

УДК 538.91:544.77.022

ПОВЕРХНОСТНАЯ СЕГРЕГАЦИЯ В БИНАРНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОЧАСТИЦАХ: АТОМИСТИЧЕСКОЕ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

© 2024 г. В. М. Самсонов^{1,*}, А. А. Романов¹, И. В. Талызин¹, Д. В. Жигунов¹, В. В. Пуйтов¹

¹ Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования
«Тверской государственный университет», Тверь, Россия

* E-mail: samsonoff@inbox.ru

Поступила в редакцию 04.12.2023

После доработки 20.12.2023

Принята к публикации 29.01.2024

Представлены результаты молекулярно-динамического и термодинамического моделирования, которые свидетельствуют о том, что в бинарных наночастицах Pt-Pd к поверхности сегрегируют атомы Pd, а в наночастицах Ni-Cr — атомы Cr. Вместе с тем, молекулярно-динамические результаты предсказывают возможность инверсии сегрегации, т.е. перехода от поверхностной сегрегации Cr к поверхностной сегрегации Ni при малом содержании Cr в наночастицах Ni-Cr.

Ключевые слова: поверхностная сегрегация, наночастицы Pt-Pd и Ni-Cr, термодинамика, молекулярная динамика

DOI: 10.31857/S0367676524050125, EDN: QEURVU

ВВЕДЕНИЕ

Поверхностная сегрегация, т. е. пространственное разделение компонентов, характерна для поверхностей объемных металлических сплавов [1], полупроводников и диэлектриков, включая сегнетоэлектрики [2], а также для границ зерен в поликристаллах [3]. На протяжении последнего десятилетия большой интерес проявляется к поверхностной сегрегации в бинарных и многокомпонентных наночастицах [4, 5]. В бинарной наночастице область, соответствующая преобладанию одного из компонентов, может занимать половину ее объема. Это, в частности, относится к наноструктурам ядро-оболочка и янус-структурам. В соответствии с концепцией, развитой нами в работах [6, 7], спонтанная поверхностная сегрегация компонента *B* в бинарных наночастицах *A-B* с исходным однородным распределением компонентов *A* и *B* может рассматриваться как фактор (критерий) более высокой стабильности наноструктур ядро-оболочка *A@B* по сравнению с наночастицами *B@A*. Здесь компонент, фигурирующий перед символом @, отвечает центральной области (ядру) наночастицы, а компонент, указанный после символа @, — ее оболочке. В частности, в наших молекулярно-динамических (МД) экспериментах [6] установлено, что в бинарных наночастицах Au-Co к поверхности сегрегируют атомы Au. Соответственно, более стабильными должны быть наноструктуры Co@Au, перспективные для применения в магнитно-ядерной

томографии. Более высокая стабильность наночастиц Co@Au по сравнению с наноструктурами Au@Co согласуется с экспериментальными результатами [8].

Противоположный пример негативной роли поверхностной сегрегации отвечает бинарным наночастицам Ni-Cr. Согласно [9], допирование наночастиц Ni атомами Cr позволяет существенно уменьшить температуру Кюри, сдвигая ее вплоть до температуры тела человека. Такой эффект может найти применение в магнитной гипертермической терапии онкологических заболеваний. Однако поверхностная сегрегация Cr выступает в роли негативного фактора, препятствующего управлению магнитными свойствами этого наносплава.

В данной работе в качестве объектов исследования выступают бинарные наночастицы Pt-Pd и Ni-Cr. Наночастицы Pt-Pd находят применение в качестве катализаторов (см. ссылки в работе [10]). Особое внимание в работе уделено размерной и температурной зависимостям сегрегации в бинарных наночастицах Pt-Pd. Бинарные наночастицы Ni-Cr отвечают более сложному паттерну поверхностной сегрегации. Согласно данным экспериментальной работы [9], к поверхности наночастиц Ni-Cr сегрегируют атомы Cr, что согласуется с нашими результатами термодинамического моделирования. Однако наши МД результаты предсказывают инверсию поверхностной сегрегации, т. е. переход от поверхностной сегрегации Cr к поверхностной сегрегации Ni при некотором характерном значении $x_{Cr}^{(ch)}$ мольной доли Cr (x_{Cr}) в наночастицах.

ПОДХОДЫ К ПРОГНОЗИРОВАНИЮ ПОВЕРХНОСТНОЙ СЕГРЕГАЦИИ

Для МД моделирования бинарных металлических наночастиц мы использовали известную открытую программу LAMMPS [11] и метод погруженного атома. При моделировании наночастиц Pt-Pd применялись параметризации потенциалов для Pt-Pt и Pd-Pd взаимодействий, предложенные и апробированные в нашей работе [12]. Перекрестная (Pt-Pd) параметризация находилась с использованием достаточно известного и широко применяемого алгоритма [13]. При моделировании наночастиц Ni-Cr использовалась параметризация потенциала Ni-Ni, опубликованная в работе [13], а для потенциала Cr-Cr — [14]. Термостатирование осуществлялось с использованием термостата Нозе—Гувера.

В качестве начальных конфигураций выступали бинарные наночастицы с исходным однородным распределением компонентов. Отрелаксированные начальные конфигурации нагревались от температуры T_0 до конечной температуры T_f , превышающей температуру плавления наночастиц данного размера. Затем наночастицы равномерно охлаждались в течение 10 нс до исходной температуры T_0 и затем релаксировали (отжигались) при температуре T_0 в течение 100 нс. Такой прием, сочетающий последовательные процессы плавления, закалки и отжига наночастиц, нацелен на создание условий для термоиндуцированной поверхностной сегрегации с переходом моделируемой системы в состояние, близкое к термодинамическому равновесию. В частности, просто отжиг бинарных металлических наночастиц при низкой температуре, например при $T = 300$ К, не позволил бы выявить термодинамическую тенденцию к поверхностной сегрегации даже за время эволюции порядка 1 мкс, отвечающее по порядку величины предельному на сегодняшний день времени, доступному для воспроизведения в МД экспериментах с использованием параллельных вычислений. МД моделирование осуществлялось нами с использованием алгоритма скоростей Верле с временным шагом 1 фс.

Для термодинамического моделирования использовались два различных подхода, основывающихся на решениях уравнения Батлера и уравнения Ленгмюра-Маклина, соответственно. Уравнение Батлера

$$\sigma_i = \sigma_j \quad (1)$$

отвечает равенству удельных парциальных свободных поверхностных энергий σ , компонентов микро- или наночастицы. Применение этого уравнения к прогнозированию поверхностной и зернограничной сегрегации детально рассмотрено в работах Каптая [15, 16], а к бинарным наночастицам — в наших работах [6, 7]. Бинарная наночастица условно разделяется на центральную область (ядро, обозначаемое в дальнейшем индексом c) и поверхностный слой (оболочку, которая будет обозначаться индексом s).

В задачу термодинамического моделирования входит нахождение зависимости мольной доли сегрегирующего компонента $x_B^{(s)}$ в поверхностном слое как функции средней мольной доли x_B того же компонента B , характеризующей состав наночастицы. В рамках данного подхода к термодинамическому моделированию сегрегирующий к поверхности компонент бинарной наночастицы A - B определяется, прежде всего, величиной коэффициента сегрегации

$$K_A^{(s)} = \exp \left[\frac{\omega(\sigma_B^{(0)} - \sigma_A^{(0)})}{RT} \right], \quad (2)$$

где $\sigma_A^{(0)}$ и $\sigma_B^{(0)}$ — удельные свободные поверхностные энергии (поверхностные натяжения) компонентов A и B при рассматриваемой температуре T , R — универсальная газовая постоянная, $\omega = (\omega_A^{(0)} + \omega_B^{(0)})/2$ — среднее значение мольных площадей $\omega_A^{(0)}$ и $\omega_B^{(0)}$ компонентов. Компонент A должен сегрегировать к поверхности наночастицы при $\sigma_A^{(0)} < \sigma_B^{(0)}$, т. е. при $K_A^{(s)} > 1$. Случай $K_A^{(s)} = 0$ отвечает отсутствию сегрегации, а случай $0 < K_A^{(s)} < 1$ — сегрегации компонента B к поверхности наночастицы.

Альтернативный подход к термодинамическому моделированию основывается на решении уравнения Ленгмюра-Маклина. Применительно к сегрегации на поверхности макроскопического тела это уравнение можно записать в виде [17]

$$\frac{x_A^{(s)}}{(1-x_A^{(s)})} = \frac{x_A}{(1-x_A)} \exp(Q_A / RT), \quad (3)$$

где Q_A — молярная теплота (энергия) сегрегации. Удельная теплота сегрегации $q_A = Q_A / N_0$ (N_0 — число Авогадро) определяется как изменение энергии, отвечающее перестановке атома сорта A , первоначально находившегося на поверхности тела, и атома сорта B в его объемной фазе. Таким образом, $Q_A > 0$ означает, что сегрегация компонента A является энергетически выгодной. В данном случае верхний индекс (s) отвечает не оболочке наночастицы, а поверхности объемного сплава.

В работе [18] вполне резонно обосновывается вывод о том, что при переходе к наночастице мольную долю x_A компонента A , характеризующую состав сплава, следует заменить на мольную долю $x_A^{(c)}$ данного компонента в центральной области (ядре) наночастицы:

$$\frac{x_A^{(s)}}{(1-x_A^{(s)})} = \frac{x_A^{(c)}}{(1-x_A^{(c)})} \exp(Q_A / RT). \quad (4)$$

Допущение, что $x_A^{(c)} = x_A$ отвечает рассмотрению ядра частицы как неограниченного источника сегрегирующего компонента. Если использовать более адекватную для наночастиц модель ограниченного

источника, $x_A^{(c)} \neq x_A$, то применение уравнения Батлера (1) или уравнения (4) необходимо дополнить уравнением баланса массы

$$x_A^{(s)}\xi + x_A^{(c)}(1-\xi) = x_A, \quad (5)$$

где ξ — доля поверхностных атомов, т. е. атомов в оболочке.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Несмотря на большой интерес, проявляемый к сегрегации в наночастицах, включая металлические наночастицы, остается ряд открытых вопросов. Это, в частности, касается возможности инверсии поверхностной сегрегации в бинарных металлических наночастицах $A-B$, т. е. перехода от поверхностной сегрегации компонента A к поверхностной сегрегации компонента B . В работе [10] и в МД экспериментах, результаты которых представлены в данной работе, мы не наблюдали такого рода переход в наночастицах Pt-Pd, что согласуется с имеющимися экспериментальными данными [19–22] и МД результатами других авторов [23, 24]. Вместе с тем, в [10] нами показана неадекватность теоретического подхода [18], предсказывающего существование некоторого характерного радиуса наночастиц Pt-Pd (порядка атомного размера), ниже которого поверхностная сегрегация Pd переключается на поверхностную сегрегацию Pt.

Дискуссионными являются также вопросы о размерной и температурной зависимостях поверхностной сегрегации в объемных сплавах и бинарных наночастицах. На рисунке 1 точками представлены результаты МД моделирования наночастиц Pt-Pd, состоящих из 140, 1480 и 10 000 атомов. Состав, характеризующийся значениями x_{Pd} , изменялся с шагом 0.1 в интервале от нуля до единицы. Результаты термодинамического моделирования представлены на этом же рисунке кривыми 1 ($N = 1480$) и 2 ($N = 10\,000$). Рисунок 1 отвечает температуре $T = 300$ К. Результаты термодинамического моделирования наночастиц Pt-Pd, состоящих из 140 атомов, на этом рисунке не представлены, поскольку для столь малых нанокластеров использованный нами метод термодинамического прогнозирования становится неприменимым (см. нашу работу [25]).

Из рисунка 1 видно, что оба метода моделирования предсказывают поверхностную сегрегацию Pd, т. е. отсутствие инверсии поверхностной сегрегации (поверхностной сегрегации Pt отвечали бы участки зависимости $x_{Pd}^{(s)}(x_{Pd})$, лежащие ниже штриховой прямой). Вместе с тем МД моделирование предсказывает более выраженную сегрегацию Pd к поверхности бинарных наночастиц Pt-Pd, чем результаты термодинамического моделирования. Следует также отметить, что как результаты термодинамического моделирования, представленные ранее

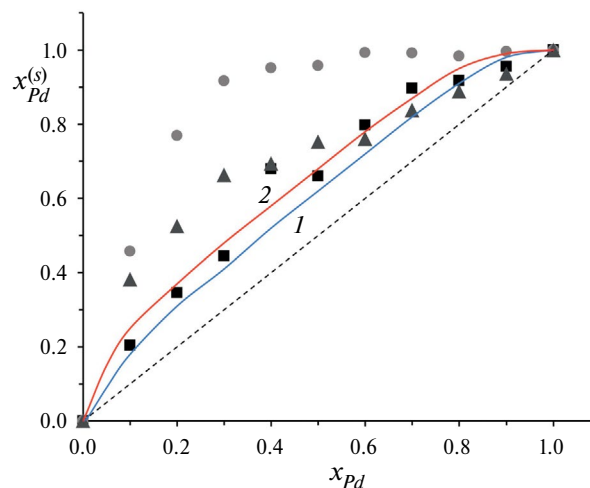


Рис. 1. Зависимости $x_{Pd}^{(s)}(x_{Pd})$ для наночастиц Pt-Pd различного размера, отвечающие температуре $T = 300$ К. Сплошными линиями представлены результаты термодинамического моделирования, основывающиеся на применении уравнения Батлера: кривая 1 отвечает $N = 1480$, кривая 2 — $N = 10\,000$. Точками представлены результаты МД моделирования наночастиц, содержащих 140 (■), 1480 (●) и 10 000 (▲) атомов. Штриховая прямая отвечает предельному случаю отсутствия поверхностной сегрегации.

в нашей работе [10], так и результаты данной работы вполне однозначно свидетельствуют об уменьшении поверхностной сегрегации, т. е. значений $x_{Pd}^{(s)}$ с уменьшением размера наночастиц. В соответствии с алгоритмом термодинамического моделирования, основной причиной этого является «эффект истощения» (depletion effect по терминологии, использованной в обзоре [4]). Имеется в виду истощение центральной области (ядра) частицы как источника сегрегирующего к поверхности компонента.

Что касается МД результатов по размерной зависимости поверхностной сегрегации, то они не столь однозначны. Согласно рисунку 1, наименьшая сегрегация характерна для наночастиц Pt-Pd наименьшего размера, содержащих 140 атомов, а наибольшая — для наночастиц из 1480 атомов, тогда как значению числа атомов $N = 10\,000$ отвечают промежуточные по величине значения $x_{Pd}^{(s)}(x_{Pd})$, которые характеризуются довольно большим разбросом. Очевидно, такое расхождение с результатами термодинамического прогнозирования объясняется тем, что последние относятся к равновесной поверхностной сегрегации. Как уже отмечалось в работах Каптая [15, 16] и в нашей работе [10], равновесная поверхностная сегрегация должна уменьшаться с ростом температуры и возрастать при ее уменьшении. Однако с уменьшением температуры существенно замедляется кинетика сегрегации, и этот эффект становится все более заметным с ростом размера наночастиц. Соответственно, даже закалки (релаксации) металлических наночастиц, содержащих 10 000 атомов, в течение 100 нс

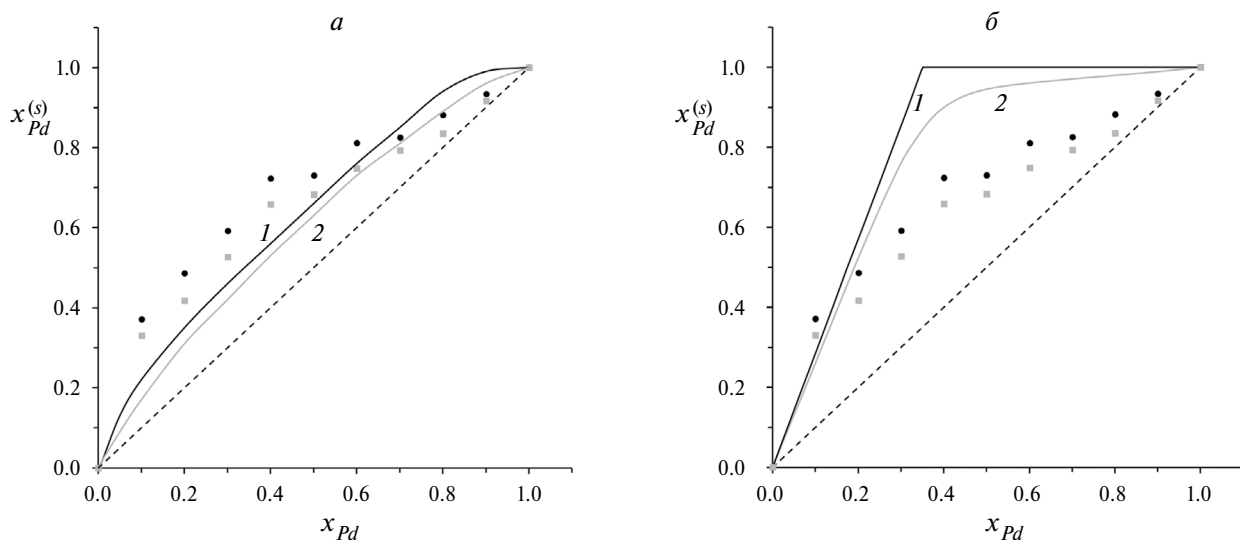


Рис. 2. Зависимости $x_{Pd}^{(s)}(x_{Pd})$, найденные для наночастиц Pt-Pd радиуса $r_0 = 1.0$ нм ($N = 500$) решением уравнения Батлера (а) и уравнения Ленгмюра — Маклина (б). Кривые 1 и точки • отвечают температуре $T = 300$ К, линии 2 и точки ■ — температуре $T = 1000$ К. Линиями представлены результаты термодинамического моделирования, точками — МД результаты.

недостаточно, чтобы в МД экспериментах достичь их равновесное или близкое к равновесному состояние при комнатной температуре. Как показано в нашей работе [26], даже отжиг модельных наночастиц в МД экспериментах в течение 2 мкс, достигаемый только с использованием вычислений на суперкомпьютере или специализированной графической видеокарте, может быть недостаточным для обеспечения равновесного состояния металлических наночастиц.

На рисунке 2 представлены зависимости $x_{Pd}^{(s)}(x_{Pd})$ для наночастиц Pd-Pt радиуса $r_0 = 1$ нм ($N = 500$), соответствующие двум различным температурам (300 и 1000 К). Панели а и б отвечают двум отмеченным выше подходам к термодинамическому моделированию. Видно, что результаты обоих термодинамических подходов и МД моделирования согласуются друг с другом и предсказывают поверхностную сегрегацию Pd, которая уменьшается с ростом температуры. Вместе с тем лучшее согласие с МД результатами демонстрирует термодинамическое моделирование, основывающееся на применении уравнения Батлера.

До недавнего времени, учитывая представленные выше результаты атомистического и термодинамического моделирования бинарных наночастиц Pt-Pd, мы предполагали, что все результаты, связанные с инверсией поверхностной сегрегации в металлических наночастицах, являются артефактами. Однако в ходе дальнейших исследований выяснилось, что бинарные наночастицы Ni-Cr следует рассматривать как более сложный паттерн поверхностной сегрегации, заставляющий пересмотреть некоторые сделанные нами ранее выводы. Магнитные и структурные характеристики наночастиц Ni-Cr размером порядка 1 нм изучались экспериментально в работе [9]. В частности, с использованием метода

спектроскопии потерь энергии электронов (electron energy loss spectroscopy) получены элементные карты конфигураций, наблюдавшихся методом сканирующей просвечивающей электронной микроскопии. По радиальным распределениям интенсивностей для Ni и Cr, представленным в работе [9], мы сами оценили значения $x_{Cr}^{(s)}(x_{Cr})$ для двух рассмотренных в [9] составов наночастиц: $x_{Cr} = 0.05$ (5% Cr) и $x_{Cr} = 0.15$ (15% Cr). Эти две экспериментальные точки и результаты нашего термодинамического моделирования представлены на рисунке 3. Как результаты

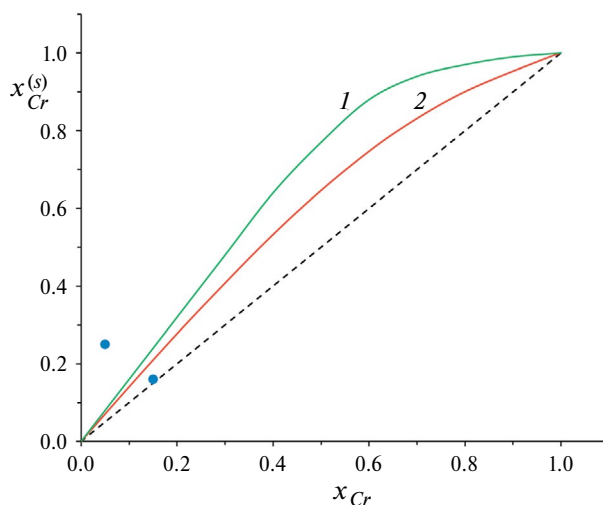


Рис. 3. Зависимости $x_{Cr}^{(s)}(x_{Cr})$, полученные в результате термодинамического моделирования наночастиц Ni-Cr радиуса $r_0 = 1.3$ нм ($N = 1000$): кривая 1 — уравнение Батлера, кривая 2 — уравнение Ленгмюра — Маклина. Две точки отвечают экспериментальным результатам [9].

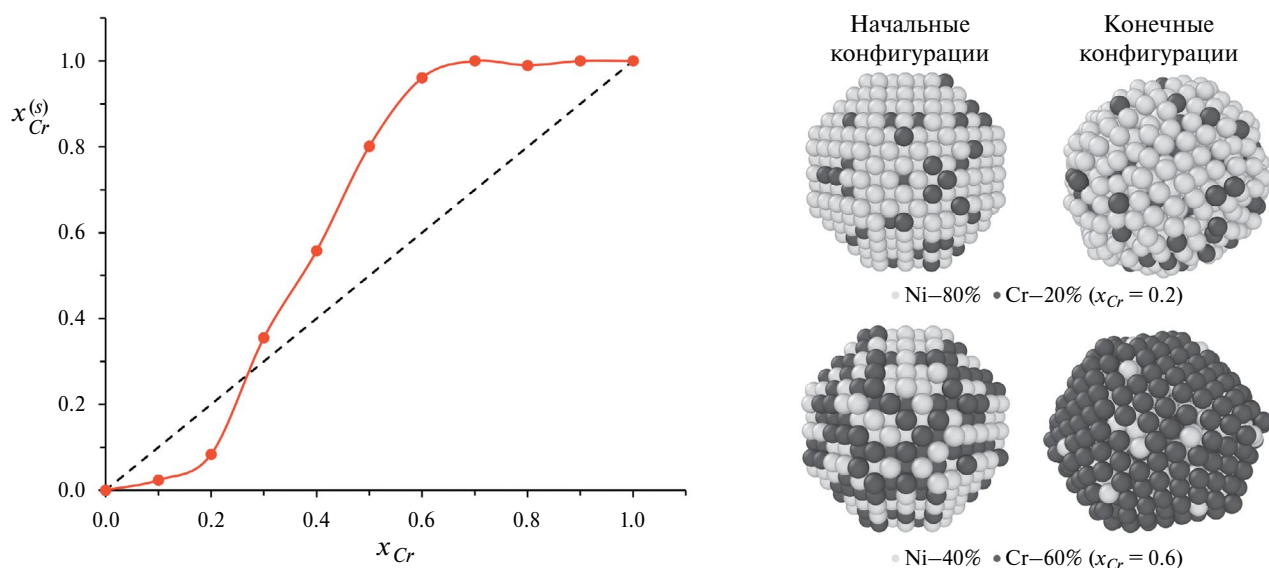


Рис. 4. Результаты МД моделирования для наночастиц Ni-Cr радиуса $r_0 = 1.3$ нм ($N = 1000$).

нашего термодинамического моделирования, так и экспериментальные значения $x_{Cr}^{(s)}(x_{Cr})$ свидетельствуют о поверхностной сегрегации Cr. Вместе с тем согласие между термодинамическими и экспериментальными результатами является только качественным. Действительно, оба термодинамических подхода предсказывают монотонный рост $x_{Cr}^{(s)}$ с ростом x_{Cr} , тогда как экспериментальные точки демонстрируют парадоксально высокое (примерно 0.25) значение $x_{Cr}^{(s)}$ при $x_{Cr} = 0.05$ и практически полное отсутствие сегрегации при $x_{Cr} = 0.15$ ($x_{Cr}^{(s)} = 0.16$). В еще большей степени неожиданными оказались наши МД результаты, представленные на рисунке 4. Этот рисунок демонстрирует инверсию поверхностной сегрегации при характерном (критическом) значении x_{Cr} , равном 0.27. Иными словами, при $x_{Cr} > 0.27$ предсказывается поверхностная сегрегация Cr, а при $x_{Cr} < 0.27$ — поверхностная сегрегация Ni. Пока достоверный вывод о причинах расхождения между нашими МД-результатами для наночастиц Ni-Cr с малым содержанием Cr и экспериментальными данными [9] сделать затруднительно. Возможно, определенную роль в [9] играло взаимодействие между наночастицами и подложкой, а также воздействие на наночастицы электронного пучка.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С использованием двух подходов к термодинамическому моделированию и атомистического (МД) моделирования нами было проведено сравнительное исследование поверхностной сегрегации в бинарных наночастицах Pt-Pd и Ni-Cr, которые можно рассматривать как два различных паттерна сегрегации.

Каждый из методов моделирования (термодинамический и атомистический) имеет как свои преимущества, так и определенные ограничения. В частности, результаты термодинамического моделирования относятся к равновесной сегрегации, и термодинамическое моделирование не имеет ограничений сверху на размер моделируемых объектов. Вместе с тем при малых размерах (порядка 1 нм) применение термодинамического моделирования становится менее обоснованным. Однако в [25] нами показано, что вплоть до размера наночастиц, равного 2 нм (радиус $r_0 = 1$ нм), подход, основывающийся на решении уравнения Батлера, может применяться без учета размерной зависимости удельных свободных поверхностных энергий компонентов.

МД отвечает моделированию в режиме реального времени и позволяет изучить закономерности сегрегации на атомном уровне. Однако для наночастиц, содержащих порядка 10 000 атомов, нет уверенности в том, что конечное состояние наночастиц (после отжига в течение 100 нс) является вполне равновесным. Тем не менее, результаты атомистического и термодинамического моделирования наночастиц Pt-Pd достаточно хорошо согласуются друг с другом. В частности, ни результаты термодинамического моделирования, ни МД-результаты не подтверждают для наночастиц Pt-Pd возможность эффекта инверсии, т. е. перехода от поверхностной сегрегации Pd к поверхностной сегрегации Pt. Имеющиеся экспериментальные данные также не подтверждают возможность инверсии поверхностной сегрегации в наночастицах Pt-Pd.

Наночастицы Ni-Cr, в которых первый компонент относится к ГЦК-металлам, а второй — к ОЦК-металлам, оказались более сложным паттерном сегрегации.

Термодинамическое моделирование предсказывает поверхностную сегрегацию Cr при любых значениях x_{Cr} ($0 < x_{Cr} < 1$), что качественно согласуется с двумя экспериментальными значениями $x_{Cr}^{(s)}$ [9], отвечающими $x_{Cr} = 0.05$ и $x_{Cr} = 0.15$. Однако МД результаты для наночастиц радиуса $r_0 = 1.3$ нм ($N = 1000$) демонстрируют инверсию поверхностной сегрегации: при $x_{Cr} > 0.27$ к поверхности сегрегировали атомы Cr, а при $x_{Cr} < 0.27$ — атомы Ni. Как видим, при малых содержаниях Cr в наночастицах результаты термодинамического и атомистического моделирования не согласуются друг с другом. Примечательно, что эксперимент [9] предсказывает при $x_{Cr} = 0.15$ почти полное отсутствие поверхностной сегрегации ($x_{Cr}^{(s)} = 0.16 \approx x_{Cr} = 0.15$), а наши МД-результаты — небольшую поверхностную сегрегацию Ni.

Разумеется, результат, связанный с предсказанием инверсии поверхностной сегрегации в наносплавах Ni-Cr, требует дополнительной верификации. Вместе с тем сам по себе результат, в соответствии с которым для некоторого многочастичного потенциала межатомного взаимодействия возможна инверсия поверхностной сегрегации, уже представляет научный интерес и должен стимулировать дальнейшие исследования в этом направлении.

Кроме того, полученные нами результаты показывают, что сегрегация в наночастицах очень чувствительна к температуре, размеру и составу. С одной стороны, это может приводить к нестабильности структуры наносплавов. С другой стороны, варьирование указанных параметров открывает возможности для управления сегрегацией в бинарных наносплавах.

Работа выполнена при поддержке Министерством науки и высшего образования Российской Федерации в рамках Государственной программы в области научно-исследовательской деятельности (проект № 0817-2023-0006).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сергеев И.Н., Шебзухов А.А.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2009. Т. 73. № 11. С. 1632; *Sergeev I.N., Shebzukhov A.A.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2009. V. 73. No. 11. P. 1532.
2. *Watts B.E.* // Process. Appl. Ceram. 2009. V. 3. No. 1—2. P. 97.
3. *Ковалев А.И., Вайнштейн Д.Л., Рашковский А.Ю.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2016. Т. 80. № 10. С. 1402; *Kovalev A.I., Wainstein D.L., Rashkovskiy A.Y.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. 2016. V. 80. No. 10. P. 1253.
4. *Ferrando R., Jellinek J., Johnston R.L.* // Chem. Rev. 2008. V. 108. P. 845.
5. *Васильев С.А., Дьякова Е.В., Картошкин А.Ю. и др.* // Изв. РАН. Сер. физ. 2020. Т. 84. № 9. С. 1310; *Vasilyev S.A., Dyakova E.V., Kartoshkin A.Y. et al.* // Bull. Russ. Acad. Sci. Phys. V. 84. No. 9. P. 1116.
6. *Samsonov V.M., Talyzin I.V., Kartoshkin A.Yu. et al.* // Appl. Nanosci. 2019. V. 9. No. 1. P. 119.
7. *Samsonov V.M., Talyzin I.V., Kartoshkin A.Yu. et al.* // Comp. Mat. Sci. 2021. V. 199. P. 110710.
8. *Sato K., Matsushima Y., Konno T.J.* // AIP Advances. 2017. V. 7. Art. No. 065309.
9. *Bohra M., Alman V., Showry A. et al.* // ACS Omega. 2020. V. 5. P. 32883.
10. *Samsonov V.M., Romanov A.A., Talyzin I.V. et al.* // Metals. 2023. V. 13. Art. No. 1269.
11. *Thompson A.P.* // Comput. Phys. Commun. 2022. V. 271. Art. No. 108171.
12. *Samsonov V.M., Romanov A.A., Kartoshkin A.Yu. et al.* // Appl. Phys. 2022. V. 128. No. 9. P. 826.
13. *Zhou X.W., Johnson R.A., Wadley H.N.G.* // Phys. Rev. B. 2004. V. 69. No. 14. P. 113.
14. *Lin Z., Johnson R.A., Zhigilei L.V.* // Phys. Rev. B. 2008. V. 77. P. 214108.
15. *Kaptay G.* // Adv. Colloid Interface Sci. 2020. V. 283. P. 102212.
16. *Kaptay G.* // J. Mater. Sci. 2016. V. 51. P. 1738.
17. *Tománek D., Mukherjee S., Kumar V. et al.* // Surf. Science. 1982. V. 114. P. 11.
18. *Mendoza-Pérez R., Guisbiers G.* // Nanotechnology. 2019. V. 30. P. 305702.
19. *Rousset J.L.* // Phys. Rev. B. 1998. V. 58. No. 4. P. 2150.
20. *Fiermans L.* // J. Catalys. 2000. V. 193. P. 108.
21. *Bernardi F.* // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 113. No. 10. P. 3909.
22. *Rodríguez-Proenza C., Palomares-Báez J., Chávez-Rojas M.* // Materials. 2018. V. 11. P. 1882.
23. *Чепкасов И.В., Гафнер Ю.Я., Высотин М.А., Редель Л.В.* // ФТТ. 2017. Т. 59. № 10. С. 2050; *Chepkasov I.V., Gafner Y.Y., Vysotin M.A., Redel L.V.* // Phys. Solid State. 2017. V. 59. No. 10. P. 2076.
24. *Ramirez Caballero G.E., Balbuena P.B.* // Mol. Simulat. 2006. V. 32. P. 297.
25. *Самсонов В.М., Талызин И.В., Картошкин А.Ю., Самсонов М.В.* // Физ. металл. и металловед. 2019. Т. 120. № 6. С. 630; *Samsonov V.M., Talyzin I.V., Kartoshkin A.Yu., Samsonov M.V.* // Phys. Metal. Metallogr. 2019. V. 120. No. 6. P. 578.
26. *Samsonov V.M., Talyzin I.V., Puytov V.V. et al.* // J. Chem. Phys. 2022. V. 156. No. 21. P. 214302.

Surface segregation in binary metallic nanoparticles: atomistic and thermodynamic simulations

V. M. Samsonov^{1, *}, A. A. Romanov¹, I. V. Talyzin¹, D. V. Zhigunov¹, V. V. Puitov¹

¹ *Tver State University, Tver, 170100, Russia*

**e-mail: samsonoff@inbox.ru*

The results of molecular dynamics and atomistic simulations demonstrate segregation of Pd atoms to the surface of binary Pt-Pd nanoparticles and the surface segregation of Cr in Ni-Cr nanoparticles. At the same time, molecular dynamics results predict a transition from the surface segregation of Cr to the surface segregation of Ni at low Cr contents in Ni-Cr nanoparticles.

Keywords: surface segregation, Pt-Pd and Ni-Cr nanoparticles, thermodynamics, molecular dynamics