и 8 см – две параллельные проволочки в горизонтальной плоскости. Наночастицы, образовавшиеся в результате коагуляции и коалесценции кластеров, самопроизвольно осаждались на сеточку для просвечивающей электронной микроскопии, размещенную в нижней точке горизонтальной цилиндрической камеры, в которой осуществлялся взрыв

проволочек. Через 24 часа сеточка с наночастицами извлекалась из камеры и помещалась в колонну микроскопа (см. рис. 9).

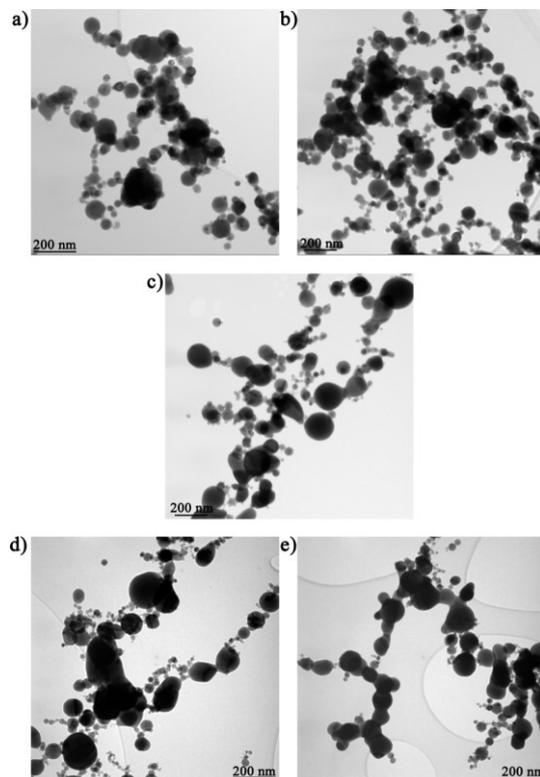


Рис. 9. Микрофотографии и элементный состав бинарных наночастиц $Nb - Ag$: a – 0 см, b – 1 см, c – 3 см, d – 5 см, e – 8 см [35].

Также в работе [35] было проведено компьютерное моделирование этих наносистем с использованием двух альтернативных методов МД и МК. Было установлено, что в результате коалесценции отдельных наночастиц Nb и Al , а также Nb и Ag образуются более сложные структуры, чем «ядро-оболочка», а именно луковичные (onion-like) структуры (см. рис. 10).

В работе [36] бинарные наночастицы $Ni - Cu$ были успешно синтезированы путем сжигания модифицированного раствора на воздухе с использованием глицина в качестве топлива и охарактеризованы различными методами. Исследование показало, что синтезированные частицы представляют собой тонко связанные между собой кристаллиты металлов $Ni - Cu$. Моделирование процесса образования наночастиц методом МК

показало возможность различной начальной конфигурации шейки и взаимного расположения наночастиц, что приводит к различным возможным конечным энергетически допустимым конфигурациям с различными кристаллическими фазами. Установлено, что повышение температуры после образования шейки может привести к явлениям сегрегации в наночастицах, интенсивность которых будет зависеть от разности поверхностной энергии кристаллитов *Cu* и *Ni*. Обнаруженная возможность формирования биметаллических наночастиц из различных взаимных исходных конфигураций, демонстрирует способность создания как пространственно-симметричных, так и асимметричных структур. Описанный подход и результаты исследования могут быть использованы для разработки составов и эффективных методов синтеза полиметаллических наноматериалов для катализаторов, сенсоров и других приложений.

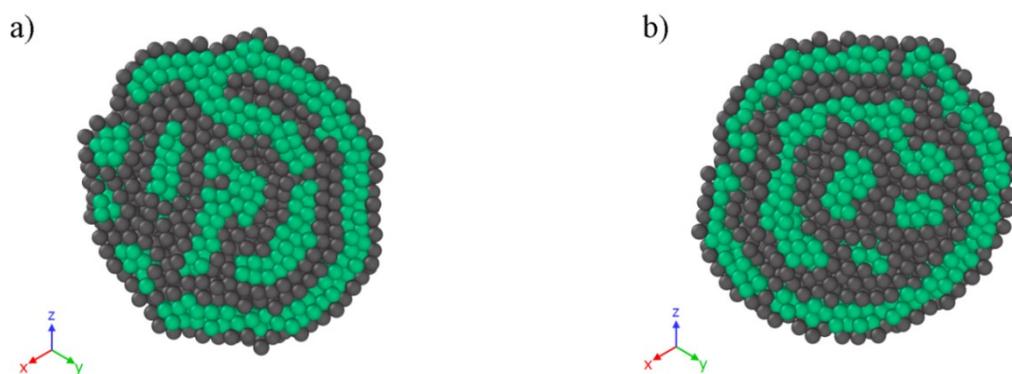


Рис. 10. Распределение компонентов наночастиц $Nb_{2964} - Ag_{2964}$ после охлаждения, представленных в экваториальном разрезе. Метод моделирования: а – МК, б – МД. Атомы ниобия зеленые, а атомы серебра серые [35].

1.3. Прикладной аспект исследования свойств бинарных металлических наночастиц

В последнее десятилетие было приложено много усилий по экспериментальному и теоретическому изучению бинарных наночастиц и наносистем из-за их резких различий в свойствах и поведении относительно массивных фаз бинарных металлических сплавов. Физико-химические свойства получаемых материалов напрямую зависят от их структуры, химического состава и температуры, при которой они используются. Прежде всего, интерес к бинарным металлическим наночастицам обуславливается перспективами их применения в качестве катализаторов. При этом важной проблемой остаётся изучение поверхностного состава, особенно «активных зон», в которых происходит элементарный акт катализа [37]. Так как на реакционную способность бинарных металлических наночастиц существенно влияет их размер, форма и состав, то выяснение зависимости структуры поверхностных слоёв наночастиц (сегрегации) от их формы, размера и состава представляет большой интерес, как с точки зрения фундаментальной науки, так и с позиций многочисленных практических приложений. К таким наночастицам можно отнести $Pd - Pt$ и $Co - Pt$, которые имеют высокую каталитическую активность [38, 39].

Также в работе [40], представлены примеры использования бинарных наночастиц $Cu - Pt$ в катализаторах $Cu - Pt / C$. Были синтезированы нанесенные электрокатализаторы с различным характером распределения компонентов в бинарных наночастицах $Cu - Pt$, входящих в их состав. Анализ изменений Фурье-образов экспериментальных EXAFS-спектров Pt и Cu , а также значений структурных параметров, полученных в результате их фитинга до и после обработки материалов в растворе кислоты, позволил установить зависимость атомного строения наночастиц $Cu - Pt$ от условий синтеза и степень влияния постобработки.

В [41] процесс сегрегации в системе $Cu - Pt$ изучался в серии

компьютерных экспериментов методом МК для широкого диапазона размеров, форм, состава и температуры. Было обнаружено, что как сегрегация *Cu* на поверхности, так и химическое упорядочение в ядре являются общими правилами и обычно конкурируют друг с другом. Установлено, что, несмотря на различные исследованные морфологии, большинство типов упорядоченных фаз в области ядра совпадают с объемными сплавами.

Поверхностная сегрегация является критической проблемой, влияющей на свойства поверхности бинарных металлических наночастиц и, следовательно, на разработку бинарных электрокатализаторов. Авторы [42] изучили изменение электронного и композиционного строения электрокатализаторов *Ni–Pt* с 44%-ной долей *Ni* при многократном прохождении процесса избирательной коррозии. Сравнивая поверхности, обогащенные *Pt*, образованные с использованием гидрохинона и серной кислоты в качестве выщелачивающего агента, обнаружено, что они проявляют самую высокую активность реакции восстановления кислорода после двукратного повторения обработки. В частности, было установлено, что если серная кислота вызывает неконтролируемое растворение кластеров *Ni*, то уникальная селективность гидрохинона позволяет преимущественно растворять атомы никеля, сплавленные с платиной.

Проблеме поверхностной сегрегации посвящен обзор [43]. Для достижения высокоэффективного электрокатализа бинарных металлических наночастиц необходимо учитывать их поверхностные свойства и реакцию на окружающую среду. В настоящее время много усилий было направлено на синтез бинарных металлических наночастиц с регулируемой формой и составом для катализа. Однако, в большинстве случаев, поверхностная сегрегация, вызывающая различные поверхностные свойства, игнорировалась. Изучение поверхностной сегрегации предоставит ряд многообещающих подходов для точного контроля свойств поверхности бинарных металлических наночастиц, что гораздо более важно для

получения эффективных катализаторов и повышения каталитической активности.

Используя *in situ* синхротронную рентгеновскую дифракцию с временным разрешением, авторы [44] исследовали структурные свойства наноразмерных катализаторов, подвергающихся различным термическим обработкам. Наноразмерное сплавление и фазовые превращения в физических смесях ультратонких наночастиц *Pd* и *Cu* исследовались в режиме реального времени с помощью синхротронной рентгеновской дифракции *in situ* и дополненной просвечивающей электронной микроскопией высокого разрешения (HRTEM) *ex situ*. Наночастицы *Pd – Cu* интересны тем, что они оказались более эффективными в качестве катализаторов в реакции окисления этанола, чем монометаллические катализаторы на основе палладия. Было обнаружено, что сочетание взаимодействия металлического носителя и реакционноспособной среды определяет тепловую эволюцию и окончательную структуру этой бинарной системы. Состав приготовленной смеси *Pd : Cu* в этом исследовании был 34% *Pd* и 66% *Cu*. При 573 К наночастицы, нанесенные на кремнезем и технический углерод, смешивались с образованием химически упорядоченной фазы сплава типа *CsCl* (B2). Фаза B2 превращается в неупорядоченный ГЦК-сплав при более высокой температуре (723 К). Наночастицы сплава, нанесенные на кремнезем и технический углерод, однородны по объему, но были обнаружены признаки обогащения поверхности палладием. А при нанесении на оксид алюминия два металла расслаивались при 573 К с образованием почти чистых ГЦК-фаз *Cu* и *Pd*. При дальнейшем отжиге смеси на оксиде алюминия выше 873 К два металла взаимодействовали друг с другом, образуя два различных неупорядоченных сплава составов 30% и 90% *Pd*. Атмосфера отжига также играла важную роль в структурной эволюции этих бинарных наночастиц. Наночастицы, отожженные в формовочном газе получались крупнее, чем наночастицы,

отожженные в гелии, за счет восстановления поверхностных оксидов, что способствует процессам коалесценции и спеканию.

Как описано в работе [45], существуют различные типы структур, которые могут принимать бинарные наночастицы в зависимости от упорядочения атомов двух металлов. Структуры таких наночастиц можно разделить на смешанные и сегрегированные, а методы их получения на одновременные и последовательные. К одновременным можно отнести: совместное восстановление, сонохимический синтез, термическое разложение, микроволновое облучение и радиолитический синтез, а к последовательным методам – рост наночастиц на зародышах (seed-mediated growth method) и т.д. Бинарные металлические наночастицы, полученные с помощью этих методов, используются в различных областях медицины и биологии, которые варьируются от диагностики до терапии. Бинарные металлические наночастицы с плазмонными свойствами, такие как композиты $Au/Ag/Cu$, обычно используются в качестве плазмонных биосенсоров из-за чувствительности их локализованного поверхностного плазмонного резонанса (ЛППР) к окружающей среде (см. рис. 11).

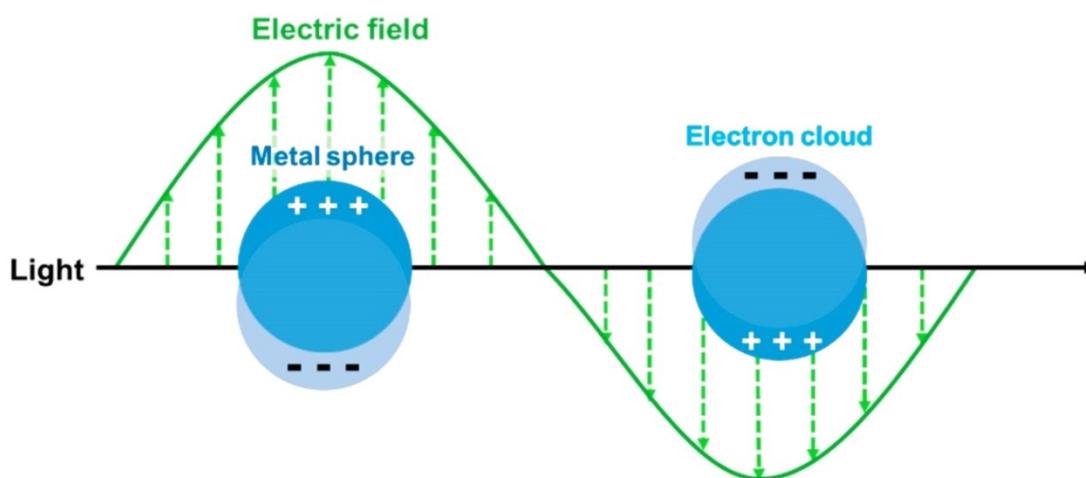


Рис. 11. Локализованные поверхностные плазмонные колебания в наночастицах благородных металлов [45].

Большинство методов визуализации, таких как магнитно-резонансная томография, компьютерная томография и двойная модальная визуализация,

требуют использования контрастного вещества. Из-за магнитной природы бинарных наночастиц, в состав которых входят атомы Fe , Co , Ni , существует возможность использовать их в качестве контрастных агентов в методах визуализации. Кроме того, магнитоплазмонные материалы, такие как $Au - Fe$, полезны в мультимодальных методах биологического обнаружения и визуализации благодаря их комбинированным оптическим и магнитным свойствам.

Как плазмонные, так и магнитные бинарные металлические наночастицы используются в терапевтических целях, включая гипертермию и доставку лекарств. Используя преимущество настраиваемого ЛППР, для бинарных соединений на основе Au или Fe , можно нацеливать лечение на определенные клетки, не повреждая окружающие ткани. Кроме того, было доказано, что наночастицы на основе золота являются отличными кандидатами для доставки лекарств из-за их биосовместимости. Более того, материалы на основе железа, в сочетании с чувствительными к изменению pH или температур покрытиями, можно контролировать с помощью магнитного поля для целенаправленного высвобождения лекарств. Оптические и магнитные свойства, присущие бинарным металлическим наночастицам, делают их перспективными материалами для повышения эффективности диагностических и терапевтических применений (см. рис. 12) [45].

Также бинарные металлические наночастицы находят свое применение и в других технологических приложениях, таких как: аккумуляция энергии, включая хранение водорода, создание сенсоров, суперконденсаторов и материалов, стойких к радиации и др. Вместе с тем, экспериментальные результаты, описывающие структуру и свойства бинарных металлических наночастиц, пока опережают их теоретическую интерпретацию и развитие компьютерного эксперимента в этой области исследований. Соответственно, остается ряд открытых вопросов, а полученные экспериментальные результаты должным образом не осмыслены

и не систематизированы. При этом стоит отметить, что условия проведения эксперимента могут быть скорректированы с учетом имеющихся теоретических моделей и результатов компьютерных экспериментов.



Рис. 12. Блок-схема синтеза и свойств бинарных металлических наночастиц для применения в биологии и медицине.

1.4. О закономерностях структурообразования в процессе охлаждения бинарных металлических наночастиц

Кристаллизация металлов – интересное, с научной точки зрения, явление, которое привлекло значительный интерес за последние несколько десятилетий. Это связано с неожиданным поведением бинарных металлических наночастиц в процессе кристаллизации, поскольку они могут охлаждаться значительно ниже их температуры плавления и выдерживать высокую степень переохлаждения в течение гораздо более длительного периода времени, прежде чем в конечном итоге произойдет кристаллизация. Это необычное свойство было приписано способности металлов образовывать в жидкой фазе тип порядка, который несовместим с кристаллическим порядком. Такое поведение можно наблюдать в бинарных металлических наносистемах. В этом случае размерное несоответствие между двумя типами металлов может еще больше затруднить процесс кристаллизации, иногда даже приводя к стеклованию. Так же в подобных системах может наблюдаться образование икосаэдрической структуры, что приводит к замедлению процесса кристаллизации. Поскольку бинарные металлические наночастицы имеют ряд интересных потенциальных применений в наноразмерных электронных устройствах и катализе, важно развивать количественное и качественное понимание термодинамических и структурных свойств таких систем.

Процесс кристаллизации бинарных металлических наносистем достаточно широко освещен в научной литературе. Причем для изучения данной темы авторы применяют как экспериментальные методы, так и компьютерное моделирование. Например, в работе [46] МД моделирование используется для изучения кристаллизации двух медных сплавов Ag_6Cu_4 и $AgCu$, и выяснения конкуренции между кристаллическим порядком и икосаэдрическим порядком в процессе кристаллизации. Исследовались температура и границы раздела в образующихся наночастицах. Для системы

Ag_6Cu_4 , которая демонстрировала большую долю икосаэдрического порядка, обнаруживались следующие основные тенденции. Во-первых, скорость роста уменьшается, когда переохлаждение увеличивается с 35% до 45%, данный результат соответствует увеличению количества икосаэдрической фазы при низкой температуре. Во-вторых, обнаружено, что использование подложки из платины приводит к образованию кристалла стабильной структуры с плотной упаковкой, в то время как использование медной подложки с меньшим параметром решетки приводит к высокой доле ОЦК в образующейся наночастице. Этот эффект связан с размерным несоответствием между атомами Ag сплава и атомами Cu подложки. С другой стороны, наносплав $Cu - Au$ имеет гораздо меньшую долю икосаэдрического порядка в жидкой фазе и, как следствие, демонстрирует совершенно иное поведение кинетики роста. В этом случае наблюдается рост кристаллической фазы, причем происходит он намного быстрее, чем в системе Ag_6Cu_4 , и скорость роста увеличивается с увеличением степени переохлаждения. Влияние подложки для системы $Cu - Au$ также подтверждает важность размерного несоответствия в процессе образования кристаллической структуры.

Эти данные также подтверждаются работой [47], где был проведен сравнительный анализ эволюции атомной структуры сплава $Ni_{60} - Ag_{60}$ в процессе закалки. Анализ показал, что для наночастицы, так же как и для массивного образца, основой структурной перестройки при стекловании является образование перколяционного кластера из взаимопроникающих и контактирующих между собой икосаэдров, в центрах которых преимущественно располагаются атомы Ni . Однако, наличие свободной поверхности у наночастицы обеспечивает высокую подвижность атомов, примыкающих к ней, и понижение энергии активации процессов перестройки структуры, из-за чего стеклование происходит при более низкой температуре, по сравнению с массивным образцом. Наряду с этим

повышенная диффузионная подвижность атомов вблизи свободной поверхности обеспечивает как общий рост числа икосаэдров, так и рост максимального по размеру кластера из взаимопроникающих и контактирующих между собой икосаэдров при более низких температурах.

Бинарные металлические наночастицы на основе благородных металлов являются перспективными материалами для самых разнообразных практических применений, в частности для медицинских технологий [48].

Другой интересной системой для рассмотрения является $Fe - Cu$ [49]. Бинарные наночастицы $Fe - Cu$ имеют огромное научно-техническое значение благодаря своим уникальным свойствам, и поэтому находят широкое применение в областях катализа, электрохимии, биомедицины, оптики и т.д. Они также используются для удаления тяжелых металлов и могут иметь структуру сплава с произвольным распределением компонентов, структуру ядро-оболочка и другие морфологии в зависимости от их состава и термической обработки. Также наночастицы $Fe - Cu$ четко демонстрируют морфологию Януса для случая сравнительно более низкой скорости охлаждения. В кристаллической фазе наблюдаются ГЦК, ОЦК и ГПУ структуры. Фазовый переход из жидкой в кристаллическую структуру сильно зависит от скорости охлаждения. Авторы [49] выяснили, что атомы Fe и Cu не смешиваются в кристаллической фазе и превращаются в ОЦК и ГЦК структуры при комнатной температуре (см. рис. 13). Скорость охлаждения так же влияет на морфологию наночастиц $Fe - Cu$.

В работе [50] исследуется как скорость охлаждения контролирует процесс структурообразования в наночастицах Ni_3Al . Для заданной скорости охлаждения проводилось моделирование с использованием различных начальных условий (положений и скоростей). В полученных наночастицах примерно половина атомов находилась в первом и втором поверхностных слоях и не идентифицировалась как кристаллизованная фаза. При моделировании каждая кристаллизованная наночастица характеризовалась в начальной конфигурации ядром с ОЦК структурой, даже если конечная

доминирующая структура была ГЦК структура. Эта особенность подчеркивается постоянным пиком ОЦК в начале превращения жидкости в кристалл (см. рис. 14). Результаты показывают конкуренцию между ГЦК и ОЦК кристаллическими структурами Ni_3Al .

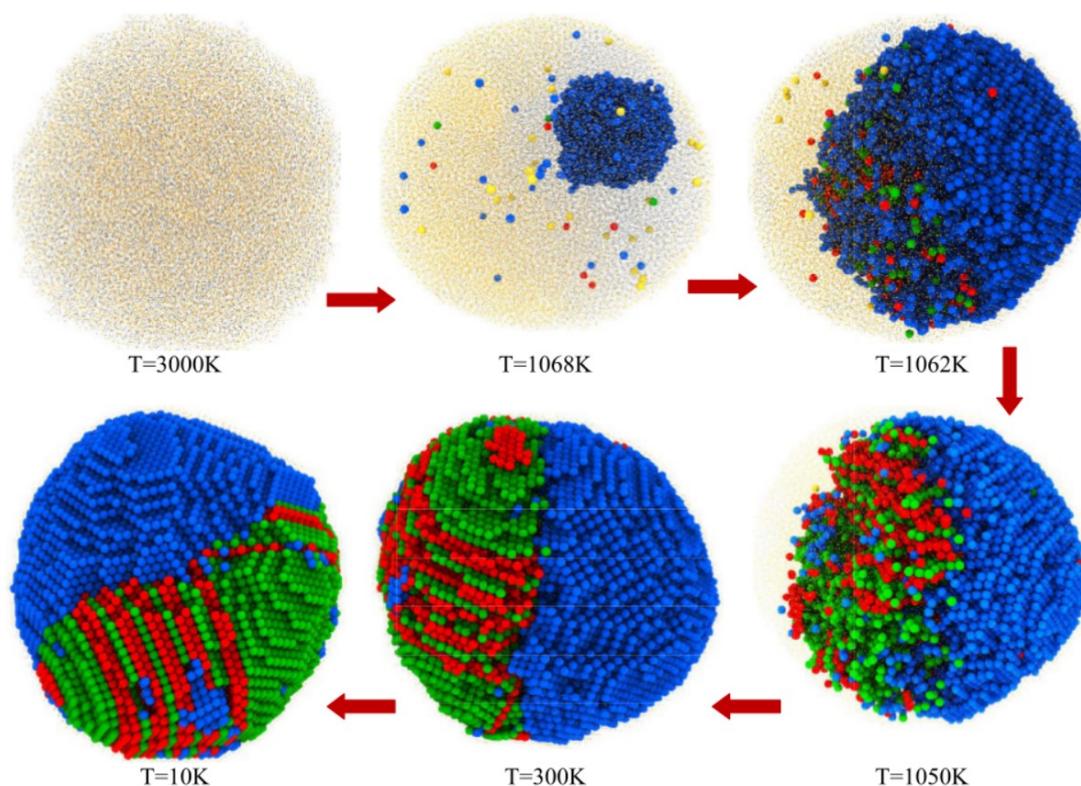


Рис. 13. Последовательность снимков структурной эволюции в биметаллических Янус-наночастицах $Fe - Cu$ при охлаждении от $T = 3000$ до 10 К. Зеленым, красным и синим цветами показаны атомы ГЦК, ГПУ и ОЦК соответственно. Крошечные серые атомы показывают жидкую фазу биметаллических наночастиц $Fe - Cu$ [49].

Влияние различных параметров охлаждения на конечную структуру наночастиц $Al - Ni$ так же рассматривалось в работе [51]. Кроме вышеупомянутых сплавов, рассмотрение данной проблемы проводится для таких наносистем как $Cu@Al$ и $Ti@Al$ со структурой типа «ядро-оболочка» [52].

Важным аспектом проведения компьютерных экспериментов является

выбор потенциала межатомного взаимодействия. Поэтому особый интерес представляют работы, в которых используются альтернативные силовые поля. Так, в [53(A11)] используя МД-моделирование, авторы исследовали самосборку наноструктур ядро-оболочка в процессе закалки бинарных наночастиц $Ni - Al$ с однородным распределением двух компонентов. Для повышения достоверности результатов моделирования использовались две независимо разработанные компьютерные программы, использующие модель потенциала сильной связи (ПСС) и метод погруженного атома (МПА). Результаты моделирования с использованием МПА предсказывают образование сложной структуры $Ni - Al@Ni@Al$, т.е. спонтанную поверхностную сегрегацию атомов Al нужно рассматривать как основную движущую силу формирования структур ядро-оболочка при закалке наночастиц $Ni - Al$ с однородным распределением компонентов. Результаты с использованием модели ПСС будет рассмотрена нами в Главе 3.

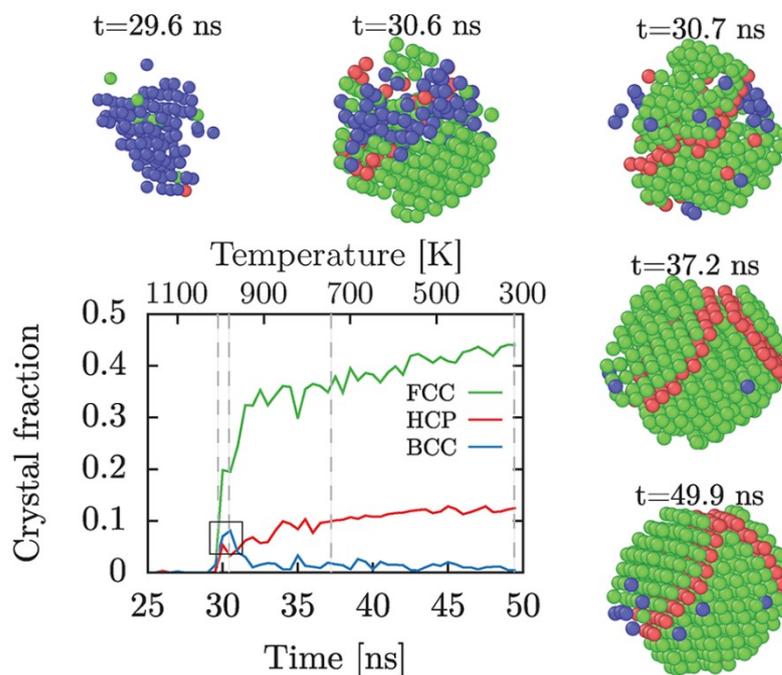


Рис. 14. Временные зависимости доли распознанных структур при кристаллизации наночастиц Ni_3Al . Зеленые атомы – ГЦК (FCC), синие – ОЦК (BCC), красные – ГПУ (HCP). Серые пунктирные линии соответствуют снимкам. Черный квадрат выделяет пик для доли ОЦК [50].

1.5. К вопросу исследования условий стабильности/нестабильности бинарных наноструктур

Проблемы получения стабильных конфигураций бинарных металлических наносистем связаны с технологиями их практического применения. К настоящему времени проблема стабильности наночастиц не имеет четкой постановки и, соответственно, исчерпывающего решения, несмотря на ее значимость с фундаментальной и прикладной точек зрения. Можно выделить следующие случаи стабильности:

- термическая стабильность, т.е. стабильность по отношению к изменению температуры;
- механическая стабильность;
- нестабильность, обусловленная реакционной способностью наночастиц и наноразмерных структурных элементов наноматериалов.

Таким образом, возможные проявления нестабильности:

- потеря исходной формы;
- качественное изменение структуры, в частности кристаллической структуры, разрушение биметаллической Янус-структуры бинарных частиц;
- распад.

Основные простые модели структуры биметаллических наночастиц представлены на рис. 15.

Стабильность наноструктур типа «ядро-оболочка» представляет большой интерес ввиду больших перспектив их практического применения. Большую роль в вопросе стабильности таких наночастиц играют сегрегация и термическая стабильность, а так же структурные превращения, происходящие в процессе того или иного внешнего воздействия.

Очевидно, что под термином «нестабильность» можно понимать как полный распад наночастицы на отдельные атомы, так и нестабильность структуры и свойств [5]. Таким образом, одной из основных целей физико-химических основ нанотехнологии является выяснение условий образования

наночастиц и наносистем с воспроизводимой стабильной структурой и свойствами.

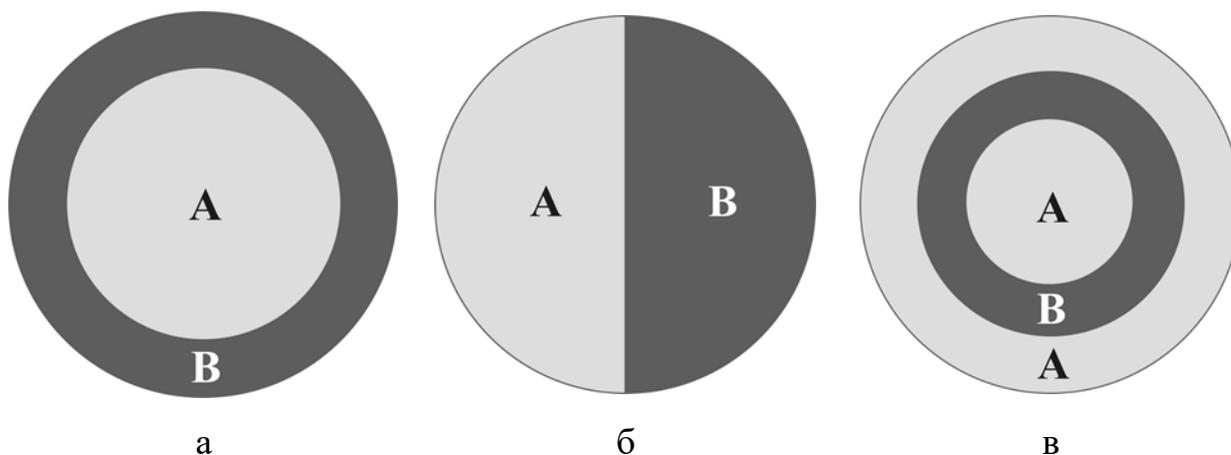


Рис. 15. Схематические изображения некоторых биметаллических наноструктур: наночастица ядро-оболочка $A@B$ (а), Янус-структура A/B (б) и сложная оболочечная структура, т.е. «onion-like» структура (в).

Изучению данного вопроса посвящено много научных работ. Причем многие из них опубликованы в последние годы, что еще раз подчеркивает актуальность этой проблемы. Предлагаются как теоретические модели, так и экспериментальные работы, а так же результаты компьютерного моделирования. Так, авторы работы [5] исследовали формирование и стабильность структур ядро-оболочка в биметаллических наночастицах $Au - Co$ с помощью сканирующей просвечивающей электронной микроскопии с атомарным разрешением (см. рис. 16). Было установлено, что с уменьшением размера наночастиц число систем с оболочкой из золота увеличивается до 65%. Сегрегация атомов золота в данных системах происходит во время роста наночастиц при 520 К. Очевидно, что формирование структуры ядро-оболочка будет зависеть от размера наночастиц. Критический диаметр наночастиц, разделяющий структуры $Au@Co$ и $Co@Au$, составляет около 11 нм, ниже которого образуется стабильная $Au@Co$ система.

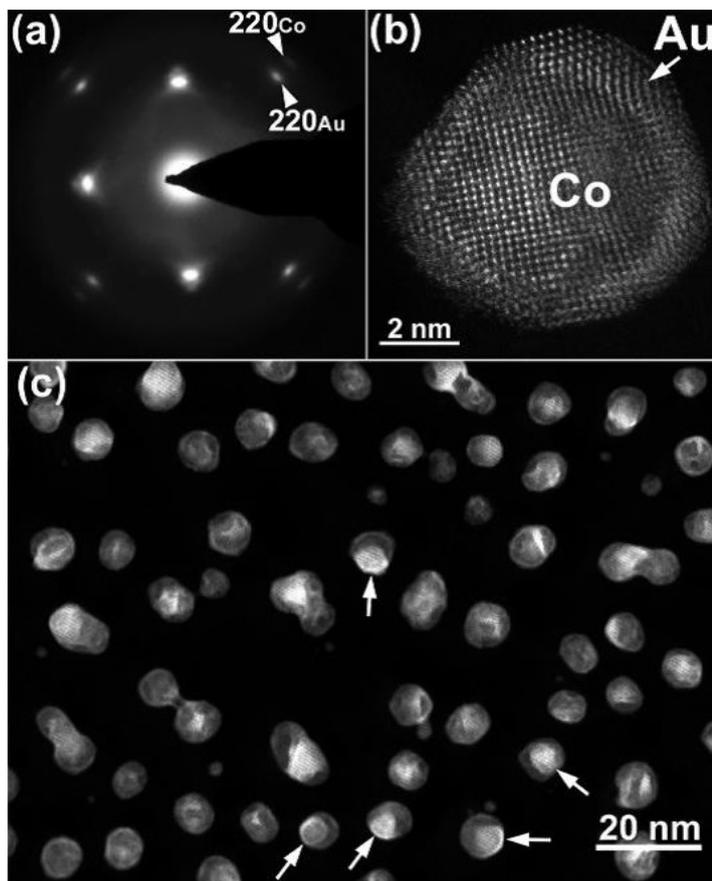


Рис. 16. Электронограмма выбранной области (a) и изображения, полученные с помощью сканирующей ПЭМ (b, c) только что осажденных наночастиц *Au – Co* со структурами ядро-оболочка [5].

Также производился отжиг при 800 К в течение 3,6 кс, при котором структура наночастиц *Au@Co* сохранялась, а наночастицы *Co@Au* превращались в двухфазные структуры с плоской границей раздела (Янус-структуры). Относительная стабильность наночастиц *Au@Co*, по мнению авторов [5], заключается в выраженной поверхностной сегрегации атомов золота из-за низкой свободной поверхностной энергии. Также авторы отмечают, что существует локальный минимум энергии, при котором наночастицы *Co@Au* метастабильны.

Работа [54] посвящена проверке гипотезы, согласно которой, устойчивой или, по крайней мере, более стабильной должна быть та из двух альтернативных наноструктур, оболочка которых соответствует компоненту, самопроизвольно сегрегирующему на поверхность. Проверка этой гипотезы

и выявление возможных отклонений от нее проведены с помощью МД моделирования наноструктур $Au@Co$, $Co@Au$, $Ni@Cu$, $Cu@Ni$, $Al@Ni$ и $Ni@Al$. Термодинамическое моделирование сегрегации в бинарных металлических наночастицах основано на численном решении уравнения Батлера для двухклеточной модели частиц. В ходе МД моделирования температура наночастиц $A@B$ повышалась за 0,2 нс от начальной температуры $T = 300$ К до заданного значения, при котором происходила долговременная релаксация (от 10 до 500 нс).

Авторами [54] было установлено, что во время отжига при температуре $T = 800$ К в течение $t_a = 300 - 500$ нс наночастицы $Co_{15000}@Au_{15000}$ и $Au_{15000}@Co_{15000}$ не только сохраняли структуру ядро-оболочка, но в целом претерпевали лишь незначительные изменения. Однако уже через $t = 40$ нс с начала МД-моделирования исходных конфигураций $Co_{15000}@Au_{15000}$ часть атомов кобальта проникла в оболочку золота (см. рис. 17 а). При более высокой температуре $T = 1100$ К (см. рис. 17 б) большая часть атомов кобальта переходит из ядра в оболочку, хотя при $t = 40$ нс всё еще сохраняется структура ядро-оболочка.

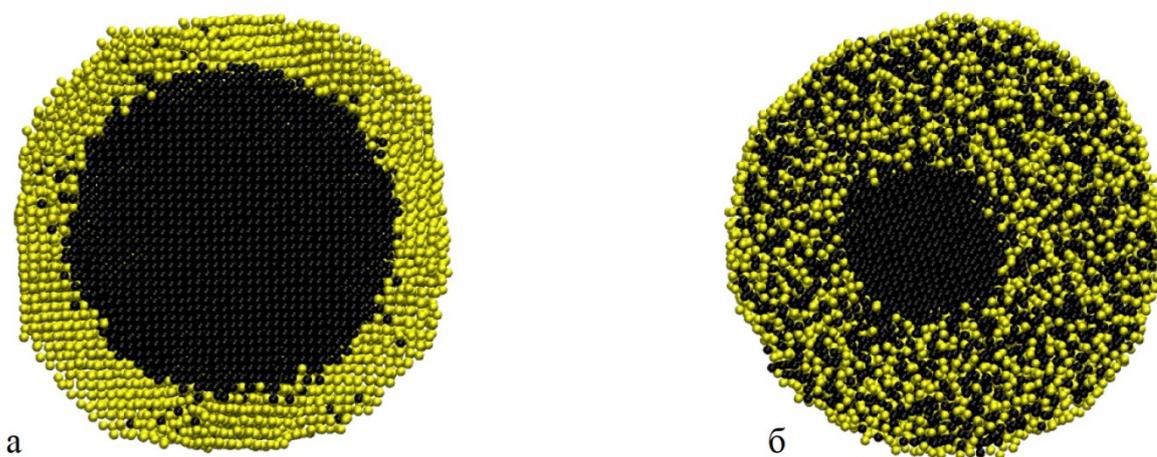


Рис. 17. Центральные сечения двух биметаллических наночастиц $Co_{15000}@Au_{15000}$ после МД моделирования в течение 40 нс при $T = 800$ К (а) и при $T = 1100$ К (б). Атомы Co – черные, атомами Au – желтые [54].

Для двух других систем $Cu@Ni$ и $Al@Ni$ установлено, что указанная выше гипотеза действительно выполняется, но в некоторых определенных интервалах температур. Стабильная наноструктура характеризуется большей величиной характерного времени устойчивости. При низких температурах наноструктуры с оболочкой из более тугоплавкого компонента, т.е. $Cu@Ni$ и $Al@Ni$ показали более высокую стабильность.

В этом случае устойчивость определяется кинетическими факторами, т.е. меньшей подвижностью атомов оболочки. Меньшая подвижность атомов оболочки препятствует проявлению поверхностной сегрегации другого компонента. При повышении температуры эта гипотеза начинает выполняться. Однако, при приближении к температурам плавления компонентов, роль поверхностной сегрегации вновь снижается. В результате характерные времена стабильности как для наноструктур $A@B$, так и для наноструктур $B@A$ становятся сравнимыми по величине. На основе полученных в [54] результатов была выдвинута концепция термодинамических и кинетических факторов устойчивости наноструктур ядро-оболочка.

Подход, сочетающий термодинамическое и атомистическое моделирование (метод МД), был применен в работе [6] для прогнозирования поверхностной сегрегации в бинарных металлических наночастицах $Cu - Ni$ и $Au - Co$. Метод термодинамического моделирования, основанный на уравнении Батлера, был дополнительно обоснован и распространен на стационарные неравновесные состояния. Результаты термодинамического и атомистического моделирования согласуются друг с другом, предсказывая сегрегацию атомов Cu на поверхности наночастиц $Cu - Ni$ и поверхностную сегрегацию Au в бинарных наночастицах $Au - Co$.

Авторами показано, что структура ядро-оболочка $Co@Au$ сохраняется после отжига. Однако некоторое количество атомов Co диффундировало в оболочку Au . В то же время внешний атомный слой оболочки

полностью состоит из атомов Au (рис. 18 а). После релаксации (отжига) при температуре $T = 1800$ К структура ядро–оболочка полностью исчезает, и полученная структура соответствует довольно однородному бинарному расплаву со случайным распределением компонентов.

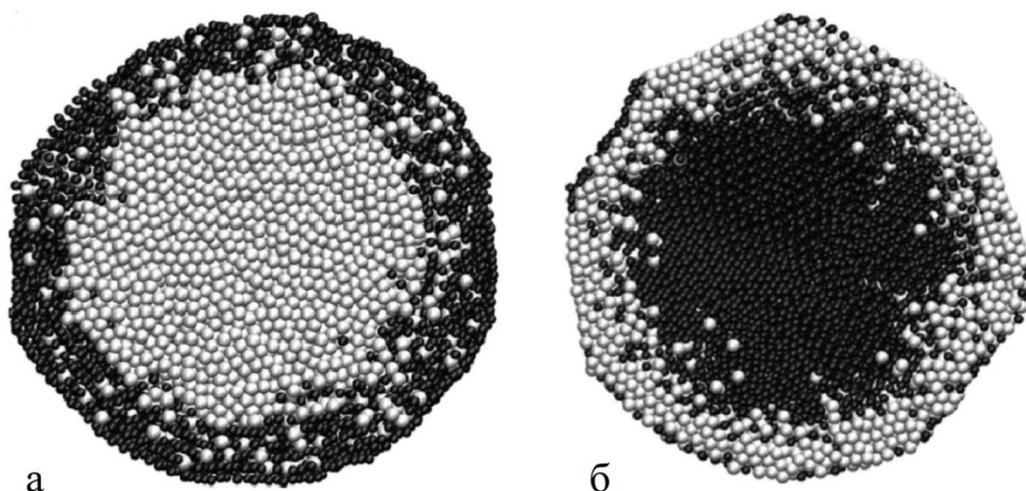


Рис. 18. Экваториальные поперечные сечения конечных конфигураций с исходной структурой $Co@Au$ (а) и $Au@Co$ (б) ($T = 800$ К, $N = 30000$). Черный цвет соответствует атомам Au , серый – атомы Co [6].

После отжига структур ядро-оболочка $Au@Co$ при той же температуре $T = 800$ К в течение 100 нс оболочка Co частично, но заметно разрушается (см. рис. 18 б). В частности, снимок демонстрирует выраженную диффузию атомов Co в ядро Au и сегрегацию атомов Au во внешний атомный монослой. Также примечательно, что результирующая форма поперечного сечения структуры $Au@Co$ становится скорее многоугольной, чем круглой. Кроме того, на рис. 18 б видно, что некоторые каналы, пересекающие оболочку Co , заполнены атомами Au , и рассматриваемые каналы позволяют атомам Au достигать поверхности частицы. Таким образом, показана тенденция к разрушению структуры $Au@Co$.

Также была выдвинута гипотеза о корреляции между стабильностью наноструктур $A@B$ и спонтанной поверхностной сегрегацией одного из

компонентов бинарных наночастиц $A-B$. В соответствии с этой гипотезой, структура $A@B$ будет стабильной, если компонент B самопроизвольно выделится на поверхность бинарных наночастиц $A-B$. В то же время, тенденция к поверхностной сегрегации этого компонента должна привести к нестабильности обратных структур $B@A$.

В работе [55] с помощью МД моделирования исследовалось влияние размеров ядра и оболочки на термическую стабильность наночастиц $Au@Ag$ с различным радиусом. Для наночастиц $Au@Ag$ увеличение толщины оболочки из атомов серебра приводит к повышению температуры плавления при неизменной толщине ядра из атомов золота. За исключением наночастиц $Au_2@Ag_2$, температура плавления $Au@Ag$ увеличивается по мере увеличения толщины ядра Au при фиксированной толщине оболочки Ag . Для $Au@Ag$ одинакового размера температуры плавления проявляют немонотонный характер с увеличением отношения ядра к оболочке. Для всех этих биметаллических наночастиц процесс предплавления начинается с поверхности и постепенно распространяется внутрь. Кроме того, авторы [55] изучили термическую стабильность и поведение при плавлении массива $Au_x@Ag_{7-x}$. Обнаружено, что температура плавления массива $Au_x@Ag_{7-x}$ намного ниже, чем у соответствующей одиночной наночастицы.

Проблема термической стабильности обсуждалась в обзорах [56, 57], где были также представлены исследования о синтезе свободных наночастиц: методом низкотемпературного восстановления борогидридом, высокотемпературным синтезом олеиламина и методом высокого давления в автоклаве. Первые два метода позволяли получить свободные наночастицы, встроенные в стабилизирующий слой органических молекул, который предотвращает спекание при нагревании наночастиц. Исследования стабильности органического поверхностного слоя были выполнены методом Кнудсена, который выявил температурные области разложения этого слоя и последующей дестабилизации свободных наночастиц при нагревании с

последующим спеканием. Структура свободных наночастиц зависит от связующих свойств составляющих элементов. В системе $Ag@Ni$ сегрегация обусловлена меньшей поверхностной энергией Ag (примерно в два раза меньше, чем у Ni) и большим несоответствием размеров атомов. Также было обнаружено спиноподальное разложение бинарных наночастиц $Au-Ni$ и $Cu-Ni$. С другой стороны, в наночастицах $Ag-Cu$ и $Pt-Ni$ наблюдалась случайная структура твердого раствора. Так же было выяснено, что фазовые диаграммы свободных наночастиц отличаются от фазовых диаграмм объемных фаз понижением линий равновесия, рассчитанных для объемной версии фазовой диаграммы в зависимости от размера наночастиц.

Проведенное в работе [58] МД моделирование продемонстрировало нетривиальность свойств наносплава $Cu-Au$ при термическом воздействии. В работе было показано, что легирование нанокластеров Cu атомами Au позволяет осуществлять контроль формирующейся структуры и значения температуры плавления. Можно сделать вывод, о том, что, как и в случае малых металлических кластеров Cu и Au , в наносплавах возможно формирование кластеров с пятикратной симметрией. Также отметим, что для кластеров, в которых произошел структурный переход в икосаэдрическую фазу, температура плавления является линейной возрастающей функцией концентрации, а для кластеров, в которых исходная ГЦК фаза остается стабильной, наблюдалось линейное уменьшение температуры плавления при увеличении концентрации атомов золота. В дальнейшем в работе [59] изучалась термическая стабильность структуры наночастиц $Cu-Au$ ($D = 5$ нм) различного вида (бинарный сплав с равномерным распределением компонент, структура ядро-оболочка, Янус-частица) и с различным процентным содержанием атомов меди. В качестве метода исследования использовался метод МД, а в качестве потенциала – погруженного атома. Таким образом, была произведена оценка влияния различных температур на структурную стабильность данных наночастиц и были определены самые

термодинамически выгодные варианты строения структуры наночастиц $Cu - Au$.

Хотя наночастицы металлов находят огромное применение в современных технологиях, понимание их стабильности, связанной с морфологией (размером, формой) и химическим упорядочением (например, в биметаллах), остается ограниченным. Методы первых принципов, такие как Теория функционала плотности (DFT), способны улавливать точную энергетику наносплавов, однако они ограничены очень маленькими размерами наночастиц (<2 нм в диаметре) из-за их вычислительной стоимости. Авторы [60] предлагают модель (bond-centric model), способную фиксировать тенденции энергии сцепления в диапазоне монометаллических и бинарных металлических наночастиц и поведение при смешивании наносплавов, и которая в значительной степени согласуется с расчетами Теории функционала плотности. Применялась модель для скрининга энергетики 23 196-атомного наносплава $Fe - Pt$, позволяющего получить представление как о сегрегации, так и о поведении объемного химического упорядочения. Поскольку данная модель использует табличные данные (энергии двухатомных связей и энергии объемной когезии) и структурную информацию о наночастицах (координационные числа), ее можно применять для расчета энергии любой морфологии и химического состава наночастиц, что значительно ускоряет разработку наносплава.

В работе [61] на основе МД моделирования проводится нагрев и охлаждение функциональной наночастицы $Ni - Al$ со структурой «оболочка-ядро». Наблюдается уникальное поведение данной биметаллической наноструктуры. Во-первых, во время моделирования нагрева наблюдаются двусторонняя диффузия, как для атомов алюминия, так и для атомов никеля, которые приводят к первоначальному сжатию функциональной частицы при низкой температуре. Внешняя диффузия атомов алюминия образует частицу сплава с богатым слоем алюминия на поверхности. Потенциальная энергия и энтальпия функциональной частицы проявляют уникальную V-образную

форму во время процесса нагрева, что связано с двусторонней диффузией атомов никеля и алюминия и последующим взаимодействием между смешением и разупорядочением атомов. Глобальная температура плавления текущей алюминиевой частицы, покрытой никелем, определена как 1020 К. Обнаружено, что температура плавления алюминиевого сердечника повышается на 200 К за счет никелевой оболочки. Скорость охлаждения существенно влияет на образование конечной фазы. Образуется стеклофаза с высокой скоростью охлаждения 6,5 К/пс при температуре стеклования 580 К. При медленной скорости охлаждения 0,13 К/пс кристаллическая структура формируется, начиная с 800 К. Детальный анализ показывает, что в процессе медленного затвердевания образуется смесь структур ГЦК и ОЦК лишь с несколькими следами аморфных пар.

Основанный на теории функционала плотности анализ поведения систем ядро-оболочка дает новое представление о способности этих систем катализировать реакции восстановления кислорода в кислой среде. Как уже было показано во многих исследованиях, образование монослоя *Pt* поверх подложки изменяет электронные и геометрические свойства поверхностных атомов *Pt*, что легко обнаружить по изменению положения центра d-зоны и расстояний *Pt – Pt* на поверхности, обычно это приводит к снижению адсорбционной способности насыщенных кислородом частиц. Таким образом, для каждой группы основных элементов *X* (3d, 4d, 5d) в сплавах *Pt – X* авторами работы [62] было обнаружено, что тенденции сегрегации поверхности чистых ядер в некоторых случаях, таких как *Ir*, очень хорошо определены, учитывая размер, поверхность и энергию когезии чистого металла. Но во многих случаях поверхностная сегрегация от ядра к поверхности более тонкая. Например, обнаружено, что термодинамически атомы *Au* и *Ag* стабильны в своих соответствующих чистых ядрах, однако, выделение этих элементов на поверхность становится благоприятным, если поверхность содержит 50% или более атомов ядра. Противоположное поведение наблюдается в металлах, атомы которых меньше, чем атомы *Pt*,

таких как Co , Ni или Cu . Они имеют тенденцию к сегрегации, покрывая до 50% поверхности, в этот момент миграция атомов ядра на поверхность становится неблагоприятной. Эти закономерности будут влиять на технологию изготовления катализаторов, поскольку образование идеального монослоя Pt не всегда возможно. Под воздействием кислорода закономерности сегрегации обычно меняются на противоположные, что определяется кислородофильностью основного элемента, исключение составляет Ir , который стабилен из-за его высокой энергии когезии и высокой поверхностной энергии по сравнению с Pt .

1.6. Выводы к Главе 1

Воспроизводимость свойств наночастиц и наносистем отвечает одной из основных проблем нанотехнологии, тесно связанной со структурой и структурными превращениями в наноразмерных объектах. Очевидно, что именно структура наночастиц и наносистем неразрывно связана с их стабильностью. Таким образом, можно сделать вывод о том, что активное изучение физико-химических характеристик с применением как теоретических и экспериментальных подходов, так и методов имитационного (компьютерного моделирования) позволяет на настоящем этапе развития нанотехнологии прогнозировать температурные и размерные интервалы функционирования активных и пассивных элементов в нанoeлектронике, энергетике, фармацевтической промышленности и в ряде других направлений. С учетом анализа литературных источников, связанных с экспериментальными данными, применения теоретических подходов, а также результатами атомистического моделирования процессов синтеза и структурообразования в бинарных металлических наночастицах можно сделать следующие выводы:

1. Исследование проблемы стабильности наночастиц, в том числе бинарных, и наноструктурированных материалов не имеет к настоящему времени общепринятой постановки (несмотря на имеющиеся отдельные обзоры [63, 64]), отсутствует классификация проявлений стабильности/нестабильности наночастиц и наносистем, а, соответственно, существует проблема интерпретации результатов. Несмотря на наличие определенного числа экспериментальных результатов, интерпретация которых в отдельных случаях могут также представлять отдельную научную задачу, результаты компьютерного моделирования также представляют интерес с точки зрения перспектив применения в нанотехнологии, поскольку стабильность структуры, включая стабильность кристаллической структуры (в частности по составу распознанных кристаллических фаз) и стабильность частиц со структурой ядро-оболочка, Янус-частиц, наночастиц с более

сложной «луковичной» структурой (onion-like structure), стабильность частиц по отношению к распаду и т.д. – должны учитываться как в технологических процессах, так и при эксплуатации наноустройств и наноструктурированных материалов.

2. Исходя из пункта 1 можно говорить о том, что к настоящему времени не имеет общего решения проблема по управлению и контролю конечной структурой (как по содержанию распознанных фаз, так и отмеченным выше типам структур) и формой бинарных металлических наночастиц;

3. Как правило, для исследования эволюции бинарных металлических наночастиц используется лишь один метод компьютерного моделирования [24, 65, 66], при этом авторы не задумываются о возможных артефактах, которые могут проявляться именно при использовании заданного алгоритма для определенной наносистемы, что может быть обусловлено выбором определенного температурного и размерного интервала, а также рядом иных особенностей моделирования;

4. Практический интерес представляет проблема синтеза бинарных металлических наночастиц за счет управления такими процессами как коалесценция, избирательная коррозия, а также использование внешних воздействий, таких как термоиндуцированное воздействие или наличие внешнего давления.

Таким образом, поставленные в данной диссертационной работе задачи отвечают передовым исследованиям физико-химических характеристик бинарных металлических наночастиц, определяющих в дальнейшем их практическое применение. В то же время необходимо отметить, что несмотря на интерес к компьютерному моделированию структуры и свойств бинарных и многокомпонентных наночастиц существует ряд важных методологических вопросов, которые также необходимо учитывать, а применение тех или иных приближений требует проверки и особого обоснования.

Глава 2. О методике проведения компьютерного эксперимента по моделированию процессов структурообразования в бинарных металлических наночастицах

2.1. Об альтернативных вычислительных методах, используемых при моделировании процессов структурообразования в бинарных металлических наночастицах

Очевидно, что на современном этапе достижений нанонауки особую актуальность приобретает развитие и применение методов компьютерного моделирования. Наибольшую «популярность» и апробацию получили два альтернативных метода: метод МД и метод МК. Хотя для задач оптимизации структуры наночастиц активно применяются и другие методы, например, метоэвристические подходы [67] или методы машинного обучения. «Популярность» методов имитационного моделирования связана с тем, что при обоснованном применении методов компьютерного моделирования (адекватности описания модели – воспроизводимости условий эксперимента и подбора параметров потенциала) именно они могут конкурировать с методами натурального эксперимента в области нанометрового диапазона размеров. Несмотря на тот факт, что вычислительные эксперименты, как правило, достаточно затратные по времени (отдельные расчеты могут занимать до месяца на современных высокопроизводительных серверах), но, с другой стороны, подготовка к ним и необходимость контроля в течение всего времени эксперимента гораздо менее трудозатратна, чем прямые эксперименты. С этой точки зрения их применение с прогностической точки зрения в качестве предварительного этапа исследований или дополнительной независимой экспертизы результатов прямых экспериментов является востребованным и необходимым.

Метод МК отвечает статистическому (вероятностному) моделированию, при котором каждому атому (по очереди) задается произвольное смещение, величина которого определяется псевдослучайными

числами, генерируемыми специальной программой – генератором псевдослучайных чисел. Если потенциальная энергия атома в «новом» \mathbf{N} положении ниже, чем в исходном \mathbf{O} , то «новое» положение принимается. Если же энергия в «новом» положении выше, то оно определяется вероятностью перехода:

$$P(\mathbf{O} \rightarrow \mathbf{N}) = \min\{1, \exp(\Delta U / k_B T)\}, \quad (2.1)$$

где ΔU – разность полных энергий, определяемая из соотношения для потенциала, соответствующих двум положениям \mathbf{O} и \mathbf{N} , k_B – постоянная Больцмана. Наиболее часто используется схема, предложенная Метрополисом [68] (в достаточной степени апробированная для монометаллических наночастиц в [24]), при которой псевдослучайное число сравнивается с фактором Больцмана. В такой схеме наиболее важной характеристикой для каждого выбранного набора параметров моделирования является число МК макрошагов расчетной схемы, отнесенных на каждый силовой центр. Равновесное состояние системы фиксируется по стабилизации полной энергии, определяемой из соотношения для межатомного потенциала.

Комплексный подход активно используется в задачах оптимизации, так в работе [69] предложен способ оптимизации металлических наноструктур. Основой метода является метод решеточного МК с различными решетками в сочетании с подходом из молекулярной динамики. Такой подход позволяет решать задачи с периодическими граничными условиями и его можно использовать для моделирования одномерных и двумерных атомных структур. В [70] была предложена двухэтапная схема применения решеточного метода МК для решения задачи оптимизации для бинарных металлических наносистем, объединившая два алгоритма: алгоритм имитации отжига и алгоритм диффузии. Установлено, что комбинированный метод значительно улучшает решения, нежели с использованием только имитационного отжига на бесконечной решетке. Кроме того, было отмечено,

что контроль и управление температурой во время моделирования процесса диффузии становится более важным при рассмотрении систем с большим количеством атомов.

Поскольку метод МД применяется для моделирования наноразмерных объектов (отметим лишь ряд диссертационных работ близких по тематике [65, 66, 71-73]), в том числе бинарных наночастиц достаточно давно, к настоящему времени достаточно широко применяется к исследованию физических свойств и описанию процессов с участие наноразмерных объектов (таких как растекание, коалесценция, спекание и т.п.) и, соответственно, он описан в ряде источников [6, 74-76].

Общеизвестно, что этот метод отвечает моделированию в режиме реального времени и основывается на решении системы уравнений второго закона Ньютона для всех атомов, входящих в исследуемую систему. Как правило, применяется изотермический вариант МД, предполагающий дополнение алгоритма моделирования специальным алгоритмом, называемым термостатом и обеспечивающим поддержание заданной температуры без заметного вмешательства в фазовую траекторию системы. Наиболее известен «модифицированный алгоритм скоростей Верле» [77]

$$\begin{aligned} \mathbf{r}(t + \Delta t) &= \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)(\Delta t)^2, \\ \mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t) &= \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t)\Delta t, \\ \mathbf{v}(t + \Delta t) &= \mathbf{v}(t + \frac{1}{2}\Delta t) + \frac{1}{2}\mathbf{a}(t + \Delta t)\Delta t. \end{aligned} \quad (2.2)$$

В [25] отмечалось, что проблема термостатирования для метода МД является не тривиальной задачей. Наиболее часто встречающимися моделями термостатов являются термостат Берендсена [78], термостат Нозе-Гувера [79] и термостат Андерсена [80]. Термостат Берендсена определяет производную температуры по времени согласно уравнению Ландау-Теллера [81]. Поскольку температура зависит от кинетической энергии, а она, в свою очередь, пропорциональна квадрату скорости, то корректируется не

температура, а скорости атомов на каждом шаге моделирования, тем самым обеспечивая теплообмен наночастиц с резервуаром. Этот метод удобен для регистрации температур фазовых переходов в наночастицах. Более точным методом термостатирования является алгоритм Нозе- Гувера. Суть метода заключается в том, что к системе добавляется резервуар и потери на трение. Сила трения, в этом случае, пропорциональна произведению скорости наночастицы на коэффициент трения ξ , а $d\xi/dt$ определяется как разность между текущей кинетической энергией и энергией при заданной температуре, т.е. теплообмен с окружающей средой описывается путем введения силы трения

$$\mathbf{F}_i = -\nabla U(\mathbf{r}) - \xi(t)m_i\mathbf{V}(t), \quad (2.3)$$

где U – общая потенциальная энергия системы, а параметр $\xi(t)$ определяет величину коэффициента силы трения и задается следующим образом:

$$d\xi/dt = (f/Q)(T - T_k), \quad (2.4)$$

где f – число степеней свободы, Q – временной параметр термостата, T_k – текущее значение кинетической температуры системы, определяемая через среднюю кинетическую энергию теплового движения.

Научной группой кафедры общей физики (под руководством В.М. Самсонова и Н.Ю. Сдобнякова) для сравнительного описания компьютерных моделей процесса избирательной коррозии [82, 83], описания фазовых переходов в металлических наночастицах успешно использовались зарегистрированные компьютерные программы [84, 85].

Можно сделать вывод о том, что та или иная степень оригинальности нашего подхода к компьютерному моделированию нанокластеров заключается в комплексном применении двух отмеченных выше альтернативных подходов (МД и МК) к атомистическому моделированию бинарных металлических нанокластеров. Это повышает достоверность и позволяет проводить дополнительную верификацию получаемых результатов.

2.2. Об использовании потенциала сильной связи

За последние 10 лет исследователи активно публикуют работы, посвященные проблеме выбора потенциала для описания металлических наночастиц, а также проблеме восстановления металлического потенциала, т.е. подбору параметров к определенной аналитической форме [86-88]. Наиболее часто для описания взаимодействия атомов в настоящее время используется многочастичный потенциал Гупта (ПСС) и его производные [89-92]. Нужно отметить, что потенциал Гупта получен в рамках теории функционала плотности по энергии когезии атомов металла и описывает взаимодействие в терминах локальной электронной плотности. Как было показано в [89], данный потенциал адекватно воспроизводит свойства поверхностных слоев металлов, т.е. данное обстоятельство позволяет утверждать об адекватности выбора данного потенциала для металлических наночастиц. Позднее данный потенциал стал активно использоваться как для изолированных наночастиц, так и сложных наносистем [26, 27, 93]. Несмотря, что ПСС является полуэмпирическим, но по форме имеет квантовомеханическое обоснование приближением сильной связи.

Значение полной потенциальной энергии наночастиц, содержащей N атомов металла для потенциала Гупта, определяется следующим выражением:

$$U = \sum_{i=1}^N U_i, \quad (2.5)$$
$$U_i = \sum_{j=1, i \neq j}^N A_{\alpha\beta} \exp\left(-p_{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}} - 1\right)\right) - \sqrt{\sum_{j=1, i \neq j}^N \zeta_{\alpha\beta}^2 \exp\left(-2 \cdot q_{\alpha\beta} \left(\frac{r_{ij}}{r_0^{\alpha\beta}} - 1\right)\right)},$$

где значение U_i представляет собой сумму вкладов сил отталкивания (первое слагаемое – является парным потенциалом отталкивания и описывается суммой Борна – Майера для ион-ионного отталкивания [90]) и сил притяжения (второе слагаемое – является потенциалом притяжения; данное

слагаемое обуславливает неаддитивность потенциала в целом), r_{ij} – расстояние между атомами i и j в кластере, параметры A , r_0 , p , q соответствуют экспериментальным значениям энергии когезии, параметров решетки и независимых упругих констант для кристаллических структур чистых металлов и объемных сплавов, энергетический параметр ζ , определяющий вклад в полную потенциальную энергию сил притяжения. Параметры, представленные в [90], как правило, используются нами как базовые, если иное не оговаривается отдельно. В достаточной мере для ОЦК и ГЦК металлов апробированы параметры, представленные в [94]. Индексы $\alpha\beta$ позволяют использовать потенциал (2.5) не только для описания взаимодействия в однокомпонентных наночастицах, но и в бинарных. Пример апробации ПСС для наночастиц никеля с использованием альтернативных методов компьютерного моделирования описан в [95(A4)].

В [96] для нахождения перекрестных параметров потенциала достаточно часто используется метод весовой функции:

$$P(A-B) = wP(A-A) + (1-w)P(B-B), \quad (2.6)$$

где P – параметр потенциала Гупта, w – весовой коэффициент, A и B – соответствует выбранному типу металла. Если иное не оговаривается, то принимается значение $w=0,5$. Фактически такой выбор для соотношения (2.6) соответствует использованию для металлических систем, включая потенциал Гупта, так называемого правила Лоренца-Бертло – когда параметры A , ζ находятся как средние геометрические величины, а p , q и r_0 как средние арифметические. Большинство исследователей для изучения бинарных металлических наноструктур используют данный подход, а в научной группе кафедры общей физики ТвГУ он апробирован в работах [6, 25, 53(A11), 54, 93, 97]. В дальнейшем, при описании моделирования бинарных металлических наночастиц параметры потенциала будут приведены в соответствующем разделе в целях возможной проверки обоснованности и достоверности полученных результатов.

2.3. Об алгоритме моделирования процесса избирательной коррозии в бинарных металлических наночастицах

Избирательная коррозия (dealloying) в бинарных металлических наносплавах представляет интерес с точки зрения структурных превращений при изменении концентрации одного из компонентов, формирования дефектной структуры, а также возможности формирования из неупорядоченных бинарных металлических наночастиц – наночастиц со структурой ядро-оболочка и т.д. Дословный перевод термина «dealloying» отвечает явлению, противоположному легированию. Количество работ, посвященных исследованию процесса избирательной коррозии в наночастицах, крайне мало и лишь в последние несколько лет исследователи стали проявлять интерес к исследованию этого явления как к способу синтеза, в том числе бинарных металлических наночастиц. Несмотря на наличие экспериментальных работ по избирательной коррозии [98, 99], остается ряд открытых вопросов, связанных с данным явлением. В частности, остается не ясным, насколько совершенными и стабильными могут быть эти структуры, почему при увеличении размера они приобретают пористую структуру, какие условия необходимы для более активного формирования структур типа ядро-оболочка. Одним из первых комплексных исследований можно считать работу [82], в которой для воспроизведения явления избирательной коррозии бинарных металлических наночастиц (на примере системы $Au-Ag$) разработаны две альтернативных компьютерных программы. Программа 1 [84] последовательно удаляет из поверхностного слоя атомы заданного сорта, наиболее удаленные от геометрического центра частицы (мы моделировали частицы, состоящие из 1500 атомов Au и 1500 атомов Ag). Другая модель (программа 2 [85]) основывается на поиске и удалении атомов с наименьшими значениями энергии связи. Авторы [82] показали, что избирательная коррозия приводит к тому, что поверхностный

слоей частицы обогащается атомами одного из компонентов (в данном случае атомами Au). Однако, сердцевина частицы сохраняет структуру бинарного наносплава. Было также установлено, что в результате избирательной коррозии формируется дефектная структура наночастицы. Предполагается, что именно эти дефекты (преимущественно вакансии) приводят к пористой структуре более крупных бинарных наночастиц $Au-Ag$ в экспериментах по их избирательной коррозии.

В наших исследованиях по изучению процесса избирательной коррозии мы также будем использовать две независимо разработанные компьютерные программы, основанные на методах изотермической МД [85] и МК [24]. Программа, реализующая метод МК, основана на схеме Metropolis [100]. Общая схема исследования процесса избирательной в бинарных металлических наночастицах $A-B$ выглядела следующим образом. Начальная конфигурация представляла собой фрагмент идеальной ГЦК решетки, содержащий заданное число атомов ($2N$), при этом распределение компонент было равномерным, а состав эквиатомным $A_N - B_N$. В начальных конфигурациях атомы сортов A и B распределяются по объему бинарных металлических наночастиц равномерно. В процессе, моделирующем процесс избирательной коррозии, постепенно удалялись атомы сорта A до максимального количества удаленных атомов сорта A $N_{del} = 1200$. После процесса удаления наночастица выдерживалась (релаксировалась) при определенной температуре что, в частности, позволяло выяснить степень ее стабильности. Таким образом, в определенном приближении воспроизведены две стадии процесса избирательной коррозии: 1) первичная избирательная коррозия, соответствующая селективному удалению атомов сорта A из наносплава; 2) вторичная избирательная коррозия. Отметим, что в процессе избирательной коррозии удаляются атом с наименьшим значением потенциальной энергии (это мог быть и атом сорта B с низкой координацией).

2.4. Об алгоритме учета внешнего давления в процессе моделирования

Большинство работ по изучению структурных превращений в наночастицах, в том числе бинарных, априори используют концепцию изолированных наночастиц, т.е. находящихся вне силового поля, где нет резервуара, создающего внешнее давление, нет взаимодействия с наночастицами того же типа. С одной стороны такой подход вполне оправдан, с другой стороны в технологических процессах, протекающих, в частности, при высоких температурах, необходим учет степени влияния внешнего давления, в том числе за счет создания газовой атмосферы, состоящей из частиц того же сорта или инертной. Например, в [101] предлагается сразу вести учет внешнего давления за счет введения в уравнение движения суммарной внешней силы. Таким образом, проблема корректного учета внешнего давления является важной, но не тривиальной задачей. Отметим также, что наличие внешнего давления, может быть фактором определяющим стабильность наночастиц [102].

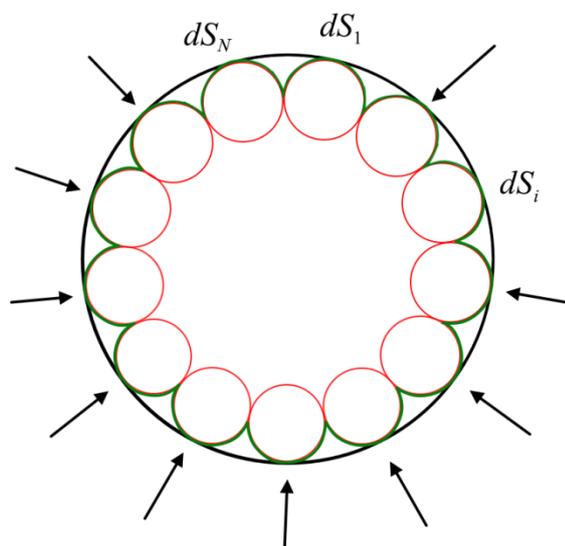


Рис. 19. Схематическое представление задачи о наличии внешнего давления.

Впервые модель учета и влияния внешнего давления в процессах кристаллизации бинарных металлических наночастиц была апробирована нами в [103(A5)]. На анализе полученных результатах мы подробнее

остановимся в последующих разделах. Данный пункт частично раскрывает методику реализации учета внешнего давления в ПО [85], разработанном В.С. Мясниченко, данный алгоритм был также предложен им и, как уже отмечалось, он был апробирован в [103(A5)]. Основная идея подхода состоит в том, что постоянное внешнее давление P определяется через введение внешней силы, значение которой рассчитывается на основе оценки площади dS_i , приходящейся на i атом поверхности (см. рис. 19).

Предполагается, что вся поверхность наночастицы (см. рис. 20) составлена из треугольников, в вершинах которых находятся поверхностные атомы (см. рис. 21).

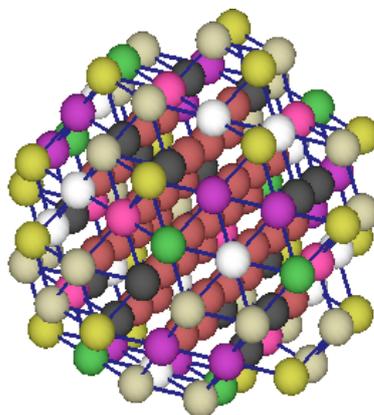


Рис. 20. Пример поверхности произвольной наночастицы. Визуализация в ПО [85].

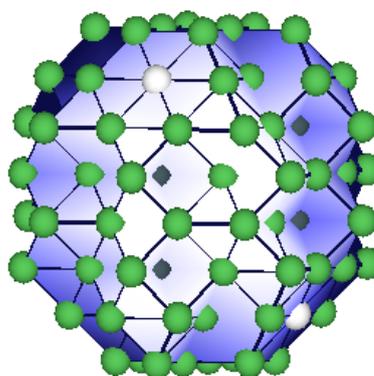


Рис. 21. Поверхностные атомы произвольной наночастицы. Визуализация в ПО [85].

Затем производится расчёт доли поверхности dS_i на один атом. Для этого определяется вектор перпендикуляра к поверхности (он направлен к центру масс внутренних атомов, среди соседних для атома, а также учитывается направление в сторону центра наночастицы), проходящий через атом, а также выбирается плоскость перпендикулярная вектору (например, проходящая через центр наночастицы). Если у соседних атомов координационное число меньше, чем соответствующее значение для «внутренних» атомов, то их необходимо спроецировать на плоскость и последующие вычисления проводить с проекциями. Среди них находятся пары соседних точек, а вместе с выбранным атомом пары образуют треугольники. Для атомов на рёбрах с малыми координационными числами в ПО [85] вводятся увеличивающие dS_i эмпирические коэффициенты (с целью избежать «сглаживание» поверхности и потерю часть площади). Оценка эмпирических коэффициентов проведена В.С. Мясниченко. Далее реализуется алгоритм суммирования площади треугольников и определяется удельная площадь на атом dS_i по специальному алгоритму. После чего можно определить давление как отношение нормальной составляющей силы dF_n , действующей на малый элемент поверхности, к его площади dF_n / dS_i . Таким образом, величина dF_n у каждого атома будет своя, пропорционально dS_i . Полученное значение dF_n прибавляется к силам межатомного взаимодействия и дальше участвует в реализации метода МД. Безусловно, нужно дополнительно оговаривать условия использования данного алгоритма в конкретных условиях, так, при высоких температурах, поверхность наночастицы искривляется и координационное число может изменяться скачками. Чтобы минимизировать эффект, можно считать и внешнюю силу, приложенную к приповерхностным (не всем) «внутренним» атомам, у которых максимальное значение координационного числа. Кроме того, при разупорядочении и в области предплавления образуются полости, данный эффект сейчас ПО [85] не учитывается. Площадь поверхности такой

наночастицы меньше, (хотя визуально кажется больше см. рис. 22) чем кристаллической с гладкой поверхностью.

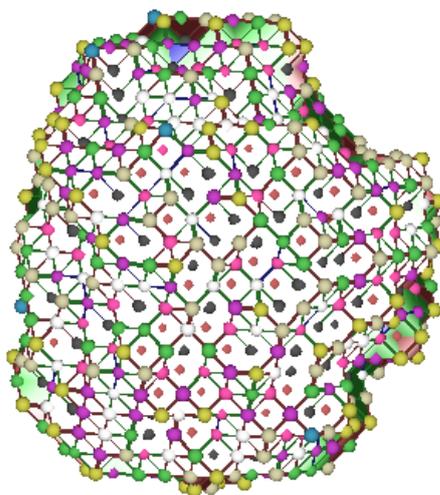


Рис. 22. Наночастица с поверхностными дефектами – полостями. Визуализация в ПО [85].

Моделирование методом МД внешнего давления апробировалось в ряде работ (в том числе для многочастичных потенциалов). Отметим лишь, например работы [104, 105] для исследования кристаллических структур, процессов растекания [106] и спекания [107]. Однако, в этих работах в качестве параметра используется объем системы, корректная оценка которого также является нетривиальной задачей.

2.5. О методике изучения структурных и термодинамических характеристик металлических наночастиц

2.5.1. К изучению температурных областей вблизи фазовых переходов, отвечающих плавлению и кристаллизации в бинарных металлических наночастицах

Температура фазовых переходов (плавления и кристаллизации) – важный физический параметр, представляющий большой интерес для научных и практических применений. Несмотря на большое количество как работ, посвященных моделированию фазовых переходов в наночастицах, так и экспериментальных исследований, в то же время определение температур фазовых переходов в наночастицах сталкивается как с технологическими, так и методологическими (т.е. проблема определения методики фиксации температуры фазового перехода) трудностями. Разработанные для определения температур и теплот плавления экспериментальные методы более подробно рассматриваются в обзоре [108]: метод дифракции электронов, оптические, калориметрические и масс-спектрометрические методы, позволяющие с довольно хорошей точностью определять температуру плавления кластеров. Калориметрические методы и метод ионной масс-спектрометрии позволяют измерять как температуру, так и теплоту плавления кластеров (наночастиц). В этих методах в качестве очень чувствительных калориметров используются сами кластеры.

При переходе от монометаллических [24] к бинарным наночастицам [25] (а тем более многокомпонентным) вопрос корректного определения температур фазовых переходов (плавления и кристаллизации), а также других характеристик (теплот фазовых переходов, параметров локальной структуры в области фазовых переходов) является нетривиальной задачей и требует определенных пояснений, т.к. возможно сосуществование двух фаз (даже каждый из компонент в бинарной металлической наночастице может вести себя по-разному) в определённой области температур в окрестности

температуры термодинамического равновесия, наличие процесса предплавления и т.п.

Как правило, фазовый переход первого рода обнаруживается по скачку (излому) на калорической кривой, т.е. зависимости потенциальной части удельной (в расчете на один атом) внутренней энергии $U(T)$ (см. рис. 23). Есть и другие способы фиксации температуры фазового перехода [24]: анализ поведения удельной теплоемкости, анализ локальной структуры или температурной зависимости первого координационного числа и т.д.

Имеются работы, например [109, 110], в которых предлагаются эмпирические соотношения типа

$$T_m = T_m^{(start)} + T_m^{(end)} - \sqrt{T_m^{(start)} T_m^{(end)}}, \quad (2.7)$$

где смысл величин $T_m^{(start)}, T_m^{(end)}$ понятен из рис. 23 (величины $T_c^{(start)}, T_c^{(end)}$ относятся к процессу кристаллизации).

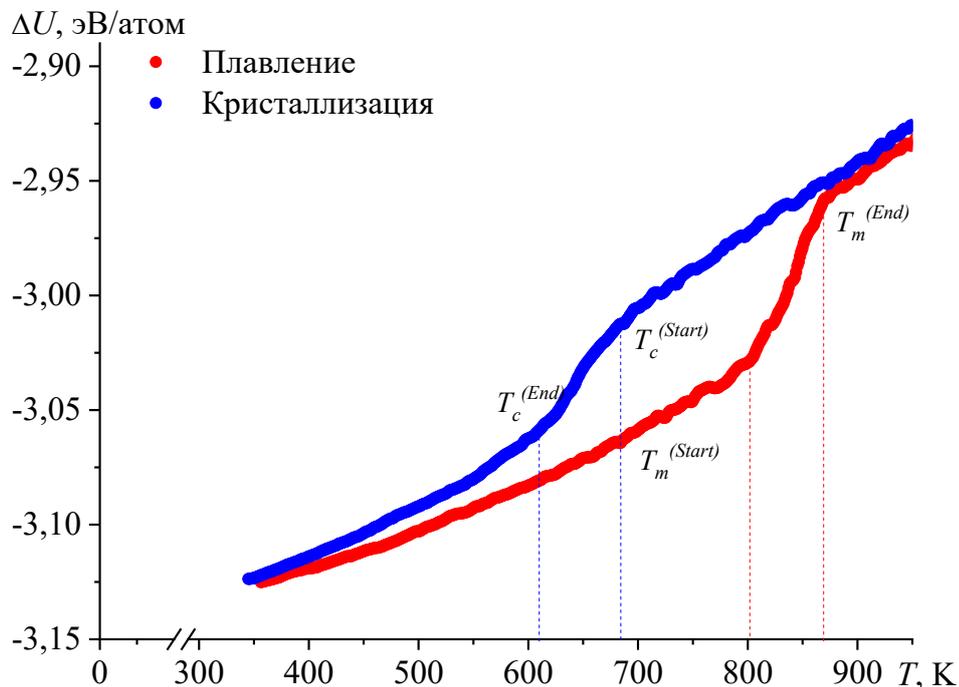


Рис. 23. Типичная калорическая зависимость удельной потенциальной энергии наночастицы (T_m – температура плавления, T_c – температура кристаллизации, u – потенциальная часть удельной внутренней энергии).

Однако, данный подход, по нашему мнению, недостаточно апробирован и необходимо с осторожностью использовать его при определении температур фазовых переходов. Дополнительно обязательно исследовать при этом структуру наночастиц, например, с помощью ПО OVITO [12]. Кроме того, как показывают исследования [24, 25] закономерности кристаллизации, в том числе определение/идентификация температуры кристаллизации является более сложной задачей по сравнению с температурой плавления, а следовательно, использование аналогичного соотношения (2.7), но для температуры кристаллизации требует дополнительного обоснования и исследования на различных наносистемах.

В дальнейшем в качестве методологического примера приведем результаты исследования размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации энергии наночастиц никеля вблизи фазового перехода плавление/кристаллизации [111(A2)], так как в отличие от результатов диссертации [24], для наночастиц никеля нами впервые, с использованием трех различных программ и двух альтернативных методов компьютерного моделирования, обнаружены температурные области, в которых происходят процессы плавления и кристаллизации и соответственно можно ввести величины $T_m^{(start)}, T_m^{(end)}$ и $T_c^{(start)}, T_c^{(end)}$. Подобная концепция была также независимо подтверждена для наночастиц никеля в работе [112].

Уже неоспоримо [113, 114], что для наночастиц характерно наличие гистерезиса плавления и кристаллизации металлических наночастиц, что, в частности, является отличительной особенностью фазовых переходов первого рода в нанокластерах металлов. Очевидно, что изучение вида и параметров петли гистерезиса, т.е. температурных зависимостей потенциальной части внутренней энергии, отвечающих нагреву и охлаждению наночастицы, является важным для понимания как процессов структурообразования в частности на начальном этапе после кристаллизации, так и для анализа термической стабильности наночастиц [63, 64]. Кроме того,

анализ кривых гистерезиса позволяет определить не только температуры плавления и кристаллизации, но и теплоты указанных процессов, теплоемкость, удельную избыточную поверхностную энергию. С прикладной точки зрения важным аспектом изучения фазовых переходов являются закономерности типа структура – свойства, которые необходимы для обоснования тех или иных режимов в технологических процессах (сегрегация, коалесценция, нанопайка и др.) с участием наночастиц и наноструктурированных материалов.

В ходе эксперимента проводились три независимые серии компьютерных экспериментов: методом МК (первая серия компьютерных экспериментов) [100], методом МД с использованием программного обеспечения ClusterEvolution (вторая серия экспериментов) [85] и результатами использования пакета LAMMPS [115] (третья серия экспериментов). Для описания взаимодействия атомов для первых двух серий компьютерных экспериментов использовался многочастичный потенциал Гупта [89], параметры которого взяты из работы [90]. LAMMPS реализовывался с использованием EAM потенциала [116].

На рис. 24 представлена визуализация нанокластеров никеля в различных стадиях последовательного нагревания и охлаждения.

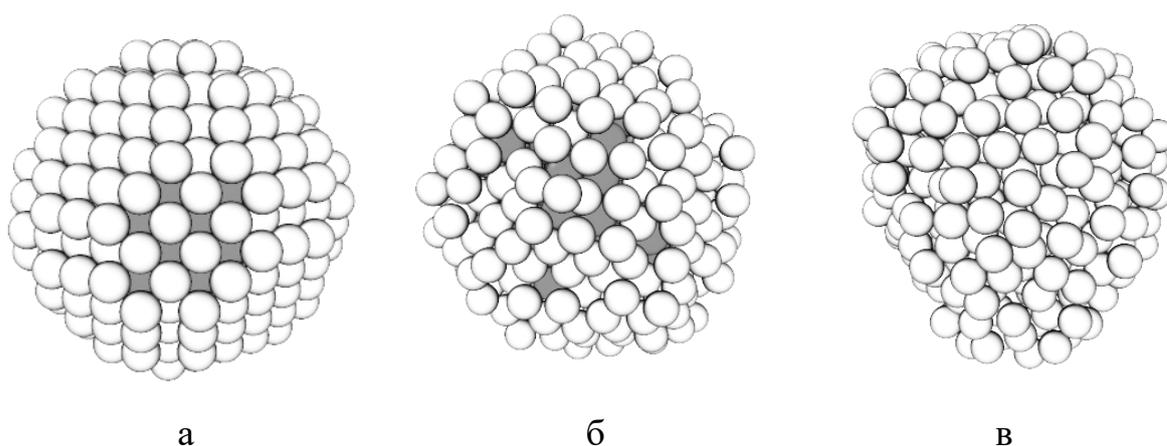


Рис. 24. Визуальная структура моделируемых кластеров $N = 456$: а – исходная конфигурация 293 К, б – в области плавления 1187 К, в – в области последующей кристаллизации 1052 К. Атомы ГЦК структуры на рисунке показаны темным цветом.

На рис. 25. представлены соответствующие размерные зависимости температур плавления и кристаллизации нанокластеров никеля различного размера, с использованием альтернативных подходов к атомистическому моделированию: метода (МК) и МД, в том числе LAMMPS.

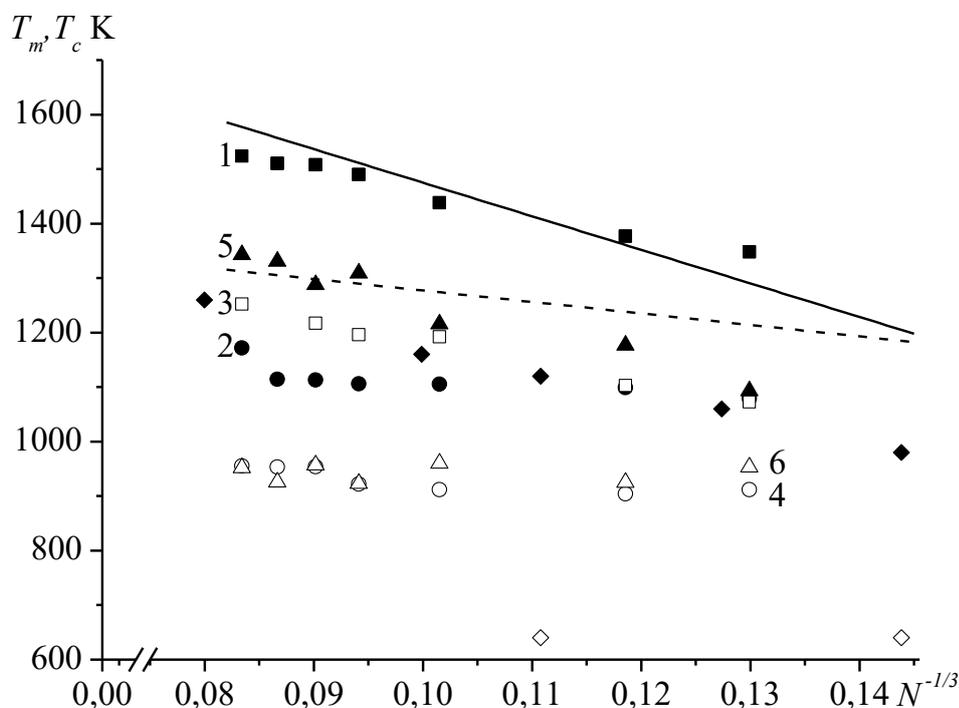


Рис. 25. Размерные зависимости температур плавления (МК – данные 1 (■), МД – данные 2(●)) и кристаллизации (МК – данные 3 (□), МД – данные 4(○)) нанокластеров никеля $N = 456, 600, 956, 1200, 1364, 1536, 1724$. Данные 5(▲), 6 (Δ) отвечают использованию LAMMPS для значений температур начала плавления и начала кристаллизации соответственно. Макроскопическое значение температуры плавления никеля 1728 К. Сплошная и пунктирные линии аппроксимации результатов работы, полученные методом МД [117]. Символами ◆, ◇ показаны молекулярно-динамические результаты работы [118] для плавления и кристаллизации соответственно.

Данные, полученные при использовании метода МК, прогнозируют макроскопическую температуру плавления (без учета нелинейности соответствующей размерной зависимости) 1862 К (т.е. на 8% выше

экспериментального значения), в то время как данные работы [117] – 2091 К, работы [112] – 1917 К. Альтернативные МД результаты по данным [118] также представлены на рис. 25. По данным [118] для макроскопического значения температуры плавления получено значение 1760 К, для температуры кристаллизации значения получены лишь для двух размеров, они одинаковы и составляют 640 К, что ниже всех результатов, представленных на рис. 25.

В качестве примера на рис. 26 представлен гистерезис калорических зависимостей потенциальной частиц удельной внутренней энергии наночастиц никеля с числом частиц $N = 956$ (использовался один и тот же потенциал).

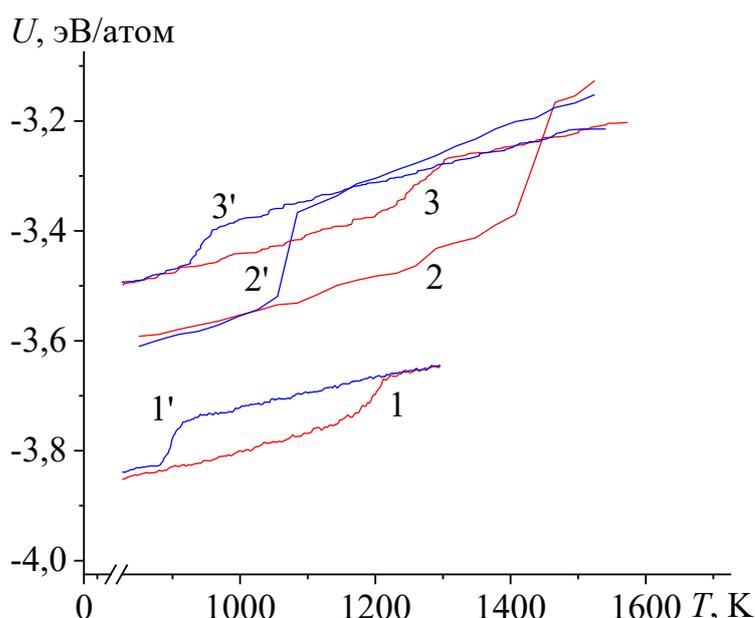


Рис. 26. Калорические зависимости потенциальной частиц удельной внутренней энергии наночастиц никеля ($N = 956$): 1 – метод МД [85], 2 – метод МК [119(B1)], 3 – LAMMPS. Красный цветом показаны кривые, отвечающие плавлению, а синим кристаллизации.

Анализ калорических кривых показывает (см. рис. 26), что при моделировании фазовых переходов плавление/кристаллизации методом МД

для наночастиц никеля, по сравнению с другими металлами (золото, медь, алюминий, кобальт), является более характерным наличие области плавления и области кристаллизации. Это позволяет говорить о температурах начала и конца соответствующего процесса. И если авторами в [117] для наночастиц никеля практически не фиксируется разница между температурой начала и окончания процессов плавления и кристаллизации, то в более ранней работе [112] такой температурный диапазон может изменяться от нескольких градусов до порядка 180 К.

Результаты моделирования методом МК лишь отчасти подтверждают эту концепцию, т.е. удается фиксировать некоторую ширину области плавления и области кристаллизации. Однако, ширина этой области в пределах 25-100 К и получаемые результаты для наночастиц никеля в целом хорошо коррелируют с результатами моделирования для других металлов, перечисленных выше. Интересным является тот факт, что результаты, полученные с помощью LAMMPS, предсказывают достаточно широкий диапазон температур начала и окончания процессов плавления и кристаллизации для наночастиц никеля, но при этом такой интервал температур практически отсутствует, например, для наночастиц золота.

В дальнейшем, если нет специальных оговорок, то температура фазового перехода определялась нами как температура начала соответствующего процесса – плавления или кристаллизации. Описанный подход мы используем и для бинарных металлических наночастиц, но как будет показано далее для бинарных металлических наночастиц гистерезис плавления и кристаллизации может быть выражен более слабо, что связано разной термической стабильностью компонентов, определяемой как параметрами межатомного взаимодействия, так и, например, значением поверхностной энергии (поверхностного натяжения).

2.5.2. О методике исследование локальной структуры бинарных металлических наночастиц

Проблема корректной идентификации локальной структуры в наночастицах в настоящее время является одной из самых сложных, поскольку при переходе от монометаллических к многокомпонентным наночастицам сценарии структурообразования и факторы, определяющие их, становятся многообразными.

В качестве основного инструмента анализа результатов, полученных с помощью ПО ClusterEvolution [85] и ПО Metropolis [119(B1)], т.е. для исследования структуры бинарных металлических наночастицах использовалось свободно распространяемое, широко используемое и апробированное ПО OVITO [12] – это ПО для визуализации и анализа научных данных для имитационных моделей на основе наночастиц. В данном ПО использовались два основных модификатора.

Первый из них CNA-анализ (Common Neighbor Analysis) – анализ общих соседей [120] – это алгоритм для вычисления характерных признаков для пар атомов, который предназначен для характеристики локальной структуры среды. Обычно CNA-анализ используется в качестве эффективного метода фильтрации для идентификации локальной структуры в кристаллических системах [121]. Данный модификатор поддерживает четыре различных режима работы:

1. Стандартный CNA-анализ (с фиксированным радиусом обрезки) – здесь вводится в качестве критерия – радиус обрезки, для определения того, взаимодействует ли пара атомов или нет. Значение радиуса обрезки выбирается с учетом заданной кристаллической структурой. Для гранецентрированных кубических (ГЦК) и гексагональных плотноупакованных (ГПУ) структур значение радиуса обрезки находится внутри интервала между первой и второй координационными сферами. Для объемно-центрированных кубических (ОЦК) структур значение радиуса

обрезки отвечает значению между второй и третьей координационными сферами соответственно. Таким образом, в ПО OVITO [12] существует библиотека данных для оптимальных значений радиуса обрезки для кристаллических структур, образованных чистыми элементами (монометаллическими компонентами).

2. Для многокомпонентных наночастиц существует проблема выбора оптимального радиуса обрезки в случае использования метода CNA. В этом случае используют адаптивный CNA-анализ (с переменным радиусом обрезки). В этом случае радиус обрезки является переменной величиной и согласно схеме, описанной в [12], в методе адаптивного CNA-анализа автоматически определяется оптимальный радиус обрезки для каждого компонента наночастицы.

3. В случае высоких температур, не всегда возможно определить значение радиуса обрезки, в этом случае свою эффективность показывает использование интервального CNA-анализа [122], когда радиус обрезки для каждой частицы предлагается различные значений пороговых значений, очевидным неудобством данного метода являются временные затраты на его реализацию, но при этом он даёт более адекватное распознавание структур по сравнению с другими вариациями CNA-анализа.

4. Последний режим работает на основе учёта связей (без использования значения радиуса обрезки). Индексы CNA рассчитываются на основе существующей сети связей между частицами (без использования радиуса обрезки и независимо от расстояния между частицами). Этот режим требует, чтобы связи между частицами были предварительно определены, например, с помощью дополнительного модификатора или путем загрузки из файла данных. В режиме, основанном на связях, модификатор выводит вычисленные индексы CNA для каждой связи в виде нового свойства связи, которое может быть использовано для дальнейшего статистического анализа.

Вторым модификатором, который наиболее активно использовался для анализа полученных структур – метод полиэдрических шаблонов (PTM –

polyhedral template matching), данный модификатор позволяет идентифицировать локальную кристаллическую структуру простых конденсированных фаз. Этот способ распознавания структуры был описан в [123]. Метод основан на поочередном отображении локальной окрестности атома на каждую геометрическую структуру идеальной формы (шаблоны представлены на рис. 27).

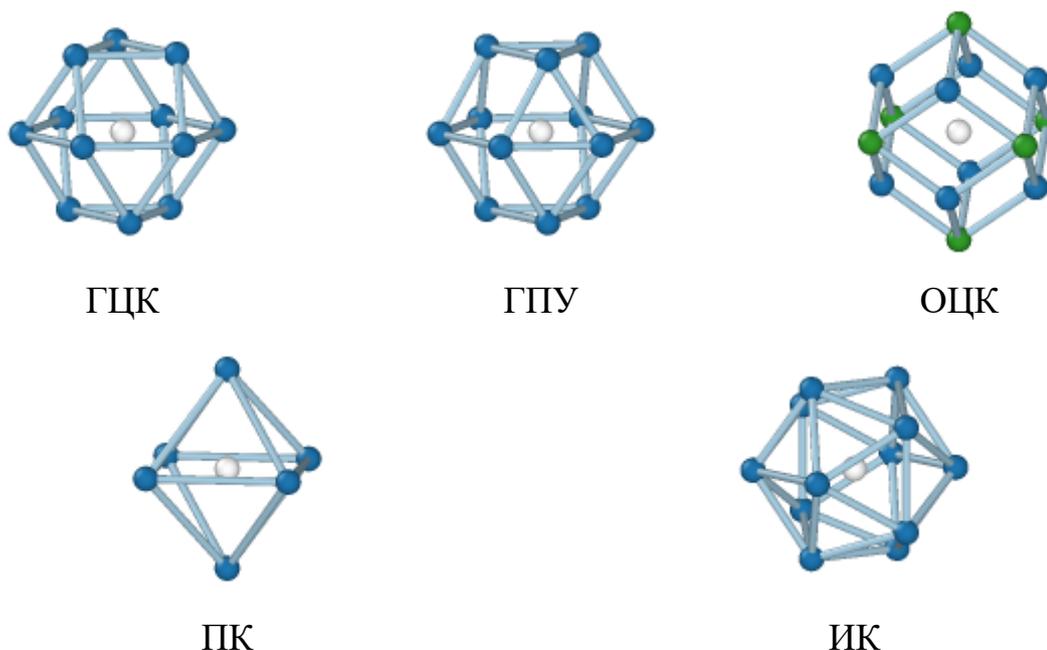


Рис. 27. Типы шаблонов, реализуемых в ПО OVITO [12] (ГЦК – гранецентрированная кубическая, ГПУ – гексагональная плотноупакованная, ОЦК – объемноцентрированная, ПК – простая кубическая, ИК – икосаэрическая).

Если такое отображение существует, вычисляется среднеквадратичное отклонение (RMSD – root-mean-square deviation). Это мера пространственного отклонения от шаблона идеальной структуры, а именно качество совпадения с шаблоном. Наконец, этому атому присваивается структурный тип с наименьшим значением RMSD. Метод позволяет установить глобальное (общее) ограничение на значение RMSD сверху. Атомы, у которых значение RMSD превышает пороговое значение, относятся к типу структуры «other». Таким образом, точность структурного анализа

контролируется при использовании метода РТМ. Использование РТМ в OVITO [12] дает возможность выводить расстояние между ближайшими соседями, как новое свойство атома, которое вычисляется из внутреннего масштабного коэффициента для тех атомов, которые соответствуют одному из известных типов строения (шаблону).

Данный подход демонстрирует большую надежность при наличии сильных тепловых флуктуаций и деформаций (по сравнению с методом CNA). Кроме того, он позволяет провести прямой расчет локальной (поатомной) ориентации кристалла, упругих деформаций и напряжений и установить тип химического упорядочения. Этот метод можно надежно использовать для идентификации структур, даже при моделировании вблизи температуры плавления, а также он может идентифицировать наиболее распространенные упорядоченные структуры наносплавов, включая ОЦК-фазу в наносплавле [123]. Кроме того, метод позволяет легко определить локальную ориентацию решетки в поликристаллических образцах и рассчитать тензор локальной деформации. Модификатор РТМ идентифицирует локальный кристаллический порядок, сопоставляя локальное окружение атомов с шаблонами структурных типов, определенных в алгоритме РТМ. Шаблоны используют сочетание как ближайших соседей (фактически отвечающих первой координационной сфере), так и соседей соседей (фактически отвечающих второй координационной сфере).

Отметим, что, к сожалению, оба метода (метод анализа ближайших соседей, метод полиэдрических шаблонов) в доступной реализации не распознают гексагональную фазу (hexagonal phase) ω .

Подробный обзор преимуществ и недостатков CNA и РТМ методов был опубликован в недавней работе [124].

Описанные в данной главе отдельные алгоритмы моделирования реализованы нами в ПО [B1-B3], методики анализа результатов моделирования в [A1-A4]. Далее, если нет специальных оговорок, то для анализа структуры нами использован метод полиэдрических шаблонов.

Выводы к Главе 2:

1. Совместное использование альтернативных методов компьютерного моделирования (методы МК и МД) позволяет обеспечить необходимую достоверность компьютерного эксперимента, обнаружение артефактов или наоборот особенностей структурных превращений в наночастицах.

2. До сих пор проблема применения и апробации межатомного потенциала для описания, в том числе структурных превращений в наночастицах, не имеет окончательного решения. В тоже время необходимо накопление статистических данных по использованию потенциалов и их параметров (включая перекрестные). Сравнение результатов прямых и компьютерных экспериментов с использованием как одного типа межатомного потенциала (в нашем случае ПСС), так и сравнения с альтернативными приближениями (например, МПА) является актуальной научной задачей.

3. Учет внешнего давления в процессе компьютерных экспериментов позволяет адаптировать поведение наночастиц к реальным условиям эксперимента.

4. Изучение температурных областей вблизи фазовых переходов, отвечающих плавлению и кристаллизации в металлических наночастицах, позволяет ввести в рассмотрение и фиксировать температуры начала и окончания соответствующего процесса фазового перехода. Величина такой области (ширина гистерезиса) может оказывать влияние как на структурные превращения в процессе фазового перехода, особенно в ядре наночастицы, так и структуру конечных конфигураций получаемых в процессе охлаждения после кристаллизации.

5. Для понимания структурных превращений в бинарных металлических наночастицах важную роль играют используемые методы идентификации локальной структуры.

Глава 3. О результатах компьютерного эксперимента процессов структурообразования в бинарных наночастицах

3.1. Закономерности структурообразования в бинарных наночастицах с малым размерным несоответствием атомов

Результаты [125, 126(A8), 127-129] позволили установить некоторые закономерности структурообразования, в частности, для начальных конфигураций ядро-оболочка и для равномерного распределения компонентов. Интерес также представляют закономерности и механизмы поверхностной [130] и структурной сегрегации [131, 132] (т.е. разделение атомов по локальной структуре внутри наночастицы) на нанометровых масштабах. Для анализа свойств бинарных наносплавов целесообразно использовать фазовые диаграммы, поскольку они могут служить важным руководством для настройки определенных свойств, в частности, термодинамических, для достижения стабильности наносплавов [129].

В [29] отмечается несколько факторов, определяющих поверхностную сегрегацию в бинарных металлических наносплавах. На наш взгляд, главными критериями будут являться следующие:

- особенности потенциала межатомного взаимодействия и, в частности, соотношения между значениями «прямых» и «перекрёстных» межатомных связей;
- соотношения атомных размеров компонентов и их поверхностная энергия.

В данном пункте на примере бинарной наносистемы $Au - Ag$ будут описаны результаты изучения закономерностей структурообразования в бинарных наночастицах с разной температурой кристаллизации. Результаты данного исследования опубликованы нами в [133(A9)]. Наносистема $Au - Ag$ интересна тем, что она практически идеально отвечает случаю отсутствия размерного несоответствия атомов.

Существуют двойные металлические системы, равновесная

смешиваемость которых в объемных кристаллах очень ограничена. При этом в наноразмерном диапазоне такие системы могут демонстрировать большое разнообразие конфигураций наночастиц как разделенных на фазы, так и смешанных. И наоборот, например, для макроскопической системы $Ag-Cu$ в широком диапазоне составов вплоть до температуры плавления характерно фазовое разделение. При этом в работе [132] установлена устойчивая размерная зависимость температуры, при которой возможно разделение фаз. Такого рода наноразмерные эффекты могут быть обусловлены существованием или отсутствием предпочтительных центров зародышеобразования в наночастицах, которые снижают затраты свободной энергии на разделение фаз по сравнению с объемными системами.

В качестве объектов исследования выступали бинарные наночастицы $Au-Ag$, содержащие $N = 200, 400, 800, 1520$ и 3000 атомов. При этом детально процесс кристаллизации был изучен для размеров 400 и 800 атомов. Рассматривались следующие процентные соотношения компонентов в составе бинарных наночастиц: $0-100, 25-75, 50-50, 75-25, 100-0$. В качестве метода моделирования использовался метод МД, реализованный в авторском программном обеспечении [85]. Исследуемые бинарные металлические наночастицы нагревались до температуры на 50 К выше температуры плавления более тугоплавкого металла в системе (с учетом размерной зависимости [17, 103(A5)]), а затем охлаждались до $0,1$ К со скоростью $0,6$ К/пс. Шаг по времени в МД эксперименте составлял 1 фс. Для моделирования межатомного взаимодействия использовался многочастичный ПСС [90]. Перекрестные параметры были рассчитаны с использованием модифицированного правила Лоренца-Бертло [96]. Температура кристаллизации определялась по скачку на калорических зависимостях потенциальной части удельной внутренней энергии. Кроме того, с целью более точного определения температуры кристаллизации с помощью программного комплекса OVITO [12] дополнительно проводился анализ наличия кристаллических фаз (ГЦК, ГПУ, ОЦК) методом

сопоставления полиэдрических шаблонов.

На рис. 28 представлены экваториальные сечения конечных конфигураций бинарных наночастиц $Au-Ag$, содержащие $N = 400, 800$. Для бинарных наночастиц $Au-Ag$ с увеличением содержания атомов золота характерно, что они более активно замещают атомы серебра на поверхности. С увеличением размера системы преобладание ГПУ фазы сменяется преобладанием ГЦК фазы. При этом при $N = 800$ и составах 25-75 и 75-25 наблюдается фазовая сегрегация, т.е. формируются зоны, в которых идентифицируются преимущественно атомы одной фазы.

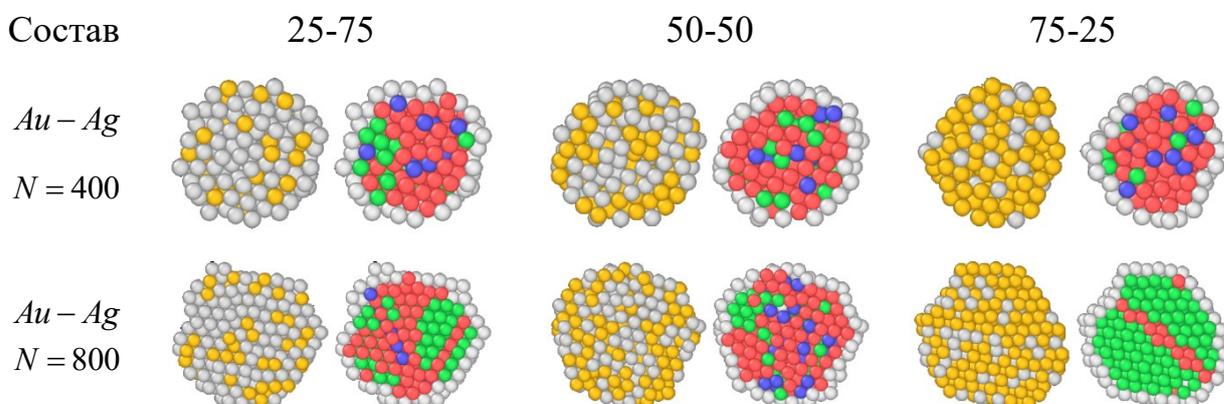


Рис. 28. Формирование бинарных наночастиц $Au-Ag$ (желтые атомы – золото, серые – серебро), полученные путем кристаллизации из расплава. Слева для каждой пары представлено распределение по составу компонент, справа – распределение по составу фаз – локального окружения (зеленые – ГЦК, красные – ГПУ, синие – ОЦК, желтые – ИК ядра, белые – нераспознанные).

Для оценки стабильности бинарных наночастиц различного размера и состава можно находить энергию смешения E_{mix} [134]

$$E_{mix} = E_{tot} - xE_A - (1-x)E_B, \quad (3.1)$$

где E_{tot} – полная энергия бинарной наночастицы A_xB_{1-x} , E_A, E_B – полные энергии соответствующих элементов (все величины в расчете на атом). На рис. 29 представлен график зависимости энергии смешения E_{mix} от состава

бинарных наночастиц $Au-Ag$.

Анализ данных рис. 29 показывает, что с увеличением размера наночастиц энергия смешения увеличивается и вогнутость её графика существенно уменьшается. Асимметрия графика для системы $Au-Ag$ при размере $N=800$ может говорить об особенностях структурных превращений, присущих данному размерному диапазону. Такая особенность может являться следствием того, что золото и серебро принадлежат одной подгруппе элементов и при минимальном размерном несоответствии образуют непрерывную серию кубических твёрдых растворов. Кроме того, с увеличением размера наночастиц кривые все ближе расположены друг к другу, что может быть также критерием перехода от свойств наночастиц к свойствам, присущим массивной фазе.

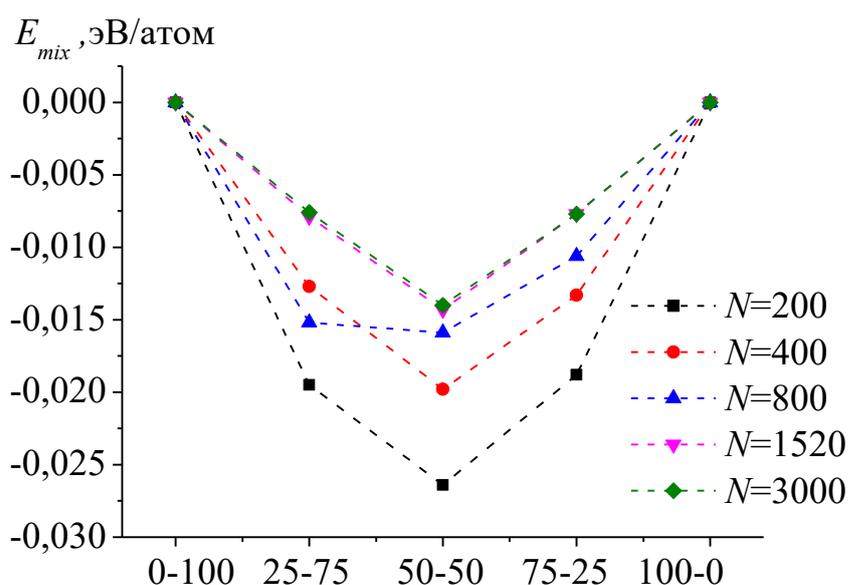


Рис. 29. Зависимость энергии смешения E_{mix} от состава бинарных наночастиц $Au-Ag$ (левая точка – монометаллическая наночастица серебра, правая – золота).

Одним из важных параметров, определяющих, как и возможные технологические применения, так и закономерности структурных превращений в бинарных наночастицах, является температура

кристаллизации. На рис. 30 представлены зависимости температуры кристаллизации T_c от состава бинарных наночастиц $Au-Ag$. Нами были рассмотрены близкие размеры $N=400, 800$. В данном случае нас в меньшей степени интересовала размерная зависимость температуры кристаллизации [17, 83], т.к. эта зависимость гораздо более слабо выражена, чем размерная зависимость температуры плавления. Хотя ее величина может оказывать влияние на процессы структурообразования, изучение влияния состава бинарных наночастиц на процессы структурообразования и температуру кристаллизации представляет гораздо больший интерес [25].

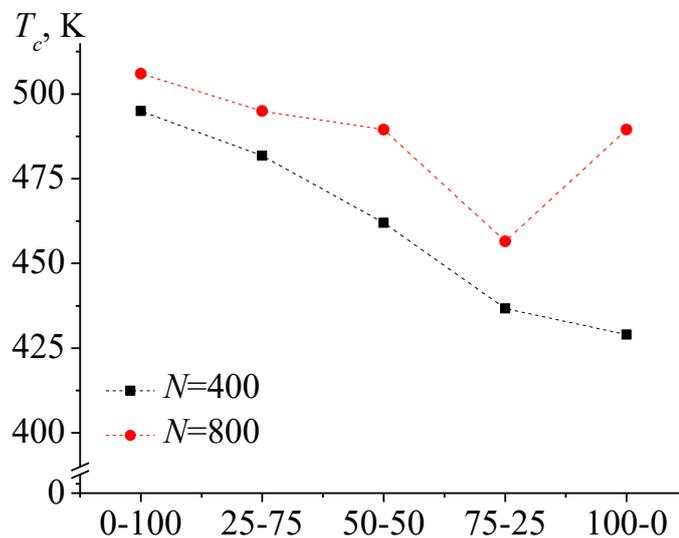


Рис. 30. Зависимость температуры кристаллизации T_c от состава бинарных наночастиц $Au-Ag$ (левая точка – монометаллическая наночастица серебра, правая – золота).

На примере бинарной наносистемы $Ag-Au$ (см. рис. 30) можно увидеть две типичные концентрационные зависимости температуры кристаллизации: зависимость с ярко выраженным минимумом и монотонно изменяющаяся зависимость. Кроме того, только у бинарной наносистемы $Ag-Au$ $T_c(Au) \sim T_c(Ag)$ для рассматриваемого диапазона размеров. Также отметим, что температурный интервал $\Delta T = T_c(N=800) - T_c(N=400)$ для всех рассмотренных бинарных наносистем составляет не более 60 К.

В серии МД экспериментов на примере бинарных наносистем $Au - Ag$ проанализированы концентрационные зависимости энергии смешения на основе энергий конечных конфигураций с наименьшей энергией по составу, полученных при кристаллизации. Вид концентрационных зависимостей энергии смешения позволяет прогнозировать составы и размеры бинарных наночастиц, которые могут проявлять нестабильность. В [133(A9)] нами установлено, для бинарных наносистем с размерным несоответствием компонентов характерна асимметричность отдельных концентрационных зависимостей энергии смешения, что свидетельствует о специфических структурных превращениях, характерных именно для данного состава и размера. Показано, что для исследованных нами бинарных наносистем $Au - Ag$ для размеров $N = 400, 800$ возможны два типа концентрационных зависимостей температуры кристаллизации: зависимость с ярко выраженным минимумом и монотонно изменяющаяся зависимость.

Данные результаты опубликованы нами в работе [A9].

3.2. Молекулярно-динамическое моделирование процесса формирования биметаллических наноструктур ядро-оболочка методом закалки бинарных наночастиц Ni-Al

Сплавы $Ni-Al$ широко используются во многих технологиях [135-137]. В этих сплавах идентифицировано пять различных интерметаллических фаз: $NiAl_3$, Ni_2Al_3 , $NiAl$, Ni_5Al_3 и Ni_3Al [138], характеризующихся различной степенью стабильности. При комнатной температуре наибольшая стабильность характерна для эквиатомного состава $Ni-Al$. Начиная с 90-х гг. большой интерес проявляется к бинарным наночастицам $Ni-Al$, в том числе к биметаллическим наночастицам с разделенными (сегрегированными) в той или иной степени компонентами. К таким наносплавам относятся, в частности, наноструктуры ядро-оболочка $Ni@Al$ и $Al@Ni$. Такие наноструктуры могут быть получены путем как одноступенчатого, так и двухступенчатого синтеза. Так, в [139] две магнитные пигментные наночастицы $Al@Ni$ были получены с использованием реакции гальванического смещения. В [140] первый шаг отвечал синтезу наночастиц Al , на которых затем химически осаждались атомы Ni .

В [141] интерметаллические соединения $Ni-Al$ из порошка Ni и Al были получены термическим взрывом. Было изучено влияние молярного соотношения Ni к Al в исходном сырье на фазы, микроструктуру и микротвердость конечных материалов. Результаты показывают, что получается одна фаза $NiAl$ с составом, соответствующим соотношению мольных долей $\chi_{Ni} : \chi_{Al} = 1:1$. Однако, когда молярное соотношение Ni к Al увеличивается до 2:1, то продукт, получаемый в результате взрыва, состоял из Ni_3Al и $NiAl$, в которых фаза $NiAl$ преобладала и имела неправильную морфологию, а Ni_3Al находилась в меньшем количестве, главным образом, вдоль границы зерен $NiAl$. При продолжении увеличения молярного соотношения Ni к Al до 3:1, микроструктуры материала становились еще более разнообразными.

Учитывая, что объёмные сплавы $Ni-Al$ характеризуются высокотемпературной прочностью из-за их низкой плотности, высокой температуры плавления, высокой теплопроводности, отличной стойкости к кислотной / щелочной коррозии, а также хорошей стойкости к окислению при повышенных температурах [135-137], аналогичные свойства можно ожидать от наносплавов $Ni-Al$ и соответствующих наноструктурированных материалов. В литературе отмечается, что оболочка из атомов Ni улучшает характеристики наночастиц Al как компонента твердого топлива [142, 143]. В частности, такая оболочка устраняет эффект нестабильности горения. Отметим, что интерес представляют и многослойные Ni/Al наноструктуры (nanofuels) [144], горение которых обладает рядом специфических свойств, в частности высокими скоростями нагревания до 10^6 К/с, скоростью распространения фронта горения до 10 м/с и нехарактерно низкой температурой начала реакции (400–500 К).

Поскольку экспериментальные исследования структурных превращений в наночастицах, в том числе структурной стабильности наносплавов $Ni-Al$, связаны с рядом трудностей, начиная с 2000-х гг. наносплавы $Ni-Al$ интенсивно исследовались методами атомистического моделирования. В частности, в [61] структурные превращения в наночастицах $Ni@Al$ размером 5,6 нм (число атомов $N = 5636$) исследовались с использованием МД моделирования. Было установлено, что при температуре равной 1000 К структура ядро-оболочка разрушается, т.е. переходит в наночастицу с однородным распределением компонентов. Указанной температуре перехода отвечает минимум на V-образной температурной зависимости потенциальной (когезионной) составляющей удельной (в расчёте на атом) внутренней энергии. Более детально термодинамические и структурные свойства наночастиц $Al@Ni$ и $Ni@Al$ исследовались в недавней работе [145]. Как в [61], так и в [145] при МД моделировании использовалась программа LAMMPS [146] и МПА.

В [6, 147] была выдвинута и подвергнута проверке в МД

экспериментах гипотеза о взаимосвязи между стабильностью/нестабильностью наноструктур ядро-оболочка и спонтанной поверхностной сегрегацией одного из компонентов. В нашей недавней работе [54], сделанные в [6] выводы были уточнены. В частности, был сделан вывод об условности понятий стабильности и нестабильности биметаллических наночастиц ядро-оболочка, т.е. о том, что корректнее вести речь о большей и меньшей стабильности одной из двух указанных выше альтернативных наноструктур. При этом было предложено считать более стабильной ту структуру, которой отвечает большее время её стабильности при заданной температуре. В частности, было установлено, что при высоких температурах, превышающих температуру плавления Al , более высокую стабильность демонстрируют наночастицы $Ni@Al$, что согласуется с нашей исходной гипотезой, поскольку как атомистическое, так и термодинамическое моделирование предсказывают сегрегацию атомов Al к поверхности наночастиц $Ni-Al$. Гипотеза о взаимосвязи между стабильностью/нестабильностью наноструктур ядро-оболочка и спонтанной поверхностной сегрегацией подтверждается и для биметаллических наноструктур на основе других металлов как результатами наших МД экспериментов, так и результатами работы [12]. Однако, при низких температурах, более высокую стабильность демонстрируют не бинарные наночастицы $Ni@Al$, а $Al@Ni$, поскольку оболочка из атомов Ni ведет себя как твердая корка, препятствующая диффузии атомов Al к поверхности таких наночастиц и, соответственно, препятствующая разрушению наноструктуры ядро-оболочка.

Отмеченные выше работы [6, 54, 61, 145, 147], а также обстоятельный обзор [148] посвящены МД моделированию структурных превращений в заранее созданных биметаллических наноструктурах ядро-оболочка, в частности, моделированию плавления таких наноструктур. Однако, остается открытым вопрос о возможности самосборки наноструктур ядро-оболочка в наночастицах с исходным однородным распределением компонентов и об

условиях, необходимых для такой самосборки. Достаточно очевидно, что одним из таких условий, влияющих на процессы структурообразования в бинарных наночастицах, является поверхностная сегрегация одного из компонентов. Сегрегация в бинарных металлических наночастицах рассматривалась в недавнем обзоре [43], включая поверхностную сегрегацию в никельсодержащих бинарных наночастиц. Однако, бинарные наночастицы на основе алюминия в данном обзоре не рассматривались.

Хотя представленные в данном пункте МД результаты относятся к бинарным наночастицам $Ni-Al$, аналогичные структурные превращения должны наблюдаться и при закалке бинарных наночастиц, состоящих из других металлов, для которых характерна выраженная поверхностная сегрегация компонентов. В недавней работе [149] отмечалась важность изучения закономерностей трансформации кристаллической структуры металлических наночастиц для инжиниринга кристаллической фазы. Данный пункт посвящен не менее важной проблеме инжиниринга интегральной структуры бинарных металлических наночастиц – выяснению закономерностей и механизмов самосборки различных типов металлических наноструктур ядро-оболочка.

Для выяснения условий, закономерностей и механизмов формирования бинарных металлических наноструктур методом закалки, в наших МД экспериментах воспроизводился процесс закалки, т.е. быстрого охлаждения наночастиц $Ni-Al$ с исходным однородным распределением компонентов. В качестве основного объекта исследований выступали наночастицы эквиатомного состава, содержащие 5000 атомов, т. е. 2500 атомов Ni и 2500 атомов Al (размер наночастиц составлял около 5 нм). Однако, для сравнения моделировались как более крупные объекты, так и наночастицы $Ni-Al$ с другим соотношением компонентов. Как отмечается в [138], эквиатомное соотношение компонентов отвечает стабильной объёмной фазе и, вместе с тем, не отвечает областям фазовой диаграммы, где наиболее характерно образование интерметаллидов. Кроме того, соотношение компонентов 1:1

или близкие к нему соотношения наиболее часто используются в нехимических (сухих) методах синтеза бинарных металлических наночастиц, например, – в методе электровзрыва проволок [150].

Поскольку наночастицы $Ni-Al$ характеризуются большим различием энергий связи компонентов, размерным несоответствием атомов и склонностью к образованию интерметаллидов, для повышения достоверности результатов МД моделирования мы использовали два различных силовых поля, отвечающих применению ПСС [90] и МПА с параметризациями, предложенными для Ni и Al в работе [151]. Результаты, относящиеся к использованию метода МПА описаны в [53(A11)] и выполнены проф. В.М. Самсоновым и к.ф.-м.н. И.В. Талызиным. Параметры ПСС представлены в Таблице 1. Перекрестные параметры потенциала сильной связи определяли по правилу Лоренца-Бертло, т.е. параметры A и ζ были найдены как средние геометрические, тогда как p , q и r_0 – как средние арифметические. Такая схема была опробована в работах [36, 152] для бинарных наночастиц на основе Ni .

Таблица 1. Параметры потенциала сильной связи.

Металл	A , eV	ζ , eV	p	q	r_0 , Å
Ni [90]	0,0376	1,070	16,9988	1,189	2,4918
Al [90]	0,1221	1,316	8,612	2,516	2,8634
$Ni-Al$	0,06785	1,18665	12,8053	1,8525	2,6776

ПСС [90] изначально был предложен для описания межатомного взаимодействия как в однокомпонентных, так и в бинарных металлических наносистемах. В частности, комплексный подход (совместное использование методов МД и МК) позволил в достаточной степени его апробировать при определении ряда термодинамических характеристик, в том числе температур фазовых переходов [153]. Оценивалась также стабильность бинарных металлических наночастиц [154]. Кроме того, можно также отметить применение ПСС в компьютерном эксперименте по синтезу

бинарных металлических наночастиц $Ni-Cu$, результаты которого хорошо согласуются с экспериментальными результатами по синтезу бинарных наночастиц методом экзотермического горения в растворах [36, 152]. Основная проблема при использовании ПСС сводится к адекватному выбору параметров, описывающих взаимодействие между атомами Ni и Al . В данной работе эти параметры были оценены с использованием правила Лоренца-Бертло, подробное применение которого к бинарным металлическим наночастицам описано, например, в [96].

Таблица 2. Размерная зависимость температур плавления наночастиц Ni и Al : МД результаты и использованием ПСС.

Металл	N	T_m , К
Ni	1000	1172
	2000	1248
	3000	1284
	5000	1304
Al	1000	529
	2000	577
	3000	596
	5000	608

Достаточно очевидно, что результаты закалки, т.е. быстрого охлаждения, будут зависеть от исходной температуры наночастиц. Выбранная нами температура предварительной релаксации (отжига), равная 1000 К, ниже макроскопической температуры плавления никеля (1727 [155]), но выше точки плавления алюминия (933,5 К [155]). Это же соотношение относится и к однокомпонентным наночастицам Ni и Al , содержащим как 2500, так и 5000 атомов (см. Таблицу 2).

При исходных температурах ниже температуры плавления обоих компонентов закалка не приводит к заметному изменению первоначальной структуры бинарных наночастиц с исходным однородным распределением

Из рис. 32 видно, что в результате закалки образовалась достаточно совершенная с точки зрения степени сегрегации компонентов наноструктура $Ni@Al$, оболочка которой представлена двумя-тремя монослоями из атомов Al . Как и следовало ожидать, в ядре наночастицы, показанной на рис. 32, присутствуют как отдельные атомы Al , так и кластеры из нескольких атомов Al . Для сравнения на рис. 33 и 34 представлены конфигурации обрезанного октаэдра (ГЦК-структура) и икосаэдра соответственно, полученные непродолжительной (10 пс) релаксацией исходных наноструктур $Ni@Al$, имеющих форму указанных многогранников. Как видно из рис. 33 б и 34 б, в отрелаксированных наноструктурах ядра полностью представлены атомами Ni .

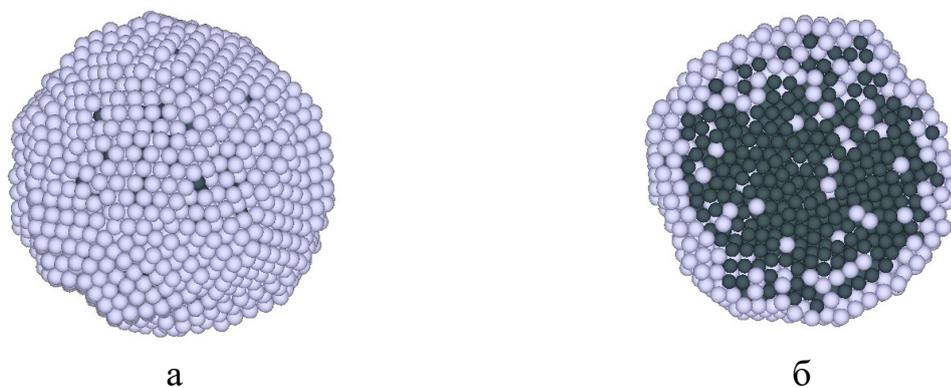


Рис. 32. Внешний вид (а) и центральное сечение (б) биметаллической наноструктуры $Ni_{2500}@Al_{2500}$, полученной в МД эксперименте закалкой наночастиц $Ni-Al$ с исходным случайным распределением компонентов.

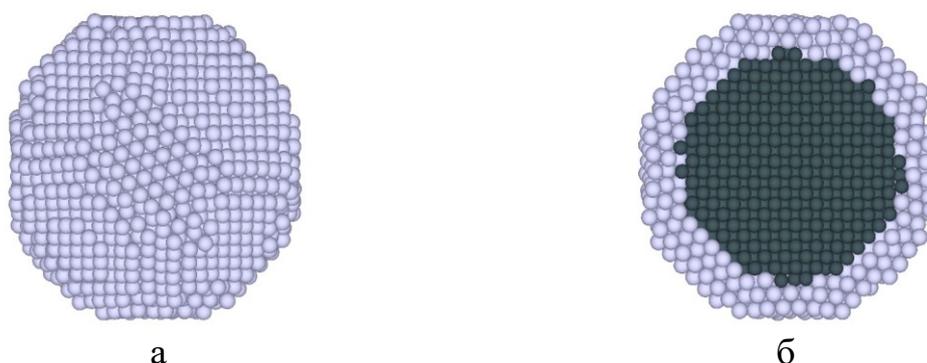


Рис. 33. Наноструктура $Ni_{2500}@Al_{2500}$, полученная МД релаксацией наночастиц $Ni_{2500}@Al_{2500}$ в форме усеченного кубооктаэдра (ГЦК-структура) в течение 10 пс.

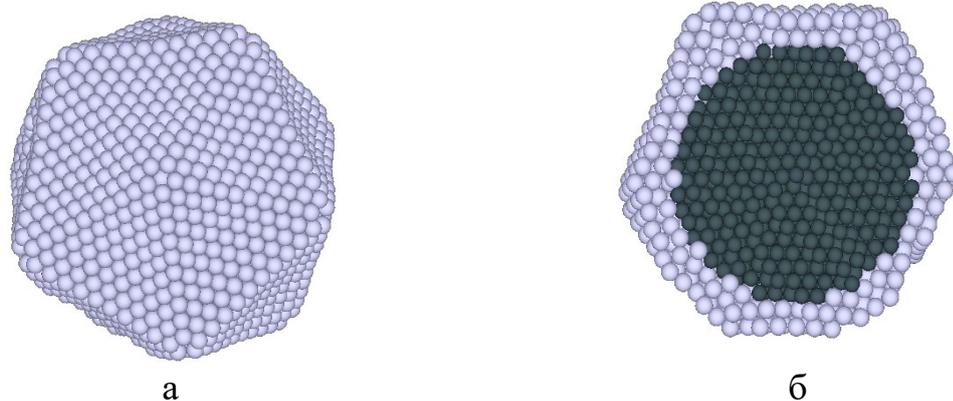


Рис 34. Наночастица $Ni_{2500}@Al_{2500}$, полученная МД релаксацией наночастиц $Ni_{2500}@Al_{2500}$ в форме икосаэдра в течение 10 пс.

Отношение R^2 / t_{qu} квадратного радиуса частицы $R^2 = 6.25 \text{ нм}^2$ к времени закалки $t_{qu} = 50 \text{ нс}$ можно рассматривать как условную, но важную оценку коэффициентов D_i взаимной диффузии компонентов в бинарных наночастиц $Ni-Al$ с изначально равномерным распределением компонентов. Такая оценка предсказывает соответствующее значение $10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$. Действительно, структурные свойства и подвижность атомов в наночастице должны быть близки к соответствующим поверхностным характеристикам и занимать промежуточное положение между свойствами объемной твердой и жидкой фаз. При $T = 1000 \text{ К}$ для объемной твердой фазы Ni $D_{Ni}^{(s)} \cong 10^{-14} \text{ м}^2/\text{с}$ [156], для объемного расплава Ni $D_{Ni}^{(l)} \cong 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$ [157]. Такой же порядок величины был предсказан в МД моделировании [158] для атомов Ni , при плавлении системы $Ni-Al$. При $T = 1000 \text{ К}$ коэффициент самодиффузии на поверхности объемной фазы Ni составляет порядка $10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$ [159], т.е. того же порядка величины, что и результат нашей вышеприведенной оценки D_i .

Визуализация структуры наночасти, полученных методом закалки, облегчается, если атомы компонентов представить не сферами, а точками (см. рис. 35). Как видно из рис. 35 а, в результате закалки образуется полиикосаэдрическая наночастица. С использованием общего анализа ближайших соседей [12] было выявлено наличие в частице четырёх ядер

икосаэдрической симметрии, три из которых показаны на рис. 34 а более крупными сферами (четвертое ядро располагается в удаленной части частицы и на рис. 35 а не представлено). Более детальный анализ выявил наличие у четырёх ядер осей симметрии 5-ого порядка. На рис. 35 б эти оси показаны для трёх ядер. Таким образом, наноструктуру, показанную на рис. 32 и 35, можно интерпретировать как полиикосаэдрическую с четырьмя ядрами ИК-симметрии (PolyIco-4).



Рис. 35. Полиикосаэдрическая структура наночастицы $Ni_{2500}@Al_{2500}$, полученной методом закалки и показанной на рис. 31: а – вид наночастицы с полностью сформированными ядрами икосаэдрической симметрии, б – найденные оси симметрии пятого порядка.

На рис. 36 раскраска атомов наночастицы $Ni_{2500}@Al_{2500}$ отвечает их энергетическому спектру: темно-синий цвет наименьшим, а красный – наибольшим значениям потенциальной (когезионной) части и удельной (в расчете на атом) внутренней энергии. Видно, что интересующий нас полиикосаэдр отвечает наиболее низким значениям u (см. рис. 36 а). Сходный вид имеет конфигурация, показанная на рис. 36 б и отвечающая отрелаксированной икосаэдрической структуре $Ni@Al$ (см. рис. 34). Конфигурации, показанные на рис. 35 а и 36 в заметно отличаются от рис. 35 б своей энергетической неоднородностью: по модулю энергии атомов Ni в ядре приближаются к энергии связи объёмной фазы Ni (4,435 эВ [160]), а

энергии атомов *Al* в оболочке – к энергии связи объёмной фазы *Al* (3,34 эВ [160]). Однако, для атомов наружного монослоя оболочки, показанных красным цветом, значение $u = -2,178$ эВ/атом по модулю более чем на 1 эВ ниже энергии связи в объёмном *Al*. Усреднённые количественные характеристики наноструктур *Ni@Al* представлены в Таблице 3.

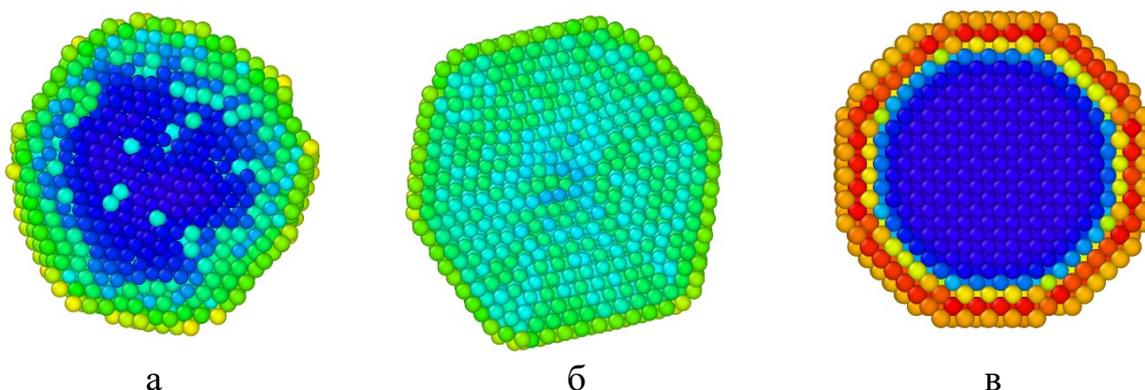


Рис. 36 Экваториальные сечения наноструктур $Ni_{2500}@Al_{2500}$ с раскраской атомов, отвечающей их энергетическому спектру: а – полиикосаэдр (PolyIco-4), полученный методом закалки, б – икосаэдр (ICO), в – усеченный кубооктаэдр (УК с ГЦК структурой). Энергетический спектр: -4,433 эВ/атом  -2,178 эВ/атом.

Таблица 3. Количественные усредненные характеристики наноструктур $Ni_{2500}@Al_{2500}$: u – удельная потенциальная энергия, V – объём, S – площадь поверхности.

Свойство	Тип структуры $Ni_{2500}@Al_{2500}$		
	PolyIh-4	УК	Ico
u , эВ/атом	-3,722	-3,392	-3,469
S , нм ²	72	64	88
V , нм ³	54	46	68
S/V , нм ⁻¹	1,3	1,4	1,3

Таким образом, возможность получения упорядоченных наноструктур

ядро-оболочка путем закалки наночастиц $Ni-Al$ подтверждается результатами МД моделирования с использованием двух различных потенциалов межатомного взаимодействия: ПСС и потенциала, отвечающие применению МПА (результаты получены проф. В.М. Самсоновым и к.ф.-м.н. И.В. Тализиным) [53(A11)]. Результаты, полученные с использованием ПСС, отвечают образованию наноструктур $Ni@Al$ с практически идеально сегрегированными компонентами, т.е. наноструктур ядро-оболочка обычно рассматриваемого типа (рис. 37 а). При МД моделировании с использованием МПА, результатом закалки являлись наноструктуры ядро-оболочка более сложного типа, схематично показаны на рис. 37 б.

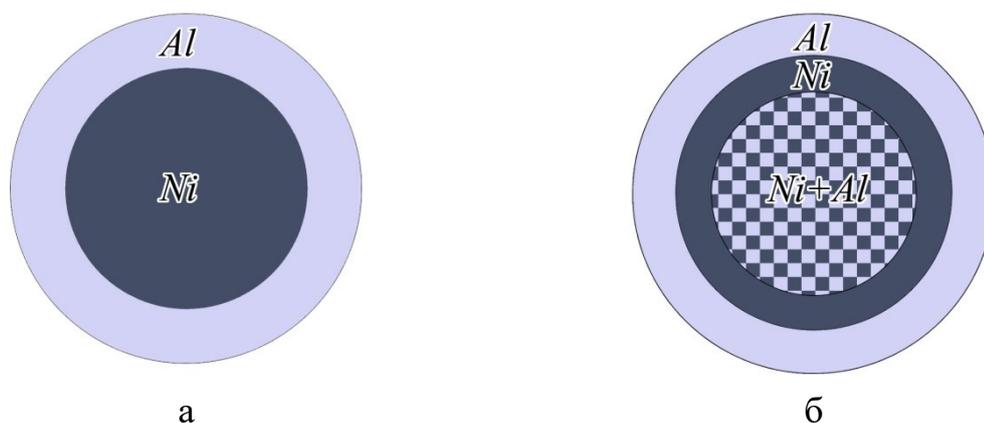


Рис. 37. Два типа наноструктур ядро-оболочка, отвечающих МД моделированию с использованием ПСС (а) и МПА (б) [53(A11)].

Очевидно, основным фактором, определяющим возможность спонтанного (в условиях контролируемой самосборки) образования наноструктур ядро-оболочка, является поверхностная сегрегация одного из компонентов. Иными словами, именно с тенденцией спонтанной поверхностной сегрегации Al в бинарных наночастицах $Ni-Al$, которая подтверждается МД результатами и результатами термодинамического моделирования [54], связано образование наноструктур $Ni@Al$ рис. 37 а и $NiAl@Ni@Al$ рис. 37 б. Однако, поверхностная сегрегация существенно зависит от температуры. Термодинамика [161] предсказывает уменьшение

поверхностной сегрегации с ростом температуры, и эта тенденция особенно заметна при переходе от твердых наночастиц к нанокаплям. Однако, с уменьшением температуры возрастает роль кинетических факторов, и даже наночастицы, т.е. малые объекты, могут не достичь равновесного или квазиравновесного состояния, отвечающего заметной поверхностной сегрегации, предсказываемой равновесной термодинамикой. Соответственно, можно сделать вывод о том, что начальная температура и скорость охлаждения, непосредственно связанная со временем охлаждения от начальной температуры T_0 до конечной T_f , должны выступать в роли основных параметров, определяющих результат закалки.

Выбранная нами начальная температура $T_0 = 1000$ К ниже температуры плавления наночастиц Ni того же размера, что и бинарные наночастицы, но выше температуры плавления наночастиц Al (см Таблицу 1). Очевидно, такой выбор начальной температуры создает необходимые условия для протекания процесса сегрегации на временных масштабах, доступных для воспроизведения в МД экспериментах. В работе [61] моделировался процесс нагрева наночастиц $Al@Ni$, начиная с $T_0 = 300$ К. В результате, для температурной зависимости удельной потенциальной энергии $u(T)$ была получена V-образная кривая с минимумом при $T = 1000$ К. Эту зависимость можно объяснить разрушением энергетически невыгодной наноструктуры $Al@Ni$. Авторы работы [61] объясняют V-образную зависимость синергией между эффектом смешения и эффектом разупорядочения в процессе непрерывного нагрева.

Результаты МД моделирования с использованием потенциала сильной связи были подвергнуты более детальному анализу протекающих при закалке структурных превращений. В частности, было установлено, что результатом закалки является наночастица $Ni-Al$ с полиэдрической структурой, т.е. с четырьмя полностью сформированными ядрами ИК-симметрии (см. рис. 35). Но при этом оставались открытыми вопросы о том, насколько эти наноструктуры близки к равновесному состоянию, и о том, являются ли они

более стабильными, чем наноструктуры $Ni@Al$ в форме икосаэдра (Ico) (см. рис. 36 б) и в форме усеченного кубооктаэдра (УК) (см. рис. 36 в).

Процессы релаксации структуры в наночастицах могут протекать за характерные времена порядка 1 с и даже порядка 1 часа, которые заведомо недоступны для воспроизведения в МД экспериментах. Однако, для того чтобы понять направления эволюции наноструктур на временных масштабах, выходящих за пределы возможностей МД, можно воспользоваться подходами, связанными с оптимизацией наноструктур, являющихся результатом МД эволюции. В данной работе мы воспользовались подходом, отвечающим пошаговой перестановке атомов различных сортов с отбором конфигураций, отвечающих уменьшению потенциальной энергии оптимизируемых наноструктур. Такого рода оптимизация использовалась и ранее [152]. Однако, нами предложен оригинальный, как мы полагаем, подход к интерпретации результатов такого рода оптимизации. На рис. 38 представлены конфигурации наночастиц, являющихся результатом оптимизации наноструктур, показанных на рис 36.

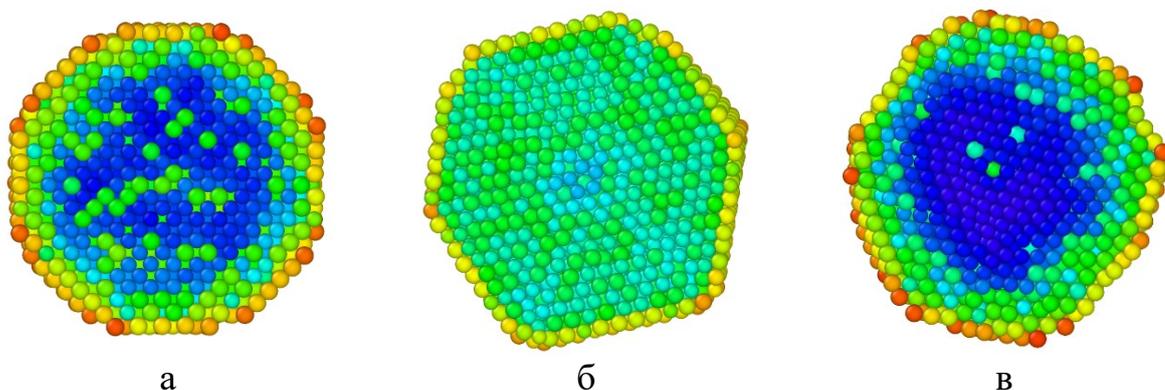


Рис. 38. Экваториальное сечение биметаллической наночастицы $Ni - Al$ после оптимизации перестановкой сортов: а – полиикосаэдрическая (Polyico-4) конфигурация, полученная быстрым охлаждением, б – икосаэдр (Ico), в – ГЦК кристалл в форме усеченного кубооктаэдра (УК). Энергетический спектр: $-4,447$ эВ/атом  $-2,575$ эВ/атом.

Сравнение рис. 36 и 38 позволяет сделать вывод о том, что процедура

оптимизации приводит к заметному перераспределению атомов по их энергиям. В частности, имеет место заметное снижение энергий атомов в двух наружных монослоях полиикосаэдрических наночастиц (см. рис. 38 а). Однако, более интересными представляются результаты, представленные в Таблице 4, где помимо потенциальной части удельной внутренней энергии, площади поверхности наночастиц S и их объема V , фигурируют также разности Δu , ΔS и ΔV значений соответствующих величин после и до оптимизации. Из Таблицы 4 видно, что именно полиэдрические наноструктуры, полученные методом закалки, характеризуются по совокупности наименьшими значениями разностей Δu , ΔS и ΔV . Таким образом, именно они должны отвечать наиболее близким к равновесию, а следовательно, и наиболее стабильным наноструктурам.

Таблица 4. Сравнение параметров неоптимизированных и оптимизированных конфигураций.

Свойство	Тип наночастицы		
	PolyIco-4	УК	Ico
u , эВ/атом	-3,730	-3,648	-3,549
Δu , эВ/атом	-0,08	-0,256	-0,08
S , нм ²	72	66	83
ΔS , нм ²	0	2	-5
V , нм ³	55	49	62
ΔV , нм ³	1	3	-6

Как наши МД результаты, полученные с использованием как ПСС, так и результаты с использованием МПА [53(A11)], показывают, что в результате быстрого охлаждения (закалки) бинарных наночастиц $Ni-Al$ образуются биметаллические наноструктуры с оболочкой из атомов Al . Вместе с тем, МД моделирование с использованием ПСС предсказывает образование обычно рассматриваемого типа наноструктур $Ni@Al$ с

практически полностью разделенными компонентами, тогда как при использовании МПА получаются более сложные наноструктуры $NiAl@Ni@Al$, где центральная часть (ядро) представлено атомами обоих металлов, но с более высоким содержанием Ni . Однако, и в этом случае наружный монослой наночастиц также состоит только из атомов Al , но во внутренних (втором и третьем монослоях) присутствует лишь небольшая доля атомов Al .

Начальную температуру T_0 и скорость охлаждения $|dT/dt|$ при закалке можно рассматривать как два основных фактора, влияющих на динамику сегрегации и результат процесса закалки. Выбранная исходная температура $T_0 = 1000$ К, при которой происходила кратковременная (10 пс) релаксация (отжиг) и начиналась закалка (постепенное понижение температуры), примечательна в том отношении, что ей отвечают как выраженная поверхностная сегрегация Al , так и высокая скорость структурной перестройки наночастиц с исходным однородным распределением компонентов. Действительно, уже после кратковременной релаксации происходит заметное перераспределение компонентов в исходных наночастицах, а при закалке процесс сегрегации завершается. Выбор более высокой температуры привел бы к уменьшению эффекта поверхностной сегрегации на этапе отжига, а более низкой – к замедлению процесса сегрегации как на стадии отжига, так и на стадии закалки.

Строго говоря, при температуре порядка 0,01 К, отвечающей конечной температуры закалки T_f , классическая МД неприменима. Однако, в нашем случае $T_f = 0,01$ К выступает в роли некоторого условного предельного значения, отвечающего почти полному исключению теплового движения атомов. Практически те же конечные наноструктуры получаются при $T_f = 100$ К. Наряду с T_0 , важным параметром процесса закалки является скорость охлаждения dT/dt . При $|dT/dt| = 0,06$ К/пс закалка существенно увеличивает степень сегрегации компонентов. Дальнейшее уменьшение скорости

охлаждения до $|dT/dt| = 0,01$ К/пс практически не влияет на результаты закалки. Однако, при более высокой скорости охлаждения порядка 1 К/пс эффект закалки практически исчезает.

Выявленные нами факторы, способствующие самосборке наноструктур ядро-оболочка: спонтанная сегрегация одного из компонентов, оптимальные значения температуры отжига и скорости закалки – должны определить конечную структуру бинарных металлических наночастиц, полученных не только закалкой бинарных наночастиц с исходным однородным распределением компонентов, но и бинарных наночастиц, полученных другими способами, например, конденсацией из газовой фазы и методом электровзрыва проволок [35]. Во всяком случае, вероятность образования биметаллических наночастиц с оболочкой из атомов *Al* должна существенно превышать вероятность образования наноструктур с оболочкой из атомов *Ni*. Очевидно, обнаруженные в наших МД экспериментах закономерности должны относиться не только к наночастицам *Ni – Al*, но и к другим бинарным наносплавам, в которых имеет место выраженная сегрегация одного из компонентов.

Данные результаты опубликованы нами в работе [A11].

3.3. К вопросу идентификации наноструктур ядро-оболочка по радиальным распределениям локальной плотности компонентов

В работе [61] отмечается, что металлические наночастицы, включая наночастицы алюминия, подвержены после активации экзотермическим реакциям и сочетают высокие скорость и температуру сгорания с малым объемным расширением. В [61] также отмечается, что переход к наночастицам алюминия покрытым слоем никеля, мог бы существенно улучшить их характеристики, как компонента твердого топлива. Однако, наноструктуры $Ni@Al$ демонстрируют более высокую стабильность, чем альтернативные наноструктуры $Al@Ni$, поскольку, как было показано в нашей работе [53(A11)], Al сегрегирует к поверхности бинарных наночастиц $Ni-Al$. В указанной работе с использованием атомистического моделирования имитировался процесс быстрого охлаждения (заковки) бинарных наночастиц $Ni-Al$ с различной исходной структурой. В [53(A11)] рассмотрены также другие потенциальные применения бинарных наночастиц $Ni-Al$.

Весьма нетривиальной является задача по контролю структуры бинарных наночастиц на интегральном (отнесение к типу структуры $A@B$ или $B@A$), мезоскопическом и локальном уровнях. Такая задача очень важна как с научной точки зрения, так и с точки зрения практических приложений. Даже общая идентификация типа бинарной металлической структуры может быть затруднительной [27]. Действительно, обычно оптические и химические методы позволяют лишь качественно идентифицировать состав наружного монослоя атомов, что не позволяет, например, различить наноструктуры $A@B$ и $A-B@A@B$, где наружный слой представлен атомами сорта B , но в последнем случае имеется также внутренняя оболочка из атомов сорта A . Такие структуры исследовались нами в работе [53(A11)] двумя научными группами, использующими альтернативные потенциалы взаимодействия: ПСС и МПА. Следует также отметить, что идентификация сложных

наноструктур ядро-оболочка (onion-like structures) хотя бы с двумя оболочками затруднительна даже если имеются снимки реально синтезированных или модельных наночастиц или их центральные сечения, построенные по результатам, например, МД экспериментов [12, 148]. В работе [53(A11)] для изучения локальной, мезоскопической и интегральной наноструктуры наночастиц $Ni-Al$ использовались распределения локальных плотностей компонентов $\rho_i(r)$ и, что эквивалентно, – их мольных долей $x_i(r)$. Ранее радиальные распределения плотности $\rho_i(r)$ для наноструктур $Ni@Al$ и $Al@Ni$, называемые также одночастичными функциями распределения, рассматривались в работе [145].

В данном пункте мы используем анализ радиальных распределений плотностей компонентов в качестве основного способа изучения внутреннего строения бинарных наносплавов и идентификации наноструктур ядро-оболочка. Очевидно, что такого рода подход может применяться как к анализу конфигураций наночастиц, полученных методами атомистического моделирования, так и к анализу структуры экспериментально синтезируемых наносплавов. Удивительно, что при поиске источников литературы нами не были обнаружены источники, в которых анализ структуры металлических наночастиц со структурой ядро-оболочка или более сложной «луковичной» структуры с использованием радиальных распределений плотностей компонентов.

Как в работе [53(A11)], так и пункте 3.2 диссертации, в МД экспериментах воспроизводился процесс закалки, т.е. быстрого охлаждения наночастиц $Ni-Al$ с исходным однородным распределением компонентов. В качестве основного объекта исследований выступали наночастицы эквиатомного состава, содержащие 5000 атомов, т. е. 2500 атомов Ni и 2500 атомов Al . Эквиатомное соотношение компонентов отвечает стабильной объёмной фазе и, вместе с тем, не отвечает областям фазовой диаграммы, где возможно образование других фаз помимо гомогенной фазы $Ni-Al$. Кроме того, соотношение компонентов 1:1 или близкие к нему соотношения часто

используются в нехимических (сухих) методах синтеза бинарных металлических наночастиц, например, в методе электровзрыва проволок [35, 150].

Достаточно очевидно, что результаты закалки, т.е. быстрого охлаждения, будут зависеть от исходной температуры наночастиц. Выбранная нами температура предварительной релаксации (отжига), равная 1000 К, ниже макроскопической температуры плавления никеля (1727 К [155]), но выше точки плавления алюминия (933,5 К [155]). Это же соотношение относится и к однокомпонентным наночастицам Ni и Al , содержащим как 2500, так и 5000 атомов (см. [53(A11)]). Время предварительной релаксации составляло 10 пс. При исходных температурах ниже температуры плавления обоих компонентов закалка не приводит к заметному изменению первоначальной структуры бинарных наночастиц с исходным однородным распределением атомов Ni и Al .

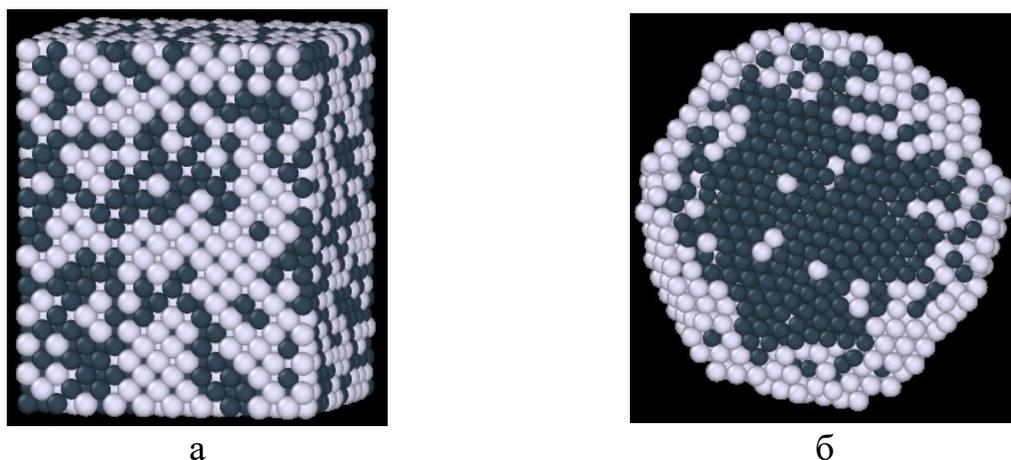


Рис. 39. Исходная конфигурация наночастиц $Ni-Al$ в форме куба (а) и центральные сечения конечных конфигураций, отвечающих результатам МД моделирования, полученным с использованием ПСС (б). Светлыми шарами показаны атомы Al , темными – атомы Ni .

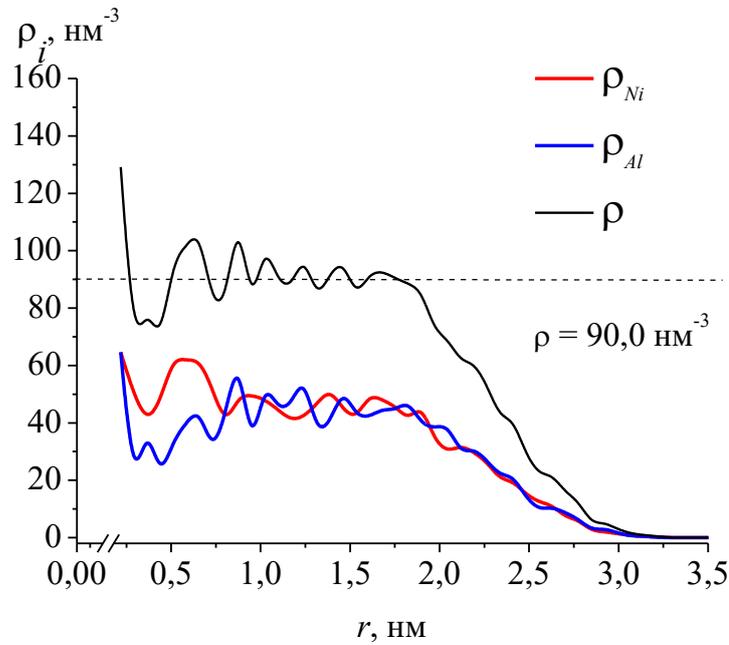
Далее будет анализировать результаты охлаждения (закалка) исходные конфигурации бинарных наночастиц $Ni-Al$, описанных в пункте 3.2, которые имели либо сферическую, либо кубическую форму (см. рис. 39 а,б). Отметим также, что конечное состояние наночастиц не зависит от формы исходных ГЦК-конфигураций.

На рис. 40 а представлены радиальные распределения компонентов в исходной сферической наночастице с однородным распределением компонентов. Осцилляции особенно заметны на графике суммарной плотности ρ , обусловлены кристаллической (ГЦК) структурой начальных конфигураций. Первый, наиболее выраженный пик не заслуживает обсуждения его физического смысла, поскольку он является следствием алгоритма нахождения $\rho_i(r)$, где r – радиальная координата, отвечающая разбиению сферической или сфероподобной частицы на шаровые слои с центром в центре сферической частицы. На рис. 40 б представлено распределение плотностей компонентов в наночастице после завершения процесса закалки. Также приведены значения радиуса инерции R_{gr} . В [162(A12)] представлены как результаты МД моделирования с использованием потенциала сильной связи, так и с использованием потенциала погруженного атома. Эти распределения отличаются друг от друга, хотя и демонстрируют сегрегацию атомов *Al* к поверхности наночастицы: наружный монослой почти полностью представлена атомами *Al*. Вместе с тем, МД моделирование с использованием потенциала сильной связи предсказывает выраженное разделение компонентов между центральной частью наночастицы (ядром), представленным преимущественно атомами *Ni*, и оболочкой, состоящей из атомов *Al*. Иными словами, наноструктура, показанной на рис. 37 а, наиболее адекватно обозначение *Ni@Al*, а при использовании метода погруженного атома идентифицируется структура *NiAl@Ni@Al* с двумя оболочками (см. рис 37 б) – этот результат получен проф. В.М. Самсоновым и к.ф.-м.н. И.В. Талызиным [53(A11)]. Очевидно, что заключение о различии типов получаемых наноструктур было бы затруднительно сделать, анализируя лишь эти визуальные изображения атомов, тогда как распределения плотности позволяют получить более детальную информацию о мезоскопической и интегральной структуре бинарных наночастиц. При этом, вопрос о том, какой из двух указанных выше типов наноструктур ядро-

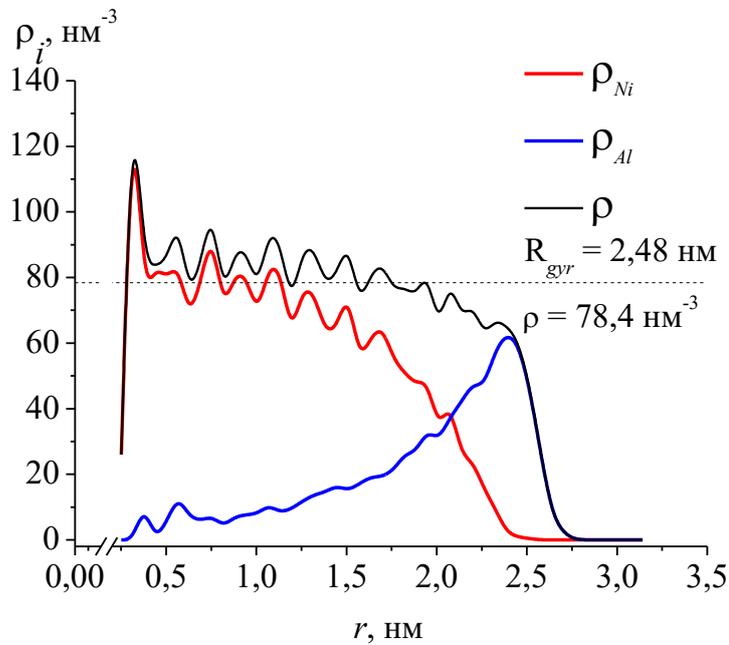
оболочка более адекватен реальным системам, остается открытым. Возможно, при определенных условиях могут реализовываться обе ситуации, поскольку полной уверенности в том, что обычно достижимые времена МД эволюции (до 90 нс) могут не обеспечивать равновесное конечное состояние наночастиц. Вместе с тем, результаты закалки в МД экспериментах должны отвечать состояниям, близким к равновесным, поскольку именно на это был нацелен подход, отвечающий последовательным операциям кратковременной релаксации и закалки с малой для МД экспериментов скоростью охлаждения.

На рис. 40 пунктирными линиями отмечены значения средней плотности в центральной части (ядре) наночастицы. Плотность в ядре исходной конфигурации 90 нм^{-3} близка к табличному значению плотности Ni при комнатной температуре $8,91 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3 = 91 \text{ нм}^{-3}$ [155]. После релаксации и закалки плотность ядра уменьшается до $78,4 \text{ нм}^{-3}$ (см. рис. 40 б). Уменьшение плотности в ядре наночастицы сопровождается ее ростом в окружающей ядро оболочке. Вдобавок к этому рис. 40 б демонстрирует выраженную сегрегацию компонентов, в том числе малую долю атомов Al в центре наночастицы.

Как уже отмечалось выше, развиваемая нами концепция о том, что анализ радиальных распределений плотностей отвечает наиболее адекватной идентификации наноструктур ядро-оболочка и представляет интерес для анализа структур, получаемых в прямых (лабораторных) экспериментах. В частности, аналогами распределений $\rho_i(r)$ являются распределения интенсивностей, построенных по данным энергодисперсионного анализа при воздействии электронного пучка на образцы наночастиц $Ni-Al$ [53(A11)]. Экспериментальные результаты, описанные в [162(A12)], подтверждают сегрегацию атомов Al к поверхности синтезированных наночастиц $Ni-Al$, но четко дифференцируемая структура $Ni@Al$ не образуется. Полученные данные позволяют предположить, что наноструктуры, получаемые методом электровзрыва проволок, также не являются равновесными.



а



б

Рис. 40. Эволюция радиальных распределений плотности компонентов (Ni и Al) в результате кратковременной релаксации и последующей закалки бинарных наночастиц $Ni-Al$ с исходным однородным распределением компонентов: а – распределение компонентов в начальной конфигурации, б – конечные распределения плотностей Ni и Al , найденные с использованием потенциала сильной связи.¹

Таким образом, на примере наночастиц $Ni-Al$ подтверждена идея о возможности и целесообразности использования радиальных плотностей

¹ Данные расчеты проведены на ПО, разработанном к.ф.-м.н. И.В. Талызиным.

компонентов для анализа и идентификации мезоскопической и интегральной структуры бинарных наносплавов, в частности для структур типа ядро-оболочка. Под идентификацией интегральной структуры мы понимаем возможность отнесения данной бинарной наночастицы $A-B$ к одному из двух альтернативных типов наноструктур ядро-оболочка $A@B$ или $B@A$, или же к более сложным биметаллическим наноструктурам. В свою очередь, под идентификацией мезоскопической структуры понимается выявление сферических слоев с преобладающей долей одного из компонентов.

Разумеется, рассмотренные подходы к анализу структуры наночастиц еще не разработаны в полной мере, т.е. имеются перспективы их дальнейшего развития. Следует при этом иметь в виду, что неравновесный характер наночастиц далеко не всегда препятствует практическому применению как ансамблей таких наночастиц, так и материалов на их основе. С точки зрения практических приложений во многих случаях вполне достаточно, чтобы микро- и наноструктуры были стабильными на характерных временах, необходимых для конкретного применения. Вполне возможно, что именно недостаточно выраженная поверхностная сегрегация Al в экспериментально синтезированных наночастицах $Ni-Al$ объясняется тем, что они не являются равновесными.

В [162(A12)] при использовании потенциала погруженного атома авторами на основе анализа радиальных распределений плотности компонентов (Ni и Al) был установлен не вполне равновесный характер конечных конфигураций, полученных методом закалки. Анализировались исходные и конечные распределения локальной плотности в икосаэдрической наночастице $Ni@Al$, т.е. наночастице с заранее созданной структурой ядро-оболочка и формой. Мы воспроизвели данный эксперимент с использованием потенциала сильной связи (конфигурации представлены на рис. 41. Даже визуально заметно наличие огранки в конечной конфигурации наночастицы $Ni@Al$. Этот факт может объяснить вид радиальных распределений плотности компонентов (Ni и Al), представленных на рис. 42.

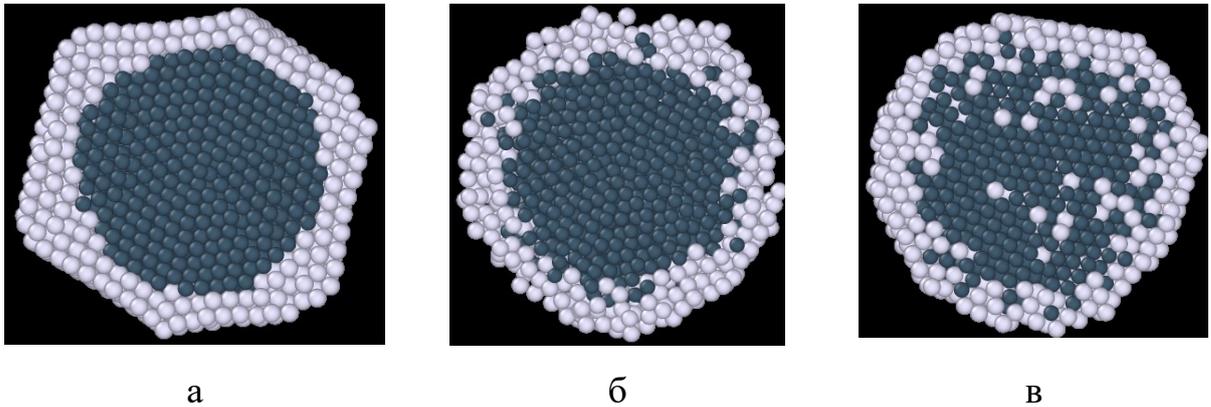


Рис. 41 Центральные сечения биметаллической наночастицы $Ni_{2500}@Al_{2500}$, полученной в МД эксперименте: а – начальная конфигурация (с исходной икосаэдрической структурой и формой), б – полученная МД релаксацией в течение 50 пс, в – конечная конфигурация. Светлыми шарами показаны атомы Al , темными – атомы Ni .

Сравнивая полученные результаты с данными работы [162(A12)] можно сделать вывод о том, что потенциал сильной связи позволяет получить конфигурации наночастиц $Ni@Al$ более близкие к равновесным, чем потенциал погруженного атома [162(A12)]. Кроме того, отметим, что уменьшение радиуса наночастицы, по-видимому, связано с наличием огранки (см. рис. 42). С одной стороны этот вывод согласуется с выводом, сделанным в [163, 164], в соответствии с которым икосаэдрическая структура наночастиц наиболее близка к равновесному состоянию, с другой стороны экспериментальные результаты также предсказывают наличие огранки у «стабилизированных» наночастиц [165, 166]. В [162(A12)] метод погруженного атома предсказывает изменение величины $R(R_{gyr})^2$ с 2,73 до 2,51 нм (в нашем случае частица становится более компактной 2,48 нм с удельной потенциальной внутренней энергией 3,784 эВ/атом), что сказывается и на величине плотности 76,0 нм⁻³ [159(A12)] против 78,3 нм⁻³.

² $R(R_{gyr})$ – это радиус наночастицы, вычисленный из её радиуса инерции. Можно оценить величину R_{max} – это радиус наночастицы, вычисленный по наиболее отдалённому от центра наночастицы атому. Данная величина уменьшается с 3,05 до 2,74 нм.

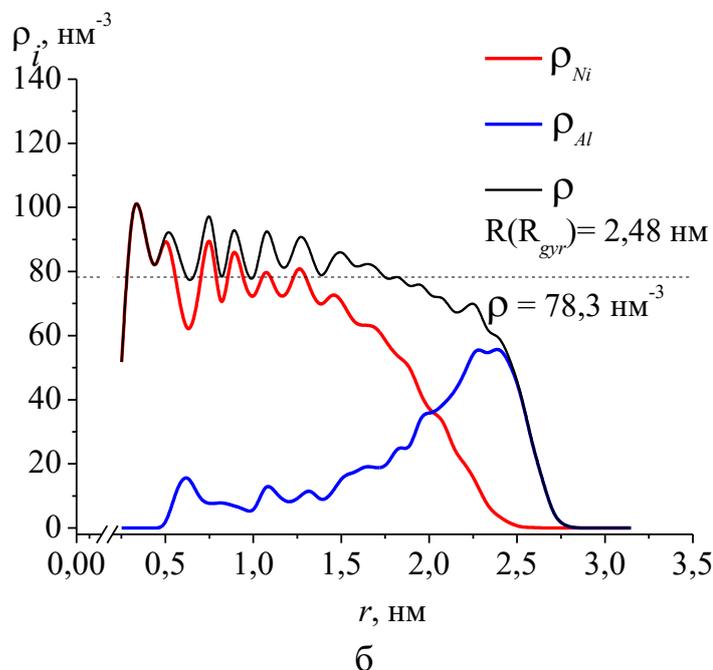
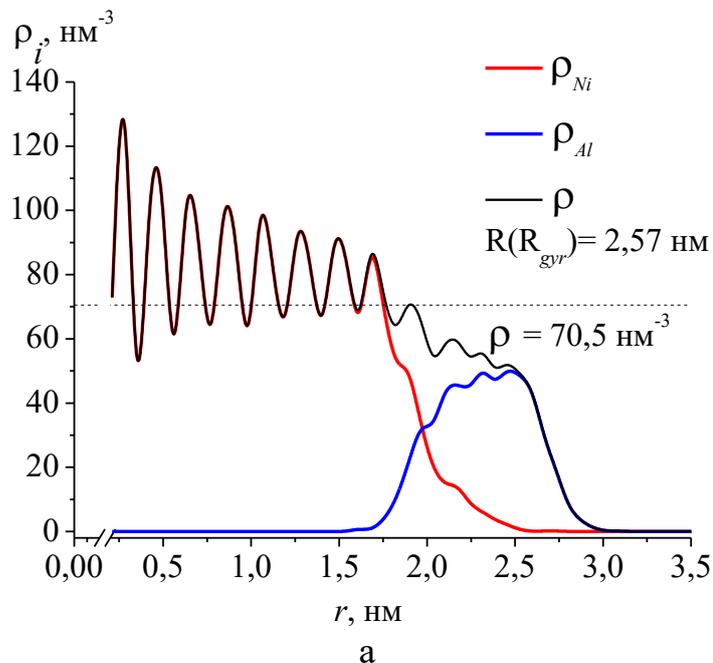


Рис. 42. Радиальные распределения плотности атомов Ni и Al в наночастицах $Ni@Al$ с исходной икосаэдрической структурой и формой: а, б распределения после релаксации в течение 50 пс и последующей закалки при тех же условиях, что и закалка наночастиц с исходным однородным распределением компонентов соответственно.³

Данные результаты опубликованы нами в работе [A12].

³ Данные расчеты проведены на ПО, разработанном к.ф.-м.н. И.В. Талызиным.

3.4. О факторах, влияющих на процесс кристаллизации в бинарных наночастицах: внешнее давление, размерное несоответствие атомов, размерный эффект

3.4.1 Кристаллизация бинарных наночастиц: влияние размерного несоответствия атомов и внешнего давления

В бинарных наночастицах важным параметром, оказывающим влияние на закономерности структурных превращений, является размерное несоответствие компонентов [129]. Например, для наночастиц со структурой ядро – оболочка размерное несоответствие может быть причиной деформации границы раздела, при этом межфазная деформация может увеличивать каталитическую активность бинарных наночастиц указанного типа [133(A9), 85]. Кроме того, размерное несоответствие для бинарных наночастиц [17] может существенным образом изменять характер сегрегационных явлений и позволяет проявлять структурное упорядочение, нехарактерное для массивной фазы. Однако, ещё в [83] показано, что, например, для наночастиц $Cu-Au$ (с атомным размерным несоответствием 13%) не характерно идеальное упорядочение типа «ядро – оболочка». Данный пункт будет посвящён исследованию структурных превращений в процессе кристаллизации при наличии внешнего давления и при условии различного размерного несоответствия компонентов бинарных наночастиц $Au-Co$ различного состава.

МД моделирование проводилось с использованием авторского программного обеспечения ClusterEvolution, апробированного ранее, в том числе для бинарных металлических наносплавов [83, 167]. Был рассмотрен бинарный наносплав $Au-Co$ стехиометрических составов A_3B, AB, AB_3 с общим числом атомов 200. Шаг по времени в МД эксперименте составлял 1 фс. Компьютерный эксперимент заключался в охлаждении начальной конфигурации от 1000 К до 100 К со скоростью изменения температуры 10 К/пс. Далее повторяли эксперимент при наличии внешнего давления от 2 ГПа

до 10 ГПа. Выполнялась серия по 20 экспериментов для каждого значения давления. Для вычисления общей потенциальной энергии, а также действующих между атомами сил, использовалось аналитическое выражение полуэмпирического потенциала сильной связи. Перекрестные параметры были рассчитаны с использованием правила Лоренца-Бертло [96] (см. Таблицу 5).

Таблица 5. Параметры потенциала сильной связи.

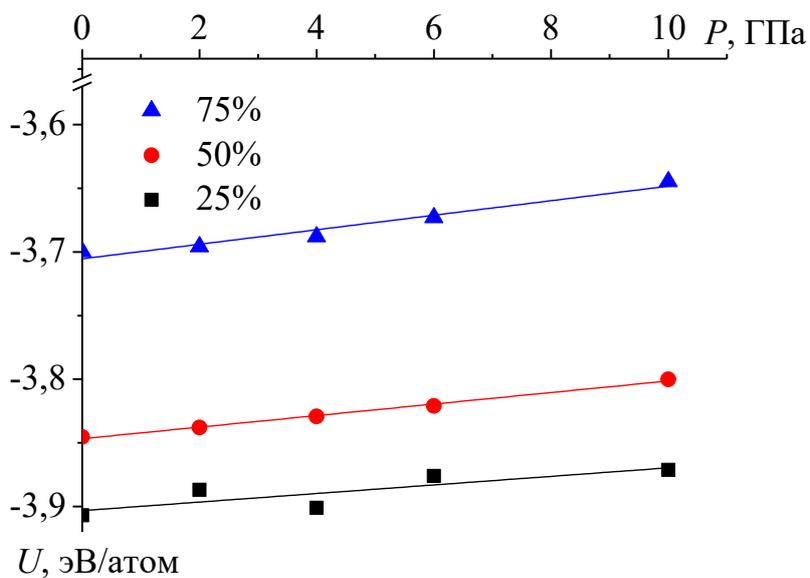
Металл	A , эВ	ζ , эВ	p	q	r_0 , Å
<i>Co-Co</i>	0,0950	1,488	11,604	2,286	2,5021
<i>Au-Au</i>	0,2061	1,790	10,229	4,036	2,8838
<i>Co-Au</i>	0,1399	1,632	10,917	3,161	2,693

Для варьирования степени размерного несоответствия достаточно изменять параметр r_0 для моносвязей *Au* и пересчитывать по формуле для смешанных связей:

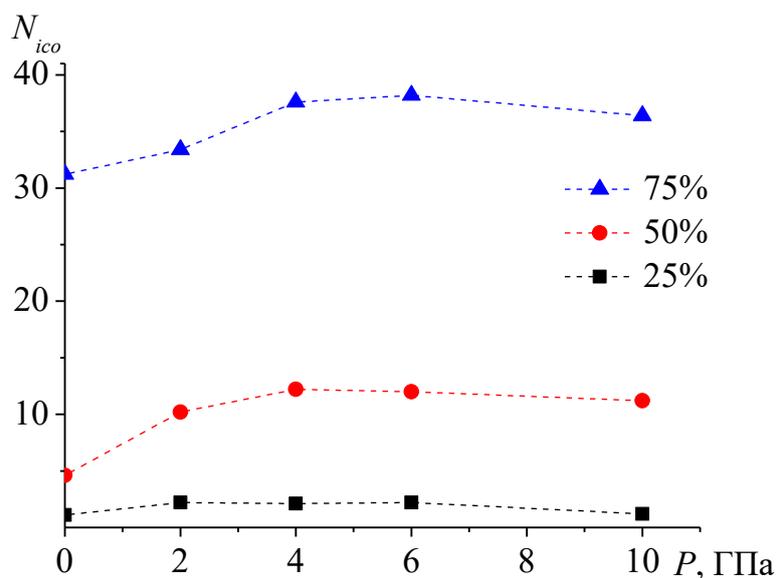
$$r_0(AB) = [r_0(A) + r_0(B)] / 2. \quad (3.2)$$

В каждой серии из 20 компьютерных экспериментов выбирались 5 конечных конфигураций, обладающих наименьшими потенциальными энергиями по серии. Далее проводился анализ получаемых при охлаждении атомных структур (каждой из отобранных конфигураций) в ClusterEvolution и дополнительно в программном пакете OVITO [12]. Выполнялась идентификация ИК фазы, а также кристаллических ГЦК, ГПУ и ОЦК фаз. Выявлено, что число ИК атомов является хорошим топологическим деструктором для наносплава рассматриваемой нуклеарности. Образуются три основных структурных мотива: простой икосаэдр с одним ИК ядром, икосаэдр второго порядка либо цепочки ИК ядер и фаза Лавеса. На рис. 43 и 44 приведены графики удельной (на атом) потенциальной энергии бинарной наночастицы *Co-Au* при различных значениях внешнего давления P и

коэффициента (фактора) размерного несоответствия $\xi = r_o(Au)/r_o(Co)$. В работе были использованы следующие коэффициенты размерного несоответствия: 1,03; 1,09; 1,15; 1,21. Рассчитанные значения усреднялись по пяти конечным конфигурациям в каждой серии при 100 К. Одна серия соответствует одной точке на графике. Установлено, что для экваторного состава удельная потенциальная энергия увеличивается с ростом внешнего давления по закону, наиболее близкому к линейному (см. рис. 43), на интервале до 10 ГПа.



а



б

Рис. 43. Зависимость от внешнего давления P удельной потенциальной энергии (а) и среднего числа ИК атомов (б) для бинарных наносплавов $Co-Au$. На графиках указана доля атомов Au .

Погрешность расчетов составляет для энергии не более 0,005 эВ/атом (на графике приведена линейная аппроксимация), менее 0,1 – для величины N_{ico} , данные величины на графиках не приведены, т.к. они меньше высоты значков.

С ростом доли атомов Au зависимость удельной потенциальной энергии от внешнего давления проявляет несколько нелинейный характер. Увеличение доли атомов Au при каждом фиксированном значении давления нелинейно увеличивает удельную потенциальную энергию. Зависимость удельной потенциальной энергии бинарной наночастицы $Co-Au$ различного состава (см. рис. 44) от коэффициента размерного несоответствия ξ носит более сложный характер. Минимум удельной потенциальной энергии зависит от состава наночастиц. При увеличении доли атомов Au минимум потенциальной энергии смещается в сторону более низких значений ξ .

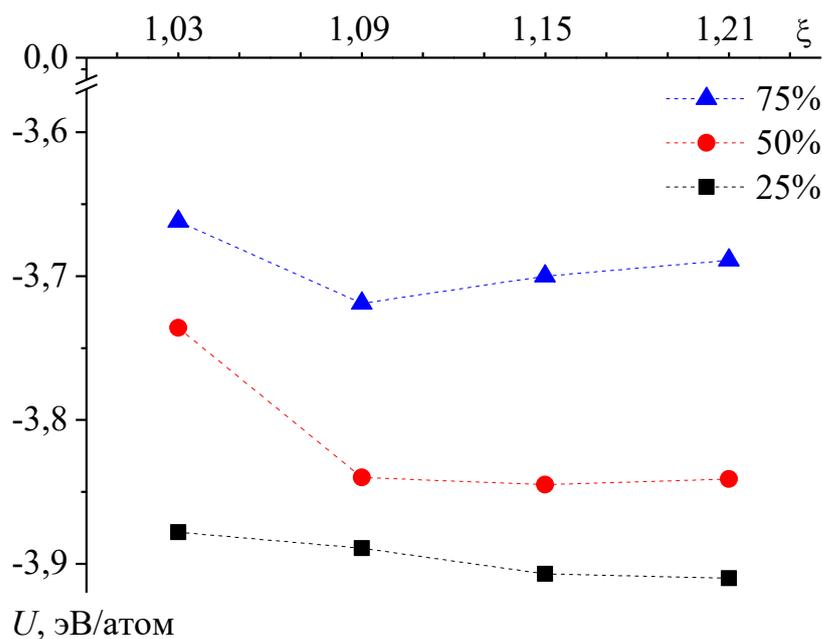


Рис. 44. Зависимость удельной потенциальной энергии бинарных наночастиц $Co-Au$ различного состава от коэффициента размерного несоответствия ξ при нулевом внешнем давлении. На графиках указана доля атомов Au .

Бинарные наночастицы Au_3Co (см. рис.45 а) показывают разнообразие внутренней структуры, они наиболее стабильны при значении размерного несоответствия $\xi=1,09$. Частицы $Co-Au$ эквиатомного состава (см. рис. 45 б)

наиболее стабильны при значении размерного несоответствия $\xi = 1,15$ и обладают несколькими ядрами ИК симметрии. Полученный нами при релаксации до нуля температур глобальный минимум показан на рис. 44. Изомер в приповерхностном слое имеет семь ядер ИК симметрии, включая 2×2 вдвоенных ядер (общий атом в паре) и три отдельных ядра. При уменьшении доли атомов Au до 25% бинарные металлические наночастицы имеют простую икосаэдрическую форму (см. рис. 45 в). Минимальное значение удельной потенциальной энергии, на рассмотренном интервале коэффициента размерного несоответствия ξ , в этом случае соответствует значению $\xi = 1,21$.

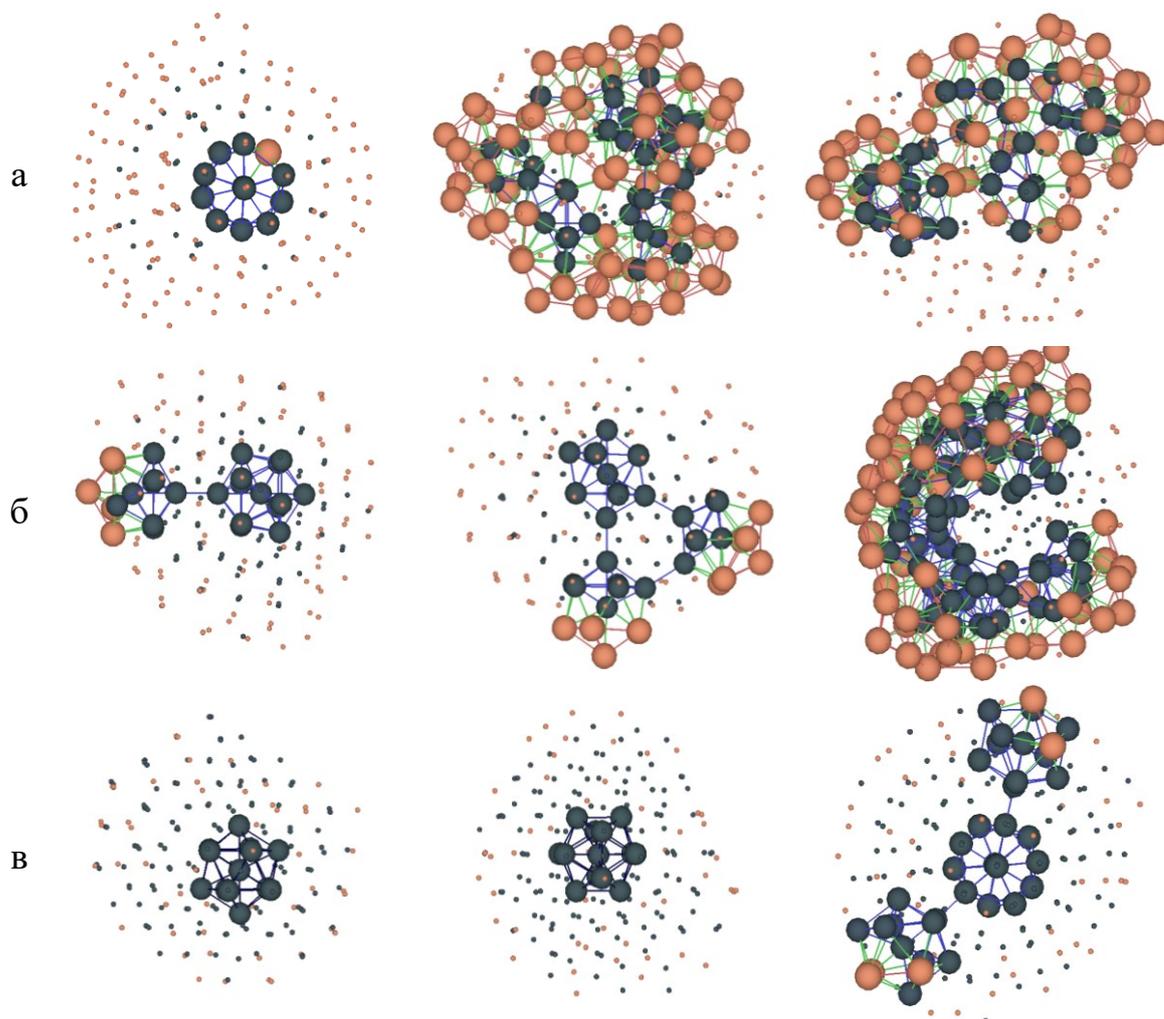


Рис. 45. Ядра икосаэдрической симметрии в кластерах $Au_{150}Co_{50}$ (а), $Au_{100}Co_{100}$ (б) и $Au_{100}Co_{150}$ (в): при $\xi = 1,09$ слева, $\xi = 1,15$ по центру и $\xi = 1,21$ справа. Атомы показаны в половинном масштабе: кобальт – синим, золото – коричневым цветом. Конфигурации построены в ПО [85].

Таким образом, при формировании структурно-фазового состава в бинарных наносистемах внешнее давление можно рассматривать как управляющий параметр, сравнимый по доступности, например, со скоростью изменения температуры. Выбор бинарной системы с определённым соотношением атомных радиусов в сочетании с регулированием величины внешнего давления позволяет получать бинарные металлические наносплавы различной структуры и фазового состава. Соответственно, получаемые наночастицы будут обладать различными физико-химическими характеристиками.

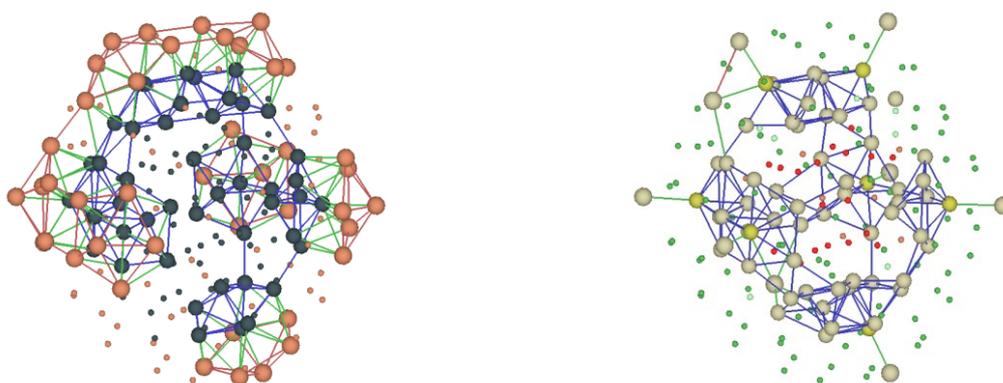


Рис. 46. Оптимальная структура кластера эквиатомного состава $Au_{100}Co_{100}$: ИК ядра слева (цветовое обозначение соответствует рис. 45) и оси симметрии пятого порядка справа (центральные ИК атомы закрашены жёлтым). Атомы показаны в масштабе 30%.

Для системы $Au-Co$ характерны три основных структурных мотива: простой икосаэдр с единым ядром, цепочки икосаэдров и структура с фазами Лавеса. Компьютерное моделирование и экспериментальное исследование [26] процессов, происходящих под действием высокого давления в бинарных металлических наночастицах, позволяет расширить наши представления о механизмах структурно-фазовых превращений.

Данные результаты опубликованы нами в работе [A7] с использованием ПО [85], методика впервые была апробирована в [A5].

3.4.2. Влияние размерного эффекта на закономерности структурообразования в бинарных наночастицах Au-Co

Как правило, для бинарных металлических наночастиц исследуется поверхностная сегрегация одного из компонентов. Сегрегация атомов золота к поверхности слоев кобальта изучалась как экспериментально в работах [5, 168], так и с использованием МД и термодинамического экспериментов [6]. Однако, для наносистемы $Au-Co$, было экспериментально получено большое разнообразие конфигураций наночастиц как разделенных на фазы, так и смешанных [23]. Авторы [23] связывают этот факт с наноразмерными эффектами общего характера, обусловленными существованием предпочтительных центров зародышеобразования в наночастицах, которые снижают затраты свободной энергии на разделение фаз по сравнению с объемными системами.

В данном пункте будет проведено более подробное исследование структурообразования в бинарных наночастицах $Au-Co$, хотя общая методика исследования бинарных металлических наночастиц, отличающихся по некоторым физическим характеристикам, например, по температуре кристаллизации, изложена и была апробирована нами в [133(A9)]. Кроме того, анализируется изменение температуры кристаллизации как при изменении размера бинарных металлических наночастиц, так и при изменении их состава.

В качестве объектов исследования выступали бинарные наночастицы $Au-Co$, содержащие $N = 100, 200, 400, 800, 1520$ и 3000 атомов. Для исследования использовались следующие процентные соотношения компонентов в составе бинарных металлических наночастиц: 0-100, 25-75, 50-50, 75-25, 100-0. Компьютерный эксперимент проводился методом МД [85]. Исследуемые бинарные наночастицы нагревались до температуры плавления Co как более тугоплавкого металла (с учетом размерной зависимости [17, 83, 167]), а затем охлаждались до $0,1$ К со скоростями $0,3-$

0,6 К/пс. Шаг по времени в МД эксперименте составлял 1 фс. Для моделирования межатомного взаимодействия также использовался многочастичный потенциал сильной связи [90]. Перекрестные параметры были рассчитаны с использованием модифицированного правила Лоренца-Бертло [96]. Коэффициент размерного несоответствия (size mismatch coefficient) между решётками золота и кобальта составлял 1,142.

На основе анализа поведения калорических зависимостей потенциальной части удельной внутренней энергии определялась температура кристаллизации для каждого размера и состава. Кроме того, с целью верификации данных и уточнения процесса кристаллизации использовался программный комплекс OVITO [12] для визуального анализа конечной структуры бинарных наночастиц $Au-Co$ различного размера, а также для анализа наличия кристаллических фаз (ГЦК, ГПУ, ОЦК) методом сопоставления полиэдрических шаблонов [123]. При анализе конфигураций использовался параметр RMSD (root-mean-square deviation) со значением равным 0,155. Также в качестве дополнительного контроля, в том числе адекватности выбранных перекрестных параметров многочастичного потенциала мы сравнивали закономерности структурообразования и данные по температурам кристаллизации для монометаллических наночастиц золота и кобальта с нашими предыдущими расчетами [17, 26, 167]. Энергию смешения E_{mix} [134] для бинарных наночастиц $Au-Co$ оценивали на основании выражения (3.1).

Установлено (см. рис. 47), что сценарии структурообразования во всех исследованных составах бинарных наночастиц $Au-Co$ имеют как схожие черты, так и принципиальные различия.

Определено, что в составах с 50- и 75-процентным содержанием Au образуются множественные малые ядра икосаэдрической симметрии, а также цепочки из них. Такие локальные ядра состоят из центрального атома, чаще всего Co , и 12 его соседей. В составе $Co-25$ ат.% Au с увеличением размера частиц доминирующей фазой становится ГЦК фаза.

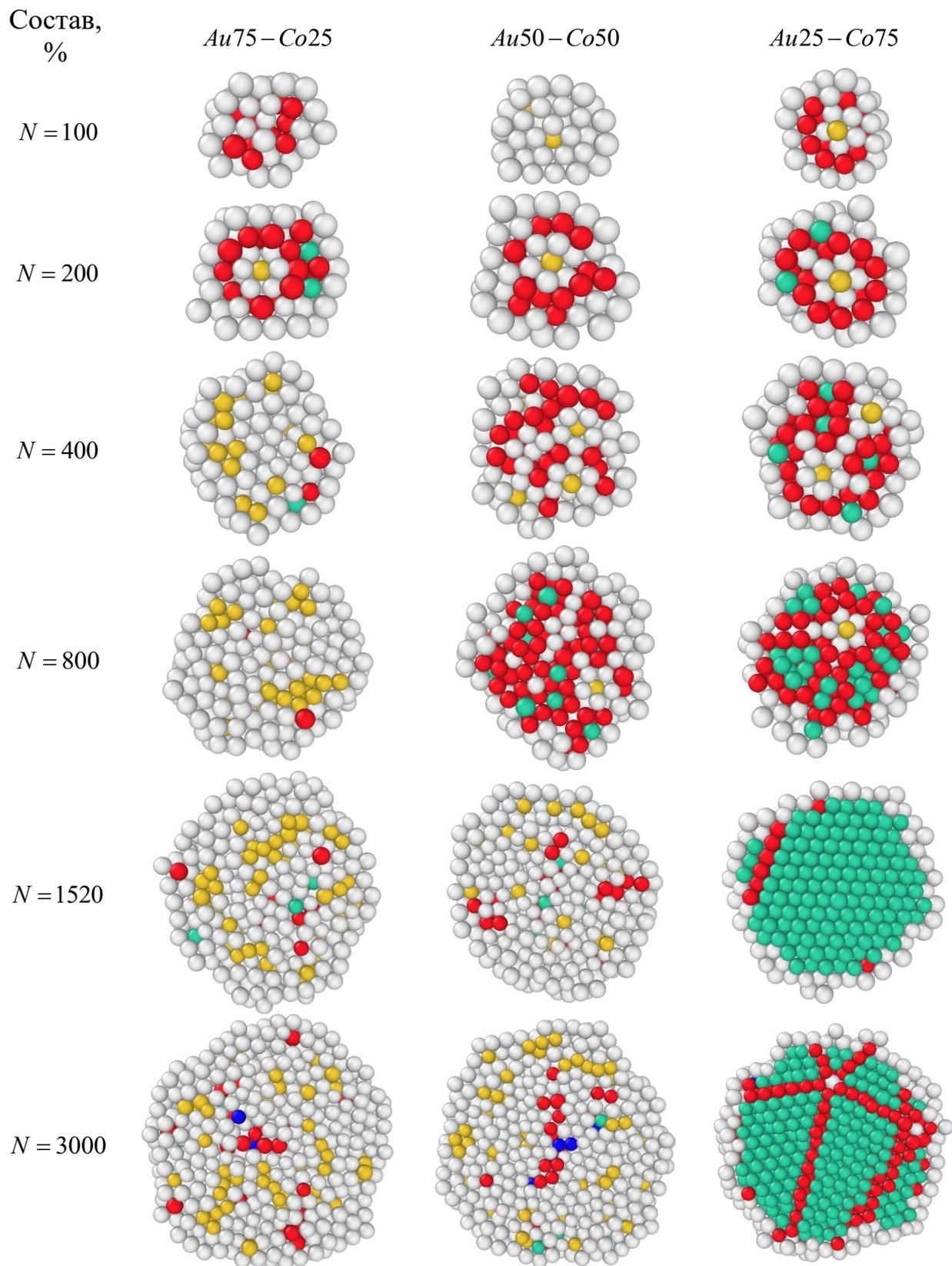


Рис. 47. Бинарные наночастицы *Au–Co* различного размера в сечении плоскостью. Цветовое обозначение атомов соответствует соотносённым им упорядоченным фазам: зеленые – ГЦК, красные – ГПУ, синие – ОЦК, желтые – ИК ядра, белые – нераспознанные.

Начиная с размера $N = 400$, может образовываться структура из пересекающихся плоскостей атомов ГПУ фазы без преобладания кристаллических зёрен. В [45] для такого типа атомного упорядочения был предложен термин «multiple core materials coated by a single shell material». В нашем случае так же, ГПУ атомы образуются не сами по себе, но вследствие наличия ядер икосаэдрической симметрии, каждого размером более 13 атомов. ИК атомы расположены симметрично друг относительно друга и образуют единую сверхструктуру – фрагмент икосаэдра второго порядка. В зависимости от размера системы может меняться и диаметр икосаэдра второго порядка. Другие варианты взаимного пересечения нескольких икосаэдров рассмотрены в нашей работе [169(A7)].

Примечательно, что с увеличением доли атомов Co и размеров системы число упорядоченных фаз, фиксируемых в наночастице, увеличивается. Появляются единичные атомы, распознаваемые как ОЦК фаза. В целом, как и предсказывала экспериментальная работа [23], бинарная наносистема $Au-Co$ демонстрирует разнообразие конечных конфигураций наночастиц, полученных при кристаллизации, а значит можно ожидать и различных физических характеристик, проявляющихся при сочетании определенного размера и состава бинарной металлической наночастицы. Отметим, что в данном случае мы использовали лишь одну скорость охлаждения. Хорошо известно, что, изменяя данный параметр можно управлять конечной структурой охлажденных многокомпонентных наночастиц [125].

Как и было предсказано экспериментально [5, 164, 170], а также в компьютерных экспериментах [6] наблюдается поверхностная сегрегация атомов Au . В качестве примера на рис. 48 представлены сечения бинарных наночастиц $Au-Co$ эквиатомного состава разных размеров. Можно также заметить, что с увеличением размера в наночастице формируются небольшие зоны из атомов кобальта, которые окружены атомами золота.

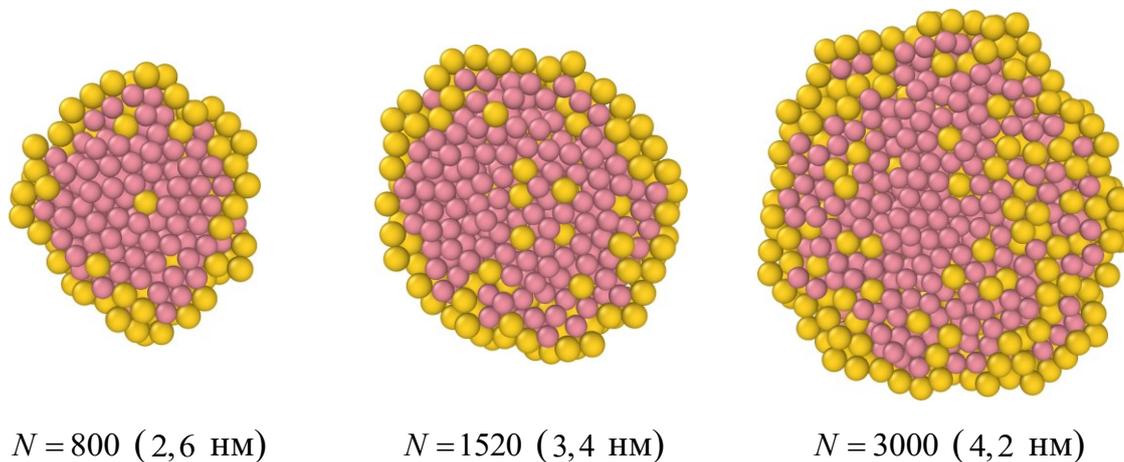


Рис. 48. Поверхностная сегрегация атомов *Au* (желтый цвет) на примере трёх конфигураций бинарных наночастиц *Au–Co* эквиатомного состава.

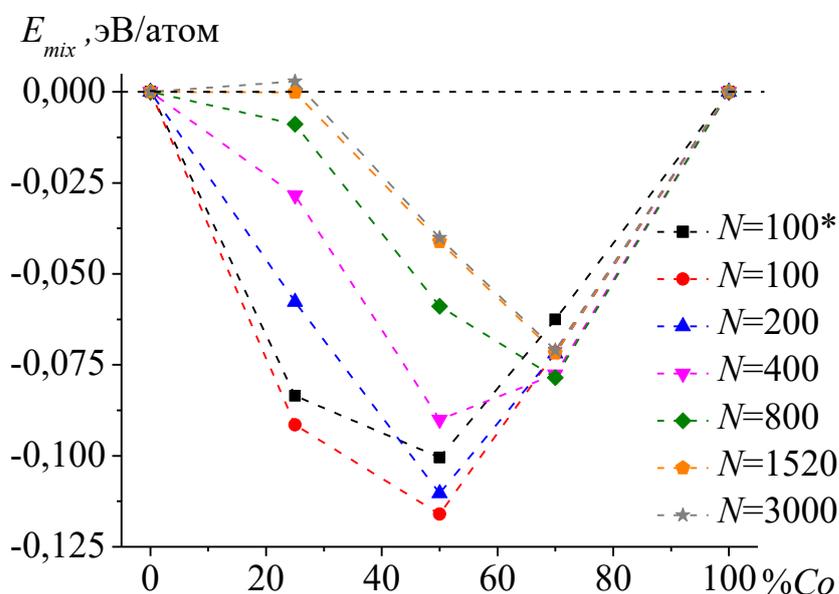


Рис. 49. Зависимость энергии смешения E_{mix} от состава бинарных наночастиц *Au–Co*. Знак * соответствует расчётам с уменьшенным до 1,030 коэффициентом размерного несоответствия компонент сплава.

Возможно, в диапазоне нескольких десятков нанометров следует ожидать формирование более сложной, чем ядро-оболочка структуры – onion-like структуры [12, 171], в том числе множественных зон, представленных одной фазой, аналогичных наблюдаемым в отмеченной выше работе [45]. Кроме того, с увеличением числа частиц происходит рост числа слоев оболочки из золота.

С целью определения наиболее термически стабильных составов для бинарных наночастиц $Au-Co$ нами были построены графики зависимости энергии смешения E_{mix} (см. рис. 49). Наблюдается асимметричность графика. Можно отметить, что для состава $Co-25\text{ат.}\% Au$ энергии смешения для всех рассматриваемых размеров достаточно близки, при этом оставаясь отрицательными. Возможно, это является следствием того, что значительная часть внутренних атомов наночастицы участвует в процессе образования множественных ядер икосаэдрической симметрии. К таким относятся не только атомы, обозначенные жёлтым цветом на рис. 47, но и их ближайшие соседи. При использовании уменьшенного коэффициента размерного несоответствия, когда поверхностная сегрегация становится не столь выгодной, мы получали увеличение энергии смешения в наночастицах того же размера.

Температура кристаллизации для бинарных металлических наночастиц определяет диапазон, в котором могут протекать процессы структурообразования. Метод МД позволяет моделировать и изучать эти процессы с разной скоростью изменения температуры системы. Одни и те же закономерности для смешанных составов бинарных металлических наночастиц могут проявляться, а могут не фиксироваться в компьютерном эксперименте именно за счет изменения температуры кристаллизации по сравнению с температурой кристаллизации монометаллических компонентов. Таким образом, одновременное изучения закономерностей структурообразования, в том числе процессов сегрегации [5, 6, 127, 168], при изменении состава и размера бинарных металлических наночастиц представляет собой нетривиальную задачу.

На рис. 50 представлены результаты расчетов температуры T_c бинарных наночастиц $Au-Co$. Видно, что при изменении размера как моно-, так и бинарных металлических наночастиц наблюдается умеренный рост для всех исследованных составов. Более сложная ситуация наблюдается при анализе данных, соответствующих одновременному изменению как размера

системы, так и ее состава. Концентрационные зависимости для малых размеров наночастиц по сравнению со средними размерами ведут себя по-разному именно для состава с 75ат.% *Co* (вогнутый участок меняется на выпуклый). По-видимому, этот факт сказывается и на особенностях структурообразования, которые отмечены на рис. 46: с ростом размера системы в конечной конфигурации доминирует ГЦК фаза. Отметим, что эквиатомный состав и состав *Au* -25ат.% *Co* бинарных наночастиц характеризуются достаточно близкими значениями температуры кристаллизации, т.е. размерный эффект для данных составов проявляется слабее.

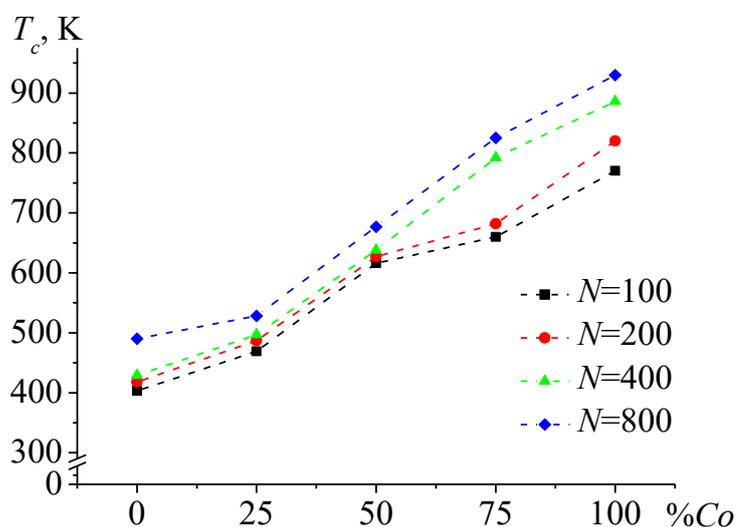


Рис. 50. Зависимость температуры кристаллизации T_c от состава бинарных наночастиц *Au* – *Co*.

Данные результаты опубликованы нами в работе [A10].

Выводы к главе 3:

1. Проанализированы концентрационные зависимости энергии смешения на основе энергий конечных конфигураций с наименьшей энергией по составу, полученные при кристаллизации бинарной наносистемы $Au - Ag$, в МД экспериментах. Вид концентрационных зависимостей энергии смешения позволяет прогнозировать составы и размеры бинарных металлических наночастиц, которые могут проявлять нестабильность. На примере размеров $N = 400, 800$ получены концентрационные зависимости температуры кристаллизации и показано, что для этих размеров характерны два типа концентрационных зависимостей температуры кристаллизации: зависимость с ярко выраженным минимумом и монотонно изменяющаяся зависимость.

2. При формировании структурно-фазового состава в бинарных металлических наносистемах внешнее давление можно рассматривать как управляющий параметр, сравнимый по возможному влиянию, например, с температурой или скоростью изменения температуры. Выбор бинарной системы с определённым соотношением атомных радиусов в сочетании с регулированием величины внешнего давления позволяет получать бинарные металлические наносплавы различной структуры и фазового состава. Соответственно, получаемые наночастицами будут обладать различными физико-химическими характеристиками. Так для системы $Au - Co$ характерны три основных структурных мотива: простой икосаэдр с единым ядром, цепочки икосаэдров и структура с фазами Лавеса.

3. На основе серии МД экспериментов нами были изучены процессы структурообразования в бинарных наночастицах $Au - Co$ различного размера и состава. Было установлено, что выбранная бинарная наносистема демонстрирует большое разнообразие конечных конфигураций наночастиц, полученных при кристаллизации, а значит можно ожидать и различных физических характеристик, проявляющихся при сочетании определенного размера и состава бинарной металлической наночастицы. Данное

наблюдение подтверждается и экспериментальными данными [23]. Проанализированы размерные и концентрационные зависимости энергии смешения E_{mix} и температуры кристаллизации T_c . В частности, определены составы, для которых размерный эффект у температуры кристаллизации выражен слабее, как и было предсказано теоретически и в ходе компьютерных экспериментов для монометаллических наночастиц, в том числе золота и кобальта [17, 26].

4. МД результаты, полученные с использованием потенциала сильной связи показывают, что в результате быстрого охлаждения (закалки) бинарных наночастиц $Ni-Al$ образуются биметаллические наноструктуры с оболочкой из атомов Al и с практически полностью разделенными компонентами. Выбранная исходная температура $T_0 = 1000$ К, при которой происходила кратковременная (10 пс) релаксация (отжиг) и начиналась закалка (постепенное понижение температуры), примечательна в том отношении, что ей отвечают как выраженная поверхностная сегрегация Al , так и высокая скорость структурной перестройки наночастиц с исходным однородным распределением компонентов. Выбор более высокой температуры привел бы к уменьшению эффекта поверхностной сегрегации на этапе отжига, а более низкой – к замедлению процесса сегрегации как на стадии отжига, так и на стадии закалки. Очевидно, обнаруженные в МД экспериментах закономерности могут относиться не только к наночастицам $Ni-Al$, но и к другим бинарным наносплавам, в которых имеет место выраженная сегрегация одного из компонентов.

5. На примере наночастиц $Ni-Al$ апробирована методика использования радиальных плотностей компонентов для анализа и идентификации мезоскопической и интегральной структуры бинарных наносплавов. Такого рода подход может применяться как для анализа результатов атомистического моделирования, так и для анализа структуры реальных бинарных наночастиц.

Глава 4. Описание механизмов синтеза биметаллических наночастиц и проблема их стабильности/нестабильности

Данная глава посвящена описанию отдельных способов синтеза биметаллических наночастиц. Описаны результаты сравнительных исследований с использованием альтернативных методов МК [119(B1)] и МД [85] и потенциала сильной связи, параметры которого будут приведены в соответствующем пункте диссертации.

4.1. О закономерностях формирования моно- и биметаллических наночастиц в процессе коалесценции

С научной и прикладной точек зрения интерес представляют как наноструктуры с разделенными (сегрегированными) компонентами, включая наноструктуры ядро-оболочка и Янус-структуры, так и однородные (однофазные), в некотором приближении, наночастицы. Одним из способов получения, отмеченных выше систем, может быть коалесценция [27, 172]. Вместе с тем, применение методов компьютерного моделирования позволяет прогнозировать как оптимальные условия для формирования вышеперечисленных типов конфигураций, так и выявлять специфические особенности поведения, что может быть затруднительным технологически при проведении экспериментальных исследований. Методики исследования процесса коалесценции были впервые апробированы нами в [173(A1), 174(A3)].

Далее нами будет описана эволюция процесса коалесценции в процессе нагревания и последующего процесса структурообразования в процессе охлаждения для биметаллических наночастиц $Ni-Al$, $Ni-Cu$, $Co-Au$. Начальные конфигурации для вышеперечисленных систем представляли собой монометаллические наночастицы, состоящие из $N = 2500$ атомов каждая. Таким образом, в процессе коалесценции синтезировались наносистемы, содержащие $N = 5000$ атомов, изучение конечных конфигураций которых и было целью настоящего исследования. Параметры потенциала сильной связи для биметаллических систем: а) $Ni-Al$ приведены

в Главе 3 п. 3.2, б) $Ni-Cu$ приведены в Таблице 6, в) $Co-Au$ приведены в Главе 3 п. 3.4. Температурный интервал, который выбирался для каждой из систем, соответствовал интервалу, описанному нами в Главе 3: для $Ni-Al$ – от 300 до 1000 К, $Ni-Cu$ – от 300 до 1500 К, $Co-Au$ – от 300 до 1500 К.

Таблица 6. Параметры потенциала сильной связи.

Металл	A , эВ	ζ , эВ	p	q	r_0 , Å
$Cu-Cu$	0,0855	1,224	10,960	2,278	2,556
$Ni-Ni$	0,0376	1,070	16,999	1,189	2,4918
$Ni-Cu$	0,0567	1,144	13,979	1,734	2,5239

На рис. 51-56 приведены мгновенные конфигурации, отвечающие различным температурам и качественно дающие возможность проследить эволюцию структуры (как по распределению компонент – закономерности перемещения атомов, так и по составу фаз в конечной конфигурации) сферических биметаллических частиц $Ni-Al$, $Ni-Cu$, $Co-Au$ в процессе нагревания, последующего процесса коалесценции и охлаждения. Начальное состояние между наночастицами составляло 0,0 нм, т.е. частицы соприкасались друг с другом (несмотря на тот факт, что от взаимного расположения наночастиц [27] характер коалесценции может зависеть, в данном случае для нас более важно изучения конечных структур (возможности в результате коалесценции получить структуру по типу ядро-оболочка), полученных в процессе охлаждения, наночастиц которые прошли этап коалесценции. Как видно из рис. 51-53 для вышеперечисленных биметаллических частиц образуется устойчивый контакт между частицами с сохранением кристаллической структуры. Особый интерес представляют конечные конфигурация, полученные при охлаждении до первоначальной температуры, биметаллических наночастиц после коалесценции (см. рис. 54-56, здесь нераспознанные атомы удалены). Как правило, интересно анализировать следующие два аспекта: возможность восстановления исходной структуры наночастиц или создание новой.

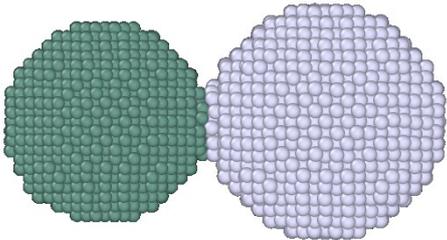
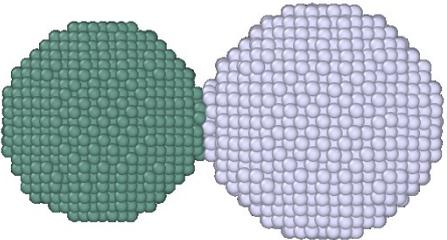
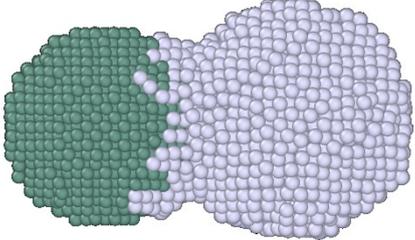
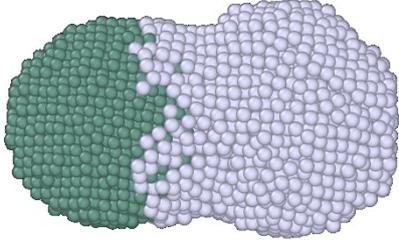
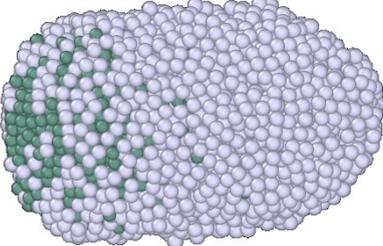
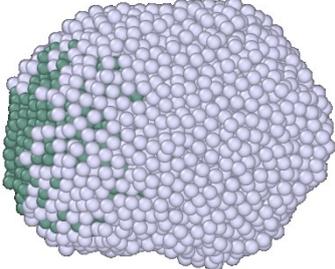
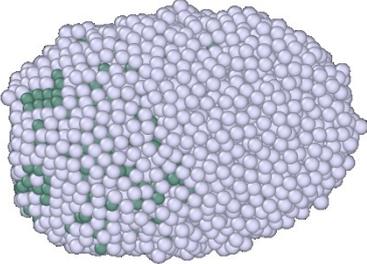
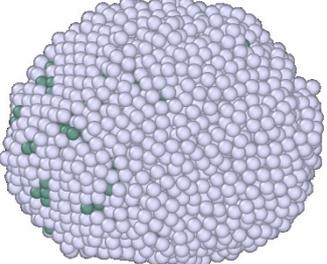
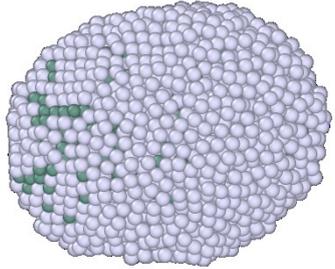
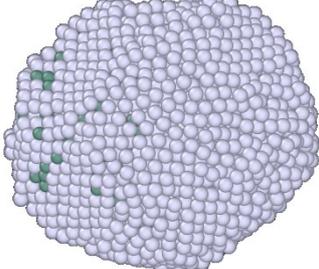
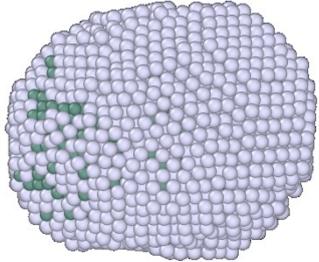
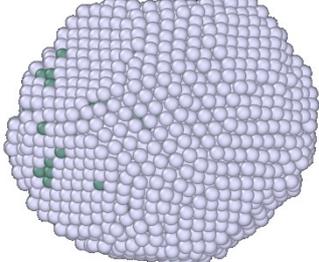
T, K	Метод МК	Метод МД
300		
700		
1000		
900		
700		
300		

Рис. 51. Сравнение эволюции систем сферических биметаллических частиц $Ni - Al$ в процессе плавления и последующей кристаллизации: серым цветом показаны атомы алюминия, темно-зеленым цветом – никеля.

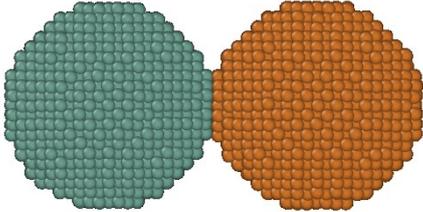
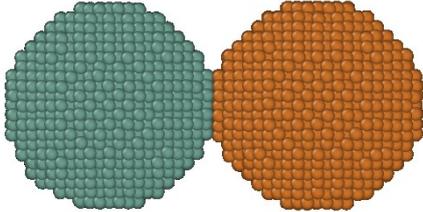
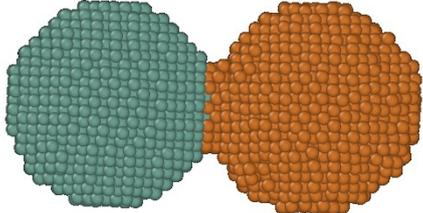
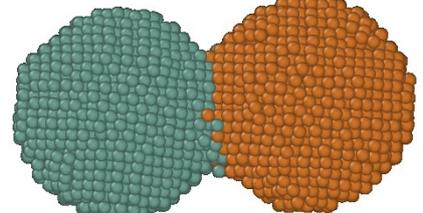
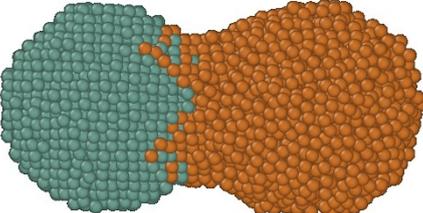
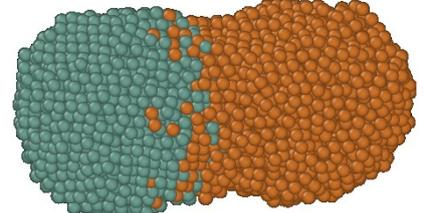
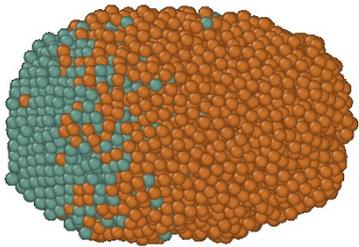
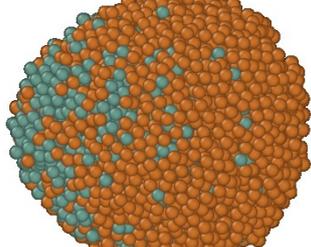
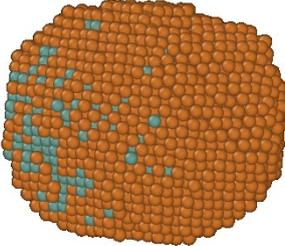
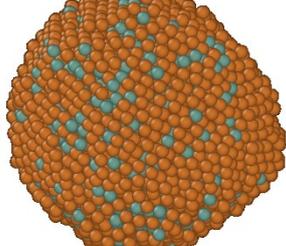
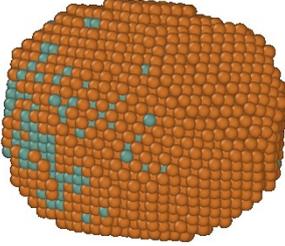
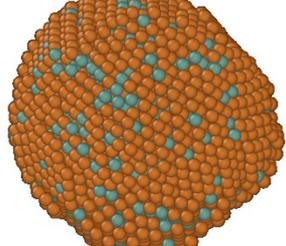
T, K	Метод МК	Метод МД
300		
700		
1200		
1500		
700		
300		

Рис. 52. Сравнение эволюции систем сферических биметаллических частиц $Ni-Cu$ в процессе плавления и последующей кристаллизации: коричневым цветом показаны атомы меди, темно-зеленым цветом – никеля.

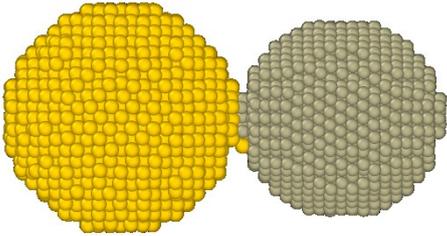
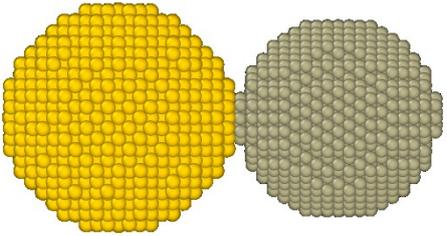
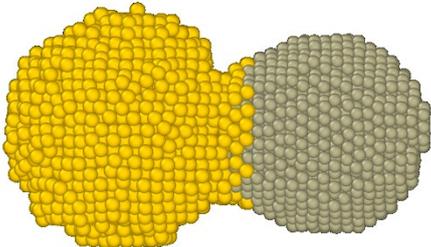
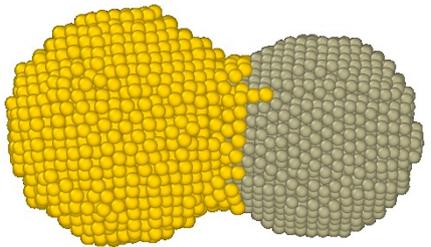
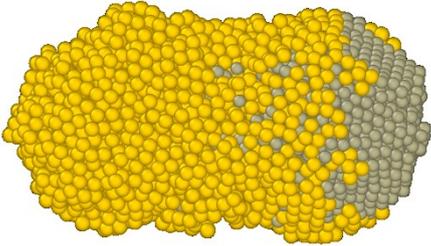
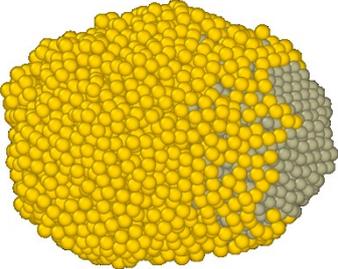
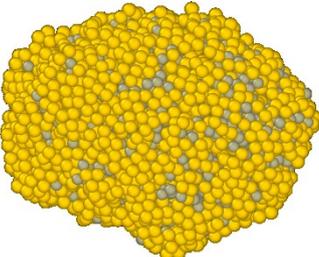
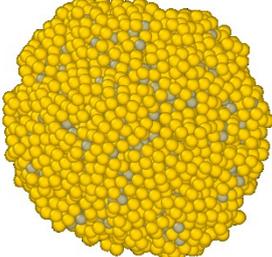
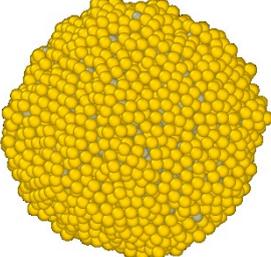
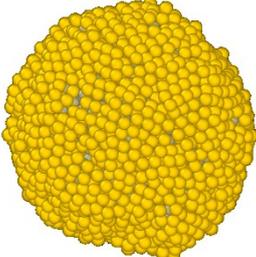
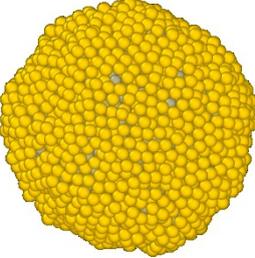
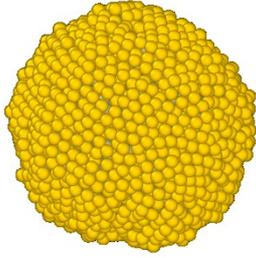
T, K	Метод МК	Метод МД
300		
700		
1050		
1500		
700		
300		

Рис. 53. Сравнение эволюции систем сферических биметаллических частиц $Au-Co$ в процессе плавления и последующей кристаллизации: серым цветом показаны атомы кобальта, желтым цветом – золота.

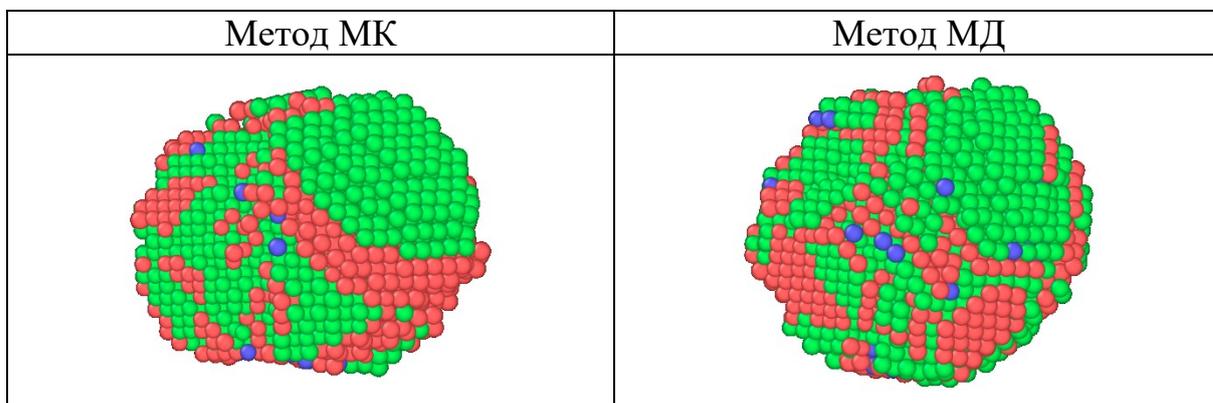


Рис. 54. Внутренняя структура для биметаллических частиц $Ni-Al$, полученные после охлаждения ($T=300$ К): зеленый цвет – атомы ГЦК структуры, красный цвет – атомы гексагональной плотноупакованной структуры, синий цвет – атомы объёмноцентрированной структуры.

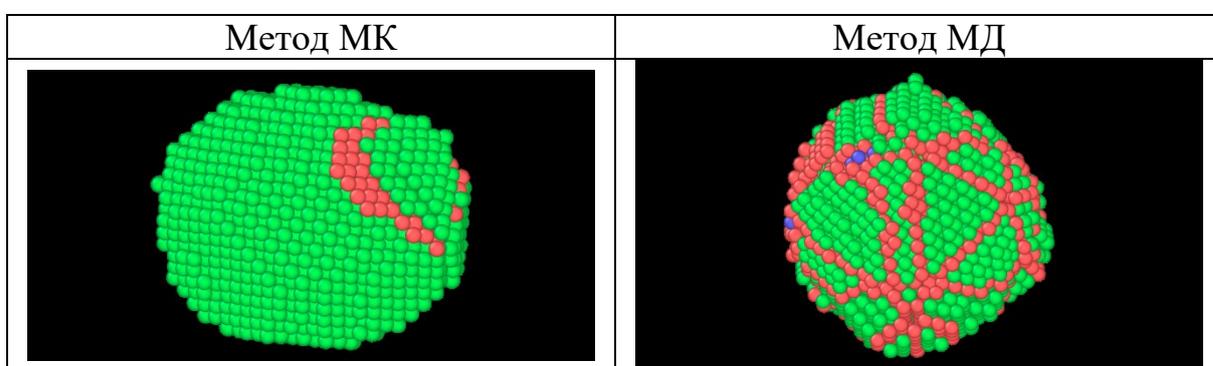


Рис. 55. Внутренняя структура для биметаллических частиц $Ni-Cu$, полученные после охлаждения ($T=300$ К): зеленый цвет – атомы ГЦК структуры, красный цвет – атомы гексагональной плотноупакованной структуры, синий цвет – атомы объёмноцентрированной структуры.

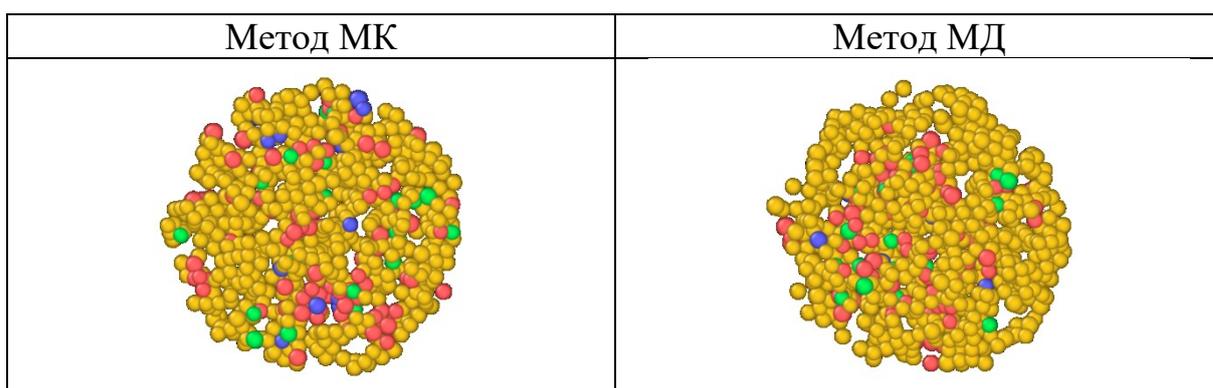


Рис 56. Внутренняя структура для биметаллических частиц $Co-Au$, полученные после охлаждения ($T=300$ К): зеленый цвет – атомы ГЦК структуры, красный цвет – атомы гексагональной плотноупакованной структуры, синий цвет – атомы объёмноцентрированной структуры, желтый цвет – ИК ядра.

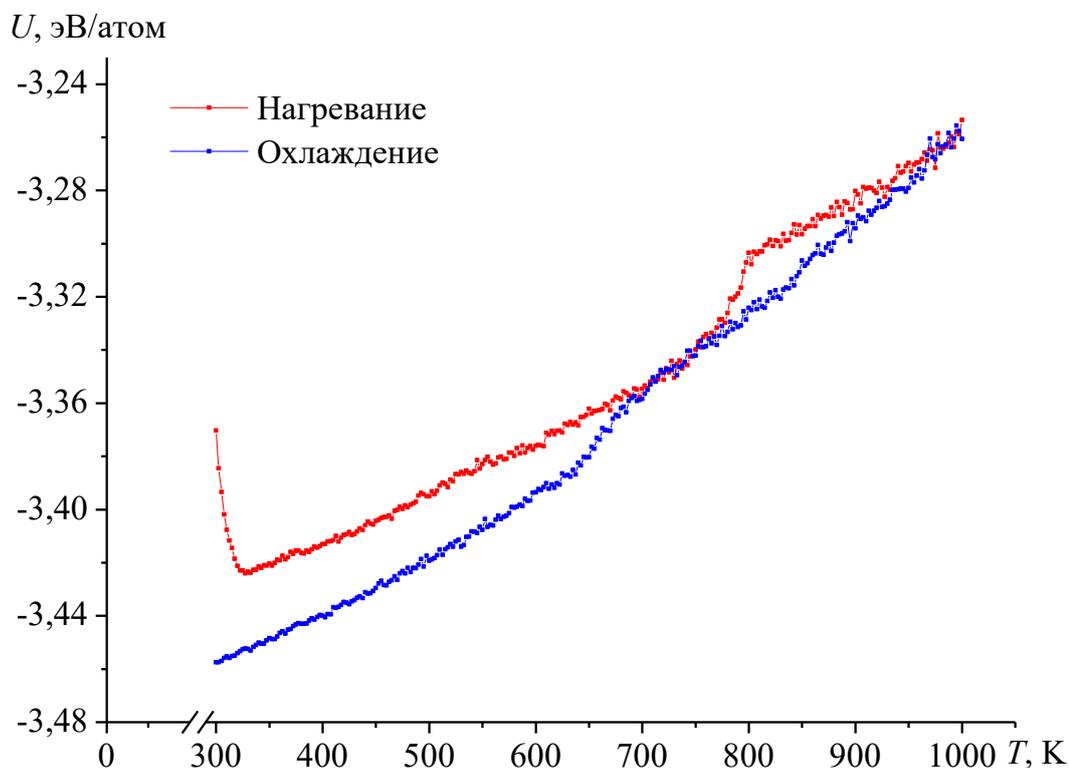


Рис. 57. Типичные калорические зависимости удельной внутренней энергии наносистемы $Ni-Al$ в процессе нагревания (красная кривая) и охлаждения (синяя кривая). Метод моделирования МК.

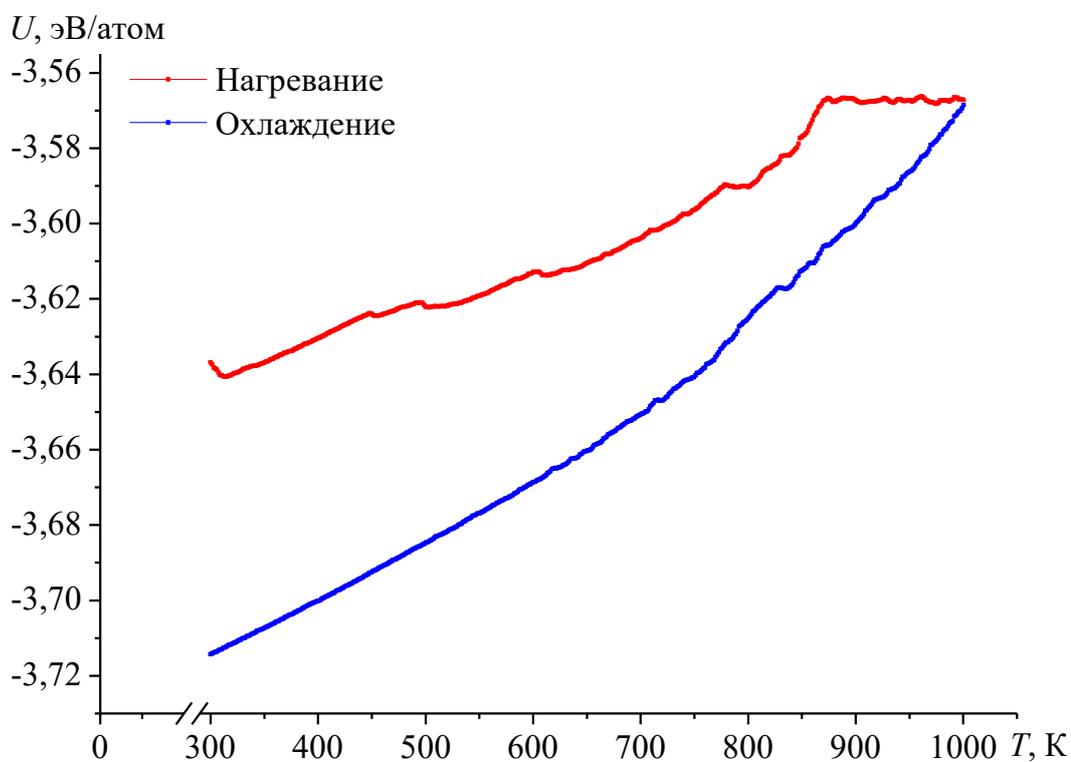


Рис. 58. Типичные калорические зависимости удельной внутренней энергии наносистемы $Ni-Al$ в процессе нагревания (красная кривая) и охлаждения (синяя кривая). Метод моделирования МД.

Так для биметаллических наносистем $Ni-Al$, $Ni-Cu$ в структуре характерно доминирование ГЦК и ГПУ фаз, в то время как для наносистемы $Co-Au$ основой являются ИК ядра. По-видимому, это связано с особенностями кристаллизации для наносистемы $Co-Au$, включая эквиатомный состав, которые были отмечены нами в [127, 175(A10), 176].

На рис. 57, 58 для методов МД и МК построены калорические зависимости удельной внутренней энергии наносистемы $Ni-Al$. Фазовые переходы, отвечающие плавлению и кристаллизации алюминия, более четко фиксируются при использовании метода МК, но при этом количественно диапазоны начала и конца плавления и кристаллизации находятся в удовлетворительном согласии. Фиксируемая особенность при нагревании методом МД при температурах порядка 1000 К, по-видимому, связана с более высокой скоростью сегрегации и одновременным стремлением наночастицы принять сферическую форму за счет перемещения жидкой оболочки, состоящей из атомов алюминия. Отметим также, что нами наблюдаются и определенные различия при сравнительном анализе результатов на отдельных этапах коалесценции (см. рис. 51-53), полученных с помощью МК и МД методов. Кроме того, вид типичных калорических кривых имеет также свои особенности (некоторые различия в температурах фазовых переходов, отвечающих плавлению и кристаллизации атомов алюминия в наносистеме $Ni-Al$, что может быть связано, с различием в структурной эволюции системы включая процесс поверхностной сегрегации за счет взаимной диффузии атомов). Такие особенности на данном этапе мы подробно не анализируем, поскольку это требует дополнительных затратных расчетов для различных размеров и составов.

Таким образом, результаты моделирования процесса коалесценции наночастиц $Ni-Al$, $Ni-Cu$, $Co-Au$ двумя альтернативными методами показывают, что после процесса формирования манжеты, в которой происходит смешение компонентов, эволюция системы приводит к формированию наночастицы со структурой ядро-оболочка.

4.2. Избирательная коррозия как процесс структурообразования в бинарных наночастицах на основе платины Cu-Pt и Ni-Pt

Избирательная коррозия именно в последние годы находит применение как метод получения структурированных, бинарных и многокомпонентных металлических наночастиц. При таком процессе один из металлов, например, менее благородный, выборочно удаляется из сплава, в то время как атомы более благородного металла диффундируют и реорганизуются в определенную структуру, например, пористую структуру или структуру ядро-оболочка. На каждом шаге итеративного процесса удаляется атом с наименьшим значением потенциальной энергии, однако для удаления может быть выбран и атом с низкой координацией. Применение такого алгоритма для воспроизведения процесса избирательной коррозии с помощью атомистического моделирования обуславливается тем, что наименьшие по модулю значения когезионной энергии характерны в основном для поверхностных атомов.

Определение взаимосвязи между размером частиц и наноструктурой бинарных металлических наночастиц важно для разработки технологий контролируемого синтеза этих наноматериалов. Несмотря на наличие экспериментальных работ по избирательной коррозии (dealloying), остается ряд открытых вопросов относительно этого явления. В данной работе мы будем описывать процесс избирательной коррозии, как способ синтеза биметаллических наночастиц со структурой ядро-оболочка. До сих пор остается не вполне ясным, насколько совершенными и стабильными могут быть эти структуры, почему при увеличении размера они приобретают пористую структуру [175(A10)]. В данном пункте будут рассмотрены вопросы, связанные с избирательной коррозией в наночастицах на основе платины *Cu-Pt* и *Ni-Pt*. Результаты для *Cu-Pt* опубликованы в [A6].

В целях верификации получаемых результатов по моделированию процесса избирательной коррозии в бинарных металлических наночастицах

использовались две независимо разработанных нами компьютерные программы, основывающиеся на применении метода изотермической МД [85] и метода МК [119(B1)]. Комплексный подход к моделированию позволяет повысить достоверность результатов и исключить появление артефактов. В обоих случаях межатомное взаимодействие описывалось многочастичным потенциалом Гупта [89] (см. 2.5) с параметризацией [90] (см. Таблицу 7).

Начальные конфигурации наночастиц $Cu-Pt$ и $Ni-Pt$ содержали 1500 атомов Cu и 1500 атомов Pt . В начальных конфигурациях атомы Cu , Pt и Ni , Pt были равномерно распределены по всему объему частицы. В процессе, моделирующем процесс избирательной коррозии, постепенно удалялись атомы Cu (Ni) до максимального количества удаленных атомов $N_{del} = 1200$. После завершения процесса удаления атомов производилась релаксация наночастиц. Таким образом, в определенном приближении были воспроизведены две стадии процесса избирательной коррозии, отмеченные в [98]:

- 1) первичная избирательная коррозия, соответствующая селективному удалению атомов Cu (Ni) из наносплава;
- 2) вторичная избирательная коррозия.

Таблица 7. Параметры потенциала Гупта.

Металл	A , эВ	ζ , эВ	p	q	r_0 , Å
$Pt-Pt$	0,2975	2,695	10,612	4,004	2,775
$Cu-Cu$	0,0855	1,224	10,960	2,278	2,556
$Cu-Pt$	0,1595	1,816	10,786	3,141	2,6655
$Pt-Pt$	0,2975	2,6950	10,612	4,004	2,775
$Ni-Ni$	0,0376	1,070	16,9988	1,189	2,4918
$Ni-Pt$	0,1058	1,6981	13,8055	2,5965	2,633

Конфигурации, представленные на рис. 59-63 (визуализированы с использованием программы OVITO [12]), позволяют анализировать как в процессе избирательной коррозии меняется состав фаз в ядре (core phases) наночастиц $Cu-Pt$, $Ni-Pt$, а также наблюдать за возможными сегрегационными процессами в этих наночастицах. Результаты моделирования представлены для двух альтернативных методов МД и МК.

С одной стороны, легко заметить (см. рис. 59), что наночастицы $Cu-Pt$ демонстрируют большую вариабельность при использовании метода МК. С другой стороны и МД, и МК (см. рис. 59 и 60; проведены распознанные фазы) в качестве доминирующей предсказывают локальную ГЦК структуру на протяжении всей процедуры моделирования избирательной коррозии. При этом методы МД и МК уже при удалении 600 атомов в наночастицах $Cu-Pt$ и $Ni-Pt$ предсказывают различную структуру центральной части (core phases). В случае применения МД метода структура core phases является более упорядоченной.

Для обеих исследованных систем процесс избирательной коррозии позволяет получить конфигурации, в которых поверхностный слой обогащён атомами платины (можно даже ввести термин искусственной поверхностной сегрегации) и энергетических спектров во время процесса избирательной коррозии. Особый интерес представляют результаты, представленные на рис. 63, позволяющие визуализировать внутренние дефекты в наночастицах $Cu-Pt$ и $Ni-Pt$ при максимальном количестве удаленных атомов $N_{del} = 1200$. Как было показано в [177], величина удельной поверхности $S/N^{2/3}$ является размерно-зависимой величиной, кроме того, она зависит от развитости поверхности. Представленные мгновенные конфигурации на рис. 63 показывают возможность создания как структур полое ядро-оболочка (hollow core-shell), так и структур с высокоразвитым рельефом поверхности.

Такие структуры уже синтезируются экспериментально и используются как один из важных типов функциональных наноматериалов [178, 179].

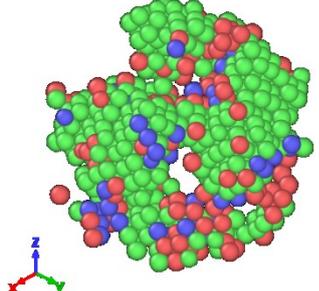
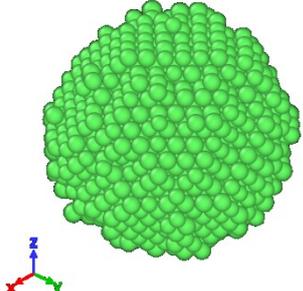
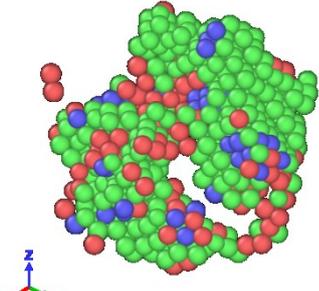
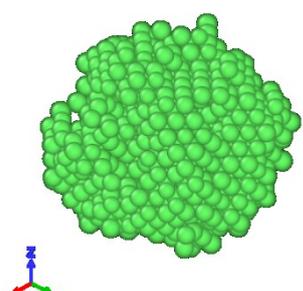
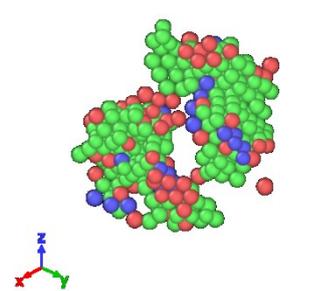
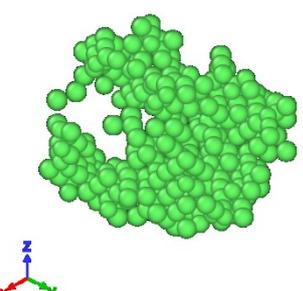
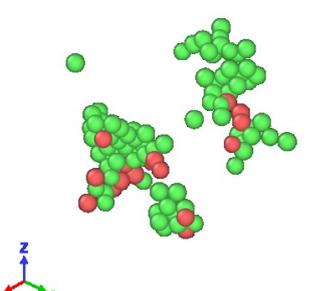
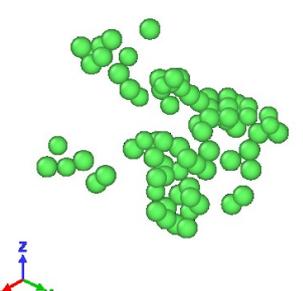
Удалено атомов	<i>Cu–Pt</i>	<i>Ni–Pt</i>
300		
600		
900		
1200		

Рис. 59. Core phases для наночастиц *Cu–Pt* и *Ni–Pt*. Зеленый цвет – атомы ГЦК структуры, красный цвет – атомы гексагональной плотноупакованной структуры, синий цвет – атомы объёмноцентрированной структуры. Начальное количество атомов $N = 3000$. Метод МК.

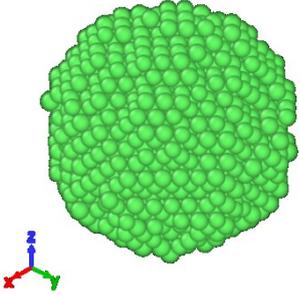
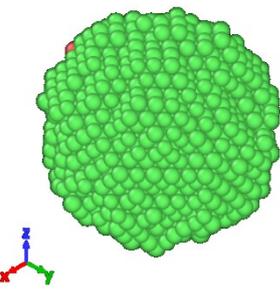
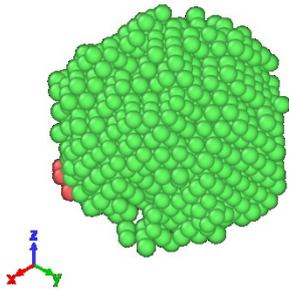
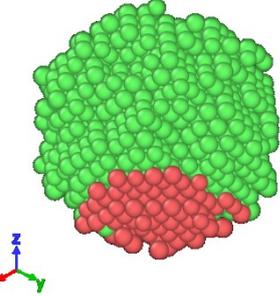
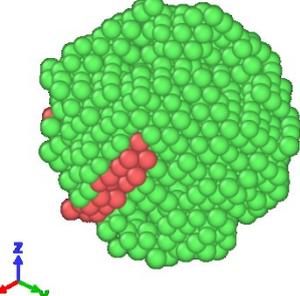
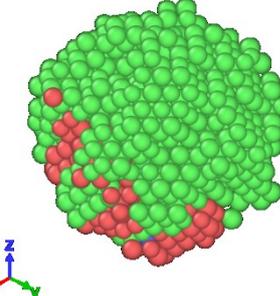
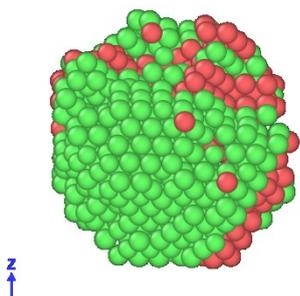
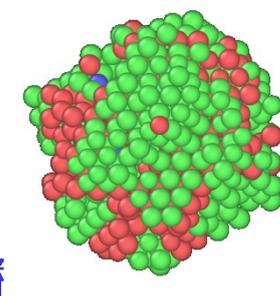
Удалено атомов	<i>Cu – Pt</i>	<i>Ni – Pt</i>
300		
600		
900		
1200		

Рис. 60. Core phases для наночастиц *Cu – Pt* и *Ni – Pt*. Зеленый цвет – атомы ГЦК структуры, красный цвет – атомы гексагональной плотноупакованной структуры, синий цвет – атомы объёмноцентрированной структуры. Начальное количество атомов $N = 3000$. Метод МД.

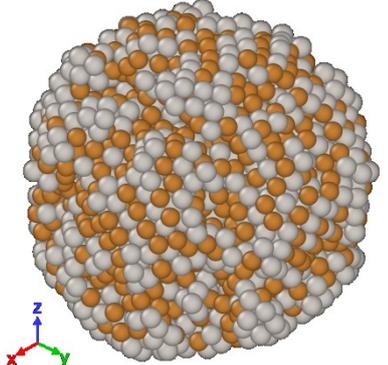
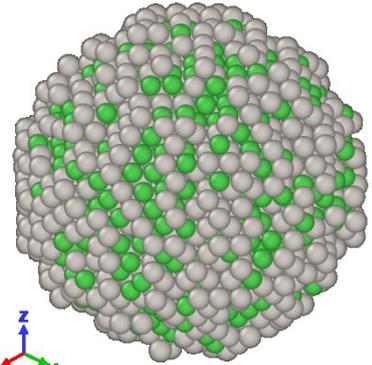
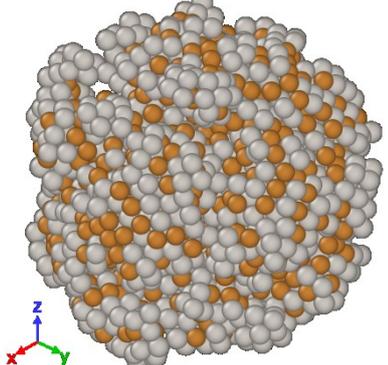
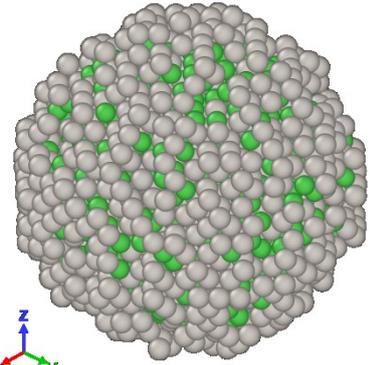
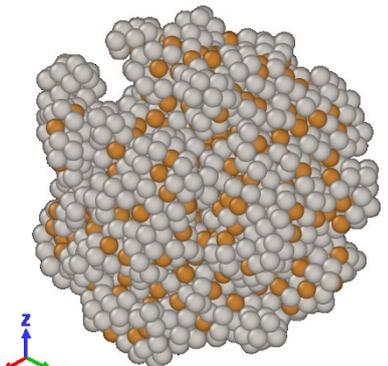
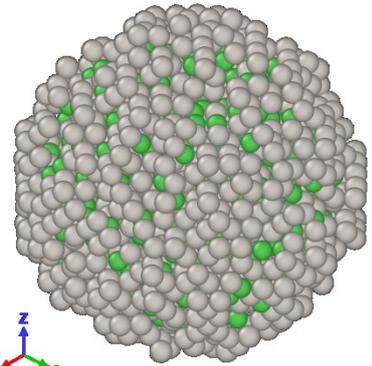
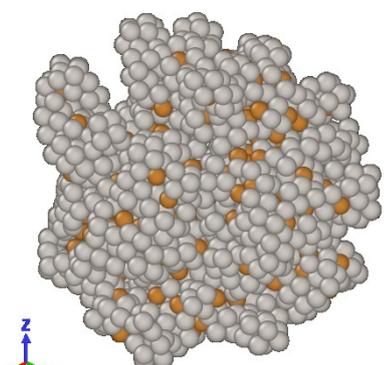
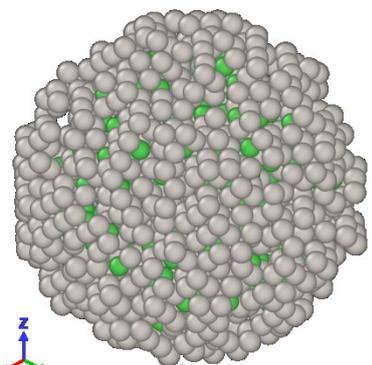
Удалено атомов	<i>Cu–Pt</i>	<i>Ni–Pt</i>
300		
600		
900		
1200		

Рис. 61. Сравнение состава наночастиц *Cu–Pt* и *Ni–Pt* при различном количестве удаленных атомов. Начальное количество атомов $N = 3000$. Зеленые атомы – никель, серые – платина, оранжевые – медь. Метод МК.

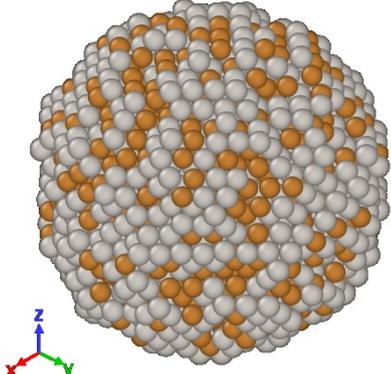
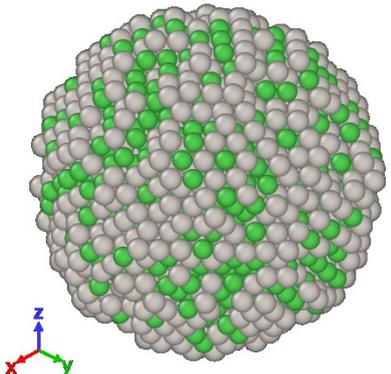
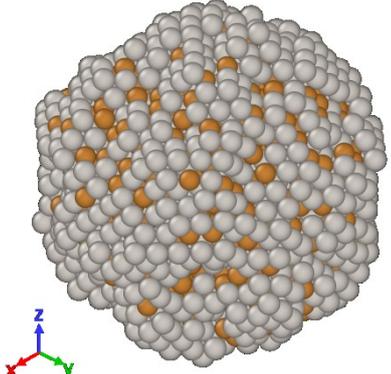
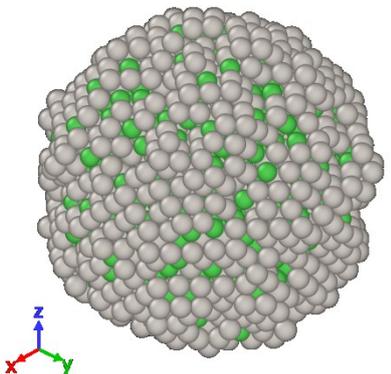
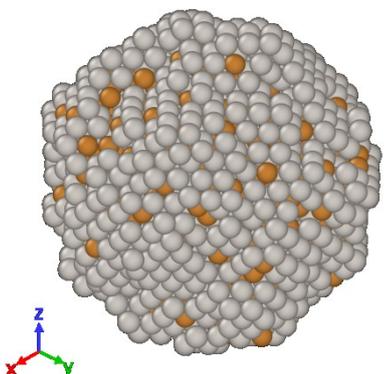
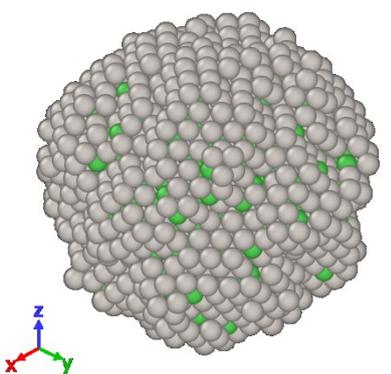
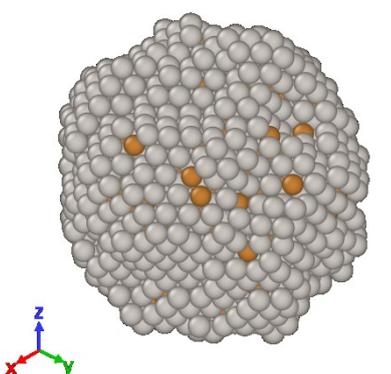
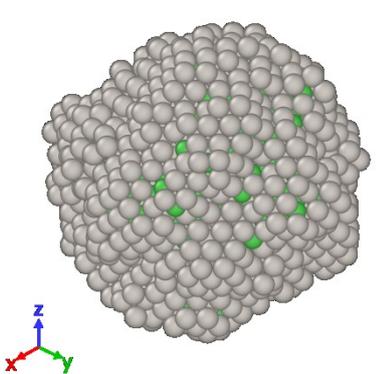
Удалено атомов	<i>Cu-Pt</i>	<i>Ni-Pt</i>
300		
600		
900		
1200		

Рис. 62. Сравнение состава наночастиц *Cu-Pt* и *Ni-Pt* при различном количестве удаленных атомов. Начальное количество атомов $N = 3000$. Зеленые атомы – никель, серые – платина, оранжевые – медь. Метод МД.

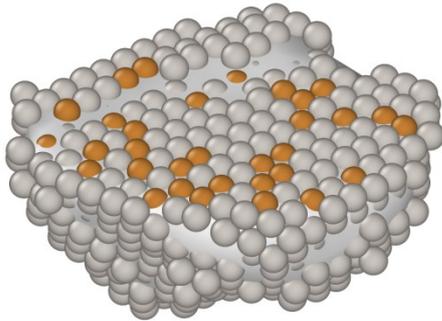
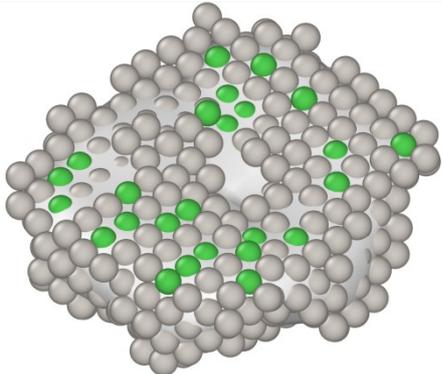
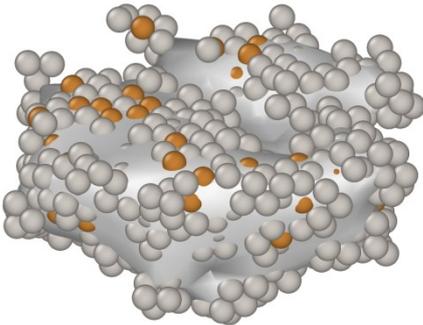
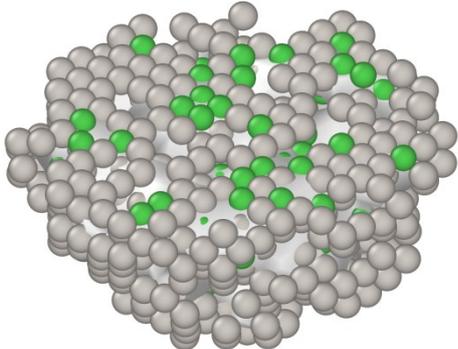
Метод	<i>Cu – Pt</i>	<i>Ni – Pt</i>
МД		
МК		

Рис. 63. Сравнение внутренних дефектов наночастиц *Cu – Pt* и *Ni – Pt* при количестве удаленных атомов $N_{del} = 1200$. Частицы представлены в экваториальном разрезе. Зеленые атомы – никель, серые – платина, оранжевые – медь.

В рамках экспериментов МК методом наночастицы *Cu – Pt* и *Ni – Pt* более активно демонстрируют образование внутренних пор и поверхностных дефектов. Анализ изменения удельной площади поверхности позволяет оценить взаимосвязь между потенциальными каталитическими свойствами и структурными характеристиками наночастицы в процессе избирательной коррозии.

Рис. 64 и 65 позволяют анализировать изменение энергетического спектра в исследуемых наночастицах *Cu – Pt* и *Ni – Pt*. Тут можно сделать следующие выводы: методы МК и МД предсказывают несколько разные диапазоны изменения энергетического спектра, в случае МК диапазон на 0,2 эВ/атом уже, чем для МД (такой эффект наблюдается и для графиков зависимостей изменения удельной потенциальной энергии наночастиц в процессе избирательной коррозии [82, 180, 181(А6)]).

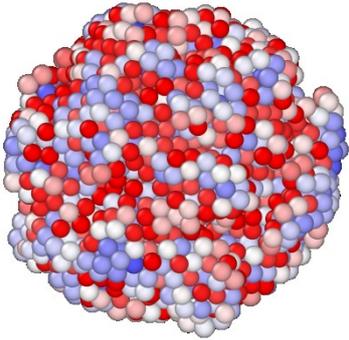
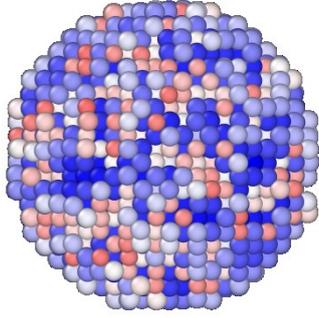
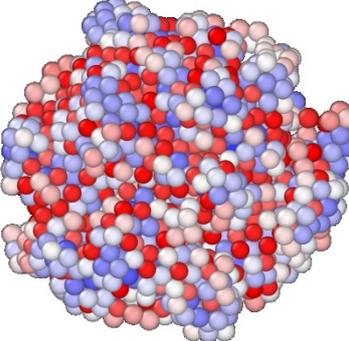
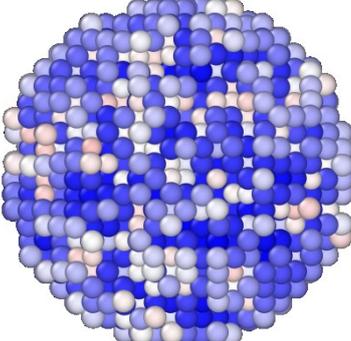
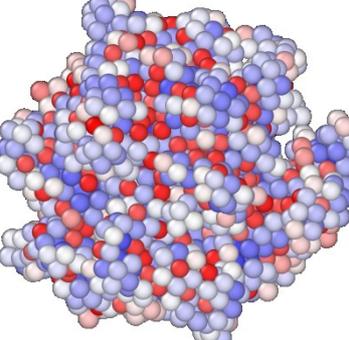
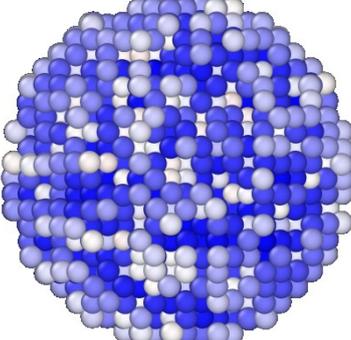
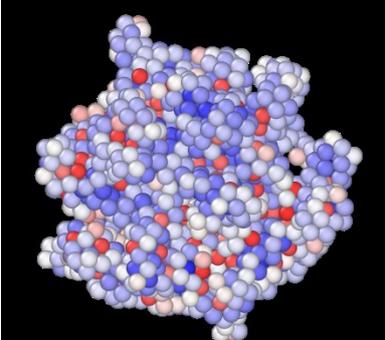
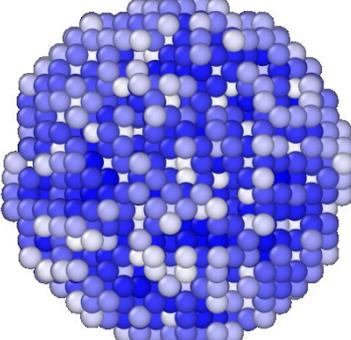
Удалено атомов	<i>Cu – Pt</i>	Диапазон потенциальной энергии, эВ/атом	<i>Ni – Pt</i>
300		 <p data-bbox="890 703 979 741">-3,445</p> <p data-bbox="890 1375 979 1413">-5,785</p>	
600			
900			
1200			

Рис. 64. Сравнение энергетического спектра наночастиц *Cu – Pt* и *Ni – Pt* при различном количестве удаленных атомов. Начальное количество атомов $N = 3000$. Метод МК.

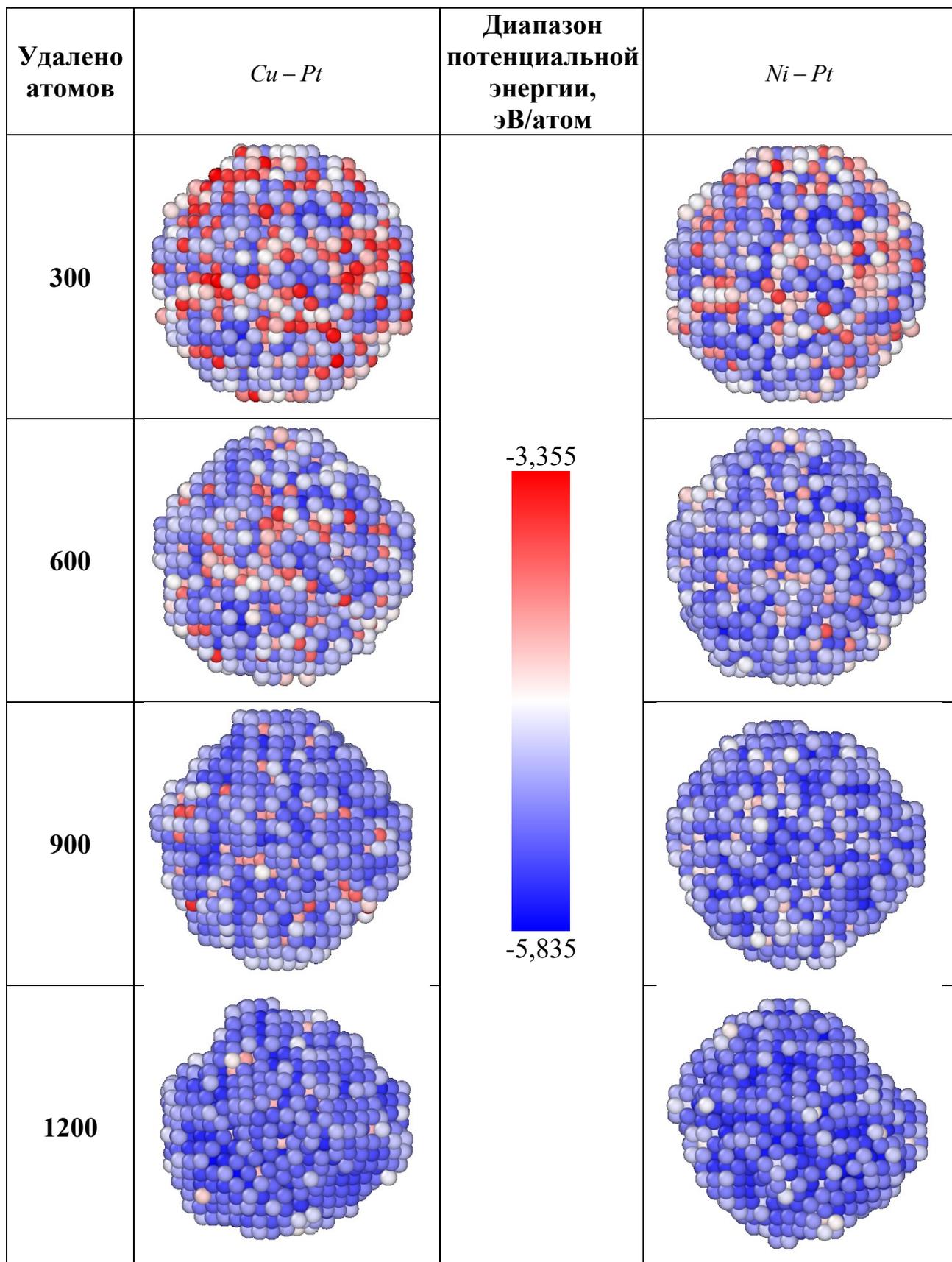
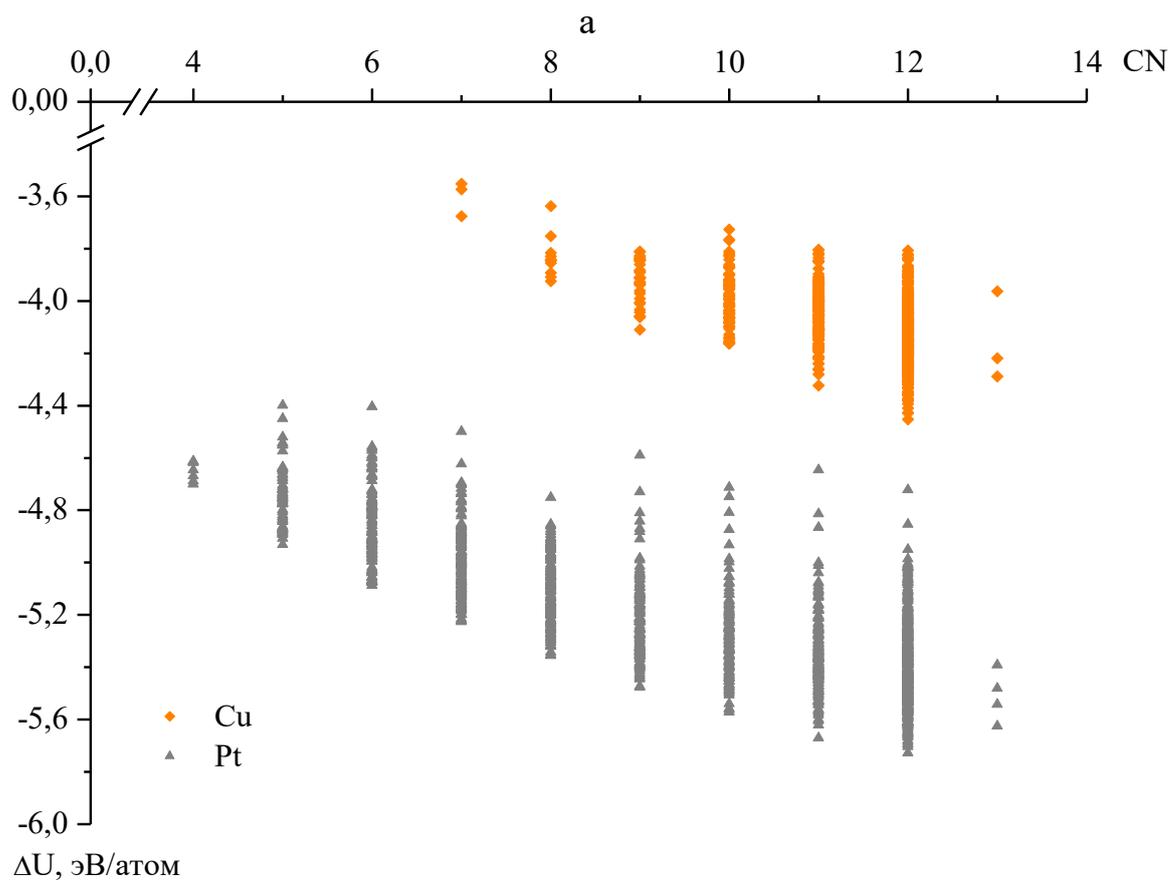
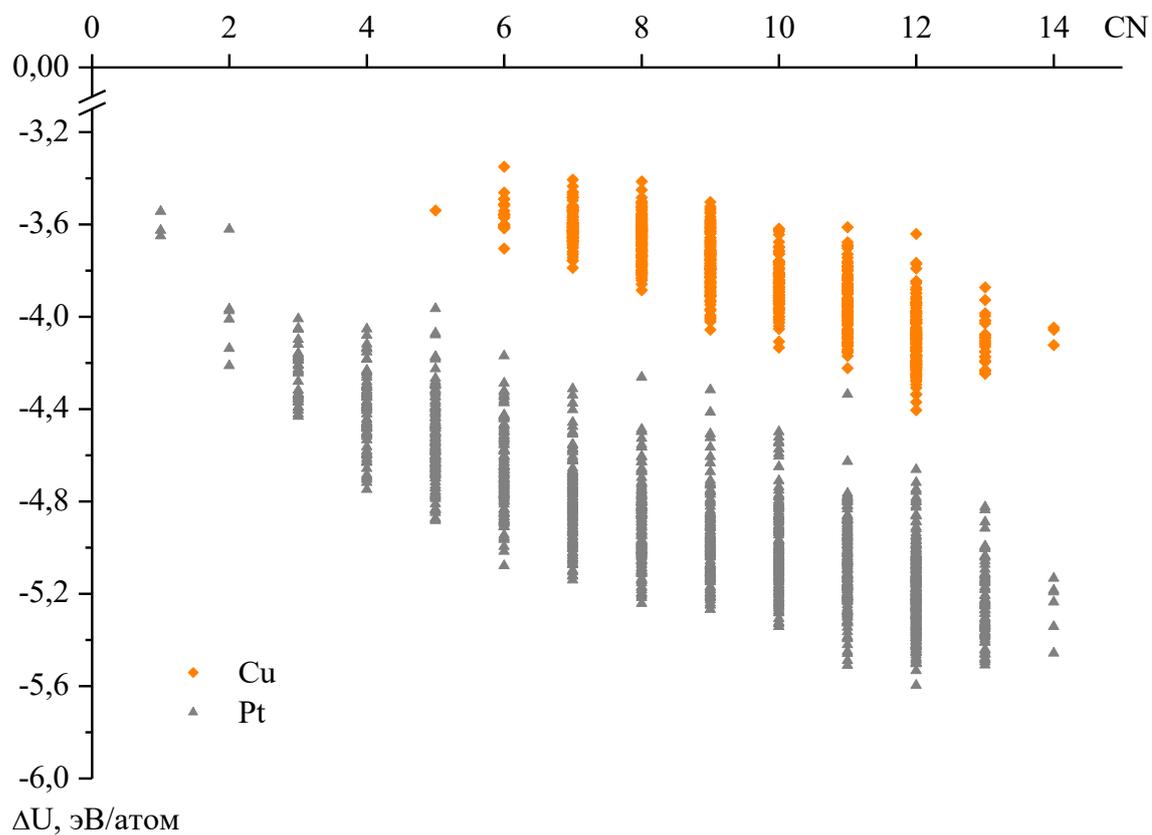
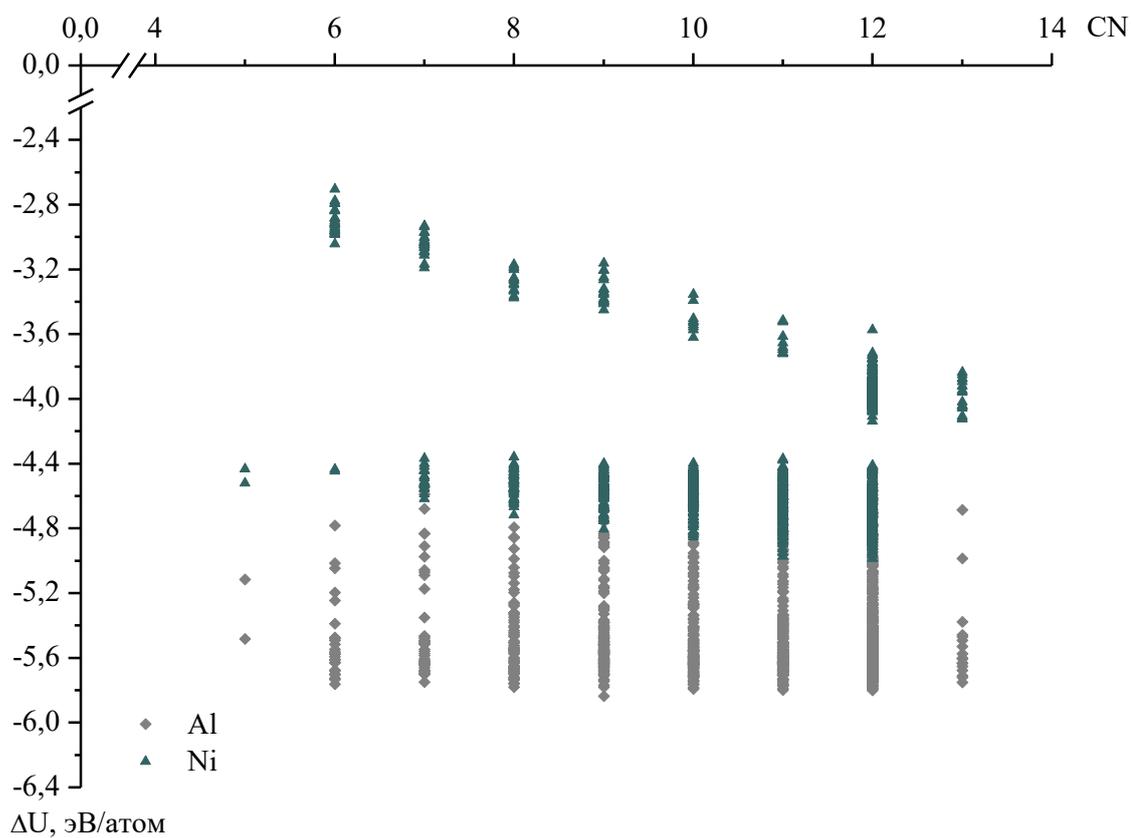


Рис. 65. Сравнение энергетического спектра наночастиц *Cu – Pt* и *Ni – Pt* при различном количестве удаленных атомов. Начальное количество атомов $N = 3000$. Метод МД.

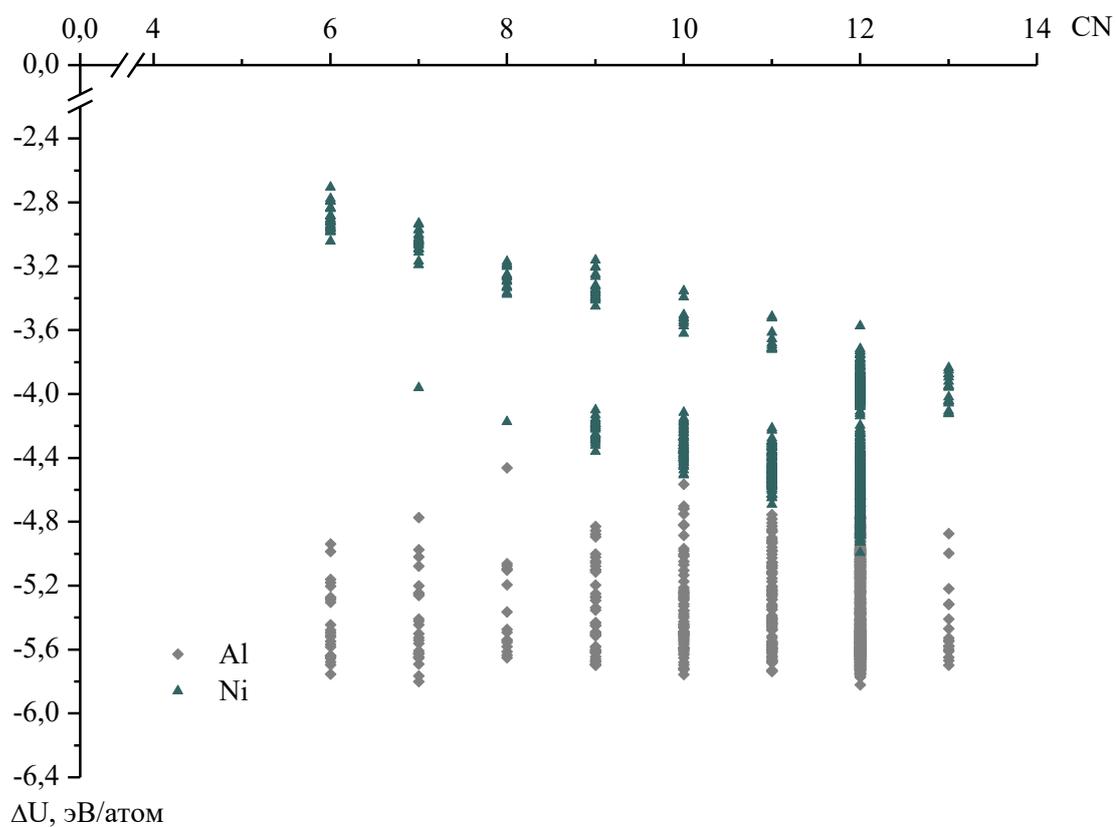


б

Рис. 66. Зависимость удельной потенциальной энергии атомов в наночастицах $Cu-Pt$ от координационного числа: а – метод МК $Cu_{754}-Pt_{1496}$, б – метод МД $Cu_{751}-Pt_{1499}$.



а



б

Рис. 67. То же в наночастицах $Ni-Pt$ от координационного числа: а – метод МК $Ni_{910}-Pt_{1490}$, б – метод МД $Ni_{904}-Pt_{1496}$.

На рис. 66 и 67 представлены зависимости удельной потенциальной (когезионной) энергии атомов в наночастицах $Cu-Pt$ и $Ni-Pt$ от координационного числа, полученные с использованием МД и МК методов. Тенденции распределения атомов по энергиям оба метода прогнозируют достаточно схожими одинаковыми (хотя именно распределение атомов высокой и низкой координациями – соответствуют правой и левой границам будут определять поверхностную структуру и структуры фаз ядра – core phases). Распределения, отвечающие компонентам бинарной наночастицы близки к линейным, а также характеризуются одним и тем же коэффициентом наклона. Отметим также, что если диапазон энергий для наночастиц $Ni-Pt$, полученный МК и МД методами практически идентичен (см. рис. 59), то для наночастиц $Cu-Pt$ происходит смещение диапазона на 0,2 эВ/атом в сторону более низких энергия в случае результатов МД экспериментов.

Таким образом, два различных метода компьютерного моделирования адекватно воспроизводят процесс избирательной коррозии в бинарных наночастицах на основе платины: $Cu-Pt$ и $Ni-Pt$. На наш взгляд, были получены некоторые интересные результаты, которые проясняют закономерности этого процесса. В частности, было показано, что избирательная коррозия не должна заметно изменять состав центральной части частицы (сердцевины частицы), а сердцевина частично сохраняет исходную структуру бинарного наносплава. В то же время с удалением атомов Cu (Ni) степень дефектности частицы возрастает в результате значительного изменения поверхности, наиболее подверженной удалению. По-видимому, это основной фактор, приводящий к пористости более крупных частиц во время процесса избирательной коррозии в лабораторных экспериментах. В некоторых случаях, например при использовании наночастиц в качестве катализаторов, пористость может быть желательным фактором [182] (контролируемый процесс деградации), т.е. избирательная коррозия может быть рекомендована в качестве способа получения бинарных пористых наночастиц с поверхностными слоями, обогащенными одним из

металлов. Отметим также, что к настоящему времени развиты экспериментальные методики, в основе которых лежит процесс избирательной коррозии в наночастицах на основе *Pt* :

- для создания и стабилизации наноструктур ядро-оболочка (core-shell) и полое ядро-оболочка (hollow core-shell) [183];
- для создания устройств электрохимического преобразования и хранения (electrochemical conversion and storage devices), топливных элементов (energy storage), электролизеров (electrolyser), суперконденсаторов (supercapacitors), материалов устойчивых к радиационному повреждению, сенсоров (actuation and sensing mechanisms) [8].

Таким образом, знание закономерностей структурообразования бинарных металлических наночастиц при избирательной коррозии позволяет прогнозировать и уточнять их физико-химические характеристики, а следовательно, расширять области их практического применения.

4.3. Об отдельных аспектах стабильности/нестабильности биметаллических наноструктур ядро–оболочка

Известно [63, 64, 184], что наночастицы и наноматериалы в большинстве случаев нестабильны. Очевидно, что практический интерес направлен на стабилизацию наночастиц и наноструктурных материалов. Как правило, нестабильность наноструктур – крайне нежелательное явление, и основной задачей исследователей в этой области является выяснение температурных интервалов и других условий стабильности. Однако, нестабильность наноструктур может быть также целенаправленно использована как метод получения других наноструктур на основе того же наносплава, например, получение структур ядро–оболочка с использованием спонтанной сегрегации и получения Янус-структур путем деградации структуры ядро–оболочка.

В [6] была выдвинута гипотеза о взаимосвязи между степенью стабильности наноструктур A (ядро)@ B (оболочка) и спонтанной поверхностной сегрегацией одного из компонентов в биметаллических наночастицах $A-B$ с первоначально равномерным распределением компонентов. В частности, термодинамическое и атомистическое моделирование [6], показало, что в биметаллических наночастицах $Au-Co$ должна наблюдаться поверхностная сегрегация Au как низкоэнергетического по сравнению с Co компонента, характеризующегося более низкими значениями энергии связи и поверхностного натяжения. Соответственно в [6] был сделан вывод о том, что наноструктуры $Co@Au$ должны быть более стабильными, чем $Au@Co$, и этот вывод, согласующийся с экспериментальной работой [5], был подтвержден молекулярно-динамическими результатами для наночастиц того же размера. Вместе с тем, наши результаты [127] атомистического моделирования наноструктур $Co@Au$ и $Au@Co$ меньшего размера (содержащих 3000 атомов) свидетельствуют о том, что возможны альтернативные сценарии проявлений

нестабильности наноструктур ядро-оболочка. В [6, 127] эти сценарии не были должным образом проанализированы. Соответственно, в данном пункте приведена была более детальная верификация сформулированной выше гипотезы, включая выявление возможных отклонений от нее и поиск альтернативных сценариев проявления нестабильности структур ядро-оболочка [154].

Как видно из рис. 68 а, даже при достаточно высокой температуре 1000 К оболочка из атомов Au теряет свою стабильность, хотя отдельные атомы Co появляются в наружном монослое. При повышении температуры оболочка из атомов Au постепенно истончается, и лишь при температурах, превышающих макроскопическую температуру плавления Au (1360 К) структура ядро-оболочка почти полностью переходит в бинарные наночастицы $Au-Co$ с однородным распределением компонентов. Постепенное уменьшение толщины оболочки из атомов Au коррелирует с заметным уменьшением поверхностной сегрегации Au , которое предсказывает как атомистическое, так и термодинамическое моделирование [6, 130, 185]. Более сложным оказалось поведение системы $Au_{2500}@Co_{2500}$ (см. рис. 68 б): при температурах, превышающих температуру плавления Au , т.е. металла оболочки, атомы Au начинают смещаться по поверхности ядра в одном направлении, что приводит к формированию некоторой Янус-структуры с неполным разделением атомов Au и Co между противоположными половинками такой биметаллической частицы. На первый взгляд, этот эффект может показаться артефактом. Однако в экспериментальной работе [5] отмечается, что отжиг наноструктур $Au_{15000}@Co_{15000}$ приводил к разделению атомов Au и Co между противоположными сторонами частиц и, соответственно, к формированию плоской границы раздела между ними.

Таким образом, хотя в работе [5] термин «Янус-структура» не используется, фактически речь идет о переходе наноструктуры ядро-оболочка в Янус-структуру. Таким образом, результаты, представленные на рис. 68 а, согласуются с экспериментальной работой [5], хотя в последней

указанный переход наблюдался при гораздо более низкой температуре (800 К вместо 1500 К). При дальнейшем повышении температуры в рассматриваемых МД экспериментах (выше 1500 К) наночастицы $Au-Co$ теряли целостность, т.е. распадались на кластеры меньшего размера. В МК экспериментах оба типа наночастиц $Co_{2500}@Au_{2500}$ (см. рис. 69 а) и $Au_{2500}@Co_{2500}$ (см. рис. 69 б) сохраняли структуру ядро-оболочка вплоть до $T = 1800$ К. Более адекватными нам представляются МД результаты, демонстрирующие более высокую стабильность наноструктур $Co@Au$ по сравнению со структурами $Au@Co$.

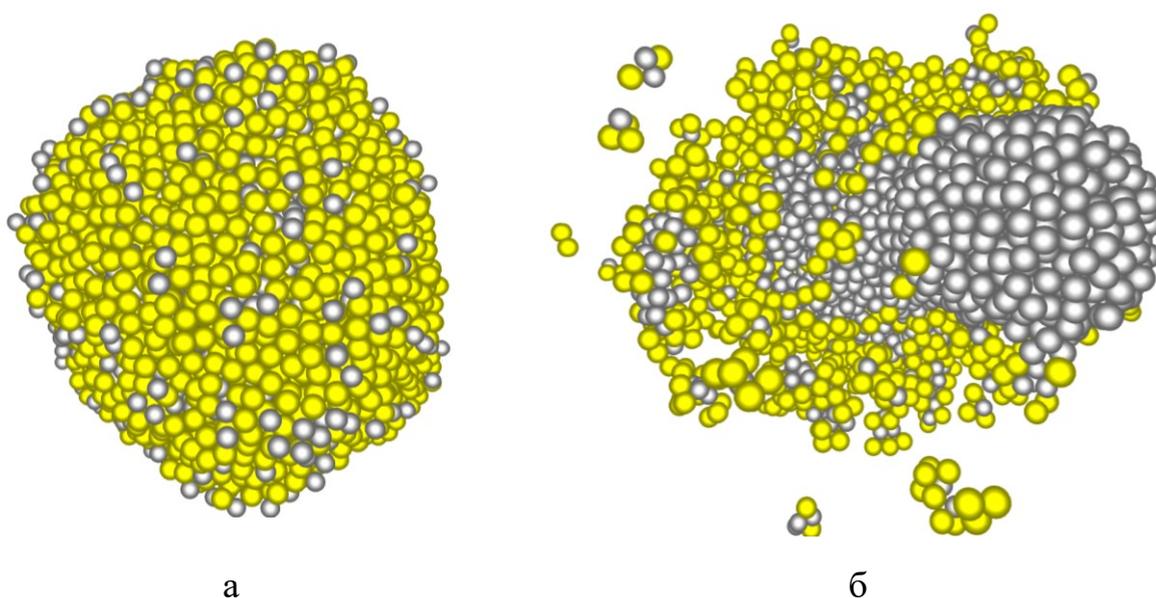


Рис. 68. Конфигурации наночастиц $Co_{2500}@Au_{2500}$ (а) и $Au_{2500}@Co_{2500}$ (б) после МД эволюции в течение времени порядка 1 нс до достижения температур 1000 К и 1500 К, соответственно [126, 127] (здесь и далее серым цветом показаны атомы кобальта, желтым цветом – золота).

Наноструктуры $Co@Au$ и $Au@Co$ отвечают случаю, когда компоненты биметаллических наночастиц заметно различаются по энергиям связи [160] и, соответственно, по поверхностным натяжениям как в жидком, так и в твердом состояниях [186]. Термодинамическая теория [6, 130, 183] предсказывает для таких наночастиц выраженную поверхностную

процесса плавления для данной наночастицы, т.е. инверсное изменение начальных конфигураций (взаимная замена компонент ядра и оболочки наночастицы) существенно изменяет величину температуры фазового перехода. Отметим также, что и начальная конфигурация наночастиц (ГЦК, ГПУ, ОЦК) может влиять на температуру плавления [187].

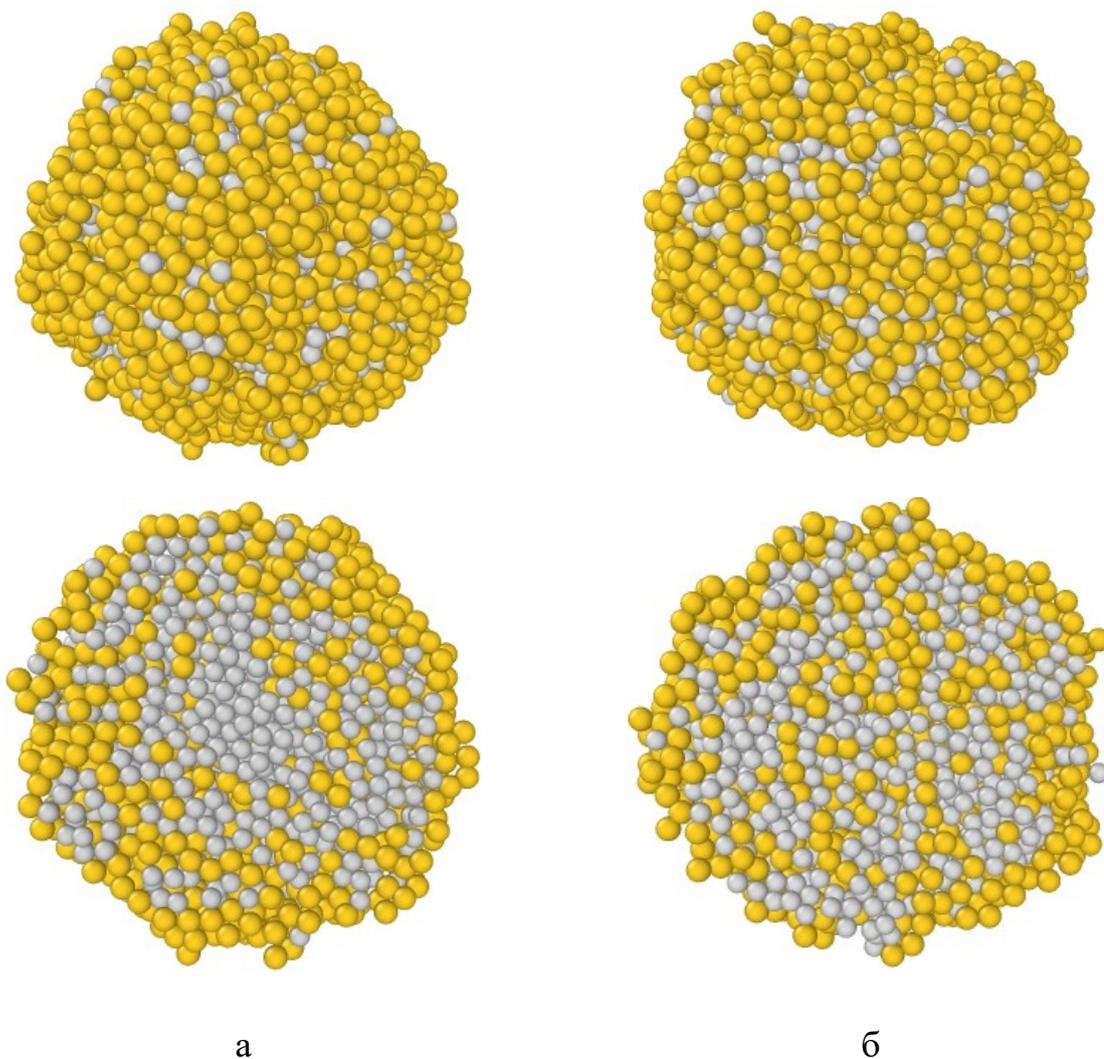


Рис. 70. Финальные конфигурации (объемные и в разрезе) наночастиц с начальной конфигурацией $Co_{2500}@Au_{2500}$ (а) и $Au_{2500}@Co_{2500}$ (б), полученные при моделировании по методу МК ($T = 1800$ К) при увеличении МК-шагов.

Таким образом, результаты атомистического моделирования наноструктур $Co@Au$ и $Au@Co$ подтверждают гипотезу о взаимосвязи стабильности/нестабильности наноструктур $A@B$ и $B@A$ со спонтанной

поверхностной сегрегацией одного из компонентов биметаллических наночастиц $A-B$ с первоначально равномерным, в некотором приближении, распределением компонентов.

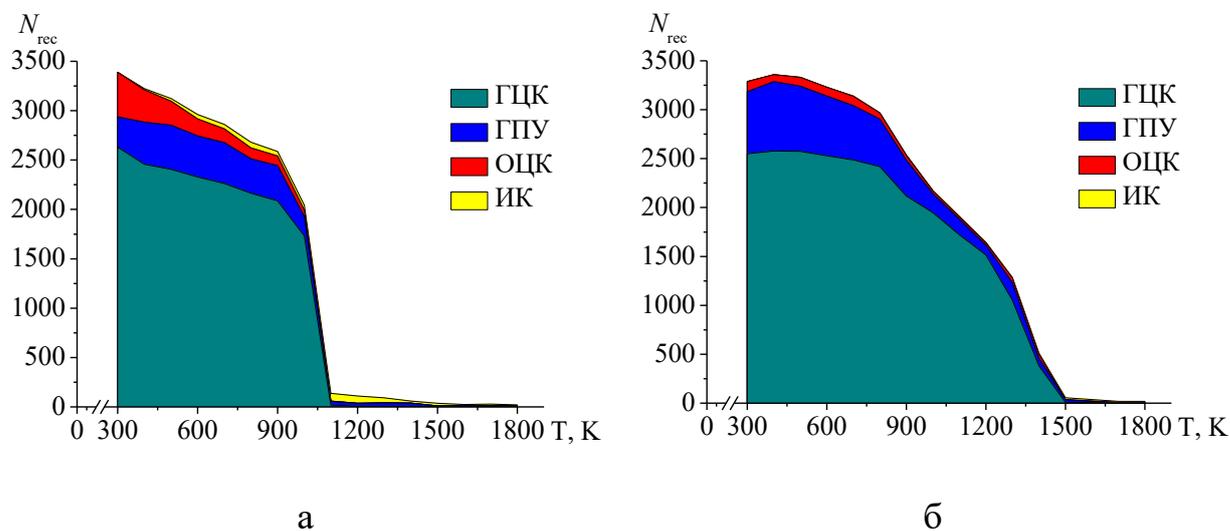


Рис. 71. Изменение состава фаз в наночастицах с начальной конфигурацией $Au_{2500} @ Co_{2500}$ (а) и $Co_{2500} @ Au_{2500}$ (б).

Как и в [6, 127, 154], наши результаты демонстрируют условность как понятий стабильности и нестабильности одной из наноструктур $A@B$ или $B@A$, так и представлений о более и менее стабильных структурах. Действительно, до определённой температуры стабильными могут быть обе структуры, $A@B$ и $B@A$. Можно, например, считать менее стабильной ту из двух альтернативных структур, которая теряет стабильность при более низкой температуре. При этом возможны различные сценарии потери стабильности, отмеченные в [154]. Отметим, что даже с одинаковой параметризацией потенциала применение альтернативных методов (МД и МК) могут прогнозировать несколько различающиеся сценарии. Так в [127] отмечено, что при дальнейшей релаксации при температуре 1500 К в закрытой ячейке моделирования в течение 10 млн. шагов (10 нс) фрагменты наночастицы, показанной на рис. 68 б, снова объединяются и образуют единую частицу. В заключении отметим, что как биметаллические системы

$A@B$ или $B@A$, так и системы инверсные по составу компонентов $A(n, \%)B(m, \%)$ или $A(m, \%)B(n, \%)$, могут демонстрировать принципиально разные сценарии структурообразования [176] от изменения соотношения распознанных кристаллических структур (или даже смены доминирующей фазы), так и до формирования некристаллической структуры наночастицы.

В заключение отметим, что в одной из последних работ [188] по изучению фазовой сегрегации биметаллических наночастиц на основе золота МД методом с использованием МПА были получены результаты, находящиеся в хорошем согласии с полученными нами результатами для наночастиц $Co_{2500}@Au_{2500}$ и $Au_{2500}@Co_{2500}$:

1) вне зависимости от концентрации атомов золота они образуют на поверхности оболочку в один монослой, а с увеличением концентрации атомов золота до почти равномерного распределения (доля 0,53) полученные результаты по распределению атомов золота внутри частицы качественно совпадают с результатами, представленными на рис. 70 (нижний ряд);

2) расчет потенциальной энергии для биметаллической наночастицы $Au-Pt$ показал, что в результате поверхностной сегрегации наночастица не смогла принять конфигурацию, в которой поверхностная энергия минимальна (нарушается правило Гиббса – Gibbs Adsorption Rule [189]), авторы [188] предполагают, что разница в поверхностной энергии компонентов не служит единственной движущей силой во время термодинамической эволюции, а необходимо также учитывать энтропийный фактор.

Отдельные результаты, изложенные в данном пункте, опубликованы нами в [A8].

Выводы к Главе 4:

1. Показано, что одним из эффективных способов создания наноструктуры ядро-оболочка может быть процесс коалесценции. Если придерживаться мнения [27], что основными механизмами процесса коалесценции являются поверхностная диффузия и межзёрненная диффузия, то становятся понятны результаты моделирования процесса коалесценции для следующих биметаллических наносистем $Ni-Al$, $Ni-Cu$, $Co-Au$. Данный результат подтверждается как с независимыми компьютерными экспериментами, так и лабораторными [36, 152] для наносистемы $Ni-Cu$ (закономерности, отвечающие отдельным этапам коалесценции); результатами компьютерного моделирования для наносистемы $Ni-Al$ [190] и отчасти с лабораторными экспериментами по синтезу биметаллических наночастиц электровзрывом проволочек [13]; компьютерными [6] и лабораторными экспериментами для наносистемы $Co-Au$ [191]. Возможно, могут существовать наносистемы, в которых процессы поверхностной и межзёрненной диффузии в недостаточной степени активируются за счет того, что поверхностные энергии в наносистеме $A-B$ различаются в меньшей степени (с учетом размерных эффектов), т.е. будут образовываться иные системы, например, наносплав с равномерным распределением компонентов. При этом встречаются даже экспериментальные работы [192], в которых в наносистеме $Co-Au$, полученной в результате искрового плазменного синтеза (continuous spark plasma synthesis), активная поверхностная сегрегация не наблюдается (авторы [192] назвали получаемые структуры «nano snowmen», т.е. наблюдались отдельные наночастицы золота и кобальта, в которых компоненты практически не перемешивались). Очевидно, что условия синтеза (лабораторного, компьютерного) могут оказывать существенное влияние на конечную структуру наночастиц, в том числе на процесс поверхностной сегрегации.

2. Два альтернативных метода компьютерного моделирования (МК и МД) адекватно воспроизводят процесс избирательной коррозии в бинарных наночастицах $Cu-Pt$ и $Ni-Pt$. Обе системы показывают схожую тенденцию

к образованию пористой структуры. По мере удаления атомов возрастает степень дефектности частицы, которая в целом приобретает поверхностную структуру, отличную от структуры наночастиц того же размера, не подвергавшихся избирательной коррозии. По-видимому, именно этот фактор приводит к пористости более крупных частиц при избирательной коррозии в условиях лабораторного эксперимента [180]. Кроме того, избирательная коррозия может быть эффективным методом синтеза как структур по типу ядро-оболочка [193-195], так и более сложных структур – полое ядро-оболочка (hollow core-shell) [180, 196]. Таким образом, используя в качестве параметров компьютерного эксперимента размер, состав, структуру и степень химического упорядочения, можно регулировать физико-химическими свойствами этих новых материалов, представляющих практический интерес.

3. На примере наноструктур $Co@Au$ и $Au@Co$ исследовалась проблема их термической стабильности, в том числе во взаимосвязи с гипотезой наличия спонтанной поверхностной сегрегацией одного из компонентов бинарных наночастиц $A-B$ с первоначально равномерным, в некотором приближении, распределением компонентов и их стабильности/нестабильности. Во-первых, подтверждена некоторая условность понятий стабильности/нестабильности одной из наноструктур $A@B$ или $B@A$. Как показывают результаты [126] до определённой температуры стабильными могут быть обе структуры, $A@B$ и $B@A$. С точки зрения термической стабильности можно считать менее стабильной или просто нестабильной ту из двух альтернативных структур, которая теряет стабильность при более низкой температуре. Во-вторых, возможны различные сценарии потери стабильности (например переход структуры ядро-оболочка в наночастицу с равномерным, в некотором приближении, распределением компонентов, распад наночастицы на нанокластеры меньшего размера).

Несмотря на тот факт, что, как правило, с точки зрения практических применения проявление нестабильности наноструктур – нежелательный

фактор, однако на примере процесса избирательной коррозии можно видеть, что нестабильность наноструктур может быть также целенаправленно использована как метод получения других наноструктур на основе того же наносплава, например, получение структур ядро-оболочка или получения Янус-структур, а также структуры полые ядро-оболочка (hollow core-shell) путём деградации структуры ядро-оболочка.

Основные результаты и выводы:

1. На примере бинарной металлической наносистемы $Au-Ag$ (т.е. системы с малым размерным несоответствием атомов) показано, что вид концентрационных зависимостей энергии смешения (найденной на основе энергий конечных конфигураций с наименьшей энергией, полученных при кристаллизации) позволяет прогнозировать составы и размеры бинарных металлических наночастиц, которые могут проявлять нестабильность. Предсказаны два различных сценария поведения концентрационных зависимостей температуры кристаллизации: зависимость с ярко выраженным минимумом и монотонно изменяющаяся зависимость.

2. На примере бинарной металлической наносистемы $Au-Co$ установлено, что наряду с температурой или скоростью ее изменения внешнее давление можно рассматривать как один из основных параметров, управляющих процессом формирования структурно-фазового состава. Выбор бинарной системы с определённым соотношением атомных радиусов в сочетании с регулированием величины внешнего давления позволяет получать бинарные наносплавы различной структуры и фазового состава.

3. В бинарных наночастицах $Au-Co$ различного размера и состава было установлено, что выбранная бинарная наносистема демонстрирует большое разнообразие конечных конфигураций наночастиц, полученных при кристаллизации, а значит, можно ожидать и различных физических характеристик, проявляющихся при сочетании определенного размера и состава бинарной металлической наночастицы. На основе комплексного анализа размерных и концентрационных зависимостей температуры кристаллизации T_c были определены составы, для которых размерный эффект температуры кристаллизации не является выраженным.

4. На примере наноструктур $Co@Au$ и $Au@Co$ исследованы условия их термической стабильности. Показано, что до определённой температуры стабильными могут быть обе структуры. В качестве критерия стабильности

предлагается использовать критерий термической стабильности, т.е. менее стабильной или просто нестабильной является та из двух инверсных структур, которая теряет стабильность при более низкой температуре.

5. Показано, что в результате быстрого охлаждения (заковки) бинарных наночастиц $Ni-Al$ образуются биметаллические наноструктуры с оболочкой из атомов Al и с практически полностью разделенными компонентами. Выбор исходной температуры для кратковременной релаксации (отжига) и дальнейшей заковки определяется тем, что ей отвечают как выраженная поверхностная сегрегация Al , так и высокая скорость структурной перестройки наночастиц с исходным однородным распределением компонентов. Кроме того, была апробирована методика использования радиальных плотностей компонентов для анализа и идентификации мезоскопической и интегральной структуры биметаллических наносплавов на примере наночастиц $Ni-Al$ со структурой ядро-оболочка.

6. Показано, что одним из эффективных способов создания наноструктуры ядро-оболочка может быть процесс коалесценции. Результаты моделирования процесса коалесценции в наносистемах $Ni-Al, Ni-Cu, Co-Au$ свидетельствуют о том, что основными механизмами данного процесса являются поверхностная и межзеренная диффузии.

7. Два альтернативных метода компьютерного моделирования (МК и МД) адекватно воспроизводят процесс избирательной коррозии в бинарных наночастицах $Cu-Pt$ и $Ni-Pt$. Показано, что избирательная коррозия может быть эффективным методом синтеза как наноструктур ядро-оболочка и даже более сложных наноструктур, например, структуры полые ядро-оболочка, имеющих развитую поверхность или обладающих высокой пористостью.

Статьи по теме диссертации из перечня ВАК или индексируемые в МБД Web of Science или Scopus:

A1. Kolosov A.Yu., Sokolov D.N., Sdobnyakov N.Yu., Komarov P.V., **Bogdanov S.S.**, Bogatov A.A., Myasnichenko V.S. Estimation of the dihedral angle between metal nanoparticles during their coalescence // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2017. – V. 9. – № 5. – P. 05042-1 - 05042-4.

A2. Ершов П.М., Колосов А.Ю., Мясниченко В.С., Соколов Д.Н., Хорт А.А., **Богданов С.С.**, Шиманская А.Н., Сдобняков Н.Ю. Исследование размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации и удельной избыточной поверхностной энергии наночастиц никеля вблизи фазового перехода плавление/кристаллизация // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. –2018. – Вып. 10. – С. 242-251.

A3. Колосов А.Ю., Мясниченко В.С., **Богданов С.С.**, Романовский В.И., Непша Н.И., Щербатых К.Р., Сдобняков Н.Ю. О закономерностях формирования моно- и биметаллических наночастиц в процессе коалесценции // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. –2018. – Вып. 10. – С. 359-367.

A4. Сдобняков Н.Ю., Мясниченко В.С., **Богданов С.С.**, Соколов Д.Н., Колосов А.Ю., Акимова Ю.Н. Выбор оптимального потенциала для моделирования плавления и кристаллизации наночастиц никеля // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2019. – Т. IX. – № 4. – С. 5-9.

A5. **Богданов С.С.**, Мясниченко В.С., Колосов А.Ю., Соколов Д.Н., Акимова Ю.Н., Антонов А.С., Сдобняков Н.Ю. Особенности процесса кристаллизации в биметаллических наноструктурах под внешним давлением // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. –2019. – Вып. 11. – С. 422-430.

A6. Sdobnyakov N.Yu., Samsonov V.M., Kolosov A.Yu., Myasnichenko V.S., Savina K.G., Vasilyev S.A., Ershov P.M., Grigoryev R.E., **Bogdanov S.S.**, Sokolov D.N. Computer simulation of dealloying in Cu-Pt nanoparticles // Journal

of Physics: Conference Series. – 2020. – V. 1658. – Art. № 012048. – 6 p.

A7. Мясниченко В.С., Ершов П.М., **Богданов С.С.**, Савина К.Г., Матренин П.В., Сдобняков Н.Ю. Кристаллизация биметаллических наночастиц: влияние размерного несоответствия атомов и внешнего давления // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 274-283.

A8. Самсонов В.М., Сдобняков Н.Ю., Колосов А.Ю., Талызин И.В., Картошкин А.Ю., Васильев С.А., Мясниченко В.С., Соколов Д.Н., Савина К.Г., Веселов А.Д., **Богданов С.С.** О факторах стабильности/нестабильности биметаллических наноструктур ядро–оболочка // Известия РАН. Серия физическая. – 2021. – Т. 85. – № 9. – С. 1239-1244. (Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Yu., Kolosov A.Yu., Talyzin I.V., Kartoshkin A.Yu., Vasilyev S.A., Myasnichenko V.S., Sokolov D.N., Savina K.G., Veselov A.D., **Bogdanov S.S.** Factors of the stability/instability of bimetallic core–shell nanostructures // Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics. – 2021. – V. 85. – I. 9. – P. 950-954).

A9. Мясниченко В.С., Ершов П.М., Савина К.Г., Веселов А.Д., **Богданов С.С.**, Сдобняков Н.Ю. Закономерности структурообразования в биметаллических наночастицах с разной температурой кристаллизации // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2021. – Вып. 13. – С. 568-579.

A10. Сдобняков Н.Ю., **Богданов С.С.**, Веселов А.Д., Савина К.Г., Непша Н.И., Колосов А.Ю., Мясниченко В.С. Влияние размерного эффекта на закономерности структурообразования в биметаллических наночастицах Au-Co // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2021. – Вып. 13. – С. 612-623.

A11. **Bogdanov S.S.**, Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Yu., Myasnichenko V.S., Talyzin I.V., Savina K.G., Romanovski V., Kolosov A. Molecular dynamics simulation of the formation of bimetallic core-shell nanostructures with binary Ni–Al nanoparticle quenching // Journal of Materials Science. – 2022. – V. 57. – I. 28.

– Р.13467-13480.

A12. Талызин И.В., **Богданов С.С.**, Самсонов В.М., Сдобняков Н.Ю., Григорьев Р.Е., Первиков А.В., Мишаков И.В. Идентификация сложных наноструктур ядро-оболочка по радиальным распределениям локальной плотности компонентов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 307-320.

Свидетельства о регистрации программ на ЭВМ:

V1. Свидетельство № 2019661915 Российская Федерация. Metropolis / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов, П.М. Ершов, С.С. Богданов; заявитель и правообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный университет». – № 2019660847; заявл. 30.08.2019; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 11.09.2019. – 1 с.

V2. Свидетельство № 2021613406 Российская Федерация. NanoDiffusion / А.Ю. Колосов, К.Г. Савина, Н.Ю. Сдобняков, В.С. Мясниченко, Д.Н. Соколов, П.М. Ершов, С.С. Богданов, К.Р. Щербатых; заявитель и правообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный университет». – № 2021612618; заявл. 04.03.2021; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 09.03.2021. – 1 с.

V3. Свидетельство № 2021613522 Российская Федерация. DihAngle / А.Ю. Колосов, К.Г. Савина, Н.Ю. Сдобняков, В.С. Мясниченко, Д.Н. Соколов, А.Д. Веселов, С.С. Богданов, Е.М. Давыденкова; заявитель и правообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный университет». – № 2021612603; заявл. 04.03.2021; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 10.03.2021. – 1 с.

Список цитируемой литературы:

1. **Qiu, J.** Bimetallic Janus nanocrystals: syntheses and applications / J. Qiu, Q.N. Nguyen, Z. Lyu, Y. Xia // *Advanced Materials*. – 2021. – V. 34. – I. 1. – Art. № 2102591. – 23 p.
2. **Gilroy, K.D.** Bimetallic nanocrystals: syntheses, properties, and applications / K.D. Gilroy, A. Ruditskiy, D. Qin, Y. Xia // *Chemical Reviews*. – 2016. – V. 116. – I. 18. – P. 10414-10472.
3. **Song, P.** Experimental and numerical study of nanoparticles for potential energy applications / P. Song // A thesis submitted for the degree of Doctor of Philosophy at University of London. – London: School of Engineering and Materials Science Queen Mary, University of London, 2010. – 320 p.
4. **Samsonov, V.M.** Melting temperature and binding energy of metal nanoparticles: size dependences, interrelation between them, and some correlations with structural stability of nanoclusters / V.M. Samsonov, S.A. Vasilyev, K.K. Nebyvalova, et al // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2020. – V. 22. – I. 8. – Art. № 247. – 15 p.
5. **Sato, K.** Surface-segregation-induced phase separation in epitaxial Au/Co nanoparticles: Formation and stability of core-shell structures / K. Sato, S. Kazuhisa, M. Yuta, J.K. Toyohiko // *AIP Advances*. – 2017. – V. 7. – I. 6. – P. 065309.
6. **Samsonov, V.M.** Surface segregation in binary Cu–Ni and Au–Co nanoalloys and the core–shell structure stability/instability: thermodynamic and atomistic simulations / V.M. Samsonov, I.V. Talyzin, A.Yu. Kartoshkin, S.A. Vasilyev // *Applied Nanoscience*. – 2019. – V. 9. – I. 1. – P.119-133.
7. **Calagua, A.** Synthesis and characterization of bimetallic gold-silver core-shell nanoparticles: a green approach / A. Calagua, H. Alarcon, F. Paraguay, J. Rodriguez // *Advances in Nanoparticles*. – 2015. – V. 4. – P. 116-121.
8. **Li, X.** Dealloying of noble-metal alloy nanoparticles / X. Li, Q. Chen, I. McCue et al. // *Nano Letters*. – 2014. – V. 14. – I. 5. – P. 2569-2577.
9. **Васильев, Л.С.** Методы исследования структурно-фазовых превращений в

наноматериалах, деформируемых под давлением / Л.С. Васильев, Л.С. Ломаев // Вестник Пермского национального исследовательского университета. Механика. – 2019. – № 2. – С. 63-85.

10. **Сдобняков, Н.Ю.** К проблеме стабильности/нестабильности биметаллических структур Co (ядро)/ Au (оболочка) и Au (ядро)/ Co (оболочка): атомистическое моделирование / Н.Ю. Сдобняков, В.М. Самсонов, А.Ю. Колосов и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 520-534.

11. **Pervikov, A.V.** Synthesis and structure of NiCu and NiAl electroexplosive nanoparticles for production of carbon nanofibers / A.V. Pervikov, A.V. Pustovalov, S.D. Afonnikova et al // Powder Technology. – 2023. – V. 415. – Art № 118164. – 12 p.

12. **Stukowski, A.** Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the open visualization tool / A. Stukowski // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. – 2010. – V. 18. – V. 1. – P. 015012-1-015012-7.

13. **Toshima, N.** Bimetallic nanoparticles-novel materials for chemical and physical applications / N. Toshima, T. Yonezawa // New Journal of Chemistry. – 1998. – V. 22. – I. 11. – P. 1179-1201.

14. **Eom, N.** General trends in core-shell preferences for bimetallic nanoparticles / N. Eom, M.E. Messing, J. Johansson, K. Deppert // ACS Nano. – 2021. – V. 15. – I. 5. – P. 8883-8895.

15. **Tran, D.T.** Truncated-octahedral copper-gold nanoparticles / D.T. Tran, I.P. Jones, R.L. Johnston, J.A. Preece, C.R. van den Brom // Journal of Physics: Conference Series. – 2010. – V. 241. – P. 012086.

16. **Qi, W.H.** Size and shape dependent melting temperature of metallic nanoparticles / W.H. Qi, M.P. Wang // Materials Chemistry and Physics. – 2004. – V. 88. – P. 280-284.

17. **Сдобняков, Н.Ю.** О взаимосвязи между размерными зависимостями температур плавления и кристаллизации для металлических наночастиц /

- Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, А.Н. Базулев, В.М. Самсонов, Т.Ю. Зыков, А.С. Антонов // *Расплавы*. – 2012. – №5. – С. 88-94.
18. **Lai, S.L.** Size-dependent melting properties of small tin particles: nanocalorimetric measurements / S.L. Lai, J.Y. Guo, V. Petrova, G. Ramanath, L.H. Allen // *Physical Review Letters*. – 1996. – V. 77. – I. 1. – P. 99-102.
19. **Cuba-Supanta, G.** An atomistic study on the structural and thermodynamic properties of Al-Fe bimetallic nanoparticles during melting and solidification: The role of size and composition / G. Cuba-Supanta, J. Guerrero-Sanchez, J. Rojas-Tapia et al. // *Materials Chemistry and Physics*. – 2022. – V. 282. – Art. №125936.
20. **Wilde, G.** Structural phase transformations in nanoscale systems / G. Wilde // *Advanced Engineering Materials*. – 2021. – V. 23. – I. 5. – P. 2001387.
21. **Ferrando, R.** Symmetry breaking and morphological instabilities in core-shell metallic nanoparticles / R. Ferrando // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2015. – V. 27. – P. 013003.
22. **Ferrando, R.** Chapter 6 – Stress-driven structural transitions in bimetallic nanoparticles / R. Ferrando // *Frontiers of Nanoscience*. – 2018. – V. 12. – P. 189-204.
23. **Palomares-Baez, J.-P.** Nanoscale effects on phase separation / J.-P. Palomares-Baez, E. Panizon, R. Ferrando // *Nano Letters*. – 2017. – V. 17. – I. 9. – P. 5394-5401.
24. **Соколов, Д.Н.** Изучение термодинамических и структурных характеристик наночастиц металлов в процессах плавления и кристаллизации: теория и компьютерное моделирование: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07: защищена 27.05.2016; утв. 26.09.2016 / Соколов Денис Николаевич. – Тверь: Тверской государственный университет, 2016. – 239 с.
25. **Колосов, А.Ю.** Моделирование процессов коалесценции и спекания в моно- и биметаллических наносистемах: дис. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07: защищена 25.12.2020; утв. 04.06.2021 / Колосов Андрей Юрьевич. – Тверь: Тверской государственный университет, 2020. – 200 с.

26. **Сдобняков, Н.Ю.** Изучение термодинамических и структурных характеристик наночастиц металлов в процессах плавления и кристаллизации: теория и компьютерное моделирование: монография / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов. – Тверь: Тверской государственной университет, 2018. – 176 с.
27. **Сдобняков, Н.Ю.** Моделирование процессов коалесценции и спекания в моно- и биметаллических наносистемах. Монография / Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов, С.С. Богданов. – Тверь: Издательство Тверского государственного университета, 2021. – 168 с.
28. **Polak, M.** Thermal properties and segregation phenomena in transition metals and alloys: modeling based on modified cohesive-energies / M. Polak, L. Rubinovich // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2019. – V. 31. – P. 215402.
29. **Ferrando, R.** Nanoalloys: from theory to applications of alloy clusters and nanoparticles / R. Ferrando, J. Jellinek, R.L. Johnston // *Chemical Reviews*. – 2008. – V. 108. – I. 3. – P. 845–910.
30. **Sharma, G.** Revolution from monometallic to trimetallic nanoparticle composites, various synthesis methods and their applications: A review / G. Sharma, D. Kumar, A. Kumar et al. // *Materials Science and Engineering: C*. – 2017. – V. 71. – P. 1216-1230.
31. **Wang, Z.** Study on preparation of nano-porous copper by dealloying method / Z. Wang, M. Li, Q. Zeng // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2021. – V. 1838. – P. 012078.
32. **Rurainsky, C.** Electrochemical dealloying as a tool to tune the porosity, composition and catalytic activity of nanomaterials / C. Rurainsky, A.G. Manj'on, F. Hiege et al. // *Journal of Materials Chemistry A*. – 2020. – V. 8. – P. 19405.
33. **Liang, S.-H.** Design and perspective of amorphous metal nanoparticles from laser synthesis and processing / S.-X. Liang, L.-C. Zhang, S. Reichenbergera, S. Barcikowski // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2021. – V. 23. – I. 19. – P. 11121-11154.

34. **Shih, C.-Y.** Two mechanisms of nanoparticle generation in picosecond laser ablation in liquids: the origin of the bimodal size distribution / C.-Y. Shih, R. Streubel, J. Heberle, A. Letzel, M.V. Shugaev, C. Wu, M. Schmidt, B. Gökce, S. Barcikowski, L.V. Zhigilei // *Nanoscale*. – 2018. – V. 10. – I. 15. – P. 6900-6910.
35. **Suliz, K.V.** Control of cluster coalescence during formation of bimetallic nanoparticles and nanoalloys obtained via electric explosion of two wires / K.V. Suliz, A.Yu. Kolosov, V.S. Myasnichenko, N.I. Nepsha, N.Yu. Sdobnyakov, A.V. Pervikov // *Advanced Powder Technology*. – 2022. – V. 33. – I. 3. – Art. № 103518. – 15 p.
36. **Sdobnyakov, N.Yu.** Solution combustion synthesis and Monte Carlo simulation of the formation of CuNi integrated nanoparticles / N. Sdobnyakov, A. Khort, V. Myasnichenko et al. // *Computational Materials Science*. – 2020. – V. 184. – Art. № 109936. – 12 p.
37. **Ahn, S.H.** Electrochemically fabricated NiCu alloy catalysts for hydrogen production in alkaline water electrolysis / S.H. Ahn, H.-Y. Park, I. Choi et al. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2013. – V. 38. – I. 31. – P. 13493-13501.
38. **Guisbiers, G.** Size-dependent catalytic and melting properties of platinum-palladium nanoparticles / G. Guisbiers, G. Abudukelimu, D. Hourlier // *Nanoscale Research. Letters*. – 2011. – V. 6. – Art. № 396. – 5 p.
39. **Qin, L.** Atomic-scale structure of Co-Pt bimetallic nanoparticles: Monte Carlo simulations / L. Qin, Y. Zhang, S. Huang, H. Tian, P. Wang // *Physical Review B*. – 2010. – V. 82. – I. 7. – P. 075413-1-075413-10.
40. **Срабионян, В.В.** Атомное строение наночастиц PtCu в катализаторах PtCu/C по данным EXAFS-спектроскопии / В.В. Срабионян, В.В. Прядченко, А.А. Курзин и др. // *Физика твердого тела*. – 2016. – Т. 58. – Вып. 4. – С. 730-739.
41. **Tang, J.** Chemical ordering and surface segregation in Cu–Pt nanoalloys: the synergetic roles in the formation of multishell structures / J. Tang, L. Deng,

- S. Xiao, H. Deng, X. Zhang, W. Hu // The Journal of Physical Chemistry C. – 2015. – V. 119. – I. 37. – P. 21515-21527.
42. **Jeon, T.-Y.** Selective dealloying of chemically disordered Pt–Ni bimetallic nanoparticles for the oxygen reduction reaction / T.-Y. Jeon, H.-K. Lee, G.-H. Yoon et al. // *Nanoscale*. – 2022. DOI: 10.1039/D2NR02677E. Published online.
43. **Liao, H.** Surface segregation in bimetallic nanoparticles: a critical issue in electrocatalyst engineering / H. Liao, A. Fisher, Z.J. Xu // *Small*. – 2015. – V. 11. – I. 27. – P. 3221-3246.
44. **Mukundan, V.** Structural characterization of multimetallic nanoparticles / V. Mukundan // *Open Access Dissertations*. – 2014. – no. 337. – 176 p.
45. **Srinoi, P.** Bimetallic nanoparticles: enhanced magnetic and optical properties for emerging biological applications / P. Srinoi, Y.-T. Chen, V. Vittur, M.D. Marquez, T.R. Lee // *Applied Sciences*. – 2018, – V. 8. – I. 7. – Art. № 1106. – 32 p.
46. **Gonzalez, B.** Competition between crystalline and icosahedral order during crystal growth in bimetallic systems / B. Gonzalez, S. Bechelli, I. Essafri, V. Piquet et al. // *Journal of Crystal Growth*. – 2017. – V. 478. – P. 22-27.
47. **Фурсов, Е.В.** Влияние поверхности на особенности аморфизации системы Ni-Ag / Е.В. Фурсов, А.Т. Косилов, А.Ю. Прядильщиков // *Компьютерные исследования и моделирование*. – 2014. – Т. 6. – № 2. – С. 263-269.
48. **Loza, K.** Synthesis, structure, properties, and applications of bimetallic nanoparticles of noble metals / K. Loza, M. Heggen, M. Epple // *Advanced Functional Materials*. – 2020. – V. 30. – I. 21. – Art. № 1909260. – 14 p.
49. **Kumar, S.** Structural evolution of iron-copper (Fe-Cu) bimetallic Janus nanoparticle during solidification: an atomistic investigation / S. Kumar // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2020. – V. 124. – I. 1. – P. 1053-1063.
50. **Amodeo, J.** Out-of-equilibrium polymorph selection in nanoparticle freezing / J. Amodeo, F. Pietrucci, J. Lam // *The Journal of Physical Chemistry Letters*.

– 2020. – V. 11. – I. 19. – P. 8060-8066.

51. **Nguyen-Trong, D.** Factors affecting the structure, phase transition and crystallization process of AlNi nanoparticles / D. Nguyen-Trong, P. Nguyen-Tri // Journal of Alloys and Compounds. – 2020. – V. 812. – Art. № 152133. – 8 p.

52. **Rahmani, F.** Melting and solidification behavior of Cu/Al and Ti/Al bimetallic core/shell nanoparticles during additive manufacturing by molecular dynamics simulation / F. Rahmani, J. Jeon, S. Jiang, S. Nouranian // Journal of Nanoparticle Research. – 2018. – V. 20. – I. 5. – Art. № 133. 11 p.

53. **Bogdanov, S.S.** Molecular dynamics simulation of the formation of bimetallic core-shell nanostructures with binary Ni-Al nanoparticle quenching // S.S. Bogdanov, V.M. Samsonov, N.Yu. Sdobnyakov, V. Myasnichenko, I.V. Talyzin, K.G. Savina, V. Romanovski, A.Yu. Kolosov // Journal of Materials Science. – 2022. – V. 57. – I. 28. – P. 13467-13480.

54. **Samsonov, V.M.** On the problem of stability/instability of bimetallic core-shell nanostructures: Molecular dynamics and thermodynamic simulations / V.M. Samsonov, I.V. Talyzin, A.Yu. Kartoshkin, S.A. Vasilyev, M.I. Alymov // Computational Materials Science. – 2021. – V.199. – Art. №110710.

55. **Jia, H.-H.** Structural and thermal stabilities of Au@Ag core-shell nanoparticles and their arrays: A molecular dynamics simulation / H.-H. Jia, D.-L. Bao, Y.-Y. Zhang, S.-X. Du // Chinese Physics B. – 2020. – V. 29. – I. 4. – Art. № 048701. 17 p.

56. **Андриевский, Р.А.** Получение и свойства нанокристаллических тугоплавких соединений / Р.А. Андриевский // Успехи химии. – 1994. – Т. 63. – Вып. 5. – С. 431-448.

57. **Pinkas, J.** Synthesis, structure, stability and phase diagrams of selected bimetallic silver- and nickel-based nanoparticles / J. Pinkas, J. Sopoušek, P. Brož, V. Vykoukal, J. Buršík, J. Vřešťál // Calphad. – 2019. – V. 64. – P. 139-148.

58. **Картавых, Е.А.** Исследование термодинамической стабильности нанокластеров CuAu / Е.А. Картавых, В.А. Цура, В.С. Байдышев // Фундаментальные проблемы радиоэлектронного приборостроения:

Материалы Международной научно-технической конференции «INTERMATIC–2017», 21-23 ноября 2017 г., Москва; под ред. академика РАН А.С. Сигова. – М.: Галлея-Принт, 2017, часть 1. – С. 104-107.

59. **Чепкасов, И.В.** Термодинамическая стабильность наночастиц $\text{Cu}_x\text{Ag}_{1-x}$ / И.В. Чепкасов, Н.Д. Артемова, В.С. Байдышев // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2017. – Вып. 9. – С. 500-504.

60. **Yan, Z.** Size-, shape- and composition-dependent model for metal Nanoparticle stability prediction / Z. Yan, M.G. Taylor, A. Mascareno, G. Mpourmpakis // Nano Letters. – 2018. – V. 18. – I. 4. – P. 2696-2704.

61. **Song, P.** Molecular Dynamics Simulation of a Core-Shell Structured Metallic Nanoparticle / P. Song, D. Wen // Journal of Physical Chemistry C. – 2010. – V. 114. – I. 19. – P. 8688-8696.

62. **Ramírez-Caballero, G.E.** Surface segregation and stability of core-shell alloy catalysts for oxygen reduction in acid medium / G.E. Ramírez-Caballero, Y. Ma, R. Callejas-Tovar, P.B. Balbuena // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2010. – V. 12. – I. 9. – P. 2209-2218.

63. **Андриевский, Р.А.** Термическая стабильность наноматериалов / Р.А. Андриевский // Успехи химии. – 2002. – Т. 71. – Вып. 10. – С. 967-981

64. **Андриевский, Р.А.** Термическая стабильность консолидированных металлических наноматериалов / Р.А. Андриевский // Успехи химии. – 2014. – Т. 83. – Вып. 4. – С. 365-375.

65. **Васильев, С.А.** Молекулярно-динамическое моделирование термоиндуцированных структурных превращений в наночастицах металлов подгруппы меди: дисс. ... канд. физ.-мат. наук : 1.3.8. / Васильев Сергей Александрович. – Тверь: Тверской государственный университет, 2021. – 110 с.

66. **Бембель, А.Г.** Молекулярно-динамическое моделирование структурных и фазовых превращений в свободных нанокластерах и наночастицах на поверхности твердого тела: дисс. ... канд. физ.-мат. наук : 01.04.07 / Бембель

Алексей Глебович. – Тверь: Тверской государственный университет, 2012. –175 с.

67. **Matrenin, P.V.** Generalized swarm intelligence algorithms with domain-specific heuristics / P.V. Matrenin, V.S. Myasnichenko, N.Yu. Sdobnyakov, D.N. Sokolov, S. Fidanova, L. Kirilov, R. Mikhov // IAES International Journal of Artificial Intelligence (IJ-AI). – 2021. – V. 10. – № 1. – P. 157-165.

68. **Metropolis, N.** Equation of state calculations by fast computing machines / N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, E. Teller, A.N. Teller // Journal of Chemical Physics. – 1953. – V. 21. – I. 6. – P. 1087-1092.

69. **Myasnichenko, V.S.** Structural instability of gold and bimetallic nanowires using Monte Carlo simulation / V.S. Myasnichenko, N.Yu. Sdobnyakov, S. Fidanova, L. Kirilov, R. Mikhov // Recent Advances in Computational Optimization. In: Studies in Computational Intelligence. Springer, Cham, 2020. – V. 838. – P. 133-145.

70. **Mikhov, R.** A two-stage Monte Carlo approach for optimization of bimetallic nanostructures / R. Mikhov, V.S. Myasnichenko, L. Kirilov, N.Yu. Sdobnyakov, P.V. Matrenin, D.N. Sokolov, S. Fidanova // Proceedings of the 2020 Federated Conference on Computer Science and Information Systems, 6-9 September, 2020. Sofia, Bulgaria; eds. M. Ganzha, L. Maciaszek, M. Paprzycki. – Sofia: PTI IEEE, 2020. – P. 285-288.

71. **Головенько, Ж.В.** Анализ особенностей формирования структуры нанокластеров золота при процессах кристаллизации: дисс. ... канд. физ.-мат. наук: 01.04.07 / Головенько Жанна Викторовна. – Абакан: Алт. гос. техн. ун-т им. И.И. Ползунова, 2012. – 125 с.

72. **Гафнер, С.Л.** Моделирование методом молекулярной динамики процессов структурообразования нанокластеров никеля и меди в рамках потенциала сильной связи: дисс. ... докт. физ.-матю наук : 01.04.07 / Гафнер Светлана Леонидовна. – Барнаул: Алт. гос. техн. ун-т, 2011. – 344 с.

73. **Клавсюк, А. Л.** Процессы формирования и свойства металлических одномерных атомных структур: дисс. ... докт. физ.-мат. наук : 01.04.07 /

Клавсюк Андрей Леонидович. – М.: Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, 2021. – 238 с.

74. **Lim, J.S.** Evolution of metastable structures at bimetallic surfaces from microscopy and machine-learning molecular dynamics / J.S. Lim, J. Vandermause, M. A. van Spronsen et al. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2020. – V. 142. – I. 37. – P. 15907-15916.

75. **Talyzin, I.V.** Molecular dynamics of solid state spreading in a Pb (nanoparticle)/Cu (substrate) system / I.V. Talyzin, V.M. Samsonov // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. – 2019. – V. 83. – I. 6. – P. 736-739.

76. **Nakamura, N.** Restructuring in bimetallic core-shell nanoparticles: Real-time observation / N. Nakamura, K. Matsuura, A. Ishii, H. Ogi // *Physical Review B*. – 2022. – V. 105. – I. 15. – Art. № 125401. – 5 p.

77. **Verlet, L.** Computer «Experiments» on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard–Jones molecules / L. Verlet // *Physical Review*. – 1967. – V. 159. – I. 1. – P. 98-103

78. **Berendsen, H.J.C.** Molecular dynamics with coupling to an external bath / H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsteren, A. DiNola, J.R. Haak // *The Journal of Chemical Physics*. – 1984. – V. 81. – I. 8. – P. 3684-3690.

79. **Nosé, S.** A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods / S. Nosé // *The Journal of Chemical Physics*. – 1984. – V. 81. – I. 1. – P. 511-519.

80. **Andersen, H.C.** Molecular dynamics at constant pressure and/or temperature / H.C. Andersen // *The Journal of Chemical Physics*. – 1980. – V. 72. – I. 4. – P. 2384-2393.

81. **Landau, L.D.** On the theory of sound dispersion / L.D. Landau, E. Teller // *Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion*. – 1936. – V. 10. – P. 34-43.

82. **Мясниченко, В.С.** Компьютерные модели процесса избирательной коррозии бинарных металлических наночастиц / В.С. Мясниченко, В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков и др. // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. –2019. – Вып. 11.

– С. 487-499.

83. **Савина, К.Г.** Сравнительное исследование закономерностей избирательной коррозии бинарных наночастиц / К.Г. Савина, Р.Е. Григорьев, С.С. Богданов, Н.Ю. Сдобняков // Двадцать шестая Всероссийская научная конференция студентов-физиков и молодых ученых (ВНКСФ-26.2): материалы конференции, тезисы докладов, 25-27 марта 2022, Екатеринбург: в 2 томах. – Екатеринбург – Ростов-на-Дону-Уфа: издательство АСФ России, 2022. – Т. 2. – С. 137-138.

84. **Свидетельство № 2013610101 Российская Федерация.** Компьютерная программа для молекулярно-динамического моделирования нанокластеров: свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ / В.М. Самсонов, А.Г. Бембель, М.Ю. Пушкарь; заявитель и правообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Тверской государственный университет». – № 2013610101; заявл. 08.11.2012; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 09.01.2013. – 1 с.

85. **Свидетельство № 2011615692 Российская Федерация.** Молекулярнодинамическое моделирование и биоинспирированная оптимизация бинарных и тройных металлических наноструктур (КластерЭволюшн): свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ / В.С. Мясниченко; заявитель и правообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова». – № 2011613732; заявл. 23.05.2011; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 20.06.2011. – 1 с.

86. **Сдобняков, Н.Ю.** Исследование удельной свободной поверхностной энергии наноклапель алюминия с использованием потенциала Шоммерса / Н.Ю. Сдобняков, А.Н. Базулев, В.М. Самсонов, Д.А. Кульпин, Д.Н. Соколов // Журнал структурной химии. – 2009. – Т. 50. – № 6. – С. 1223-1228.

87. **Rudyak, V.Y.** The interaction potential of nanoparticles / V.Y. Rudyak,

- S.L. Krasnolutskiy, D.A. Ivanov // Doklady Physics. – 2012. – V. 57. – I. 1. – P. 33-35.
88. **Liebold, C.** Pair and many-body interactions between ligated Au nanoparticles / C. Liebold, A. Smith, B. Lin // The Journal of Chemical Physics. – 2019. – V. 150. – I. 4. – P. 044904-1-044904-14.
89. **Gupta, R.P.** Lattice relaxation at a metal surface / R.P. Gupta // Physical Review B. – 1981. – V. 23. – I. 12. – P. 6265-6270.
90. **Cleri, F.** Tight-binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // Physical Review B. – 1993. – V. 48. – I. 1. – P. 22-33.
91. **Chamati, H.** Second-moment interatomic potential for gold and its application to molecular-dynamics simulations / H. Chamati, N.I. Papanicolaou // Journal of Physics: Condensed Matter. – 2004. – V. 16. – I. 46. – P. 8399-8407.
92. **Guevara, J.** Model potential based on tight-binding total-energy calculations for transition-metal systems / J. Guevara, A.M. Llois, M. Weissmann // Physical Review B. – 1995. – V. 52. – I. 15. – P. 11509-11516.
93. **Sdobnyakov, N.Yu.** Effect of cooling rate on structural transformations in Ti-Al-V nanoalloy: molecular dynamics study / N.Yu. Sdobnyakov, V.M. Samsonov, V.S. Myasnichenko et al. // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – V. 2052. – Art. № 012038. – 4 p.
94. **Karolewski, M.A.** Tight-binding potentials for sputtering simulations with fcc and bcc metals / M.A. Karolewski // Radiation Effects and Defects in Solids. – 2001. – V. 153. – I. 3. – P. 239-255.
95. **Сдобняков, Н.Ю.** Выбор оптимального потенциала для моделирования плавления и кристаллизации наночастиц никеля / Н.Ю. Сдобняков, В.С. Мясниченко, С.С. Богданов, Д.Н. Соколов, А.Ю. Колосов, Ю.Н. Акимова // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2019. – Т. IX. – № 4. – С. 5-9.
96. **Paz Borbón, L.O.** Computational studies of transition metal nanoalloys / L.O. Paz Borbón // Doctoral Thesis accepted by University of Birmingham, United Kingdom. – Springer-Verlag: Berlin, Heidelberg, 2011. – 155 с.

97. **Сдобняков, Н.Ю.** Изучение стабильности биметаллических структур типа ядро-оболочка: Метод Монте-Карло и молекулярная динамика / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, А.Ю. Колосов и др. // X Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика», 25-29 мая 2020, Великий Новгород: сборник научных трудов. – Великий Новгород: Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого, 2020. – С. 207-209.
98. **Ye, X.-L.** Primary and secondary dealloying of Au(Pt)-Ag: structural and compositional evolutions, and volume shrinkage / X.-L. Ye, N. Lu, X.-J. Li, et al. // Journal of The Electrochemical Society. – 2014. – V. 161. – I. 12. – P. C517-C526.; **Li, X.** Dealloying of noble-metal alloy nanoparticles / X. Li, Q. Chen, I. McCue, et al // Nano Letters. – 2014. – V. 14. – I. 5. – P. 2569-2577.
99. **Xu, S.** Controllable high-throughput fabrication of porous gold nanorods driven by Rayleigh instability / S. Xu, S. Joseph, H. Zhang, J. Lou, Y. Lu // RSC Advances. – 2016. – V. 6. – I. 71. – P. 66484-66489.
100. **Metropolis, N.** The Monte Carlo method / N. Metropolis, S. Ulam // Journal of the American Statistical Association. – 1949. – V. 44. – № 247. – P. 335-341.
101. **Вахрушев, А.В.** Численный анализ изменения модуля упругости кристаллических наночастиц металлов под действием разных типов нагрузки / А.В. Вахрушев, Л.Л. Вахрушева, А.А. Шушков // Известия Тульского государственного университета. Естественные науки. – 2011. – Вып. 3. – С. 137-150.
102. **Sdobnyakov, N.Yu.** On the mechanical stability conditions for nanoparticles in vacuum and under an external pressure / N.Yu. Sdobnyakov, V.M. Samsonov, A.N. Bazulev // Journal of Physics: Conference Series. – 2019. – V. 1352. – № 1. – P. 012045-1-012045-4.
103. **Богданов, С.С.** Особенности процесса кристаллизации в биметаллических наноструктурах под внешним давлением / С.С. Богданов, В.С. Мясниченко, А.Ю. Колосов и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2019. – Вып. 11.

– С. 422-430.

104. **Surblys, D.** Application of atomic stress to compute heat flux via molecular dynamics for systems with many-body interactions / D. Surblys, H. Matsubara, G. Kikugawa, T. Ohara // *Physical Review E*. – 2019. – V. 99. – I. 5. – P. 051301-1-051-301-6.

105. **Ji, M.** Ab-initio molecular dynamics simulation on nano-system under external pressure / M. Ji, D.Y. Sun, X-G. Gong // *Science in China. Series A Mathematics*. – 2004. – V. 47. – I. 7. – P. 92-100.

106. **Sedghi, M.** Molecular dynamics of wetting layer formation and forced water invasion in angular nanopores with mixed wettability / M. Sedghi, M. Piri, L. Goual // *The Journal of Chemical Physics*. – 2014. – V. 141. – I. 19. – P. 194703-1-194703-12.

107. **Hu, D.** Thermal kinetic and mechanical behaviors of pressure-assisted Cu nanoparticles sintering: A molecular dynamics study / D. Hu, Z. Cui, J. Fan, X. Fan, G. Zhang // *Results in Physics*. – 2020. – V. 19. – Art. № 103486. – 10 p.

108. **Макаров, Г.Н.** Экспериментальные методы определения температуры и теплоты плавления кластеров и наночастиц / Г.Н. Макаров // *Успехи физических наук*. – 2010. – Т. 180. – Вып. 2. – С. 185-207.

109. **Wang, S.** Modified Z method to calculate melting curve by molecular dynamics / S. Wang, H. Liu, H. Song // *The Journal of Chemical Physics*. – 2013. – V. 138. – I. 13. – P. 134101-1-134101-6.

110. **Luo, S.-N.** Nonequilibrium melting and crystallization of a model Lennard-Jones system / S.-N. Luo, A. Strachan, D.C. Swift // *The Journal of Chemical Physics*. – 2004. – V. 120. – I. 24. – P. 11640-1-11640-11.

111. **Ершов, П.М.** Исследование размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации и удельной избыточной поверхностной энергии наночастиц никеля вблизи фазового перехода плавление/кристаллизация / П.М. Ершов, А.Ю. Колосов, В.С. Мясниченко и др. // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2018. – Вып. 10. – С. 242-251.

112. **Самсонов, В.М.** О фазовых переходах первого рода в кластерах никеля / В.М. Самсонов, А.Г. Бембель, О.В. Шакуло // Вестник ТвГУ. Серия: Физика. – 2011. – Вып. 13. – С. 82-93.
113. **Самсонов, В.М.** Молекулярно-динамическое исследование плавления и кристаллизации наночастиц / В.М. Самсонов, С.С. Харечкин, С.Л. Гафнер, Л.В. Редель, Ю.Я. Гафнер // Кристаллография. – 2009. – Т. 54. – № 3. – С. 530-536.
114. **Гафнер, С.Л.** Структурные переходы в малых кластерах никеля / С.Л. Гафнер, Л.В. Редель, Ж.В. Головенько и др. // Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2009. – Т. 89. – Вып. 7. – С. 425-431.
115. LAMMPS Molecular dynamics simulator. – Режим доступа: [www.url: http://lammps.sandia.gov](http://www.url:http://lammps.sandia.gov). – 15.11.2020.
116. **Daw, M.S.** Semiempirical, quantum mechanical calculation of hydrogen embrittlement in metals / M.S. Daw, M.I. Baskes // Physical Review Letters. – 1983. – V. 50. – I. 17. – P. 1285-1288.
117. **Самсонов, В.М.** О влиянии скоростей нагрева и охлаждения на плавление и кристаллизацию металлических нанокластеров / В.М. Самсонов, И.В. Талызин, М.В. Самсонов // Журнал технической физики. – 2016. – Т. 86. – Вып. 6. – С. 149-152.
118. **Qi, Y.** Melting and crystallization in *Ni* nanoclusters: The mesoscale regime / Y. Qi, T. Çağın, W.L. Johnson, W. A. Goddard III // The Journal of Chemical Physics. – V. 115. – № 1. – P. 385-394.
119. **Свидетельство № 2019661915 Российская Федерация.** Metropolis / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов, П.М. Ершов, С.С. Богданов; заявитель и правообладатель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный университет». – № 2019660847; заявл. 30.08.2019; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 11.09.2019. – [1] с.
120. **Honeycutt, J.D.** Molecular dynamics study of melting and freezing of small

- Lennard-Jones clusters / J.D. Honeycutt, H.C. Andersen // The Journal of Physical Chemistry. – 1987. – V. 91. – I. 19. – P. 4950-4963.
121. **Faken, D.** Systematic analysis of local atomic structure combined with 3D computer graphics / D. Faken, H. Jónsson // Computational Materials Science. – 1994. – V. 2. – I. 2. – P. 279-286.
122. **Larsen, P.M.** Revisiting the common neighbour analysis and the centrosymmetry parameter / P.M. Larsen. – Режим доступа: www.url:https://doi.org/10.48550/arXiv.2003.08879. – 15.08.2022.
123. **Larsen, P.M.** Robust structural identification via polyhedral template matching modelling / P.M. Larsen // Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering. – 2016. – V. 24. – № 5. – Art. № 055007. – 18 p.
124. **Polak, W.Z.** Efficiency in identification of internal structure in simulated monoatomic clusters: Comparison between common neighbor analysis and coordination polyhedron method / W.Z. Polak // Computational Materials Science. – 2022. – V. 201. – Art. № 110882. – 7 p.
125. **Sdobnyakov, N.Yu.** Simulation of phase transformations in titanium nanoalloy at different cooling rates / N.Yu. Sdobnyakov, V.S. Myasnichenko, C.-H. San et al. // Materials Chemistry and Physics. – 2019. – V. 238. – Art. № 121895. – 9 p.
126. **Самсонов, В.М.** О факторах стабильности/нестабильности биметаллических наноструктур ядро–оболочка / В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов и др. // Известия РАН. Серия физическая. – 2021. – Т. 85. – № 9. – С. 1239-1244.
127. **Сдобняков, Н.Ю.** К проблеме стабильности/нестабильности биметаллических структур Co (ядро)/ Au (оболочка) и Au (ядро)/ Co (оболочка): атомистическое моделирование / Н.Ю. Сдобняков, В.М. Самсонов, А.Ю. Колосов и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 520-534.
128. **Samsonov, V.M.** Prediction of segregation in binary metal nanoparticles: thermodynamic and atomistic simulations / V.M. Samsonov, I.V. Talyzin,

- A.Yu. Kartoshkin, M.V. Samsonov // *Physics of Metals and Metallography*. – 2019. – V. 120. – I. 6. – P. 578-583.
129. **Cui, M.** Phase diagram of continuous binary nanoalloys: size, shape, and segregation effects / M. Cui, H. Lu, H. Jiang, Z. Cao, X. Meng // *Scientific Reports*. – 2017. – V. 7. – Art. № 41990. – 10 p.
130. **Samsonov, V.M.** Molecular dynamics and thermodynamic simulations of segregation phenomena in binary metal nanoparticles / V.M. Samsonov, A.G. Bembel, A.Yu. Kartoshkin, S.A. Vasilyev, I.V. Talyzin // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2018. – V. 133. – I. 2. – P. 1207-1217.
131. **Piccolo, L.** Understanding and controlling the structure and segregation behaviour of AuRh nanocatalysts / L. Piccolo, Z.Y. Li, I. Demiroglu et al. // *Scientific Reports*. – 2016. – V. 6. – Art. № 35226. – 8 p.
132. **Christensen, A.** Size dependence of phase separation in small bimetallic clusters / A. Christensen, P. Stoltze, J.K. Nørskov // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 1995. – V. 7. – № 6. – P. 1047-1057.
133. **Мясниченко, В.С.** Закономерности структурообразования в биметаллических наночастицах с разной температурой кристаллизации / В.С. Мясниченко, П.М. Ершов, К.Г. Савина и др. // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2021. – Вып. 13. – С. 568-579.
134. **Dean, J.** Rapid prediction of bimetallic mixing behavior at the nanoscale / J. Dean, M.J. Cowan, J. Estes, M. Ramadan, G. Mpourmpakis // *ACS Nano*. – 2020. – V. 14. – I. 7. – P. 8171-8180.
135. **Taylor, T.A.** Development of several new nickel aluminide and chromium carbide coatings for use in high temperature nuclear reactors / T.A. Taylor, M.P. Overs, J.M. Quets, R.C. Tucker // *Thin solid films*. – 1983. – V. 107. – I. 4. – P. 427-435.
136. **White, C.L.** Surface and grain boundary segregation in relation to intergranular fracture: boron and sulfur in Ni₃Al / C. L. White, R.A. Padgett, C.T. Lin, S.M. Yalisove // *Scripta Metallurgica*. – 1984. – V. 18. – I. 12. – P. 1417-

1420.

137. **Takasugi, T.** Intergranular fracture and grain boundary chemistry of Ni₃Al and Ni₃Si / T. Takasugi, E.P. George, D.P. Pope, O. Izumi // *Scripta Metallurgica*. – 1985. – V. 19. – I. 4. – P. 551-556.

138. **Okamoto, H.** Al-Ni (Aluminum – Nickel) / H. Okamoto // *Journal of Phase Equilibria and Diffusion*. – 2004. – V. 25. – I. 4. – P. 394.

139. **Le, Y.** Galvanic displacement synthesis of Al/Ni core-shell pigments and their low infrared emissivity application / Y. Le, H. Juan, W. Xiaolong, Q. Zhang, L. Deng // *Journal of Alloys and Compounds*. – 2016. – V. 670. – P. 275-280.

140. **Klein, T.** Al and Ni nanoparticles as precursors for Ni aluminides / T. Klein, Ch. Pauly, F. Mücklich, G. Kiuckelbick // *Intermetallics*. – 2020. – V. 124. – Art. № 106839. – 10 p.

141. **Cui, H-Z.** Microstructure and formation mechanism of Ni-Al intermetallic compounds fabricated by reaction synthesis / H-Z. Cui, N. Wei, L-L. Zeng, X-B. Wang, H-J. Tang // *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. – 2013. – V. 23. – I. 6. – P. 1639-1645.

142. **Lebrat, J.P.** Self-propagating high-temperature synthesis of Ni₃Al / J.P. Lebrat, A. Varma // *Combustion Science and Technology*. – 1993. – V. 88. – I. 3-4. – P. 211-222.

143. **Babuk, V.A.** Propellant formulation factors and metal agglomeration in combustion of aluminized solid rocket propellant / V.A. Babuk, V.A. Vassiliev, V.V. Sviridov // *Combustion Science and Technology*. – 2001. – V. 163. – I. 1. – P. 261-289.

144. **Rogachev, A.S.** Combustion in reactive multilayer Ni/Al nanofoils: experiments and molecular dynamic simulation / A.S. Rogachev, S.G. Vadchenko, F. Baras et al. // *Combustion and Flame*. – 2016. – V. 166. – P. 158-169.

145. **Kart, S.O.** Atomic-scale insights into structural and thermodynamic stability of spherical Al@Ni and Ni@Al core-shell nanoparticles / S.O. Kart, H.H. Kart, T. Cagin // *Journal of Nanoparticle Research*. – 2020. – V. 22. – I. 6. Art. № 140. – 19 p.

146. LAMMPS Molecular Dynamics Simulator. – Режим доступа: www.url: http://lammps.sandia.gov. – 15.09.2021.
147. **Сдобняков, Н.Ю.** К проблеме стабильности/нестабильности биметаллических структур Co (ядро)/ Au (оболочка) и Au (ядро)/ Co (оболочка): атомистическое моделирование / Н.Ю. Сдобняков, В.М. Самсонов, А.Ю. Колосов и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 520-534.
148. **Akbarzadeh, H.** Melting behavior of bimetallic and trimetallic nanoparticles: a review of MD simulation studies / H. Akbarzadeh, E. Mehrjouci, M. Abbaspour, A.N. Shamkhali // Topics in Current Chemistry. – 2021. – V. 379. – I. 3. – Art. № 22. – 40 p.
149. **Saleem, F.** Size-dependent phase transformation of noble metal nanomaterials / X. Cui, Z. Zhan, Z. Liu et al. // Small. – 2019. – V.15. – I. 41. – Art. № 1903253. – 6 p.
150. **Pervikov, A.** Synthesis of core-shell and Janus-like nanoparticles by non-synchronous electrical explosion of two intertwined wires from immiscible metals / A. Pervikov, A. Lozhkomev, O. Bakina, M. Lerner // Solid State Sciences. – 2019. – V. 87. – P. 146-149.
151. **Zhoe, X.W.** Misfit-energy dislocations in vapor-deposited CoFe/NiFe multilayers / X.W. Zhoe, R.A. Johson, N.G. Wadley // Physical Review B. – 2004. – V. 69. – I. 14. – P. 144113-1-144113-10.
152. **Романовский, В.И.** Особенности синтеза наночастиц Cu-Ni: эксперимент и компьютерное моделирование / В.И. Романовский, А.Ю. Колосов, А.А. Хорт и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. –2020. – Вып. 12. – С. 293-309.
153. **Самсонов, В.М.** Сравнительный анализ размерной зависимости температур плавления и кристаллизации наночастиц серебра: молекулярная динамика и метод Монте-Карло / В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков, В.С. Мясниченко и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2018. – № 12. – С. 65-69.

154. **Самсонов, В.М.** О факторах стабильности/нестабильности биметаллических наноструктур ядро–оболочка / В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов и др. // Известия РАН. Серия физическая. – 2021. – Т. 85. – № 9. – С. 1239-1244.
155. **Физические величины.** Справочник / под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергия. 1991. – 1232 с.
156. **Adda, Y.** La diffusion dans les solides / Y. Adda, J. Philibert. – Paris: Universitaires de France, 1966. – 2 vol. – IV, 1268, XVII p.
157. **Meyer, A.** The measurement of self-diffusion coefficients in liquid metals with quasielastic neutron / A. Meyer // EPJ Web of Conferences. – 2015. – V. 83. – P. 01002-p.1-01002-p.7.
158. **Cao, Q-L.** Assessing relationships between selfdiffusion coefficient and viscosity in Ni-Al alloys based on the pair distribution function / Q-L. Cao, F. Tu F, L. Xue, F-H. Wang // Journal of Applied Physics. – 2019. – V. 126. – I. 10. – P. 105108-1-105108-10.
159. **Bonzel, H.P.** Surface diffusion tables / H.P. Bonzel // In: Landolt-Börnstein Group III: Condensed Matter Diffusion in Solid Metals and Alloys; ed. by H. Mehrer. – Berlin: Springer, 1990. – V.26. – P. 728-733.
160. **Киттель, Ч.** Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель. – М.: Физматгиз, 1963. – 696 с.
161. **Картай, G.** Modeling equilibrium grain boundary segregation, grain boundary energy and grain boundary segregation transition by the extended butler equation / G. Kartay, // Journal of Materials Science. – 2016. – V. 51. – I. 4. – P. 1738–1755.
162. **Талызин, И.В.** Идентификация сложных наноструктур ядро-оболочка по радиальным распределениям локальной плотности компонентов / И.В. Талызин, С.С. Богданов, В.М. Самсонов и др // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2022. – Вып. 14. – С. 307-320.
163. **Кузьмин, В.И.** Строение кластеров серебра с магическими числами

атомов по данным молекулярной динамики / В.И. Кузьмин, Д.Л. Тытик, Д.К. Белашенко, А.Н. Сиренко // Коллоидный журнал. – 2008. – Т. 70. – № 3. – С. 316-329.

164. **Кузьмин, В.И.** Методы разделения быстрых и медленных движений атомов как основа анализа динамической структуры наночастиц / В.И. Кузьмин, А.Ф. Годзаов, Д.Л. Тытик и др. // Российские нанотехнологии. – 2010. – Т. 5. – № 11-12. – С. 92-97.

165. Low temperature synthesis of faceted aluminum nanocrystals. – Режим доступа: <https://www.umventures.org/technologies/low-temperature-synthesis-faceted-aluminum-nanocrystals#comment-0>. – 15.11.2022.

166. **Wang, Z.** Synthesis and structural features of Ni–Al nanoparticles by hydrogen plasma–metal reaction / Z. Wang, A.L. Fan, W.H. Tian, Y.T. Wang, X.G. Li // Materials Letters. – 2006. – V. 60. – P. 2227-2231.

167. **Самсонов, В.М.** Комплексный подход к атомистическому моделированию размерных зависимостей температуры и теплоты плавления наночастиц кобальта: молекулярная динамика и метод Монте-Карло / В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков, И.В. Талызин и др. // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2019. – № 12. – С. 31-35.

168. **Train, C.** Spectroscopic PMOKE evidence of Au/Co segregation in a Au₅₀Co₅₀ cover layer deposited on Co(0001)/Au(111) with perpendicular anisotropy / C. Train, M.N. Nývlt, B. Bartenlian et al. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. – 1997. – V. 165. – I. 1-3. – P. 417-420.

169. **Мясниченко, В.С.** Кристаллизация биметаллических наночастиц: влияние размерного несоответствия атомов и внешнего давления / В.С. Мясниченко, П.М. Ершов, С.С. Богданов, К.Г. Савина, П.В. Матренин, Н.Ю. Сдобняков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 274-283.

170. **Еременко, Н.К.** Синтез и морфология биметаллических наночастиц Co/Au со структурой ядро-оболочка / Н.К. Еременко, В.Г. Додонов,

- Ю.А. Захаров, И.И. Образцова, А.Н. Еременко // Вестник Кемеровского государственного университета. – 2014. – Т. 3. – № 3. – С. 189-194.
171. **Tiwari, K.** Phase transformation behavior in nanoalloys / K. Tiwari, M.M. Devi, K. Biswas, K. Chattopadhyay // Progress in Materials Science. – 2021. – V. 121. – Art. № 100794. – 77 p.
172. **KolosoV, A.Yu.** Investigation into the structure and features of the coalescence of differently shaped metal nanoclusters / A.Yu. Kolosov, N.Yu. Sdobnyakov, V.S. Myasnichenko, D.N. Sokolov // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2016. – V. 10. – № 6. – P. 1292-1299.
173. **KolosoV, A.Yu.** Estimation of the dihedral angle between metal nanoparticles during their coalescence / A.Yu. Kolosov, D.N. Sokolov, N.Yu. Sdobnyakov, P.V. Komarov, S.S. Bogdanov, A.A. Bogatov, V.S. Myasnichenko // Journal of Nano- and Electronic Physics. – 2017. – V. 9. – № 5. – P. 05042-1 - 05042-4.
174. **Колосов, А.Ю.** О закономерностях формирования моно- и биметаллических наночастиц в процессе коалесценции / А.Ю. Колосов, В.С. Мясниченко, С.С. Богданов, В.И. Романовский, Н.И. Непша, К.Р. Щербатых, Н.Ю. Сдобняков // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2018. – Вып. 10. – С. 359-367.
175. **Сдобняков, Н.Ю.** Влияние размерного эффекта на закономерности структурообразования в биметаллических наночастицах Au-Co / Н.Ю. Сдобняков, С.С. Богданов, А.Д. Веселов и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2021. – Вып. 13. – С. 612-623.
176. **Богданов, С.С.** Сценарии структурообразования в биметаллических наночастицах Au-Co / С.С. Богданов, А.Д. Веселов, К.Г. Савина, Н.И. Непша, Колосов А.Ю. и др. // XII Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика», 16-20 мая 2022, Тверь: сборник научных трудов. – Великий Новгород: НовГУ им. Ярослава Мудрого, 2022. – С. 71-72.

177. **Сдобняков, Н.Ю.** Исследование внутренней нанопористой структуры и внешней поверхности биметаллических наночастиц / Н.Ю. Сдобняков, В.С. Мясниченко, К.Г. Савина и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 504-515.
178. **El-Toni, A.M.** Design, synthesis and applications of core–shell, hollow core, and nanorattle multifunctional nanostructures / A.M. El-Toni, M.A. Habila, J.P. Labis et al. // *Nanoscale*. – 2016. – V. 8. – I. 5. – P. 2510-2531
179. **Poochai, C.** The influence of copper in dealloyed binary platinum–copper electrocatalysts on methanol electrooxidation catalytic activities / C. Poochai, W. Veerasai, E. Somsook, S. Dangtip // *Materials Chemistry and Physics*. – 2015. – V. 163. – P. 317-330.
180. **Савина, К.Г.** Моделирование процесса избирательной коррозии в наносплавах на основе платины как способа синтеза биметаллических наночастиц / К.Г. Савина, Р.Е. Григорьев, В.С. Мясниченко, Д.Н. Соколов, С.С. Богданов и др. // *Известия РАН. Серия химическая*. – 2023. (в печати).
181. **Sdobnyakov, N.Yu.** Computer simulation of dealloying in Cu-Pt nanoparticles / N.Yu. Sdobnyakov, V.M. Samsonov, A.Yu. Kolosov, et al. // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2020. – V. 1658. – Art. № 012048. – 6 p.
182. **Baldizzone, C.** Stability of dealloyed porous Pt/Ni nanoparticles / C. Baldizzone, L. Gan, N. Hodnik, G.P. Keeley, A. Kostka, M. Heggen, P. Strasser, K.J.J. Mayrhofer // *ACS Catalysis*. – 2015. – V. 5. – I. 9. – P. 5000-5007.
183. **Cui, C.** Compositional segregation in shaped Pt alloy nanoparticles and their structural behaviour during electrocatalysis / C. Cui, L. Gan, M. Heggen, S. Rudi, P. Strasser // *Nature Materials*. – 2013. – V. 12. – P. 765-771.
184. **Andrievski, R.A.** Review of thermal stability of nanomaterials. / R.A. Andrievski // *Journal of Materials Science*. – 2014. – V. 49. – P. 1449-1460.
185. **Самсонов, В.М.** Прогнозирование сегрегации в бинарных металлических наночастицах: термодинамическое и атомистическое моделирование / В.М. Самсонов, И.В. Талызин, А.Ю. Картошкин,

М.В. Самсонов // Физика металлов и металловедение. – 2021. – Т. 120. – № 3. – С. 630-639.

186. **Alchagirov, A.B.** Surface energy and surface tension of solid and liquid metals: Recommended values / A.B. Alchagirov, B.B. Alchagirov, T.M. Taova, Kh.B. Khokonov // Transactions of Joining and Welding Research Institute Osaka University. – 2001. – V. 30. – Special Issue. – P. 287-291.

187. **Front, A.** Melting properties of Ag_xPt_{1-x} nanoparticles / A. Front, D. Oucheria, C. Mottet, H. Amara // Faraday Discussions. – 2023. DOI: 10.1039/D2FD00116K (in print).

188. **Chen, X.-W.** Phase segregation in bimetallic nanodroplets / X.-W. Chen, R. Huang, Y.-H. Wen // Journal of Materials Science. – 2022. – V. 57. – I. 43. – P. 20259-20267.

189. **Gibbs, J.W.** Scientific papers: in 2 vol. V. 1: Thermodynamics / J.W. Gibbs. – London: Longmans, Green and Company, 1906. – 434 p.

190. **Singh, M.** Study of nickel-coated aluminum nanoparticles using molecular dynamic simulations and thermodynamic modeling / M. Singh, S.K. Naspoori, V.K. Arghode, R. Kumar // Journal of Nanoparticle Research. – 2020. – V. 22. Art. № 269. – 17 p.

191. **Bhattarai, N.** Structure and composition of Au/Co magneto-plasmonic nanoparticles / N. Bhattarai, G. Casillas, S. Khanal et al. // MRS Communications. – 2013. – V. 3. – I. 3. – P. 177-183.

192. **Villy, L.P.** Continuous spark plasma synthesis of Au/Co binary nanoparticles with tunable properties / L.P. Villy, A. Kohut, A. Kéri et al. // Scientific Reports. – 2022. – V. 12. – Art № 18560. – 10 p.

193. **Mani, P.** Dealloyed Pt–Cu core-shell nanoparticle electrocatalysts for use in PEM fuel cell cathodes / P. Mani, R. Srivastava, P. Strasser // The Journal of Physical Chemistry C. – 2008. – V. 112. – I. 7. – P. 2770-2778.

194. **Takahashi, S.** Dealloying of nitrogen-introduced Pt–Co alloy nanoparticles: preferential core–shell formation with enhanced activity for oxygen reduction reaction / S. Takahashi, N. Takahashi, N. Todoroki, T. Wadayama // ACS Omega

– 2016. – V. 1. – I. 6. – P. 1247-1252.

195. **Kulp, C.** Synthesis of Cu_{Core}Pt_{Shell} nanoparticles as model structures for core–shell electrocatalysts by direct platinum electrodeposition on copper / C. Kulp, K. Gillmeister, W. Widdra, M. Bron // ChemPhysChem. – 2013. – V. 14. – I. 6. – P. 1205-1210.

196. **Huang, R.** Diverse melting modes and structural collapse of hollow bimetallic core-shell nanoparticles: a perspective from molecular dynamics simulations / R. Huang, G.-F. Shao, X.-M. Zeng, Y.-H. Wen // Scientific Reports. – 2014. – V. 4. – Art. № 7051. – 7 p.