

УДК 536.42 : 536.911+536.912

Оригинальная статья

Размерный эффект в четырехкомпонентных наночастицах Au-Cu-Pd-Pt и их стабильность

А.Ю. Колосов, С.А. Вересов, С.В. Серов, Д.Н. Соколов, К.Г. Савина, Р.Е. Григорьев,
Н.Ю. Сдобняков

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»
170002, Россия, Тверская область, Тверь, Садовый пер., 35
nsdobnyakov@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.361

Аннотация: Исследованы четырехкомпонентные наносистемы *Au-Cu-Pd-Pt* различного размера стехиометрического состава $Au_3CuPd_{12}Pt_4$. В качестве метода моделирования использовался метод молекулярной динамики, межатомное взаимодействие описывалось потенциалом сильной связи. По результатам серий компьютерных экспериментов было установлено, что четырехкомпонентные наночастицы *Au-Cu-Pd-Pt* не имеют склонности к формированию структуры ядро-оболочка, даже при том, что атомы золота имеют повышенную сегрегацию к поверхности. Определены температуры плавления и кристаллизации для исследуемых наночастиц *Au-Cu-Pd-Pt*. Установлена зависимость температуры кристаллизации от скорости охлаждения. При увеличении скорости охлаждения температура кристаллизации снижается, а температурный интервал, в котором происходит кристаллизация увеличивается, при этом скорость нагревания на температуру плавления существенным образом не влияет. Показано, что размерный эффект и эффект скорости изменения температуры позволяет управлять доминирующим присутствием ГЦК или ГПУ локальной структуры, а также влияет на температурную стабильность получаемых кристаллических фаз.

Ключевые слова: метод молекулярной динамики, потенциал сильной связи, четырехкомпонентные наночастицы, структурообразование, температура плавления, термическая стабильность.

1. Введение

Металлические наночастицы находят широкое применение в различных отраслях, включая химические технологии, зеленую энергетику и экологию. Особое внимание уделяется системам на основе благородных металлов, которые демонстрируют превосходную каталитическую активность и стабильность [1]. Так, в работах [2, 3] экспериментальные и теоретические исследования показывают, что наночастицы платины *Pt* являются универсальными катализаторами.

Переход от однокомпонентных наночастиц к бинарным и многокомпонентным, т.е. к наносплавам, существенно расширяет как круг связанных с ними явлений, так и возможности их практического применения. Прежде всего, интерес к наносплавам обуславливается перспективами их применения в качестве катализаторов [4]. В частности, можно отметить каталитическую активность биметаллических наночастиц *Pd-Pt* [5]. Наносплавы на основе золота применяются в качестве катализаторов в меньшей степени, хотя в [6] отмечается их применение в

качестве катализаторов при эпоксидировании алкенов. Можно отметить и ряд других приложений, таких как аккумулялирование энергии, включая хранение водорода, создание сенсоров, суперконденсаторов и материалов, стойких к радиации. Вместе с тем, экспериментальные результаты, связанные со структурой и свойствами биметаллических нанокластеров, опережают их теоретическую интерпретацию и развитие компьютерного эксперимента в этой области исследований. Соответственно, остается ряд открытых вопросов, а полученные экспериментальные результаты должным образом не осмыслены и не систематизированы.

Синтез четырехкомпонентных наночастиц можно произвести на основе биметаллических наносплавов. Так в работе [7] были синтезированы наночастицы $Pd@Au$, имеющие золотую оболочку с контролируемой толщиной 1-2 нм. Они могут служить затравками для покрытия оболочкой из $FePt$, чтобы получить четырехкомпонентные системы $Pd/Au/FePt$ с Au и $FePt$, образующими два слоя поверх ядра Pd .

В работе [8] авторы исследовали четырехкомпонентные катализаторы $Pt_2Ru_1Fe_1Ni_1W_1/C$ для реакции электроокисления метанола. Активность четырехкомпонентных катализаторов определяли с помощью экспериментов по линейной вольтамперометрии с разверткой, и катализатор $Pt_2Ru_1Fe_1Ni_1W_1/C$ превосходил коммерческий катализатор $PtRu/C$ по массовой и удельной активности на 170 и 150% соответственно.

Стоит также отметить, что понимание структурных превращений в четырехкомпонентных наночастицах открывает возможности к исследованию многокомпонентных наночастиц. Так в [9] для синтеза нового класса многокомпонентных наночастиц антимолибидов был применен простой, воспроизводимый и масштабируемый метод термической обработки. Этот метод позволяет получить равномерное распределение элементов в одной наночастице, демонстрируя возможность получения наноструктур антимолибидов со средней и высокой энтропией. Предполагается, что этот простой метод синтеза при термической обработке является многообещающим подходом, который обладает достаточной гибкостью для получения множества многокомпонентных интерметаллических и оксидных наночастиц.

В [13] алгоритм отжига был применен к четырехкомпонентным наночастицам для исследования стабильности и закономерностей сегрегации сплава $Au-Cu-Pd-Pt$ с учетом размерного эффекта. Было установлено, что атомы Cu и Au стремятся занять поверхность, атомы Pt преимущественно занимают средние слои, а атомы Pd стремятся сегрегировать во внутренние слои. Кроме того, для атомов Au характерна более сильная поверхностная сегрегация, чем для атомов Cu .

В настоящее время существует небольшое количество работ,

посвященных моделированию многокомпонентных наночастиц по сравнению с биметаллическими или даже тернарными. Разумеется, с увеличением числа компонентов наносплава проблема адекватности результатов атомистического моделирования встает более остро, чем применительно к монометаллическим и бинарным системам. Это в первую очередь касается адекватного воспроизведения взаимодействий между атомами различных сортов.

На проблемы, связанные с молекулярно-динамическим моделированием многокомпонентных систем обращали внимание авторы, которые применяли методы нейронных сетей [10-12]. Однако применение метода нейронных сетей связано с использованием тысяч подгоночных параметров, не имеющих физического смысла. В связи с этим, мы полагаем, что попытки развития новых подходов к моделированию не исключают целесообразности даже приближенных подходов атомистического моделирования.

2. Методология моделирования

В данной работе метод молекулярной динамики был применен для изучения закономерностей структурообразования в четырехкомпонентных наночастицах $Au-Cu-Pd-Pt$, состоящих из 400, 800, 1200, 1600, 2000, 4000 атомов со стехиометрическим составом $Au_3CuPd_{12}Pt_4$ (см. рис. 1). Наночастицы нагревались от 300 до 1500 К, а затем вновь охлаждались до 300 К с различными скоростями: 0,25 К/пс, 0,5 К/пс, 1 К/пс. В начале каждого цикла нагрева и охлаждения наночастицы релаксировались 15 пс.

МД моделирование производилось с использованием программного обеспечения собственной разработки MDSym, в котором применяется потенциал сильной связи [13], параметры потенциала взяты из [14] (см. Таблицу 1). Для вычисления перекрестных параметров использовалось правило Лоренца-Бертло, предложенное и апробированное в [15-17]. Также применялся мягкий стохастический термостат [18], представляющий собой термостат Нозе-Гувера с добавлением случайного шума для улучшения эргодичности. В отличие от динамики Ланжевена, где шум добавляется непосредственно к каждой физической степени свободы, схема данного термостата основана на косвенной связи с одной броуновской частицей. Несмотря на стохастический характер, термостат слабо влияет на физическую динамику, измеряемую возмущением временных автокорреляционных функций. Кинетическая энергия хорошо контролируется даже на ранних стадиях моделирования.

Дополнительно, с целью более точного определения температуры фазовых переходов, проводился анализ наличия кристаллических фаз

(ГЦК, ГПУ, ОЦК, ИК ядер) методом сопоставления полиэдрических шаблонов с помощью программы OVITO [19]. Этот метод основан на поочередном наложении локальной окрестности атома на каждую из идеальных геометрических структур, что позволяет точно определять тип кристаллической фазы. Для параметра обрезки RMSD (Root-mean-square deviation), используемого в этом методе, использовалось значение 0,155.

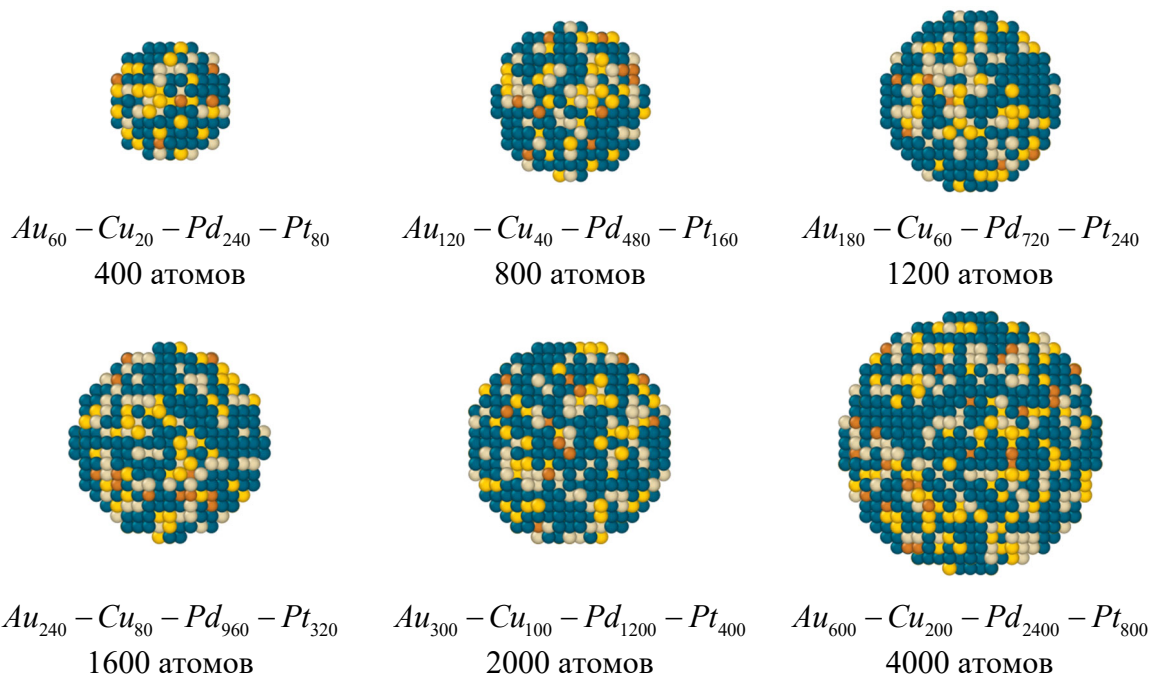


Рис. 1. Начальные конфигурации наночастиц $Au - Cu - Pd - Pt$ стехиометрического состава. Желтые атомы – золото, коричневые – медь, синие атомы – палладий, серые – платина.

Таблица 1. Параметры для потенциала сильной связи [14].

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

3. Описание результатов

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что для четырехкомпонентных наночастиц размерный эффект также проявляется при плавлении и кристаллизации. В Таблице 2 представлены температуры

плавления и кристаллизации для исследуемых наночастиц в зависимости от скорости изменения температуры и размера. С увеличением размера также увеличиваются температуры плавления и кристаллизации, пример такого поведения для кристаллизации показан на рис. 2. Но если для температуры плавления скорость почти не влияет на её значения и температура плавления остается в определенном диапазоне (с учетом погрешности), то для кристаллизации ситуация совершенно другая. С увеличением скорости охлаждения для наночастиц $Au - Cu - Pd - Pt$ температуры кристаллизации начинают снижаться, а температурный интервал, в котором происходит кристаллизация расширяется. При этом величина $\Delta T_c = T_c^{start} - T_c^{end}$ также увеличивается. На рисунке 3 показаны калорические кривые для наночастицы $Au_{600} - Cu_{200} - Pd_{2400} - Pt_{800}$, состоящей из 4000 атомов. Для данной наночастицы при скорости 0,25 К/пс значение $\Delta T_c = 46$ К, а для скорости 1 К/пс, значение $\Delta T_c = 120$ К, что почти в 3 раза выше. Однако энергетически система приходит к одинаковым значениям во всех трех случаях. Очевидно, что с одной стороны это связано с различными температурами фазового перехода, характерными для соответствующих макроскопических компонент, с другой стороны, четырехкомпонентной наносистеме требуется больший температурный интервал, чтобы атомы компонент заняли соответствующие (энергетически выгодные) позиции при кристаллизации.

С практической точки зрения такое поведение – это возможность изменения условий кристаллизации с целью получения конфигураций, обладающих определенной структурой. В то же время, технологически может быть весьма затруднительно контролировать параметры эксперимента и, соответственно, реализацию определенного сценария структурообразования.

Таблица 2. Температуры плавления и кристаллизации наночастиц $Au - Cu - Pd - Pt$ стехиометрического состава при различных скоростях изменения температуры.

N	T_m^{start} , К			T_c^{start} , К		
	0,25 К/пс	0,5 К/пс	1 К/пс	0,25 К/пс	0,5 К/пс	1 К/пс
400	946	930	953	744	730	638
800	1035	1001	1016	762	756	698
1200	1064	1061	1067	769	796	745
1600	1074	1075	1073	816	809	748
2000	1089	1085	1079	828	811	760
4000	1122	1120	1123	836	815	765

На рис. 4 представлены конечные конфигурации наночастиц $Au - Cu - Pd - Pt$ стехиометрического состава, где левый столбец – объемные конфигурации, а правый столбец – сечение плоскостью. Анализируя полученные данные, можно сделать вывод о том, что

размерное несоответствие атомов существенно влияет на сегрегацию атомов.

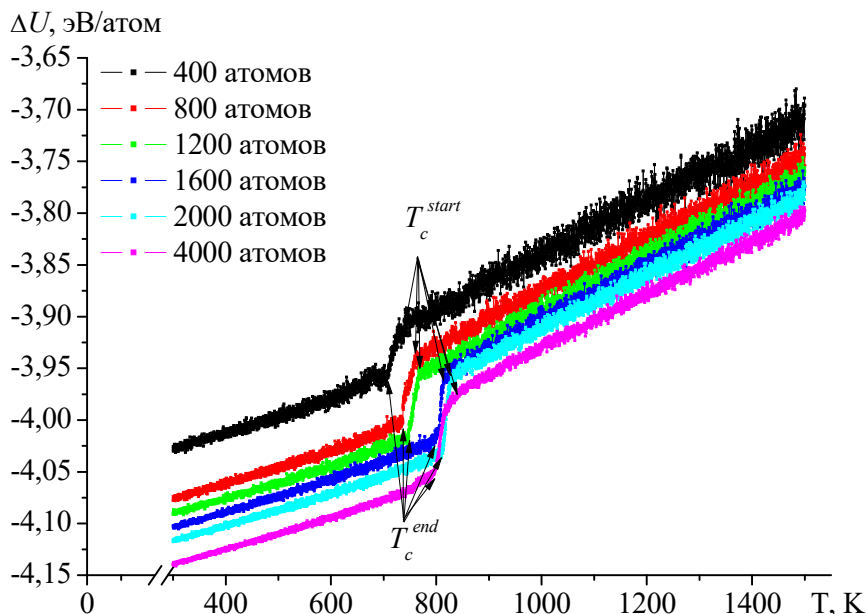


Рис. 2. Зависимость потенциальной части удельной внутренней энергии от температуры в процессе кристаллизации для наночастиц $Au - Cu - Pd - Pt$, при скорости охлаждения 0,25 К/пс.

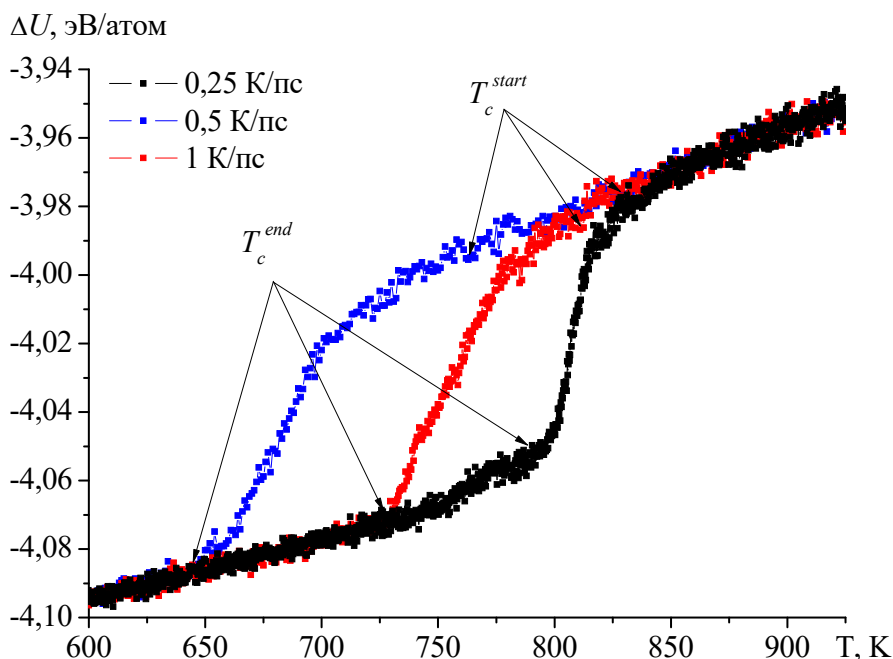


Рис. 3. Зависимость потенциальной части удельной внутренней энергии от температуры в процессе кристаллизации для наночастицы $Au_{600} - Cu_{200} - Pd_{2400} - Pt_{800}$ (4000 атомов) при различных скоростях охлаждения. Указан промежуток от 600 до 950 К.

Установлено, что атомы золота имеют тенденцию сегрегировать к поверхности, при этом образование поверхностного монослоя не

происходит. Атомы палладия распределяются равномерно по всему объему наночастицы, а атомы платины и меди занимают внутреннюю и приповерхностную часть. Как и было установлено ранее [20], наночастицы $Au-Cu-Pd-Pt$ не формируют систему типа ядро-оболочка даже при выраженной сегрегации золота к поверхности. Следует также отметить, что скорость охлаждения наночастиц сегрегационную картину при этом не меняют.

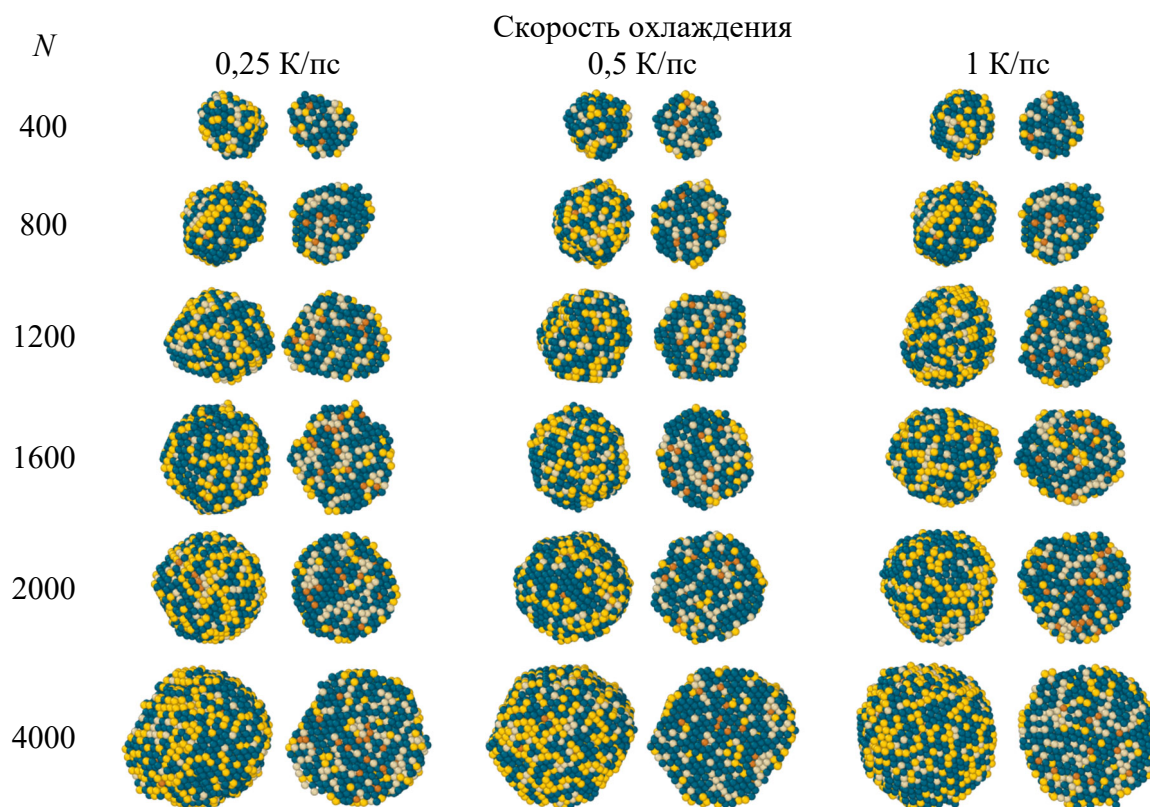


Рис. 4. Конечные конфигурации наночастиц $Au-Cu-Pd-Pt$ стехиометрического состава $Au_3CuPd_{12}Pt_4$ (левый столбец – объемные конфигурации, правый столбец – сечение плоскостью). Цвета соответствуют обозначениям на рис. 1.

С целью детального рассмотрения процессов кристаллизации наночастицы исследовались на наличие кристаллических фаз с помощью метода сопоставления полиэдрических шаблонов (см. рис. 5). Как и ожидалось, наночастицы меньшего размера (400, 800 атомов) имеют большее количество неупорядоченных атомов, огранка наночастиц отсутствует, а форма наночастиц близка к сферической (эллипсоидальной).

Структура наночастиц после кристаллизации при скорости охлаждения 0,25 K/ps и 0,5 K/ps остается практически идентичной. Для большей части наночастиц наблюдается преимущественно ГЦК фаза с участками ГПУ в виде чередования плоскостей. При скорости охлаждения 1 K/ps в конечной структуре появляются участки с ОЦК фазой и ИК ядрами. Также с уменьшением размера степень кристалличности

наночастицы уменьшается.

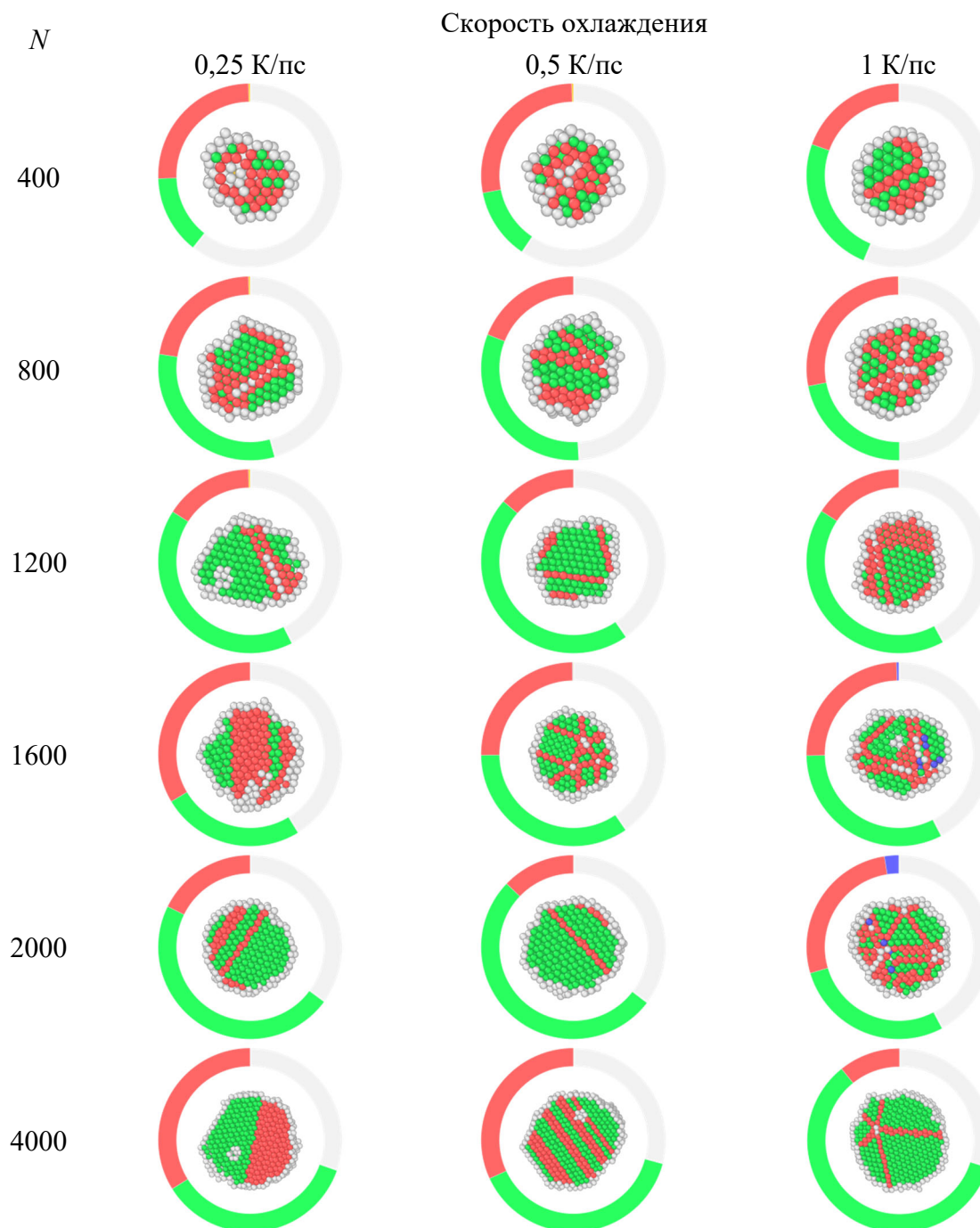


Рис. 5. Конечные конфигурации наночастиц $Au - Cu - Pd - Pt$ стехиометрического состава в сечении плоскостью. Цветовое обозначение атомов соответствует упорядоченным фазам: зеленые – ГЦК, красные – ГПУ, синие – ОЦК, желтые – ИК ядра, белые – нераспознанные.

Отдельно следует отметить наночастицу состава $Au_{600} - Cu_{200} - Pd_{2400} - Pt_{800}$ (4000 атомов) при скорости охлаждения 0,25 К/пс. На рис. 4 можно наблюдать некую асимметрию расположения атомов, с одной стороны большая концентрация золота и палладия, с другой – меди

и платины. Тем временем если анализировать рис. 5, можно заметить образование Янус-структуры: с одной стороны локализована ГЦК структура, с другой – ГПУ структура. Такая конфигурация именно с точки зрения локальной структуры получена нами впервые. Практически для всех размеров процесс кристаллизации начинается с атомов платины и меди. Это связано с тем, что у платины самая низкая потенциальная энергия среди всех металлов в составе и самая высокая температура плавления. Однако участие меди в начале образования кристаллической фазы может объясняться тем, что за счет связи с платиной атомы меди понижают свою потенциальную энергию (поскольку она самая высокая в этой четырехкомпонентной системе), тем самым стабилизируя наночастицу в целом.

4. Заключение

Методом молекулярной динамики исследованы наночастицы $Au - Cu - Pd - Pt$ стехиометрического состава $Au_3CuPd_{12}Pt_4$ различного размера при различных скоростях изменения температуры. Проанализирована структура с помощью ПО Ovito [19]. Установлено, что для четырехкомпонентных наночастиц проявляется размерный эффект для температур плавления и кристаллизации. Показано, что скорость изменения температуры сильно влияет на процесс кристаллизации, снижая температуру кристаллизации и увеличивая ее продолжительность, тогда как на температуру плавления скорость влияет слабо (до определенного значения скорости). Стоит отметить, что с увеличением времени кристаллизации конечная структура наночастиц меняется слабо, а конечная потенциальная энергия наночастиц, охлажденных при разных скоростях остается одинаковой. На всем протяжении процессов плавления и кристаллизации исследуемые системы были термически стабильными и кристаллизовались во всех случаях. Также установлено, что скорость изменения температуры слабо влияет на сегрегационные процессы в исследуемых наночастицах. Во всех случаях атомы золота имеют тенденцию сегрегации к поверхности, однако образование оболочки из золота не происходит, атомы палладия равномерно распределяются по объему, а атомы платины и меди занимают центральную и приповерхностную часть.

Размерный эффект и эффект скорости изменения температуры позволяет управлять доминированием ГЦК или ГПУ структуры. При высоких скоростях могут образовываться отдельные зоны ОЦК структур, что, видимо, связано с высокой скоростью диффузии и локальной нестабильностью получаемых ГЦК и ГПУ структур.

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

Библиографический список:

1. **Yin, H.-J.** Shaping well-defined noble-metal-based nanostructures for fabricating high-performance electrocatalysts: advances and perspectives / H.-J. Yin, J.-H. Zhou, Y.-W. Zhang // *Inorganic Chemistry Frontiers*. – 2019. – V. 6. – I. 10. – P. 2582-2618. DOI: 10.1039/C9QI00689C.
2. **Liao, T.-W.** Composition-tuned Pt-skinned PtNi bimetallic clusters as highly efficient methanol dehydrogenation catalysts / T.-W. Liao, A. Yadav, P. Ferrari // *Chemistry Material*. – 2019. – V. 31. – I. 24. – P. 10040-10048. DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b02824.
3. **Samsonov, V.M.** Embedding functions for Pt and Pd: recalculation and verification on properties of bulk phases, Pt, Pd, and Pt–Pd nanoparticles / V.M. Samsonov, A.A. Romanov, A.Yu. Kartoshkin, I.V. Talyzin, V.V. Puytov // *Applied Physics A*. – 2022. – V. 128. – I. 9. – Art. № 826. – 14 p. DOI: 10.1007/s00339-022-05922-1.
4. **Alexeev, O.S.** Supported bimetallic cluster catalysts / O.S. Alexeev, B.C. Gates // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2003. – V. 42. – I. 8. – P. 1571-1587. DOI: 10.1021/ie020351h.
5. **Guisbiers, G.** Size-dependent catalytic and melting properties of platinum-palladium nanoparticles / G. Guisbiers, G. Abudukelimu, D. Hourlier // *Nanoscale Research Letters*. – 2011. – V. 6. – Art. № 396. – 5 p. DOI: 10.1186/1556-276X-6-396.
6. **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.
7. **Mazumder, V.** Synthesis and characterization of multimetallic Pd/Au and Pd/Au/FePt core/shell nanoparticles / V. Mazumder, M. Chi, K.L. More, S. Sun // *Angewandte Chemie - International Edition*. – 2010. – V. 49. – I. 49. – P. 9368-9372. DOI: 10.1002/anie.201003903.
8. **Jeon, M.K.** Quaternary Pt₂Ru₁Fe₁M₁/C (M=Ni, Mo, or W) catalysts for methanol electro-oxidation reaction / M.K. Jeon, K.R. Lee, H.J. Jeon et al. // *Korean Journal of Chemical Engineering*. – 2015. – V. 32. – I. 2. – P. 206-215. DOI: 10.1007/s11814-014-0186-0.
9. **Soltani, N.** From quaternary to senary high entropy antimonide nanoparticles by a facile and scalable thermal treatment method / N. Soltani, J.U. Rahman, P.A. Carvalho et al. // *Materials Research Bulletin*. – 2022. – V. 153. – Art. № 111873. – 11 p. DOI: 10.1016/j.materresbull.2022.111873.
10. **Ryltsev, R.E.** Deep machine learning potentials for multicomponent metallic melts: Development, predictability and compositional transferability / R.E. Ryltsev, N.M. Chetelkatchev // *Journal of Molecular Liquids*. – 2022. – V. 349. – Art. № 118181. – 10 p. DOI: 10.1016/j.molliq.2021.118181.
11. **Balyakin, I.A.** Ab initio molecular dynamics and high-dimensional neural network potential study of VZrNbHfTa melt / I.A. Balyakin, A.A. Yuryev, B.R. Gelchinski, A.A. Rempel // *Journal of Physics: Condensed Matter*. – 2020. – V. 32. – № 21. – Art. № 214006. – 15 p. DOI: 10.1088/1361-648X/ab6f87.
12. **Балякин, И.А.** Атомистический расчет температуры плавления высокоэнтропийного сплава Кантора CoCrFeMnNi / И.А. Балякин, А.А. Ремпель // *Доклады Российской академии наук. Химия, науки о материалах*. – 2022. – Т. 502. – С. 71-78. DOI: 10.31857/S2686953522010046.
13. **Gupta, R.P.** Lattice relaxation at a metal surface / R.P. Gupta // *Physical Review B*. – 1981. – V. 23. – I. 12. – P. 6265-6270. DOI: 10.1103/PhysRevB.23.6265.
14. **Cleri, F.** Tight-binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // *Physical Review B*. – 1993. – V. 48. – I. 1. – P. 22-33. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.22.
15. **Paz Borbón, L.O.** Computational studies of transition metal nanoalloys / L.O. Paz Borbón // *Doctoral Thesis accepted by University of Birmingham, United Kingdom*. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2011. – 155 p. DOI: 10.1007/978-3-642-18012-5.
16. **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.
17. **Мясниченко, В.С.** Моделирование процессов структурообразования в биметаллических наносплавах различного состава / В.С. Мясниченко, Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов и др. // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2017. – Вып. 9. – С. 323-329. DOI: 10.26456/pcasenn/2017.9.323.
18. **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.

19. **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.
20. **Вересов, С.А.** К вопросу изучения процессов структурообразования в четырехкомпонентных наночастицах / С.А. Вересов, К.Г. Савина, А.Д. Веселов и др. // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2022. – Вып. 14. – С. 371-382. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.371.

References:

1. Yin H.-J., Zhou J.-H., Zhang Y.-W. Shaping well-defined noble-metal-based nanostructures for fabricating high-performance electrocatalysts: advances and perspectives, *Inorganic Chemistry Frontiers*, 2019, vol. 6, issue 10, pp.2582-2618. DOI: 10.1039/C9QI00689C.
2. Liao T.-W., Yadav A., Ferrari P. Composition-tuned Pt-skinned PtNi bimetallic clusters as highly efficient methanol dehydrogenation catalysts, *Chemistry Material*, 2019, vol. 31, issue 24, pp. 10040-10048. DOI: 10.1021/acs.chemmater.9b02824.
3. Samsonov V.M., Romanov A.A., Kartoshkin A.Yu. et al. Embedding functions for Pt and Pd: recalculation and verification on properties of bulk phases, Pt, Pd, and Pt–Pd, *Applied Physics A*, 2022, vol. 128, issue 9, art. no. 826, 14 p. DOI: 10.1007/s00339-022-05922-1.
4. Alexeev O.S., Gates B.C. Supported bimetallic cluster catalysts, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2003, vol. 42, issue 8, pp. 1571-1587. DOI: 10.1021/ie020351h.
5. Guisbiers G., Abudukelimu G., Hourlier D. Size-dependent catalytic and melting properties of platinum-palladium nanoparticles, *Nanoscale Research Letters*, 2011, vol. 6, art. no. 396, 5 p. DOI: 10.1186/1556-276X-6-396.
6. 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.
7. Mazumder V., Chi M., More K.L., Sun S. Synthesis and characterization of multimetallic Pd/Au and Pd/Au/FePt core/shell nanoparticles, *Angewandte Chemie - International Edition*, 2010, vol. 49, issue 49, pp. 9368-9372. DOI: 10.1002/anie.201003903.
8. Jeon M.K., Lee K.R., Jeon H.J. et al. Quaternary $\text{Pt}_2\text{Ru}_1\text{Fe}_1\text{M}_1/\text{C}$ ($\text{M}=\text{Ni}$, Mo , or W) catalysts for methanol electro-oxidation reaction, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2015, vol. 32, issue 2, pp. 206-215. DOI: 10.1007/s11814-014-0186-0.
9. Soltani N., Rahman J.U., Carvalho P.A., et al. From quaternary to senary high entropy antimonide nanoparticles by a facile and scalable thermal treatment method, *Materials Research Bulletin*, 2022, vol. 153, art. no. 111873, 11 p. DOI: 10.1016/j.materresbull.2022.111873.
10. Ryltsev R.E., Chtchelkatchev N.M. Deep machine learning potentials for multicomponent metallic melts: Development, predictability and compositional transferability, *Journal of Molecular Liquids*, 2022, vol. 349, art. no. 118181, 10 p. DOI: 10.1016/j.molliq.2021.118181.
11. Balyakin I.A., Yuryev A.A., Gelchinski B.R., Rempel A.A. Ab initio molecular dynamics and high-dimensional neural network potential study of VZrNbHfTa melt, *Journal of Physics: Condensed Matter*, 2020, vol. 32, no. 21, art. no. 214006, 15 p. DOI: 10.1088/1361-648X/ab6f87.
12. Balyakin I.A., Rempel A.A. Atomistic calculation of the melting point of the high-entropy cantor alloy CoCrFeMnNi , *Doklady Physical Chemistry*, 2022. vol. 502, issue 1, pp. 11-17. DOI: 10.1134/S0012501622010018.
13. Gupta R.P. Lattice relaxation at a metal surface, *Physical Review B*, 1981, vol. 23, issue 12, pp. 6265-6270. DOI: 10.1103/PhysRevB.23.6265.
14. 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.
15. Paz Borbón L.O. *Computational studies of transition metal nanoalloys*. Doctoral Thesis accepted by University of Birmingham, United Kingdom. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 2011, 155 p. DOI: 10.1007/978-3-642-18012-5.
16. 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.
17. Myasnichenko V.S., Sdobnyakov N.Yu., Kolosov A.Yu. et al. Modelirovanie protsessov strukturoobrazovaniya v bimetallicheskih nanosplavakh razlichnogo sostava [Modeling of processes of structure formation in bimetallic nanoalloys of different composition], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2017, issue 9, pp. 323-329. DOI: 10.26456/pcascnn/2017.9.323. (In Russian).

18. 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.
19. 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.
20. Veresov S.A., Savina K.G., Veselov A.D. et al. K voprosu izucheniya processov strukturoobrazovaniya v chetyrehkomponentnykh nanochasticah [To the problem of investigating the processes of structure formation in four-component nanoparticles] *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2022, issue 14, pp. 371-382. DOI: 10.26456/pcascnn/2022.14.371. (In Russian).

Original paper

Size effect in four-component Au-Cu-Pd-Pt nanoparticles and their stability

A.Yu. Kolosov, S.A. Veresov, S.V. Serov, D.N. Sokolov, K.G. Savina, R.E. Grigoriev,
N.Yu. Sdobnyakov

Tver State University, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.361

Abstract: The four-component *Au-Cu-Pd-Pt* nanosystems of different sizes with the stoichiometric composition $Au_3CuPd_{12}Pt_4$ were studied. The molecular dynamics method was used as a simulation method, the interatomic interaction was described by the tight-binding potential. Based on the results of a series of computer experiments, it was found that the four-component *Au-Cu-Pd-Pt* nanoparticles do not have a tendency to form a core-shell structure, even though gold atoms demonstrate an increased segregation to the surface. Melting and crystallization temperatures were determined for the studied *Au-Cu-Pd-Pt* nanoparticles. The dependence of the crystallization temperature on the cooling rate was also established. With an increase in the cooling rate, the crystallization temperature decreases, and the temperature range in which crystallization occurs increases, while the heating rate does not significantly affect the melting temperature. It is shown that the size effect and the effect of the temperature-changing rate make it possible to control the dominant presence of the fcc or hcp local structure, and also affect the temperature stability of the resulting crystalline phases.

Keywords: *molecular dynamics method, tight-binding potential, four-component nanoparticles, structure formation, melting temperature, thermal stability.*

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

Вересов Сергей Александрович – аспирант 3 года обучения кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Серов Сергей Викторович – студент 2 курса магистратуры кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

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

Савина Ксения Геннадьевна – аспирант 2 года обучения кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Григорьев Роман Евгеньевич – аспирант 3 года обучения кафедры общей физики, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

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

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

Sergey A. Veresov – 3rd year postgraduate student, General Physics Department, Tver State University

Sergei V. Serov – 2nd year graduate student, General Physics Department, Tver State University

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

Kseniya G. Savina – 2nd year postgraduate student, General Physics Department, Tver State University

Roman E. Grigoryev – 3rd year postgraduate student, General Physics Department, Tver State University

Nickolay Yu. Sdobnyakov – Dr. Sc., Docent, General Physics Department, Tver State University

Поступила в редакцию/received: 07.08.2024; после рецензирования/revised: 19.09.2024; принята/accepted: 26.09.2024.