

**СЦЕНАРИИ СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЯ В
ЧЕТЫРЕХКОМПОНЕНТНЫХ НАНОЧАСТИЦАХ:
АТОМИСТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ**

А.Ю. Колосов, К.Г. Савина, С.А. Вересов, С.В. Серов, Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков
*ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
170002, Россия, Тверь, Садовый пер., 35
nsdobnyakov@mail.ru*

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.432

Аннотация: Рассмотрены сценарии структурообразования в четырехкомпонентных наночастицах. В качестве объектов исследования выступали наночастицы *Au-Cu-Pd-Pt*, содержащие $N=400, 800, 1200, 1600, 2000, 4000$ атомов стехиометрического состава $Au_3CuPd_{12}Pt_4$. Использовались два альтернативных метода моделирования: молекулярной динамики и Монте-Карло. Взаимодействие между атомами описывалось потенциалом сильной связи. Определены температуры фазовых переходов для исследуемых наночастиц. Установлено, что температуры плавления и кристаллизации, зависят как от размера наночастиц, так и от скорости изменения температуры (при использовании метода молекулярной динамики). Скорость плавления наночастиц незначительно оказывает свое влияние на значение температуры плавления, тогда как увеличение скорости охлаждения существенно уменьшает температуру кристаллизации и замедляет процессы сегрегации. Проведено моделирование процесса коалесценции двух четырехкомпонентных наночастиц. В процессе коалесценции значительного перемешивания атомов разных сортов не происходит при использовании метода Монте-Карло, что приводит к некоторой остановке роста перешейка в точке контакта, в отличие от использования метода молекулярной динамики, где рост перешейка идет постепенно.

Ключевые слова: метод молекулярной динамики, метод Монте-Карло, потенциал сильной связи, четырехкомпонентные наночастицы, структурообразование, температуры плавления и кристаллизации.

1. Введение

Исследования поверхностной сегрегации и структурных преобразований в четырехкомпонентных наносистемах имеют важное значение не только для экспериментального получения наносплавов благородных металлов, но и для дальнейшего изучения их свойств [1]. Однако имеющиеся исследования сосредоточены только на экспериментальной подготовке наночастиц, а не на их структуре и стабильности. Понимание структурных превращений в четырехкомпонентных наночастицах открывает возможности к исследованию более сложных многокомпонентных наночастиц. Алгоритмы отжига достаточно часто используются для исследования структурных превращений и закономерностей сегрегации в наночастицах [2, 3], в работе [4] такой алгоритм был применен к четырехкомпонентным наночастицам для исследования стабильности и закономерностей сегрегации сплава *Au-Cu-Pd-Pt* с учетом размерного эффекта. Было

установлено, что атомы *Cu* и *Au* стремятся занять поверхность, атомы *Pt* преимущественно занимают средние слои, а атомы *Pd* стремятся сегрегировать во внутренние слои. Кроме того, для атомов *Au* характерна более сильная поверхностная сегрегация, чем для атомов *Cu*.

В настоящее время активно проводятся исследования различных аспектов в закономерностях и механизмах сегрегации в многокомпонентных металлических наночастицах [5, 6]. В частности применяются и методы первопринципного моделирования, прежде всего – DFT (density functional theory). Однако, речь идет о рассмотрении единственного примесного атома (single-atom alloys) на поверхности слоя, состоящего из атомов другого сорта [7]. Вместе с тем, в литературе отмечается, что даже на современном этапе развития компьютерной техники DFT является очень затратным методом с точки зрения необходимого для реализации времени моделирования (computationally expensive and time-consuming [8]). Соответственно, в [8] для предсказания энергии сегрегации предлагается использовать метод машинного обучения, отвечающий моделированию системы на атомистическом уровне. Однако, даже в этой работе рассматривается только случай одноатомного сплава.

2. Методология моделирования

В данной работе в качестве объекта исследования для изучения структуры четырехкомпонентных наночастиц нами была выбрана наносистема *Au-Cu-Pd-Pt* со стехиометрическим составом $Au_3CuPd_{12}Pt_4$. Для описания межатомного взаимодействия использовался потенциал сильной связи (ПСС), параметры которого представлены в Таблице 1 [9]. Для вычисления перекрестных параметров использовалось правило Лоренца-Бертло, предложенное для бинарных металлических наночастиц и апробированное в [10-12].

Таблица 1. Параметры ПСС для наносистемы *Au-Cu-Pd-Pt*.

Металл	A , эВ	ζ , эВ	p	q	r_0 , Å
<i>Au</i>	0,2061	1,790	10,229	4,036	2,8838
<i>Cu</i>	0,0855	1,224	10,960	2,278	2,5560
<i>Pd</i>	0,1746	1,718	10,867	3,742	2,7511
<i>Pt</i>	0,2975	2,695	10,612	4,004	2,7746
<i>Au-Cu</i>	0,1328	1,4802	10,595	3,157	2,7199
<i>Au-Pd</i>	0,1897	1,7536	10,548	3,889	2,8175
<i>Au-Pt</i>	0,2476	2,1964	10,421	4,020	2,8292
<i>Pd-Cu</i>	0,1222	1,4501	10,914	3,010	2,6536
<i>Pd-Pt</i>	0,2279	2,1518	10,740	3,873	2,7629
<i>Pt-Cu</i>	0,1595	1,8162	10,786	3,141	2,6653

Для изучения структуры четырехкомпонентных наночастиц $Au-Cu-Pd-Pt$, а также для более точного определения температуры фазовых переходов, проводился анализ наличия кристаллических фаз (ГЦК, ГПУ, ОЦК, ИК ядер) методом сопоставления полиэдрических шаблонов с помощью программы OVITO [13]. Для параметра обрезки RMSD (root-mean-square deviation), использовалось значение 0,155.

3. Описание результатов

Молекулярно-динамическое моделирование (МД) проводилось с помощью ПО собственной разработки, впервые апробированной в [14], осуществлялся нагрев исследуемой наносистемы от 300 до 1500 К, после чего происходило охлаждение до 300 К. Наночастицы $Au-Cu-Pd-Pt$ были представлены несколькими размерами от 2 до 5 нм и количеством атомов $N = 400, 800, 1200, 1600, 2000, 4000$. Нагрев и охлаждение происходили с различными скоростями 0,25 К/пс, 0,5 К/пс, 0,75 К/пс (см. рис. 1). Анализируя полученные результаты, можно сделать вывод, что размерное несоответствие составляющих наночастицу атомов значительно влияет на процессы сегрегации. В частности было установлено, что сегрегация атомов золота к поверхности более выражена, чем у остальных атомов, однако образование поверхностного монослоя не происходит. При этом стоит отметить, что атомы палладия и меди стремятся распределиться равномерно по всему объему наночастицы, в отличие от атомов платины, которые занимают внутреннюю и приповерхностную часть, как было показано нами ранее в работе [15]. Однако заметим, что, несмотря на то, что во всех случаях система кристаллизовалась, скорость изменения температуры влияет на конечную структуру. При увеличении скорости кристаллизации структура становится более «рыхлой», а количество атомов, нераспознанных с помощью метода полиэдральных шаблонов, растет. Таким образом, например, для системы $Au_{600}-Cu_{200}-Pd_{2400}-Pt_{800}$ при скорости 0,25 К/пс доля атомов принадлежащих ГЦК решетке – 43%, ГПУ – 27,1%, ОЦК – 0,1%, нераспознанных – 29,9%, тогда как для скорости 0,75 К/пс доля атомов ГЦК – 33,9%, ГПУ – 30,3%, ОЦК – 2,1%, нераспознанных – 33,8%. Это связано с тем, что температура кристаллизации довольно сильно зависит от скорости охлаждения наносистемы.

На рис. 2 представлены температурные зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии для наносистемы $Au_{600}-Cu_{200}-Pd_{2400}-Pt_{800}$ при различных скоростях изменения температуры. Видно, что на начало процесса плавления скорость изменения температуры существенно не влияет, изменяется лишь угол кривой, незначительно увеличивая величину $\Delta T_m = T_m^{end} - T_m^{start}$, однако такое нельзя

сказать о процессе кристаллизации. Скорость охлаждения не только влияет на угол калорической кривой и величину $\Delta T_c = T_c^{start} - T_c^{end}$, но и на значение температуры кристаллизации.

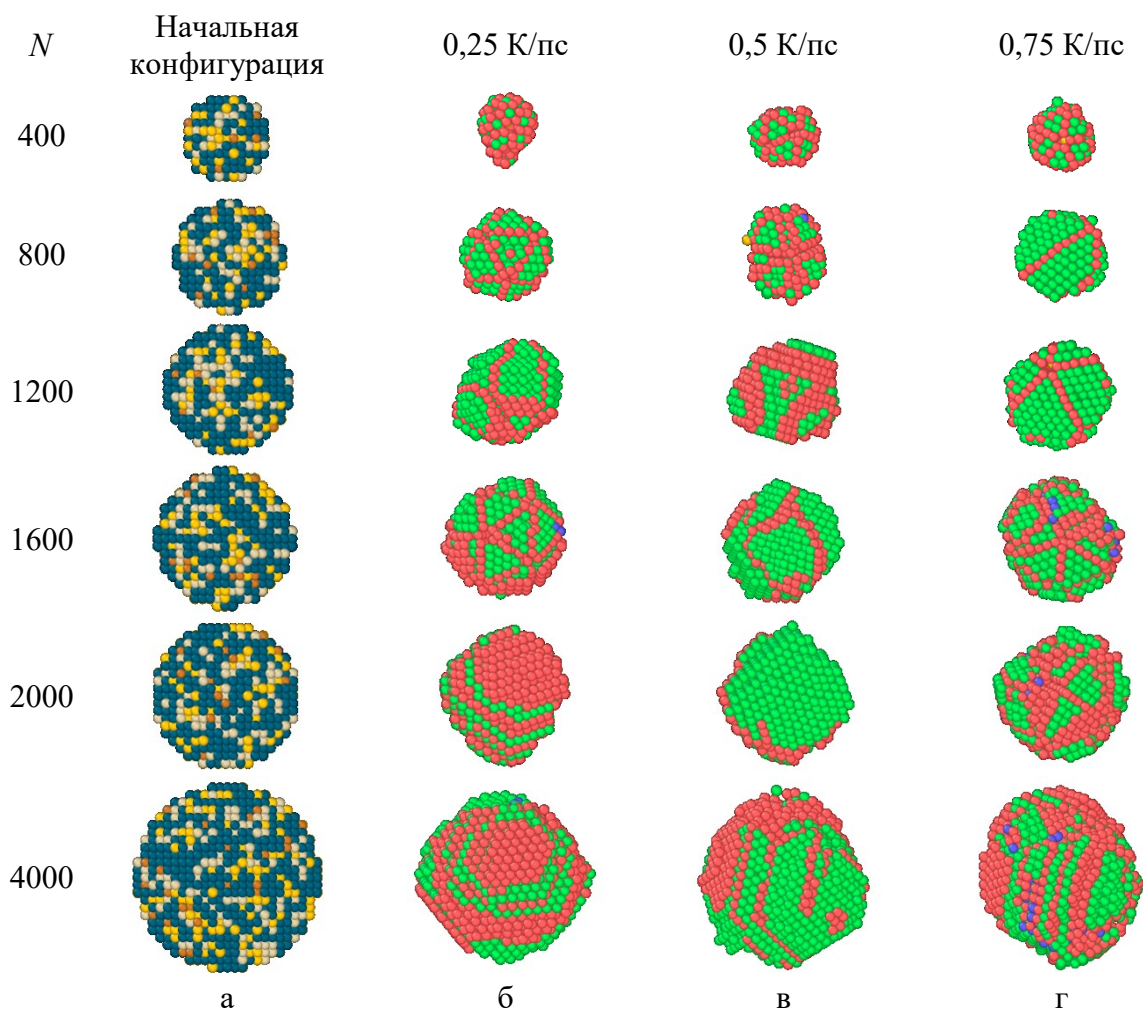


Рис. 1. Начальные и конечные конфигурации (фазы) наносистем $Au-Cu-Pd-Pt$ с различным количеством атомов при температуре 300 К для различных скоростей. Вкладка (а): желтые атомы – золото, коричневые – медь, синие – палладий, серые – платина. Вкладки (б, в, г): зеленые – ГЦК структура, красные – ГПУ, синие – ОЦК, желтые – ИК ядра.

Разница между T_c^{start} при 0,25 К/пс и 0,75 К/пс составляет более 100 К. Такое поведение становится более выраженным для многокомпонентных наносистем, независимо от их состава и количества атомов, что довольно сильно влияет на разнообразие получаемых структур и их свойства. Так при скорости 0,75 К/пс атомы золота хоть все же и имеют выраженную сегрегацию к поверхности, но встречаются в ядре в большем количестве, нежели при скорости 0,25 К/пс. Такое поведение многокомпонентных наносистем может иметь положительное значение в вопросах управления получаемой структурой.

На рис. 3 и в Таблице 2 показана зависимость температур плавления и кристаллизации от количества атомов в наносистемах $Au-Cu-Pd-Pt$ при скорости 0,25 К/пс. Из графика видно, что размерный эффект значительно уменьшается после 2000 атомов, а температуры плавления и кристаллизации колеблются возле равновесных величин в 1075 К и 820 К соответственно.

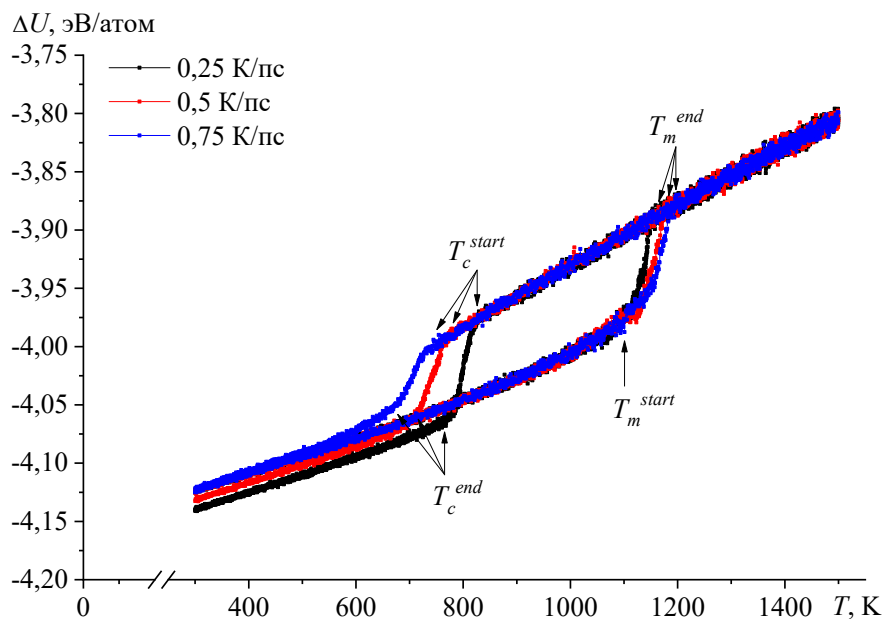


Рис. 2. Зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии от температуры для наносистемы $Au_{600}-Cu_{200}-Pd_{2400}-Pt_{800}$ в процессах плавления и кристаллизации для различных шагов по температуре. МД метод.

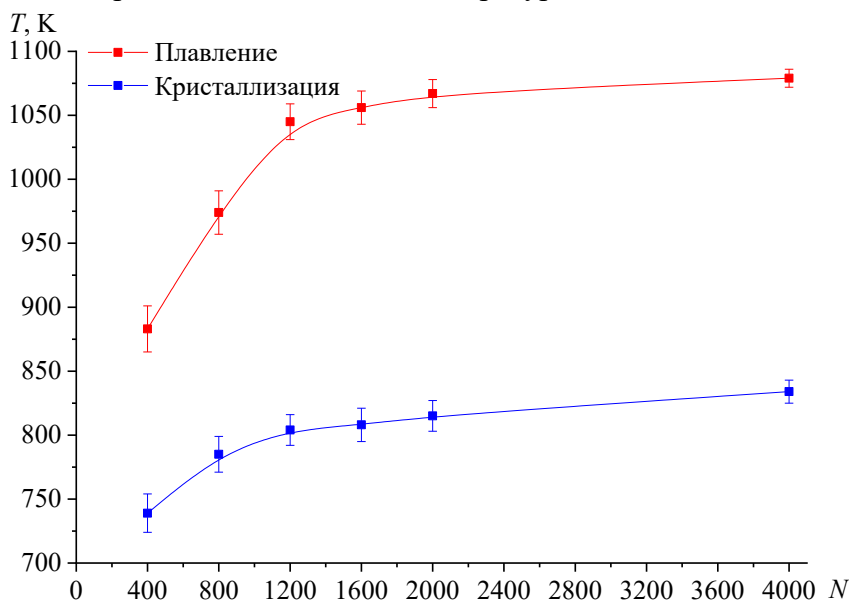


Рис. 3. Размерная зависимость температур плавления и кристаллизации в наносистемах $Au-Cu-Pd-Pt$ со стехиометрическим составом $Au_3CuPd_{12}Pt_4$. Скорость изменения температуры 0,25 К/пс.

Таблица 2. Температуры плавления и кристаллизации* для различного количества атомов в наносистеме $Au-Cu-Pd-Pt$. Скорость изменения температуры 0,25 К/пс.

T_m К	T_c К	N
883±18	739±15	400
974±17	785±14	800
1045±14	804±12	1200
1056±13	808±13	1600
1067±11	815±12	2000
1079±7	834±9	4000

* Представлены усредненные результаты серии экспериментов. С уменьшением размера системы погрешность расчетов (разброс значений в серии экспериментов) может достигать 3%.

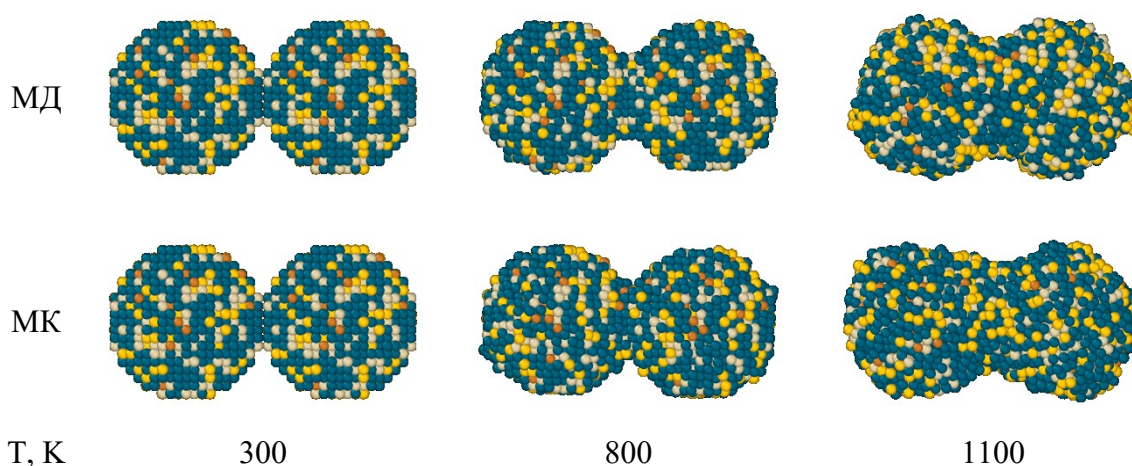


Рис. 4. Сравнение эволюции наносистемы $Au_{600}-Cu_{200}-Pd_{240}-Pt_{800}$ в процессе коалесценции, показанные в начале плавления при различных температурах. Цвета сортов атомов соответствуют рис. 1.

С целью верификации закономерностей структурообразования дополнительно было проведено моделирование процесса коалесценции двух одинаковых наночастиц $Au_{300}-Cu_{100}-Pd_{120}-Pt_{400}$ с общим количеством атомов $N = 4000$ посредством метода МД со скоростью 0,25 К/пс и метода Монте-Карло (МК) [16] с шагом по температуре 0,25 К и 10^7 шагов МК. На рис. 4 изображена эволюция наносистемы в процессе коалесценции при различных температурах. Анализируя полученные данные, видно, что значения температур начала процессов плавления и кристаллизации при использовании альтернативных методов моделирования (МК и МД) хорошо согласуются друг с другом (см. рис. 5, 6).

Однако диффузионные процессы в перешейке в интервале температур от 300 до 800 К не приводят к значительному перемешиванию атомов разных типов при моделировании методом МК. Поэтому рост двугранного угла временно останавливается, достигнув равновесного значения $\psi \approx 105^\circ$ (см. рис. 7), тогда как при моделировании методом МД

рост двугранного угла идет постепенно. Также следует отметить, что повышение температуры не приводит к уменьшению потенциальной части удельной внутренней энергии как это наблюдалось для биметаллических наночастиц. Перед точкой плавления на калорической кривой происходит скачок, который соответствует резкому увеличению двугранного угла и напряжению в решетке двух наночастиц (см. рис. 5).

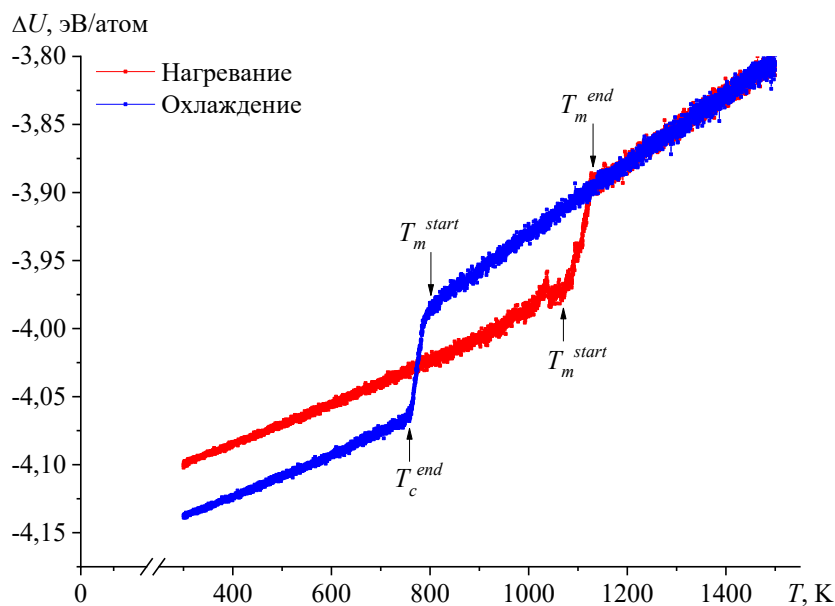


Рис. 5. Зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии от температуры для наносистемы $Au_{600} - Cu_{200} - Pd_{2400} - Pt_{800}$ в процессе коалесценции и последующей кристаллизации. МД метод.

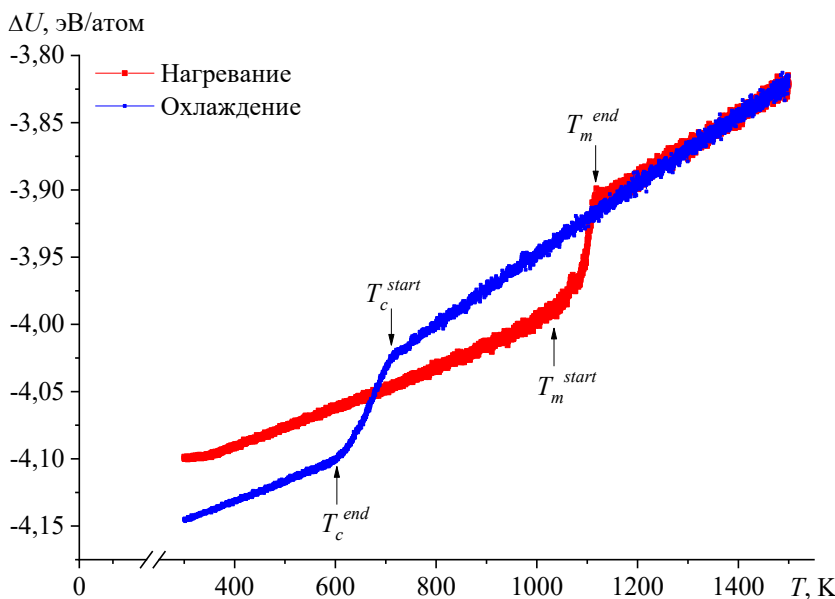


Рис. 6. Зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии от температуры для наносистемы $Au_{600} - Cu_{200} - Pd_{2400} - Pt_{800}$ в процессе коалесценции и последующей кристаллизации. МК метод.

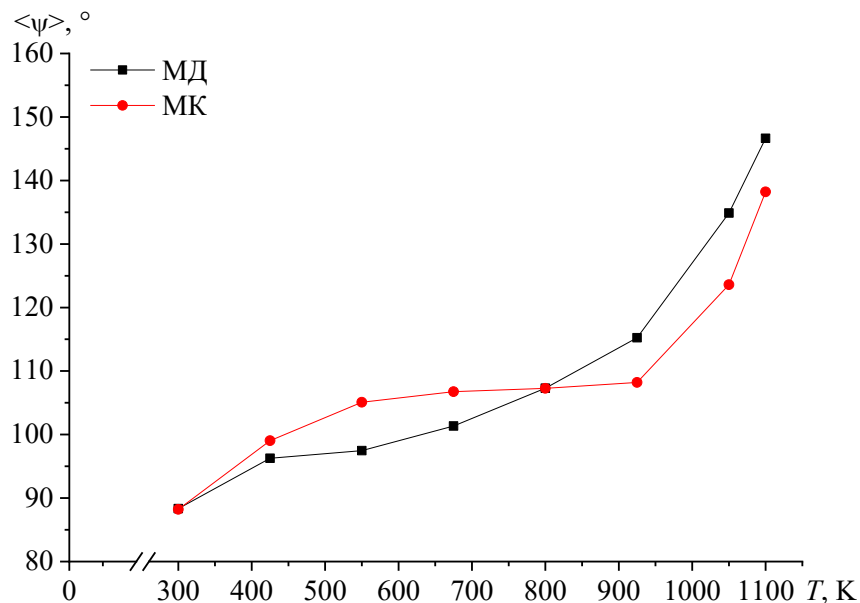


Рис. 7. Зависимость двугранного угла от температуры в процессе коалесценции для наносистемы $Au_{600}-Cu_{200}-Pd_{2400}-Pt_{800}$. Черная кривая – метод МД, красная – МК.

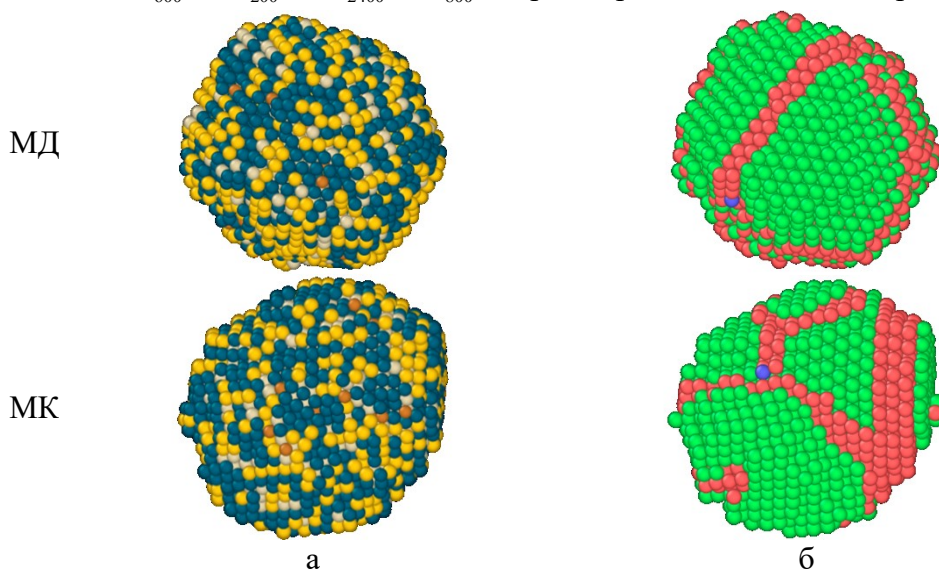


Рис. 8. Конечные конфигурации наносистемы $Au_{600}-Cu_{200}-Pd_{2400}-Pt_{800}$ после коалесценции. Показаны мгновенные конфигурации наносистемы при 300 К и структурный анализ. Цвета атомов соответствуют рис. 1.

Несмотря на более низкую температуру кристаллизации и высокое значение параметра $\Delta T_c = T_c^{start} - T_c^{end}$ (в два раза больше чем у МД) для наносистемы, полученной методом МК, конечная структура является оптимальной (см. рис. 8), а потенциальная часть удельной внутренней энергии наночастицы на 0,01 эВ/атом ниже.

4. Заключение

Проведено моделирование наносистем $Au-Cu-Pd-Pt$ со

стехиометрическим составом $Au_3CuPd_{12}Pt_4$ для различных скоростей изменения температуры и различных размеров методом молекулярной динамики. Установлено, что при повышении скорости изменения температуры для четырехкомпонентных наносистем значительно уменьшается температура кристаллизации, а также ослабевают сегрегационные процессы. Появляется большее число атомов не участвующих в процессе кристаллизации. Такое поведение может служить положительным механизмом управления структурой в процессе синтеза многокомпонентных наносистем, однако технологически может быть затруднительным контроль параметров эксперимента и реализации определенного сценария.

По результатам серий компьютерных экспериментов было установлено, что для наносистем, содержащих более 2000 атомов размерный эффект температур плавления и кристаллизации заметно ослабевает. Также, влиянию скорости изменения температуры на процессы кристаллизации были посвящены работы [17, 18], а размерный эффект рассматривался более подробно в [19, 20].

Проведено моделирование процесса коалесценции двух четырехкомпонентных наночастиц двумя альтернативными методами: МК и МД. Результаты моделирования находятся в хорошем согласии. В процессе коалесценции значительного перемешивания атомов разных сортов не происходит при использовании МК метода, что приводит к некоторой остановке роста перешейка в точке контакта, в отличие от МД, где рост перешейка идет постепенно. Также следует отметить, что в отличие от коалесценции биметаллических частиц, где потенциальная часть удельной внутренней энергии может быть постоянной или даже падать, при росте двугранного угла на достаточно большом интервале температур, в четырехкомпонентной системе $Au-Cu-Pd-Pt$ наблюдается лишь скачок перед температурой плавления, вызванный напряжением в кристаллической решетке.

Исследования выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2023-0006). Авторы благодарят проф. В.М. Самсонова за обсуждение отдельных результатов.

Библиографический список:

1. **Lu, X.-Z.** Structural optimization and segregation behavior of quaternary alloy nanoparticles based on simulated annealing algorithm / X.-Z. Lu, G.-F. Shao, L.-Y. Xu et al. // Chinese Physics B. – 2016. – V. 25. – № 5. – Art. № 053601. – 8 p. DOI: 10.1088/1674-1056/25/5/053601.
2. **Myasnichenko, V.** Simulated annealing method for metal nanoparticle structures optimization / V. Myasnichenko, L. Kirilov, R. Mikhov et al. // In: Advanced Computing in Industrial Mathematics. BGSIAM 2017. Studies in Computational Intelligence; ed. by K. Georgiev, M. Todorov, I. Georgiev. – 2019. – V. 793. – P. 277-289. DOI: 10.1007/978-3-319-97277-0_23.

3. **Myasnichenko, V.** Monte Carlo approach for modeling and optimization of one-dimensional bimetallic nanostructures / V. Myasnichenko, N. Sdobnyakov, L. Kirilov et al. // *Lecture Notes in Computer Science. Conference paper: International Conference on Numerical Methods and Applications, 20-24 August 2018. Borovets, Bulgaria.* – 2019. – V. 11189. – P. 133-141. DOI: 10.1007/978-3-030-10692-8_15.
4. **Самсонов, В.М.** Поверхностные характеристики, структура и стабильность нанометровых микрочастиц / В.М. Самсонов, С.Д. Муравьев, А.Н. Базулев // *Журнал физической химии.* – 2000. – Т. 74. – № 11. – С. 1971-1976.
5. **Xu, Y.** Element segregation and thermal stability of Ni–Rh nanoparticles / Y. Xu, G. Wang, P. Qian, Y. Su // *Journal of Solid State Chemistry.* – 2022. – V. 311. – Art. № 123096. DOI: 10.1016/j.jssc.2022.123096.
6. **Sun, M.** Chemically driven phase segregation of alloy nanoparticles: a versatile route to dual-plasmonic gold@copper chalcogenide heteronanostructures / M. Sun, Z. Wang, H. Wang // *Chemistry of Materials.* – 2022. – V. 34. – I. 4. – P. 1965-1975. DOI: 10.1021/acs.chemmater.1c04451.
7. **Wang, Q.** Mapping surface segregation of single-atom Pt dispersed in M surfaces (M = Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Co, Rh and Ir) under hydrogen pressure at various temperatures / Q. Wang, B. Zhu, F. Tielens et al. // *Applied Surface Science.* – 2021. – V. 548. – Art. № 149217. – 10 p. DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.149217.
8. **Salem, M.** Predicting segregation energy in single atom alloys using physics and machine learning / M. Salem, M.J. Cowan, G. Mpourmpakis // *ACS Omega.* – 2022. – V. 7. – I. 5. – P. 4471-4481. DOI: 10.1021/acsomega.1c06337.
9. **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.
10. **Paz Borbón, L.O.** Computational studies of transition metal nanoalloys / L.O. Paz Borbón // *Doctoral Thesis accepted by University of Birmingham, United Kingdom.* – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2011. – 155 p. DOI: 10.1007/978-3-642-18012-5.
11. **Bogdanov, S.** Molecular dynamics simulation of the formation of bimetallic core-shell nanostructures with binary Ni–Al nanoparticle quenching / S. Bogdanov, V. Samsonov, N. Sdobnyakov et al. // *Journal of Materials Science.* – 2022. – V. 57. – I. 28. – P. 13467-13480. DOI: 10.1007/s10853-022-07476-2.
12. **Мясниченко, В.С.** Моделирование процессов структурообразования в биметаллических наносплавах различного состава / В.С. Мясниченко, Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов и др. // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов.* – 2017. – Вып. 9. – С. 323-329. DOI: 10.26456/pcasenn/2017.9.323.
13. **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. – I. 1. – P. 015012-1-015012-7. DOI: 10.1088/0965-0393/18/1/015012.
14. **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. DOI: 10.26456/skb.2021.168.
15. **Вересов, С.А.** К вопросу изучения процессов структурообразования в четырехкомпонентных наночастицах / С.А. Вересов, К.Г. Савина, А.Д. Веселов и др. // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов.* – 2022. – Вып. 14. – С. 371-382. DOI: 10.26456/pcasenn/2022.14.371.
16. **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.
17. **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.
18. **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. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.121895.
19. **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. DOI: 10.1134/S0207352818120168.
20. **Сдобняков, Н.Ю.** О взаимосвязи между размерными зависимостями температур плавления и кристаллизации для металлических наночастиц / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, А.Н. Базулев и др. // *Расплавы.* – 2012. – №5. – С. 88-94.

References:

1. Lu X.-Z., Shao G.-F., Xu L.-Y. et al. Structural optimization and segregation behavior of quaternary alloy nanoparticles based on simulated annealing algorithm, *Chinese Physics B*, 2016, vol. 25, no. 5, art. no. 053601, 8 p. DOI: 10.1088/1674-1056/25/5/053601.
2. Myasnichenko V., Kirilov L., Mikhov R., Fidanova S., Sdobnyakov N. Simulated annealing method for metal nanoparticle structures optimization, *Advanced Computing in Industrial Mathematics*. BGSIAM 2017. Studies in Computational Intelligence, ed. by K. Georgiev, M. Todorov, I. Georgiev, 2019, vol. 793, pp. 277-289. DOI: 10.1007/978-3-319-97277-0_23.
3. Myasnichenko V., Sdobnyakov N., Kirilov L., Mikhov R., Fidanova S. Monte Carlo approach for modeling and optimization of one-dimensional bimetallic nanostructures, *Lecture Notes in Computer Science. Conference paper: International Conference on Numerical Methods and Applications*, 20-24 August 2018, Borovets, Bulgaria, 2019, vol. 11189, pp. 133-141. DOI: 10.1007/978-3-030-10692-8_15.
4. Samsonov V.M., Murav'ev S.D., Bazulev A.N. Surface characteristics, structure, and stability of nanosized particles, *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2000, vol. 74, issue 11, pp. 1791-1795.
5. Xu Y., Wang G., Qian P., Su Y. Element segregation and thermal stability of Ni–Rh nanoparticles, *Journal of Solid State Chemistry*, 2022, vol. 311, art. no 123096. DOI: 10.1016/j.jssc.2022.123096.
6. Sun M., Wang Z., Wang H. Chemically driven phase segregation of alloy nanoparticles: a versatile route to dual-plasmonic gold@copper chalcogenide heteronanostructures, *Chemistry of Materials*, 2022, vol. 34, issue 4, pp. 1965-1975. DOI: 10.1021/acs.chemmater.1c04451.
7. Wang Q., Zhu B., Tielens F. et al. Mapping surface segregation of single-atom Pt dispersed in M surfaces (M = Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Co, Rh and Ir) under hydrogen pressure at various temperatures, *Applied Surface Science*, 2021, vol. 548, art. no. 149217, 10 p. DOI: 10.1016/j.apsusc.2021.149217.
8. Salem M., Cowan M.J., Mpourmpakis G. Predicting segregation energy in single atom alloys using physics and machine learning, *ACS Omega*, 2022, vol. 7, issue 5, pp. 4471-4481. DOI: 10.1021/acsomega.1c06337.
9. Cleri F., Rosato V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys, *Physical Review B*, 1993, vol. 48, issue 1, pp. 22-33. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.22.
10. Paz Borbón L.O. *Computational studies of transition metal nanoalloys*. Doctoral Thesis accepted by University of Birmingham, United Kingdom. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 2011, 155 p. DOI: 10.1007/978-3-642-18012-5.
11. Bogdanov S., Samsonov V., Sdobnyakov N. et al. Molecular dynamics simulation of the formation of bimetallic core-shell nanostructures with binary Ni–Al nanoparticle quenching, *Journal of Materials Science*, 2022, vol. 57, issue 28, pp. 13467-13480. DOI: 10.1007/s10853-022-07476-2.
12. Myasnichenko V.S., Sdobnyakov N.Yu., Kolosov A.Yu. et al. Modelirovanie protsessov strukturoobrazovaniya v bimetallicheskih nanosplavakh razlichnogo sostava [Modeling of processes of structure formation in bimetallic nanoalloys of different composition], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2017, issue 9, pp. 323-329. DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.323. (In Russian).
13. Stukowski A. Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the open visualization tool, *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, 2010, vol. 18, issue 1, pp. 015012-1-015012-7. DOI: 10.1088/0965-0393/18/1/015012.
14. Sdobnyakov N.Yu., Kolosov A.Yu., Bogdanov S.S. *Modelirovanie protsessov koalestsentsii i spekaniya v mono- i bimetallicheskih nanosistemakh: monografiya* [Simulation of the processes of coalescence and sintering in mono- and bimetallic nanosystems: monograph]. Tver, Tver State University Publ., 2021, 168 p. DOI: 10.26456/skb.2021.168. (In Russian).
15. Veresov S.A., Savina K.G., Veselov A.D. et al. K voprosu izucheniya protsessov strukturoobrazovaniya v chetyrekhkomponentnykh nanochastitsakh [To the problem of investigating the processes of structure formation in four-component nanoparticles], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2022, issue 14, pp. 371-382. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.371.
16. Sokolov D.N., Sdobnyakov N.Yu., Kolosov A.Yu., Ershov P.M., Bogdanov S.S. *Metropolis*. Certificate RF, no. 2019661915, 2019. (In Russian).
17. Samsonov V.M., Talyzin I.V., Samsonov M.V. On the effect of heating and cooling rates on the melting and crystallization of metal nanoclusters, *Technical Physics*, 2016, vol. 61, issue 6, pp. 946-949. DOI: 10.1134/S1063784216060207.
18. Sdobnyakov N.Yu., Myasnichenko V.S., San C.-H., et al. Simulation of phase transformations in titanium nanoalloy at different cooling rates, *Materials Chemistry and Physics*, 2019, vol. 238, art. no 121895, 9 p. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.121895.

19. Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Yu., Myasnichenko V.S. et al. A Comparative analysis of the size dependence of the melting and crystallization temperatures in silver nanoparticles via the molecular dynamics and Monte-Carlo methods, *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Technique*, 2018, vol. 12, issue 6, pp. 1206-1209. DOI: 10.1134/S1027451018050671.
20. Sdobnyakov N.Yu., Sokolov D.N., Bazulev A.N. et al. Relation between the size dependences of the melting and crystallization temperatures of metallic nanoparticles, *Russian Metallurgy (Metally)*, 2013, no. 2, pp. 100-105. DOI: 10.1134/S0036029513020110.

Original paper

**SCENARIOS OF STRUCTURE FORMATION IN FOUR-COMPONENT
NANOPARTICLES: ATOMISTIC SIMULATION**

A.Yu. Kolosov, K.G. Savina, S.A. Veresov, S.V. Serov, D.N. Sokolov, N.Yu. Sdobnyakov
Tver State University, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.432

Abstract: Scenarios of structure formation in four-component nanoparticles are considered. The objects of study were *Au-Cu-Pd-Pt* nanoparticles containing $N = 400, 800, 1200, 1600, 2000, 4000$ atoms of the stoichiometric composition $Au_3CuPd_{12}Pt_4$. Two alternative modeling methods were used: the molecular dynamics and the Monte Carlo. The interaction between atoms was described by the tight binding potential. The phase transition temperatures for the nanoparticles under study were determined. It has been established that the melting and crystallization temperatures depend both on the size of nanoparticles and on the rate of temperature change (by using the molecular dynamics method). The melting rate of nanoparticles has little effect on the melting temperature, while increasing the cooling rate significantly reduces the crystallization temperature and slows down the segregation processes. The process of coalescence of two four-component nanoparticles was modeled. During the process of coalescence, significant mixing of atoms of different types does not occur when using the Monte Carlo method, which leads to some stopping of the growth of the neck at the point of contact, in contrast to molecular dynamics method, where the growth of the neck occurs gradually.

Keywords: molecular dynamics method, Monte Carlo method, tight-binding potential, four-component nanoparticles, structure formation, melting and crystallization temperatures.

Колосов Андрей Юрьевич – к.ф.-м.н., научный сотрудник кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Савина Ксения Геннадьевна – аспирант 1 года обучения кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Вересов Сергей Александрович – аспирант 2 года обучения кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Серов Сергей Викторович – студент 1 курса магистратуры кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

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

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

Andrei Yu. Kolosov – Ph. D., Researcher, General Physics Department, Tver State University

Kseniya G. Savina – 1st year postgraduate student, General Physics Department, Tver State University

Sergey A. Veresov – 2nd year postgraduate student, General Physics Department, Tver State University

Sergei V. Serov – 1st year graduate student, General Physics Department, Tver State University

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

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

Поступила в редакцию/received: 02.09.2023; после рецензирования/revised: 10.10.2023; принята/accepted: 16.10.2023.