

УДК 539.19: 536.912

К ПРОБЛЕМЕ СТАБИЛЬНОСТИ МАЛЫХ ОБЪЕКТОВ НА ПРИМЕРЕ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКИХ МОДЕЛЕЙ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ И НАНОСИСТЕМ

© 2024 г. В. М. Самсонов*, Н. Ю. Сдобняков, А. Ю. Колосов, С. С. Богданов, И. В. Талызин,
С. А. Васильев, К. Г. Савина, В. В. Пуйтов, А. Н. Базулев

Тверской государственный университет, ул. Желябова, 33, Тверь, 170100 Россия

*e-mail: samsonoff@inbox.ru

Поступила в редакцию 25.10.2023 г.

После доработки 25.11.2023 г.

Принята к публикации 25.11.2023 г.

После краткого обсуждения проблемы стабильности и нестабильности дисперсных систем в коллоидной химии, включая идеи и концепции, восходящие к П. А. Ребиндеру, предложена следующая классификация нестабильностей отдельных (свободных) наночастиц: 1) нестабильность по отношению к спонтанному распаду на отдельные молекулы (атомы) или нанокластеры меньшего размера; 2) нестабильность формы; 3) нестабильность интегральной структуры наночастиц; 4) нестабильность мезоскопической структуры; 5) нестабильность физико-химических характеристик наночастиц; 6) нестабильность по отношению к воздействию внешней среды, в том числе химическая нестабильность, включая нестабильность к окислению. В качестве примеров рассмотрены проблемы стабильности изомеров металлических нанокластеров и стабильности биметаллических наноструктур ядро-оболочка. Теоретические концепции, связанные со стабильностью и нестабильностью наночастиц, проиллюстрированы нашими молекулярно-динамическими результатами для изомеров нанокластеров Au и для взаимно инверсных (альтернативных) биметаллических наноструктур ядро-оболочка Co@Au и Au@Co (первый элемент (перед символом @) отвечает центральной области (ядру) частицы, а второй — ее оболочке).

Ключевые слова: металлические наночастицы и наносистемы, стабильность, классическая молекулярная динамика, метод погруженного атома, потенциал сильной связи.

DOI: 10.31857/S0023291224010114

ВВЕДЕНИЕ

Проблема устойчивости дисперсных систем занимает одно из центральных мест в коллоидной химии. В частности, П. А. Ребиндер [1] и его ученики [2] приняли предложенное Н. П. Песковым [3] подразделение устойчивости коллоидов на седиментационную и агрегативную. Первый термин отвечает устойчивости по отношению к оседанию под действием силы тяжести. Очевидно, для дисперсных систем с наноразмерными частицами диспергированной фазы такой тип неустойчивости не характерен. Агрегативная устойчивость по Пескову отвечает устойчивости частиц по отношению к слипанию. Последователи Пескова [2] подразделяют неустойчивости, не связанные с седиментацией, на изотермическую перегонку вещества от малых частиц к более крупным, коалесценцию (слияние частиц) и коагуляцию (агрегирование частиц при их слипании). Очевидно, такое подразделение является условным. Для наночастиц

условным является и подразделение на коалесценцию и спекание [4], хотя в [5] мы предприняли попытку дифференцировать коалесценцию нанокластер и спекание твердых наночастиц.

Помимо устойчивости дисперсных систем с диспергированной фазой в виде глобулярных микро- или наночастиц, еще одно важное направление коллоидной науки связано с устойчивостью тонких пленок и покрытий [6–8]. В данном сообщении мы остановимся, прежде всего, на стабильности и нестабильности отдельных (свободных) наночастиц на примере модельных металлических частиц, объектов классического молекулярно-динамического (МД) моделирования. Однако стабильность изолированных наночастиц имеет непосредственное отношение и к стабильности дисперсных систем. С одной стороны, с нестабильностью частиц диспергированной фазы может быть связана нестабильность дисперсной системы в целом. С другой стороны, нестабильность структуры

частиц диспергированной фазы может повлиять на величину межфазного натяжения на границе раздела между частицей и дисперсионной средой, что, в свою очередь, может привести к агрегативной неустойчивости.

Верхняя граница размера, отвечающая переходу от наночастиц к соответствующей массивной фазе, условна и зависит от свойства, по которому она определяется. Оценки удельной поверхностной энергии ϵ икосаэдрических (ИК) наночастиц, проведенные нами в работе [9], показали, что в некоторой степени размерный эффект проявляется вплоть до наночастиц, содержащих порядка миллиона атомов. Однако заметное отличие $\epsilon(N)$ от макроскопического значения поверхностной энергии ϵ_∞ имело место при $N < 5000$, где N — число атомов, содержащихся в ИК-наночастице. Еще более сложной является дифференциация между понятиями наночастицы и нанокластера. В [10] эти термины рассматриваются как синонимы. Согласно [11], положение верхней границы кластера также неоднозначно, но обычно считается, что этой границе отвечает $N = 1000\text{--}2000$. Для наночастиц ГЦК-металлов числу атомов $N = 2000$ отвечает диаметр наночастиц D , приблизительно равный 4 нм. Примечательно также, что в соответствии с экспериментальными данными [12], диаметр $D = 4$ нм отвечает границе стабильности ИК нанокластеров: при $D > 4$ нм более стабильными являются субооктаэдрические (КО) нанокластеры, имеющие ГЦК структуру.

В большинстве случаев стабильность микро- и наночастиц, а также дисперсных систем является желательной с практической точки зрения. Однако в некоторых случаях нестабильность микро- и наносистем может находить практическое применение. Например, металлические пленки микронной толщины использовались для получения монослоев дисперсных (в некотором приближении) микрочастиц Cu [13]. Для медицинских применений может оказаться необходимым вполне определенное сочетание стабильности и нестабильности наночастиц [14]. Лазерная генерация коллоидных наночастиц Au и Ag основывается на индуцированной нестабильности объемной фазы и микрочастиц [15]. Вместе с тем в той же работе отмечается важность решения проблемы долговременной устойчивости золь из наночастиц Au и Ag.

Таким образом, как проблема стабильности дисперсных систем, так и проблема стабильности отдельных наночастиц и наносистем являются сложными и многогранными. Даже вопрос о том, что именно означает стабильность наночастиц, остается в значительной степени открытым. Согласно [16], для наночастиц определение стабильности зависит от выбора свойства, которое зависит от их размера. Вместе с тем в [16] отмечается, что стабильное состояние наночастицы может

существовать только на протяжении конечного промежутка времени. Аналогичные соображения высказывались гораздо раньше П. А. Ребиндером применительно к традиционным для коллоидной химии дисперсным системам. В частности, П. А. Ребиндер отмечал [1], что коагуляцию или коалесценцию следует рассматривать как проявление агрегативной неустойчивости, обусловленной тем, что дисперсные системы являются термодинамически неравновесными. В [1] также отмечается, что “устойчивость таких лиофильных систем следует понимать в чисто кинетическом смысле”.

Интересный, хотя и спорный в некоторых отношениях взгляд на проблему стабильности/нестабильности наночастиц представлен в работе [17]. Согласно этой работе, наночастицы существуют далеко от равновесного состояния из-за их высокой поверхностной энергии. При этом термин “нестабильность” интерпретируется в [17] как способность легко изменяться, включая высокую реакционную способность. В связи с этим они реагируют с активными веществами, достигая в некоторых случаях относительно стабильного состояния. Неравновесную природу большинства дисперсных систем, которую часто не замечают, отмечал также Ю. К. Товбин [18, 19]. Это в полной мере относится к металлическим наночастицам. Действительно, за бесконечный промежуток времени металлическая наночастица, находящаяся в вакууме, должна испариться даже при низких температурах. Однако при температурах много ниже критической твердые металлические наночастицы и нанокაпли являются вполне стабильными по отношению к испарению и характеризуются хорошо дифференцированной граничной поверхностью. В частности, при атомистическом моделировании металлических наночастиц мы, как правило, не наблюдаем испарившихся атомов в ячейке моделирования, что согласуется с оценками по данным для давления насыщенных паров металлов. Напротив, как отмечалось в нашей недавней работе [9], для лэнгмюв-джонсовских наночастиц характерно большое число испарившихся молекул и отсутствие четко дифференцированного наружного атомного монослоя. Соответственно, даже само понятие частицы становится менее адекватным.

В работе [20] нами было предложено различать термодинамическую и кинетическую стабильность биметаллических наноструктур ядро-оболочка. Под термодинамической стабильностью мы понимаем термодинамически устойчивое состояние системы, предсказываемое равновесной термодинамикой, а под кинетической стабильностью — стабильное, хотя и неравновесное состояние наночастицы или наносистемы, не изменяющиеся на протяжении целевого промежутка времени, достаточного для практического применения рассматриваемой системы.

В следующем разделе статьи будет предложен проект классификации проявлений неустойчивости наночастиц, а в третьем разделе на примере молекулярно-динамических (МД) моделей рассмотрены некоторые проявления неустойчивости однокомпонентных и бинарных наночастиц, а также наносистемы из двух металлических наночастиц. Выбор металлических наночастиц в качестве паттерна стабильности и неустойчивости обуславливается их практическим применением, а также уже отмеченной выше малой летучестью атомов, что позволяет, как правило, четко идентифицировать их граничную поверхность как в прямых, так и в компьютерных экспериментах.

ПОПЫТКА КЛАССИФИКАЦИИ ПРОЯВЛЕНИЙ НЕУСТОЙЧИВОСТИ НАНОЧАСТИЦ

К настоящему времени классификации стабильности/неустойчивости наночастиц и наносистем отсутствуют. Вместе с тем попытки таких классификаций представляются целесообразными, поскольку они способствуют систематизации разрозненных экспериментальных данных, а также теоретическим интерпретациям различных проявлений стабильности и неустойчивости наноразмерных объектов и наносистем. Прежде всего, стабильность целесообразно подразделять на спонтанную, отвечающую наночастицам в вакууме или в химически инертной среде, и стабильность по отношению к внешним воздействиям. Соответствующую неустойчивость можно назвать индуцированной. В качестве индуцирующих неустойчивость внешних факторов могут выступать потоки частиц, например электронов [10, 21], и ионизирующие излучения. При этом ионизирующие излучения могут целенаправленно использоваться и для синтеза наночастиц [22]. Однако в большинстве публикаций рассматривается термическая стабильность наночастиц [23–28] и наноструктурированных материалов [29, 30], т.е. стабильность по отношению к их нагреванию. Иными словами, речь идет о неустойчивости, обусловленной повышением температуры. Очевидно, что в данном случае подразделение неустойчивости на спонтанную и индуцированную становится условным.

По-видимому, несколько проще классифицировать не стабильности, а проявления неустойчивости, поскольку неустойчивость отвечает некоторому конкретному качественному изменению рассматриваемой системы. Мы предлагаем следующую классификацию неустойчивостей отдельных (свободных) наночастиц:

1. Неустойчивость по отношению к спонтанному распаду на отдельные молекулы (атомы) или нанокластеры меньшего размера.
2. Неустойчивость формы.

3. Неустойчивость интегральной структуры наночастиц.

4. Неустойчивость мезоскопической структуры.

5. Неустойчивость физико-химических характеристик наночастиц.

6. Неустойчивость по отношению к воздействию внешней среды, в том числе химическая неустойчивость, включая неустойчивость к окислению.

Ниже представлены комментарии и примеры, отвечающие приведенной выше классификации. К первому типу неустойчивости можно отнести испарение наночастиц. Вместе с тем наночастицы металлов, полупроводников и оксидов являются достаточно стабильными по отношению к испарению. Неустойчивость малолетучих частиц по отношению к спонтанному распаду на отдельные молекулы (атомы) или нанокластеры меньшего размера в литературе практически не рассматривались. В [31, 32] нами был развит подход к прогнозированию стабильности наночастиц по отношению к спонтанному распаду, обусловленному флуктуациями их объема. Следует также отметить, что пункты 2–6 в данной классификации тесно взаимосвязаны. В наибольшей степени это касается пунктов 2–4. Размер, форму и пространственную организацию наноразмерного объекта объединяют термином “морфология” [33]. В частности, наночастицы могут иметь форму куба и стержня [34, 35], а также пластины (диска) [36]. В наших МД экспериментах [35] было показано, что с повышением температуры нанопроволока становится неустойчивой и переходит в наночастицу глобулярной формы. Вместе с тем, как отмечается в [37], форма и структура металлических нанокластеров в виде многогранников тесно взаимосвязаны.

Пункты 3 и 4 предложенной классификации можно объединить термином “структурная неустойчивость”. При этом под интегральной структурой мы понимаем тип однокомпонентной, бинарной или многокомпонентной наночастицы. Например, однокомпонентные нанокластеры могут образовываться и стабильно существовать в виде различных изомеров: ИК, декаэдрических (ДК), а также наночастиц с ГЦК–структурой. В свою очередь, ГЦК–наночастицы могут иметь как сферическую форму, так и форму кубооктаэдров. Как уже отмечалось во введении, при диаметрах наночастиц Si меньше 4 нм более стабильными являются икосаэдры, при $D > 4$ нм – кубооктаэдры (ГЦК–наночастицы) [12]. Стабильность/неустойчивость изомеров металлических наночастиц существенно зависит не только от их размера, но и от температуры. Согласно экспериментальной работе [38], ИК–изомеры нанокластеров Au_{561} стабильны только при низких температурах (ниже

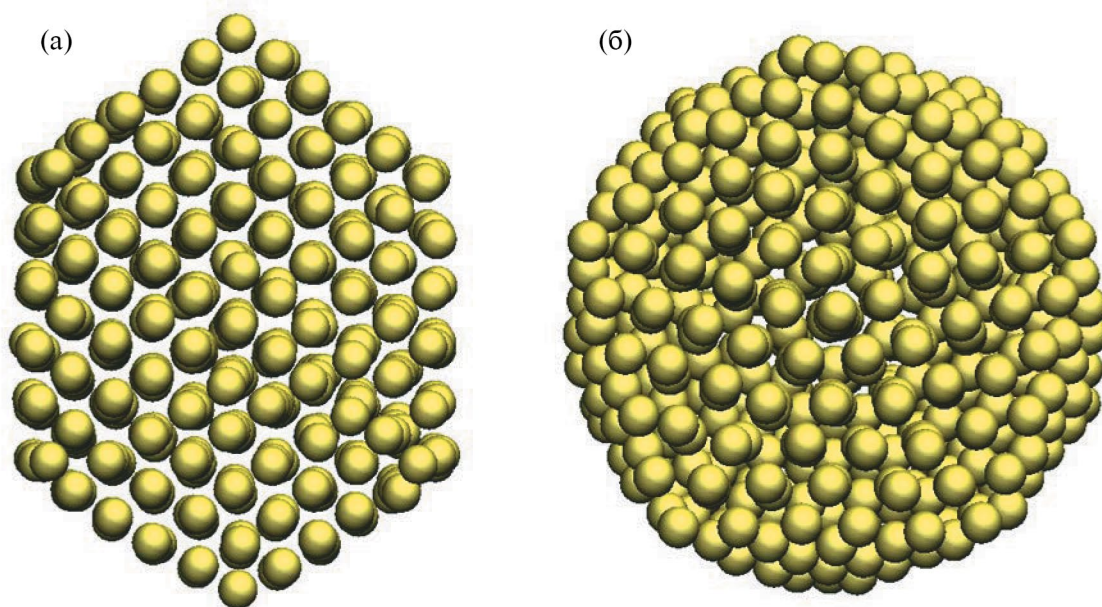


Рис. 1. МД конфигурации, отвечающие трансформации кубооктаэдрического нанокластера Au_{561} в икосаэдрическую наночастицу: а — 140 пс после начала нагрева (температура 440 К); б — 160 пс после начала нагрева (температура 460 К). Скорость нагрева 1 К/пс.

комнатной), а при более высоких температурах наиболее стабильными являются ДК- и ГЦК-изомеры.

Бинарные наночастицы А–В могут характеризоваться однородным распределением компонентов А и В, а также той или иной сегрегацией компонентов. Например, один из компонентов может присутствовать в виде регулярных или хаотических включений. Особый интерес проявляется к наноструктурам ядро–оболочка А@В и В@А, где первый компонент (перед символом @) отвечает ядру наночастицы, а второй ее оболочке [20, 39–42]. К интегральным типам бинарных металлических наноструктур следует также отнести Янус-структуры [43]. Применительно к наноструктурам ядро–оболочка наибольший интерес представляет, какая из двух взаимно инверсных (альтернативных) наноструктур А@В или В@А является более стабильной. В работе [44] было показано, что отжиг наноструктур Co@Au , содержащих 30000 атомов, при температуре $T = 800$ К не приводит к их нестабильности, тогда как отжиг наноструктур Au@Co в течение часа при той же температуре приводит к их превращению в Янус-структуры. Более высокая стабильность наночастиц Co@Au согласуется с нашими результатами атомистического моделирования [41, 42].

Под мезоскопической (промежуточной по масштабам) структурой мы понимаем вариативность в пределах одного типа интегральной структуры. Прежде всего, имеется в виду вариативность

кристаллической структуры и особенностей сегрегации компонентов. В частности, наноструктуры ядро–оболочка А@В могут различаться толщиной оболочки и степенью сегрегации компонентов между ядром и оболочкой. В [40] соответствующие варианты наноструктур ядро–оболочка различаются терминологически.

Стабильность физико-химических характеристик наночастиц тесно связана со стабильностью их структуры. Например, согласно [45], допирование наночастиц Ni хромом позволяет снизить температуру Кюри вплоть до комнатной, что представляет интерес с точки зрения применений в медицине. Однако сегрегация атомов Cr к поверхности наночастиц Ni–Cr препятствует управлению температурой Кюри. В качестве еще одного примера нестабильности физико-химических характеристик можно привести нестабильность каталитической активности металлических наночастиц [27]. В частности, такой эффект может быть вызван их укрупнением вследствие спекания [46]. Правда, последний пример относится к наносистемам и выходит за рамки приведенной выше классификации.

Взаимодействие между наночастицами и окружающей средой рассматривается многими авторами как одна из ключевых экологических проблем [47]. В частности, имеется в виду растворение металлических наночастиц в водной среде [48]. Одним из основных проявлений химической нестабильности металлических наночастиц является нестабильность к окислению [49]. Для

предотвращения химической нестабильности наночастицы стабилизируют лигандами, полимерами [11], неорганическими покрытиями [50].

При переходе от отдельных (изолированных) наночастиц к наносистемам, начиная с системы, представленной двумя наночастицами, проявляются новые сценарии нестабильности. Прежде всего, как уже отмечалось, это касается тенденции к укрупнению (коалесценции) наночастиц. В [51] отсутствие фракции мелких наночастиц в металлических нанопорошках, синтезированных восстановлением оксидов, объяснено коалесценцией. Примечательно также, что для первой стадии спекания наночастиц, включая спекание частиц, находящихся в конденсированной среде, некоторые авторы используют позаимствованный из коллоидной химии термин “коагуляция” [52]. Однако наиболее широко в литературе обсуждается проблема укрупнения зерен наноструктурированных материалов, которое рассматривается как нежелательное с практической точки зрения явление [29, 30, 53].

НАШИ МОЛЕКУЛЯРНО-ДИНАМИЧЕСКИЕ РЕЗУЛЬТАТЫ, ИЛЛЮСТРИРУЮЩИЕ СТАБИЛЬНОСТЬ/ НЕСТАБИЛЬНОСТЬ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦ И НАНОСИСТЕМ

Применительно к однокомпонентным металлическим наночастицам нестабильность интегральной структуры отвечает нестабильности тех или иных структурных изомеров, например, — изомеров наночастиц подгруппы меди [9, 12, 38]. В экспериментальной работе [38] было установлено, что при температурах выше 50°C среди наночастиц Au_{561} , полученных методом магнетронного распыления, присутствуют почти исключительно только ДК—изомеры и ГЦК—нанокластеры. И только при комнатной температуре доля ИК—изомеров возрастает до 5%. В соответствии с нашими МД результатами, представленными в работе [9], при $T = 10$ К ДК—изомеры и ГЦК—наночастицы очень быстро (примерно за 1 нс) трансформируются в ИК—нанокластеры. Вместе с тем перед плавлением кубооктаэдрические (КО) наночастицы Au_{561} (ГЦК—структура) также переходят в ИК—изомеры (рис. 1). Конфигурации, показанные на этом рисунке, отвечают магическому числу атомов $N = 561$ и получены с использованием программы LAMMPS [54] и параметризации [55] потенциала погруженного атома (EAM). МД моделирование осуществлялось с временным шагом 1 фс, а термостатирование — с использованием термостата Нозе—Гувера. С дальнейшим ростом N переход КО→ИК уже не наблюдается. Исходные конфигурации КО—нанокластеров генерировались с помощью специально разработанной для этого программы [56], а алгоритмы генерирования магических нанокластеров,

включая ИК—наночастицы, рассмотрены в нашей работе [57]. Ранее в наших МД экспериментах [58] мы наблюдали переход сферических нанокластеров Ni с ГЦК—структурой, содержащих не более 300 атомов, в ИК—нанокластеры при высоких температурах, т.е. в некоторой окрестности температуры плавления наночастиц данного размера. В работе [58] начальные конфигурации сферических наночастиц отвечали отрелаксированным сферическим фрагментам, вырезанным из соответствующей объемной фазы. Аналогичный переход имел место в леннард-джонсовских наночастицах, но с некоторой вероятностью [58].

Таким образом, имеющиеся экспериментальные результаты и результаты атомистического моделирования свидетельствуют о том, что изомерия характерна в основном для наночастиц малого размера. Вместе с тем авторы работ [59, 60] полагают, что независимо от размера именно ИК—изомеры отвечают наиболее стабильной (равновесной) морфологии наночастиц. В некоторой степени мнение авторов этих работ подтверждается тем, что пентагональная симметрия (наличие осей симметрии пятого порядка) может наблюдаться не только в наночастицах меди [12], серебра [61] и золота [38], но даже в микронных частицах Cu [62]. Однако, так или иначе, размер наночастиц является важным фактором их стабильности [63], хотя многие вопросы, связанные с размерной зависимостью стабильности изомеров, остаются открытыми.

Проблема температурной зависимости стабильности изомеров металлических нанокластеров также является сложной и дискуссионной. С одной стороны, в соответствии с экспериментальной работой [38] и нашими МД результатами, представленными на рис. 1 и в работе [9], ИК—нанокластеры должны быть наиболее стабильными при низких температурах. С другой стороны, при приближении к температуре плавления, т.е. при высоких температурах, ГЦК—нанокластеры переходят в ИК—изомеры [9, 58, 61]. Соответственно, в работе [61] ИК—изомеры нанокластеров Ag названы “структурами, предшествующими плавлению” (“melting precursor structures”). Таким образом, можно сделать вывод о существовании некоторого “температурного окна” нестабильности ИК—изомеров металлических наночастиц, и этот вывод требует дополнительного экспериментального подтверждения и теоретической интерпретации.

Для бинарных и многокомпонентных наночастиц сегрегация, т.е. пространственное разделение компонентов, является как основным фактором (причиной), так и следствием структурной нестабильности наночастиц. При этом структурная нестабильность может отвечать нестабильности как интегральной, так и мезоскопической структуры. В качестве примера нестабильности интегральной структуры можно отметить разрушение

биметаллической наноструктуры ядро—оболочка, а в качестве примера неустойчивости мезоскопической структуры — перераспределение мезоскопических областей внутри однокомпонентных и многокомпонентных наночастиц, отвечающих, в частности, различным кристаллическим структурам [64, 65]. Например, возможен переход от хаотического распределения таких областей к полосовым структурам, что отвечает росту степени упорядоченности наноструктуры.

В работах [41, 66] нами была выдвинута гипотеза о том, что стабильность одной из двух инверсных (альтернативных) наноструктур $A@B$ и $B@A$ определяется тем, какой именно компонент (A или B) сегрегирует к поверхности наночастиц $A-B$ с исходным однородным распределением компонентов: стабильной должна быть та из двух возможных взаимно инверсных структур, оболочка которой соответствует компоненту, спонтанно сегрегирующему к поверхности наночастиц $A-B$. В работе [41] эта гипотеза была подтверждена в наших МД экспериментах на металлических наноструктурах $Co@Au$ и $Au@Co$: Au сегрегирует к поверхности бинарных наночастиц $Au-Co$, и, соответственно, более стабильными оказались наноструктуры $Co@Au$, что согласуется с экспериментом [44]. Однако позднее, в работе [20], был сделан вывод о том, что сформулированная ранее гипотеза требует уточнения. С учетом наших МД результатов для наноструктур $Ni@Cu$ и $Cu@Ni$ было предложено различать термодинамическую и кинетическую стабильности. Термодинамическая стабильность, предсказываемая равновесной термодинамикой, отвечает равновесному или, точнее, метастабильному состоянию системы, и именно к термодинамической стабильности относится сформулированная нами гипотеза. Метастабильность в данном случае понимается в том смысле, что подход, использованный нами в работе [41], отвечает нахождению равновесного распределения компонентов между ядром и оболочкой только в допущении, что наночастица является нелетучей. Для твердых металлических наночастиц и нанокпель при температурах, много меньших критической, такое допущение является вполне адекватным. В наших предыдущих работах [20, 41] был сделан вывод, что в окрестности температуры плавления равновесная поверхностная сегрегация уменьшается, но кинетика процесса существенно ускоряется. Напротив, при низких температурах равновесная сегрегация возрастает, а кинетика существенно замедляется. Соответственно, при низких температурах на конечных временных интервалах определяющую роль начинают играть кинетические факторы стабильности. В частности, в [20] на примере наноструктур $Ni@Cu$ и $Cu@Ni$ было показано, что вблизи температуры плавления Ni термодинамическая тенденция к поверхностной сегрегации Cu обеспечивает более высокую

стабильность наноструктур $Ni@Cu$. Однако при более низких температурах, например при комнатной, оболочка из атомов Ni ведет себя как твердая корка, препятствующая предсказываемой термодинамикой поверхностной сегрегации Cu . Соответственно, более стабильными становятся наноструктуры $Cu@Ni$. В [20] мы предложили считать более стабильной ту из двух альтернативных наноструктур ядро—оболочка, которая характеризуется большим временем стабильности, а в [66] — наноструктуру, сохраняющую стабильность при более высокой температуре.

В работах [41, 42, 66] на основании результатов МД экспериментов нами был сделан вывод о более высокой стабильности наноструктур $Co@Au$ по сравнению с наноструктурами $Au@Co$, что обусловлено тенденцией к поверхностной сегрегации Au . Разумеется, при низких температурах (по сравнению с температурой плавления Co) на протяжении времен эволюции, доступных для воспроизведения в МД экспериментах (до 1 мкс по порядку величины), стабильность будут демонстрировать и наноструктуры $Au@Co$.

На рис. 2 и 3 представлены новые и интересные, на наш взгляд, результаты моделирования наноструктур $Co_{15000}@Au_{15000}$ и $Au_{15000}@Co_{15000}$. Эти МД эксперименты отвечают температуре $T = 1100$ К, при которой оболочка из атомов Au является, как видно из рис. 2а, жидкоподобной, тогда как ядро из атомов Co демонстрирует кристаллическую ГЦК-структуру, что вполне резонно, поскольку при $T = 700$ К для объемной фазы Co характерен переход от ГПУ-структуры к ГЦК. Начальная конфигурация отвечала наночастице $Co_{15000}@Au_{15000}$ с полностью сегрегированными компонентами. Атомистическое моделирование также осуществлялось с использованием программы LAMMPS [54] и EAM. Межатомные взаимодействия $Au-Au$, $Co-Co$, $Au-Co$ воспроизводились с использованием параметризаций $Au-Au$ и $Co-Co$, предложенных в работе [67]. С использованием алгоритма, разработанного теми же авторами, параметризация для перекрестного взаимодействия $A-B$ рассчитывалась по параметризациям для взаимодействий $Au-Au$ и $Co-Co$. Другие детали моделирования наноструктур ядро—оболочка см. в наших работах [20] и [41].

Наиболее интересный результат, демонстрируемый на рис. 2а, связан с тем, что уже через 10 нс после начала МД эволюции исходной конфигурации в оболочку диффундировало большое число атомов Co , хотя наружный монослой почти полностью представлен атомами Au , что согласуется с предсказываемой термодинамикой поверхностной сегрегацией Au в данном наносплаве. Таким образом, рис. 2а отвечает сложной наноструктуре $Co@AuCo@Au$. Спустя 20 нс (рис. 2б) ядро из атомов Co уменьшается в размере примерно вдвое, а бинарная промежуточная оболочка из атомов Au

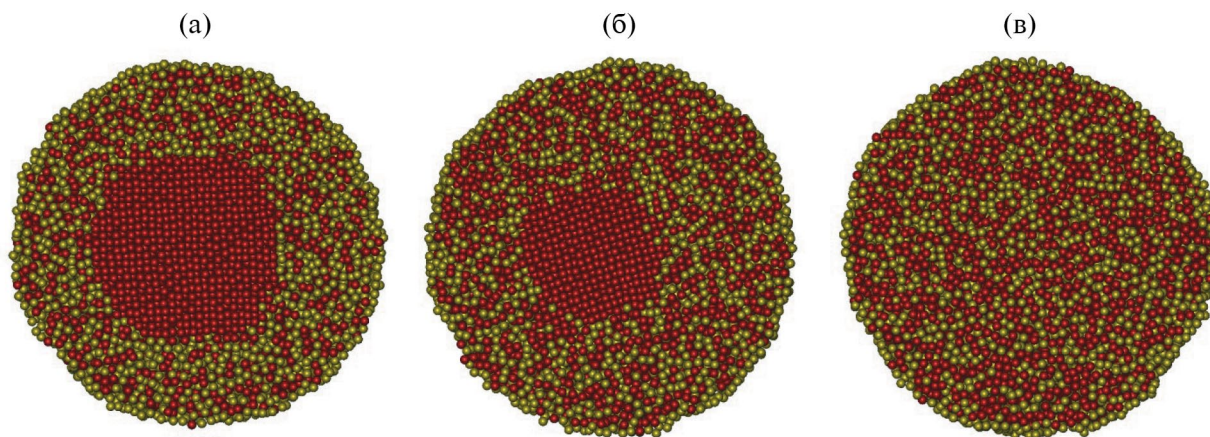


Рис. 2. Эволюция наночастицы $\text{Co}_{15000}@\text{Au}_{15000}$ в процессе ее релаксации при 1100 К в течение: а – 10 нс, б – 40 нс, в – 43.2 нс. Атомы Au отмечены желтым цветом, атомы Co – красным.

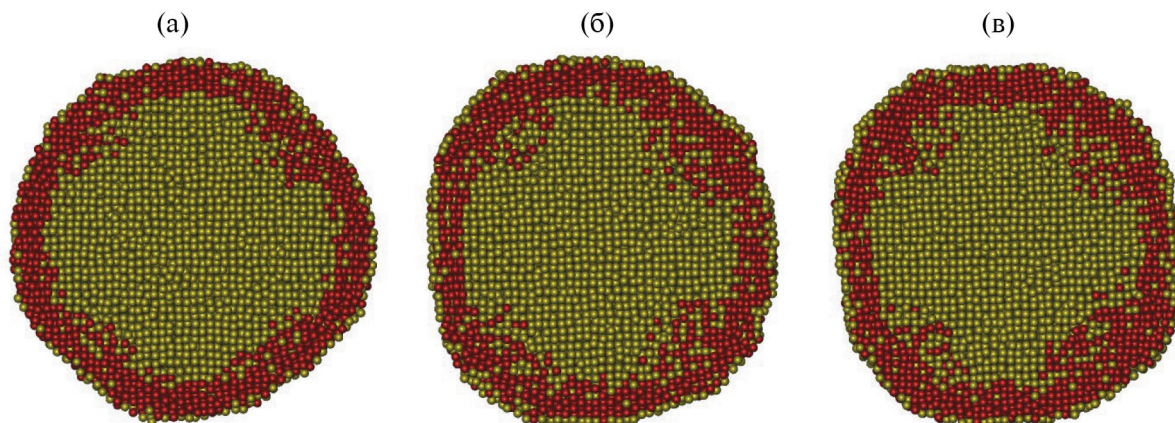


Рис. 3. Эволюция наночастицы $\text{Au}_{15000}@\text{Co}_{15000}$ в процессе ее релаксации при 1100 К в течение: а – 10 нс, б – 40 нс, в – 50 нс.

и Co увеличивается по толщине. При этом наружный монослой по-прежнему представлен атомами Au. Наконец, времени $t = 43.2$ нс отвечает полное исчезновение кристаллического ядра наночастицы, состоящего из атомов Co, и формирование наноструктуры $\text{AuCo}@\text{Au}$ с наружным монослоем из атомов Au (рис. 2в).

В инверсной наноструктуре $\text{Au}_{15000}@\text{Co}_{15000}$ (рис. 3) кристаллическое ядро из атомов Au сохраняется на протяжении всего времени МД моделирования (50 нс), хотя имеет место заметное отклонение формы ядра от сферической. В оболочке из атомов Co присутствуют атомы Au, но их доля мала, а наружный атомный монослой представлен атомами Au. Таким образом, в данном случае формируется сложная наноструктура $\text{Au}@\text{Co}@\text{Au}$ с наружной оболочкой в виде атомного монослоя Au. Таким образом, более стабильной оказалась исходная

наноструктура $\text{Au}@\text{Co}$, хотя в обоих случаях, отвечающих рис. 2 и 3, биметаллическая структура интегрального типа A@B – переходит в сложную (“onion-like”) структуру с двумя оболочками, т.е. меняется интегральный тип наноструктуры.

На рис. 4 представлен интересный, на наш взгляд, пример проявления термической неустойчивости системы из двух наночастиц, т.е. тенденции к укрупнению наночастиц, которая отмечалась в разделе 2, хотя и не входит в представленную там классификацию. Вместе с тем рис. 4б можно рассматривать и как иллюстрацию более высокой стабильности наноструктуры ядро–оболочка $\text{Co}@\text{Au}$ по сравнению с инверсной наноструктурой $\text{Au}@\text{Co}$, поскольку именно биметаллическая наноструктура с оболочкой из атомов Au формируется в результате коалесценции исходных наночастиц. В отличие от предыдущих рисунков, представленные здесь МД

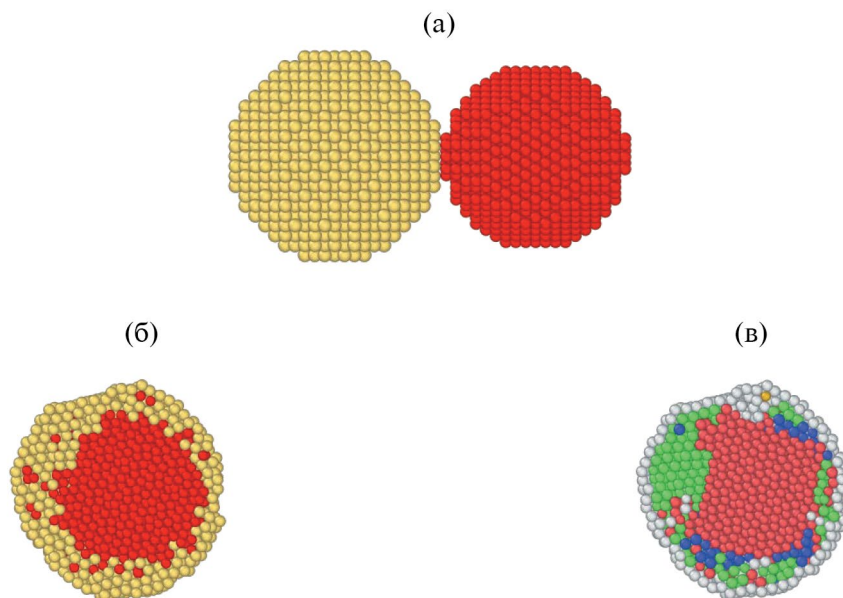


Рис. 4. Формирование наноструктуры $\text{Co}_{2500}@\text{Au}_{2500}$ в результате коалесценции наночастиц Au_{2500} и Co_{2500} : а — экваториальное сечение исходной конфигурации, б — экваториальное сечение конечной конфигурации. Здесь атомы Au отмечены желтым цветом, атомы Co — красным. На панели “в” представлено экваториальное сечение конечной конфигурации с распределением по локальным кристаллическим структурам: зеленые сферы, отвечают ГЦК структуре, красные — ГПУ, синие — ОЦК, желтые — ИК ядрам. Белые сферы отвечают атомам, не распознанным программой Ovito [69].

результаты получены с использованием альтернативного силового поля — потенциала сильной связи [68]. При моделировании данной системы также применялся алгоритм термостатирования Нозе—Гувера. Коалесценция была индуцирована нагревом исходной системы (рис. 4а) от 300 до 1200 К. Эта конечная температура превышает температуру плавления наночастиц Au данного размера, тогда как частицы Co остаются в кристаллическом состоянии. Шаг интегрирования выбирался равным 1 фс, а скорость изменения температуры в процессе коалесценции составляла 0.5 К/пс.

Отметим также, что наночастицы, показанные на рис. 4б и 4в, получены коалесценцией исходных наночастиц Au с ГЦК—структурой и Co с ГПУ—структурой, содержащих каждая по 2500 атомов (мы учли, что при $T < 700$ К Co характеризуется ГПУ—структурой). В ходе МД эволюции нанокляп Au обволакивает частицу Co, в результате чего и формируется наноструктура ядро—оболочка $\text{Co}_{2500}@\text{Au}_{2500}$. Формирование такой интегральной структуры согласуется с обсуждавшейся выше гипотезой о взаимосвязи между стабильностью структуры $\text{A}@\text{B}$ и спонтанной поверхностной сегрегацией компонента В в бинарных наночастицах А—В. Сама же коалесценция является следствием неустойчивости исходной неравновесной системы из двух контактирующих сферических

наночастиц Au_{2500} и Co_{2500} . В отличие от рис. 4б, рис. 4 в демонстрирует не пространственное распределение по компонентам, а сегрегацию по кристаллическим структурам. Центральная область (ядро) частицы сохраняет в целом ГПУ—структуру, отвечающую исходной наночастице Co, тогда как в оболочке преобладают атомы, идентифицированные программой Ovito [69] как имеющие локальное ГЦК—окружение. Вместе с тем присутствуют небольшие по числу атомов области, отвечающие ОЦК—структуре, и отдельные атомы, идентифицированные как ИК—ядра. Атомы, не распознанные программой Ovito, присутствуют в основном в наружном монослое. Эти атомы не окружены завершённой первой координационной сферой и, соответственно, не могут идентифицироваться данной программой. Анализ наноструктур с использованием программы Ovito основывался на методе полиэдральных шаблонов (polyhedral template matching) с параметром RMSD, равным 0.155 [69]). По-видимому, структурная сегрегация является одним из факторов стабильности наночастиц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В разделе 3 с использованием результатов классической МД мы проиллюстрировали различные проявления неустойчивости однокомпонентных

и бинарных наночастиц, которые были классифицированы и обсуждены в предыдущем разделе. В качестве паттернов рассмотрены изомеры нанокластеров Au_{561} и взаимно инверсные биметаллические наноструктуры ядро–оболочка $\text{Co}_{15000}@\text{Au}_{15000}$ и $\text{Au}_{15000}@\text{Co}_{15000}$. Кроме того, в разделе 3 представлены МД результаты для системы из двух металлических наночастиц: Au_{2500} и Co_{2500} . В последнем случае в результате коалесценции образуется наноструктура ядро–оболочка $\text{Co}_{2500}@\text{Au}_{2500}$. Разумеется, укрупнение наночастиц в результате коалесценции выходит за рамки предложенной в разделе 2 классификации, относящейся только к отдельным (изолированным) наночастицам.

Ранее [41, 42] нами был сделан вывод о том, что наноструктуры A@B будут характеризоваться более высокой стабильностью по сравнению с инверсными наночастицами B@A , если компонент В спонтанно сегрегирует к поверхности бинарных наночастиц A-B . Позднее [20] было предложено различать термодинамическую стабильность, предсказываемую равновесной термодинамикой, и кинетическую стабильность на конечных промежутках времени. В данной работе было показано, что при низких температурах твердая оболочка из атомов Co может препятствовать термодинамической тенденции к поверхностной сегрегации атомов Au в бинарных наночастицах Co-Au . В результате реализуются более сложные сценарии проявления неустойчивости наноструктур ядро–оболочка.

В частности, было установлено, что при температуре 1100 К оболочка из атомов Au в наноструктурах $\text{Co}_{15000}@\text{Au}_{15000}$ является жидкоподобной, и в результате МД эволюции такой наночастицы атомы Au диффундируют в ядро из атомов Co . Это приводит к формированию наноструктуры CoAu@Au с оболочкой в виде монослоя из атомов Au и ядром в виде твердого раствора Au в Co . В свою очередь, релаксация (отжиг) наночастиц $\text{Au}_{15000}@\text{Co}_{15000}$ приводит к формированию сложной наноструктуры Co@AuCo@Au с сохраняющимся ядром из атомов Co , наружной оболочкой в виде монослоя из атомов Au и промежуточной оболочки, отвечающей твердому раствору AuCo . Таким образом, вариативность проявлений термической стабильности/неустойчивости в биметаллических наноструктурах ядро–оболочка оказалась гораздо более широкой, чем мы полагали ранее.

Очевидно, рассмотренные нами паттерны стабильности/неустойчивости отдельных наночастиц и наносистем, относящиеся к металлическим наночастицам и наносистемам, в той или иной степени касаются наносистем с другими типами химической связи. Несомненно, факторы стабильности/неустойчивости необходимо учитывать при разработке технологий синтеза наночастиц и получения наноматериалов, а также при их последующем применении.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследования выполнены при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках выполнения государственного задания в сфере научной деятельности (проект № 0817–2023–0006).

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рибиндер П.А.* Избранные труды. М.: Наука, 1978. С. 36–40.
2. *Шукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А.* Коллоидная химия. М.: Высшая школа, 2004. С. 292–302.
3. *Песков Н.П.* Физико-химические основы коллоидной науки. Л.: Гос. хим.-техн. изд-во, 1932.
4. *Пуйтов В.В., Романов А.А., Талызин И.В., Самсонов В.М.* Закономерности и механизмы коалесценции нанок капель и спекания металлических наночастиц: молекулярно-динамическое моделирование // Известия Академии наук. Серия химическая. 2022. № 4. С. 686–693.
5. *Samsonov V.M., Talyzin I.V., Puytov V.V., Vasilyev S.A., Romanov A.A., Alymov M.I.* When mechanisms of coalescence and sintering at the nanoscale fundamentally differ: Molecular dynamics study // The Journal of Chemical Physics. 2022. V. 156. № 21. P. 214302. <https://doi.org/10.1063/5.0075748>
6. *Дерягин Б.В., Чураев Н.В., Муллер В.М.* Поверхностные силы. М: Наука, 1985. 398 с.
7. *Бойнович Л.Б.* Дальнедействующие поверхностные силы и их роль в развитии нанотехнологии // Успехи химии. 2007. Т. 76. № 5. С. 510–528.
8. *Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Pashinin A.S., Lee C.H., Drelich J., Yap Y.K.* Origins of thermodynamically stable superhydrophobicity of boron nitride nanotubes coatings // Langmuir. 2012. V. 28. № 2. P. 1206–1216. <https://doi.org/10.1021/la2044429z>
9. *Самсонов В.М., Васильев С.А., Талызин И.В., Невывалова К.К., Пуйтов В.В.* Нанотермодинамика на примере металлических наночастиц // Журнал физической химии. 2023. Т. 97. № 8. С. 1167–1177. <https://doi.org/10.31857/S004445372308023X>
10. *Лакно В.Д.* Кластеры в физике, химии и биологии. Москва–Ижевск: Регулярная и хаотическая динамика, 2001.

11. *Гусев А.И.* Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. М.: Физматлит, 2005.
12. *Reinhard D., Hall B.D., Berthoud P., Valkealahti S., Monot R.* Size-dependent icosahedral-to-fcc structure change confirmed in unsupported nanometer-sized copper clusters // *Physical Review Letters*. 1997. V. 79. № 8. P. 1459–1462.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.79.1459>
13. *Missiaen J.M., Voytovich R., Jilles B., Eustathopoulos N.* Solid state spreading in the Cu/Cu system // *Journal of Materials Science*. 2005. V. 40. № 9–10. P. 2377–2381.
<https://doi.org/10.1007/s10853-005-1962-3>
14. *Li C., Li Y., Li G., Wu S.* Functional nanoparticles for enhanced cancer therapy // *Pharmaceutics*. 2022. V. 14. № 8. P. 1682.
<https://doi.org/10.3390/pharmaceutics14081682>
15. *Настулявичус А.А., Кудряшов С.И., Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б.* Лазерная генерация коллоидных наночастиц в жидкостях: ключевые процессы лазерного диспергирования и основные характеристики наночастиц // *Коллоидный журнал*. 2023. Т. 85. № 2. С. 200–218.
<https://doi.org/10.31857/S0023291223600037>
16. *Phan H.T., Haes A.J.* What does nanoparticle stability mean? // *Journal of Physical Chemistry C: Nanomaterials and interfaces*. 2019. V. 123. № 27. P. 16495–16507.
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b00913>
17. *Xu L., Liang H.-W., Yang Y., Yu S.-H.* Stability and reactivity: Positive and negative aspects for nanoparticle processing // *Chemical Reviews*. 2018. V. 118. № 7. P. 3209–3250.
<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00208>
18. *Товбин Ю.К.* Второе начало термодинамики, термодинамика Гиббса и времена релаксации термодинамических параметров // *Журнал физической химии*. 2021. Т. 95. № 4. С. 483–507.
<https://doi.org/10.31857/S0044453721020266>
19. *Товбин Ю.К.* Малые системы и основы термодинамики. М.: Физматлит, 2018.
20. *Samsonov V.M., Talyzin I.V., Kartoshkin, A.Y., Vasiliev S.A., Alymov M.I.* On the problem of stability/instability of bimetallic core-shell nanostructures: Molecular dynamics and thermodynamic simulations // *Computational Materials Science*. 2021. V. 199. P. 110710.
<https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2021.110710>
21. *Albrecht W., van de Glind A., Yoshida H., Isozaki Y., Imhof A., van Blaaderen A., de Jongh P.E., de Jong K.P., Zečević J., Takeda S.* Impact of the electron beam on the thermal stability of gold nanorods studied by environmental transmission electron microscopy // *Ultramicroscopy*. 2018. V. 193. P. 97–103.
<https://doi.org/10.1016/j.ultramicro.2018.05.006>
22. *Čubová K., Čuba V.* Synthesis of inorganic nanoparticles by ionizing radiation – a review // *Radiation Physics and Chemistry*. 2020. V. 169. P. 108774.
<https://doi.org/10.1016/j.radphyschem.2020.108774>
23. *Shim J.H., Lee B.J., Cho Y.W.* Thermal stability of unsupported gold nanoparticle: A molecular dynamics study // *Surface Science*. 2002. V. 512. № 2. P. 262–268.
[https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(02\)01692-8](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(02)01692-8)
24. *Полухин В.А., Курбанова Э.Д., Ригмант Л.К., Галащев А.Е., Ватолин Н.А.* Исследование размерных эффектов, термостабильности нанокластеров d-металлов (Ni, Pd) и кремния на основе молекулярно-динамического моделирования // *Перспективные материалы*. 2009. № 4. С. 13–21.
25. *Головченко Ж.В., Гафнер Ю.Я., Гафнер С.Л., Редель Л.В.* Термическая стабильность структуры в малых кластерах золота // *Физика металлов и металловедение*. 2013. Т. 114. № 12. С. 1121–1127.
<https://doi.org/10.7868/S0015323013120024>
26. *Замулин И.С., Старостенков М.Д.* Особенности термостабильности в нанокластерах металлов платиновой группы // *Наноматериалы и наноструктуры – XXI век*. 2015. Т. 6. № 4. С. 7–11.
27. *Cao X., Zhou J., Wang H., Li S., Wang W., Qin G.* Abnormal thermal stability of sub-10 nm Au nanoparticles and their high catalytic activity // *Journal of Materials Chemistry A*. 2019. V. 7. № 18. P. 10980–10987.
<https://doi.org/10.1039/C8TA10515D>
28. *Sadovnikov S.I., Vovkotrub E.G.* Thermal stability of nanoparticle size and phase composition of nanostructured Ag₂S silver sulfide // *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. V. 766. P. 140–148.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.06.351>
29. *Andrievski R.A.* Review of thermal stability of nanomaterials // *Journal of Materials Science*. 2014. V. 49. № 4. P. 1449–1460.
<https://doi.org/10.1007/s10853-013-7836-1>
30. *Андреевский Р.А.* Термическая стабильность наноматериалов // *Успехи химии*. 2002. Т. 71. № 10. С. 967–981.
31. *Samsonov V.M., Sdobnyakov N. Yu., Bazulev A.N.* On thermodynamic stability conditions for nanosized particles // *Surface Science*. 2003. V. 532. P. 526–530.
[https://doi.org/10.1016/S0039-6028\(03\)00090-6](https://doi.org/10.1016/S0039-6028(03)00090-6)
32. *Samsonov V.M., Sdobnyakov N. Yu.* A Thermodynamic approach to mechanical stability of nanosized particles // *Central European Journal of Physics*. 2003. V. 1. № 2. P. 344–354.
<https://doi.org/10.2478/BF02476301>
33. *Bochicchio D., Ferrando R.* Morphological instability of core-shell metallic nanoparticles // *Physical Review B: Condensed Matter*. 2013. V. 87. № 16. P. 165435.
<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.87.165435>
34. *Pu Z., Cao M., Yang J., Huang K., Hu C.* Controlled synthesis and growth mechanism of hematite nanorhomboheda, nanorods and nanocubes //

- Nanotechnology. 2006. V. 17. № 3. P. 799–804.
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/3/031>
35. Васильев С.А., Дьякова Е.В., Картошкин А.Ю., Самсонов М.В., Самсонов В.М. Поверхностная сегрегация как фактор стабильности/нестабильности бинарной металлической нанопроволоки // Известия Российской академии наук. Серия физическая. 2020. Т. 84. № 9. С. 1310–1312.
<https://doi.org/10.31857/S0367676520090380>
 36. Chen X., Huang R., Shih T.-M., Wen Y.-H. Shape stability of metallic nanoplates: A molecular dynamics study // Nanoscale Research Letters. 2019. V. 14. P. 357.
<https://doi.org/10.1186/s11671-019-3192-7>
 37. Rodríguez-López J.L., Montejano-Carrizales J.M., Palomares-Báez J.P., Barrón-Escobar H., Velázquez-Salazar H., Cabrera-Trujillo J.M., José-Yacamán M. Size effect and shape stability of nanoparticles // Key Engineering Materials. 2010. V. 444. P. 47–68.
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.444.47>
 38. Foster D.M., Ferrando R., Palmer R.E. Experimental determination of the energy difference between competing isomers of deposited, size-selected gold nanoclusters // Nature Communications. 2018. V. 9. P. 1323.
<https://doi.org/10.1038/s41467-018-03794-9>
 39. Ferrando R., Jellinek J., Johnston R.L. Nanoalloys: From theory to applications of alloy clusters and nanoparticles // Chemical Reviews. 2008. V. 108. № 3. P. 845–910.
<https://doi.org/10.1021/cr040090g>
 40. Eom N., Messing M.E., Johansson J., Deppert K. General trends in core–shell preferences for bimetallic nanoparticles // ACS Nano. 2021. V. 15. № 5. P. 8883–8895.
<https://doi.org/10.1021/acsnano.1c01500>
 41. 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. V. 9. № 1. P. 119–133.
<https://doi.org/10.1007/s13204-018-0895-5>
 42. Самсонов В.М., Сдобняков Н.Ю., Колосов А.Ю., Талызин И.В., Картошкин А.Ю., Васильев С.А., Мясниченко В.С., Соколов Д.Н., Савина К.Г., Веселов А.Д., Богданов С.С. О факторах стабильности/нестабильности биметаллических наноструктур ядро–оболочка // Известия РАН. Серия физическая. 2021. Т. 85. № 9. С. 1239–1244.
<https://doi.org/10.31857/S0367676521090246>
 43. Guisbiers G., Khanal S., Ruiz-Zepeda F., de la Puente J., José-Yacamán M. Cu–Ni nano-alloy: Mixed, core–shell or Janus nano-particle? // Nanoscale. 2014. V. 6. № 24. P. 14630–14635.
<https://doi.org/10.1039/C4NR05739B>
 44. Sato K., Matsushima Y., Konno T.J. Surface-segregation-induced phase separation in epitaxial Au/Co nanoparticles: Formation and stability of core–shell structures // AIP Advances. 2017. V. 7. № 6. P. 065309.
<https://doi.org/10.1063/1.4986905>
 45. Bohra M., Alman V., Showry A., Singh V., Diaz R.E., Sowwan M., Gramatikopoulos P. Aggregation vs surface segregation: Antagonism over the magnetic behavior of NiCr nanoparticles // ACS Omega. 2020. V. 5. № 51. P. 32883–32889.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.0c03056>
 46. Dai Y., Lu P., Cao Z., Campbell C.T., Xia Y. The physical chemistry and materials science behind sinter-resistant catalysts // Chemical Society Reviews. 2018. V. 47. № 12. P. 4314–4331.
<https://doi.org/10.1039/C7CS00650K>
 47. Auffan M., Rose J., Wiesner M.R., Bottero J.Y. Chemical stability of metallic nanoparticles: A parameter controlling their potential cellular toxicity in vitro // Environmental Pollution. 2009. V. 157. № 4. P. 1127–1133.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.10.002>
 48. Odzak N., Kistler D., Behra R., Sigg L. Dissolution of metal and metal oxide nanoparticles in aqueous media // Environmental Pollution. 2014. V. 191. P. 132–138.
<https://doi.org/10.1016/j.envpol.2014.04.010>
 49. Dobbrow C., Schmidt A.M. Improvement of the oxidation stability of cobalt nanoparticles // Journal of Nanotechnology. 2012. V. 3. P. 75–81.
<https://doi.org/10.3762/bjnano.3.9>
 50. Gromov A.A., Strokova Y.I., Teipel U. Stabilization of metal nanoparticles—a chemical approach // Chemical Engineering & Technology. 2009. V. 32. № 7. P. 1049–1060.
<https://doi.org/10.1002/ceat.200900022>
 51. Алымов М.И., Зеленский В.А., Трегубов И.В., Анкудинов А.Б. Влияние режимов восстановления на дисперсность и степень восстановления никелевых нанопорошков // Физика и химия обработки материалов. 2009. № 5. С. 55–58.
 52. Alymov M.I., Timofeev A.A., Gnedovets A.G. Coagulation of gold nanoparticles in thin amorphous films under irradiation with a fast electron beam // Nanotechnologies in Russia. 2013. V. 8. № 11–12. P. 727–736.
<https://doi.org/10.1134/s1995078013060037>
 53. Pellicer E., Varea A., Sivaraman K.M., Pané S., Suriñach S., Baró M.D., Nogués J., Nelson B.J., Sort J. Grain boundary segregation and interdiffusion effects in the nickel-copper alloys: An effective means to improve the thermal stability of nanocrystalline nickel // ACS Applied Materials & Interfaces. 2011. V. 3. № 7. P. 2265–2274.
<https://doi.org/10.1021/am2004587>
 54. LAMMPS Molecular dynamics simulator.
<http://lammps.sandia.gov> (accessed on August 15, 2023).

55. *Adams J.B., Foiles S.M., Wolfer W.G.* Self-diffusion and impurity diffusion of FCC metals using the 5-frequency model and the embedded atom method // *Journal of Materials Research*. 1989. V. 4. № 1. P. 102–112. <https://doi.org/10.1557/JMR.1989.0102>
56. *Пуйтов В.В., Талызин И.В., Васильев С.А., Самсонов В.М.* Генерация кубооктаэдрических наночастиц // Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2020661196.
57. *Пуйтов В.В., Талызин И.В., Васильев С.А., Самсонов В.М.* Разработка и апробирование алгоритмов генерации начальных конфигураций изомеров металлических нанокластеров // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. 2020. Вып. 12. С. 474–485. <https://doi.org/10.26456/pcascnn/2020.12.474>
58. *Гафнер С.Л., Редель Л.В., Головенько Ж.В., Гафнер Ю.Я., Самсонов В.М., Харечкин С.С.* Структурные переходы в малых кластерах никеля // *Письма в журнал экспериментальной и теоретической физики*. 2009. Т. 89. № 7. С. 425–431.
59. *Кузьмин В.И., Тытик Д.Л., Белащенко Д.К., Сиренко А.Н.* Строение кластеров серебра с магическими числами атомов по данным молекулярной динамики // *Коллоидный журнал*. 2008. Т. 70. № 3. С. 316–329.
60. *Кузьмин В.И., Гадзаев А.Ф., Тытик Д.Л., Белащенко Д.К., Сиренко А.Н.* Методы разделения быстрых и медленных движений атомов как основа анализа динамической структуры наночастиц // *Российские нанотехнологии*. 2010. № 11–12. С. 92–97.
61. *Baletto F., Mottet C., Ferrando R.* Reentrant morphology transition in the growth of free silver nanoclusters // *Physical Review Letters*. 2000. V. 84. № 24. P. 5544–5547. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.5544>
62. *Викарчук А.А., Воленко А.П.* Пентагональные кристаллы меди: многообразие форм роста и особенности внутреннего строения // *Физика твердого тела*. 2005. Т. 47. № 2. С. 339–344.
63. *Сдобняков Н.Ю., Самсонов В.М., Базулев А.Н.* Размер металлических наночастиц как фактор их стабильности // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. 2018. № 10. С. 576–583. <https://doi.org/10.26456/pcascnn/2018.10.576>
64. *Сдобняков Н.Ю., Соколов Д.Н.* Изучение термодинамических и структурных характеристик наночастиц металлов в процессах плавления и кристаллизации: теория и компьютерное моделирование: монография. Тверь: Изд-во ТвГУ, 2018.
65. *Sdobnyakov N. Yu., Myasnichenko V.S., Cheng-Hung San, Yu-Tsung Chiu, Ershov P.M., Ivanov V.A., Komarov P.V.* Simulation of phase transformations in titanium nanoalloy at different cooling rates // *Materials Chemistry and Physics*. 2019. V. 238. P. 121895. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.121895>
66. *Сдобняков Н.Ю., Самсонов В.М., Колосов А.Ю., Васильев С.А., Мясниченко В.С., Соколов Д.Н., Савина К.Г., Веселов А.Д.* К проблеме стабильности/нестабильности биметаллических структур Co (ядро)/Au (оболочка) и Au (ядро)/Co (оболочка): атомистическое моделирование // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. 2019. № 11. С. 520–534. <https://doi.org/10.26456/pcascnn/2019.11.520>
67. *Zhou X.W., Johnson R.A., Wadley H.N.G.* Misfit-energy-increasing dislocations in vapor-deposited CoFe/NiFe multilayers // *Physical Review B*. 2004. V. 69. № 14. P. 144113. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.69.144113>
68. *Cleri F., Rosato V.* Tight-binding potentials for transition metals and alloys // *Physical Review B*. 1993. V. 48. № 1. P. 22–33. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.48.22>
69. *Stukowski A.* Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO—the open visualization tool // *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*. 2010. V. 18. № 1. P. 015012. <https://doi.org/10.1088/0965-0393/18/1/015012>