ISSN 1024-588X. Вісник Львівського університету. Серія фізична. 2019. Випуск 56. С. 91-102
Visnyk of the Lviv University. Series Physics. 2019. Issue 56. P. 91-102

УДК 539.2 https://doi.org/10.30970/vph.56.2019.91
PACS 02.70.Ns, 61.46.–w, 61.46.+w, 65.80.+n, 65.80.–g

Моделювання термічної стабільності та плавлення біметалевої наночастинки Ag@Pd

Б. Наталіч, У. Швець, В. Борисюк

Сумський державний університет
вул. Римського-Корсакова, 2, 40007 Суми, Україна
v.borisyuk@phe.sumdu.edu.ua

У статті змодельовано термічну стабільність біметалевої Ag@Pd наночастинки зі структурою типу "ядро-оболонка", визначено температуру плавлення досліджуваного зразка у рамках методів молекулярної динаміки. Розрахунок сил міжатомної взаємодії реалізований методом зануреного атома. Під час моделювання процесу плавлення підвищення температури зразка відбувалося шляхом перемасштабування відповідних швидкостей атомів за допомогою термостату Берендсена в діапазоні температур 250–3000 К. Як числовий параметр, що описував зміни у структурі наночастинки, використано показник Ліндемана. За результатами дослідження одержані температурні залежності показника Ліндемана та середньої потенціальної енергії, а також радіальні функції розподілу для Ag@Pd наночастинки за різних значень температури. Побудовані атомістичні конфігурації зразка та досліджено динаміка зміни його структури, наведений розподіл атомів по об'єму зразка відповідно до значення показника Ліндемана поблизу температури плавлення. Видно, що плавлення Ag@Pd наночастинки сферичної форми починалося на поверхні зразка, а також в ядрі, що складалося з атомів срібла. Проведені розрахунки дали змогу одержати значення температури, поблизу якого відбувалося руйнування кристалічної структури досліджуваної наночастинки. Досліджено вплив розподілу концентрацій атомів Ag і Pd, а також розмірів Ag@Pd наночастинки на температурну стабільність.

Ключові слова: металева наночастинка, ядро-оболонка, молекулярна динаміка, плавлення, показник Ліндемана

1 Вступ

Висока перспективність та іноваційність використання нанотехнологій зумовлюють безперервні дослідження в цій галузі. Особливо затребуваними з теоретичних і практичних аспектів стали наноматеріали зі структурою "ядро-оболонка"(англ. позначення core@shell), що зумовлене широким колом їх застосування в оптоелектроніці, напівпровідниках, квантових точках, біологічному маркуванні та нанокаталізі [1–3].

Серед об'єктів наносистем виділяють різні типи форм і будови [4]. Відомо, що змінюючи тип та параметри оболонки, можна керувати властивостями цих систем, тоді як оболонка, своєю чергою, виконує захист ядра від зовнішнього впливу [5]. Так, корегуючи співвідношення структури та властивостей матеріалу ядра та оболонки, особливо форми й розміру, забезпечується розширення функціональних можливостей цих наносистем [6]. Як матеріал для наноструктур типу "ядро-оболонка"використовують широкий діапазон комбінацій з неорганічних і органічних матеріалів.

На сьогодні актуальними залишаються дослідження біметалевих наночастинок, оскільки це дає змогу розробляти та проектувати нові структури з параметрами, не характерними для монометалевих і сипучих матеріалів [4, 7, 8]. Зазначимо, що наночастинки благородних металів володіють унікальними хімічними, фізичними та біологічними властивостями [6, 9, 10]. Наприклад, наночастинки срібла демонструють плазмонний резонанс, мають підвищену хімічну, біологічну, бактерицидну та протимікробну активність, інгібують віруси [11]. Біоцидний вплив наночастинок срібла перевищує дію відповідних іонів у тих самих концентраціях [12,13].

Наночастинки "ядро-оболонка"виявляють переважно покращені каталітичні властивості внаслідок деформації ґратки, що виникає в цих системах [10, 14]. У праці [15] простежують підвищену каталітичну активність Ag@Pd порівняно з кожною окремою монометалевою частинкою. Автори [16] зазначають, що додавання Ag значно підсилює каталітичну активність Pd.

Розробка і виробництво наночастинок з індивідуальними характеристиками потребує розуміння їх структурних і термодинамічних властивостей. Так, вивчення процесів плавлення металевих частинок не втрачає своєї актуальності як для експериментальних, так і для теоретичних досліджень [17–21]. Проте останні не можуть повністю пояснити властивості біметалевих наночастинок різних форм, розмірів, що обумовлене малими масштабами і складністю структур біметалевих кластерів. Таким чином виникає потреба використання побудови аналітичних моделей і чисельного моделювання процесів.

Метою статті було дослідження поведінки біметалевої частинки типу "ядро-оболонка"зі складом Ag@Pd (Ag – ядро; Pd – оболонка) під час плавлення в рамках методів молекулярної динаміки. Для аналізу структурних і термодинамічних властивостей досліджуваних зразків були розраховані середні значення потенціальної енергії атомів, показники Ліндемана та радіальні функції розподілу, побудовані порівняльні атомістичні конфігурації. Як було зазначено вище, обраний хімічний склад наночастинки має широкі перспективи прикладного застосування, що зумовлює актуальність нашого дослідження.

2 Модель та конфігурація експерименту

У статті досліджено наночастинку Ag@Pd, що мала сферичну форму зі структурою ядро (Ag)-оболонка (Pd). Загальна кількість атомів у експерименті становила 16 757, з яких 14 634 (87,3 %) атомів паладію та 2123 (12,7 %) атомів срібла. Вихідний діаметр наночастинки дорівнював $\sim 7,4 \cdot 10^{-9}$ м (діаметр ядра $\sim 4,0 \cdot 10^{-9}$ м). Моделювання проведене за підтримки ідеального вакууму у вільних граничних умовах у

трьох напрямках. Для одержання зображень атомістичних конфігурацій був використаний програмний пакет OVITO [22]. Вигляд вихідної атомістичної конфігурації змодельованої наночастинки показано на рис. 1.

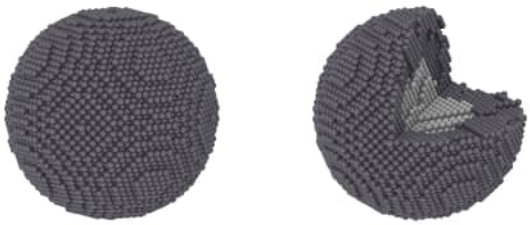

Рис. 1: Початкові атомістичні конфігурації Ag@Pd наночастинки зі структурою "ядро-оболонка": загальний вигляд і сегментний переріз (ліва та права панелі відповідно). Атоми Pd-оболонки позначені темно-сірим кольором, атоми Ag-ядра – світло-сірим

Під час моделювання процесу плавлення температура зразка поступово збільшувалася шляхом перемасштабування відповідних швидкостей атомів за допомогою термостату Берендсена у діапазоні температур 250–3000 K [23]. Запис атомістичних конфігурацій системи та розрахунок параметрів реалізовувався після досягнення температурою рівноважного значення.

Для обчислення сил міжатомної взаємодії застосований метод зануреного атома (англ. modified embedded-atom method (MEAM)) [24], що, як відомо, достовірно відтворює основні властивості матеріалів та широко використовується в моделюванні металевих сплавів методами класичної молекулярної динаміки. Моделювання проведене за допомогою програмного пакета LAMMPS [25].

Опис змін у структурі наночастинок базувався на використанні числового параметру – показника Ліндемана [26]. Локальний показник Ліндемана i–го атома був визначений за такою формулою:

$$q_i = \frac{1}{N-1} \sum_{j \neq i} \frac{\sqrt{\langle r_{ij}^2 \rangle - \langle r_{ij} \rangle^2}}{\langle r_{ij} \rangle}, \tag{1}$$

де r_{ij} – відстань між i та j атомами; кутові дужки – усереднення за часом за сталого значення температури.

Для системи з N атомів одержаний загальний показник Ліндемана Q як середнє значення за усіма атомами зразка.

Кількісна характеристика змін у структурі зразка проведена за розрахованими радіальними функціями розподілу $g(r_n)$, які визначаються як відносна ймовірність знаходження пари атомів на деякій відстані один від одного. $g(r_n)$ була обчислена за формулою [27]:

$$g(r_n) = \frac{V h_n}{2\pi N_m^2 r_n^2 \triangle r}, \tag{2}$$

де V – об'єм зразка; h_n – кількість атомних пар (i, j), для відстаней між якими виконується умова $((n-1)\triangle r \leq r_{ij} \leq n\triangle r)$; N_m – загальна кількість атомів; $\triangle r$ –

параметр дискретизації міжатомних відстаней ($\triangle r$ має достатньо малі значення); $r_n = (n - 1/2)\triangle r$ – значення міжатомних відстаней.

3 Одержані результати

У праці за результатами моделювання були обчислені значення показника Ліндемана Q з використанням міжатомних відстаней за формулою (1), а також одержані значення середньої потенціальної енергії наночастинки E у діапазоні температур $250 \leq T \leq 3000$ K (рис. 2).

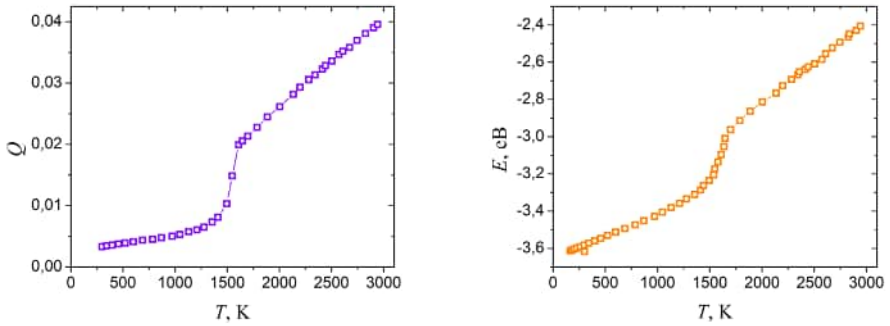

Рис. 2: Температурні залежності показника Ліндемана та середньої потенціальної енергії для Ag@Pd наночастинки (ліва та права панелі відповідно)

Можна бачити, що залежність $Q(T)$ демонструє типову поведінку під час збільшення температури: відомо, що показник Ліндемана спочатку зростає лінійно, після чого спостерігається різке збільшення його значення поблизу точки плавлення – початку фазового переходу. Так, для масивних зразків залежно від типу матеріалів критичне значення показника Ліндемана Q_c, за якого починається плавлення, є у діапазоні 0,1–0,15. Проте, існують дослідження [26], для яких $Q_c \approx 0,03$. Тому як критерій плавлення для нанорозмірних об'єктів, окрім числового значення, доцільно враховувати вигляд температурної залежності $Q(T)$.

Одержані значення на залежностях $Q(T)$ та $E(T)$ монотонно збільшуються у діапазоні температур $250 \leq T \leq 1500$ K, після чого показник Ліндемана та потенціальна енергія починають стрімко зростати за значення температури $T \approx 1600$ K, що може бути ознакою початку процесу плавлення. При цьому значення показника Ліндемана для Ag@Pd наночастинки становило $Q_c \approx 0,01$. За температур $T > 1700$ K спостерігається уповільнення, майже лінійне збільшення значень Q та E.

На рис. 3 показано розподіл атомів за об'ємом зразка відповідно до значення показника Ліндемана за різних температур. Для наочності значення q_i для кожного з атомів показане відповідним кольором. З рисунка видно, що за температури $T = 1350$ K найбільші значення q_i мають атоми паладію на поверхні зразка та деякі атоми срібла ядра наночастинки. Якщо збільшити температури до $T = 1400$ K та $T = 1500$ K, атоми ядра наночастинки мали ще більш високі значеннями показника Ліндемана, порівняно з атомами оболонки, при цьому деякі атоми оболонки в

поверхневому шарі наночастинки так само характеризувалися високими значеннями q_i. Відомо, що для металевих наночастинок сферичної форми поверхневі атоми першими втрачають кристалічну структуру та дальній порядок, тобто процес плавлення починається з поверхні [17]. Проте, для наночастинки Ag@Pd матеріали ядра та оболонки мають різні температури плавлення (1235 K для Ag та 1828 K для Pd відповідно [28]). Враховуючи це, слід очікувати, що за однакової температури атоми різних частин зразка знаходитимуться на різних стадіях фазового переходу, що має відповідати різним значенням показника Ліндемана q_i (1). Так, можна зробити висновок, відповідно до якого плавлення ядра наночастинки Ag@Pd починається раніше, ніж оболонки (не враховуючи поверхневий шар), що пояснюється меншою температурою плавлення срібла порівняно з паладієм.

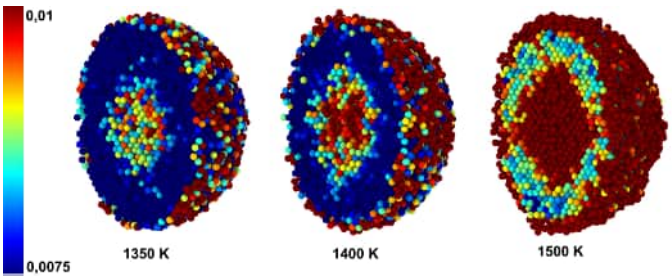

Рис. 3: Розподіл атомів за об'ємом зразка відповідно до значення показника Ліндемана за різних значень температури. Атоми позначені кольором відповідно до значення показника Ліндемана

У статті для виявлення структурних змін наночастинки Ag@Pd були розраховані радіальні функції розподілу $g(r_n)$ для початкової конфігурації за температури $T = 300$ K; за підвищеної температури $T = 1050$ K, за якої повинен зберігатись дальній порядок кристалічної структури та яка менша за очікувану температуру плавлення; за температури $T \approx 2000$ K, що вища за температуру плавлення і призводить до руйнування дальнього порядку (рис. 4). Як було зазначено вище, знаходячи відстані між кожною парою атомів зразка, можна одержати кількісні параметри його структури. Піки на кривій радіальній функції розподілу відповідають найбільш ймовірним міжатомним відстаням у зразку. Для ідеального кристалу вигляд зазначеної залежності мав би нескінченно вузькі та високі піки, тоді як для реальних зразків піки дещо розмиті, що зумовлене тепловими рухами атомів.

Як видно з рисунка, за температур $T = 300$ та $T = 1050$ K зразок має чітко виражені піки, що відповідають кристалічній структурі срібла та паладію, при цьому $g(r_n)$ за $T = 1050$ K характеризуються зменшенням висоти (інтенсивності) піків. На радіальній функції розподілу за $T = 2000$ K помітний тільки перший пік, що відповідає рівноважній відстані між атомами, а інші піки відсутні. Такий вигляд радіальної функції розподілу є типовим для розупорядкованого кристала в аморфному стані.

Поперечні перерізи та загальний вигляд наночастинки Ag@Pd за температури плавлення та максимальної температури комп'ютерного експерименту наведені на рис. 5.

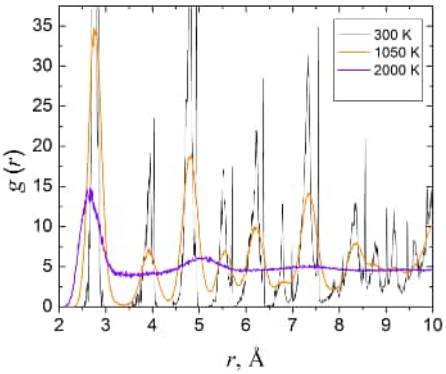

Рис. 4: Радіальні функції розподілу досліджуваного зразка за різних температур

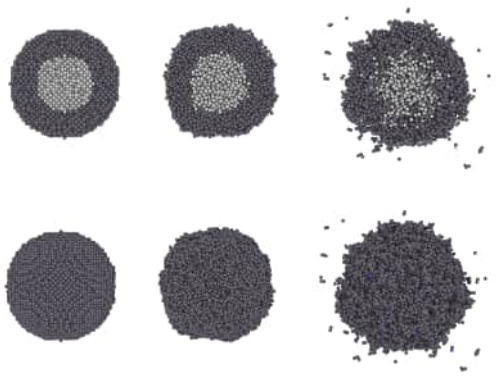

Рис. 5: Атомістичні конфігурації Ag@Pd наночастинки за температур 1210; 1650; 2950 K (зліва направо). Сегментний переріз і загальний вигляд (верхня та нижня панелі відповідно)

На рис. 5 можна бачити поступову руйнацію кристалічної структури зразка (див. рис. 1). Так, за температури $T \approx 1210$ K атомній структурі наночастинки Ag@Pd властивий дальній порядок. Збільшення температури призводить до збільшення теплових флуктуацій атомів, що змінює відстані між атомами. Загальна кристалічна структура зразка зберігається до значень температур 1650 K, але при цьому починається руйнування дальнього порядку кристалічної структури. Руйнування кристалічної структури за рахунок збільшення швидкості дифузійних процесів можна спостерігати за температур $T \approx 2950$ K.

Для дослідження впливу розміру наночастинки, а також співвідношення концентрацій атомів ядра та оболонки на температурну стабільність додатково були розраховані температурні залежності повної потенціальної енергії Ag@Pd наночастинок діаметром $d = 7,8$ нм з різними концентраціями Ag і Pd та середньої потенціальної енергії для Ag@Pd наночастинок різного розміру з концентраціями 50 Ag і 50 % Pd.

Результати розрахунків наведені на рис. 6.

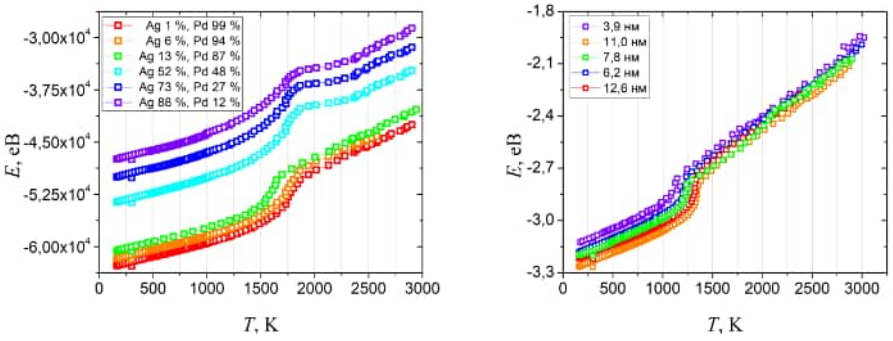

Рис. 6: Температурні залежності повної потенціальної енергії Ag@Pd наночастинок діаметром $d = 7,8$ нм з різними концентраціями Ag і Pd (ліва панель) та середньої потенціальної енергії для Ag@Pd наночастинок різного розміру з концентраціями 50 % Ag і 50 % Pd (права панель)

Як видно з рисунка, під час збільшення концентрації атомів Pd простежують поступове зміщення нелінійної ділянки на температурній залежності повної потенціальної енергії у бік збільшення температури, що відповідає підвищенню температури плавлення Ag@Pd наночастинок (рис. 6, ліва панель). Поряд із цим, збільшення розмірів наночастинки за фіксованих значень концентрацій атомів ядра й оболонки також призводить до незначного підвищення температури плавлення (рис. 6, права панель).

Висновки

У роботі ми методами класичної молекулярної динаміки дослідили поведінку біметалевої Ag@Pd наночастинки зі структурою "ядро-оболонка"під час нагрівання та плавлення. За результатами моделювання для даного зразка одержані числові параметри та проаналізована динаміка його структурних змін. Приблизне значення температури плавлення для наночастинки Ag@Pd становило 1600 K. Одержані дані дозволили зробити висновок про те, що процес плавлення починається з поверхні оболонки наночастинки та в її ядрі, утвореному атомами срібла. З проведених розрахунків доходимо висновку, що збільшення концентрації атомів Pd, а також збільшення самих розмірів наночастинки призводять до підвищення температури плавлення досліджуваних зразків.

Зазначимо, що наведена у статті модель дає змогу дослідити поведінку наночастинок іншого хімічного складу під час нагрівання та плавлення (залежно від наявності параметризованого потенціалу міжатомної взаємодії), розмірів та форми. Враховуючи, що експериментально дослідити поведінку металевих наночастинок за цих умов досить складно, зважаючи на їх розміри та лабораторні умови синтезу, запропонований нами підхід може дозволити розширити уявлення про процеси, що відбуваються при цьому, на нанорівні.

Автори вдячні за фінансову підтримку МОН України в рамках проекту № 0117U003923 "Фізичні властивості двовимірних наноматеріалів та металевих наночастинок".

Список використаної літератури

1. *Mejia-Rosales S. J.* Two-stage melting of Au-Pd nanoparticles / S. J. Mejia-Rosales, C. Fernandez-Navarro, E. Perez-Tijerina [et al.] // Phys. Chem. B. – 2006. – Vol. 110, № 26. – P. 12884–12889. doi:10.1021/jp0614704.
2. *Tsuji M.* Crystal Structures and growth mechanisms of Au@Ag core-shell nanoparticles prepared by the microwave-polyol method / M. Tsuji, N. Miyamae, S. Lim [et al.] // Cryst. Growth Des. – 2006. – Vol. 6, № 8. – C. 1801–1807. doi:10.1021/cg060103e.
3. *Baek S.–W.* Au@Ag core-shell nanocubes for efficient plasmonic light scattering effect in low bandgap organic solar cells / S.–W. Baek, G. Park, J. Noh [et al.] // ACS Nano. – 2014. – Vol. 8, № 4. – P. 3302–3312. doi:10.1021/nn500222q.
4. *Chaudhuri R. Gh.* Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications / R. Gh. Chaudhuri, S. Paria // Chem. Rev. – 2012. – Vol. 112, № 4. – P. 2373–2433. doi:10.1021/cr100449n.
5. *Мудрак І. М.* Електрофізичні та теплофізичні властивості наносистеми із структурою "ядро-оболонка"AgI/SiO_2 / І. М. Мудрак, Л. П. Сторожук, С. М. Махно [та ін.] // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. – 2012. – ,Vol. 10, № 4.– С. 819–827.
6. *Abdel-Fattah W. I.* Synthesis of biogenic Ag@Pd core-shell nanoparticles having anti-cancer/anti-microbial functions / W. I. Abdel-Fattah, M. M. Eid, Sh. I. Abd El-Moez [et al.] // Life Sci. – 2017. – Vol. 183. – C. 28–36. doi:10.1016/j.lfs.2017.06.017.
7. *Alayoglu S.* Surface composition and catalytic evolution of Au_xPd_{1-x} (x = 0.25, 0.50 and 0.75) nanoparticles under CO/O_2 reaction in torr pressure regime and at 200°C / S. Alayoglu, F. Tao, V. Altoe [et al.] // Catal. Lett. – 2011. – Vol. 141, № 5. – P. 633–640, doi:10.1007/s10562-011-0565-7.
8. *Yu W.–Y.* Selective hydrogen production from formic acid decomposition on Pd-Au bimetallic surfaces / W.-Y. Yu, G. M. Mullen, D. W. Flaherty [et al.] // J. Am. Chem. Soc. – 2014. – Vol. 136, № 31. – P. 11070–11078. doi:10.1021/ja505192v.
9. *Metin O.* Monodisperse Ag/Pd core/shell nanoparticles assembled on reduced graphene oxide as highly efficient catalysts for the transfer hydrogenation of nitroarenes / O. Metin, H. Can, K. Sendil [et al.] // J. Colloid Interface Sci. – 2017. – Vol. 498. – C. 378–386. doi:10.1016/j.jcis.2017.03.066.
10. *Tedsree K.* Hydrogen production from formic acid decomposition at room temperature using a Ag-Pd core-shell nanocatalyst / K. Tedsree, T. Li, S. Jones [et al.] // J. Nat. Nanotech. – 2011. –Vol. 6.– C. 302–307. doi:10.1038/nnano.2011.42.
11. *Туранская С. П.* Синтез, свойства и применение в экспериментальной медицине и биологии магниточувствительных нанокомпозитов, содержащих благородные металлы / С. П. Туранская, А. Д. Четыркин, И. В. Дубровин [и др.] // Поверхность. – 2011. –Т. 3.– С. 343–366.
12. *Park S. Y.* Antibacterial metal-fiber hybrid with covalent assembly of silver and palladium nanoparticles on cellulose fibers / S. Y. Park, S.-Ye. Ryu, S.-Ye. Kwak // International Conference on Biology, Environment and Chemistryational Conference on Biology, Environment and Chemistry IPCBEE (IACSIT Press, Singapore). – 2011. –V. 1.– C. 183–186.
13. *Abdel-Fattah W. I.* Synthesis of biogenic Ag@Pd core-shell nanoparticles having anti-cancer/anti-microbial functions / W. I Abdel-Fattah, A. S. M. Sallam, N. A. Attawa [et al.]. // Materials Research Express. – 2014. – Vol. 1, № 3. – C. 035024. doi:10.1088/2053-1591/1/3/035024.
14. *Li D. Ch. Ch.* Core-shell Au@Pd nanoparticles with enhanced catalytic activity for oxygen reduction reaction via core-shell Au@Ag/Pd constructions / D. Ch. Ch. Li, H. Liu, F. Ye [et al.] // Sci Rep-UK – 2015. – Vol. 5. – C. 11949. doi:10.1038/srep11949.
15. *Zhanga T.* Preparation and characterization of Ag-Pd bimetallic nano-catalysts in thermosensitive microgel nano-reactor / T. Zhanga, L. Li, Zh. Yea [et al.] // RSC Adv. – 2018. – Vol. 8. – C. 18252–18259. doi:10.1039/C8RA02563K.
16. *Zhanga B.* Ag-Pd and CuO-Pd nanoparticles in a hydroxyl-group functionalized ionic liquid: synthesis, characterization and catalytic performance / B. Zhang, Y. Yuan, K. Ph. N. Yan // Catal. Sci. Technol. – 2015. – Vol. 5. – C. 1683–1692, https://doi:10.1039/C4CY01382D.

17. *Alarifi H. A.* Determination of complete melting and surface premelting points of silver nanoparticles by molecular dynamics simulation / H. A. Alarifi, M. Atis, C. Ozdogan [et al.] // J. Phys. Chem. C. – 2013. – Vol. 117, № 23. – C. 12289–12298. doi:10.1021/jp311541c.
18. *Yang Zh.* Molecular dynamics simulation of the melting behavior of Pt-Au nanoparticles with core-shell structure / Zh. Yang, X. Yang, Zh. Xu // J. Phys. Chem. C. – 2008. – Vol. 112, № 13. – P. 4937–4947. doi:10.1021/jp711702y.
19. *Kart H. H.* Physical properties of Cu nanoparticles: a molecular dynamics study / H. H. Kart, H. Yildirim, S. O. Kart [et al.] // Mat. Chem. Phys. – 2014. – Vol. 147, № 1–2. – C. 204–212. doi:10.1016/j.matchemphys.2014.04.030.
20. *Lu Sh.* Melting behaviors of Co_N (N = 13, 14, 38, 55, 56) clusters / Sh. Lu, J. Zhang, H. Duan // Chem. Phys. – 2009. – Vol. 363, № 1–3. – C. 7–12. doi:10.1016/j.chemphys.2009.06.010.
21. *Essajai R.* Molecular dynamics study of melting properties of gold nanorods / R. Essajai, N. Hassanain // J. Mol. Liq. – 2018. – Vol. 261. – C. 402–410. doi:10.1016/j.molliq.2018.04.051.
22. *Stukowski A.* Visualization and analysis of atomistic simulation data with OVITO – the open visualization tool / A. Stukowski // Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. – 2010. – Vol. 18, № 1. – C. 015012. doi:10.1088/0965-0393/18/1/015012.
23. *Berendsen H. J. C.* Molecular dynamics with coupling to an external bath / H. J. C. Berendsen, J. C. M. Postma, W. F. van Gunsteren [et al.] // J.Chem. Phys. – 1984. – Vol. 81, № 8. – P. 3684. doi:10.1063/1.448118.
24. *Baskes M. I.* Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities / M. I. Baskes // Phys. Rev. B. – 1992. Vol. 46, № 5. – P. 2727. doi:10.1103/PhysRevB.46.2727.
25. *Plimpton S.* Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics / S. Plimpton // J. Comput. Phys. – 1995. – Vol. 117, № 1. – C. 1–19. doi:10.1006/jcph.1995.1039.
26. *Zhang K.* Melting and premelting of carbon nanotubes / K. Zhang, G. M. Stocks, J. Zhong // Nanotechnology. – 2007. – Vol. 18, № 28. – C. 285703. doi:10.1088/0957-4484/18/28/285703.
27. *Rapaport D. C.* The art of molecular dynamics simulation / D. C. Rapaport // NY: Cambridge University Press. – 2004.
28. *Hammond C. R.* The Elements, in Handbook of Chemistry and Physics 81st edition / C. R. Hammond // CRC press. – 2000.

References

1. S. J. Mejia-Rosales C. Fernandez-Navarro and E. Perez-Tijerina, Phys. Chem. B. **110**(26), 12884–12889(2006), https://doi.org/10.1021/jp0614704.
2. M. Tsuji N. Miyamae and S. Lim, Cryst. Growth Des. **6**(8), 1801–1807(2006), https://doi.org/10.1021/cg060103e.
3. S.–W. Baek G. Park and J. Noh, ACS Nano. **8**(4), 3302–3312(2014), https://doi.org/10.1021/nn500222q.
4. R. Gh. Chaudhuri and S. Paria, Chem. Rev. **112**(4), 2373–2433(2012), https://doi.org/10.1021/cr100449n.
5. І. М. Мудрак Л. П. Сторожук and С. М. Махно, Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. **10**(4), 819–827(2012).
6. W. I. Abdel-Fattah M. M. Eid and Sh. I. Abd El-Moez, Life Sci. **183**, 28–36(2017), https://doi.org/10.1016/j.lfs.2017.06.017.
7. S. Alayoglu F. Tao and V. Altoe, Catal. Lett. **141**(5), 633–640(2011), https://doi.org/10.1007/s10562-011-0565-7.
8. W.-Y. Yu G. M. Mullen and D. W. Flaherty, J. Am. Chem. Soc. **136**(31), 11070–11078(2014), https://doi.org/10.1021/ja505192v.
9. O. Metin H. Can and K. Sendil, J. Colloid Interface Sci. **498**, 378–386(2017), https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.03.066.
10. K. Tedsree T. Li and S. Jones, J. Nat. Nanotech. **6**, 302–307(2011), https://doi.org/10.1038/nnano.2011.42.
11. С. П. Туранская А. Д. Четыркин and И. В. Дубровин, Поверхность. **3**, 343–366(2011).
12. W. I Abdel-Fattah A. S. M. Sallam and N. A. Attawa, Materials Research Express. **1**(3), 35024(2014), https://doi.org/10.1088/2053-1591/1/3/035024.
13. D. Ch. Ch. Li H. Liu and F. Ye, Sci Rep-UK. **5**, 11949(2015), https://doi.org/10.1038/srep11949.
14. T. Zhanga L. Li and Zh. Yea, RSC Adv. **8**, 18252–18259(2018), https://doi.org/10.1039/C8RA02563K.

15. B. Zhang Y. Yuan and K. Ph. N. Yan, Catal. Sci. Technol. **5**, 1683–1692(2015), https://doi.org/10.1039/C4CY01382D.
16. H. A. Alarifi M. Atis and C. Ozdogan, J. Phys. Chem. C. **117**(23), 12289–12298(2013), https://doi.org/10.1021/jp311541c.
17. Zh. Yang X. Yang and Zh. Xu, J. Phys. Chem. C. **112**(13), 4937–4947(2008), https://doi.org/10.1021/jp711702y.
18. H. H. Kart H. Yildirim and S. O. Kart, Mat. Chem. Phys. **147**(1–2), 204–212(2014), https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.04.030.
19. Sh. Lu J. Zhang and H. Duan, Chem. Phys. **363**(1–3), 7–12(2009), https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2009.06.010.
20. R. Essajai and N. Hassanain, J. Mol. Liq. **261**, 402–410(2018), https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.04.051.
21. A. Stukowski, Modelling Simul. Mater. Sci. Eng. **18**(1), 15012(2010), https://doi.org/10.1088/0965-0393/18/1/015012.
22. H. J. C. Berendsen J. P. M. Postma and W. F. van Gunsteren, J.Chem. Phys. **81** (8), 3684 (1984), https://doi.org/10.1063/1.448118.
23. M. I. Baskes, Phys. Rev. B. **46**(5), 2727(1992), https://doi.org/10.1103/PhysRevB.46.2727.
24. S. Plimpton, J. Comput. Phys. **117**(1), 1–19(1995), https://doi.org/10.1006/jcph.1995.1039.
25. K. Zhang G. M. Stocks and J. Zhong, Nanotechnology. **18**(28), 285703(2007), https://doi.org/10.1088/0957-4484/18/28/285703.
26. D. C. Rapaport, The art of molecular dynamics simulation, 1st ed. (NY: Cambridge University Press, 2004).
27. C. R. Hammond, The Elements, in Handbook of Chemistry and Physics, 81st edition. (CRC press, 2000).

Стаття надійшла до редакції 09.09.2019
прийнята до друку 07.10.2019

Simulation of the thermal stability and melting of the Ag@Pd bimetallic nanoparticle

B. Natalich, U. Shvets, V. Borysiuk

Sumy State University
Rymskogo-Korsakova St., 2, 40007 Sumy, Ukraine
v.borisyuk@phe.sumdu.edu.ua

Within the framework of the molecular dynamics methods the simulation of the temperature stability of the metallic Ag@Pd nanoparticle with the core-shell structure was performed and the melting temperature of the sample was determined. During the simulation of the dynamic behavior of nanoparticle the calculation of forces of interatomic interactions was carried out within the embedded atom method. To simulate the melting process, the temperature of the sample was gradually increased by scaling the corresponding atomic velocities using the Berendsen thermostat in the temperature range 250–3000 K. The Lindemann index was used as a numerical parameter describing changes in the structure of the nanoparticle. According to the results of the study, the temperature dependences of the Lindeman index and the average potential energy were obtained, as well as the radial distribution functions for the Ag@Pd nanoparticle at different temperature values. The obtained dependences have a typical form: they first increase monotonically at a temperature range $250 \leq T \leq 1500$ K, and when the temperature reaches about 1600 K, the Lindemann index and potential energy begin to increase rapidly, which may be considered as the beginning of the melting process. From the simulation results, atomistic configurations of the sample were built and the dynamics of changes in its structure was investigated. Spatial distribution of the atoms on Lindeman index within the volume of the sample around melting temperature was also calculated. As it is follows from the obtained data, the melting of Ag@Pd nanoparticle with spherical shape begins on the surface of the sample, as well as in a core which consists of Ag atoms. Calculated data allowed us to determine the temperature where destruction of the crystalline structure of the sample occurs. Melting behavior of nanoparticles with different ratios of Ag and Pd concentrations and diameters are also studied.

Key words: metallic nanoparticle, core-shell, molecular dynamics, melting, Lindemann index

Моделирование термической стабильности и плавления биметаллической наночастицы Ag@Pd

Б. Наталич, У. Швец, В. Борисюк

Сумский государственный университет
ул. Римского-Корсакова 2, 40007 Сумы, Украина
v.borisyuk@phe.sumdu.edu.ua

В работе проведено моделирование термической стабильности биметаллической Ag@Pd наночастицы со структурой типа "ядро-оболочка", определена температура плавления исследуемого образца в рамках методов молекулярной динамики. Расчет сил межатомного взаимодействия реализован методом погруженного атома. При моделировании процесса плавления повышение температуры образца происходило путем перемасштабирования соответствующих скоростей атомов с помощью термостата Берендсена в диапазоне температур 250–3000 K. В качестве числового параметра, описывающего изменения в структуре наночастицы, использован показатель Линдемана. По результатам исследования получены температурные зависимости показателя Линдемана и средней потенциальной энергии, а также радиальные функции распределения для Ag@Pd наночастицы при различных значениях температуры. Построены атомистические конфигурации образца и исследована динамика изменения его структуры, приведено распределение атомов по объему образца в соответствии со значением показателя Линдемана вблизи температуры плавления. Видно, что плавление Ag@Pd наночастицы сферической формы начиналось на поверхности образца, а также в ядре, состоящем из атомов серебра. Проведенные расчеты позволили получить значения температуры, вблизи которого происходило разрушение кристаллической структуры исследуемой наночастицы. Исследовано влияние распределения концентраций атомов Ag и Pd, а также размеров Ag@Pd наночастицы на температурную стабильность.

Ключевые слова: металлическая наночастица, ядро-оболочка, молекулярная динамика, плавление, показатель Линдемана