

Структурные превращения в бинарных наночастицах Ti-V: размерный эффект и эффект изменения состава

К.Г. Савина, А.Д. Веселов, Р.Е. Григорьев, С.А. Вересов, П.М. Ершов, Д.Р. Зорин,
Н.Ю. Сдобняков

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

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.532

Аннотация: Рассмотрены процессы структурообразования в бинарных наночастицах *Ti-V*, а также факторы, влияющие на процесс кристаллизации. В качестве объектов исследования выступали бинарные наночастицы *Ti-V*, содержащие $N=200, 400, 800, 1520, 3000$ и 5000 атомов, различного состава. Компьютерный эксперимент проводился методом молекулярной динамики. Межатомное взаимодействие описывалось потенциалом сильной связи. По результатам серий компьютерных экспериментов было установлено, процесс кристаллизации бинарных наночастиц *Ti-V* существенно зависит как от их размера, так и от соотношения компонентов. С увеличением размера наночастиц наблюдается рост температуры кристаллизации, при этом соотношение компонентов оказывает значительное влияние на формирование кристаллических фаз. Минимальные температуры кристаллизации зафиксированы при соотношениях титана и ванадия 25-75% и 50-50%. Более крупные наночастицы также демонстрируют выраженную структурную сегрегацию, при которой доминируют ГЦК и ГПУ фазы в зависимости от соотношения титана и ванадия. Наблюдаемая тенденция к образованию многослойной луковичной (onion-like) структуры указывает на существование более сложного процесса структурообразования, чем поверхностная сегрегация.

Ключевые слова: метод молекулярной динамики, потенциал сильной связи, бинарные наночастицы, титан, ванадий, плавление, кристаллизация.

1. Введение

Исследование структурных превращений в наночастицах является одной из центральных задач современной науки о материалах, поскольку наноматериалы обладают уникальными свойствами, которые существенно отличаются от свойств их объемных аналогов. Одним из ключевых факторов, определяющих эти свойства, выступает размерный эффект, оказывающий значительное влияние на термодинамическое и кинетическое поведение наночастиц [1]. В частности, в бинарных системах, размерный эффект может приводить к формированию новых фаз и структур, которые не наблюдаются в соответствующих объемных материалах [2]. Наноразмерные эффекты приводят к изменению температуры фазовых переходов, изменению координационного числа атомов, и т.д. [3, 4].

Наносплавы на основе титана и ванадия представляют значительный научный интерес благодаря их высокой чувствительности к параметрам компьютерного моделирования в сравнении с изученными нами ранее бинарными системами [5, 6]. Эти материалы демонстрируют широкий

спектр структурных и фазовых переходов, которые зависят от таких факторов, как размер наночастиц и состав сплава. Особую важность приобретает детальное изучение поведения $Ti-V$ наночастиц при варьировании условий моделирования, так как это позволяет глубже понять механизмы их структурной организации, динамики фазовых переходов и адаптации к внешним воздействиям. Варьирование размеров частиц и их состава не только раскрывает новые аспекты их поведения на наноуровне, но и открывает возможности для целенаправленной оптимизации их физических и химических свойств. Ранее нами методом молекулярной динамики были исследованы закономерности структурообразования в бинарных [7-9] и тернарных [10, 11] наночастицах на основе титана. Исследование современного состояния изучения физико-химических свойств металлических наночастиц показывает, что бинарный комплекс $Ti-V$ обычно встречается в составе тернарных наночастиц или даже многокомпонентных систем [12-18]. В качестве самостоятельного объекта изучения наночастицы $Ti-V$ остаются малоизученными, несмотря на их значительный практический потенциал, например, в качестве материала для поглощения водорода [19, 20].

В данной работе предпринята попытка установить, описать и сравнить специфические закономерности структурообразования в бинарных наночастицах $Ti-V$, определить основные факторы, влияющие на процесс кристаллизации при изменении состава и размера наночастиц. В отличие от [4], в данной работе был использован модернизированный алгоритм МД, апробированный ранее в [21]. Использование МД с мягким стохастическим термостатом Нозе-Гувера [22, 23], который включает добавление случайного шума, что существенно улучшило эргодичность системы. Это позволило уточнить результаты моделирования, в частности, точно определить значения температур кристаллизации и выявить закономерности кристаллизации в данной системе. Такой подход обеспечивает более реалистичное и надежное представление фазовых переходов и структурных свойств.

2. Постановка задачи и методика эксперимента

В качестве объектов исследования были выбраны бинарные наночастицы $Ti-V$, содержащие 200, 400, 800, 1520, 3000 и 5000 атомов. Для исследования использовались наночастицы различного состава, причем соотношения компонентов варьировались следующим образом (в процентах): 0-100, 25-75, 50-50, 75-25, 100-0. Компьютерное моделирование проводилось методом молекулярной динамики (МД) с использованием авторского программного обеспечения MDsym [21].

В ходе эксперимента исследуемые бинарные наночастицы (см. рис. 1) подвергались нагреванию до температуры, превышающей

температуру плавления более тугоплавкого компонента системы на 50 К. После этого образцы охлаждались до 0,1 К. Время шага в МД-эксперименте составляло 1 фс, скорость нагрева и охлаждения – 0,6 К/пс. Для описания межатомного взаимодействия применялся многочастичный потенциал сильной связи [24]. Перекрестные параметры были рассчитаны по модифицированному правилу Лоренца-Бертло [25]. Параметры потенциала приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Параметры потенциала сильной связи.

Металл	A , эВ	ζ , эВ	ρ	q	r_0 , Å
$V-V$	0,2572	2,3126	6,8543	2,1886	2,6223
$Ti-V$	0,1977	2,0466	7,7372	2,2893	2,7643
$Ti-Ti$	0,1519	1,8112	8,62	2,39	2,9062

Для анализа структуры наночастиц и выявления кристаллических фаз (ГЦК, ГПУ, ОЦК и т.д.) использовался программный комплекс OVITO [26], который осуществлял идентификацию фаз методом сопоставления полиэдрических шаблонов. Этот метод основан на поочередном наложении локальной окрестности атома на каждую из идеальных геометрических структур, что позволяло точно определять тип кристаллической фазы.

3. Результаты и обсуждение

Определение закономерностей структурообразования и термодинамических характеристик наночастиц, таких как температура кристаллизации, является ключевым аспектом в изучении наноматериалов. Эти параметры оказывают прямое влияние на физические свойства и потенциальное применение наночастиц в различных областях науки и техники. Температура кристаллизации, в частности, играет важную роль в стабильности наноструктур и их способности переходить в кристаллическое состояние.

Таблица 2. Температура кристаллизации бинарных наночастиц $Ti-V$ различного размера и состава.

N	Состав $Ti-V$, %				
	0-100	25-75	50-50	75-25	100-0
200	640 К	590 К	592 К	657 К	820 К
400	654 К	655 К	640 К	700 К	820 К
800	674 К	650 К	635 К	725 К	855 К
1520	690 К	670 К	670 К	730 К	870 К
3000	720 К	685 К	680 К	745К	880 К
5000	740 К	710 К	670 К	755К	880К

Понимание взаимосвязи между размером наночастиц, их составом и температурой кристаллизации позволяет управлять процессами кристаллизации, что критически важно для разработки новых материалов с заданными свойствами. Полученные данные для температур кристаллизации рассматриваемых наночастиц приведены в Таблице 2. Пример типичных калорических зависимостей представлен также на рис. 1 для трех размеров наночастиц с соотношением компонент 25-75%. Для малых размеров идентификация фазового перехода и определение температуры кристаллизации по калорической кривой может быть весьма затруднительным. В этом случае значение температуры дополнительно уточнялось (см. рис. 1 а) с помощью программного комплекса OVITO [26].

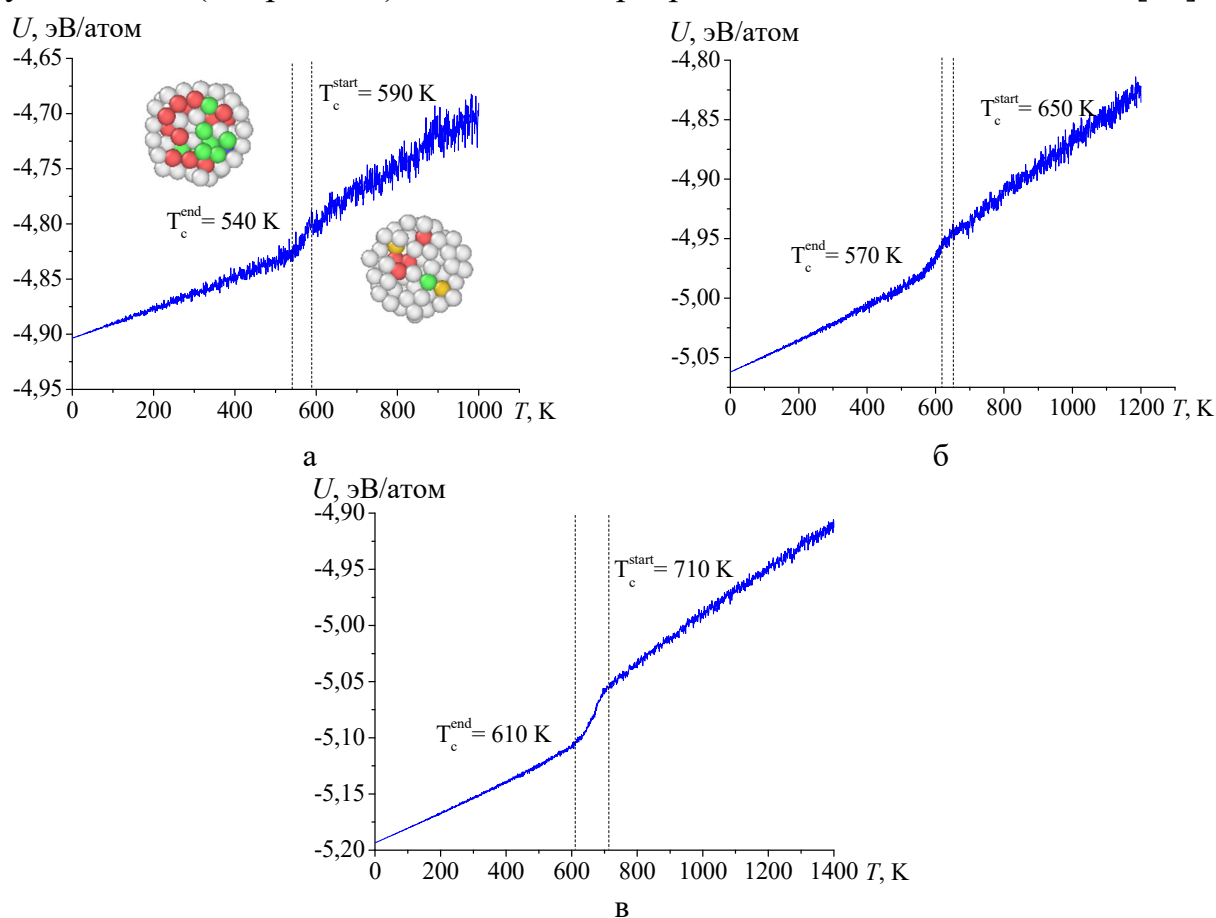


Рис. 1. Зависимости потенциальной части удельной внутренней энергии от температуры для наносистемы $Ti-V$ с соотношением компонентов 25-75% различного размера: а – 200 атомов, б – 800 атомов, в – 5000 атомов.

Температура кристаллизации варьируется в зависимости от размера наночастиц и их состава. С увеличением числа атомов наблюдается рост температуры кристаллизации для всех соотношений $Ti-V$. Соотношение компонентов титана и ванадия также оказывает значительное влияние на температуру кристаллизации. Минимальные значения температуры кристаллизации зафиксированы при соотношении компонентов 25-75% и

50-50% $Ti-V$. По мере увеличения доли титана в наночастицах, температура кристаллизации возрастает. Например, для наночастиц, содержащих 5000 атомов, температура кристаллизации увеличивается от 670 К при составе 50-50% до 880 К при составе 100-0% Ti .

На рис. 2 показаны конечные конфигурации наночастиц, полученные после кристаллизации. Наблюдается поверхностная сегрегация атомов титана. В качестве примера на рис. 2 также представлены сечения бинарных наночастиц. По мере увеличения размера наночастиц фиксируются небольшие области, состоящие из атомов ванадия, окруженные атомами титана. Можно предположить, что в дальнейшем может сформироваться более сложная структура, чем ядро-оболочка, как, например, многослойная «onion-like» структура.

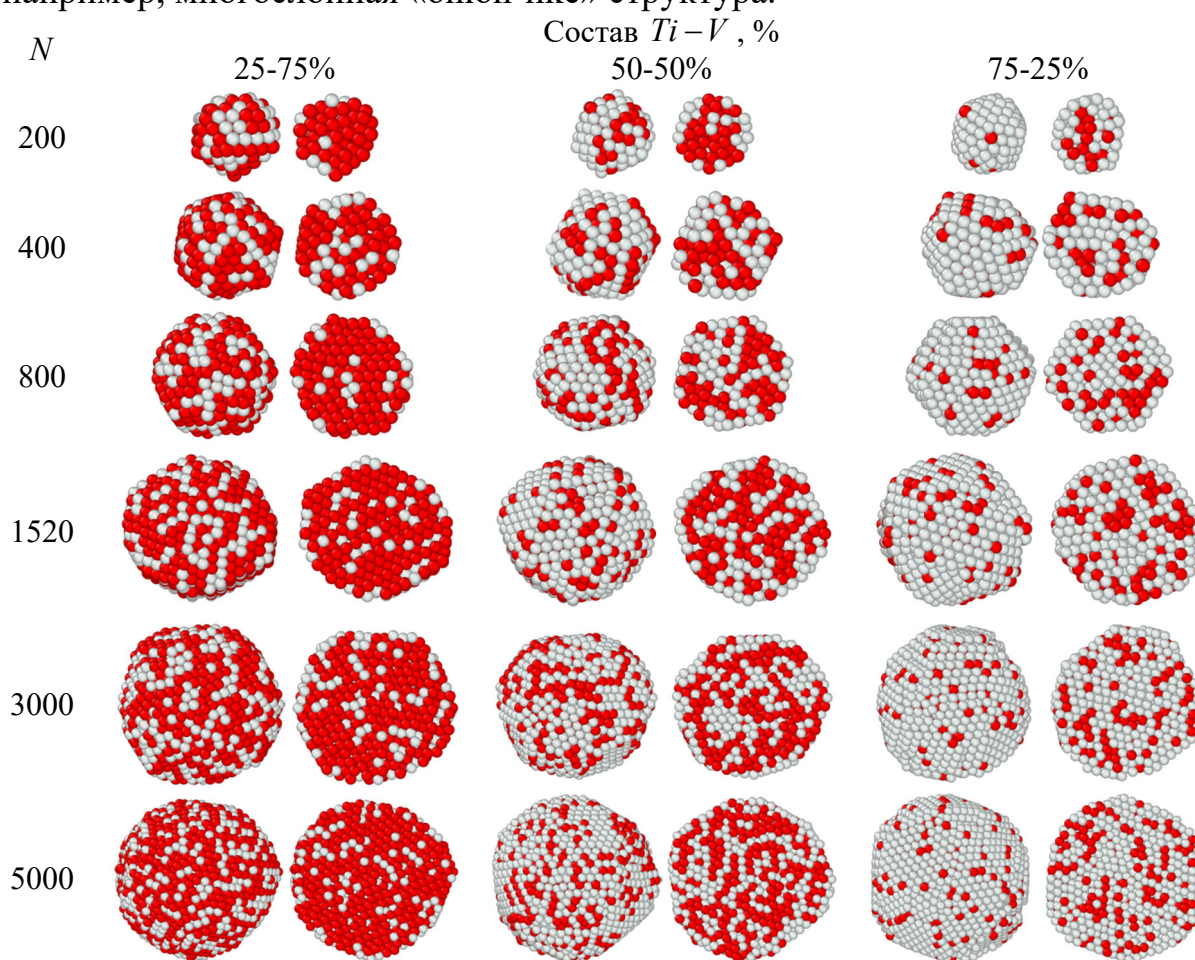


Рис. 2. Конечные конфигурации бинарных наночастиц $Ti-V$ различного состава, содержащие $N=200, 400, 800, 1520, 3000$ и 5000 атомов (левый столбец – объемные конфигурации, правый столбец – сечение плоскостью). Светло-серые атомы – титан, красные – ванадий.

С целью более детального рассмотрения процессов кристаллизации наночастицы исследовались на наличие кристаллических фаз (см. рис. 3) с использованием метода сопоставления полиэдрических шаблонов. Малые наночастицы ($N = 200, 400$) для всех составов имеют большее количество

неупорядоченных атомов. Форма малых наночастиц ближе к сферической, но с заметными отклонениями, вызванными небольшим числом атомов. В этой области наночастицы не имеют четко выраженных граней или плоскостей, что характерно для наночастиц с меньшими размерами. Это связано с высокой долей поверхностных атомов, которые еще не организовались в кристаллические структуры.

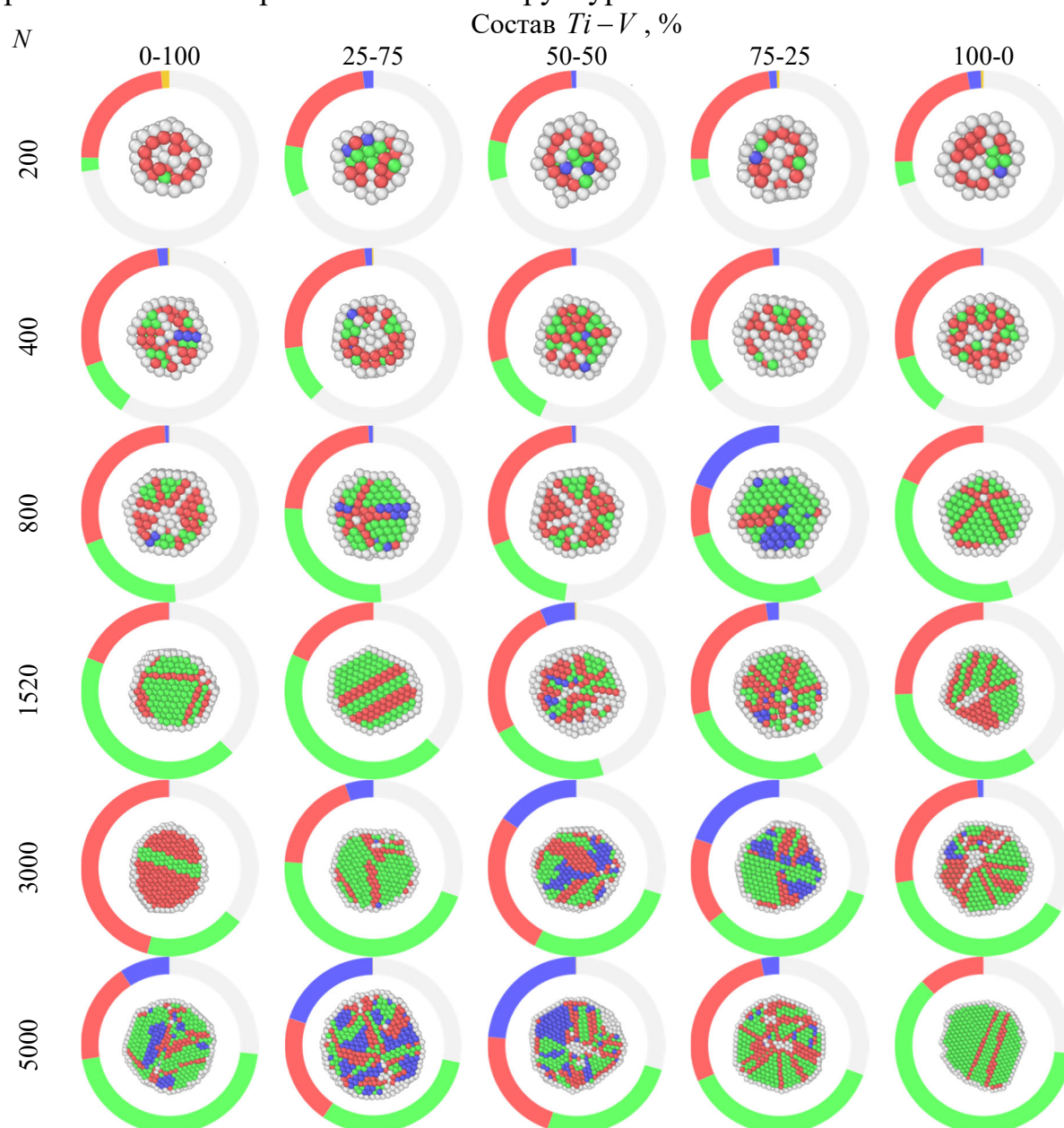


Рис. 3. Конечные конфигурации бинарных наночастиц $Ti-V$ различного состава, содержащие $N=200, 400, 800, 1520, 3000$ и 5000 атомов в сечении плоскостью. Цветовое обозначение атомов соответствует упорядоченным фазам: зеленые – ГЦК, красные – ГПУ, синие – ОЦК, желтые – ИК ядра, белые – нераспознанные.

Состав и размер оказывают довольно сильное влияние на структуру частиц. Так при высоком содержании ванадия наблюдается

доминирование ГЦК фазы, тогда как при высоком содержании титана доминирует ГПУ структура. В системах с равным содержанием металлов или близким к 50-50% проявляется комбинация фаз, включая ОЦК структуру, что связано с попыткой системы достичь термодинамически устойчивого состояния. ОЦК структура, как видно из рис. 3, формируется для всех размеров с составом 75-25% и для всех составов с размером 5000 атомов (кроме чистого титана, образующего в основном ГЦК фазу). Фазовая сегрегация усиливается с увеличением размера частиц, так как атомы начинают организовываться в различные области кристаллических структур, что минимизирует общую энергию системы.

4. Заключение

В заключение, проведенное исследование показало, что процесс кристаллизации бинарных наночастиц $Ti-V$ существенно зависит как от их размера, так и от соотношения компонентов. С увеличением размера наночастиц наблюдается рост температуры кристаллизации, при этом соотношение компонентов оказывает значительное влияние на формирование кристаллических фаз. Минимальные температуры кристаллизации зафиксированы при соотношениях титана и ванадия 25-75% и 50-50%, что свидетельствует о влиянии межатомного взаимодействия на процесс структурообразования.

Анализ конечных конфигураций показал, что малые наночастицы (200-400 атомов) содержат больше неупорядоченных атомов, тогда как более крупные (5000 атомов) демонстрируют выраженную фазовую сегрегацию, при которой доминируют ГЦК и ГПУ фазы в зависимости от соотношения титана и ванадия. Наблюдаемая тенденция к образованию многослойной структуры «onion-like» указывает на вероятность более сложных процессов структурообразования в будущем.

Таким образом, система бинарных наночастиц $Ti-V$ демонстрирует высокую чувствительность к параметрам компьютерного эксперимента, таким как начальная конфигурация наночастиц, их размер и состав. Ранее нами уже рассматривалось влияние скорости нагрева и охлаждения на процесс структурообразования [11, 27], однако полученные результаты указывают на необходимость дальнейшего более детального изучения для оптимизации условий кристаллизации и получения стабильных структур.

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

Библиографический список:

1. 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.
2. **Murray, J.L.** The Ti–V (titanium–vanadium) system / J.L. Murray // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. – 1981. – V. 2. – I. 1. – P. 48–55. DOI: 10.1007/BF02873703.
3. **Самсонов, В.М.** Сравнительный анализ размерной зависимости температур плавления и кристаллизации наночастиц серебра: молекулярная динамика и метод Монте-Карло / В.М. Самсонов, Н.Ю. Сдобняков, В.С. Мясниченко и др. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования*. – 2018. – № 12. – С. 65-69. DOI: 10.1134/S0207352818120168.
4. **Мясниченко, В.С.** Закономерности структурообразования в биметаллических наночастицах с разной температурой кристаллизации / В.С. Мясниченко, П.М. Ершов, К.Г. Савина и др. // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2021. – Вып. 13. – С. 568-579. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.568.
5. **Сдобняков, Н.Ю.** Моделирование процессов коалесценции и спекания в моно- и биметаллических наносистемах. Сдобняков, В.С. Мясниченко и др. // *Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные. Монография* / Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов, С.С. Богданов. – Тверь: Издательство Тверского государственного университета, 2021. – 168 с. DOI: 10.26456/skb.2021.168.
6. **Богданов, С.С.** Закономерности структурообразования в бинарных наночастицах ГЦК металлов при термическом воздействии: атомистическое моделирование. Монография / С.С. Богданов, Н.Ю. Сдобняков. – Тверь: Издательство Тверского государственного университета, 2023. – 143 с.
7. **Мясниченко, В.С.** Зависимость температуры стеклования биметаллических кластеров на основе титана от скорости охлаждения / В.С. Мясниченко, П.М. Ершов, Д.Н. Соколов и др. // *Фундаментальные проблемы современного материаловедения*. – 2020. – Т. 17. – № 3. – С. 355-362. DOI: 10.25712/ASTU.1811-1416.2020.03.012.
8. **Myasnichenko, V.S.** Simulation of crystalline phase formation in titanium-based bimetallic clusters / V.S. Myasnichenko, N.Yu. Sdobnyakov, P.M. Ershov et al. // *Journal of Nano Research*. – 2020. – V. 61. – P. 32-41. DOI: 10.4028/www.scientific.net/JNanoR.61.32.
9. **Савина, К.Г.** Проблема получения кристаллических фаз в процессе охлаждения бинарных наночастиц Au-Co и Ti-V / К.Г. Савина, Р.Е. Григорьев, А.Д. Веселов, С.С. Богданов, П.М. Ершов, С.А. Вересов, Д.Р. Зорин, В.С. Мясниченко, Н.Ю. Сдобняков // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2023. – Вып. 15. – С. 543-553. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.543.
10. **Мясниченко, В.С.** Размерный эффект и структурные превращения в тернарных наночастицах Ti_x-Al_{96-x}-V / В.С. Мясниченко, П.М. Ершов, С.А. Вересов, А.Н. Базулев, Н.Ю. Сдобняков // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2023. – Вып. 15. – С. 495-506. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.495.
11. **Sdobnyakov, N.Yu.** Effect of cooling rate on structural transformations in Ti–Al–V nanoalloy: molecular dynamics study / N.Yu. Sdobnyakov, V.M. Samsonov, V.S. Myasnichenko et al. // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2021. – V. 2052. – Art. № 012038. – 4 p. DOI: 10.1088/1742-6596/2052/1/012038.
12. **Chen, T.** Promoting the low temperature activity of Ti–V–O catalysts by premixed flame synthesis / T. Chen, H. Lin, B. Guan et. al. // *Chemical Engineering Journal*. – 2016. – V. 296. – P. 45-55. DOI: 10.1016/j.cej.2015.08.115.
13. **Wan, C.** Synchrotron EXAFS and XRD studies of Ti–V–Cr hydrogen absorbing alloy / C. Wan, X. Ju, Y. Qi et. al. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2010. – V. 35. – I. 7. – P. 2915-2920. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.05.034.
14. **Liu, T.** Enhanced hydrogen storage properties of Mg–Ti–V nanocomposite at moderate temperatures / T. Liu, C. Chen, H. Wang et. al. // *The Journal of Physical Chemistry C*. – 2014. – V. 118. – I. 39. – P. 22419-22425. DOI: 10.1021/jp5061073.
15. **Yang, X.** A novel and high-strength Ti–Al–V–Fe alloy prepared by spark plasma sintering / X. Yang, Z. Zhang, B. Wang et al. // *Powder Metallurgy*. – 2021. – V. 64. – I. 5. – P. 387-395. DOI: 10.1080/00325899.2021.1915609.
16. **Li, Y.** Thermal stability and in vitro bioactivity of Ti–Al–V–O nanostructures fabricated on Ti6Al4V alloy / Y. Li, D. Ding, C. Ning et. al. // *Nanotechnology*. – 2009. – V. 20. – I. 6. – Art. № 065708. – 6 p. DOI: 10.1088/0957-4484/20/6/065708.
17. **Salek, G.** Polyol synthesis of Ti–V₂O₅ nanoparticles and their use as electrochromic films / G. Salek, B. Bellanger, I. Mjejri et al. // *Inorganic Chemistry*. – 2016. – V. 55. – I. 19. – P. 9838–9847. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b01662.
18. **Abdul, J.M.** Microstructure and hydrogen storage characteristics of rhodium substituted Ti–V–Cr alloys / J.M. Abdul, S.K. Kolawole, G.A. Salawu // *JOM*. – 2021. – V. 73. – I. 12. – P. 4112-4118. DOI: 10.1007/s11837-021-04952-z.

19. **Suwarno, S.** Selective hydrogen absorption from gaseous mixtures by BCC Ti-V alloys / S. Suwarno, Y. Gosselin, J.K. Solberg et al. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2012. – V. 37. – I. 5. – P. 4127-4138. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.11.100.
20. **Züttel, A.** Fuels – hydrogen storage | Hydrides / A. Züttel // In book: *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*. – Amsterdam: Elsevier, 2009. – P. 440-458. DOI: 10.1016/B978-044452745-5.00325-7.
21. **Сдобняков, Н.Ю.** Комплексный подход к моделированию плавления и кристаллизации в пятикомпонентных металлических наночастицах: молекулярная динамика и метод Монте-Карло / Н.Ю. Сдобняков, А.Ю. Колосов, Д.Н. Соколов и др. // *Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур и наноматериалов*. – 2023. – Вып. 15. – С. 589-601. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.589.
22. **Leimkuhler, B.** A Gentle stochastic thermostat for molecular dynamics / B. Leimkuhler, E. Noorizadeh, F. Theil // *The Journal of Statistical Physics*. – 2009. – V. 135. – P. 261-277. DOI: 10.1007/s10955-009-9734-0.
23. **Samoletov, A.A.** Thermostats for «slow» configurational modes / A.A. Samoletov, C.P. Dettmann, M.A.J. Chaplain // *The Journal of Statistical Physics*. – 2007. – V. 128. – P. 1321-1336. DOI: 10.1007/s10955-007-9365-2.
24. **Cleri, F.** Tight binding potentials for transition metals and alloys / F. Cleri, V. Rosato // *Physical Review B*. – 1993. – V. 48. – I. 1. – P. 22-33. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.22.
25. **Paz Borbón, L.O.** Computational studies of transition metal nanoalloys / L.O. Paz Borbón // *Doctoral Thesis accepted by University of Birmingham, United Kingdom*. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2011. – 155 p. DOI: 10.1007/978-3-642-18012-5.
26. **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.
27. **Sdobnyakov, N.Yu.** Simulation of phase transformations in titanium nanoalloy at different cooling rates / N.Yu. Sdobnyakov, V.S. Myasnichenko, C.-H. San et al. // *Materials Chemistry and Physics*. – 2019. – V. 238. – Art. № 121895. – 9 p. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.121895.

References:

1. 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.
2. Murray J.L. The Ti–V (titanium-vanadium) system, *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, 1981, vol. 2, issue 1, pp. 48-55. DOI: 10.1007/BF02873703.
3. Samsonov V.M., Sdobnyakov N.Yu., Myasnichenko V.S. et al. A Comparative analysis of the size dependence of the melting and crystallization temperatures in silver nanoparticles via the molecular dynamics and Monte-Carlo methods, *Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Technique*, 2018, vol. 12, no. 6, pp. 1206-1209. DOI: 10.1134/S1027451018050671.
4. Myasnichenko V.S., Ershov P.M., Savina K.G. et al. Zakonomernosti strukturoobrazovaniya v bimetallicheskih nanochastitsakh s raznoj temperaturoj kristallizatsii [Regularities of structure formation in bimetallic nanoparticles with different crystallization temperatures], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2021, issue 13, pp. 568-579. DOI: 10.26456/pcascnn/2021.13.568. (In Russian).
5. Sdobnyakov N.Yu., Kolosov A.Yu., Bogdanov S.S. *Modelirovanie protsessov koalestsentsii i spekaniya v mono- i bimetallicheskih nanosistemakh: monografiya* [Simulation of the processes of coalescence and sintering in mono- and bimetallic nanosystems: monograph]. Tver, Tver State University Publ., 2021, 168 p. DOI: 10.26456/skb.2021.168. (In Russian).
6. Bogdanov S.S., Sdobnyakov N.Yu. *Zakonomernosti strukturoobrazovaniya v binarnykh nanochastitsakh GTSK metallov pri termicheskom vozdeystvii: atomisticheskoe modelirovanie: monografiya* [Patterns of structure formation in binary nanoparticles of fcc metals under thermal influence: atomistic modeling: monograph]. Tver, Tver State University Publ., 2023, 143 p. (In Russian).
7. Myasnichenko V.S., Ershov P.M., Sokolov D.N. et al. Zavisimost' temperatury steklovaniya bimetallicheskih klasterov na osnove titana ot skorosti okhlazhdeniya [Dependence of glass transition temperature titanium-based bimetallic clusters on the cooling rate], *Fundamental'nye problemy sovremennogo materialovedeniya [Basic Problems of Material Science]*, 2020, vol. 17, no. 3, pp. 355-362. DOI: 10.25712/ASTU.1811-1416.2020.03.012. (In Russian).
8. Myasnichenko V.S., Sdobnyakov N.Yu., Ershov P.M. Simulation of crystalline phase formation in titanium-based bimetallic clusters, *Journal of Nano Research*, 2020, vol. 61, pp. 32-41. DOI: 10.4028/www.scientific.net/JNanoR.61.32.

9. Savina K.G., Grigoryev R.E., Veselov A.D. et al. Problema polucheniya kristallicheskikh faz v processe okhlazhdeniya binarnykh nanochastich Au-Co i Ti-V [The problem of obtaining crystalline phases during cooling binary nanoparticles Au-Co and Ti-V], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2023, issue 15, pp. 543-553. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.543. (In Russian).
10. Myasnichenko V.S., Ershov P.M., Veresov S.A. et al. Razmernyi effekt i strukturnye prevrashcheniya v ternarnykh nanochastitsakh $Ti_x-Al_{96-x}-V$ [Size effect and structural transformations in ternary nanoparticles $Ti_x-Al_{96-x}-V$], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2023, issue 15, pp. 495-506. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.495. (In Russian).
11. Sdobnyakov N.Yu., Samsonov V.M., Myasnichenko V.S. et al. Effect of cooling rate on structural transformations in Ti-Al-V nanoalloy: molecular dynamics study, *Journal of Physics: Conference Series*, 2021, vol. 2052, art. no. 012038, 4 p. DOI: 10.1088/1742-6596/2052/1/012038.
12. Chen T., Lin H., Guan B. et al. Promoting the low temperature activity of Ti-V-O catalysts by premixed flame synthesis, *Chemical Engineering Journal*, 2016, vol. 296, pp. 45-55. DOI: 10.1016/j.cej.2015.08.115.
13. Wan C., Ju X., Qi Y. et al. Synchrotron EXAFS and XRD studies of Ti-V-Cr hydrogen absorbing alloy, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2010, vol. 35, issue 7, pp. 2915-2920. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2009.05.034.
14. Liu T., Chen C., Wang H. et al. Enhanced hydrogen storage properties of mg-ti-v nanocomposite at moderate temperatures, *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, vol. 118, issue 39, pp. 22419-22425. DOI: 10.1021/jp5061073.
15. Yang X., Zhang Z., Wang B. et al. A novel and high-strength Ti-Al-V-Fe alloy prepared by spark plasma sintering, *Powder Metallurgy*, 2021, vol. 64, issue 5, pp. 387-395. DOI: 10.1080/00325899.2021.1915609.
16. Li Y., Ding D., Ning C. et al. Thermal stability and in vitro bioactivity of Ti-Al-V-O nanostructures fabricated on Ti6Al4V alloy, *Nanotechnology*, 2009, vol. 20, issue 6, art no. 065708, 6 p. DOI: 10.1088/0957-4484/20/6/065708.
17. Salek G., Bellanger B., Mjejri I. et al. polyol synthesis of Ti-V₂O₅ nanoparticles and their use as electrochromic films, *International Journal of Inorganic Chemistry*, 2016, vol. 55, issue 19, pp. 9838-9847. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.6b01662.
18. Abdul J.M., Kolawole S.K., Salawu G.A. Microstructure and hydrogen storage characteristics of rhodium substituted Ti-V-Cr alloys, *JOM*, 2021, vol. 73, issue 12, pp. 4112-4118. DOI: 10.1007/s11837-021-04952-z.
19. Suwarno S., Gosselin Y., Solberg J.K. et al. Selective hydrogen absorption from gaseous mixtures by BCC Ti-V alloys, *International Journal of Hydrogen Energy*, 2012, vol. 37, issue 5, pp. 4127-4138. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2011.11.100.
20. Züttel A. Fuels – hydrogen storage | Hydrides, *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources*, Amsterdam, Elsevier, 2009, pp. 440-458. DOI: 10.1016/B978-044452745-5.00325-7.
21. Sdobnyakov N.Yu., Kolosov A.Yu., Sokolov D.N. et al. Kompleksnyj podkhod k modelirovaniyu plavleniya i kristallizatsii v pyatikomponentnykh metallicheskih nanochastitsakh: molekulyarnaya dinamika i metod Monte-Karlo [Complex approach to the simulation of melting and crystallization in five-component metallic nanoparticles: molecular dynamics and the Monte Carlo method], *Fiziko-khimicheskie aspekty izucheniya klasterov, nanostruktur i nanomaterialov [Physical and chemical aspects of the study of clusters, nanostructures and nanomaterials]*, 2023, issue 15, pp. 589-601. DOI: 10.26456/pcascnn/2023.15.589. (In Russian).
22. Leimkuhler B., Noorizadeh E., Theil F. A Gentle stochastic thermostat for molecular dynamics, *The Journal of Statistical Physics*, 2009, vol. 135, pp. 261-277. DOI: 10.1007/s10955-009-9734-0.
23. Samoletov A.A., Dettmann C.P., Chaplain M.A.J. Thermostats for «slow» configurational modes, *The Journal of Statistical Physics*, 2007, vol. 128, pp. 1321-1336. DOI: 10.1007/s10955-007-9365-2.
24. Cleri F., Rosato V. Tight-binding potentials for transition metals and alloys, *Physical Review B*, 1993, vol. 48, issue 1, pp. 22-33. DOI: 10.1103/PhysRevB.48.22.
25. Paz Borbón L.O. *Computational studies of transition metal nanoalloys*. Doctoral Thesis accepted by University of Birmingham, United Kingdom. Berlin, Heidelberg, Springer-Verlag, 2011, 155 p. DOI: 10.1007/978-3-642-18012-5.
26. 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.
27. Sdobnyakov N.Yu., Myasnichenko V.S., San C.-H., et al. Simulation of phase transformations in titanium nanoalloy at different cooling rates, *Materials Chemistry and Physics*, 2019, vol. 238, art. no 121895, 9 p. DOI: 10.1016/j.matchemphys.2019.121895.

Structural transformations in binary Ti-V nanoparticles: size effect and effect of composition change

K.G. Savina, A.D. Veselov, R.E. Grigoryev, S.A. Veresov, P.M. Ershov, D.R. Zorin,
N.Yu. Sdobnyakov

Tver State University, Tver, Russia

DOI: 10.26456/pcascnn/2024.16.532

Abstract: The processes of the structure formation in *Ti-V* binary nanoparticles and the factors influencing the crystallization process are discussed. The objects of study were *Ti-V* binary nanoparticles containing N=200, 400, 800, 1520, 3000, and 5000 atoms with various compositions. The computer experiment was conducted using the molecular dynamics method. Interatomic interactions were described using the tight-binding potential. Based on a series of computer experiments, it was determined that the crystallization process of *Ti-V* binary nanoparticles is significantly dependent on both their size and component ratio. As the size of the nanoparticles increases, the crystallization temperature rises, and the component ratio has a substantial influence on the formation of crystalline phases. The lowest crystallization temperatures were observed at titanium-to-vanadium ratios of 25-75% and 50-50%. Larger nanoparticles also exhibit pronounced phase segregation, with FCC and HCP phases dominating depending on the titanium-to-vanadium ratio. The observed tendency to form a multilayered onion-like structure indicates a more complex structure formation process than surface segregation.

Keywords: molecular dynamics method, tight binding potential, binary nanoparticles, titanium, vanadium, melting, crystallization.

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

Веселов Алексей Дмитриевич – научный сотрудник кафедры общей физики, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

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

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

Ершов Павел Михайлович – научный сотрудник кафедры общей физики, ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

Зорин Данила Романович – студент 1 курса магистратуры кафедры общей физики ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет»

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

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

Alexei D. Veselov – Researcher, General Physics Department, Tver State University

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

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

Pavel M. Ershov – Researcher, General Physics Department, Tver State University

Danila R. Zorin – 1st year graduate student, General Physics Department, Tver State University

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

Поступила в редакцию/received: 21.08.2024; после рецензирования/revise: 16.09.2024; принята/accepted 17.09.2024.