Министерство науки и высшего образования
Российской Федерации
Федеральное государственное
бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Тверской государственный университет»

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ
ИЗУЧЕНИЯ КЛАСТЕРОВ,
НАНОСТРУКТУР
И НАНОМАТЕРИАЛОВ**

**PHYSICAL AND CHEMICAL ASPECTS
OF THE STUDY OF CLUSTERS,
NANOSTRUCTURES AND
NANOMATERIALS**

**FIZIKO-HIMIČESKIE ASPEKTY
IZUČENIÂ KLASTEROV,
NANOSTRUKTUR I NANOMATERIALOV**

МЕЖВУЗОВСКИЙ СБОРНИК НАУЧНЫХ ТРУДОВ

выпуск 11

ТВЕРЬ 2019

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Ф50

Рецензирование статей осуществляется на основании Положения о рецензировании статей и материалов для опубликования в Межвузовском сборнике научных трудов «Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов».

Официальный сайт издания в сети Интернет:

<https://www.physchemaspects.ru>

Ф50 Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов [Текст]. – Тверь: Твер. гос. ун-т, 2019. – Вып. 11. – 680 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС 7747789 от 13.12.2011.

Издание составлено из оригинальных статей, кратких сообщений и обзоров теоретического и экспериментального характера, отражающих результаты исследований в области изучения физико-химических процессов с участием кластеров, наноструктур и наноматериалов физики, включая межфазные явления и нанотермодинамику. Сборник предназначен для научных и инженерно-технических работников, преподавателей ВУЗов, студентов и аспирантов. Издание подготовлено на кафедре общей физики Тверского государственного университета.

Переводное название: Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials

Транслитерация названия: Fiziko-himičeskie aspekty izučeniâ klasterov, nanostruktur i nanomaterialov

УДК 620.22:544+621.3.049.77+539.216.2:537.311.322: 530.145

ББК Ж36:Г5+В379

Print ISSN 2226-4442

Online ISSN 2658-4360

© Коллектив авторов, 2019

© Тверской государственнй университет, 2019

УДК 539.219.2 : 519.7

Оригинальная статья

КОМПЬЮТЕРНЫЕ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА ИЗБИРАТЕЛЬНОЙ КОРРОЗИИ БИНАРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ

В.С. Мясниченко, В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков, А.Г. Бембель, С.А. Васильев,

А.Ю. Колосов, К.Г. Савина, П.М. Ершов, Д.Н. Соколов

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

170002, Россия, Тверь, Садовый пер., 35

viplabs@yandex.ru, samsonoff@inbox.ru, nsdobnyakov@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.487

Аннотация: Для воспроизведения явления избирательной коррозии бинарных металлических наночастиц (на примере системы $Au-Ag$) разработаны две альтернативных компьютерных программы. Программа 1 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) основывается на поиске и удалении атомов с наименьшими значениями энергии связи. Как и следовало ожидать, избирательная коррозия приводит к тому, что поверхностный слой частицы обогащается атомами одного из компонентов (в нашем случае атомами Au). Однако сердцевина частицы сохраняет структуру бинарного наносплава. Нами также установлено, что в результате избирательной коррозии формируется дефектная структура наночастицы. Соответственно, мы предполагаем, что именно эти дефекты (преимущественно вакансии) приводят к пористой структуре более крупных бинарных наночастиц $Au-Ag$ в экспериментах по их избирательной коррозии.

Ключевые слова: *избирательная коррозия, метод молекулярной динамики, бинарные металлические наночастицы, сегрегация, дефекты, структуры ядро-оболочка.*

1. Введение

Переход от однокомпонентных наночастиц к бинарным существенно расширяет круг как связанных с ними явлений, так и их потенциальных приложений. В частности, в бинарных металлических наносплавах наблюдается явление сегрегации одного из компонентов. Слабая поверхностная сегрегация эквивалентна явлению адсорбции. Однако могут наблюдаться и предельные случаи выраженной сегрегации, связанные с формированием структур ядро-оболочка, а также Янус-структур, у которых одна половина представлена преимущественно атомами сорта A , а другая – атомами сорта B (см. рис. 1). Разумеется, рис. 1 отвечает идеальной ситуации полного разделения компонентов. Однако, как было показано в наших предыдущих работах [1-3], выраженная спонтанная сегрегация одного из компонентов в бинарной наночастице $A-B$ характерна далеко не для всех пар металлов. Так в системе $Cu-Ni$ с первоначально равномерным распределением компонентов как атомистическое, так и термодинамическое моделирование предсказывает заметную сегрегацию атомов Cu к поверхности наносплава, что согласуется с имеющимися экспериментальными данными. Вместе с тем,

для наносплава $Au-Ag$ должна иметь место незначительная сегрегация атомов Ag к поверхности частиц. Можно выделить различные факторы сегрегации. Однако согласно [1-3] основным из них является разность поверхностных натяжений (поверхностных энергий) компонентов наносплава: к поверхности сегрегирует компонент с меньшей поверхностной энергией. Для меди в твердом состоянии поверхностное натяжение при температуре плавления равно 1473 мДж/м^2 , а для никеля – 1920 мДж/м^2 [4], т.е. различие довольно велико (примерно 450 мДж/м^2). Напротив, различие между поверхностными натяжениями серебра (1155 мДж/м^2) и золота (1363 мДж/м^2) сравнительно невелико, и термодинамическая теория [1, 3] предсказывает слабую поверхностную сегрегацию серебра. Соответственно, можно ожидать, что наноструктура Ni (ядро)/ Cu (оболочка) может быть получена с использованием спонтанной поверхностной сегрегации в наночастицах с первоначально равномерным или близким к равномерному распределением компонентов, а наноструктура Ag (ядро)/ Au (оболочка) и Au (ядро)/ Ag (оболочка) не могут быть получены с использованием спонтанной поверхностной сегрегации. Косвенно сделанный вывод подтверждается экспериментально установленным фактом стабилизации зерен наноструктурированного никеля его легированием медью [5]. Что же касается наносплава $Ag-Au$, то какая-либо достоверная информация о сегрегации в этой системе отсутствует. В частности, это касается обстоятельного обзора [6]. Очевидно, это свидетельствует об отсутствии заметных экспериментально наблюдаемых признаков сегрегации в данной системе.

Рис. 1. Предельные случаи сегрегации в бинарных наночастицах $A-B$: а – структура ядро-оболочка, б – Янус-структура.

Однако, по-видимому, даже в случае, когда один из компонентов наносплава $A-B$ заметно сегрегирует к поверхности, применение спонтанной сегрегации для получения структуры ядро-оболочка в большинстве случаев затруднительно, поскольку в жидком состоянии (нанокапля) равновесная сегрегация заметно уменьшается по сравнению с

твердым состоянием [1-3, 7] а в твердой наночастице процесс сегрегации заметно замедляется. Очевидно, что по этой причине наноструктуры ядро-оболочка получают не с помощью спонтанной сегрегации, а искусственным путем. Обычно [8] сначала формируют ядро такой структуры, а затем покрывают его оболочкой. В работе [8] таким способом, а именно путем химического осаждения получали как структуры Au (ядро)/ Ag (оболочка), так и структуры Ag (ядро)/ Au (оболочка). Другой способ предполагает удаление атомов одного из компонентов из поверхностного слоя наночастицы. Данный способ можно осуществить с помощью метода избирательной коррозии (dealloying). Дословный перевод отвечает явлению, противоположному легированию, и такой процесс можно осуществить как без приложения напряжения [9], так и электрохимическим методом, обеспечивая разность потенциалов между частицей и окружающим ее электролитом [10]. В [10] таким образом удаляли атомы серебра из поверхностных слоев бинарных наночастиц $Ag-Au$ размером 2–6 нм. В более крупных наночастицах размером примерно 20 нм вместо структур ядро-оболочка формировались пористые наночастицы. Интерес к наноструктурам Ag/Au с оболочкой из атомов Au обуславливается перспективами их применения в энергетике, катализе, медицине и других областях нанотехнологии.

С одной стороны, в экспериментальной работе [10] получен положительный ответ на вопрос создания наноструктур Ag (ядро)/ Au (оболочка) методом избирательной коррозии. С другой стороны, полученные структуры ядро-оболочка характеризуются заметной дефектностью, а крупные частицы – даже пористостью. Вместе с тем, в некоторых случаях получение пористых структур отвечает конечной цели применения избирательной коррозии. Так в работе [11] метод избирательной коррозии применялся для получения пористых наностержней на основе золота. Несмотря на наличие экспериментальных работ по избирательной коррозии, 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. В данной работе предпринята попытка ответить на эти и другие вопросы, связанные с избирательной коррозией в наночастицах $Au-Ag$. С этой целью использовано атомистическое моделирование с применением двух альтернативных программ, отвечающих методу молекулярной динамики.

2. Методы исследования

Для решения поставленных в работе задач исследования использовались две независимо разработанных нами компьютерные

программы, основывающиеся на применении метода изотермической молекулярной динамики. В обоих случаях межатомное взаимодействие описывалось многочастичным потенциалом Гупты [12], известным также как потенциал сильной связи. Параметры потенциала были взяты из работы [13]. Как было показано самим Гуптой [12], данный потенциал адекватно воспроизводит свойства не только объемных фаз, но и поверхностных слоев металлов, а также изолированных наночастиц и сложных наносистем [14-16]. В упомянутых выше программах предусматривалось использование двух различных термостатов: термостата Берендсена (программа 1, разработанная Бембелем А.Г. и др. [17]) и термостата Нозе-Гувера (программа 2, разработанная Мясниченко В.С. [18]). Более детальное исследование характеристик системы было проведено с использованием программы 2.

Начальная конфигурация представляла собой фрагмент идеальной ГЦК решетки, содержащий заданное число атомов, при этом распределение компонентов было равномерным, а состав эквиатомным. В ходе моделирования раз в несколько шагов удалялся один атом. В программе 1 ближе всего находящийся к поверхности атом Ag определялся по расстоянию от геометрического центра системы. В случае же программы 2 удалялся атом с наименьшим значением потенциальной энергии (это мог быть и атом Au с низкой координацией).

Первый из алгоритмов воспроизводит явление избирательной коррозии более «прозрачным» образом, поскольку в условиях эксперимента [10] электрохимическим способом удаляются атомы из поверхностного слоя бинарной наночастицы. Вместе с тем, оба алгоритма в некотором приближении эквивалентны, поскольку наименьшая по модулю потенциальная энергия будет отвечать наименьшему значению первых двух координационных чисел, что также имеет место на поверхности частицы, т.е. на максимальном удалении от ее центра. После удаления заданного числа атомов Ag система выдерживалась при температуре 300 К, что, в частности, позволяло выяснить степень ее стабильности.

3. Результаты и обсуждение

На рис. 2 а, в представлены начальные конфигурации наночастиц Au–Ag, содержащие 1500 атомов Au и 1500 атомов Ag. В начальных конфигурациях атомы Au и Ag были распределены равномерно по объему. В процессе, моделирующем избирательную коррозию, постепенно удалялись атомы Ag до тех пор, пока не была удалена половина атомов данного металла. После завершения процесса удаления атомов производилась релаксация наночастиц в течение 10 нс. Таким образом, в

программ. Так, для наночастиц, показанных на рис. 2 г характерно наличие ограничения, а для частиц на рис 2 б – его отсутствие. Очевидно, это отличие обуславливается тем, что начальная конфигурация, представленная на рис. 2 а, отвечает сферическому фрагменту ГЦК решетки, а конфигурация, показанная на рис. 2 в – фрагменту ГЦК-решетки в форме правильного многогранника.

На рис. 3 представлены зависимости удельной когезионной энергии (потенциальной части внутренней энергии в расчете на один атом) от числа удаленных из частицы атомов N . Обе зависимости близки к линейной, но смещены относительно друг друга примерно на 0,1 эВ, хотя и характеризуются одним и тем же коэффициентом наклона. Возможно, что смещение обусловлено различными способами создания начальных конфигураций наносплава, т.е. структура, отвечающая зависимости 1 являлась несколько более «рыхлой». Уменьшение энергии связи u обуславливается тем, что золото характеризуется более низким значением когезионной энергии u_{Au} , т.е. более высоким значением энергии связи $E_{Au} = -u_{Au}$. Так в объемной фазе $E_{Au}^{(\infty)} = 3,779$ эВ/атом, тогда как у серебра $E_{Ag}^{(\infty)} = 2,96$ эВ/атом [19]. Как и следовало ожидать, все МД результаты для $u = -E$ заключены в интервале от $-E_{Au}^{(\infty)}$ до $-E_{Ag}^{(\infty)}$, поскольку наночастицы характеризуются меньшими значениями энергии связи по сравнению с соответствующими объемными фазами.

Рис. 3. Изменение удельной потенциальной энергии нанокластера Au – Ag в процессе избирательной коррозии в зависимости от числа удаленных атомов Ag : 1 – программа 1 (линия состоит из точек, отвечающих результатам МД экспериментов), 2 – программа 2.

С одной стороны, явно неравновесное удаление атомов Ag в условиях как лабораторного, так и компьютерного эксперимента должно

дестабилизировать частицу. С другой стороны, рост удельной энергии связи $E = -u$ должен выступать в роли стабилизирующего частицу фактора. Таким образом, мы можем заключить, что избирательная коррозия, связанная с удалением атомов Au , а не Ag , привела бы к формированию менее стабильных структур.

На рис. 4 представлены зависимости средних межатомных расстояний в наночастицах от числа удаленных из них атомов Ag . Увеличение расстояний между атомами Ag обусловлено тем, что атомы данного сорта удаляются из поверхностного слоя частицы. И хотя атомы Au и Ag характеризуются примерно одним и тем же значением эффективного диаметра атомов $\sigma = \sigma_{Au} = \sigma_{Ag} = 0,288$ нм [20], ГЦК решетка Ag обладает более высоким значением параметра решетки. Этим объясняется более высокое значение параметра d для Ag даже при нулевом значении числа удаленных атомов N . Уменьшение расстояний между атомами Au обуславливается, очевидно, тенденцией к их кластеризации (сегрегации), индуцированной избирательной коррозией, т.е. удалением атомов Ag . Очевидно, такая локальная сегрегация должна сопровождаться ростом дефектности структуры в процессе избирательной коррозии, и эта тенденция будет приводить к формированию пор в более крупных частицах [10], не доступных для воспроизведения в наших компьютерных экспериментах.

Рис. 4. Изменение среднего межатомного расстояния в процессе избирательной коррозии наночастиц системы $Au-Ag$ в зависимости от числа удаленных атомов (программа 2) при температуре 300 К.

Заслуживает внимания и представленная на рис. 5 зависимость доли

внутренних атомов η от числа содержащихся в частицах атомов N_{tot} . Поскольку приведенная объемная плотность атомов $n^* = n\sigma^3$ и приведенная поверхностная плотность $n_s^* = n_s\sigma^2$ приблизительно равны единице (n – число атомов в единице объема, n_s – число атомов в расчете на единицу поверхности), то относительное число поверхностных атомов N_s/N_{tot} приблизительно равно $3/R^*$, где $R^* = R/\sigma$ – приведенный радиус частицы. Таким образом, $\eta = 1 - 3/R^* = (R^* - 3)/R^*$. Соответственно, в интервале изменения N_{tot} от 2000 до 3000 ($R^* = 6,9 - 8,0$) параметр η не должен заметно уменьшаться при уменьшении N_{tot} , что подтверждает штриховая линия на рис. 5. Вместе с тем, при избирательной коррозии η уменьшается от 70% до 52% (сплошная линия на рис. 5). Очевидно, столь заметное уменьшение η означает, что при избирательной коррозии формируется достаточно рыхлая структура. Возможно, такую структуру следует характеризовать как фрактальную [21, 22], но анализ этого аспекта избирательной коррозии выходит за рамки данной работы.

Рис. 5. Зависимость доли внутренних атомов η от размера нанокластера $Au - Ag$ при избирательной коррозии (сплошная линия). N_{tot} – суммарное число атомов в наночастице. Штриховой линией представлена зависимость $\eta(N_{tot})$ для сферических бинарных наночастиц, не подвергавшихся избирательной коррозии.

4. Заключение

Таким образом, два несколько отличающихся друг от друга алгоритма компьютерного моделирования адекватно воспроизводят процесс избирательной коррозии в бинарных наночастицах $Au - Ag$. Получены некоторые интересные, на наш взгляд, результаты,

проясняющие закономерности указанного процесса. В частности, было показано, что избирательная коррозия не должна заметным образом менять состав центральной части частицы, а ее ядро отчасти сохраняет структуру бинарного наносплава. Вместе с тем, по мере удаления атомов Ag 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. Однако, в некоторых случаях, например для использования наночастиц в качестве катализаторов, пористость может выступать в качестве желательного результата, т.е. избирательная коррозия может быть рекомендована как способ получения бинарных пористых наночастиц с поверхностным слоем, обогащенным одним из металлов.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты № 18-03-00132, № 18-38-00571 мол_а, № 20-37-70007) и Минобрнауки РФ в рамках конкурса научных проектов, выполняемых научными коллективами исследовательских центров и (или) научных лабораторий образовательных организаций высшего образования (проект № 2019-0126).

Библиографический список:

1. **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.
2. **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.
3. **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*. – 2019. – Т. 120. – № 6. – С. 630-636.
4. **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 // *Transitions JWRI*. – 2001. – V. 30. – P. 287-291.
5. **Pellicer, E.** Grain boundary segregation and interdiffusion effects in the nickel–copper alloys: an effective means to improve the thermal stability of nanocrystalline nickel / E. Pellicer, A. Varea, K.M. Sivaraman, et al. // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2011. – V. 3. – I. 7. – P. 2265-2274.
6. **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.

7. **Kaptay, G.** Modelling equilibrium grain boundary segregation, grain boundary energy and grain boundary segregation transition by the extended Butler equation / G. Kaptay // *Journal of Material Science*. – 2016. – V. 51. – I. 4. – P. 1738-1755.
8. **Nalawade, P.** Green synthesis of gold nanoparticles using glycerol as a reducing agent / P. Nalawade, T. Mukherjee, S. Kapoor // *Advances in Nanoparticles*. – 2013. – V. 2. – № 2. – P. 78-86.
9. **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.
10. **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.
11. **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.
12. **Gupta, R.P.** Lattice relaxation at a metal surface / R.P. Gupta // *Physical Review B*. – 1981. – V. 23. – I. 12. – P. 6265-6270.
13. **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.
14. **Соколов, Д.Н.** О моделировании термических эффектов при взаимодействии зонда сканирующего туннельного микроскопа с образцом / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, П.С. Кутилин, Н.В. Новожилов, О.В. Михайлова, А.С. Антонов // *Нанотехника*. – 2013. – № 2 (34). – С. 78-80.
15. **Колосов, А.Ю.** Моделирование процесса коалесценции наночастиц золота методом Монте-Карло / А.Ю. Колосов, Н.Ю. Сдобняков, П.В. Комаров, Д.Н. Соколов, Т.Ю. Зыков, В.А. Хашин // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2012. – Вып. 4. – С. 129-142.
16. **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 государственный университет, 2018. – 176 с.
17. **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. Пушкар; заявитель и правообладатель 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.
18. **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 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.
19. **Kittel, C.** Introduction to solid state physics: 7th ed. / C. Kittel. – New York: John Wiley & Sons, 1996. – 673 p.

20. **Гордон, А.** Спутник химика. Физико-химические свойства, методики, библиография / А. Гордон, Р. Форд. – М.: Мир, 1976. – 541 с.
21. **Сдобняков, Н.Ю.** Определение фрактальной размерности островковых плёнок золота на слюде / Н.Ю. Сдобняков, Т.Ю. Зыков, А.Н. Базулев, А.С. Антонов // Вестник ТвГУ, серия «Физика». – 2009. – № 41. – Вып. 6. – С. 112-119.
22. **Брылкин, Ю.В.** Фрактальная геометрическая модель микроповерхности / Г.С. Иванов, Ю.В. Брылкин // Геометрия и графика. – 2016. – Т. 4. – № 1. – С. 4-11.

References:

1. **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.
2. **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.
3. **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 // The Physics of Metals and Metallography. – 2019. – V. 120. – I. 6. – P. 578-583.
4. **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 // Transitions JWRI. – 2001. – V. 30. – P. 287-291.
5. **Pellicer, E.** Grain boundary segregation and interdiffusion effects in the nickel–copper alloys: an effective means to improve the thermal stability of nanocrystalline nickel / E. Pellicer, A. Varea, K.M. Sivaraman, et al. // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2011. – V. 3. – I. 7. – P. 2265-2274.
6. **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.
7. **Kaptay, G.** Modelling equilibrium grain boundary segregation, grain boundary energy and grain boundary segregation transition by the extended Butler equation / G. Kaptay // Journal of Material Science. – 2016. – V. 51. – I. 4. – P. 1738-1755.
8. **Nalawade, P.** Green synthesis of gold nanoparticles using glycerol as a reducing agent / P. Nalawade, T. Mukherjee, S. Kapoor // Advances in Nanoparticles. – 2013. – V. 2. – № 2. – P. 78-86.
9. **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.
10. **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.
11. **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.
12. **Gupta, R.P.** Lattice relaxation at a metal surface / R.P. Gupta // Physical Review B. – 1981. – V. 23. – I. 12. – P. 6265-6270.

13. **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.
14. **Sokolov, D.N.** On modeling thermal effects in the interaction of a scanning tunneling microscope probe with a sample / D.N. Sokolov, N.Yu. Sdobnyakov, P.S. Kutilin, N.V. Novozhilov, O.V. Mikhajlova, A.S. Antonov // *Nanotekhnika*. – 2013. – № 2 (34). – P. 78-80. (In Russian).
15. **Koloso, A.Yu.** Simulation of the coalescence process of gold nanoparticles by Monte-Carlo method / A.Yu. Kolosov, N.Yu. Sdobnyakov, P.V. Komarov, D.N. Sokolov, T.Yu. Zykov, V.A. Khashin // *Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials*. – 2012. – I. 4. – P. 129-142. (In Russian).
16. **Sdobnyakov, N.Yu.** The study of thermodynamic and structural characteristics of metal nanoparticles in the processes of melting and crystallization: theory and computer modeling: monograph / N.Yu. Sdobnyakov, D.N. Sokolov. – Tver': Tverckoj gosudarstvenniiy universitet, 2018. – 176 p. (In Russian).
17. **Certificate № 2013610101 Russian Federation.** Computer program for molecular dynamics simulation of nanoclusters: certificate of state registration of a computer program / V.M. Samsonov, A.G. Bembel', M.Yu. Pushkar'; *zayavitel' i pravoobladatel' zayavitel' i pravoobladatel' Federal'noe gosudarstvennoe byudzhethoe obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego professional'nogo obrazovaniya «Tverskoj gosudarstvenniiy universitet»*. – № 2013610101; *zayavl.* 08.11.2012; *zaregistrirvano v reestre programm dlya EVM* 09.01.2013. – 1 p. (In Russian).
18. **Certificate № 2011615692 Russian Federation.** Molecular dynamics simulation and bio-inspired optimization of binary and triple metal nanostructures (Cluster Evolution): certificate of state registration of a computer program / V.S. Myasnichenko; *zayavitel' i pravoobladatel' zayavitel' i pravoobladatel' Federal'noe gosudarstvennoe byudzhethoe obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego professional'nogo obrazovaniya «Altajskij gosudarstvenniiy tekhnicheskij universitet im. I.I. Polzunova»*. – № 2011613732; *zayavl.* 23.05.2011; *zaregistrirvano v reestre programm dlya EVM* 20.06.2011. – 1 p. (In Russian).
19. **Kittel, C.** Introduction to solid state physics: 7th ed. / C. Kittel. – New York: John Wiley & Sons, 1996. – 673 p.
20. **Gordon, A.** The chemist's companion: a handbook of practical data, techniques, and references / A. Gordon, R. Ford. – M.: Mir, 1976. – 541 p. (In Russian).
21. **Sdobnyakov, N.Yu.** Determination of the fractal dimension of island films of gold on mica / N.Yu. Sdobnyakov, T.Yu. Zykov, A.N. Bazulev, A.S. Antonov // *Vestnik TvGU, seriya «Fizika»*. – 2009. – № 41. – I. 6. – P. 112-119. (In Russian).
22. **Brylkin, Yu.V.** Fractal geometric model of microsurface / G.S. Ivanov, Yu.V. Brylkin // *Geometriya i grafika*. – 2016. – T. 4. – № 1. – P. 4-11. (In Russian).

Original paper

COMPUTER MODELS OF DEALLOYING IN BINARY METAL NANOPARTICLES

V.S. Myasnichenko, V.M. Samsonov, N.Yu. Sdobnyakov, A.G. Bembel, S.A. Vasilyev,
A.Yu. Kolosov, K.G. Savina, P.M. Ershov, D.N. Sokolov
Tver State University, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.487

Abstract: Two alternative molecular dynamics models (programs) involving the Gupta (tight-binding) potential have been used to reproduce the dealloying phenomenon in the *Au–Ag* nanoalloy. Program I successively removes *Ag* atoms from the particle surface layer (we simulated nanoparticles

consisting initially of 1500 Au and 1500 Ag atoms). Program II proposes search and removing atoms with lowest specific binding energies. We have found that as a result of dealloying the particle surface layer is really enriched with Au atoms. However the particle core keeps in general the structure of the initial nanoalloy. We have also established that dealloying results in formation a defected particle structure (vacancies, first of all). Presumably, just such an effect yields the porous structure of bigger Au – Ag particles in laboratory experiments on dealloying.

Keywords: dealloying phenomenon, molecular dynamics method, binary metal nanoparticles, segregation, defects, core-shell structures.

Мясниченко Владимир Сергеевич – научный сотрудник кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Самсонов Владимир Михайлович – д.ф.-м.н., профессор кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Сдобняков Николай Юрьевич – к.ф.-м.н., доцент кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Бембель Алексей Глебович – научный сотрудник кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Васильев Сергей Александрович – младший научный сотрудник Управления научных исследований ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Колосов Андрей Юрьевич – научный сотрудник кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Савина Ксения Геннадьевна – студентка 3 курса физико-технического факультета ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Ершов Павел Михайлович – аспирант кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Соколов Денис Николаевич – к.ф.-м.н., научный сотрудник ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Vladimir S. Miasnichenko – Researcher of the General Physics Department, Tver State University

Vladimir M. Samsonov – Dr. Sc., Full Professor, General Physics Department, Tver State University

Nickolay Yu. Sdobnyakov – Ph. D., Docent of the General Physics Department, Tver State University

Alexei G. Bembel – Researcher of the General Physics Department, Tver State University

Sergey A. Vasilyev – Junior Researcher of Management of Scientific Research, Tver State University

Andrey Yu. Kolosov – Researcher of the General Physics Department, Tver State University

Kseniya G. Savina – 3rd year student, Physico-technical Faculty, Tver State University

Pavel M. Ershov – postgraduate student of the General Physics Department, Tver State University

Denis N. Sokolov – Ph. D., Researcher, Tver State University

Поступила в редакцию/received: 15.11.2019; после рецензирования/revised: 28.11.2019; принята/accepted 05.12.2019.