

УДК 536.421.1 + 536.911

Оригинальная статья

О стабильности и релаксации структуры металлических наноклеток

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

ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

170002, Россия, Тверь, Садовый пер., 35

nsdobnyakov@mail.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.543

Аннотация: Рассмотрена проблема термической стабильности моно- и бинарных металлических наноклеток, состоящих из атомов золота и серебра с одинаковой нуклеарностью в 3000 атомов. Начальные конфигурации наноклеток были получены в ПО ClusterEvolution путём вырезания из икосаэдра большего размера. Моделирование процесса нагрева для исследования термической стабильности/нестабильности было проведено в ПО Metropolis, использовался метод Монте-Карло и схема Метрополиса. Межатомное взаимодействие описывалось потенциалом сильной связи. Исследовано влияние состава, характерных размеров (внутреннего и внешнего радиусов), а также формы внутренней поверхности в начальной конфигурации на термическую стабильность наноклеток. Определена температура полного коллапса внутренней полости наноклеток. Представлены и проанализированы результаты расчётов температурной зависимости средней локальной плотности и профили локальной плотности при различных температурах, соответствующие различным начальным конфигурациям, а также температурная эволюция долей кристаллических структур в них.

Ключевые слова: атомистическое моделирование, метод Монте-Карло, потенциал сильной связи, металлические наноклетки, термическое воздействие, стабильность/нестабильность, локальная плотность, кристаллические фазы.

1. Введение

Прогресс в развитии нанотехнологий расширяет и круг возможных объектов исследования, имеющих уникальные физико-химические свойства. В последние годы одним из таких «новых» объектов исследования являются металлические наноклетки [1-4]. В частности, наноклетки, состоящие из атомов (одного или нескольких) благородных металлов, являются перспективными объектами исследований, в том числе за счёт возможного их применения в катализе, медицине и других областях нанотехнологий. Основная особенность металлических наноклеток заключается в наличии некоторого остова и полостей как в центральной части наноклетки, так и на гранях её поверхности. Одним из основных факторов, препятствующих широкому практическому распространению таких объектов является необходимость обеспечения их стабильности по отношению к деградации структуры во всём исследуемом диапазоне температур. С прогностической точки зрения компьютерное моделирование структуры и структурных превращений в металлических наноклетках может успешно дополнить лабораторный эксперимент. При этом необходимо решить две подготовительные задачи. Первая задача состоит в адекватном подборе параметров расчётной схемы для

© Д.Н. Соколов, В.С. Мясниченко, О.В. Полев, К.Г. Савина, Н.Ю. Сдобняков, 2024

прогнозирования свойств и определения характеристик наноклеток [5]. Вторая задача заключается в задании диапазона (размерного, температурного и т.д.) для металлических наноклеток для исследования их стабильности и релаксации структуры. Следуя [5], с учетом достаточной апробации метода Монте-Карло [6] для изучения структуры и структурных превращений в моно- и бинарных металлических наночастицах [7-11], в данной работе акцент будет смещен на более глубокое изучение условий, при которых металлические наноклетки являются структурно стабильными, а также физических механизмов, доминирующих в процессе их релаксации. Очевидно, что свойства и практическое применение наноклеток (объектов, имеющих в структуре искусственные поры различной конфигурации) будут зависеть от температурного диапазона стабильности их структуры, последовательности её частичной (залечивание внутренних полостей или полостей на поверхности) или полной деградации. Наличие подтверждённого диапазона структурной стабильности наноклеток открывает перспективы их использования как рабочих элементов лекарственных средств [12, 13] или катализе [14].

В отличие от [5] в данной работе объекты исследования представляют собой не пористые наночастицы с отверстиями на всех гранях, а имеют замкнутую поверхность. В литературе для таких частиц также встречается термин *hollow core – shell* [15, 16]. С точки зрения термической стабильности нас будет интересовать процесс коллапса [16] внутренней полости наноклеток, а также процесс релаксации их структуры. Это связано с тем, что одним из важных критериев термической стабильности моно- и бинарных металлических наноклеток является толщина их стенок [17, 18].

2. Методика построения начальных конфигураций и параметры компьютерного эксперимента

В данной работе объектами исследования были выбраны моно- и бинарные сферические наноклетки, состоящие из атомов золота и серебра и обладающие одинаковой нуклеарностью, равной 3000 атомов. Все начальные конфигурации наноклеток были получены в ПО ClusterEvolution [19] путём вырезания из базового икосаэдра в 10179 атомов. При этом использовалось два набора начальных конфигураций: набор 1 соответствует конфигурациям после процедуры релаксации в ПО ClusterEvolution [19] (цифровой индекс введен для удобства различать наноклетки по их параметрам); набор 2, который не подвергался релаксации (структуры, отмеченные индексом s2, соответствуют более низкой минимальной координации атомов на внутренней поверхности по сравнению с типом структур s1). Использование сразу двух наборов

начальных конфигураций позволяет тщательно исследовать закономерности проявления стабильности/нестабильности наноклеток.

Геометрические характеристики, описывающие начальные конфигурации, приведены в Таблице 1. Используемые в Таблице 1 обозначения: R_{in} , R_{out} – внутренний и внешний радиусы наноклетки, R_g – радиус гирации наноклетки с учётом атомных масс, S , V_{in} – общая площадь поверхности (включает площади поверхности по внешнему и внутреннему радиусам) и объем полости соответственно.

Таблица 1. Геометрические параметры моно- и бинарных наноклеток.

Набор	Наноклетка	R_{in} , Å	R_{out} , Å	R_g , Å	S , нм ²	V_{in} , нм ³
1	Au_1	9,41	23,40	18,66	84,58	3,51
	Au_2	12,00	24,02	19,61	98,65	7,56
	Au_3	15,10	25,00	20,85	112,45	14,29
	Au_4	17,20	25,88	22,28	136,12	22,23
	Ag_1	9,50	23,49	18,75	85,80	3,54
	Ag_2	12,05	24,12	19,70	99,61	7,61
	Ag_3	15,18	25,11	20,93	113,67	14,42
	Ag_4	17,30	25,99	22,38	137,72	22,69
	$Au-Ag_1$	9,49	23,49	19,00	87,35	3,53
	$Au-Ag_2$	12,03	24,10	19,58	98,29	7,58
	$Au-Ag_3$	14,82	24,86	20,75	111,60	13,66
	$Au-Ag_4$	17,32	25,85	22,27	135,60	22,32
2	Au_{1s1}	6,97	23,06	17,97	76,05	1,43
	Au_{2s2}	8,40	23,12	18,32	80,75	2,68
	Au_{3s2}	10,95	23,35	18,90	88,98	5,42
	Au_{4s1}	19,50	26,75	23,38	142,10	33,00
	Ag_{1s1}	7,11	23,19	18,05	77,09	1,49
	Ag_{2s2}	8,90	23,23	18,36	81,99	2,96
	Ag_{3s2}	11,00	23,55	18,98	90,10	5,58
	Ag_{4s1}	19,90	27,28	23,94	147,14	33,39
	$Au-Ag_{1s1}$	7,17	23,20	18,03	76,95	1,45
	$Au-Ag_{2s2}$	8,95	23,27	18,33	81,65	3,00
	$Au-Ag_{3s2}$	10,87	23,61	18,99	89,92	5,42
	$Au-Ag_{4s1}$	19,98	27,34	23,94	146,70	33,56

Таблица 2. Параметры потенциала сильной связи.

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

Для проведения компьютерного моделирования процесса нагрева использовалось ПО Metropolis [20], в котором реализован атомистический метод Монте-Карло с алгоритмом Метрополиса [21]. Взаимодействие между атомами описывалось потенциалом сильной связи [22], параметры которого приведены в Таблице 2. Перекрёстные параметры были найдены с использованием правила Лоренца-Бертло, апробированного в [23, 24].

Исследование термической стабильности наноклеток можно проводить на основе анализа поведения калорических зависимостей удельной потенциальной энергии. Для получения таких калорических зависимостей производился нагрев наноклеток от температуры 300 К до 1200 К с шагом 10 К (общее число шагов – 10^8 , число шагов для релаксации – $9 \cdot 10^7$).

Для анализа структуры и верификации структурных изменений, в том числе коллапса структуры как полного залечивания полости, используется ПО Ovito [25]. В частности, именно ПО Ovito позволяет идентифицировать различия в структуре внутренней поверхности, описанных выше типов s1 и s2 (см. рис. 1).

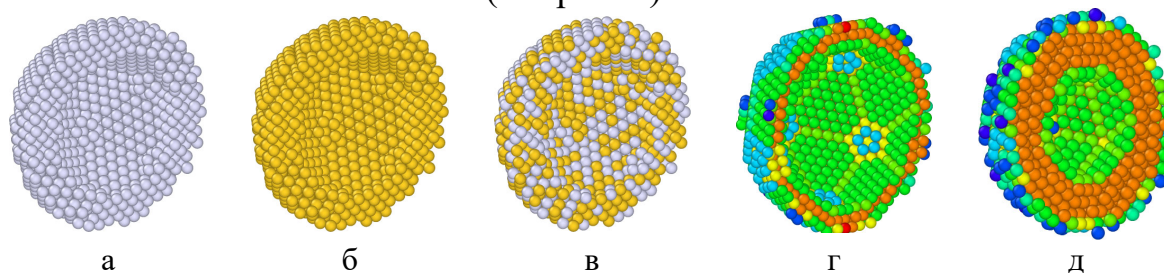


Рис. 1. Примеры начальных конфигураций (а, б, в – конфигурации соответствует набору 1 наноклеток с максимальным внешним радиусом, здесь серые атомы – серебро, желтые – золота; г, д – конфигурации, полученные использованием инструмента coordination analysis [25], цвет обозначает координационное число; конфигурациям на вкладках г – $Au - Ag_{4s1}$ и д – $Au - Ag_{4s2}$ отвечает среднее координационное число 9,85 и 10,82 соответственно).

3. Обсуждение результатов

На рис. 2 представлены калорические зависимости удельной потенциальной энергии для моно- и бинарных наноклеток. Интерес представляет температурный интервал до температуры плавления (очевидно, что данная температура за счёт размерного эффекта [26] ниже

макроскопической). Любые резкие изменения удельной потенциальной энергии до температуры плавления, отвечающей выбранному размеру, можно интерпретировать, прежде всего, как изменение структуры наноклетки, в том числе и как коллапс наноклетки. В качестве примера на рис. 3 приведена эволюция структуры наноклеток, а в Таблице 3 представлены значения температур, отвечающие коллапсу наноклетки (т.е. полному залечиванию её внутренней полости). Именно эта температура определяет температурный интервал стабильности наноклетки и отвечает технологической границе её использования. Выше данной температуры, наноклетка превращается в наночастицу, термоиндуцированные превращения в которой происходят с учётом размерного эффекта термодинамических характеристик [24, 26].

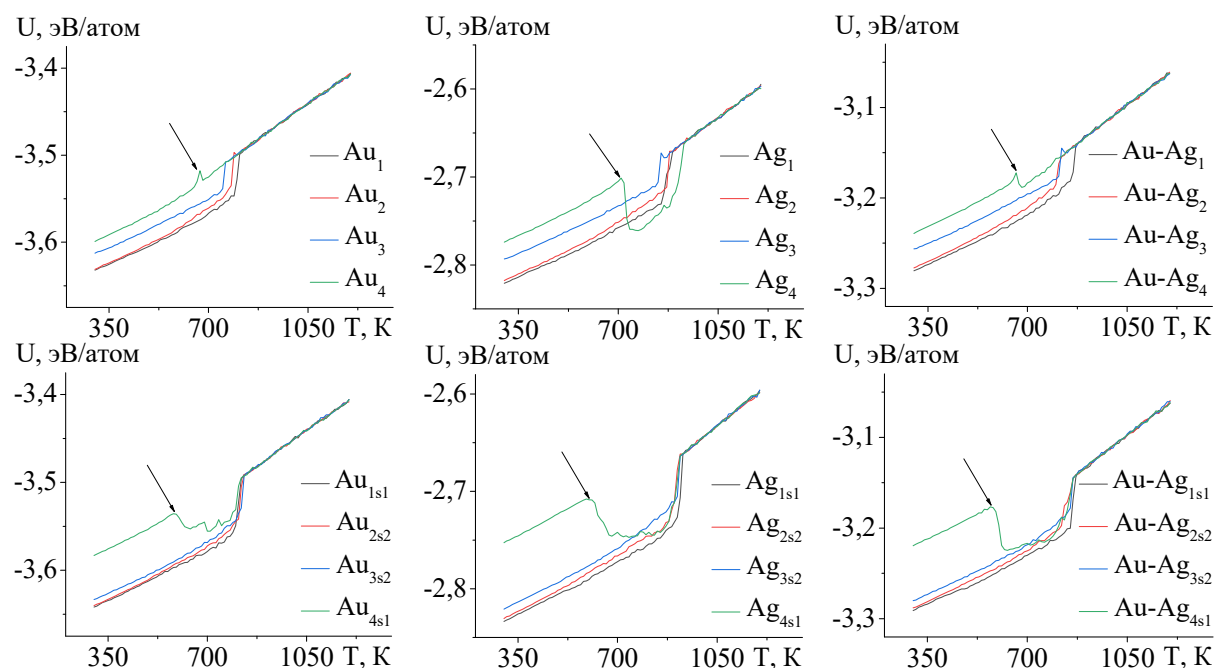


Рис. 2. Калорические зависимости удельной потенциальной энергии (стрелкой указаны примеры характерных резких изменений в поведении зависимостей).

Анализ значений T_c показывает, что для набора 1 данная температура для наноклеток серебра выше, чем для наноклеток золота при соответствующих размерах полости. При этом для бинарных наноклеток толщиной до 9 Å значения T_c смещаются ближе к величине температуры, соответствующей наноклеткам золота, а с увеличением их толщины – к величине соответствующей наноклеткам серебра. В то же время, если для наноклеток золота с уменьшением толщины наноклетки температура коллапса уменьшается, то для наноклеток серебра и бинарных наноклеток зависимость носит немонотонный характер. Если для наибольшей толщины, т.е. конфигураций Ag_1 и $Au-Ag_1$ температуры коллапса

совпадают, то в случае наименьшей толщины достаточно близкими становятся температуры коллапса для конфигураций Au_4 и $Au-Ag_4$.

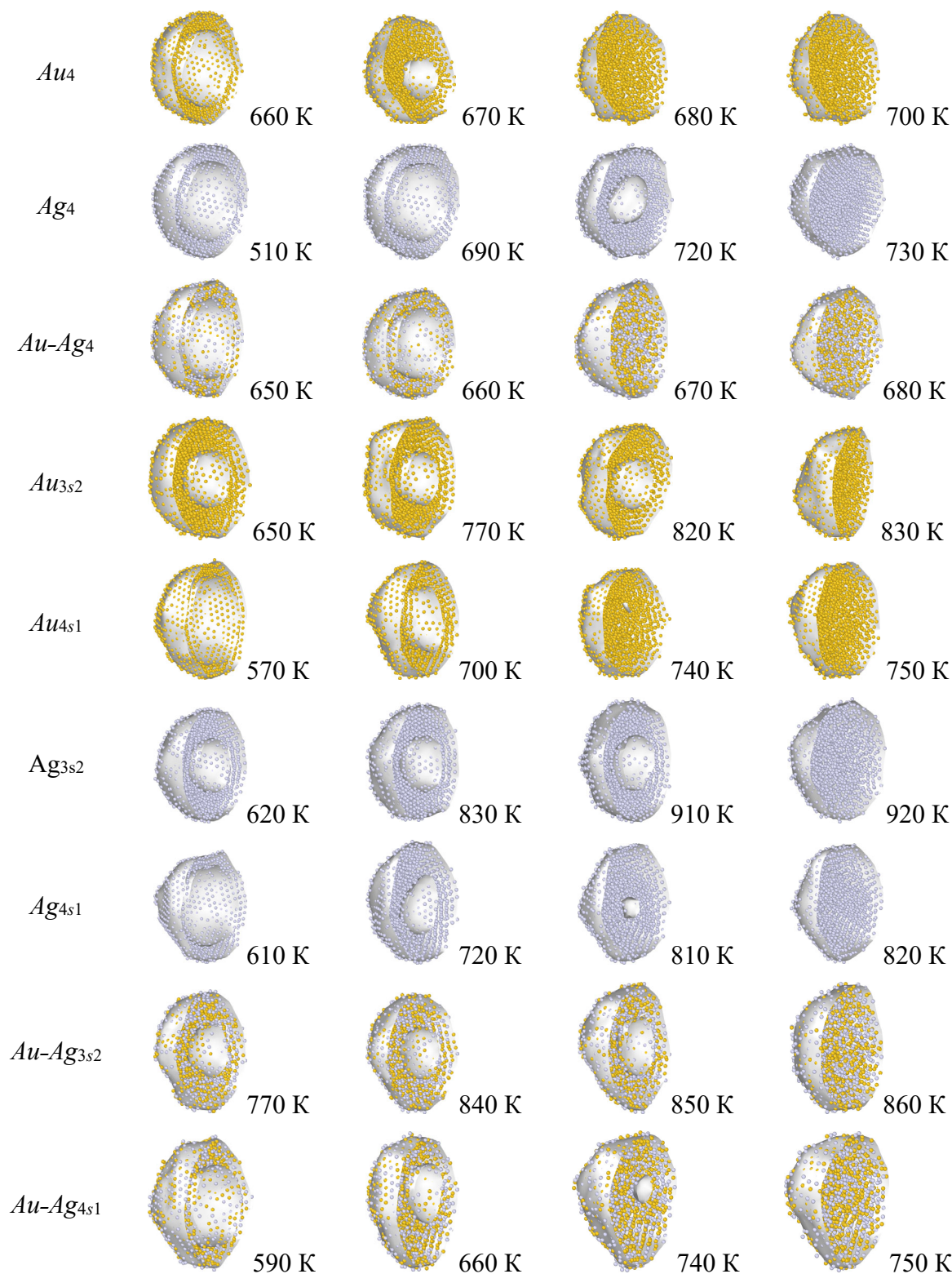


Рис. 3. Эволюция структуры наноклеток при термическом воздействии (положение наноклетки в сечении выбрано с учётом лучшей визуализации полости, а также применён модификатор surface mesh [25], размер атомов уменьшен до 50%).

Таблица 3. Температура коллапса внутренней полости наноклеток T_c .

Наноклетка	$h = R_{out} - R_{in}, \text{\AA}$	T_c, K	Наноклетка	$h = R_{out} - R_{in}, \text{\AA}$	T_c, K
Au_1	13,99	810	Au_{1s1}	16,09	590
Au_2	12,02	790	Au_{2s2}	14,72	820
Au_3	9,90	770	Au_{3s2}	12,40	830
Au_4	8,68	680	Au_{4s1}	6,95	740
Ag_1	13,99	870	Ag_{1s1}	16,08	520
Ag_2	12,07	890	Ag_{2s2}	14,33	820
Ag_3	9,93	860	Ag_{3s2}	12,55	920
Ag_4	8,69	730	Ag_{4s1}	7,38	810
$Au - Ag_1$	14,00	870	$Au - Ag_{1s1}$	16,03	480
$Au - Ag_2$	12,07	820	$Au - Ag_{2s2}$	14,32	830
$Au - Ag_3$	10,04	830	$Au - Ag_{3s2}$	12,74	860
$Au - Ag_4$	8,53	670	$Au - Ag_{4s1}$	7,36	750

Для набора 2 ситуация несколько меняется. Например $T_c(Au_{1s1}) > T_c(Ag_{1s1})$, хотя с уменьшением толщины наноклетки неравенство меняет знак. Но при этом обе зависимости носят немонотонный характер по отношению к толщине наноклетки. Структура $Au - Ag_{1s1}$ является самой термически нестабильной, коллапс происходит уже при 480 К, что существенно ниже температуры для конфигураций Au_{1s1} и Ag_{1s1} . Примечательно, что для набора 2 конфигурациям типа Au_{3s2} , Ag_{3s2} , $Au - Ag_{3s2}$ соответствует наибольшее значение T_c , а самой термически стабильной является конфигурация Ag_{3s2} . Отметим, что в целом диапазон термической стабильности для исследованных типов структур (в данном случае величина T_c характеризует полный переход от наноклетки к наночастице) является достаточно широким для их технологического использования (напомним, что начальные конфигурации нагревались от температуры в 300 К).

Кроме того, представляет интерес изучение самого процесса залечивания полости в наноклетке. Этот процесс может иметь ступенчатый характер, т.е. характеризоваться резкими изменениями формы полости, её объёма, а также локальной структуры, образуемой атомами стенки

наноклетки. В качестве примера на рис. 4 показана структурная трансформация в процессе залечивания поры в наноклетке Au_{4s1} . Видно, что по мере деградации полости кристаллическая структура наночастицы восстанавливается. Доминируют в данном случае ГЦК и ГПУ структуры.

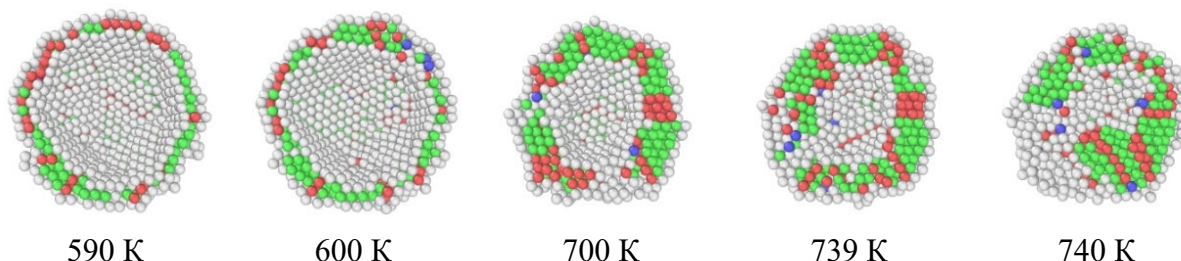


Рис. 4. Структурная эволюция наноклетки Au_{4s1} при термическом воздействии. Зеленые атомы образуют ГЦК структуру, красные – ГПУ, синие – ОЦК, желтые – ИК ядра, белые атома являются нераспознанными ПО [25].

С целью анализа соотношения кристаллических структур в наноклетках Au_4 и Au_{4s1} до коллапса и в дальнейшем в полученной наночастице до температуры плавления построены соответствующие диаграммы (см. рис. 5). Для наноклетки Au_4 температура коллапса фактически совпадает с температурой плавления (резкий спад доли кристаллических структур на рис. 5 а). В диапазоне 700-800 К в наночастице присутствуют не более 3% кристаллических фаз. При этом для наноклетки Au_{4s1} видно, что в том же температурном диапазоне 700-800 К активно происходит процесс структурообразования. При этом после коллапса наноклетки Au_{4s1} (740 К) доля кристаллических структур даже несколько возрастает. При температуре 800-810 К происходит плавление наночастицы, полученной в результате коллапса наноклетки Au_{4s1} .

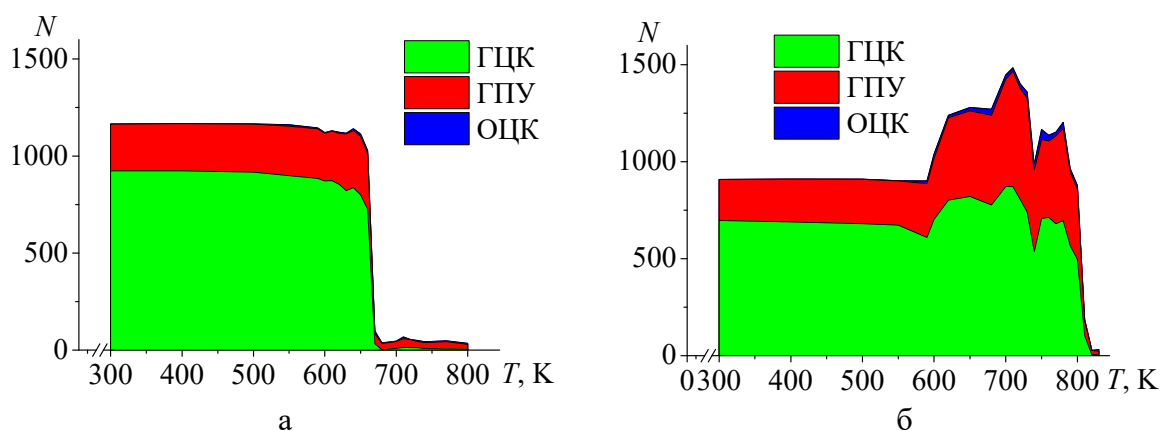


Рис. 5. Диаграмма изменения числа распознанных атомов N , образующих кристаллические структуры в наноклетках а – Au_4 , б – Au_{4s1} .

Очевидно, что изучение средней величины и профиля локальной

плотности может дать дополнительную информацию о структурных превращениях в наноклетках. Приведенная локальная плотность наноклетки в зависимости от расстояния до центра инерции может быть определена с помощью соотношения

$$\rho^* = \rho a^3 = \Delta N(r) / \Delta V(r) \cdot a^3,$$

где $\Delta N(r)$ – количество атомов в объеме $\Delta V(r) = V(r + \Delta r) - V(r)$, r – радиальная координата, т.е. расстояние от геометрического центра частицы, совпадающего с её центром масс, a – эффективный атомный диаметр.

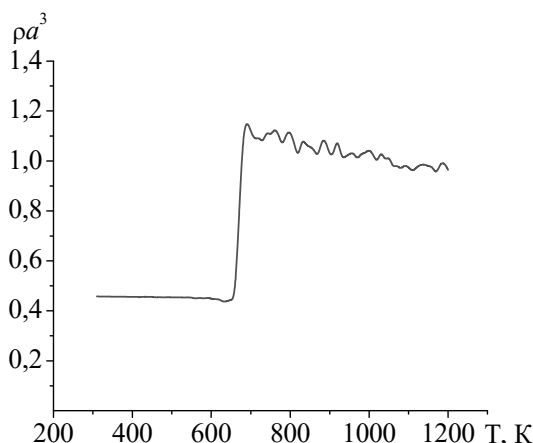


Рис. 5. Температурная зависимость средней локальной плотности наноклетки Au_4 , расчёт по всему объему включая пору НК.

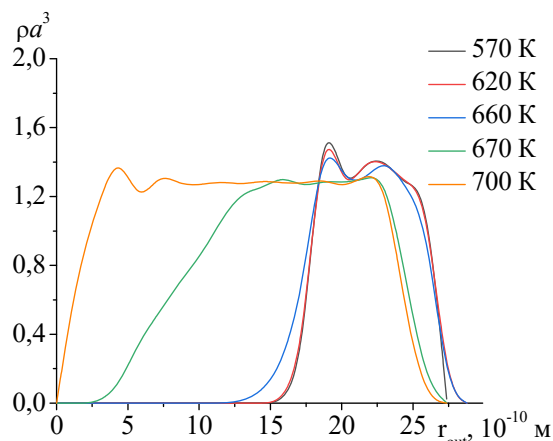


Рис. 6. Изменение профиля локальной плотности при различных температурах для наноклетки Au_4 .

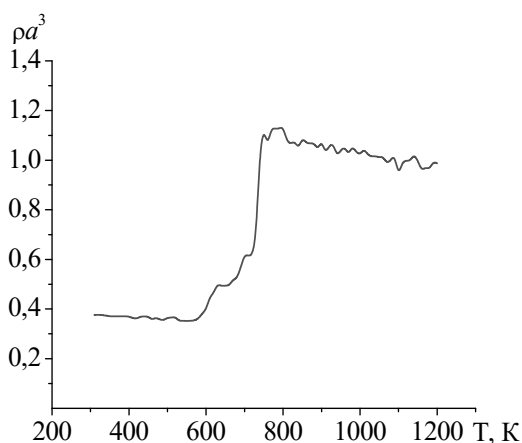


Рис. 7. То же для Au_{4s1} .

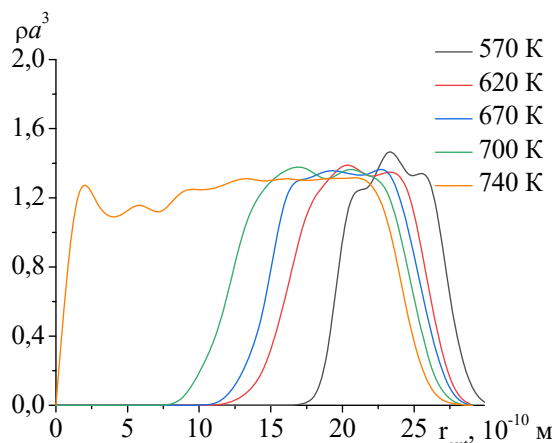


Рис. 8. То же для Au_{4s1} .

На рис. 5, 7 представлены расчеты средней локальной плотности на примере наноклетки золота. График позволяет идентифицировать фазовый переход, отвечающий плавлению, а также установить температурный диапазон, в котором можно считать, что наноклетка структурно стабильна.

Для более глубокого изучения эволюции структуры наноклетки, в том числе в близком к температуре плавления диапазоне, имеет смысл изучение распределения локальной плотности (см. рис. 6, 8) по расстоянию от центра масс наноклетки. Сравнение зависимостей, представленных на рис. 5-8, позволяет оценить степень влияния форм начальных конфигураций (одинаковой нуклеарности и близкой толщины) на эволюцию структуры НК в процессе термоиндуцированного воздействия.

Видно, что температурные зависимости средней локальной плотности и профили локальной плотности при различных температурах, соответствующие начальным конфигурациям Au_4 и Au_{4s1} , имеют некоторые отличия. В частности, начальные значения приведённой плотности для конфигураций Au_4 ($\rho a^3 > 0,4$) и Au_{4s1} ($\rho a^3 < 0,4$) несколько отличаются, но при этом при температуре $T=1200$ К как и следовало ожидать стремятся к значению $\rho a^3 \sim 1$. Что касается профилей локальной плотности при различных температурах, то они отличаются количеством локальных экстремумов, в случае твёрдой фазы соответствующих атомным слоям. Ширина профиля наглядно показывает толщину наноклетки, а расположение левой границы профиля – наличие в ней поры при данной температуре.

Таким образом, форма и размер внутренней поверхности, а также толщина наноклетки (количество полных атомных слоёв) могут быть факторами, управляющими по отношению к температурному диапазону структурной стабильности полый наноклетки. При этом форма (заполненность атомных слоёв) внешней поверхности на термическую стабильность наноклетки влияет в меньшей степени.

4. Заключение

Полученные результаты позволяют прогнозировать соотношения между размером моно- и бинарных наноклеток и температурным интервалом их структурной стабильности. Механизм релаксации связан с последовательностью деградации внутренней структуры (залечивание внутренней полости, миграция объемных пор) и внешней поверхности (разрушение пор на гранях). В дальнейшем интерес представляет сравнение механизмов деградации наноклеток и таких структур, как полое ядро-оболочка (hollow core-shell) [15] и выяснение степени влияния полостей в гранях на температурный диапазон структурной стабильности металлических наноклеток.

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

Библиографический список:

1. **Skrabalak, S.E.** Gold nanocages: synthesis, properties, and applications / S.E. Skrabalak, J. Chen, Y. Sun et al. // *Accounts of Chemical Research*. – 2008. – V. 41. – I. 12. – P. 1587-1595. DOI: 10.1021/ar800018v.
2. **Skrabalak, S.E.** Facile synthesis of Ag nanocubes and Au nanocages / S.E. Skrabalak, L. Au, X. Li, Y. Xia // *Nature Protocols*. – 2007. – V. 2. – I. 9. – P. 2182-2190. DOI: 10.1038/nprot.2007.326.
3. **Zhang, Y.** Seed-mediated synthesis of Au nanocages and their electrocatalytic activity towards glucose oxidation / Y. Zhang, F. Xu, Y. Sun et al. // *Chemistry – A European Journal*. – 2010. – V. 16. – I. 30. – P. 9248-9256. DOI: 10.1002/chem.200903552.
4. **Lu, X.** Fabrication of cubic nanocages and nanoframes by dealloying Au/Ag alloy nanoboxes with an aqueous etchant based on $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ or NH_4OH / X. Lu, L. Au, J. McLellan et al. // *Nano Letters*. – 2007. – V. 7. – I. 6. – P. 1764-1769. DOI: 10.1021/nl070838l.
5. **Соколов, Д.Н.** О структурной стабильности моно- и бинарных металлических наноклеток / Д.Н. Соколов, О.В. Полев, В.С. Мясниченко, К.Г. Савина, Н.Ю. Сдобняков // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2023. – Вып. 15. – С. 602-613. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.602.
6. **Соколов, Д.Н.** Новые возможности высокопроизводительных расчетов наносистем с использованием программного обеспечения Metropolis / Д.Н. Соколов, Н.Ю. Сдобняков, К.Г. Савина и др. // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2021. – Вып. 13. – С. 624-638. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.624.
7. **Myasnichenko, V.** Simulated annealing method for metal nanoparticle structures optimization / V. Myasnichenko, L. Kirilov, R. Mikhov, S. Fidanova, N. Sdobnyakov // In: *Advanced Computing in Industrial Mathematics. BGSIAM 2017. Studies in Computational Intelligence*; ed. by K. Georgiev, M. Todorov, I. Georgiev. – 2019. – V. 793. – P. 277-289. DOI: 10.1007/978-3-319-97277-0_23.
8. **Myasnichenko, V.** Monte Carlo approach for modeling and optimization of one-dimensional bimetallic nanostructures / V. Myasnichenko, N. Sdobnyakov, L. Kirilov, R. Mikhov, S. Fidanova // *Lecture Notes in Computer Science. Conference paper: International Conference on Numerical Methods and Applications*, 20-24 August 2018. Borovets, Bulgaria. – 2019. – V. 11189. – P. 133-141. DOI: 10.1007/978-3-030-10692-8_15.
9. **Myasnichenko, V.** Structural instability of gold and bimetallic nanowires using Monte Carlo simulation / V. Myasnichenko, N. Sdobnyakov, L. Kirilov, R. Mikhov, S. Fidanova // In: *Recent Advances in Computational Optimization. Studies in Computational Intelligence*; ed. by S. Fidanova. – Cham: Springer, 2020. – V. 838. – P. 133-145. DOI: 10.1007/978-3-030-22723-4_9.
10. **Myasnichenko, V.** Representation of initial temperature as a function in simulated annealing approach for metal nanoparticle structures modeling / V. Myasnichenko, S. Fidanova, R. Mikhov, L. Kirilov, N. Sdobnyakov // *Advances in High Performance Computing. HPC 2019. In: Studies in Computational Intelligence*; ed. by I. Dimov, S. Fidanova. – Cham: Springer, 2021. – V. 902. – P. 61-72. DOI: 10.1007/978-3-030-55347-0_6.
11. **Mikhov, R.** Influence of the temperature on simulated annealing method for metal nanoparticle structures optimization / R. Mikhov, V. Myasnichenko, S. Fidanova, L. Kirilov, N. Sdobnyakov // *Advanced Computing in Industrial Mathematics. BGSIAM 2018. In: Studies in Computational Intelligence*; ed. by In: I. Georgiev, H. Kostadinov, E. Lilkova. – Cham: Springer, 2021. – V. 961. – P. 278-290. DOI: 10.1007/978-3-030-71616-5_25.
12. **Skrabalak, S.E.** Gold nanocages for cancer detection and treatment / S.E. Skrabalak, L. Au, X. Lu et al. // *Nanomedicine*. – 2007. – V. 2. – I. 5. – P. 657-668. DOI: 10.2217/17435889.2.5.657
13. **Chen, J.** Immuno gold nanocages with tailored optical properties for targeted photothermal destruction of cancer cells / J. Chen, D. Wang, J. Xi et al. // *Nano Letters*. – 2007. – V. 7. – I. 5. – P. 1318-1322. DOI: 10.1021/nl070345g.
14. **Zeng, J.** A comparison study of the catalytic properties of Au-based nanocages, nanoboxes, and nanoparticles / J. Zeng, Q. Zhang, J. Chen, Y. Xia // *Nano Letters*. – 2010. – V. 10. – I. 1. – P. 30-35. DOI: 10.1021/nl903062e.
15. **El-Toni, A.M.** Design, synthesis and applications of core-shell, hollow core, and nanorattle multifunctional nanostructures / A.M. El-Toni, M.A. Habila, J.P. Labis et al. // *Nanoscale*. – 2016. – V. 8. – I. 5. – P. 2510-2531. DOI: 10.1039/C5NR07004J.
16. **Huang, R.** Diverse melting modes and structural collapse of hollow bimetallic core-shell nanoparticles: a perspective from molecular dynamics simulations / R. Huang, G.-F. Shao, X.-M. Zeng, Y.-H. Wen // *Scientific Reports*. – 2014. – V. 4. – Art. № 7051. – 7 p. DOI: 10.1038/srep07051.
17. **Vara, M.** Understanding the stability of Pt-based nanocages under thermal stress using in situ electron microscopy / M. Vara, X. Wang, J. Howe et al. // *ChemNanoMat*. – 2018. – V. 4. – I. 1. – P. 112-117. DOI: 10.1002/cnma.201700298.
18. **Shao, S.** Understanding the impact of wall thickness on thermal stability of silver-gold nanocages / S. Shao,

- X. Zhu, V. Ten et al. // The Journal of Physical Chemistry C. – 2022. – V. 126. – I. 16. – P. 7337-7345. DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c01433.
19. **Свидетельство № 2011615692 Российская Федерация.** Молекулярнодинамическое моделирование и биоинспирированная оптимизация бинарных и тройных металлических наноструктур (КластерЭволюшн) / В.С. Мясниченко; заявитель и правообладатель ФГБОУ ВО «Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова». – № 2011613732; заявл. 23.05.2011; зарегистрировано в реестре программ для ЭВМ 20.06.2011. – 1 с.
20. **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.
21. **Metropolis, N.** The Monte Carlo method / N. Metropolis, S. Ulam // Journal of the American Statistical Association. – 1949. – V. 44. – I. 247. – P. 335-341. DOI: 10.2307/2280232.
22. **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.
23. **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.
24. **Сдобняков, Н.Ю.** Моделирование процессов коалесценции и спекания в моно- и биметаллических наносистемах. Монография / Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов, С.С. Богданов. – Тверь: Издательство Тверского государственного университета, 2021. – 168 с. DOI: 10.26456/skb.2021.168.
25. **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.
26. **Сдобняков, Н.Ю.** Изучение термодинамических и структурных характеристик наночастиц металлов в процессах плавления и кристаллизации: теория и компьютерное моделирование: монография / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов. – Тверь: Тверской государственный университет, 2018. – 176 с.

References:

1. Skrabalak S.E., Chen J., Sun Y. et al. Gold nanocages: synthesis, properties, and applications, *Accounts of Chemical Research*, 2008, vol. 41, issue 12, pp. 1587-1595. DOI: 10.1021/ar800018v.
2. Skrabalak S.E., Au L., Li L., Xia Y. Facile synthesis of Ag nanocubes and Au nanocages, *Nature Protocols*, 2007, vol. 2, issue 9, pp. 2182-2190. DOI: 10.1038/nprot.2007.326.
3. Zhang Y., Xu F., Sun Y. et al. Seed-mediated synthesis of Au nanocages and their electrocatalytic activity towards glucose oxidation, *Chemistry – A European Journal*, 2010, vol. 16, issue 30, pp. 9248-9256. DOI: 10.1002/chem.200903552.
4. Lu X., Au X., McLellan J. et al. Fabrication of cubic nanocages and nanoframes by dealloying Au/Ag alloy nanoboxes with an aqueous etchant based on Fe(NO₃)₃ or NH₄OH, *Nano Letters*, 2007, vol. 7, issue 6, pp. 1764-1769. DOI: 10.1021/nl070838l.
5. Sokolov D.N., Polev O.V., Myasnichenko V.S., Savina K.G., Sdobnyakov N.Yu. O strukturnoj stabil'nosti mono- i binarnykh metallicheskich nanokletok [On the structural stability of mono- and binary metallic nanocages.], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2023, issue 15, pp. 602-613. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.602. (In Russian).
6. Sokolov D.N., Sdobnyakov N.Yu., Savina K.G., Kolosov A.Yu., Myasnichenko V.S. Novye vozmozhnosti vysokoproizvoditel'nykh raschetov nanosistem s ispol'zovaniem programmnogo obespecheniya Metropolis [New opportunities for high-performance simulations of nanosystem using Metropolis software], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2021, issue 13, pp. 624-638. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.624. (In Russian).
7. Myasnichenko V., Kirilov L., Mikhov R., Fidanova S., Sdobnyakov N. Simulated annealing method for metal nanoparticle structures optimization, *Advanced Computing in Industrial Mathematics*. BGSIAM 2017. Studies in Computational Intelligence, ed. by K. Georgiev, M. Todorov, I. Georgiev, 2019, vol. 793, pp. 277-289. DOI: 10.1007/978-3-319-97277-0_23.
8. Myasnichenko V., Sdobnyakov N., Kirilov L., Mikhov R., Fidanova S. Monte Carlo approach for modeling and optimization of one-dimensional bimetallic nanostructures, *Lecture Notes in Computer Science. Conference*

- paper: *International Conference on Numerical Methods and Applications*, 20-24 August 2018, Borovets, Bulgaria, 2019, vol. 11189, pp. 133-141. DOI: 10.1007/978-3-030-10692-8_15.
9. Myasnichenko V., Sdobnyakov N., Kirilov L., Mikhov R., Fidanova S. Structural instability of gold and bimetallic nanowires using Monte Carlo simulation, *Recent Advances in Computational Optimization. Studies in Computational Intelligence*, ed. by S. Fidanova. Cham, Springer, 2020, vol. 838, pp. 133-145. DOI: 10.1007/978-3-030-22723-4_9.
10. Myasnichenko V., Fidanova S., Mikhov R., Kirilov L., Sdobnyakov N. Representation of initial temperature as a function in simulated annealing approach for metal nanoparticle structures modeling, *Advances in High Performance Computing. HPC 2019. Studies in Computational Intelligence*, ed. by I. Dimov, S. Fidanova. Cham, Springer, 2021, vol. 902, pp. 61-72. DOI: 10.1007/978-3-030-55347-0_6.
11. Mikhov R., Myasnichenko V., Fidanova S., Kirilov L., Sdobnyakov N. Influence of the temperature on simulated annealing method for metal nanoparticle structures optimization, *Advanced Computing in Industrial Mathematics. BGSIAM 2018, Studies in Computational Intelligence*, ed. by In: I. Georgiev, H. Kostadinov, E. Lilkova. Cham, Springer, 2021, vol. 961, pp. 278-290. DOI: 10.1007/978-3-030-71616-5_25.
12. Skrabalak S.E., Au L., Lu X. et al. Gold nanocages for cancer detection and treatment, *Nanomedicine*, 2007, vol. 2, issue 5, pp. 657-668. DOI: 10.2217/17435889.2.5.657
13. Chen J., Wang D., Xi J. et al. Immuno gold nanocages with tailored optical properties for targeted photothermal destruction of cancer cells, *Nano Letters*, 2007, vol. 7, issue 5, pp. 1318-1322. DOI: 10.1021/nl070345g.
14. Zeng J., Zhang Q., Chen J., Xia Y. A comparison study of the catalytic properties of Au-based nanocages, nanoboxes, and nanoparticles, *Nano Letters*, 2010, vol. 10, issue 1, pp. 30-35. DOI: 10.1021/nl903062e.
15. El-Toni A.M., Habila M.A., Labis J.P. et al. Design, synthesis and applications of core-shell, hollow core, and nanorattle multifunctional nanostructures, *Nanoscale*, 2016, vol. 8, issue 5, pp. 2510-2531. DOI: 10.1039/C5NR07004J.
16. Huang R., Shao G.-F., Zeng X.-M., Wen Y.-H. Diverse melting modes and structural collapse of hollow bimetallic core-shell nanoparticles: a perspective from molecular dynamics simulations, *Scientific Reports*, 2014, vol. 4, art. no. 7051, 7 p. DOI: 10.1038/srep07051.
17. Vara M., Wang X., Howe J. et al. Understanding the stability of Pt-based nanocages under thermal stress using in situ electron microscopy, *ChemNanoMat*, 2018, vol. 4, issue 1, pp. 112-117. DOI: 10.1002/cnma.201700298.
18. Shao S., Zhu X., Ten V. et al. Understanding the impact of wall thickness on thermal stability of silver-gold nanocages, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2022, vol. 126, issue 16, pp. 7337-7345. DOI: 10.1021/acs.jpcc.2c01433.
19. Myasnichenko V.S. *Molekulyarnodinamicheskoe modelirovanie i bioinspirirovannaya optimizatsiya binarnykh i trojnykh metallicheskih nanostruktur (KlasterEvolushn)* [Molecular dynamic modeling and bioinspired optimization of binary and ternary metal nanostructures (ClusterEvolution)]. Certificate RF, no. 2011615692, 2011. (In Russian).
20. Sokolov D.N., Sdobnyakov N.Yu., Kolosov A.Yu., Ershov P.M., Bogdanov S.S. *Metropolis*. Certificate RF, no. 2019661915, 2019. (In Russian).
21. Metropolis N., Ulam S. The Monte Carlo method, *Journal of the American Statistical Association*, 1949, vol. 44, issue 247, pp. 335-341. DOI: 10.2307/2280232.
22. 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.
23. 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.
24. Sdobnyakov N.Yu., Kolosov A.Yu., Bogdanov S.S. *Modelirovanie protsessov koalestsentsii i spekaniya v mono- i bimetallicheskih nanosistemakh: monografiya* [Simulation of the processes of coalescence and sintering in mono- and bimetallic nanosystems: monograph]. Tver, Tver State University Publ., 2021, 168 p. DOI: 10.26456/skb.2021.168. (In Russian).
25. 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.
26. Sdobnyakov N.Yu., Sokolov D.N. *Izuchenie termodinamicheskikh i strukturnykh kharakteristik nanochastits metallov v protsessakh plavleniya i kristallizatsii: teoriya i komp'yuternoe modelirovanie: monografiya* [Study of the thermodynamic and structural characteristics of metal nanoparticles in the processes of melting and crystallization: theory and computer modeling: monograph]. Tver, Tver State University Publ., 2018, 176 p. (In Russian).

On the stability and structure relaxation of metallic nanocages

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

Tver State University, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.543

Abstract: The problem of the thermal stability of mono- and binary metallic nanocages consisting of gold and silver atoms with the same nuclearity of 3000 atoms is considered. The initial configurations of nanocages were obtained in the ClusterEvolution software by cutting them out of a larger icosahedron. The heating process for studying the thermal stability/instability was simulated in the Metropolis software using the Monte Carlo method and the Metropolis scheme. The interatomic interaction was described by the tight-binding potential. The influence of the composition, characteristic dimensions (inner and outer radii), and the shape of the inner surface in the initial configuration on the thermal stability of nanocages was studied. The temperature of complete collapse of the internal cavity of nanocages was determined. The results of calculations of the temperature dependence of the average local density and the local density profiles at different temperatures corresponding to different initial configurations, as well as the temperature evolution of the fractions of crystalline structures in them, are presented and analyzed.

Keywords: *atomistic simulation, Monte Carlo method, tight-binding potential, metal nanocages, thermal effects, stability/instability, local density, crystalline phases.*

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

Мясниченко Владимир Сергеевич – научный сотрудник кафедры общей физики, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Полев Олег Валерьевич – студент 1 курса магистратуры кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Савина Ксения Геннадьевна – аспирант 2 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»

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

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

Oleg V. Polev – 1st year graduate student, General Physics Department, Tver State University

Kseniya G. Savina – 2nd 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: 11.09.2024; принята/accepted: 18.09.2024.