

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**

выпуск 12

ТВЕРЬ 2020

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 журнале «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, 2020. – Вып. 12. – 908 с.

Зарегистрирован Федеральной службой по надзору в сфере связи, информационных технологий и массовых коммуникаций, свидетельство о регистрации СМИ ПИ № ФС77-47789 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. Журнал 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, 2020

© Тверской государственный университет, 2020

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВНУТРЕННЕЙ НАНОПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ И ВНЕШНЕЙ ПОВЕРХНОСТИ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ

Н.Ю. Сдобняков, В.С. Мясниченко, К.Г. Савина, А.Ю. Колосов,  
А.Д. Веселов, А.Н. Базулев, Р.Е. Григорьев, Д.Н. Соколов  
ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»  
170002, Россия, Тверь, Садовый пер., 35  
nsdobnyakov@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.504

**Аннотация:** На примере двух биметаллических наночастиц  $Cu-Pt$  и  $Au-Ag$  исследуется внутренняя структура и внешняя поверхность в процессе избирательной коррозии. Рассматриваются эквиатомные составы с общим числом атомов  $N_{tot} = 3000$ . В процессе избирательной коррозии удалялась половина атомов меди и серебра соответственно. В качестве метода моделирования используется метод Монте-Карло, в рамках схемы Метрополиса. Межатомное взаимодействие описывается потенциалом сильной связи. Как и следовало ожидать, избирательная коррозия приводит к тому, что поверхностный слой частицы обогащается атомами одного из компонентов. 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, наблюдаемых в экспериментах по их избирательной коррозии. Изменение величины удельной поверхности на единицу объема либо веса влияет на адсорбционные и каталитические свойства, а также коррозионную стойкость биметаллических наночастиц.

*Ключевые слова:* избирательная коррозия, бинарные металлические наночастицы, метод Монте-Карло, дефекты, пористость, наносплавы.

### 1. Введение

За последние 5 лет существенно возросло число публикаций, посвященных контролируемому синтезу биметаллических наноструктур определенной формы, имеющих развитую поверхность. Такие наночастицы (НЧ) являются перспективными катализаторами и компонентами энергетических элементов [1, 2]. Поскольку каталитическая реакция обычно протекает только на поверхности НЧ, внутренние атомы не могут активно влиять на характер и скорость данного процесса. Придание поверхности наноматериалов высокой площади имеет решающее значение для их каталитического применения [3]. Нанопористые биметаллические сплавы, такие как  $Au-Ag$  и  $Cu-Pt$ , обладают некоторыми выгодными свойствами, которые могут повысить каталитическую активность и улучшить каталитическую селективность. Биметаллические НЧ часто демонстрируют более высокие каталитические характеристики [4].

Одним из методов получения большой площади поверхности является создание пористых структур. Помимо состава НЧ, важным фактором формирования пористости является размер. НЧ, которые слишком малы, не проявляют пористости при избирательной коррозии. Они обогащаются более благородным металлическим компонентом на поверхности [5]. В процессе избирательной коррозии в наносплавах среднего размера образуются преимущественно нанопористые структуры с преобладанием атомов химически более устойчивого металла [6, 7]. Возможно также формирование Янус-структур и структур типа «ядро-оболочка». Создаются новые теоретические и компьютерные модели, позволяющие описывать и решать проблемы, возникающие в ходе направленного синтеза [8-10].

Однако остается ряд открытых вопросов, связанных с закономерностями и механизмами явления избирательной коррозии, а также стабильностью получаемых наноструктур. Кроме того, структурные превращения в биметаллических НЧ (такие как фазовый переход из ГЦК фазы в икосаэдрическую [11]) могут существенным образом влиять на каталитическую активность. При этом нельзя забывать о взаимосвязи между термодинамическими и структурными характеристиками наносплавов [12]. Адсорбционные и каталитические свойства, а также коррозионная стойкость биметаллических НЧ значительно зависят от величины удельной поверхности на единицу объема либо веса. Удельная поверхность является размерно-зависимой величиной, но в большей степени зависит от развитости поверхности, которая в свою очередь определяется условиями получения материала.

## **2. Постановка задачи и результаты моделирования**

Объектом исследования является биметаллическая НЧ, подвергнутая избирательной коррозии, предметом исследования – особенности формирования её структуры и поверхности, как внутренней, так и внешней. Рассматривались эквиатомные составы с общим числом атомов  $N_{tot} = 3000$ . Известно, что биметаллические наносистемы подвержены поверхностной сегрегации. Так, наиболее стабильные наноструктуры Au–Ag имеют обогащенную серебром поверхность и обогащенный золотом приповерхностный слой [13]. В данной работе упорядочение атомов двух сортов не производилось, их распределение по объёму начальной конфигурации НЧ было равномерным.

В процессе моделирования постепенно удалялись атомы, общим количеством ( $N_{del}$ ) до 1200 (см. Таблицу 1 и 2). Для удаления на каждом шаге итеративного процесса выбирался один атом с наименьшим по модулю значением потенциальной энергии, которая затем

пересчитывалась по всем атомам. Межатомное взаимодействие описывалось потенциалом сильной связи [14]. Под условие наименьшей энергии связи, как правило, подпадал атом серебра (в системе  $Au - Ag$ ) или меди (в  $Cu - Pt$ ). Однако и атом золота или платины с низкой координацией мог быть выбран. В качестве метода моделирования на этапах релаксации структуры использовался классический метод Монте-Карло [15, 16], а методика в целом подробно изложена в работах [17-19].

Таблица 1. Эволюция нанопористой структуры в процессе избирательной коррозии в биметаллической НЧ  $Cu - Pt$ .

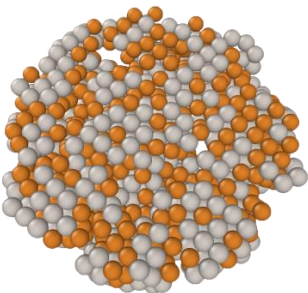
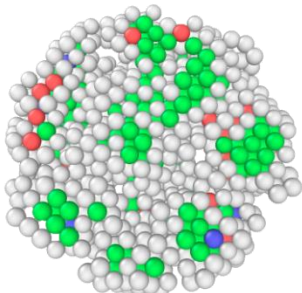
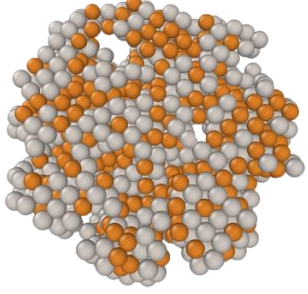
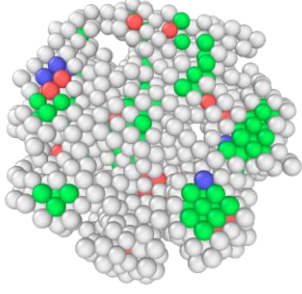
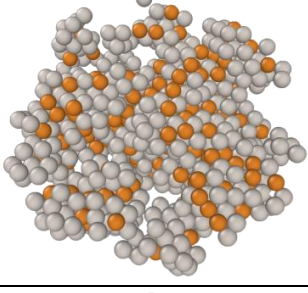
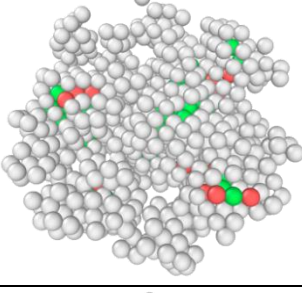
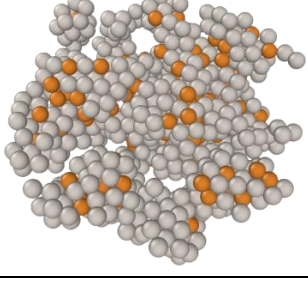
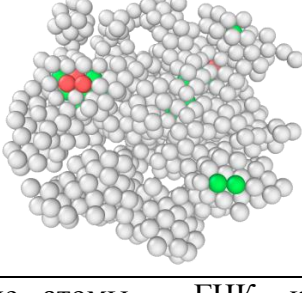
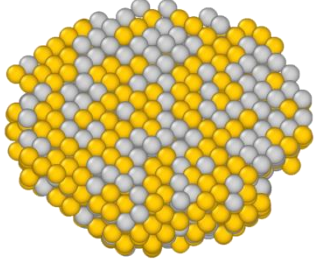
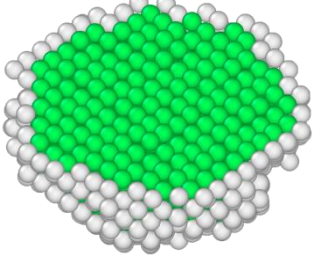
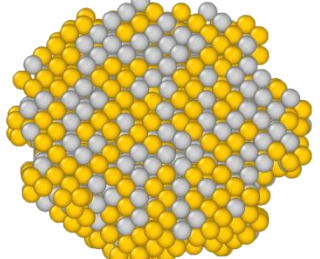
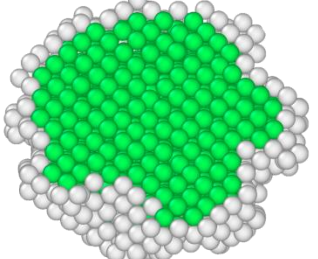
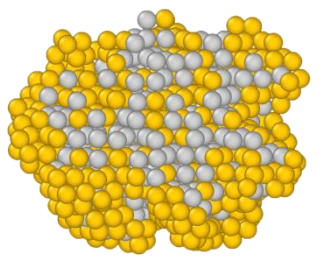
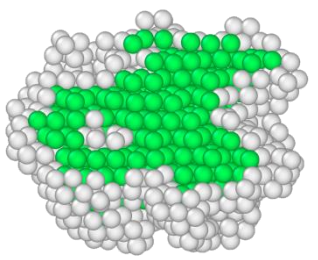
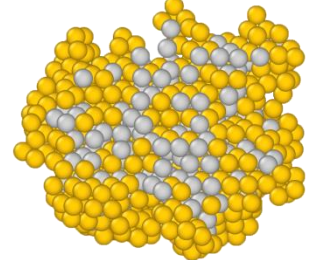
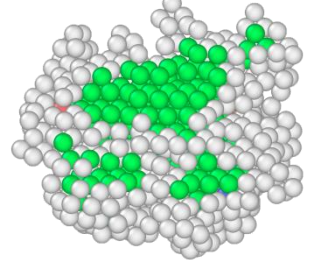
$N_{del}$	Распределение по составу компонент	Распределение по составу фаз
300		
600		
900		
1200		
	Коричневые атомы – медь, серые атомы – платина	Зеленые атомы – ГЦК, красные атомы – ГПУ, синие – ОЦК, белые атомы – нераспознанные

Таблица 2. Эволюция нанопористой структуры в процессе избирательной коррозии в биметаллической НЧ Au – Ag .

$N_{del}$	Распределение по составу компонент	Распределение по составу фаз
300		
600		
900		
1200		
	Желтые атомы – золото, светло-серые атомы – серебро	Зеленые атомы – ГЦК, красные атомы – ГПУ, белые атомы – нераспознанные

В Таблицах 1 и 2 представлена визуализация биметаллической НЧ в сечении плоскостью (экваториальные сечения). Показано распределение по составу компонентов и по составу кристаллических фаз (имеется ввиду локальная структура НЧ). Показана возможность увеличения площади поверхности за счёт внутренних пор при образовании наноканалов, связующих их с внешней поверхностью частицы.

Последовательный анализ распределения компонент и фазового состава биметаллических НЧ в процессе избирательной коррозии может помочь прогнозировать экспериментальные результаты по управляемому

синтезу наноструктурированных материалов [3]. Очевидно, что в процессе избирательной коррозии, наряду с пористой структурой может сформироваться достаточно развитый рельеф поверхности, который при определенных условиях может обладать фрактальными свойствами [20]. Снижение величины удельной поверхности НЧ, в том числе уменьшение пористости, может происходить в процессе отжига при определённой температуре (но ниже температуры плавления обоих компонентов с учетом размерных эффектов [21, 22]).

Как было отмечено ранее, анализ изменения удельной площади поверхности позволяет оценить взаимосвязь между потенциальными каталитическими свойствами и структурными характеристиками НЧ в процессе избирательной коррозии. Рассчитанная по формуле  $S/N^{2/3}$  удельная площадь поверхности НЧ представлена на рис. 1. Здесь величина в делителе  $N^{2/3}$  пропорциональна условному числу поверхностных атомов среди оставшихся. Исходя из полученных данных можно сделать вывод о том, что образование внутренних пор в биметаллической НЧ  $Cu-Pt$  происходит уже в начале процесса коррозии. Имеется достаточно выраженный максимум значения  $S/N^{2/3}$  при  $N_{del}=150$ . При этом в биметаллической НЧ  $Au-Ag$  процесс образования пор начинает происходить более активно только после удаления 900 атомов.

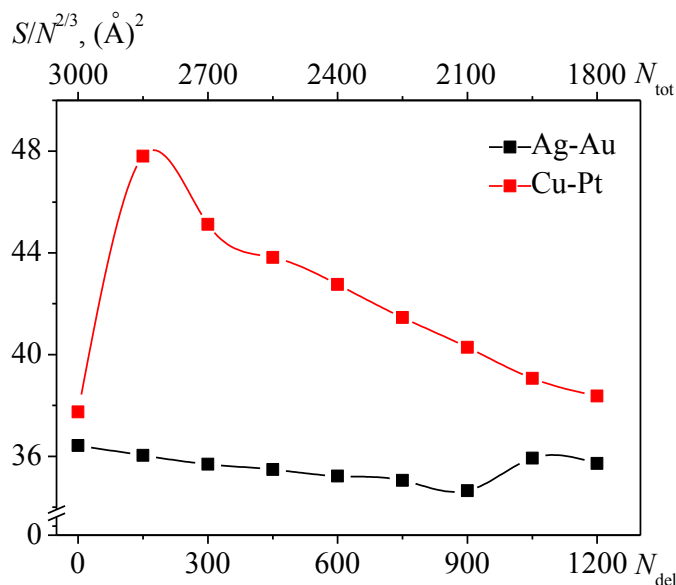


Рис. 1. Зависимость изменения удельной площади поверхности биметаллических НЧ в процессе избирательной коррозии.

При увеличении числа удаляемых атомов до значения  $N_{del}=1500$  для исследуемых биметаллических НЧ  $Cu-Pt$  и  $Au-Ag$  сценарии поведения поверхности принципиально различаются (см. рис. 2). В этом случае доля поверхностных атомов составляет 90% от общего числа атомов в

биметаллической НЧ.

Оценка удельной поверхности  $S/N^{2/3}$  для НЧ  $Au_{1195}Ag_{305}$  дает значение  $44,29 \text{ \AA}^2$ , для  $Cu_{34}Pt_{1466}$  –  $41,58 \text{ \AA}^2$ . Сравнивая эти значения с зависимостями, представленными на рис. 1, видим, что значение удельной поверхности для биметаллической НЧ  $Au-Ag$  возрастает на 16%. При этом продолжается процесс деградации поверхности и образование поверхностных дефектов, рельеф поверхности становится более развитым, что не исключает формирования фрактальных структур [20, 23, 24]. В то же время, для биметаллической НЧ  $Cu-Pt$  наблюдается потеря стабильности основной НЧ и ее распад на отдельные кластеры. Образующиеся кластеры, кроме большого центрального, имеют квазисферическую форму.

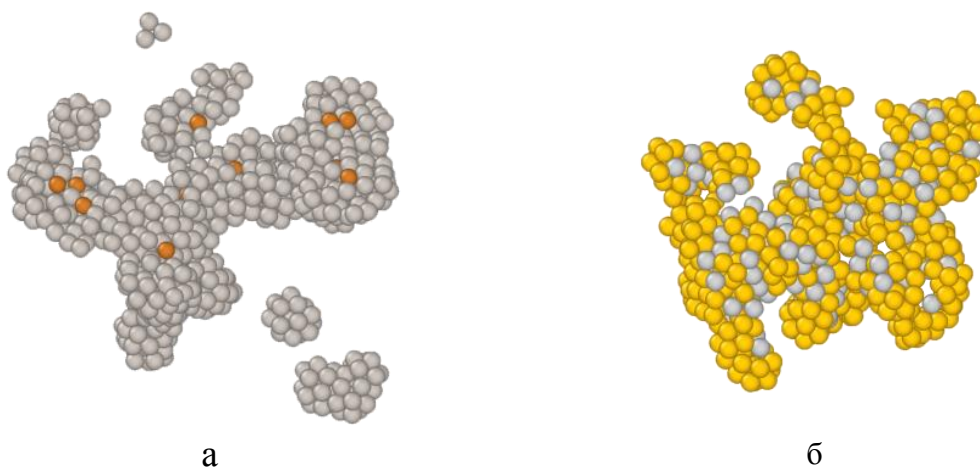


Рис. 2. Внешний вид конечных биметаллических НЧ (агломератов из 1500 атомов), сформированных в процессе избирательной коррозии: а –  $Cu-Pt$ , б –  $Au-Ag$  (цветовые обозначения соответствуют левым столбцам Таблиц 1 и 2).

### 3. Заключение

Проведенные нами исследования позволяют говорить о явлении избирательной коррозии как о факторе, не только обеспечивающем формирование структуры типа «ядро-оболочка», но и дестабилизирующем указанную структуру. Дестабилизация происходит, в том числе за счет формирования развитой пористой структуры и увеличения числа поверхностных дефектов. Можно предположить, что разность поверхностных натяжений (поверхностных энергий) компонентов наносплава и соответствующие размерные зависимости будут оказывать влияние как в процессе роста числа точечных дефектов, так и в процессе их деградации (залечивания) [25, 26]. Таким образом, необходима дальнейшая апробация алгоритмов и компьютерных программ для атомистического моделирования явления избирательной коррозии в



бинарных НЧ, в том числе с использованием альтернативного метода – метода молекулярной динамики [27].

*Исследования выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2020-0007). Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научных проектов № 18-03-00132 и 20-37-70007. Acknowledgments: The reported study was funded by RFBR according to the research projects № 18-03-00132 and 20-37-70007.*

### **Библиографический список:**

1. **Xie, X.** Large-scale synthesis of palladium concave nanocubes with high-index facets for sustainable enhanced catalytic performance / X. Xie, G. Gao, Z. Pan, et al. // Scientific Reports. – 2015. – V. 5. – Art. № 8515. – 5 p. DOI: 10.1038/srep08515.
2. **Li, W.** Alloying effect on performances of bimetallic *Au – Ag* cluster sensitized solar cells / W. Li, F. Chen // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – V. 632. – P. 845-848. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.01.306.
3. **Liu, X.** Synthesis and catalytic properties of bimetallic nanomaterials with various architectures / X. Lie, D. Wang, Y. Li // Nano Today. – 2012. – V. 7. – I. 5. – P. 448-466. DOI: 10.1016/j.nantod.2012.08.003.
4. **Wu, H.** Controlled synthesis of porous *Au / Ag* bimetallic hollow nanoshells with tunable plasmonic and catalytic properties / H. Wu, P. Wang, H. He, et al. // Nano Research. – 2012. – V. 5. – I. 2. – P. 135-144. DOI: 10.1007/s12274-012-0194-5.
5. **Rurainsky, C.** Electrochemical dealloying as a tool to tune the porosity, composition and catalytic activity of nanomaterials / C. Rurainsky, A. Garzon Manjon, F. Hiege, et al. // Journal of Materials Chemistry A. – 2020. – V. 8. – I. 37. – P. 19405-19413. DOI: 10.1039/d0ta04880a.
6. **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. DOI: 10.1021/nl500377g.
7. **Malacrida, P.** Direct observation of the dealloying process of a platinum-yttrium nanoparticle fuel cell cathode and its oxygenated species during the oxygen reduction reaction / P. Malacrida, H.G.S. Casalongue, F. Masini, et al. // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2015. – V. 17. – I. 42. – P. 28121-28128. DOI: 10.1039/C5CP00283D.
8. **El Mel, A.-A.** Unusual dealloying effect in gold/copper alloy thin films: the role of defects and column boundaries in the formation of nanoporous gold / A.-A. El Mel, F. Boukli-Hacene, L. Molina-Luna, et al. // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2015. – V. 7. – I. 4. – P. 2310-2321. DOI: 10.1021/am5065816.
9. **Guisbiers, G.** Influence of nanomorphology on the melting and catalytic properties of convex polyhedral nanoparticles / G. Guisbiers, G. Abudukelimu // Journal of Nanoparticle Research. – 2013. – V. 15. – I. 2. – Art. № 1431. – 12 p. DOI: 10.1007/s11051-013-1431-x.
10. **Erlebacher, J.** Geometric characterization of nanoporous metals / J. Erlebacher, I. McCue // Acta Materialia. – 2012. – V. 60. – I. 17. – P. 6164-6174. DOI: 10.1016/j.actamat.2012.07.059.
11. **Chepkasov, I.V.** Stability and electronic properties of *PtPd* nanoparticles via MD and DFT calculations / I.V. Chepkasov, M.A. Visotin, E.A. Kovaleva, et al. // The Journal of Physical Chemistry C. – 2018. – V. 122. – I. 31. – P. 18070-18076. DOI:

10.1021/acs.jpcc.8b04177.

12. **Rossi, K.** Thermodynamics of *CuPt* nanoalloys / K. Rossi, L. Bartok-Pártay, G. Csányi, F. Baletto // *Scientific Reports*. – 2018. – V. 8. – Art. № 9150. – 9 p. DOI: 10.1038/s41598-018-27308-1.

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

14. **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. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.22.

15. **Metropolis, N.** The Monte Carlo method / N. Metropolis, S. Ulam // *Journal of the American Statistical Association*. – 1949. – V. 44. – I. 247. – P. 335-341. DOI: 10.1080/01621459.1949.10483310.

16. **Свидетельство № 2019661915 Российская Федерация.** Metropolis: свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ / 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.

17. **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. DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.487.

18. **Сдобняков, Н.Ю.** Компьютерное моделирование избирательной коррозии поверхности наночастиц *Cu–Pt* / Н.Ю. Сдобняков, В.М. Самсонов, В.С. Мясниченко и др. // X Международная научная конференция «Химическая термодинамика и кинетика». Великий Новгород: Новгородский государственный университет имени Ярослава Мудрого. – 2020. – С. 195-197.

19. **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. DOI: 10.1088/1742-6596/1658/1/012048.

20. **Сдобняков, Н.Ю.** Применение метода сканирующей туннельной микроскопии для исследования рельефа различной размерности 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.

21. **Сдобняков, Н.Ю.** О взаимосвязи размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации наночастиц металлов / Н.Ю. Сдобняков, С.В. Репчак, В.М. Самсонов и др. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2011. – № 5. – С. 109-112.

22. **Сдобняков, Н.Ю.** Исследование гистерезиса плавления и кристаллизации нанокластеров золота с использованием многочастичного потенциала Гупта / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, В.М. Самсонов, П.В. Комаров. // *Металлы*. – 2012. – № 2. – С. 48-54.

23. **Ruffato, G.** Nanoporous gold plasmonic structures for sensing applications / G. Ruffato, F. Romanato, D. Garoli, S. Cattarin // *Optics Express*. – 2011. – V. 19. – I. 14. – P. 13164-13170. DOI: 10.1364/OE.19.013164.

24. **Garoli, D.** Nanoporous gold leaves: preparation, optical characterization and plasmonic behavior in the visible and mid-infrared spectral regions / D. Garoli, G. Ruffato, P. Zilio, et al.

// Optical Materials Express. – 2015. – V. 5. – I. 10. – P. 2246-2256. DOI: 10.1364/OME.5.002246.

25. **Самсонов, В.М.** О поверхностном натяжении малых объектов / В.М. Самсонов, А.Н. Базулев, Н.Ю. Сдобняков // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения. – 2002 – № 10. – С. 267-271.

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

27. **Свидетельство № 2011615692 Российская Федерация.** 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.

### References:

1. **Xie, X.** Large-scale synthesis of palladium concave nanocubes with high-index facets for sustainable enhanced catalytic performance / X. Xie, G. Gao, Z. Pan, et al. // Scientific Reports. – 2015. – V. 5. – Art. № 8515. – 5 p. DOI: 10.1038/srep08515.

2. **Li, W.** Alloying effect on performances of bimetallic Au – Ag cluster sensitized solar cells / W. Li, F. Chen // Journal of Alloys and Compounds. – 2015. – V. 632. – P. 845-848. DOI: 10.1016/j.jallcom.2015.01.306.

3. **Liu, X.** Synthesis and catalytic properties of bimetallic nanomaterials with various architectures / X. Lie, D. Wang, Y. Li // Nano Today. – 2012. – V. 7. – I. 5. – P. 448-466. DOI: 10.1016/j.nantod.2012.08.003.

4. **Wu, H.** Controlled synthesis of porous Au / Ag bimetallic hollow nanoshells with tunable plasmonic and catalytic properties / H. Wu, P. Wang, H. He, et al. // Nano Research. – 2012. – V. 5. – I. 2. – P. 135-144. DOI: 10.1007/s12274-012-0194-5.

5. **Rurainsky, C.** Electrochemical dealloying as a tool to tune the porosity, composition and catalytic activity of nanomaterials / C. Rurainsky, A. Garzon Manjon, F. Hiege, et al. // Journal of Materials Chemistry A. – 2020. – V. 8. – I. 37. – P. 19405-19413. DOI: 10.1039/d0ta04880a.

6. **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. DOI: 10.1021/nl500377g.

7. **Malacrida, P.** Direct observation of the dealloying process of a platinum-yttrium nanoparticle fuel cell cathode and its oxygenated species during the oxygen reduction reaction / P. Malacrida, H.G.S. Casalongue, F. Masini, et al. // Physical Chemistry Chemical Physics. – 2015. – V. 17. – I. 42. – P. 28121-28128. DOI: 10.1039/C5CP00283D.

8. **El Mel, A.-A.** Unusual dealloying effect in gold/copper alloy thin films: the role of defects and column boundaries in the formation of nanoporous gold / A.-A. El Mel, F. Boukli-Hacene, L. Molina-Luna, et al. // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2015. – V. 7. – I. 4. – P. 2310-2321. DOI: 10.1021/am5065816.

9. **Guisbiers, G.** Influence of nanomorphology on the melting and catalytic properties of convex polyhedral nanoparticles / G. Guisbiers, G. Abudukelimu // Journal of Nanoparticle Research. – 2013. – V. 15. – I. 2. – Art. № 1431. – 12 p. DOI: 10.1007/s11051-013-1431-x.

10. **Erlebacher, J.** Geometric characterization of nanoporous metals / J. Erlebacher, I. McCue

// Acta Materialia. – 2012. – V. 60. – I. 17. – P. 6164-6174. DOI: 10.1016/j.actamat.2012.07.059.

11. **Chepkasov, I.V.** Stability and electronic properties of *PtPd* nanoparticles via MD and DFT calculations / I.V. Chepkasov, M.A. Visotin, E.A. Kovaleva, et al. // The Journal of Physical Chemistry C. – 2018. – V. 122. – I. 31. – P. 18070-18076. DOI: 10.1021/acs.jpcc.8b04177.

12. **Rossi, K.** Thermodynamics of *CuPt* nanoalloys / K. Rossi, L. Bartok-Pártay, G. Csányi, F. Baletto // Scientific Reports. – 2018. – V. 8. – Art. № 9150. – 9 p. DOI: 10.1038/s41598-018-27308-1.

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

14. **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. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.22.

15. **Metropolis, N.** The Monte Carlo method / N. Metropolis, S. Ulam // Journal of the American Statistical Association. – 1949. – V. 44. – I. 247. – P. 335-341. DOI: 10.1080/01621459.1949.10483310.

16. **Certificate № 2019661915 Russian Federation.** Metropolis: certificate of state registration of a computer program / D.N. Sokolov, N.YU. Sdobnyakov, A.YU. Kolosov, P.M. Ershov, S.S. Bogdanov; zayavitel' i pravoobladatel' Federal'noe gosudarstvennoe byudzhethoe obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego obrazovaniya «Tverskoi gosudarstvennyi universitet». – № 2019660847; zayavl. 30.08.2019; zaregistrirovano v reestre programm dlya EVM 11.09.2019. – 1 з. (In Russian).

17. **Myasnichenko, V.S.** Komp'yuternye modeli protsessa izbiratel'noi korrozii binarnykh metallicheskiikh nanochastits [Computer models of dealloying in binary metal nanoparticles] / V.S. Myasnichenko, V.M. Samsonov, N.Yu. Sdobnyakov et al. // Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials. – 2019. – I. 11. | – P. 487-499. (In Russian). DOI: 10.26456/pcascnn/2019.11.487.

18. **Sdobnyakov, N.Yu.** Komp'yuternoe modelirovanie izbiratel'noi korrozii poverkhnosti nanochastits *Cu–Pt* [Computer simulation of surface dealloying of *Cu–Pt* nanoparticles] / N.Yu. Sdobnyakov, V.M. Samsonov, V.S. Myasnichenko et al. // X Mezhdunarodnaya nauchnaya konferentsiya «Khimicheskaya termodinamika i kinetika». Velikii Novgorod: Novgorodskii gosudarstvennyi universitet imeni Yaroslava Mudrogo. – 2020. – P. 195-197. (In Russian).

19. **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. DOI: 10.1088/1742-6596/1658/1/012048.

20. **Sdobnyakov, N.Yu.** Primenenie metoda skaniruyushchei tunnel'noi mikroskopii dlya issledovaniya rel'efa razlichnoi razmernosti zolota na slyude [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. – V. 41. – I. 6. – P. 112-119. (In Russian).

21. **Sdobnyakov, N.Yu.** Correlation between the size-dependent melting and crystallization temperatures of metal nanoparticles / N.Yu. Sdobnyakov, S.V. Repchak, V.M. Samsonov et al. // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2011. – V. 5. – I. 3. – P. 508-511.

22. **Sdobnyakov, N.Yu.** Issledovanie gisterezisa plavleniya i kristallizatsii nanoklasterov

zolota s ispol'zovaniem mnogochastichnogo potentsiala Gupta [The investigation of the structural characteristics of the metal nanoclusters in melting/crystallization process using many-body Gupta potential] / N.Yu. Sdobnyakov, D.N. Sokolov, V.M. Samsonov, P.V. Komarov. // *Metally*. – 2012. – № 2. – P. 48-54. (In Russian).

23. **Ruffato, G.** Nanoporous gold plasmonic structures for sensing applications / G. Ruffato, F. Romanato, D. Garoli, S. Cattarin // *Optics Express*. – 2011. – V. 19. – I. 14. – P. 13164-13170. DOI: 10.1364/OE.19.013164.

24. **Garoli, D.** Nanoporous gold leaves: preparation, optical characterization and plasmonic behavior in the visible and mid-infrared spectral regions / D. Garoli, G. Ruffato, P. Zilio, et al. // *Optical Materials Express*. – 2015. – V. 5. – I. 10. – P. 2246-2256. DOI: 10.1364/OME.5.002246.

25. **Samsonov, V.M.** O poverkhnostnom natyazhenii malykh ob"ektov [On the surface tension of small objects] / V.M. Samsonov, A.N. Bazulev, N.Yu. Sdobnyakov // *Butlerov Communications*. – 2002 – № 10. – P.267-271. (In Russian).

26. **Samsonov, V.M.** Size dependence of the surface energy and surface tension of metal nanoparticles / V.M. Samsonov, A.A. Chernyshova, N.Yu. Sdobnyakov // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*. – 2016. – V. 80. – I. 6. – P. 698-701. DOI: 10.3103/S1062873816060290.

27. **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' Federal'noe gosudarstvennoe byudzhetnoe obrazovatel'noe uchrezhdenie vysshego professional'nogo obrazovaniya «Altajskij gosudarstvennii tekhnicheskij universitet im. I.I. Polzunova». – № 2011613732; zayavl. 23.05.2011; zaregistrirvano v reestre programm dlya EVM 20.06.2011. – 1 p. (In Russian).

*Original paper*

**STUDY OF INTERNAL NANOPOROUS STRUCTURE AND EXTERNAL SURFACE OF  
BIMETALLIC NANOPARTICLES**

N.Yu. Sdobnyakov, V.S. Myasnichenko, K.G. Savina, A.Yu. Kolosov, A.D. Veselov,  
A.N. Bazulev, R.E. Grigoryev, D.N. Sokolov  
*Tver State University, Tver, Russia*

DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.504

**Abstract:** Exemplifying on two bimetallic nanoparticles  $Cu-Pt$  and  $Au-Ag$ , the internal structure and external surface has been investigated in the process of dealloying. Equiatomic compositions with the total number of atoms  $N_{tot} = 3000$  are considered. In the dealloying process half of both the copper and silver atoms were removed. The Monte Carlo method within the Metropolis scheme is used as a simulation method. The interatomic interaction was described by the tight-binding potential. As it was expected, the selective corrosion leads to the fact that the surface layer of the particle is enriched with one of the components atoms. However, the particle core retains the structure of the binary nanoalloy. We also found that as a result of the selective corrosion, a defective structure of the nanoparticle is formed. Accordingly, we assume that it is these defects (mainly vacancies) that lead to the porous structure of larger binary nanoparticles observed in experiments on the dealloying. A change in the specific surface area per unit volume or weight affects the adsorption and catalytic properties, as well as the corrosion resistance of bimetallic nanoparticles.

**Keywords:** dealloying phenomenon, binary metal nanoparticles, Monte-Carlo method, defect, porosity, nanoalloys.

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

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

*Савина Ксения Геннадьевна – студентка 4 курса кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»*

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

*Веселов Алексей Дмитриевич – аспирант кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»*

*Базулев Анатолий Николаевич – к.ф.-м.н., доцент кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»*

*Григорьев Роман Евгеньевич – студент 1 курса магистратуры физико-технического факультета ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»*

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

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

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

*Ksenia G. Savina – 4<sup>th</sup> year student, General Physics Department, Tver State University*

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

*Alexei D. Veselov – postgraduate student, General Physics Department, Tver State University*

*Anatolii N. Bazulev – Ph. D., Docent of General Physics Department, Tver State University*

*Roman E. Grigoryev – 1<sup>st</sup> year graduate student, General Physics Department, Tver State University*

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

Поступила в редакцию/received: 04.09.2020; после рецензирования/revise: 04.10.2020; принята/accepted 11.10.2020.