

О СТРУКТУРНОЙ СТАБИЛЬНОСТИ МОНО- И БИНАРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОКЛЕТОК

Д.Н. Соколов, О.В. Полев, В.С. Мясниченко, К.Г. Савина, Н.Ю. Сдобняков

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

170002, Россия, Тверь, Садовый пер., 35

nsdobnyakov@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.602

Аннотация: В данной работе рассмотрена проблема термической стабильности моно- и бинарных металлических наноклеток, состоящих из атомов золота и серебра. Количество атомов в исследуемых наноклетках составляло 1744, 2150, 2470 и 3370 атомов. Характерный размер (наружный диаметр) наноклеток от 4,4 до 5,1 нм. Межатомное взаимодействие описывалось потенциалом сильной связи. Анализ калорических зависимостей удельной потенциальной части внутренней энергии позволил идентифицировать температурные области «залечивания» полостей (пор) в гранях и во внутренней области (ядре) наноклеток. Подробно описан пример структурного коллапса наноклетки, в результате которого в ядре наночастицы идентифицируются кристаллические и квазикристаллические фазы до температуры, отвечающей плавлению для данного размера. Отдельно изучена сегрегация в бинарной наноклетке *Au-Ag* до и после ее коллапса.

Ключевые слова: атомистическое моделирование, метод Монте-Карло, потенциал сильной связи, металлические наноклетки, поры, термическое воздействие, стабильность/нестабильность, структурообразование.

1. Введение

В настоящее время компьютерное моделирование структурных превращений в наночастицах может успешно конкурировать с лабораторным экспериментом, поскольку позволяет при адекватном подборе параметров расчетной схемы и метода моделирования прогнозировать свойства и определять физико-химические характеристики наночастиц. Такой подход позволяет оптимизировать расходы на проведение лабораторного эксперимента, а также определять диапазон исследуемых характеристик (размерный, температурный и т.д.) наночастиц. В последние годы наряду с методом молекулярной динамики метод Монте-Карло также активно применяется в процессе моделирования структурных превращений в наночастицах и наноструктурных материалах [1-11]. Совершенствование расчетной схемы [12] позволяет нивелировать недостатки метода Монте-Карло по сравнению с другими методами моделирования.

Многообразие свойств моно- и бинарных наноструктур [13], обусловленное в частности размерным эффектом, заставляет исследователей исследовать новые объекты, в том числе по их форме. Стабильность формы и структуры наночастиц при термическом воздействии [14] является важной технологической задачей для

использования моно- и бинарных наноструктур в различных областях нанотехнологии.

Одним из новых объектов исследования, привлекающих в настоящее время внимание исследователей являются наноклетки (nanocage). Известно, что среди наноструктурированных материалов наибольший интерес представляют наноструктуры, состоящие из благородных металлов, в первую очередь из-за их уникальных свойств и различных возможностей применения в катализе, нанофотонике, наноэлектронике, медицине и хранении информации. Подбирая состав, размер, форму, наличие искусственных дефектов, в том числе пористость структуры можно менять некоторые свойства подобных наноструктурированных материалов из благородных металлов, тем самым значительно улучшая их эксплуатационные характеристики. Проблемам синтеза таких новых нанообъектов как наноклетки из благородных металлов посвящено ряд работ [15-18]. Как показали исследование свойств наноклеток [19], создание в структуре наночастиц искусственных пор различной конфигурации открывает перспективы их использования в первую очередь как рабочие элементы лекарственных средств [20-22].

Целью данной работы является исследование изменения в структуре и оценка ее стабильности моно- и бинарных наноклеток, состоящих из атомов золота и серебра, при термическом воздействии.

2. Методика компьютерного эксперимента

В данной работе объектами исследования были выбраны состоящие из атомов Au и Ag наноклетки, различных размеров и составов, которые представляют собой полые (пористые) наночастицы с отверстиями на всех гранях. Начальные конфигурации наноклеток были получены в ПО ClusterEvolution [23] на основе симметричных структур ядро-оболочка: усечённый кубооктаэдр и усечённый икосаэдр. Внутреннее ядро, а также все атомы с координационным числом менее 6 удалялись методом избирательной коррозии. Количество атомов в исследуемых конфигурациях наноклеток составило 1744 (кубооктаэдр с шестью отверстиями), 2150, 2470 и 3370 (икосаэдры с двенадцатью отверстиями в каждом). Состав бинарных наноклеток $Au-Ag$ был эквивалентным. Линейные и другие геометрические характеристики наноклеток приведены в Таблице 1. Обратим внимание на величину площади поверхности наноклеток S , которая значительно (до 88%) превышает площадь поверхности у эквивалентной по числу атомов и составу ГЦК наночастицы сферической формы.

Для проведения компьютерного моделирования процесса нагрева нами была использована ПО Metropolis [24], в которой реализован

атомистический метод Монте-Карло – алгоритм Метрополиса [25]. Взаимодействию между атомами описывалось потенциалом сильной связи [26], параметры которого приведены в Таблице 2.

Таблица 1. Геометрические параметры бинарных наноклеток $Au@Ag$.

Наноклетка	R_{in} , Å	R_{out} , Å	R_g , Å	S , нм ²	V , нм ³
$Au_{872}@Ag_{872}$	11,25	22,21	17,39	73,65	21,17
$Au_{1075}@Ag_{1075}$	15,31	23,20	19,81	100,75	24,50
$Au_{1235}@Ag_{1235}$	12,98	23,75	19,37	98,25	30,50
$Au_{1685}@Ag_{1685}$	13,03	25,45	20,69	11,43	44,21

Здесь R_{in} , R_{out} – внутренний и внешний радиусы (см. рис. 1), R_g – радиус гирации с учётом атомных масс, S , V – общая площадь и объём наноклетки.

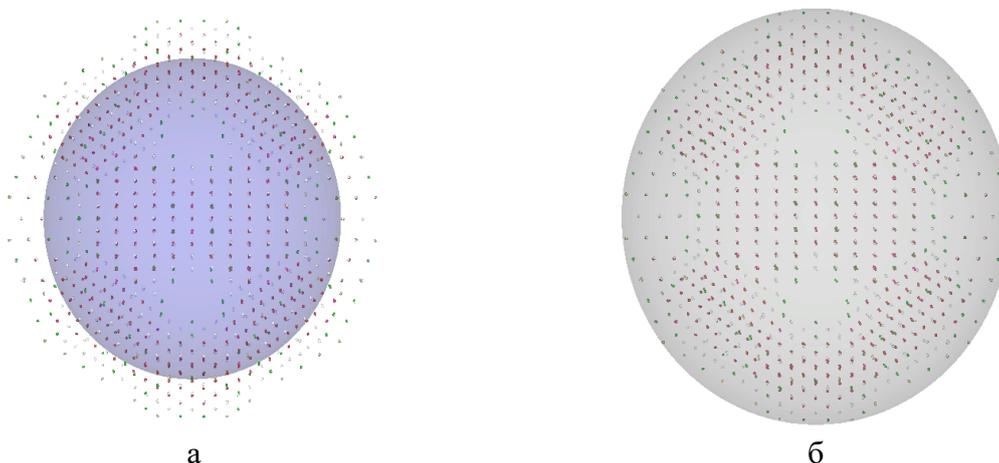


Рис. 1. Построения для вычисления внутреннего R_{in} (а) и внешнего R_{out} (б) радиусов наноклетки.

Таблица 2. Параметры потенциала сильной связи.

Тип связи	A , эВ	ζ , эВ	p	q	r_0 , Å
Au	0,2061	1,790	10,229	4,036	2,8838
Ag	0,1028	1,178	10,928	3,139	2,8890
$Au - Ag$	0,1456	1,452	10,579	3,588	2,8864

Перед запуском серий компьютерных экспериментов начальные конфигурации наноклеток подвергались процедуре минимизации энергии методом Монте-Карло. Причём для случая смешанного состава, минимизация дополнительно проводилась с помощью обмена атомов различных сортов. Для получения калорических зависимостей удельной

потенциальной части внутренней энергии производился нагрев наноклеток от температуры 300 К до 1200 К с шагом 10 К. В ходе проведения данной работы мы столкнулись с проявлением различных вычислительных артефактов, для устранения которых потребовалось проведение нескольких серий расчётов и при проведении моделирования требовалась большая выдержка по МК-шагам. В каждой пробной серии расчётов количество шагов МК увеличивалось в 10 раз. После проведения серийных расчётов были подобраны следующие параметры: 10^8 – общее количество шагов, $9 \cdot 10^7$ – количество шагов для релаксации системы, оставшиеся 10^7 – количество шагов, на которых происходило усреднение параметров системы.

3. Обсуждение результатов

В работе были получены зависимости потенциальной части внутренней энергии моно- и бинарных наноклеток (см. рис. 2-4). Различные участки этих кривых были сопоставлены с процессами, происходящими в исследуемых конфигурациях. Например, процесс заполнения («залечивания») атомами отверстий граней сопровождался понижением удельной потенциальной энергии. Для некоторых наноклеток это понижение происходило скачком, а для других этот процесс происходил в более широком температурном диапазоне. По всей видимости, увеличение ширины температурной области связано с большим количеством отверстий, при этом их заполнение происходило не одновременно, а постепенно.

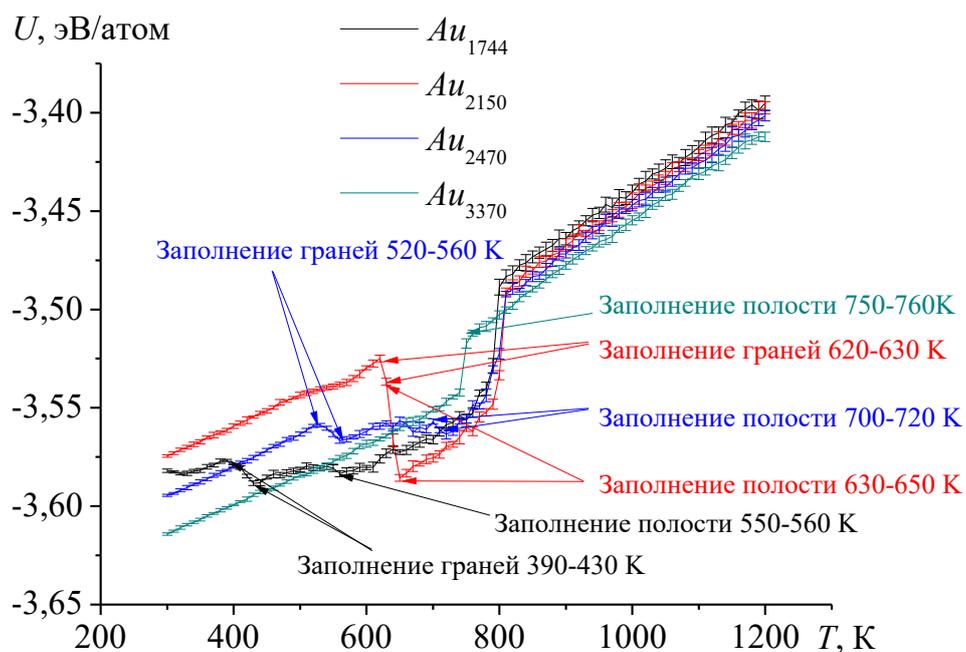


Рис. 2. Калорические зависимости удельной потенциальной части внутренней энергии наноклеток Au . Здесь и далее указана погрешность оценки энергии.

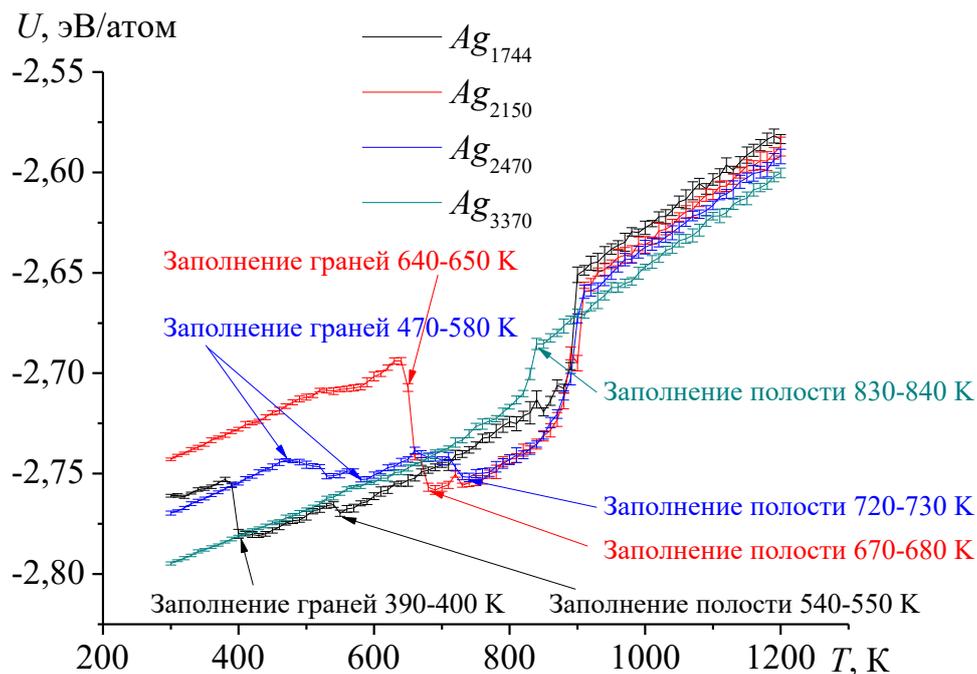


Рис. 3. Калорические зависимости удельной потенциальной части внутренней энергии наноклеток Ag .

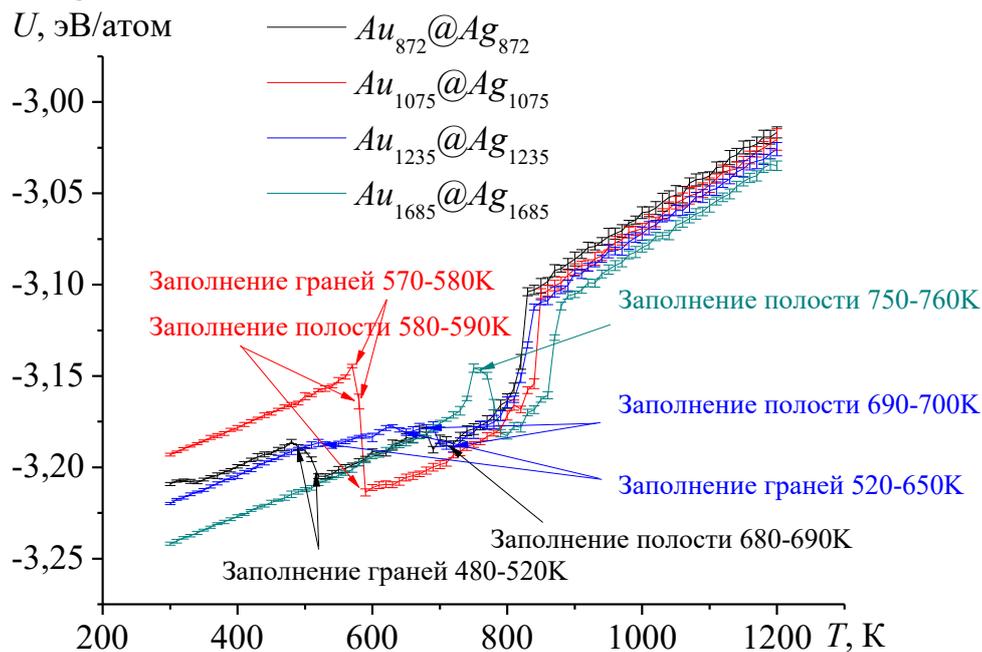


Рис. 4. Калорические зависимости удельной потенциальной части внутренней энергии наноклеток $Au@Ag$.

Для систем Au_{3370} , Ag_{3370} и $Au_{1685}@Ag_{1685}$ скачков на калорических кривых идентифицировано не было. По-видимому, данная закономерность связана с тем, что отверстия (поры) данных наноклеток довольно небольшие, поэтому изменение энергии, обусловленное с их «залечиванием», не вносит большого вклада в удельную потенциальную часть внутренней энергии. После процесса «залечивания» отверстий (пор)

на гранях, сразу или в процессе нагревания происходит «залечивание» внутренней полости наноклетки. Во всех случаях «залечивания» внутренней полости происходило скачкообразное изменение удельной потенциальной энергии и во всех случаях это было скачкообразное понижение удельной потенциальной части внутренней энергии (процесс происходит до плавления), за исключением наноклеток Au_{3370} и Ag_{3370} , для которых происходил процесс плавления, идентифицированный по скачкообразному повышению энергии.

Представленные на рис. 2-4 подписи позволяют отследить температурные области, в которые происходит разрушение полостей (пор). Процесс заполнения для граней, как правило, происходит в более широком температурном интервале. Это может быть связано с меньшей скоростью перемешивания атомов в процессе сегрегации и диффузии, в то время как для заполнения (коллапса) как правило хватает температурного интервала в 10 К. Далее на рис. 5-7 показана эволюция атомной структуры на примере моно- и бинарных металлических наноклеток.

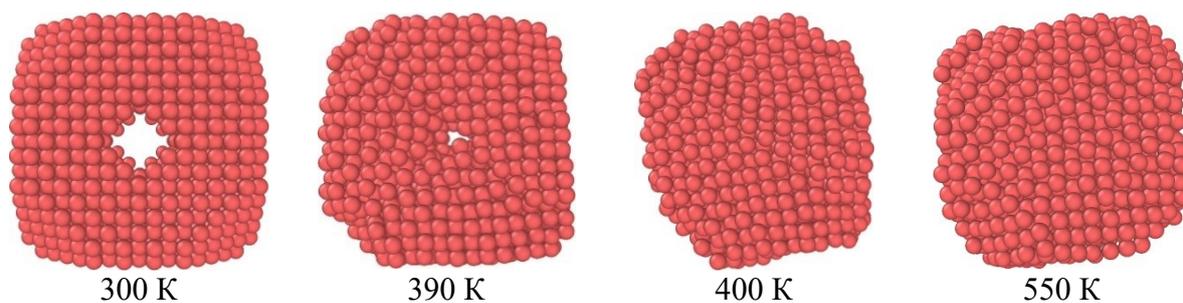


Рис. 5. Изменение структуры наноклетки Ag_{1744} при термическом воздействии.

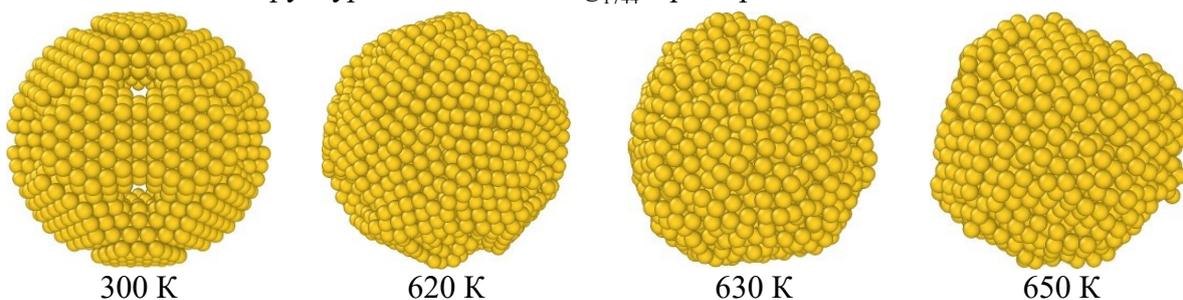


Рис. 6. Изменение структуры наноклетки Au_{2150} при термическом воздействии.

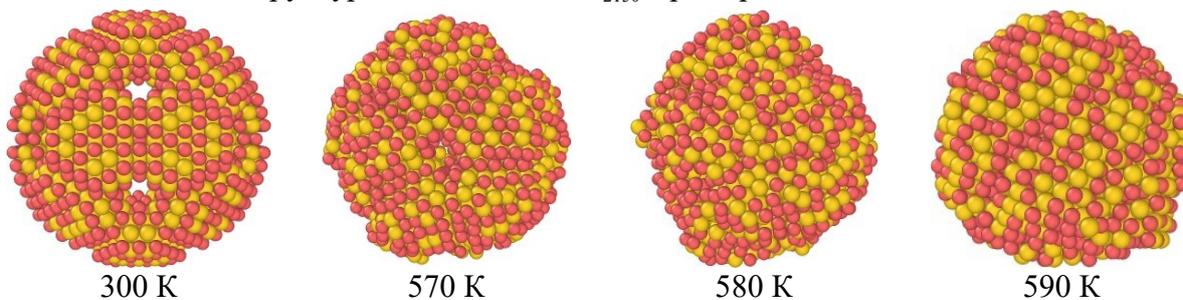


Рис. 7. Изменение структуры наноклетки $Au_{1075} @ Ag_{1075}$ при термическом воздействии.

Очевидно, что при комнатной температуре, а также в диапазоне температур соответствующему, например биологическим объектам, структура металлических наноклеток не должна существенным образом изменяться, т.е. моно- и бинарные металлические наноклетки могут быть стабильными и использоваться в качестве рабочих элементов в соответствующих направлениях нанотехнологий.

Отметим также, что интерес представляет изменение структуры наноклетки в процессе термического воздействия, а также изменение структуры наночастицы после коллапса наноклетки еще до температуры плавления. Как проиллюстрировано на рис. 8, в процессе коллапса в наночастице восстанавливаются внутренние связи и до температуры плавления кристаллические локальные фазы могут быть идентифицированы. Для определения фаз использовалось ПО Ovito [27]. При этом наблюдается структурная сегрегация, которая была нами предсказана еще для монометаллических наночастиц [10] и экспериментально наблюдалась в работе [28].

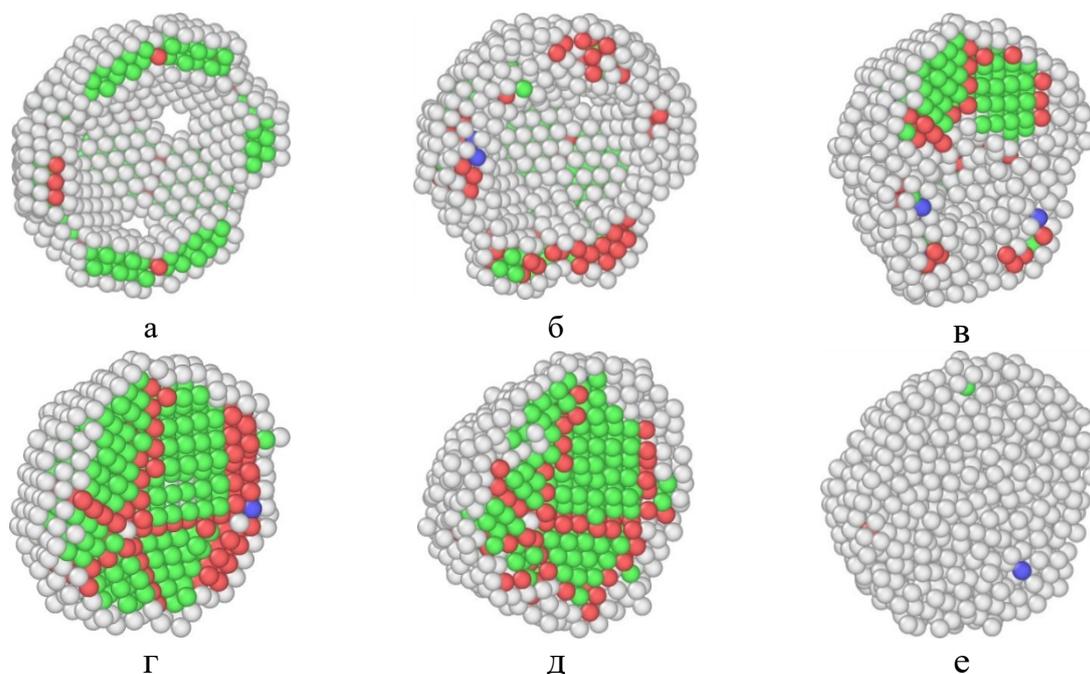


Рис. 8. Пример коллапса формы наноклетки и структурных превращений в системе $Au_{1685} - Ag_{1685}$: а – начальная конфигурация при $T = 300$ К, б – «залечивание» периферийных стенок при $T = 570$ К, в – «залечивание» внутренней полости наноклетки при $T = 580$ К, г – завершение процесса формирования внутренней структуры наночастицы при $T = 590$ К, д – начало плавления квазикристаллической структуры при $T = 840$ К, е – жидкая структура наночастицы при $T = 850$ К.

4. Заключение

Несмотря на поисковый характер данной работы, полученные нами

результаты, позволяют прогнозировать температурные интервалы стабильности моно- и бинарных наноклеток на основе атомов золота и серебра. Кроме того, интерес представляет изучение механизма коллапса («залечивания») пористой структуры [29, 30]. Кроме того, результаты работы вносят вклад возможность создания и описания закономерностей структурообразования таких структур как полое ядро-оболочка (hollow core-shell) [31], так и структур с высокоразвитым рельефом поверхности, в том числе за счет наличие полостей в гранях.

Исследования выполнены при поддержке Минобрнауки РФ в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817-2023-0006).

Библиографический список:

1. **Myasnichenko, V.** Simulated annealing method for metal nanoparticle structures optimization / V. Myasnichenko, L. Kirilov, R. Mikhov, S. Fidanova, N. Sdobnyakov // 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.
2. **Myasnichenko, V.** Monte Carlo approach for modeling and optimization of one-dimensional bimetallic nanostructures / V. Myasnichenko, N. Sdobnyakov, L. Kirilov, R. Mikhov, S. Fidanova // 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.
3. **Myasnichenko, V.** Structural instability of gold and bimetallic nanowires using Monte Carlo simulation / V. Myasnichenko, N. Sdobnyakov, L. Kirilov, R. Mikhov, S. Fidanova // In: Recent Advances in Computational Optimization. Studies in Computational Intelligence; ed. by S. Fidanova. – Cham: Springer, 2020. – V. 838. – P. 133-145. DOI: 10.1007/978-3-030-22723-4_9.
4. **Myasnichenko, V.** Representation of initial temperature as a function in simulated annealing approach for metal nanoparticle structures modeling / V. Myasnichenko, S. Fidanova, R. Mikhov, L. Kirilov, N. Sdobnyakov // Advances in High Performance Computing. HPC 2019. In: Studies in Computational Intelligence; ed. by I. Dimov, S. Fidanova. – Cham: Springer, 2021. – V. 902. – P. 61-72. DOI: 10.1007/978-3-030-55347-0_6.
5. **Mikhov, R.** Influence of the temperature on simulated annealing method for metal nanoparticle structures optimization / R. Mikhov, V. Myasnichenko, S. Fidanova, L. Kirilov, N. Sdobnyakov // Advanced Computing in Industrial Mathematics. BGSIAM 2018. In: Studies in Computational Intelligence; ed. by In: I. Georgiev, H. Kostadinov, E. Lilkova. – Cham: Springer, 2021. – V. 961. – P. 278-290. DOI: 10.1007/978-3-030-71616-5_25.
6. **Hadjisavvas G.C.** Advances in Monte Carlo simulations of nanostructured materials / G.C. Hadjisavvas, P.C. Kelires // In: Computer Simulation Studies in Condensed-Matter Physics XVIII: proceedings of the Eighteenth Workshop, Athens, GA, USA, March 7-11, 2005; ed. by D.P. Landau, S.P. Lewis, H.-B. Schüttler. – Berlin, Heidelberg: Springer, 2007. – V. 105. – P. 58-70. DOI: 10.1007/978-3-540-32640-3_8.
7. **Viswanathan, V.** Monte Carlo-based approach for simulating nanostructured catalytic and electrocatalytic systems / V. Viswanathan, F. Wang, H. Pitsch // Computing in Science & Engineering. – 2012. – V. 14. – I. 2. – P. 60-69. DOI: 10.1109/MCSE.2011.40.
8. **Zhu, R.** Atomistic simulation of nanostructured materials / R. Zhu. Doctoral dissertation. – Akron: University of Akron, 2006. – 130 p.
9. **White, R.** Kinetic Monte Carlo simulation of vapor-liquid-solid nanostructure growth // R. White, M.E. Welland // Journal of Applied Physics. – 2007. – V. 102. – I. 10. – P. 104301-1-104301-7. DOI: 10.1063/1.2805641.
10. **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.
11. **Wang, Y.** A nucleation and growth model of silicon nanoparticles produced by pulsed laser deposition via Monte Carlo simulation / Y. Wang, A. Qin, L. Chu et al. // Modern Physics Letters B. – 2017. – V. 31. – I. 4. – P. 1750021-1-1750021-7. DOI: 10.1142/S021798491750021X.
12. **Соколов, Д.Н.** Новые возможности высокопроизводительных расчетов наносистем с использованием программного обеспечения Metropolis / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, К.Г. Савина и др. // Физико-

химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2021. – Вып. 13. – С. 624-638. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.624.

13. **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.

14. **Байдышев, В.С.** Изучение термической стабильности нанокластеров Pt, взаимодействующих с углеродными подложками / В.С. Байдышев, Ю.Я. Гафнер, С.Л. Гафнер, Л.В. Редель // Физика твердого тела. – 2017. – Т. 59. – Вып. 12. – С. 2483-2489. DOI: 10.21883/ПТ.2017.12.45252.154.

15. **Skrabalak, S.E.** Gold nanocages: synthesis, properties, and applications / S.E. Skrabalak, J. Chen, Y. Sun et al. // Accounts of Chemical Research. – 2008. – V. 41. – I. 12. – P. 1587-1595. DOI: 10.1021/ar800018v.

16. **Skrabalak, S.E.** Facile synthesis of Ag nanocubes and Au nanocages / S.E. Skrabalak, L. Au, X. Li, Y. Xia // Nature Protocols. – 2007. – V. 2. – I. 9. – P. 2182-2190. DOI: 10.1038/nprot.2007.326.

17. **Zhang, Y.** Seed-mediated synthesis of Au nanocages and their electrocatalytic activity towards glucose oxidation / Y. Zhang, F. Xu, Y. Sun et al. // Chemistry – A European Journal. – 2010. – V. 16. – I. 30. – P. 9248-9256. DOI: 10.1002/chem.200903552.

18. **Lu, X.** Fabrication of cubic nanocages and nanoframes by dealloying Au/Ag alloy nanoboxes with an aqueous etchant based on Fe(NO₃)₃ or NH₄OH / X. Lu, L. Au, J. McLellan et al. // Nano Letters. – 2007. – V. 7. – I. 6. – P. 1764-1769. DOI: 10.1021/nl070838l.

19. **Hu, M.** Correlated Rayleigh scattering spectroscopy and scanning electron microscopy studies of Au-Ag bimetallic nanoboxes and nanocages / M. Hu, J. Chen, M. Marquez et al. // Journal of Physical Chemistry C. – 2007. – V. 111. – I. 34. – P. 12558-12565. DOI: 10.1021/jp073691v.

20. **Zeng, J.** A comparison study of the catalytic properties of Au-based nanocages, nanoboxes, and nanoparticles / J. Zeng, Q. Zhang, J. Chen, Y. Xia // Nano Letters. – 2010. – V. 10. – I. 1. – P. 30-35. DOI: 10.1021/nl903062e.

21. **Skrabalak, S.E.** Gold nanocages for cancer detection and treatment / S.E. Skrabalak, L. Au, X. Lu et al. // Nanomedicine. – 2007. – V. 2. – I. 5. – P. 657-668. DOI: 10.2217/17435889.2.5.657

22. **Chen, J.** Immuno gold nanocages with tailored optical properties for targeted photothermal destruction of cancer cells / J. Chen, D. Wang, J. Xi et al. // Nano Letters. – 2007. – V. 7. – I. 5. – P. 1318-1322. DOI: 10.1021/nl070345g.

23. **Свидетельство № 2011615692 Российская Федерация.** Молекулярнодинамическое моделирование и биоинспирированная оптимизация бинарных и тройных металлических наноструктур (КластерЭволюшн) / В.С. Мясниченко; заявитель и правообладатель ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова». – № 2011613732; заявл. 23.05.2011; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 20.06.2011. – 1 с.

24. **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.

25. **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: 10.2307/2280232.

26. **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.

27. **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.

28. **Perevezentsev, V.N.** The theory of evolution of the microstructure of superplastic alloys and ceramics / V.N. Perevezentsev // In: Superplasticity. 60 years after Pearson: proceedings of the conference organized on behalf of the Superplastic Forming Committee of the Manufacturing Division of the Institute of Materials and Held at the University of Manchester Institute of Science and Technology (UMIST), 7-8 December 1994; ed. by N. Ridley. – London: CRC Press, 1995. – P. 51-59.

29. **Huang, R.** Diverse melting modes and structural collapse of hollow bimetallic core-shell nanoparticles: a perspective from molecular dynamics simulations / R. Huang, G.-F. Shao, X.-M. Zeng, Y.-H. Wen // Scientific Reports. – 2014. – V. 4. – Art. № 7051. – 7 p. DOI: 10.1038/srep07051.

30. **Сдобняков, Н.Ю.** Исследование внутренней нанопористой структуры и внешней поверхности биметаллических наночастиц / Н.Ю. Сдобняков, В.С. Мясниченко, К.Г. Савина и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2020. – Вып. 12. – С. 504-515. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.504.

31. El-Toni, A.M. Design, synthesis and applications of core-shell, hollow core, and nanorattle multifunctional nanostructures / A.M. El-Toni, M.A. Habila, J.P. Labis et al. // *Nanoscale*. – 2016. – V. 8. – I. 5. – P. 2510-2531. DOI: 10.1039/C5NR07004J.

References:

1. 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.
2. 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.
3. Myasnichenko V., Sdobnyakov N., Kirilov L., Mikhov R., Fidanova S. Structural instability of gold and bimetallic nanowires using Monte Carlo simulation, *Recent Advances in Computational Optimization. Studies in Computational Intelligence*, ed. by S. Fidanova. Cham, Springer, 2020, vol. 838, pp. 133-145. DOI: 10.1007/978-3-030-22723-4_9.
4. Myasnichenko V., Fidanova S., Mikhov R., Kirilov L., Sdobnyakov N. Representation of initial temperature as a function in simulated annealing approach for metal nanoparticle structures modeling, *Advances in High Performance Computing. HPC 2019. Studies in Computational Intelligence*, ed. by I. Dimov, S. Fidanova. Cham, Springer, 2021, vol. 902, pp. 61-72. DOI: 10.1007/978-3-030-55347-0_6.
5. Mikhov R., Myasnichenko V., Fidanova S., Kirilov L., Sdobnyakov N. Influence of the temperature on simulated annealing method for metal nanoparticle structures optimization, *Advanced Computing in Industrial Mathematics. BGSIAM 2018, Studies in Computational Intelligence*, ed. by In: I. Georgiev, H. Kostadinov, E. Lilkova. Cham, Springer, 2021, vol. 961, pp. 278-290. DOI: 10.1007/978-3-030-71616-5_25.
6. Hadjisavvas G.C., Kelires P.C. Advances in Monte Carlo simulations of nanostructured materials, *Computer Simulation Studies in Condensed-Matter Physics XVIII: proceedings of the Eighteenth Workshop*, Athens, GA, USA, March 7-11, 2005, ed. by D.P. Landau, S.P. Lewis, H.-B. Schüttler. Berlin, Heidelberg, Springer, 2007, vol. 105, pp. 58-70. DOI: 10.1007/978-3-540-32640-3_8.
7. Viswanathan V., Wang F., Pitsch H. Monte Carlo-based approach for simulating nanostructured catalytic and electrocatalytic systems, *Computing in Science & Engineering*, 2012, vol. 14, issue 2, pp. 60-69. DOI: 10.1109/MCSE.2011.40.
8. Zhu R. *Atomistic simulation of nanostructured materials*. Doctoral dissertation, Akron, University of Akron, 2006, 130 p.
9. White R., Welland M.E. Kinetic Monte Carlo simulation of vapor-liquid-solid nanostructure growth, *Journal of Applied Physics*, 2007, vol. 102, issue 10, pp. 104301-1-104301-7. DOI: 10.1063/1.2805641.
10. Sdobnyakov N.Yu., Sokolov D.N. *Izuchenie termodinamicheskikh i strukturnykh kharakteristik nanochastits metallov v protsessakh plavleniya i kristallizatsii: teoriya i komp'yuternoe modelirovanie: monografiya* [Study of the thermodynamic and structural characteristics of metal nanoparticles in the processes of melting and crystallization: theory and computer modeling: monograph]. Tver, Tver State University Publ., 2018, 176 p. (In Russian).
11. Wang Y., Qin A., Chu L. et al. A nucleation and growth model of silicon nanoparticles produced by pulsed laser deposition via Monte Carlo simulation, *Modern Physics Letters B*, 2017, vol. 31, issue 4, pp. 1750021-1-1750021-7. DOI: 10.1142/S021798491750021X.
12. Sokolov D.N., Sdobnyakov N.Yu., Savina K.G., Kolosov A.Yu., Myasnichenko V.S. Novye vozmozhnosti vysokoproizvoditel'nykh raschetov nanosistem s ispol'zovaniem programmnogo obespecheniya Metropolis [New opportunities for high-performance simulations of nanosystem using Metropolis software], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2021, issue 13, pp. 624-638. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.624. (In Russian).
13. 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.
14. Baidyshev V.S., Gafner Y.Y., Gafner S.L., Redel L.V. Thermal stability of Pt nanoclusters interacting to carbon sublattice, *Physics of the Solid State*, 2017, vol. 59, issue 12, pp. 2512-2518. DOI: 10.1134/S1063783417120071.
15. Skrabalak S.E., Chen J., Sun Y. et al. Gold nanocages: synthesis, properties, and applications, *Accounts of*

- Chemical Research*, 2008, vol. 41, issue 12, pp. 1587-1595. DOI: 10.1021/ar800018v.
16. Skrabalak S.E., Au L., Li L., Xia Y. Facile synthesis of Ag nanocubes and Au nanocages, *Nature Protocols*, 2007, vol. 2, issue 9, pp. 2182-2190. DOI: 10.1038/nprot.2007.326.
17. Zhang Y., Xu F., Sun Y. et al. Seed-mediated synthesis of Au nanocages and their electrocatalytic activity towards glucose oxidation, *Chemistry – A European Journal*, 2010, vol. 16, issue 30, pp. 9248-9256. DOI: 10.1002/chem.200903552.
18. Lu X., Au X., McLellan J. et al. Fabrication of cubic nanocages and nanoframes by dealloying Au/Ag alloy nanoboxes with an aqueous etchant based on Fe(NO₃)₃ or NH₄OH, *Nano Letters*, 2007, vol. 7, issue 6, pp. 1764-1769. DOI: 10.1021/nl070838l.
19. Hu M., Chen J., Marquez M. et al. Correlated Rayleigh scattering spectroscopy and scanning electron microscopy studies of Au-Ag bimetallic nanoboxes and nanocages, *Journal of Physical Chemistry C*, 2007, vol. 111, issue 34, pp. 12558-12565. DOI: 10.1021/jp073691v.
20. Zeng J., Zhang Q., Chen J., Xia Y. A comparison study of the catalytic properties of Au-based nanocages, nanoboxes, and nanoparticles, *Nano Letters*, 2010, vol. 10, issue 1, pp. 30-35. DOI: 10.1021/nl903062e.
21. Skrabalak S.E., Au L., Lu X. et al. Gold nanocages for cancer detection and treatment, *Nanomedicine*, 2007, vol. 2, issue 5, pp. 657-668. DOI: 10.2217/17435889.2.5.657
22. Chen J., Wang D., Xi J. et al. Immuno gold nanocages with tailored optical properties for targeted photothermal destruction of cancer cells, *Nano Letters*, 2007, vol. 7, issue 5, pp. 1318-1322. DOI: 10.1021/nl070345g.
23. Myasnichenko V.S. *Molekulyarnodinamicheskoe modelirovanie i bioinspirirovannaya optimizatsiya binarnykh i trojnykh metallicheskih nanostruktur (KlasterEvoljushn)* [Molecular dynamic modeling and bioinspired optimization of binary and ternary metal nanostructures (ClusterEvolution)]. Certificate RF, no. 2011615692, 2011. (In Russian).
24. Sokolov D.N., Sdobnyakov N.Yu., Kolosov A.Yu., Ershov P.M., Bogdanov S.S. *Metropolis*. Certificate RF, no. 2019661915, 2019. (In Russian).
25. Metropolis N., Ulam S. The Monte Carlo method, *Journal of the American Statistical Association*, 1949, vol. 44, issue 247, pp. 335-341. DOI: 10.2307/2280232.
26. 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.
27. 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.
28. Perevezentsev V.N. The theory of evolution of the microstructure of superplastic alloys and ceramics, *Superplasticity. 60 years after Pearson: proceedings of the conference organized on behalf of the Superplastic Forming Committee of the Manufacturing Division of the Institute of Materials and Held at the University of Manchester Institute of Science and Technology (UMIST)*, 7-8 December 1994, ed. by N. Ridley, London, CRC Press, 1995, pp. 51-59.
29. Huang R., Shao G.-F., Zeng X.-M., Wen Y.-H. Diverse melting modes and structural collapse of hollow bimetallic core-shell nanoparticles: a perspective from molecular dynamics simulations, *Scientific Reports*, 2014, vol. 4, art. no. 7051, 7 p. DOI: 10.1038/srep07051.
30. Sdobnyakov N.Yu., Myasnichenko V.S., Savina K.G. et al. Issledovanie vnutrennej nanoporistoj struktury i vneshnej poverkhnosti bimetallicheskih nanochastits [Study of internal nanoporous structure and external surface of bimetallic nanoparticles], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2020, issue 12, pp. 504-515. DOI: 10.26456/pcascnn/2020.12.504. (In Russian).
31. El-Toni A.M., Habila M.A., Labis J.P. et al. Design, synthesis and applications of core-shell, hollow core, and nanorattle multifunctional nanostructures, *Nanoscale*, 2016, vol. 8, issue 5, pp. 2510-2531. DOI: 10.1039/C5NR07004J.

Original paper

ON THE STRUCTURAL STABILITY OF MONO- AND BINARY METALLIC NANOCAGES

D.N. Sokolov, O.V. Polev, V.S. Myasnichenko, K.G. Savina, N.Yu. Sdobnyakov

Tver State University, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.602

Abstract: This work is devoted to the problem of thermal stability of mono- and binary metal nanocages consisting of gold and silver atoms. The number of atoms in the studied nanocages was 1744, 2150, 2470 and 3370 atoms. The characteristic size (outer diameter) of nanocages is from 4,4 to 5,1 nm. Interatomic interaction was described by the tight-binding potential.

Analysis of the caloric dependences of the specific potential part of the internal energy made it possible to identify the temperature regions of «healing» of cavities (pores) on the faces and in the internal regions (cores) of nanocages. An example of the structural collapse of a nanocage is described in detail, as a result of which crystalline and quasicrystalline phases are identified in the nanoparticle core for a temperature corresponding to melting for the chosen size. Segregation in a binary *Au-Ag* nanocage before and after its collapse was also studied.

Keywords: atomistic simulation, tight binding potential, metallic nanocages, pores, thermal effects, stability/instability, structure formation.

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

Полев Олег Валерьевич – студент 4 курса кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Мясниченко Владимир Сергеевич – 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»

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

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

Oleg V. Polev – 4st year student, General Physics Department, Tver State University

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

Kseniya G. Savina – 1st year postgraduate student, 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/revise: 14.10.2023; принята/accepted: 18.10.2023.