

УДК 532.6:546.22

Оригинальная статья

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ НАНОКЛАСТЕРОВ ТИТАНА ПРИ ТЕРМИЧЕСКОМ ВОЗДЕЙСТВИИ: МОЛЕКУЛЯРНО- ДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Н.А. Панькин

*ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный
университет имени Н.П.Огарева»*

430005, Россия, Саранск, ул. Большевикская, 68

panjkinna@yandex.ru

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.580

Аннотация: Исследование структуры нанокластеров при различных температурах является актуальной задачей современного материаловедения. Данный факт обусловлен перспективой их применения при создании материалов с уникальными физическими, механическими, химическими и эксплуатационными свойствами. Компьютерное моделирование проводилось методом классической молекулярной динамики в программном комплексе LAMMPS. Для описания межатомного взаимодействия в кластере использовалась модификация многочастичного потенциала Финниса-Синклера. Проведено изучение структуры нанокластеров титана различного размера. Они получены при различных скоростях охлаждения из жидкого состояния. Увеличение скорости охлаждения приводит к формированию субблочной структуры и росту числа атомов с неупорядоченным окружением. Они обусловлены тем, что большие скорости охлаждения препятствуют равновесному протеканию процессов перестройки атомной структуры с формированием дальнего порядка. Области с икосаэдрической структурой не обнаружено. Показано, что температура кристаллизации и энергия связи уменьшаются при убывании размера нанокластера. Рост скорости охлаждения увеличивает разницу температур точек начала и конца кристаллизации, соответственно. Результаты моделирования свидетельствуют о менее выраженной размерной зависимости температуры кристаллизации – её оценочное значение для макроскопической системы (810K) гораздо ниже значения для массивного титана (1940K).

Ключевые слова: нанокластер, энергия связи, температура кристаллизации, скорость охлаждения, структура, метод молекулярной динамики.

1. Введение

Титан нашел широкое распространение при модификации различных материалов ионно-плазменной обработкой [1]. При этом на их поверхность могут наноситься пленки и покрытия, а также производится её очистка и распыление. При этом создаются материалы с уникальными эксплуатационными свойствами, которые определяются режимами ионно-плазменной модификации. Они задают состав ионного пучка (доля ионов различного заряда, размер частиц и т.д.), скорость движения атомарных и ионизированных частиц, а также характер его взаимодействия с обрабатываемым материалом [2].

В ионно-плазменном потоке могут присутствовать кластерные образования. Они образуются в результате распыления соответствующего

материала и агломерационных процессов, протекающих в газовой фазе [3-5]. Изучение структуры, свойств кластеров, а также процессов с их участием, в настоящее время, осуществляется с использованием различных экспериментальных методов [6, 7] и компьютерного моделирования [8, 9]. При этом преимущественно кластеры изучаются теоретическими методами с использованием методов квантовой механики, молекулярной динамики и Монте-Карло. Это обусловлено, прежде всего, ограничениями современного научного оборудования по пространственному и временному разрешениям.

Целью настоящей работы являлось исследование структуры нанокластеров титана, образованных при различных скоростях охлаждения. При получении результатов применялся метод классической молекулярной динамики с использованием многочастичного потенциала взаимодействия [10]. Практическая значимость исследования структуры нанокластеров при различных температурах обусловлена необходимостью поиска оптимальных условий получения наноструктур для их последующего применения при разработке материалов с уникальными и контролируемыми физико-механическими, химическими и эксплуатационными свойствами.

2. Методика эксперимента

Молекулярно-динамические расчеты проводились с использованием программного комплекса атомистического моделирования LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator Package) [11].

Исходную структуру нанокластеров получали вырезанием сферической области из ГПУ-кристаллита титана. Она, на первоначальном этапе, подвергалась релаксации в NVT термодинамическом ансамбле при температуре 2500 К с использованием термостата Нозе-Гувера. В его рамках уравнения движения атомов моделируемой системы описываются следующими уравнениями [12]:

$$m_i \frac{dv_i}{dt} = F_i - \xi m_i v_i, \quad m_i \frac{dr_i}{dt} = p_i, \quad \frac{d\xi}{dt} = \frac{1}{Q} \left(\sum_{i=1}^N \frac{p_i^2}{m_i} - 3(N-1)k_B T_0 \right),$$

где N – число частиц в системе, T_0 – поддерживаемая температура, k_B – постоянная Больцмана, r_i – радиус-вектор рассматриваемой частицы, v_i – скорость частицы, m_i – масса частицы, ξ – термодинамический коэффициент трения, p_i – импульс, Q – параметр термостата, определяющий скорость флуктуации энергии, F_i – сила, действующая на частицу (её вид определяется типом потенциала межатомного взаимодействия). Интегрирование уравнения движений осуществлялось в рамках скоростного алгоритма Верле [13] с постоянным шагом по времени

равным 2 фс.

В качестве межатомного потенциала взаимодействия взят эмпирический многочастичный потенциал в модели погруженного атома (embedded atom method). Для него суммарная потенциальная энергия системы рассчитывается как

$$U = \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \varphi(r_{ij}) + \sum_{i=1}^N F(\rho_i),$$

где r_{ij} – расстояние между i и j взаимодействующими атомами, $\varphi(r_{ij})$ – потенциальная энергия парного взаимодействия, $F(\rho_i)$ – вклад энергии погружения, зависящий от «электронной плотности» i – го атома следующим образом:

$$\rho_i = \sum_j \psi(r_{ij}),$$

где $\psi(r_{ij})$ – «функция плотности». Авторами работы [14] были подобраны виды вышеуказанных функций для титана в трех модификациях $Ti1$, $Ti2$ и $Ti3$. В рамках настоящей работы использовали разновидность $Ti3$, которая воспроизводит ГПУ-ОЦК превращение и температуры плавления. Она подходит для моделирования фазовых переходов в титане и структуру ОЦК Ti . В её рамках связываются между собой потенциалы $Ti1$ и $Ti2$ посредством интерполяционной функцией $g(T)$ вида:

$$g(T) = \tanh\left(\frac{T - T_0}{T_w}\right),$$

где T – текущая температура; $T_0 = 600$ К и $T_w = 100$ К. При этом функции $\varphi(r)$ и $F(\rho)$ в выражении для суммарной потенциальной энергии можно представить как:

$$\varphi(T, r) = \{[1 + g(T)]\varphi_{Ti1}(r) + [1 - g(T)]\varphi_{Ti2}(r)\} / 2,$$

$$F(T, \rho) = \{[1 + g(T)]F_{Ti1}(\rho) + [1 - g(T)]F_{Ti2}(\rho)\} / 2.$$

Аналитический вид $\varphi(r)$ и $F(\rho)$ можно найти в работе [15]. Они являются модификацией многочастичного потенциала Финниса – Синклера [16]. Их табулированное значение для титана в виде файла для программы LAMMPS можно найти на сайте [17].

Для визуализации данных молекулярно-динамического моделирования использовалась программа OVITO [18]. Она позволяет также проводить анализ локального окружения атома методом CNA-анализа (Common Neighbor Analysis – анализа общих соседей) [19].

При моделировании использовался следующий набор числа атомов в нанокластере титана – 230, 778, 1847, 3589, 6214, 9864, 14732 и 20947. Скорости нагрева/охлаждения изменялись от 0,5 до 12,5 ТК/с.

3. Результаты и их обсуждение

В Таблице 1 представлены изображения нанокластеров титана Ti_N , полученных при различных скоростях охлаждения ν_c и конечной температуре 1 К. Результаты СНА-анализа показывают, что увеличение ν_c приводит к формированию более неупорядоченной/аморфообразной структуры. Кроме того большие значения ν_c способствуют появлению субблоков в структуре нанокластеров. При этом ближайшее окружение в них соответствует ГПУ-структуре (она характерна для массивного титана). При больших скоростях охлаждения отмечается появление областей с ОЦК окружением (это касается лишь кластеров с числом атомов в них более 1000). ОЦК структура характерна для чистого массивного кристалла β -титана при температуре выше 883 °С.

Можно также отметить, что для кластеров с $N > 778$ и скоростях охлаждения $\nu_c < 2,5$ ТК/с, наночастицы успевают релаксировать в равновесное состояние. Об этом может свидетельствовать высокая доля атомов с ГПУ-окружением, которая близка к соответствующему значению для наночастицы аналогичного размера, вырезанной из объемного кристалла. Подобные результаты были получены авторами [20, 21] при моделировании процессов кристаллизации и плавления нанокластеров никеля.

Вышеуказанные факты обусловлены тем, что большие скорости охлаждения препятствуют равновесному протеканию процессов перестройки атомной структуры с занятием атомами устойчивых положений и формированием дальнего порядка. Вследствие этого формируются зародыши различной ориентации друг относительно друга. В процессе последующего взаимодействия между ними не успевает выстроиться общая для них структура – образуются границы (аналог межзеренных границ в поликристаллических материалах). В результате формируется субблочная структура нанокластеров титана.

В работах [22, 23], при рассмотрении плавления/кристаллизации нанокластеров меди и золота, отмечалось появление в них областей с икосаэдрической структурой. Их размер увеличивался при росте скорости охлаждения и уменьшении числа атомов в нанокластере. В настоящем исследовании охлаждение нанокластеров титана не приводило к формированию областей икосаэдрического типа. Этот факт может быть связан с тем, что в настоящей работе применялись более высокие скорости охлаждения и отличался способ охлаждения (непрерывный). В цитируемых источниках осуществлялось ступенчатое нагревание/охлаждение с последующей выдержкой в NVT – термостате.

Таблица 1. Изображения структуры нанокластеров (сечение плоскостью проходящей через их центр) при температуре 1 К, полученных при различных скоростях охлаждения (тип ближайшего окружения: белый цвет – аморфное/неупорядоченное, зеленый цвет – ГЦК, красный цвет – ГПУ, синий цвет – ОЦК).

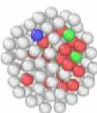
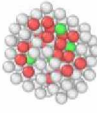
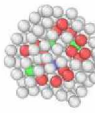
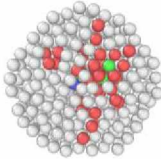
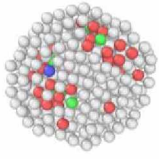
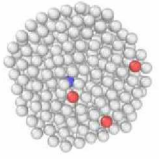
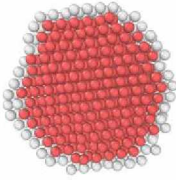
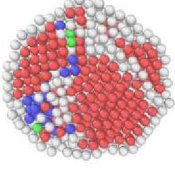
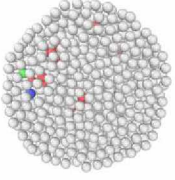
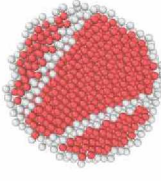
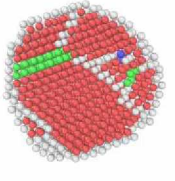
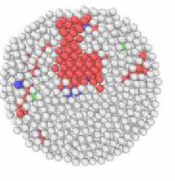
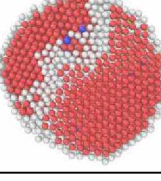
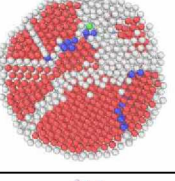
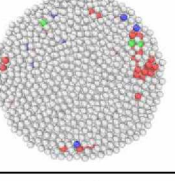
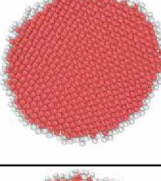
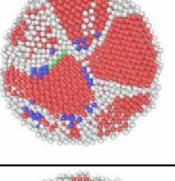
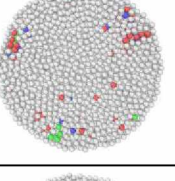
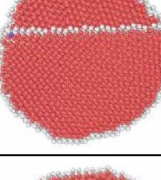
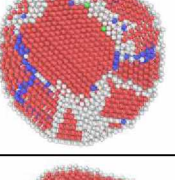
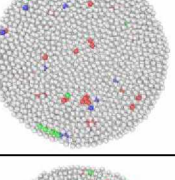
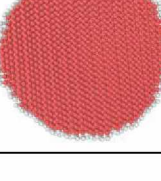
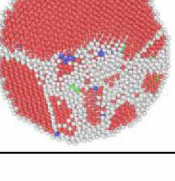
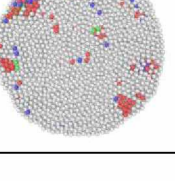
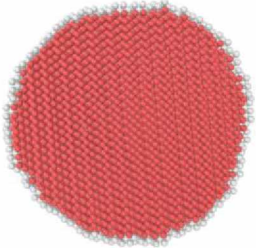
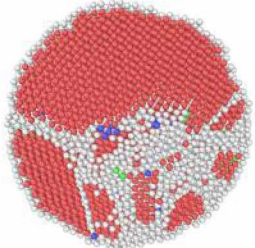
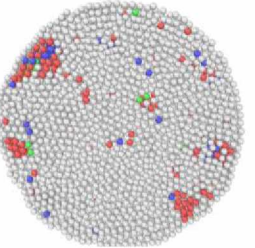
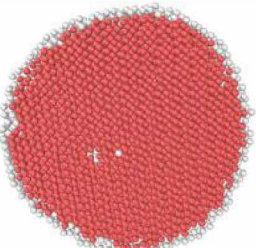
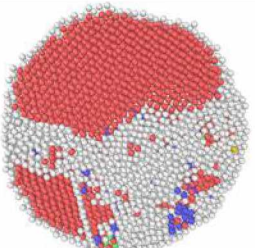
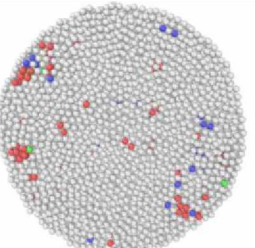
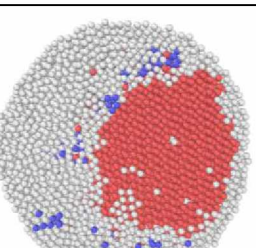
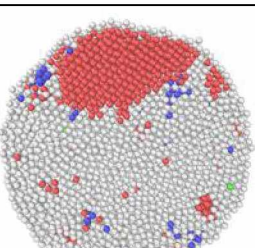
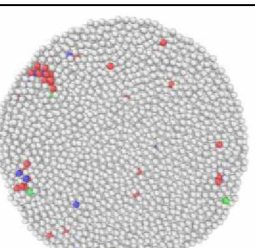
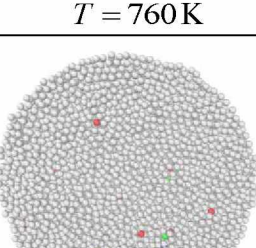
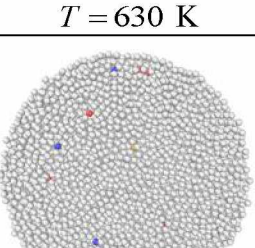
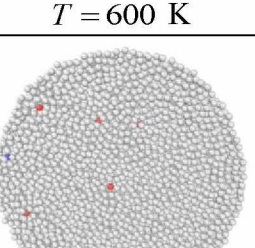
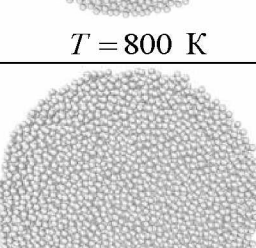
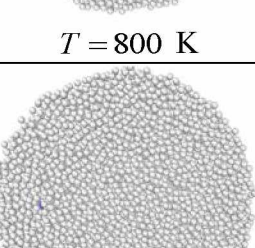
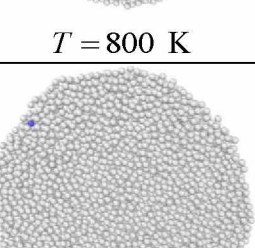
<i>N</i>	Скорость охлаждения, 10^{12} К/с		
	0,5	2,5	12,5
230			
778			
1847			
3589			
6214			
9864			
14732			
20947			

Таблица 2. Изображения структур нанокластера Ti_{20947} соответствующих точкам A , B , C , D и E , полученных при различных скоростях охлаждения (тип ближайшего окружения: белый цвет – аморфное/неупорядоченное, зеленый цвет – ГЦК, красный цвет – ГПУ, синий цвет – ОЦК).

	$\nu_c = 0,5$ TK/c	$\nu_c = 2,5$ TK/c	$\nu_c = 12,5$ TK/c
A	 $T = 1$ K	 $T = 1$ K	 $T = 1$ K
B	 $T = 765$ K	 $T = 450$ K	 $T = 430$ K
C	 $T = 760$ K	 $T = 630$ K	 $T = 600$ K
D	 $T = 800$ K	 $T = 800$ K	 $T = 800$ K
E	 $T = 2000$ K	 $T = 2000$ K	 $T = 2000$ K

В Таблице 2 представлены, в качестве примера, изображения структур кластера титана Ti_{20947} соответствующие различным точкам кривой охлаждения (зависимости потенциальной энергии кластера от температуры). Её вид с указанием рассматриваемых точек (A , B , C , D и E) представлен на рис. 1.

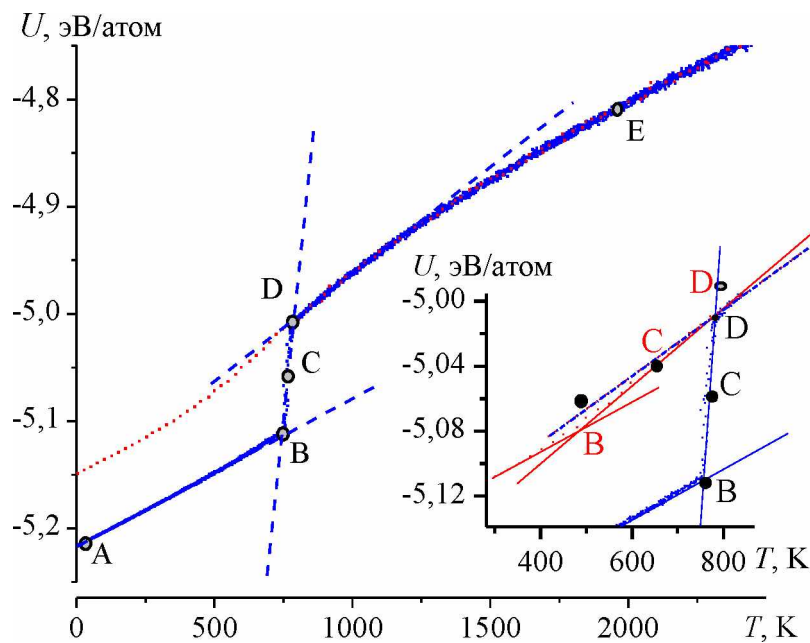


Рис. 1. Калориметрическая кривая нанокластеров Ti_{20947} со скоростями охлаждения 0,5 (синие точки) и 12,5 ТК/с (красные точки) с указанием положений точек A , B , C , D и E (окрашены в цвета соответствующих кривых).

Точкам A и E соответствуют состояния моделируемой системы при температурах 1 К (A , твердое) и 2000 К (E , жидкое). Точкам D , C и B соответствуют начало, середина и конец процесса охлаждения, соответственно. Можно отметить, что положение точки D по температуре при различных скоростях охлаждения соответствует одной и той же температуре. Координаты точек B и C сдвигаются в область меньших температур по мере увеличения скорости охлаждения. При этом рост размера кластера увеличивает разницу температур соответствующих точкам B и D . Аналогичные результаты наблюдается и для кластеров других размеров. Затруднительно выделить положения вышеуказанных точек для кластеров с числом атомов в них равных 230 и 778. Особенно это касается больших скоростей охлаждения. Это обусловлено значительно большей долей поверхностных атомов в сравнении с нанокластерами других рассматриваемых в данной работе размеров.

Для определения температуры плавления/кристаллизации кластеров при компьютерном моделировании использовалась область

скачкообразного изменения внутренней энергии при повышении/уменьшении температуры моделируемой системы. В вышеуказанном описании ей соответствует интервал $D-B$. За температуру кристаллизации T_c будем принимать температуру соответствующую точке C (обычно близка к среднему значению между температурами начала и окончания кристаллизации).

На рис. 2 представлена зависимость температуры T_c от размера нанокластеров титана при скорости охлаждения равной 0,5 ТК/с определенной из калориметрической кривой. Для других значений ν_c определение температур соответствующих точкам D (особенно) и B затруднено или проводится с большой ошибкой. Результаты рис. 2 показывают, что уменьшение размера кластеров приводит к снижению температуры кристаллизации. Уменьшению значений T_c способствует также увеличение скорости охлаждения. Размерный эффект температуры плавления, согласно работе [24], можно представить в следующем виде:

$$T_m = T_{bm} (1 - \alpha / r), \quad (1)$$

где T_{bm} – температура плавления для массивного твердого тела (совпадает с температурой плавления), r – радиус наночастицы ($1/r \sim N^{-1/3}$), α – постоянная характеризующая исследуемый материал. Отметим, что соотношение (1) имеет достаточно простой вид и удобно использовать для качественных оценок, в отличие от соотношения, например используемого в [25]. Если построить зависимость температуры кристаллизации T_c от $N^{-1/3}$ (см. рис. 2), то размерная зависимость $T_c(N^{-1/3})$ достаточно хорошо описывается линейной функцией. Таким образом, можно предположить, что для зависимости $T_c(N^{-1/3})$ может быть предложена формула, аналогичная соотношению (1). Однако, в предельном случае, соответствующем макроскопической системе, оценочное значение температуры кристаллизации полученное нами (810 К) гораздо ниже значения для массивного титана ($T_{m,exp}^{(\alpha)} = 1940$ К) [26]. Данный факт свидетельствует о менее выраженной размерной зависимости температуры кристаллизации и отклонения от линейной зависимости $T_c(N^{-1/3})$ в области больших размеров. Аналогичные результаты, а также соотношение для размерной зависимости температуры кристаллизации обсуждаются в работе [25]. Утверждается, что размерная зависимость температуры кристаллизации в основном обуславливается кинетическими эффектами.

Изменение размера кластера и скорости охлаждения приводит также и к изменениям энергии связи E_c между атомами нанокластера. Согласно литературным данным величина E_c прямо пропорциональна $N^{-1/3}$ [3, 21-24, 27, 28]. Данная зависимость обусловлена, прежде всего, изменением доли

поверхностных атомов, которое приводит к разрыву межатомных связей. На рис. 3. представлены зависимости E_c от $N^{-1/3}$ для рассматриваемых нанокластеров титана при температуре 1К. Можно отметить, что точки достаточно хорошо ложатся на прямую линию. Кроме того, отмечается, что увеличение скорости охлаждения приводит к уменьшению энергии связи. Данный факт обусловлен увеличением доли областей с аморфоподобной структурой (об этом сказано выше) при росте ν_c .

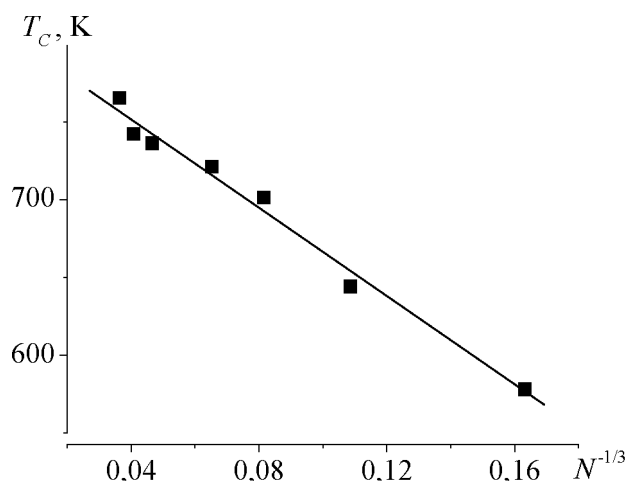


Рис. 2. Зависимость температуры кристаллизации нанокластера T_c от $N^{-1/3}$ при $\nu_c = 0,5$ ТК/с.

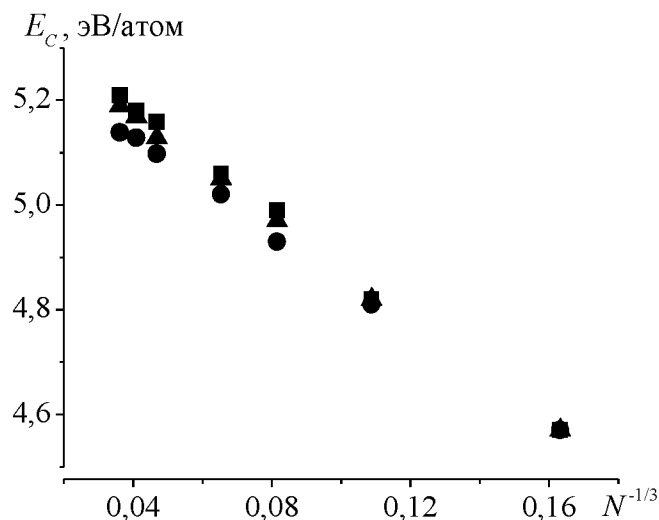


Рис. 3. Зависимость энергии связи E_c в нанокластере от $N^{-1/3}$ ($\blacksquare$ – $\nu_c = 0,5$ ТК/с, $\blacktriangle$ – $\nu_c = 2,5$ ТК/с, $\bullet$ – $\nu_c = 12,5$ ТК/с).

4. Заключение

По результатам проведенного молекулярно-динамического эксперимента установлено, что температура кристаллизации нанокластера и энергия связи убывают по мере уменьшения его размера и увеличения

скорости охлаждения. Зависимости $T_c(N^{-1/3}), E_c(N^{-1/3})$ в хорошем приближении описываются линейным законом. Конечная структура нанокластеров титана состоит из субблоков с ГПУ окружением. При больших скоростях охлаждения отмечается появление областей со структурой ОЦК. Появление икосаэдрической структуры (особенно для кластеров малых размеров), на существование которой указывают литературные данные, нами не обнаружено.

Библиографический список:

1. **Смоланов, Н.А.** Влияние ионно-плазменной обработки на механические свойства изделий для производства кабеля / Н.А. Смоланов, Н.А. Панькин // Вестник Самарского государственного технического университета. Серия физико-математические науки. – 2004. – Вып. 27. – С. 175-178. DOI: 10.14498/vsgtu299.
2. **Экштайн, В.** Компьютерное моделирование взаимодействия частиц с поверхностью твердого тела. / В. Экштайн; пер. с англ. М.Г. Степановой; под ред. Е.С. Машковой. – М. Мир. 1995. – 319 с.
3. **Матвеев, В.И.** Энергетические спектры и температурные распределения кластеров при ионном распылении металла / В.И. Матвеев, С.А. Кочкин // Журнал технической физики. – 2004. – Т. 74. – № 3. – С. 65-71.
4. **Макаров, Г.Н.** Экстремальные процессы в кластерах при столкновении с твердой поверхностью / Г.Н. Макаров // Успехи физических наук. – 2006. – Т.176. – Вып. 2. – С. 121-174. DOI: 10.3367/UFNr.0176.200602a.0121.
5. **Смирнов, Б.М.** Процессы с участием кластеров и малых частиц в буферном газе / Б.М. Смирнов // Успехи физических наук. – 2011. – Т. 181. – Вып. 7. – С. 713-745. DOI: 10.3367/UFNr.0181.201107b.0713.
6. **Liu, S.-R.** Photoelectron spectroscopy of Ti_n^- clusters ($n=1-130$) / S.-R. Liu, H.-J. Zhai, M. Castro, L.-S. Wang // Journal of Chemical Physics. – 2003. – V. 118. – I. 5. – P. 2108-2115. DOI: 10.1063/1.1531999.
7. **Sakurai, M.** Magic numbers in transition metals (*Fe, Ti, Zr, Nb* and *Ta*) clusters observed by time-flight mass spectrometry / M. Sakurai, K. Watanabe, K. Sumiyama, K. Suzuki // Journal of Chemical Physics. – 1999. – V. 111. – I. 1. – P. 235-238. DOI: 10.1063/1.479268.
8. **Панькин, Н.А.** Структура изомеров кластеров титана Ti_N ($N=6-15$) / Н.А. Панькин // Журнал экспериментальной и теоретической физики. – 2014. – Т. 145. – Вып. 6. – С. 976-983. DOI: 10.7868/S0044451014060020.
9. **Михайлов, Е.А.** Атомная структура нанокластеров Pd_n ($4 \leq n \leq 15$) / Е.А. Михайлов, А.Т. Косилов // Физика твердого тела. – 2010. – Т. 52. – Вып. 2. – С. 397-401.
10. **Хеерман, Д.В.** Методы компьютерного эксперимента в теоретической физике / Д.В. Хеерман; пер. с англ. В.Н. Задкова; под ред. С.А. Ахмановой. – М.: Наука, 1990. – 176 с.
11. LAMMPS Molecular dynamics simulator. Режим доступа: [www.url: http://lammps.sandia.gov](http://lammps.sandia.gov). – 15.08.2021.
12. **Nosé, S.A.** Molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble / S.A. Nosé // Molecular Physics. – 1984. – V. 52. – I. 2. – P. 255-268. DOI: 10.1080/00268978400101201.
13. **Verlet, L.** Computer «experiments» on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules / L. Verlet // Physical Review. – 1967. – V. 159. – I. 1. – P. 98-103. DOI: 10.1103/PhysRev.159.98.
14. **Mendelev, M.I.** Development of an interatomic potential for the simulation of defects, plasticity, and phase transformations in titanium / M.I. Mendelev, T.L. Underwood, G.J. Ackland // Journal of Chemical Physics. – 2016. – V.145. – I. 15. – P.154102-1-154102-11. DOI: 10.1063/1.4964654.
15. **Mendelev, M.I.** Development of an interatomic potential for the simulation of phase transformations in zirconium / M.I. Mendelev, G.J. Ackland // Philosophical Magazine Letters. – 2007. – V. 87. – I. 5. – P. 349-359. DOI: 10.1080/09500830701191393.
16. **Finnis, M.W.** A simple empirical N-body potential for transition metals / M.W. Finnis, J.E. Sinclair. // Philosophical Magazine A. – 1984. – V. 50. – I. 1. – P. 45-55. DOI: 10.1080/01418618408244210.
17. Interatomic potentials repository. Режим доступа: [www.url: https://www.ctcms.nist.gov/potentials/](https://www.ctcms.nist.gov/potentials/). – 05.09.2021. DOI: 10.18434/m37.
18. **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.
19. **Honeycutt, J.D.** Molecular-dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters / J.D. Honeycutt, H.C. Andersen // *Journal of Chemical Physics*. – 1987. – V. 91. – I. 19. – P. 4950-4963. DOI: 10.1021/j100303a014.
20. **Qi, Y.** Melting and crystallization in *Ni* nano-clusters: the mesoscale regime / Y. Qi, T. Çağın, W.L. Johnson, W.A. Goddard // *Journal of Chemical Physics*. – 2001. – V. 115. – I. 1. – P. 385-394. DOI: 10.1063/1.1373664.
21. **Самсонов, В.М.** О влиянии скоростей нагрева и охлаждения на плавление и кристаллизацию металлических нанокластеров / В.М. Самсонов, И.В. Талызин, М.В. Самсонов // *Журнал технической физики*. – 2016. – Т. 86. – Вып.6. – С. 149-152.
22. **Гафнер, С.Л.** Моделирование процессов структурообразования нанокластеров меди в рамках потенциала сильной связи. / С.Л. Гафнер, Л.В. Редель, Ю.Я. Гафнер // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 2009. – Т. 135. – Вып.5. – С. 899-916.
23. **Гафнер, Ю.Я.** Формирование структуры нанокластеров золота при процессах кристаллизации / Ю.Я. Гафнер, Ж.В. Головенько, С.Л. Гафнер // *Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 2013. – Т. 143. – Вып.2. – С. 288-305.
24. **Гафнер, С.Л.** Структурные переходы в малых кластерах никеля / С.Л. Гафнер, Л.В. Редель, Ж.В. Головенько и др. // *Письма в Журнал экспериментальной и теоретической физики*. – 2009. – Т. 89. – Вып.7. – С. 425-431.
25. **Сдобняков, Н.Ю.** О взаимосвязи между размерными зависимостями температур плавления и кристаллизации для металлических наночастиц. / Н.Ю. Сдобняков, Д.Н. Соколов, А.Н. Базулев и др. // *Расплавы*. – 2012. – № 5. – С. 88-94.
26. **Физические величины. Справочник** / под ред. И.С. Григорьева, Е.З. Мейлихова. – М.: Энергия. 1991. – 1232 с.
27. **Самсонов, В.М.** Комплексный подход к атомистическому моделированию размерных зависимостей температуры и теплоты плавления наночастиц кобальта: молекулярная динамика и метод Монте-Карло / В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков, И.В. Талызин и др. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2019. – № 12. – С. 31-35. DOI: 10.1134/S1028096019120264.
28. **Ершов, П.М.** Исследование размерных зависимостей температур плавления и кристаллизации и удельной избыточной поверхностной энергии наночастиц никеля вблизи фазового перехода плавление/кристаллизация / П.М. Ершов, А.Ю. Колосов, В.С. Мясниченко и др. // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2018. – Вып. 10. – С. 242-251. DOI: 10.26456/pcascnm/2018.10.242.

References:

1. Smolanov N.A., Pan'kin N.A. Vliyaniye ionno-plazmennoy obrabotki na mekhanicheskiye svoystva izdeliy dlya proizvodstva kabelya [The influence of ion-plasma treatment on the mechanical properties of products for cable production], *Vestnik Samarskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. Seriya fiziko-matematicheskie nauki* [Bulletin of the Samara State Technical University. Series of physical and mathematical sciences.], 2004, issue 27, pp. 175-178. DOI: 10.14498/vsgtu299. (In Russian).
2. Eckstein W. Computer simulation of ion-solid interactions, *Springer Series in Materials Science*, vol. 10. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 1991, XI, 296 p. DOI: 10.1007/978-3-642-73513-4.
3. Matveev V.I., Kochkin S.A. Energy spectra and temperature distributions of clusters produced during ion-beam sputtering of metals, *Technical Physics*, 2004, vol. 49, issue 3, pp. 345-351. DOI: 10.1134/1.1688423.
4. Makarov G.N. Extreme processes in clusters impacting on a solid surface, *Physics-Uspokhi*, 2006, vol. 49, issue 2, pp. 117-166. DOI: 10.3367/UFNr.0176.200602a.0121.
5. Smirnov B.M. Processes involving clusters and small particles in a buffer gas, *Physics-Uspokhi*, 2011, vol. 54, issue 6, pp. 691-721. DOI: 10.3367/UFNr.0181.201107b.0713.
6. Liu S.-R., Zhai H.-J., Castro M., Wang L.-S. Photoelectron spectroscopy of Ti_n^- clusters ($n=1-130$), *Journal of Chemical Physics*, 2003, vol. 118, issue 5, pp. 2108-2115. DOI: 10.1063/1.1531999.
7. Sakurai M., Watanabe K., Sumiyama K., Suzuki K. Magic numbers in transition metals (*Fe, Ti, Zr, Nb* and *Ta*) clusters observed by time-flight mass spectrometry, *Journal of Chemical Physics*, 1999, vol. 111, issue 1, pp. 235-238. DOI: 10.1063/1.479268.
8. Pan'kin N.A. Structure of Ti_N ($N=6-15$) titanium cluster isomers, *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 2014, vol. 118, issue 6, pp. 856-862. DOI: 10.1134/S106377611405015X.

9. Mikhailov E.A., Kosilov A.T. Atomic structure of Pd_n ($4 \leq n \leq 15$) nanoclusters, *Physics of the Solid State*, 2010, vol. 52, Issue. 2, pp. 426-430. DOI: 10.1134/S1063783410020332.
10. Heermann D. *Computer Simulation Methods in Theoretical Physics*, 2nd ed. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 1990, XII, 145 p. DOI: 10.1007/978-3-642-75448-7.
11. LAMMPS Molecular dynamics simulator. Available at: [www.url: http://lammps.sandia.gov](http://lammps.sandia.gov) (accessed 15.08.2021).
12. Nosé S.A. Molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble, *Molecular Physics*, 1984, vol. 52, issue 2, pp. 255-268. DOI: 10.1080/00268978400101201.
13. Verlet L. Computer «experiments» on classical fluids. I. Thermodynamical properties of Lennard-Jones molecules, *Physical Review*, 1967. vol. 159, issue 1, pp. 98-103. DOI: 10.1103/PhysRev.159.98.
14. Mendelev M.I., Underwood T.L., Ackland G.J. Development of an interatomic potential for the simulation of defects, plasticity, and phase transformations in titanium, *Journal of Chemical Physics*, 2016, vol. 145, issue 15. pp. 154102-1-154102-11. DOI: 10.1063/1.4964654.
15. Mendelev M.I., Ackland G.J. Development of an interatomic potential for the simulation of phase transformations in zirconium, *Philosophical Magazine Letters*, 2007, vol. 87, issue 5, pp. 349-359. DOI: 10.1080/09500830701191393.
16. Finnis M.W., Sinclair J.E. A simple empirical N-body potential for transition metals, *Philosophical Magazine A*, 1984, vol. 50, issue 1, pp. 45-55. DOI: 10.1080/01418618408244210.
17. Interatomic potentials repository. Available at: <https://www.ctcms.nist.gov/potentials/> (accessed 05.09.2021). DOI: 10.18434/m37.
18. 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.
19. Honeycutt J.D., Andersen H.C. Molecular-dynamics study of melting and freezing of small Lennard-Jones clusters, *Journal of Chemical Physics*, 1987, vol. 91, issue 19, pp. 4950-4963. DOI: 10.1021/j100303a014.
20. Qi Y., Çağın T., Johnson W.L., Goddard W.A. Melting and crystallization in *Ni* nano-clusters: the mesoscale regime, *Journal of Chemical Physics*, 2001, vol. 115, issue 1, pp. 385-394. DOI: 10.1063/1.1373664.
21. Samsonov V.M., Talyzin I.V., Samsonov M.V. On the effect of heating and cooling rates on the melting and crystallization of metal nanoclusters, *Technical Physics*, 2016, vol. 61, issue 6, pp. 946-949. DOI: 10.1134/S1063784216060207.
22. Gafner S.L., Redel L.V., Gafner Yu.Ya. Simulation of the processes of structuring of copper nanoclusters in terms of the tight-binding potential, *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 2009, vol. 108, issue 5, pp. 784-799. DOI: 10.1134/S1063776109050070.
23. Gafner Yu.Ya., Goloven'ko Zh.V., Gafner S.L. Formation of the structure of gold nanoclusters during crystallization *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 2013, vol. 116, issue 2, pp. 252-265. DOI: 10.1134/S106377611302009X.
24. Gafner S.L., Redel' L.V., Goloven'ko Zh.V. et al. Structural transitions in small nickel clusters, *Journal of Experimental and Theoretical Physics Letters*, 2009, vol. 89, issue 7, pp. 364-369. DOI: 10.1134/S0021364009070121.
25. Sdobnyakov N.Yu., Sokolov D.N., Bazulev A.N. et al. Relation between the size dependences of the melting and crystallization temperatures of metallic nanoparticles, *Russian Metallurgy (Metally)*, 2013, no. 2, pp. 100-105. DOI: 10.1134/S0036029513020110.
26. *Fizicheskie velichiny. Spravochnik* [Physical quantities. Handbook], ed. by I.S. Grigor'eva, E.Z. Mejlikhova, Moscow, Energiya Publ., 1991, 1232 p. (In Russian).
27. Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Yu., Talyzin I.V. et al. Complex approach to atomistic simulation of the size dependences of the temperature and the heat of melting of *Co* nanoparticles: molecular dynamics and Monte Carlo method, *Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques*, 2019, vol. 13, no. 6, pp. 1185-1188. DOI: 10.1134/S1027451019060478.
28. Ershov P.M., Kolosov A.Yu., Myasnichenko V.S. et al. Issledovanie razmernykh zavisimostej temperatur plavleniya i kristallizatsii i udel'noj izbytochnoj poverkhnostnoj energii nanochastits nikelya vblizi fazovogo perekhoda plavlenie/kristallizatsiya [Investigation of size dependences of melting and crystallization temperatures and specific excess surface energy of nickel nanoparticles under melting/crystallization phase transition], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov* [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials], 2018, issue 10, pp. 242-251. DOI: 10.26456/pcascnm/2018.10.242. (In Russian).

**CHANGE IN THE STRUCTURE OF TITANIUM NANOCLUSTERS UNDER THERMAL
EXPOSURE: MOLECULAR DYNAMIC SIMULATION**

N.A. Pan'kin

Ogarev Mordovia State University, Saransk, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.580

Abstract: Investigation of the structure of nanoclusters at different temperatures is an urgent task of modern materials science. This fact is due to the prospect of their application in the creation of materials with unique physical, mechanical, chemical and operational properties. Computer simulation was carried out by the method of classical molecular dynamics in the LAMMPS software package. To describe the interatomic interaction in the cluster, a modification of the Finnis-Sinclair many-body potential was used. The structure of titanium nanoclusters of various sizes has been studied. They are obtained at various cooling rates from the liquid state. An increase in the cooling rate leads to the formation of a subblock structure and an increase in the number of atoms with a disordered environment. They are due to the fact that high cooling rates impede the equilibrium process of rearrangement of the atomic structure with the formation of long-range order. No regions with an icosahedral structure were found. It is shown that the crystallization temperature and binding energy decrease with decreasing nanocluster size. An increase in the cooling rate increases the temperature difference between the start and end points of crystallization, respectively. The simulation results indicate a less pronounced dimensional dependence of the crystallization temperature – its estimated value for a macroscopic system (810 K) is much lower than the value for bulk titanium (1940 K).

Keywords: nanocluster, binding energy, crystallization temperature, cooling rate, structure, molecular dynamics method.

Панькин Николай Александрович – к.ф.-м.н., доцент, доцент кафедры физики твердого тела ФГБОУ ВО «Национальный исследовательский Мордовский государственный университет имени Н.П. Огарева»

Nikolay A. Pan'kin – Ph. D., Docent, Department of Solid State Physics, National Research N.P. Ogarev Mordovia State University

Поступила в редакцию/received: 29.08.2021; после рецензирования/revised: 27.09.2021; принята/accepted 02.10.2021.