УДК 544.18:544.022.522:539.211 *Оригинальная статья*

Сравнительное атомистическое моделирование структурной стабильности/нестабильности тернарных двухоболочечных наночастиц Pd@X@Pt, X@Pd@Pt, Pt@X@Pd и X@Pt@Pd (X – Ni, Cu)

А.Ю. Колосов, К.Г. Савина, Д.Н. Соколов, Е.С. Митинев, И.А. Взглядов, И.С. Дмитриев, Н.Ю. Сдобняков

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

170002, Россия, Тверь, Садовый пер., 35

nsdobnyakov@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2026.18.363

Аннотация: Методами молекулярной динамики и Монте-Карло проведено сравнительное атомистическое моделирование для исследования структурной стабильности и фазовых превращений в эквиатомных двухоболочечных наночастицах с общим числом атомов 5100. С использованием многочастичного потенциала сильной связи рассчитаны калорические кривые наночастиц в процессах последовательного нагревания и охлаждения в диапазоне температур 300-1500 К. На основе анализа интервалов плавления и кристаллизации показано, что порядок чередования слоев критически влияет на термическую стойкость частиц. Установлено, что конфигурации с внешним слоем никеля теряют структурную стабильность при нагревании и испытывают перестройку в асимметричные мультиподовые структуры. Наиболее стабильной оказалась конфигурация *Pd@Ni@Pt*, кристаллическое ядро которой сохраняет ГЦК-симметрию при температуре более 1500 К. Анализ локальных распределений плотности показал, что после полной перекристаллизации наночастиц атомы палладия имеют склонность к поверхностной сегрегации, при этом, если в состав входила медь, то все три компонента распределяются по объему практически равномерно, тогда как атомы никеля занимают центральную часть наночастицы, платина – приповерхностный слой, а палладий формирует оболочку.

Ключевые слова: метод молекулярной динамики, метод Монте-Карло, Metropolis, MDSym, потенциал сильной связи, тернарные двухоболочечные наночастицы, сегрегация, локальная структура.

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

Савина Ксения Геннадьевна – аспирант 4 года обучения 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»

Митинев Егор Сергеевич – аспирант 2 года обучения кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Взглядов Иван Алексеевич – студент 4 курса кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Дмитриев Иван Сергеевич – студент 4 курса кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

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

Original paper

Comparative atomistic simulation of structural stability/instability of ternary double-shell nanoparticles Pd@X@Pt, X@Pd@Pt, Pt@X@Pd and X@Pt@Pd (X – Ni, Cu)

A.Yu. Kolosov, K.G. Savina, D.N. Sokolov, E.S. Mitinev, I.A. Vzglyadov, I.S. Dmitriev, N.Yu. Sdobnyakov

Tver State University, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2026.18.363

Abstract: Ternary double-shell nanoparticles with a total number of 5100 atoms were investigated via comparative atomistic simulations using molecular dynamics and Monte Carlo methods to study their

© А.Ю. Колосов, К.Г. Савина, Д.Н. Соколов, Е.С. Митинев, И.А. Взглядов, И.С. Дмитриев, Н.Ю. Сдобняков, 2026

structural stability and phase transformations. Employing the many-body tight-binding potential, the caloric curves of the nanoparticles were calculated during sequential heating and cooling cycles within a temperature range of 300-1500 K. Based on the analysis of melting and crystallization intervals, it is shown that the layer ordering critically affects the thermal stability of the particles. It was established that configurations with an outer nickel layer lose their structural stability upon heating and undergo a rearrangement into asymmetric multipod structures. The *Pd@Ni@Pt* configuration proved to be the most stable, with its crystalline core preserving fcc symmetry at temperatures above 1500 K. The analysis of local density distributions showed that after full recrystallization of the nanoparticles, palladium atoms tend to exhibit surface segregation; furthermore, if copper was included in the composition, all three components are distributed almost uniformly throughout the volume, whereas nickel atoms occupy the central part of the nanoparticle, platinum forms the sub-surface layer, and palladium forms the outer shell.
Keywords: molecular dynamics method, Monte-Carlo method, MDSym, Metropolis, tight-binding potential, ternary double-shell nanoparticles, segregation, local structure.

Andrei Yu. Kolosov – Ph. D., Researcher, General Physics Department, Tver State University, ORCID: 0000-0003-3805-0567
Kseniya G. Savina – 4th year postgraduate student, General Physics Department, Tver State University, ORCID: 0000-0002-4916-4968
Denis N. Sokolov – Ph. D., Researcher, General Physics Department, Tver State University, ORCID: 0000-0003-2411-0143
Egor S. Mitinev – 2nd year postgraduate student, General Physics Department, Tver State University
Ivan A. Vzglyadov – 4th year student, General Physics Department, Tver State University
Ivan S. Dmitriev – 4th year student, General Physics Department, Tver State University
Nickolay Yu. Sdobnyakov – Dr. Sc., Docent, Professor, General Physics Department, Tver State University, ORCID: 0000-0003-1749-0336

Поступила в редакцию/received: 27.07.2026; после рецензирования/revised: 21.09.2026; принята/accepted: 22.09.2026.

1. Введение и постановка задачи

Функциональные свойства многокомпонентных металлических наночастиц зависят не только от их состава и размера, но и от пространственного распределения компонентов. В атомистическом моделировании обычно рассматривают два исходных варианта: однородный наносплав с близким к равномерному распределением атомов либо сегрегированную структуру, например «ядро-оболочка». Закономерности структурообразования в бинарных наночастицах ГЦК-металлов при термическом воздействии систематизированы в [1], а более широкий круг структурных превращений в металлических наносистемах был обобщен в [2].

Ранее для наносплавов $Cu-Ni$ и $Au-Co$ было показано, что компонент с меньшей удельной поверхностной энергией преимущественно сегрегирует к поверхности, определяя устойчивость прямых и инверсных структур «ядро-оболочка» [3]. В дальнейшем были разграничены термодинамическая и кинетическая устойчивость таких структур и сформулирован критерий стабильности оболочки [4]. При охлаждении однородных частиц $Ni-Al$ обнаружено самопроизвольное формирование внешнего слоя Al, причем используемый потенциал определял возникновение структуры $Ni@Al$ либо более сложной конфигурации

$Ni@Al@Ni@Al$ [5]. Для $Pt-Pd$ установлена устойчивая поверхностная сегрегация Pd [6], а сравнительное моделирование $Ni-Ag$ и $Ni-Cu$ выявило различия в интенсивности сегрегации Ag и Cu и в эволюции локальной структуры [7].

В тернарных частицах $Cu-Fe-Ni$ сопоставление однородного сплава и однооболочечных структур показало преимущественное перемещение Cu к поверхности и Ni во внутреннюю область [8]. Для $Pt-Pd-Ni$ установлено, что добавление Ni не подавляет характерную для $Pt-Pd$ поверхностную сегрегацию палладия [9], а перераспределение компонентов связано с изменениями локальной атомной структуры при термическом воздействии [10]. Сравнение гомотопов $PdNi@Pt$, $PtNi@Pd$ и $PtPd@Ni$ показало, что наиболее устойчивой является конфигурация $PtNi@Pd$, что обусловлено склонностью Pd к поверхностной сегрегации [11]. Таким образом, ранее преимущественно исследовались либо структурные превращения однородных наносплавов, либо устойчивость частиц с одной оболочкой.

Аналогичный подход распространен и в экспериментальных исследованиях. В $Pt-Pd-Cu$ наносплавах управление формой и составом позволяет изменять каталитическую активность [12], а повторное сплавление частиц $Pt-Pd-M$ обеспечивает более однородное распределение компонентов и повышает их долговечность [13]. Варьирование состава $Pt-Pd-Cu$ также используется для регулирования электронного взаимодействия металлов [14], тогда как в композитах $Cu-Pt-Pd$ синергия компонентов может реализовываться без формирования последовательных оболочек [15]. Для частиц $(Pd,Cu)@Pt$ показано, что толщина оболочки Pt определяет активность и устойчивость катализатора [16].

Переход к многослойным частицам вводит дополнительные степени свободы: порядок чередования компонентов, число межфазных границ и толщину промежуточного слоя. Внешняя оболочка определяет свойства поверхности, тогда как промежуточный слой может изменять ее электронное состояние, служить диффузионным барьером и стабилизировать ядро. Так, в частицах $Au@Ag@Pt$ сочетание внутреннего слоя $Ag-Pt$ и внешних гранул Pt увеличивает доступную площадь платины [17]. Моделирование также показало возможность самосборки структур $Ag@Cu@Ag$, $Ag@Ni@Ag$ и $Pd@Pt@Pd$ из первоначально однородных бинарных частиц [18]. Следовательно, многослойность может представлять собой самостоятельное устойчивое или метастабильное состояние наносплава.

Целью настоящей работы является комплексный анализ структурной

стабильности тернарных двухоболочечных наночастиц $Pd@X@Pt$, $X@Pd@Pt$, $Pt@X@Pd$ и $X@Pt@Pd$ $(X = Ni, Cu)$, и их эволюции в термическом цикле «нагревание – охлаждение».

2. Методология компьютерного моделирования

Объектами исследования выступали эквиатомные двухоболочечные тернарные наночастицы состава $Pd@X@Pt$, $X@Pd@Pt$, $Pt@X@Pd$ и $X@Pt@Pd$, где $X = Ni, Cu$ с общим числом атомов 5100 (см. рис. 1). Предметом исследования являлись закономерности плавления, кристаллизации, сегрегации и структурной стабильности данных наночастиц. Их конечные конфигурации получены в цикле термического воздействия (нагревание – охлаждение) в диапазоне 300-1500 К при скорости 0,5 К/пс.

Моделирование выполнено с помощью авторского программного комплекса MDSym [19]. Параметры парного взаимодействия для монометаллических связей потенциала сильной связи заимствованы из работы [20], а перекрестные параметры рассчитаны по правилу Лоренца-Бертло: энергетические – как среднее геометрическое, пространственные – как среднее арифметическое двух компонентов (см. Таблицу 1).

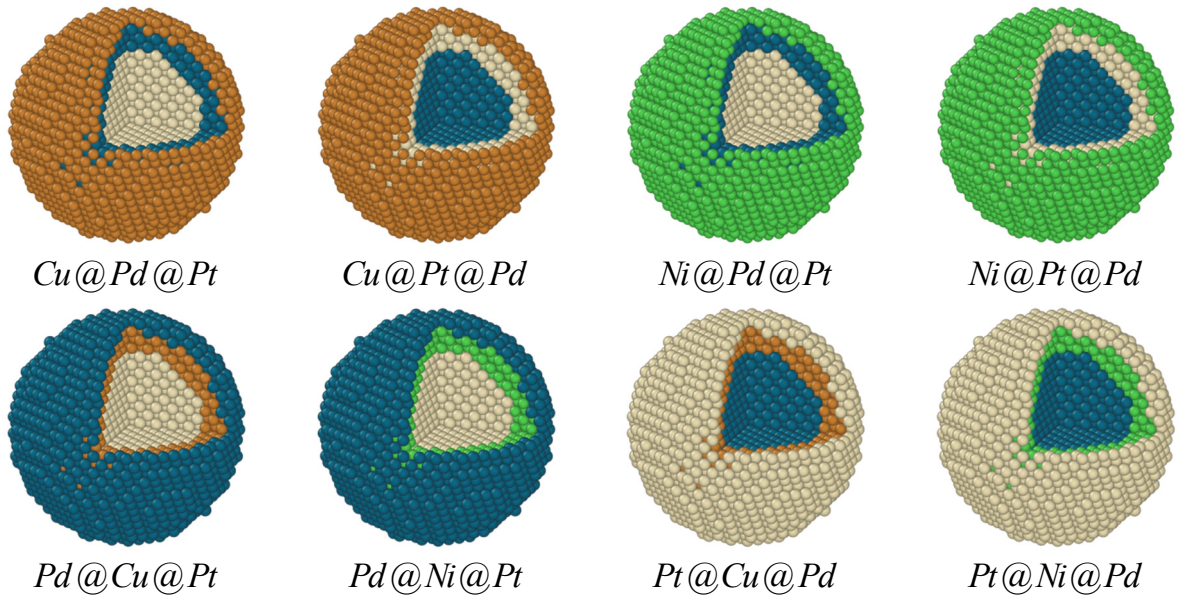


Рис. 1. Начальные конфигурации исследуемых тернарных наночастиц эквиатомного состава с вырезом четверти для демонстрации ядерно-оболочечной архитектуры. Общее количество атомов 5100. Начальная структура соответствует ГЦК-решетке. Коричневые атомы – медь, зеленые – никель, серые – платина, синие – палладий.

Радиус обрезки потенциала был зафиксирован на значении 6,75 Å. Данная величина выбрана в соответствии с оригинальной параметризацией в работе [20] и гарантирует корректный учет многочастичных межатомных

взаимодействий вплоть до пятой координационной сферы включительно для всех рассматриваемых компонентов.

Таблица 1. Параметры для потенциала сильной связи [20].

Связь	A , эВ	ς , эВ	p	q	r_0 , Å
Pd – Pd	0,1746	1,718	10,867	3,742	2,7511
Ni – Ni	0,0376	1,07	16,999	1,189	2,4918
Pt – Pt	0,2975	2,695	10,612	4,004	2,7746
Cu – Cu	0,0855	1,224	10,96	2,278	2,556
Pd – Ni	0,081	1,3558	13,933	2,4655	2,6215
Pt – Ni	0,1058	1,6981	13,8055	2,5965	2,6332
Pd – Pt	0,2279	2,1517	10,7395	3,873	2,7629
Pd – Cu	0,1222	1,4501	10,9135	3,01	2,6536
Pt – Cu	0,1595	1,8162	10,786	3,141	2,6653

В программе MDSym реализован мягкий стохастический термостат Нозе-Гувера с добавлением случайного шума для улучшения эргодичности [21, 22]. Такая реализация обеспечивает точный контроль кинетической энергии на ранних стадиях моделирования, что позволяет избежать резких температурных флуктуаций и ускорить выход системы в состояние теплового равновесия. Интегрирование уравнений движения осуществлялось с помощью высокоточного метода скоростного Верле (Velocity Verlet algorithm) с временным шагом $\Delta t = 1$ фс. Моделирование выполнялось для изолированных наночастиц в свободном расчетном боксе. Для точного определения температур фазовых переходов и анализа локального окружения в тернарных наночастицах использовался метод сопоставления полиэдрических шаблонов (polyhedral template matching), реализованный в программном комплексе OVITO [23]. Данный метод позволил идентифицировать кристаллические фазы ГЦК, ГПУ и ОЦК. Для параметра обрезки RMSD (root-mean-square deviation), использовалось значение 0,155.

Для верификации отдельных результатов применялся метод Монте-Карло, реализованный в программном комплексе Metropolis [24]. Параметры потенциала межатомного взаимодействия полностью соответствовали использованным в MDSym. Моделирование выполнялось по схеме последовательного изменения температуры с шагом 5 К, при этом для каждой температурной точки моделирование проводилось в течение 10^7 МК-шагов для достижения равновесного состояния системы. Такой подход демонстрирует высокое согласие с результатами молекулярно-динамического моделирования.

3. Результаты и обсуждение

Тернарные двухоболочечные наночастицы $Pd@X@Pt$, $X@Pd@Pt$,

$Pt@X@Pd$ и $X@Pt@Pd$, где $X = Ni, Cu$ с общим числом атомов 5100 релаксировались 15 пс при 300 К, а затем нагревались до 1500 К, после чего охлаждались вновь до 300 К. Моделирование методом молекулярной динамики выполнялось при постоянной скорости изменения температуры 0,5 К/пс. Анализ калорических кривых (см. рис. 2) показывает, что термическая стабильность наночастиц определяется не только их составом, но и в значительной степени исходной конфигурацией слоев. Различия в температурах фазовых переходов (плавления и кристаллизации), а также сам характер изменения потенциальной энергии указывают на существенную зависимость энергетического спектра систем от их начальной архитектуры. Для наночастиц $Pd@Cu@Pt$, $Pd@Ni@Pt$ и $Cu@Pd@Pt$ примечательно, что плавление происходит в широком температурном интервале (ΔT_m более 300 К), причем для наночастицы $Pd@Ni@Pt$ температура окончания плавления выходит за верхнюю границу моделируемой температуры в 1500 К. При дополнительном нагреве наночастицы было установлено, что полное разрушение кристаллической структуры ядра происходит при 1585 К (см. Таблицу 2). В то время как остальные семь наночастиц полностью перешли в жидкую фазу в исследованном диапазоне температур, данная структура продемонстрировала аномально высокую термическую стабильность. При нагревании до 1500 К её платиновое ядро сохранило кристаллическую монолитность (см. рис. 3, 4).

Другими же двумя интересными наночастицами являются $Ni@Pd@Pt$ и $Ni@Pt@Pd$. Имея внешнюю оболочку никеля у этих наночастиц появляются сильные структурные изменения (на рис. 2. такая характеристическая температура обозначена как T_{str}; введены обозначения начала и окончания процесса структурной перестройки). Для наночастицы $Ni@Pd@Pt$ фиксируется кардинальная перестройка исходной сферической геометрии с потерей радиальной симметрии слоев (см. рис. 5, 6). Атомы никеля локализуются в обособленные кластеры, сползая с поверхности, в то время как палладий частично инкапсулирует их. В результате формируется гетерогенная мультикластерная структура типа «трипод» (для МД), в которой сплошное платиновое ядро окружено тремя сателлитными наночастицами асимметричной архитектуры $Pd@Ni$ (ядро из никеля – оболочка из палладия). Такое поведение объясняется конкуренцией процессов поверхностной сегрегации и размерным эффектом атомов. С одной стороны, палладий обладает выраженной склонностью к выходу на поверхность для минимизации поверхностной энергии. С другой стороны, из-за меньшего атомного радиуса никель стремится сместиться в ядро наночастицы.

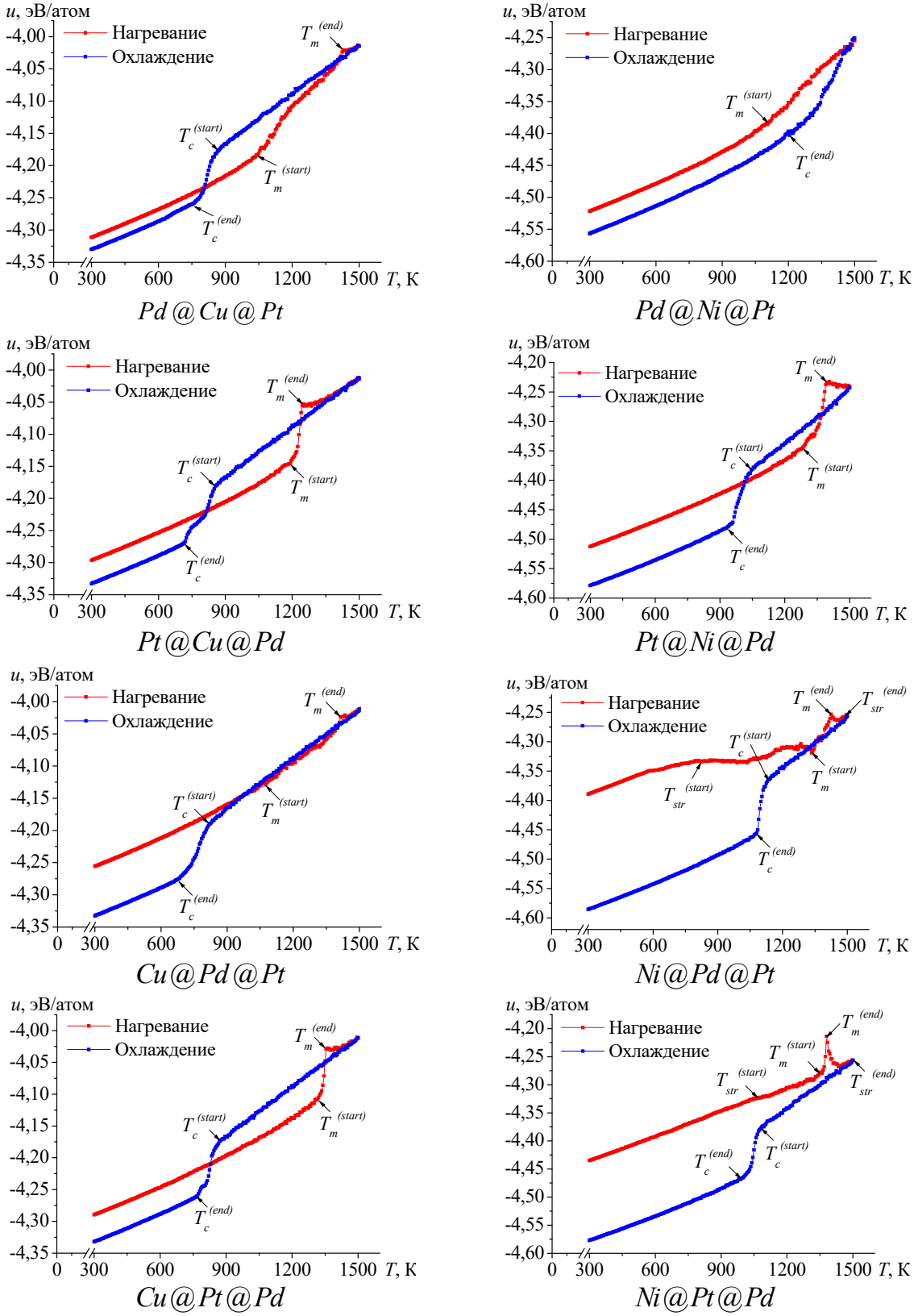


Рис. 2. Калорические кривые исследуемых наночастиц, полученные в процессе плавления и последующей кристаллизации методом молекулярной динамики. Показаны температуры, отвечающие началу и окончанию соответствующих фазовых переходов (индексы m, c) и структурных изменений (индекс str).

Таблица 2. Температуры плавления и кристаллизации исследуемых наночастиц.

Наночастица	$T_m^{(start)}$, К	$T_m^{(end)}$, К	ΔT_m, К	$T_c^{(start)}$, К	$T_c^{(end)}$, К	ΔT_c, К
Pd@Cu@Pt	1045	1430	385	870	755	115
Pd@Ni@Pt	1100	1585	485	-	1205	-
Pt@Cu@Pd	1190	1250	60	855	710	145
Pt@Ni@Pd	1280	1395	115	1045	930	115
Cu@Pd@Pt	1075	1415	340	820	675	145
Ni@Pd@Pt	1335	1425	90	1135	1080	55
Cu@Pt@Pd	1315	1355	40	875	770	105
Ni@Pt@Pd	1355	1380	25	1085	990	95

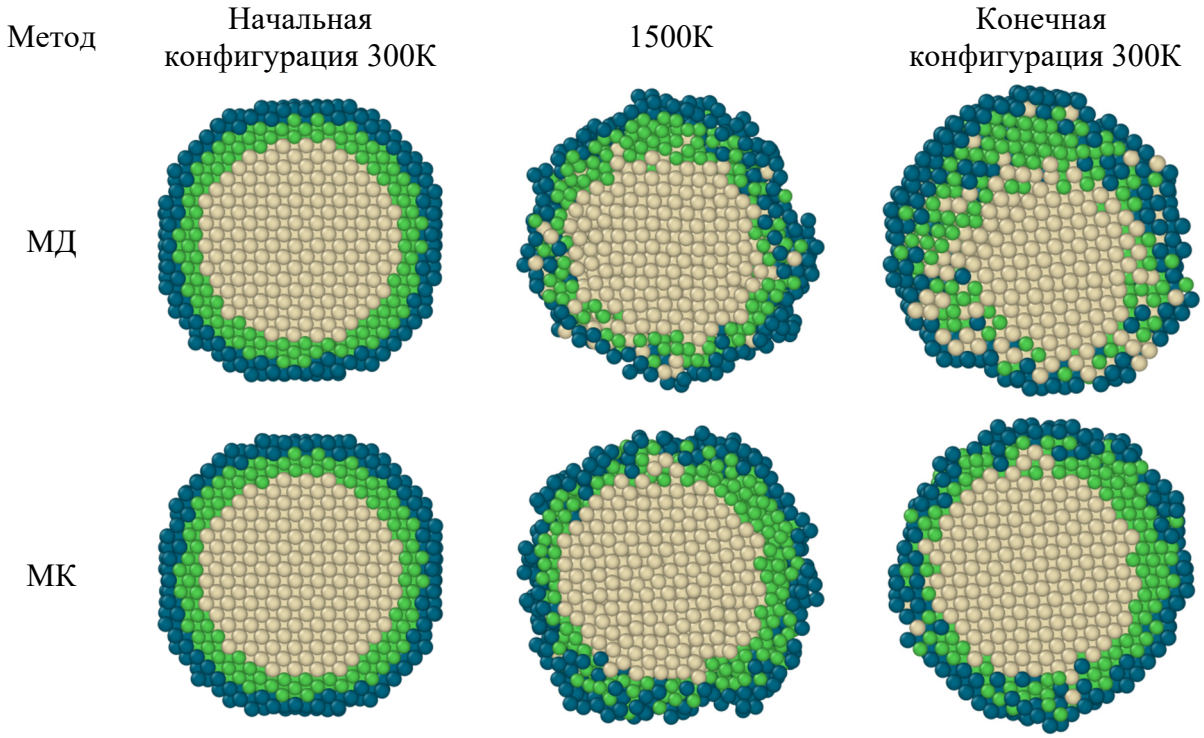


Рис. 3. Мгновенные конфигурации наночастицы *Pd@Ni@Pt* при различных температурах показанные в разрезе для двух различных методов МД и МК. Начальные конфигурации представлены после релаксации. Цвета соответствуют рис. 1.

Однако, поскольку платиновое ядро сохраняет свою монолитную структуру, диффузия никеля внутрь частицы оказывается заблокированной, что и приводит к образованию «трипода» перед процессом плавления.

При замене палладия на платину в качестве промежуточного слоя (исходная конфигурация *Ni@Pt@Pd*) характер трансформации сильно меняется (см. рис. 7, 8). Ввиду высокой удельной поверхностной энергии платина не покрывает сплошным слоем атомы никеля, а создает некие

островки, на которых атомы никеля сегрегируют в виде множественных изолированных нанооствровков (подов), демонстрируя лишь частичное смешивание границы раздела фаз.

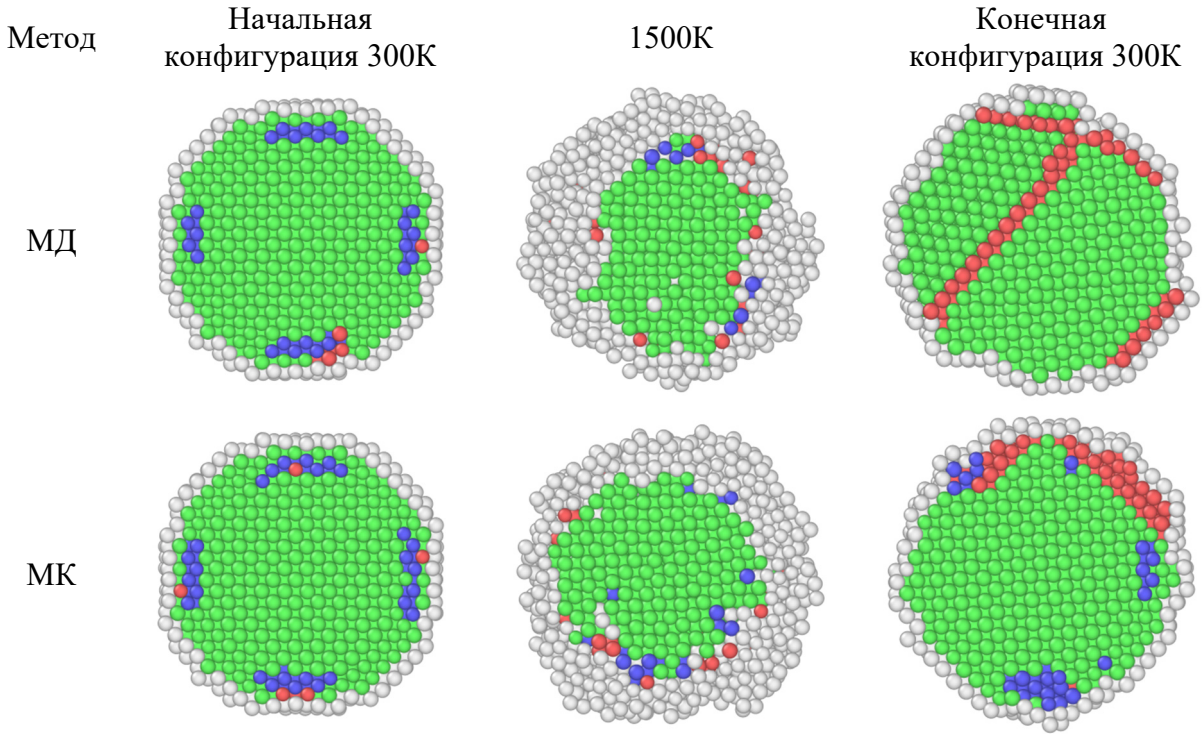


Рис. 4. Мгновенные конфигурации наночастиц $Pd@Ni@Pt$ при различных температурах показанные в разрезе и распределенные по фазам. Зеленые атомы – ГЦК-решетка, красные – ГПУ, синие – ОЦК, белые – нераспознанные. Начальные конфигурации представлены после релаксации.

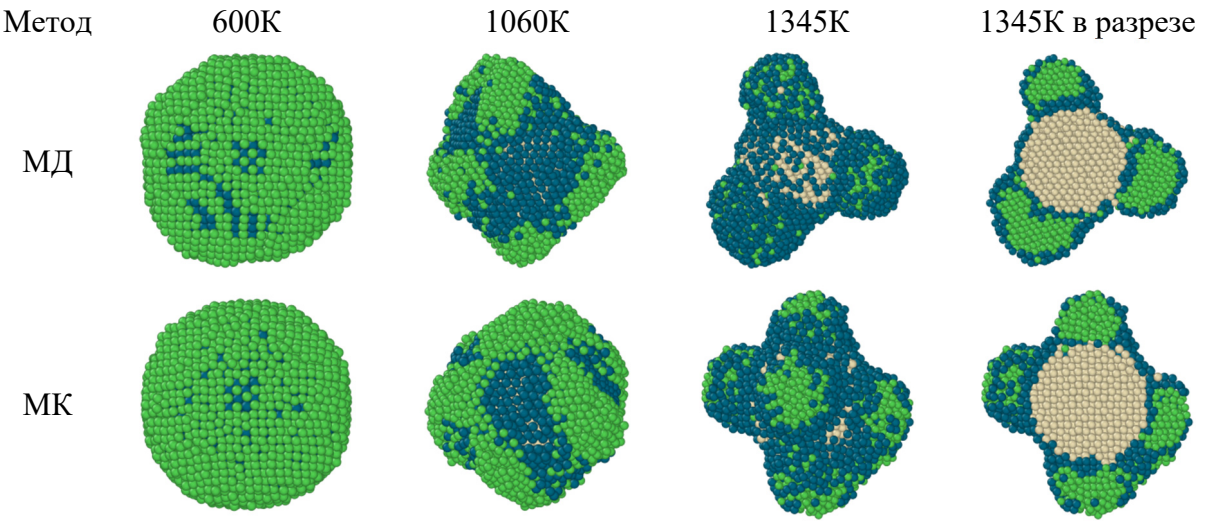


Рис. 5. Мгновенные конфигурации наночастиц $Ni@Pd@Pt$ при различных температурах для двух различных методов. Цвета соответствуют рис. 1.

После процесса плавления атомы палладия выходят на поверхность, образуя типичную картину для всех наночастиц состава $Ni-Pt-Pd$ – равномерное распределение платины в объеме наночастицы, ядро образуют преимущественно атомы никеля, оболочку формирует палладий.



МК МД

Рис. 6. Мгновенные конфигурации наночастиц $Ni@Pd@Pt$ в разрезе при температуре 1345 К распределенные по фазам. Зеленые атомы – ГЦК решетка, красные – ГПУ, синие – ОЦК, белые – нераспознанные.

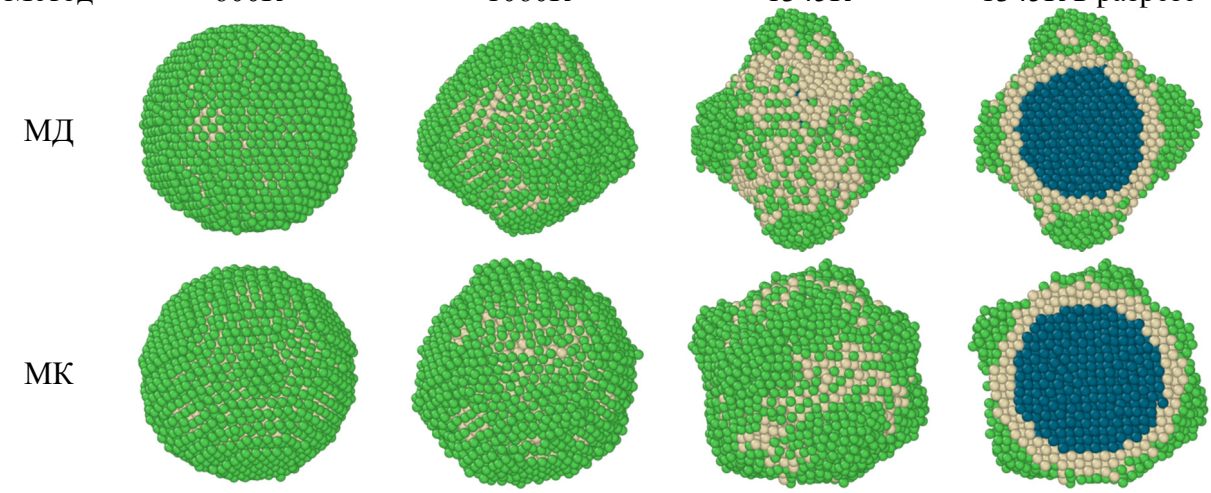
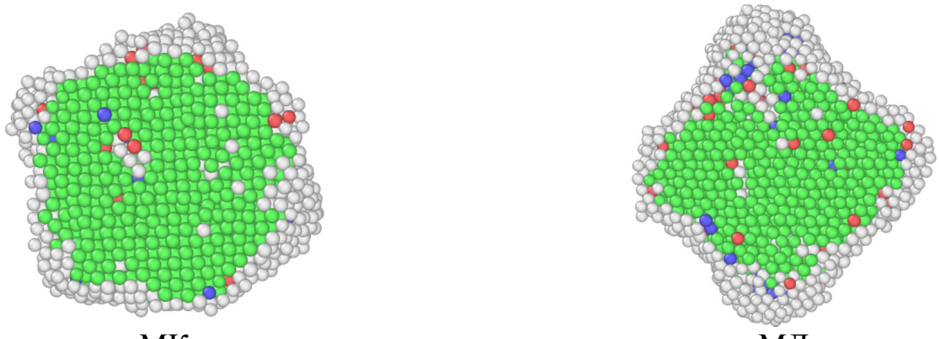


Рис. 7. Мгновенные конфигурации наночастиц $Ni@Pt@Pd$ при различных температурах для двух различных методов. Цвета соответствуют рис. 1.



МК МД

Рис. 8. Мгновенные конфигурации наночастиц $Ni@Pt@Pd$ в разрезе при температуре 1345 К распределенные по фазам. Зеленые атомы – ГЦК решетка, красные – ГПУ, синие – ОЦК, белые – нераспознанные.

Мультиподовую структуру также полностью подтверждают результаты МК-моделирования, что исключает динамические артефакты метода молекулярной динамики. Однако для системы *Ni@Pt@Pd* эти проявления менее выражены, чем для МД-эксперимента.

Анализ распределения фаз на рис. 4, 6 и 8 показывает, что в этих наночастицах преобладает ГЦК-структура, а фазы ОЦК и ГПУ появляются в основном на границах между слоями. Это связано с тем, что атомы платины, палладия и никеля сильно отличаются друг от друга своими размерами.

Остальные наночастицы обладали более высокой структурной стабильностью, и ни в одной из них образование подов больше не наблюдалось. На калорической кривой наночастицы *Cu@Pd@Pt* (см. рис. 2) мы не видим четкого фазового перехода. Это связано с активной сегрегацией меди и палладия на поверхности: палладий стремится выйти наружу, в то время как платиновое ядро остается кристаллическим. Активные процессы сегрегации сопровождаются понижением потенциальной энергии наночастицы. Из-за этого на графиках можно заметить резкие скачки энергии даже после плавления, как, например, для системы *Ni@Pt@Pd* (см. рис. 2). Для наночастиц *Pd@Cu@Pt*, *Pt@Cu@Pd*, *Pt@Ni@Pd* и *Cu@Pt@Pd* наблюдаются четкие петли гистерезиса, что говорит о высокой стабильности системы при температурах до процесса плавления.

Таким образом, после полного термического цикла все наночастицы разделились на два типа по характеру распределения компонентов, за исключением наночастицы *Pd@Ni@Pt* (см. рис. 3, 4). В данном случае мы посчитали возможным не приводить изображения для всех восьми исходных систем, поскольку после перекристаллизации наночастицы полностью теряют память о начальной структуре. Независимо от исходной архитектуры слоев, системы эволюционируют всего к двум типам устойчивых конфигураций, определяемых присутствием меди или никеля. Формирование именно этих структур подтверждается хорошим согласием между результатами динамического охлаждения методом молекулярной динамики и расчетами методом Монте-Карло, что указывает на их высокую энергетическую выгодность для используемых моделей потенциалов сильной связи. Таким образом, выбранные два примера и их радиальные профили (см. рис. 9, 10) полностью и исчерпывающе описывают итоговый вид частиц и процессы сегрегации во всех исследованных системах.

Из представленных данных видно, что в наночастицах, содержащих медь, все три компонента распределяются по объему практически равномерно. Атомы меди чуть больше преобладают в центральной части

ядра и в меньшей степени выходят на поверхность. Оболочку же здесь формируют в основном атомы платины и палладия, которых в самом ядре заметно меньше. Наночастицы же, в состав которых вместо меди входит никель, ведут себя совершенно иначе. Атомы никеля прочно занимают центральную часть наночастицы и практически не встречаются на ее внешней поверхности. Из-за этого атомам платины приходится смещаться из центра наружу: они занимают в основном приповерхностную область, лишь немного смешиваясь с никелем. Палладий при этом полностью выходит на самую поверхность наночастицы, образуя вокруг нее плотную и чистую внешнюю оболочку.

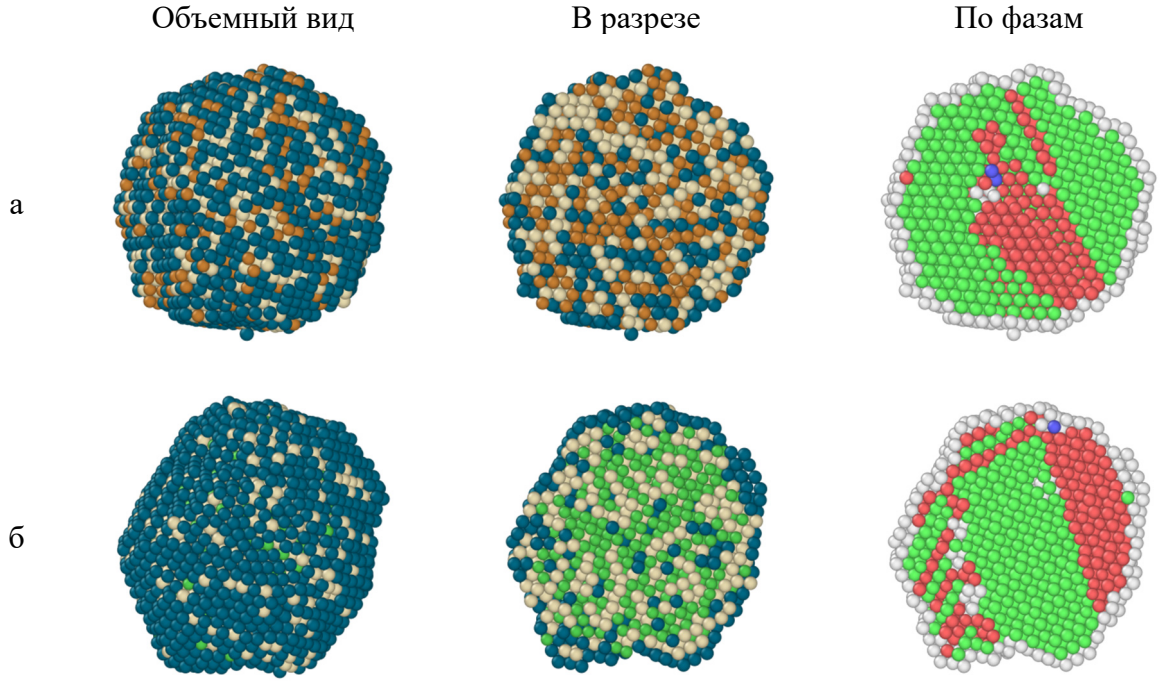


Рис. 9. Конечные конфигурации наночастиц: а – $Pd@Cu@Pt$, б – $Pt@Ni@Pd$ при температуре 300К. Для объемного вида и вида в разрезе цвета соответствуют рис. 1. Для распределения по фазам: зеленые атомы – ГЦК-решетка, красные – ГПУ, синие – ОЦК, белые – нераспознанные.

Конечные структуры наночастиц, полученные после их полной перекристаллизации, обладают преимущественно ГЦК-решеткой. Однако внутри них четко фиксируются структурные дефекты в виде локальных ГПУ-участков. Такие области зарождаются ближе к поверхности наночастиц, где происходит наиболее интенсивное смешение всех трех компонентов. Появление этих дефектов напрямую связано с разницей в размерах атомов платины, палладия и никеля (или меди). Из-за размерного несоответствия кристаллическая решетка в приповерхностных слоях сильно искажается, что мешает идеальной ГЦК-кристаллизации и приводит к сдвигам атомных плоскостей с образованием дефектов упаковки.

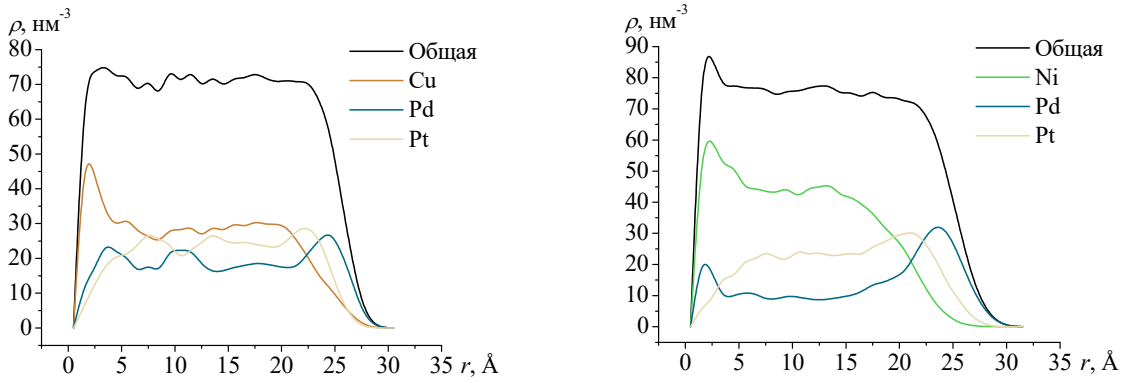


Рис. 10. Локальное распределение плотности элементов для конечных конфигураций наночастиц: а – $Pd@Cu@Pt$, б – $Pt@Ni@Pd$ при 300 К.

4. Заключение

В данной работе методами атомистического моделирования (молекулярной динамики и Монте-Карло) изучена структурная стабильность и термическое поведение 8 вариантов тернарных двухоболочечных наночастиц систем $Pd-Cu-Pt$ и $Pd-Ni-Pt$. Построены зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии от температуры, проанализированы конечные структуры методом сопоставления полиэдральных шаблонов, а также построены графики локальной плотности распределения компонентов. На основе полученных результатов можно сделать следующие выводы:

Порядок чередования слоев критически влияет на поведение частиц при нагреве. Менее стабильными оказались конфигурации с внешней оболочкой из никеля ($Ni@Pt@Pd$ и $Ni@Pd@Pt$). Перед плавлением в них происходит перестройка в асимметричные наноостровки из-за размерного несоответствия атомов и процессов поверхностной сегрегации. При этом конечная геометрия структуры зависит от метода моделирования: в кинетических экспериментах молекулярной динамики из-за ограниченного времени диффузии и случайных флуктуаций формируются асимметричные триподовые структуры. В то же время термодинамически равновесный метод Монте-Карло приводит к образованию более симметричных мультиподовых конфигураций, что подтверждает термодинамическую выгодность дробления поверхностного слоя никеля на множественные изолированные кластеры.

Обнаружена высокая стабильность наночастицы $Pd@Ni@Pt$. Эта система единственная не расплавилась до конца даже при 1500 К. Промежуточный слой никеля находится между платиной и палладием, создавая оболочку, которая сохраняет ГЦК-структуру платинового ядра. При замене никеля на медь данный эффект исчезает из-за активного перемешивания меди с палладием.

Установлено, что для наночастиц $Pd@Cu@Pt$, $Pd@Ni@Pt$ и $Cu@Pd@Pt$ характерно сильно затяжное плавление с температурным интервалом ΔT_m более 300 К. В то же время другие наночастицы плавятся намного быстрее ΔT_m находится в промежутке от 25 К до 115 К.

По данным локальных распределений плотности элементов, после кристаллизации при 300 К характер распределения компонентов кардинально зависит от типа переходного металла. В наночастицах с медью все элементы распределяются по объему почти равномерно. Это обусловлено более высокими значениями параметров парного перекрестного взаимодействия меди с платиной и палладием, что способствует их активному взаимному перемешиванию. В системах с никелем ситуация иная: из-за энергетической невыгодности перекрестных связей никеля с платиной и палладием, а также сопутствующих упругих напряжений, система минимизирует общую потенциальную энергию путем разделения фаз. В результате атомы никеля прочно вытесняются в центральную часть наночастицы, формируя обособленное ядро, платина вытесняется в приповерхностную область, частично перемешиваясь с никелем, а палладий полностью покрывает частицу снаружи, образуя плотную внешнюю оболочку.

Анализ фазового распределения показал, что в конечных наночастицах преобладает ГЦК-структура, а локальные участки с ГПУ- и ОЦК-симметрией зарождаются преимущественно на межфазных границах. Появление ГПУ-структур обусловлено формированием дефектов упаковки вследствие локальных механических напряжений, вызванных размерным несоответствием атомов. В свою очередь, фиксация ОЦК-конфигураций методом сопоставления полиэдральных шаблонов в данных ГЦК-системах носит локальный характер и связана с сильными геометрическими искажениями решетки на стыке слоев, что приводит к локальной перестройке координационных сфер на границе раздела фаз.

В заключение необходимо отметить, что, как уже обсуждалось в [2], переход от бинарных к тернарным наночастицам увеличивает вариативность объектов исследования за счет увеличения числа композиций составов и начальных морфологий, поэтому закономерности поверхностной сегрегации, предсказанные в [25-28], могут не описывать тернарные системы с оболочечной структурой (onion-like structure).

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках государственной программы в области научно-исследовательской деятельности (проект № 0817-2026-0006).

Библиографический список:

1. **Богданов, С.С.** Закономерности структурообразования в бинарных наночастицах ГЦК-металлов при

термическом воздействии: атомистическое моделирование: монография / С.С. Богданов, Н.Ю. Сдобняков. – Тверь: Тверской государственный университет, 2023. – 144 с. DOI: 10.26456/bs.2023.144.
2. **Сдобняков, Н.Ю.** Моделирование структурных превращений в однокомпонентных и многокомпонентных металлических наносистемах: учебник / Н.Ю. Сдобняков. – Тверь: Тверской государственный университет, 2025. – 408 с. DOI: 10.26456/sny.2025.408.
3. **Samsonov, V.M.** Surface segregation in binary Cu–Ni and Au–Co nanoalloys and the core–shell structure stability/instability: thermodynamic and atomistic simulations / V.M. Samsonov, I.V. Talyzin, A.Yu. Kartoshkin, S.A. Vasilyev // Applied Nanoscience. – 2019. – V. 9. – I. 1. – P. 119-133. DOI: 10.1007/s13204-018-0895-5.
4. **Samsonov, V.M.** On the problem of stability/instability of bimetallic core–shell nanostructures: molecular dynamics and thermodynamic simulations / V.M. Samsonov, I.V. Talyzin, A.Yu. Kartoshkin et al. // Computational Materials Science. – 2021. – V. 199. – Art. № 110710. – 11 p. DOI: 10.1016/j.commatsci.2021.110710.
5. **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.
6. **Samsonov, V.** Puzzles of surface segregation in binary Pt–Pd nanoparticles: molecular dynamics and thermodynamic simulations / V. Samsonov, A. Romanov, I. Talyzin et al. // Metals. – 2023. – V. 13. – I. 7. – Art. № 1269. – 20 p. DOI: 10.3390/met13071269.
7. **Колосов, А.Ю.** Сравнительное атомистическое моделирование структуры и структурных превращений в наносплавах Ni–Ag и Ni–Cu / А.Ю. Колосов, К.Г. Савина, Н.И. Непша и др. // Физика твердого тела. – 2024. – Т. 66. – Вып. 12. – С. 2115-2120. DOI: 10.61011/FTT.2024.12.59574.6394PA.
8. **Непша, Н.И.** О проблеме устойчивости/неустойчивости в тернарных наночастицах Cu–Fe–Ni типа ядро–оболочка / Н.И. Непша, Д.Н. Соколов, А.Ю. Колосов и др. // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2024. – Вып. 16. – С. 517-531. DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.517.
9. **Nepsha, N.I.** Atomistic simulation of segregation in ternary Pt–Pd–Ni nanoalloy / N.I. Nepsha, N.Yu. Sdobnyakov, V.M. Samsonov et al. // Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques. – 2024. – V. 18. – I. 6. – P. 1388–1394. DOI: 10.1134/S1027451024701295.
10. **Samsonov, V.** Chemical and structural segregation in Pt–Pd–Ni ternary nanosystems: molecular dynamics simulation / V. Samsonov, N. Nepsha, N. Sdobnyakov et al. // Materials Chemistry and Physics. – 2025. – V. 340. – Art. № 130827. – 11 p. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2025.130827.
11. **Самсонов, В.М.** О взаимосвязи между спонтанной сегрегацией компонентов в тернарных наночастицах Pt–Pd–Ni и стабильностью наноструктур ядро–оболочка: молекулярно-динамическое исследование / В.М. Самсонов, И.В. Талызин, А.А. Романов и др. // Коллоидный журнал. – 2025. – Т. 87. – № 4. – С. 398-413. DOI: 10.7868/S3034543X25040111.
12. **Ryu, J.** Morphology-controlled synthesis of ternary Pt–Pd–Cu alloy nanoparticles for efficient electrocatalytic oxygen reduction reactions / J. Ryu, J. Choi, D.-H. Lim et al. // Applied Catalysis B: Environmental. – 2015. – V. 174-175. – P. 526-532. DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.03.019.
13. **Wu, Z.-P.** Alloying–realloying enabled high durability for Pt–Pd-3d-transition metal nanoparticle fuel cell catalysts / Z.-P. Wu, D.T. Caracciolo, Y. Maswadeh et al. // Nature Communications. – 2021. – V. 12. – Art. № 859. – 14 p. DOI: 10.1038/s41467-021-21017-6.
14. **Zhang, Y.** Composition-controlled synthesis of Pt–Pd–Cu ternary metal nanoparticles for an enhanced electrocatalytic hydrogen evolution reaction / Y. Zhang, H. Li, X. Yan et al. // Nanoscale. – 2025. – V. 17. – I. 23. – P. 14415-14423. DOI: 10.1039/D5NR01065A.
15. **de Souza, M.K.R.** Combination of Cu–Pt–Pd nanoparticles supported on graphene nanoribbons decorating the surface of TiO2 nanotube applied for CO2 photoelectrochemical reduction / M.K.R. de Souza, E.S.F. Cardoso, G.V. Fortunato et al. // Journal of Environmental Chemical Engineering. – 2021. – V. 9. – Art. № 105803. – 11 p. DOI: 10.1016/j.jece.2021.105803.
16. **Shi, W.** Scalable synthesis of (Pd,Cu)@Pt core–shell catalyst with high ORR activity and durability / W. Shi, A.H. Park, Y.U. Kwon // Journal of Electroanalytical Chemistry. – 2022. – V. 918. – Art. № 116451. – 9 p. DOI: 10.1016/j.jelechem.2022.116451.
17. **Takeuchi, Y.** Formation of multishell Au@Ag@Pt nanoparticles by coreduction method: a microscopic study / Y. Takeuchi, H.-J. Lee, A.T.N. Dao et al. // Materials Today Chemistry. – 2021. – V. 21. – Art. № 100515. – 7 p. DOI: 10.1016/j.mtchem.2021.100515.
18. **Samsonov, V.** Self-assembly of three-shell nanostructures in initially homogeneous binary metallic nanoparticles: hybrid molecular dynamics/Monte Carlo simulations / V. Samsonov, A. Lutsay, D. Zhigunov et al. // Physica B: Condensed Matter. – 2025. – V. 718. – Art. № 417898. – 12 p. DOI: 10.1016/j.physb.2025.417898.

19. **Свидетельство № 2025683621** Российская Федерация. MDSym / Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов, Д.Н. Соколов, К.Г. Савина; заявитель и правообладатель Сдобняков Н.Ю. – № 2025681911; заявл. 20.08.2025; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 05.09.2025. – 1 с.
20. **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.
21. **Nosé, S.** A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods / S. Nosé // The Journal of Chemical Physics. – 1984. – V. 81. – I. 1. – P. 511-519. DOI: 10.1063/1.447334.
22. **Leimkuhler, B.** A gentle stochastic thermostat for molecular dynamics / B. Leimkuhler, E. Noorizadeh, F. Theil // Journal of Statistical Physics. – 2009. – V. 135. – I. 2. – P. 261-277. DOI: 10.1007/s10955-009-9734-0.
23. **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.
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. **Ferrando, R.** Nanoalloys: From theory to applications of alloy clusters and nanoparticles / R. Ferrando, J. Jellinek, R.L. Johnston // Chemical Reviews. – 2008. – V. 108 – I. 3. – P. 845-910. DOI: 10.1021/cr040090g.
26. **Самсонов, В.М.** Поверхностная сегрегация в бинарных металлических наночастицах: атомистическое и термодинамическое моделирование / В.М. Самсонов, А.А. Романов, И.В. Талызин, Д.В. Жигунов, В.В. Пуйтов // Известия Российской академии наук. Серия физическая. – 2024. – Т. 88. – № 5. – С. 767-773. DOI: 10.31857/S0367676524050125.
27. **Самсонов, В.М.** Сегрегация компонентов как необходимое условие эвтектической природы сплава и наносплава / В.М. Самсонов, И.В. Талызин, Д.В. Жигунов // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов. – 2024. – Вып. 16. – С. 387-398. DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.387.
28. **Eom, N.** General trends in core–shell preferences for bimetallic nanoparticles / N. Eom, M.E. Messing, J. Johansson, K. Deppert // ACS Nano. – 2021. – V. 15. – I. 5. – P. 8883-8895. DOI: 10.1021/acsnano.1c01500.

References:

1. Bogdanov S.S., Sdobnyakov N.Yu. [*Zakonomernosti strukturoobrazovaniya v binarnykh nanochastitsakh GTSK-metallov pri termicheskom vozdeystvii: atomisticheskoe modelirovanie: monografiya*] Regularities of structure formation in binary nanoparticles of FCC metals under thermal impact: atomistic simulation: monograph. Tver, Tver State University Publ., 2023, 144 p. DOI: 10.26456/bs.2023.144. (In Russian).
2. Sdobnyakov N.Yu. [*Modelirovanie strukturnykh prevrashchenij v odnokomponentnykh i mnogokomponentnykh metallicheskikh nanosistemakh: uchebnik*] Simulation of structural transformations in single-component and multi-component metallic nanosystems: a textbook. Tver, Tver State University Publ., 2025, 408 p. DOI: 10.26456/sny.2025.408. (In Russian).
3. Samsonov V.M., Talyzin I.V., Kartoshkin A.Yu., Vasilyev S.A. Surface segregation in binary Cu–Ni and Au–Co nanoalloys and the core–shell structure stability/instability: thermodynamic and atomistic simulations, *Applied Nanoscience*, 2019, vol. 9, issue 1, pp. 119-133. DOI: 10.1007/s13204-018-0895-5.
4. Samsonov V.M., Talyzin I.V., Kartoshkin A.Yu. et al. On the problem of stability/instability of bimetallic core–shell nanostructures: molecular dynamics and thermodynamic simulations, *Computational Materials Science*, 2021, vol. 199, art. no. 110710, 11 p. DOI: 10.1016/j.commatsci.2021.110710.
5. 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.
6. Samsonov V., Romanov A., Talyzin I. et al. Puzzles of surface segregation in binary Pt–Pd nanoparticles: molecular dynamics and thermodynamic simulations, *Metals*, 2023, vol. 13, issue 7, art. no. 1269, 20 p. DOI: 10.3390/met13071269.
7. Kolosov A.Yu., Savina K.G., Nepsha N.I. et al. Comparative atomistic simulation of structure and structural transformations in Ni–Ag and Ni–Cu nanoalloys, *Physics of the Solid State*, 2024, vol. 66, issue 12, pp. 2027-2032. DOI: 10.61011/PSS.2024.12.60180.6394PA.
8. Nepsha N.I., Sokolov D.N., Kolosov A.Yu. et al. O probleme ustojchivosti/neustojchivosti v ternarnykh nanochastitsakh Cu–Fe–Ni tipa yadro–obolochka [On the problem of stability/instability in core–shell ternary Cu–Fe–Ni nanoparticles], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical-Chemical Aspects of the Study of Clusters, Nanostructures and Nanomaterials]*, 2024, issue 16, pp.

517–531. DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.517. (In Russian).
9. Nepsha N.I., Sdobnyakov N.Yu., Samsonov V.M. et al. Atomistic simulation of segregation in ternary Pt–Pd–Ni nanoalloy, *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2024, vol. 18, issue 6, pp. 1388-1394. DOI: 10.1134/S1027451024701295.
10. Samsonov V., Nepsha N., Sdobnyakov N. et al. Chemical and structural segregation in Pt–Pd–Ni ternary nanosystems: molecular dynamics simulation, *Materials Chemistry and Physics*, 2025, vol. 340, art. no. 130827, 11 p. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2025.130827.
11. Samsonov V.M., Talyzin I.V., Romanov A.A. et al. On the relation between spontaneous segregation of components in ternary Pt–Pd–Ni nanoparticles and stability of core–shell nanostructures: molecular dynamics study, *Colloid Journal*, 2025, vol. 87, issue 4, pp. 398-413. DOI: 10.7868/S3034543X25040111. (In Russian).
12. Ryu J., Choi J., Lim D.-H. et al. Morphology-controlled synthesis of ternary Pt–Pd–Cu alloy nanoparticles for efficient electrocatalytic oxygen reduction reactions, *Applied Catalysis B: Environmental*, 2015, vol. 174–175, pp. 526–532. DOI: 10.1016/j.apcatb.2015.03.019.
13. Wu Z.-P., Caracciolo D.T., Maswadeh Y. et al. Alloying–realloying enabled high durability for Pt–Pd-3d-transition metal nanoparticle fuel cell catalysts, *Nature Communications*, 2021, vol. 12, art. no. 859, 14 p. DOI: 10.1038/s41467-021-21017-6.
14. Zhang Y., Li H., Yan X. et al. Composition-controlled synthesis of Pt–Pd–Cu ternary metal nanoparticles for an enhanced electrocatalytic hydrogen evolution reaction, *Nanoscale*, 2025, vol. 17, issue 23, pp. 14415-14423. DOI: 10.1039/D5NR01065A.
15. de Souza M.K.R., Cardoso E.S.F., Fortunato G.V. et al. Combination of Cu–Pt–Pd nanoparticles supported on graphene nanoribbons decorating the surface of TiO2 nanotube applied for CO2 photoelectrochemical reduction, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021, vol. 9, art. no. 105803, 11 p. DOI: 10.1016/j.jece.2021.105803.
16. Shi W., Park A.H., Kwon Y.U. Scalable synthesis of (Pd,Cu)@Pt core–shell catalyst with high ORR activity and durability, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2022, vol. 918, art. no. 116451, 9 p. DOI: 10.1016/j.jelechem.2022.116451.
17. Takeuchi Y., Lee H.-J., Dao A.T.N. et al. Formation of multishell Au@Ag@Pt nanoparticles by coreduction method: a microscopic study, *Materials Today Chemistry*, 2021, vol. 21, art. no. 100515, 7 p. DOI: 10.1016/j.mtchem.2021.100515.
18. Samsonov V., Lutsay A., Zhigunov D. et al. Self-assembly of three-shell nanostructures in initially homogeneous binary metallic nanoparticles: hybrid molecular dynamics/Monte Carlo simulations, *Physica B: Condensed Matter*, 2025, vol. 718, art. no. 417898, 12 p. DOI: 10.1016/j.physb.2025.417898.
19. Sdobnyakov N.Yu., Kolosov A.Yu., Sokolov D.N., Savina K.G. MDSym. Certificate RF, no. 2025683621, 2025. (In Russian).
20. 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.
21. Nosé S. A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods, *The Journal of Chemical Physics*, 1984, vol. 81, issue 1, pp. 511-519. DOI: 10.1063/1.447334.
22. Leimkuhler B., Noorizadeh E., Theil F. A gentle stochastic thermostat for molecular dynamics, *Journal of Statistical Physics*, 2009, vol. 135, issue 2, pp. 261-277. DOI: 10.1007/s10955-009-9734-0.
23. 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.
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. Ferrando R., Jellinek J., Johnston R.L. Nanoalloys: From theory to applications of alloy clusters and nanoparticles, *Chemical Reviews,* 2008, vol. 108, issue 3, pp. 845-910. DOI: 10.1021/cr040090g.
26. Samsonov V.M., Romanov A.A., Talyzin I.V. et. al. Surface segregation in binary metallic nanoparticles: atomistic simulation and thermodynamic modeling, *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics*, 2024, vol. 88, issue 5, pp. 739-744. DOI: 10.1134/s1062873824706512.
27. Samsonov V.M., Talyzin I.V., Zhigunov D.V. Segregatsiya komponentov kak neobkhodimoe uslovie ehvtekticheskoi prirody splava i nanosplava [Segregation of components as a necessary condition for the eutectic nature of an alloy and nanoalloy], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical-Chemical Aspects of the Study of Clusters, Nanostructures and Nanomaterials]*, 2024, issue 16. pp. 387-398. DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.387. (In Russian).
28. Eom N., Messing M.E., Johansson J., Deppert K. General trends in core–shell preferences for bimetallic nanoparticles, *ACS Nano*, 2021, vol. 15, issue 5, pp. 8883-8895. DOI: 10.1021/acsnano.1c01500.