

纳米铜团簇凝结规律的分子动力学研究*

杨全文 朱如曾†

(中国科学院力学研究所非线性力学国家重点实验室, 北京 100080)

(2004 年 8 月 20 日收到; 2005 年 1 月 21 日收到修改稿)

采用分子动力学方法对包含 147, 309 和 561 个原子数的液态纳米铜团簇凝结过程进行模拟研究, 结果表明降温速率及团簇原子数对凝结得到常温下的固态团簇结构有重要影响: 在模拟时间内, 降温速度越慢, 团簇原子数越少, 凝结得到铜团簇越倾向生成二十面体结构, 反之则倾向生成面心立方结构. 同时探讨了该现象的物理机理.

关键词: 铜团簇, 凝结, 结构, 分子动力学

PACC: 6146, 3640B

1. 引 言

纳米尺寸金属团簇包含数十个到数千个原子, 在催化和纳米电子器件方面具有潜在的应用前景^[1,2], 因而随着纳米科技的兴起, 对纳米金属团簇的结构与物理性质及其形成条件的研究近年来受到极大重视, 研究结果揭示了团簇结构和物理性质具有显著的尺寸效应^[3-7]. 20 世纪 70 年代在纳米金团簇中首次观察到不同于大块金属面心立方 (fcc) 结构的, 具有五重对称特征的二十面体 (Ih) 等结构^[8,9], 现在人们已明确认识到团簇中原子的排列可以不同于大块晶体中的原子排列, 并且与团簇的大小有关. 结构的这种变化原则上是因为不同结构团簇表面原子能量有明显差异, 随着表面/体积比的增大, 具有较低能量的表面原子排列足以补偿内部应变所引起能量的上升, 因而这种表面原子与内部原子对总能量的共同贡献导致不同尺寸团簇倾向生成不同的结构. Valkealahti^[10] 关于 Cu 团簇的结构稳定性的分子动力学 (MD) 模拟结果表明, 300K 的铜团簇在原子数 2500 个以下时, Ih 结构体系最稳定, 而 fcc 结构则是亚稳态结构, 原子数 2500 个以上, Ih 结构体系处于亚稳态, 而 fcc 结构是稳定结构. 这一结论得到 Reinhard 等^[11] 对接近热平衡条件下慢速气相凝聚法生成铜团簇的结构实验观察分析的证实.

但是正如 Reinhard^[12] 所指出: 在所有竞争的结构之间的能量之差是很小的, 因此团簇的实际结构不仅由尺寸决定, 还与温度等制备条件有关. 对于金属铜而言, 由于实际铜团簇的具体形成过程往往满足不了像 Reinhard^[11] 那样的准平衡条件, 因此可以预料, 实际 Cu 团簇的结构对尺寸的分布不会与 Valkealahti 的结论完全一致, 所以非平衡条件下形成 Cu 团簇的结构的研究显得特别重要.

本文旨在用 MD 对纳米铜液滴凝结而形成固态纳米团簇的过程进行模拟, 研究在非平衡过程中团簇原子数及降温速率与所形成的团簇结构的关系, 并同时研究降温过程中结构的变化情况, 所得结果可望对当前纳米颗粒等低维结构的生长和控制有一定的提示意义^[13].

2. 模拟计算方法

为了便于与理想 Mackay 二十面体结构^[14] 团簇进行比较, 模拟对象取具有不同“幻数”147, 309 和 561 的铜团簇 (分别记为 C147, C309 和 C561). 在真空环境中构造这三种团簇, 先升温使之熔化为液态, 然后模拟其降温过程. 本文采取三种不同的降温速率: 16×10^{11} K/s, 8×10^{11} K/s, 4×10^{11} K/s, 模拟时步取为 2.5fs. 为了达到上述三种降温速率, 模拟过程中每降温 2K 分别弛豫 500 时步、1000 时步和 2000 时

* 国家自然科学基金 (批准号: 10172088), 中国科学院知识创新工程重要方向 (批准号: KJCX2-SW-L2) 资助的课题.

† E-mail: zhurz@lnm.imech.ac.cn

步(记为 4V, 2V 和 V). 采用 Ackland 多体势^[15-17] 和 Berendsen 调温调压方法^[18], 运动方程的积分采用速度形式的 Verlet 算法^[19], 结构分析则采用对分析技术和衍射花样分析技术.

3. 结果和讨论

3.1. 降温速率对结构的影响

下面以纳米铜液滴 C309 凝结过程的模拟为例, 描述在不同降温速率下铜团簇凝结过程原子排列结构的演化.

图 1 给出在两个不同降温速率下, 纳米铜液滴 C309 降温过程原子平均势能与温度的关系. 可以看到, 对应较快降温速率(16×10^{11} K/s)的凝结过程, 团簇在 776K 发生凝结, 在较慢速降温速率(8×10^{11} K/s)情况下团簇的凝结温度降低为 700K. 较慢降温速率下凝结得到的固态团簇平均原子势能明显低于快速凝结得到的固态团簇平均原子势能, 且随温度的变化比较平稳, 不像快速凝结情况下原子平均势能有明显的波动. 这说明凝结速率对凝结得到的团簇势能有着显著的影响. 团簇的原子势能是由原子排列结构决定的, 因此原子势能的变化特征事实上也反映了原子排列结构的变化.

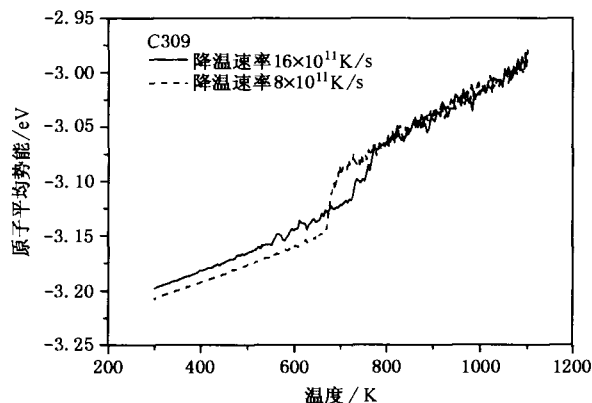


图 1 不同降温速率下纳米铜液滴 C309 原子平均势能随温度的变化

下面进一步采用结构分析方法研究降温过程中纳米铜团簇 C309 的结构变化情况.

对分析技术可以方便地分析模拟体系中原子短程排布特征, 我们采用 Honeycutt-Anderson (HA) 键对分析技术来分析凝结模拟得到的团簇原子排列结构

特征^[20]. 在 HA 键对分析方法中, 键对 1421 表示两“成键”原子有 4 个共同的近邻原子(这里的成键不是构成化学键, 而是指两原子间的距离小于或等于双体分布函数第一谷所确定的最近邻距离), 且这些原子有 2 对成键; 键对 1551 表示两“成键”原子有 5 个共同的近邻原子, 且这些原子有 5 对成键; 键对 2331 表示两原子不“成键”, 但它们有 3 个共同的近邻原子, 且这些原子有 3 对成键. 理想面心立方结构特征原子对是 1421 键对, 表征五重对称结构的 1551 和 2331 都是 Ih 结构特征键对(它们在液态中也大量存在). 图 2, 3 给出铜团簇 C309 在不同降温速率的凝结模拟过程中原子对 1421, 1551 和 2331 随温度的变化, 由此可以观察和分析降温过程中原子排列结构的变化情况. 图中键对值为该类型原子对数量与体系中所有成键原子对数量之比.

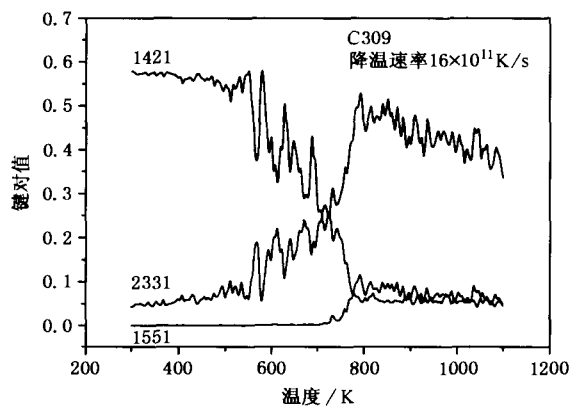


图 2 纳米铜液滴 C309 在较快速降温情况下结构随温度变化

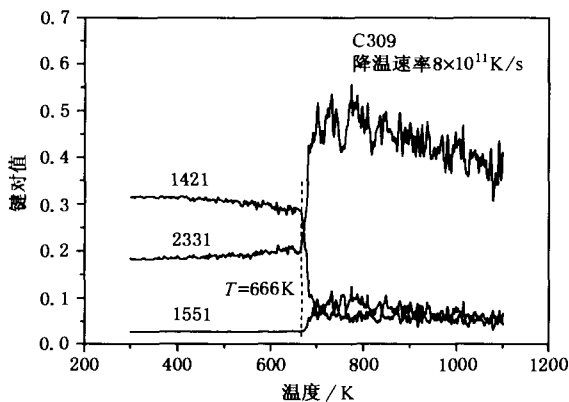


图 3 纳米铜液滴 C309 在较慢速降温情况下结构随温度变化

从图 2 可以看到, 在较快速降温率情况下, 凝结相变从 776K 开始(1421 上升, 1551, 2331 下降), 在

700K 时作为局域五重对称结构特征的 1551 键对已经基本消失,而直到 550K 仍然存在结构上的较大的变化(1421 和 2331 键对数有较大的波动),最后在 390K 时 1421,1551、2331 键对数才基本不变;慢速降温情况下(图 3)团簇从 700K 开始凝结,到 666K 结束,构成稳定的结构所跨越的温度范围较窄,且结构变化具有单向性(无波动行为)。

通过位形观察和结构分析可知,较快速降温速率下凝结得到的 300K 时的团簇具有 fcc 结构,而较慢速降温速率下得到 Ih 结构,所以上面的现象也就说明形成 Ih 结构比形成 fcc 结构的速度较快,且其结构稳定性较好。

衍射花样技术同样可以观察团簇结构的演化。对于慢速降温模拟过程得到在不同温度下的铜团簇 C309,我们采用德拜散射方程

$$I_N(s) = I_0 N f^2(s) \left(1 + \frac{D}{N} \sum_{n \neq m} \frac{\sin(2\pi s r_{mn})}{(2\pi s r_{mn})} \right). \quad (1)$$

计算其 x 射线衍射的弹性散射强度 $I_N^{[21]}$,并与理想 Ih309 的散射强度进行比较(图 4),观察凝结过程团簇结构向 Ih 结构的转化情况。(1)式中 $I_N(s)$ 为在由 $s = \sin(\theta)/\lambda$ 得到的方向上单位立体角散射强度, I_0 为入射强度, θ 为散射角的一半, λ 为辐射波长,原子散射因子 $f(s)$ 决定单原子对散射的贡献,可查表得到, N 为团簇中的原子数, r_{mn} 为原子 m 和原子 n 之间的距离, D 为德拜-瓦勒因子(Debye-Waller factor)(本文取为 1),表示德拜方程中由热振动或静态随机缺陷所引起干涉项的衰减。

图 4 给出较快速降温条件下 C309 在凝结过程中不同温度下无量纲散射强度 $I'_N(s)$ 随 s 的变化情况($I'_N(s) = I_N(s)/I_0$,为便于比较各曲线在垂直方向作等间距移动),同时给出相同温度下具有相同原子数的 fcc 结构团簇 F309 的衍射情况作比较(图中虚线所示)。可以看到,在 780K 时的 C309 铜团簇结构仍是典型的液态衍射花样,随温度的降低,团簇 C309 衍射强度曲线逐渐与 F309 的衍射曲线相一致。这说明随温度的降低,铜团簇逐渐形成面心立方结构。在温度降到 660K 时,铜团簇衍射强度曲线与理想 fcc 结构团簇的衍射强度曲线基本重合,说明此时铜团簇已经形成面心立方结构。

图 5 给出较慢速降温条件下 C309 在凝结过程中不同温度下无量纲散射强度 $I'_N(s)$ 随 s 的变化情况,同时给出相同温度下理想 Ih 结构团簇 Ih309 的衍射强度曲线作比较(图中虚线所示)。可以看到,在

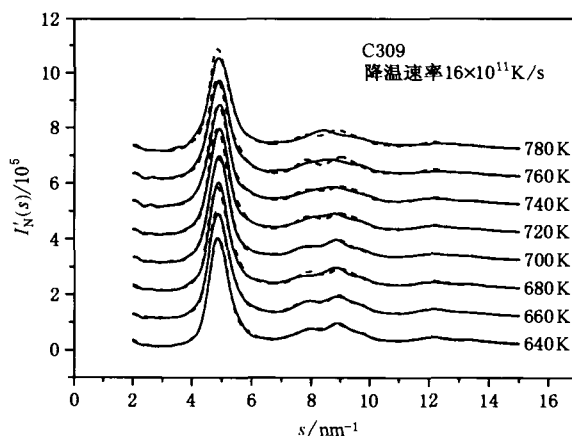


图 4 较快速降温过程铜团簇 C309 与理想 fcc 结构团簇 F309 衍射强度曲线比较(衍射强度标注为 640K 时的对应值,其余温度下的衍射强度大小为垂直方向平移后的值,各曲线相距 1.0×10^5)

700K 时的 C309 铜团簇结构仍是典型的液态衍射花样,随温度的降低,团簇 C309 衍射强度曲线逐渐与理想 Ih 结构团簇 Ih309 的衍射曲线相一致,这说明随温度的降低,团簇逐渐形成 Ih 结构。在 670K 以下的温度,凝结得到的铜团簇衍射强度曲线不再变化且与理想 Ih 的基本重合,这说明团簇在 30K 的温度范围内已经形成 Ih 结构,并且比较稳定。

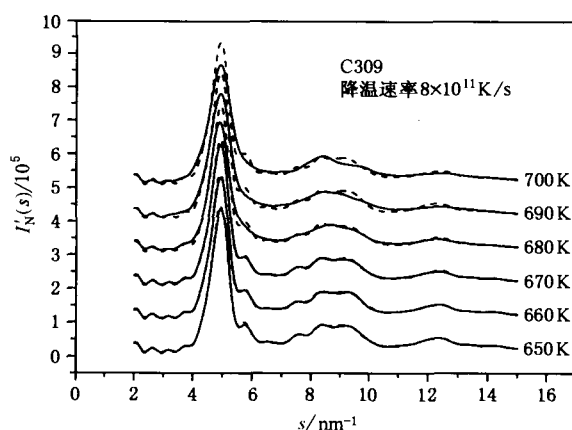


图 5 较慢速降温过程铜团簇 C309 与理想 Ih 结构团簇 Ih309 衍射强度曲线比较(衍射强度标注为 650K 时的对应值,其余温度下的衍射强度大小为垂直方向平移后的值,各曲线相距 1.0×10^5)

从以上铜团簇 C309 在不同降温速率下模拟得到的团簇的能量和结构分析表明,降温速率对凝结得到的团簇结构有很大的影响。给定不同的铜团簇液滴的初始位形对上述过程的多次重复模拟表明,

铜团簇在较低的降温速率下更倾向于凝结成 Ih 结构,在较高的降温速率下则容易凝结成面心立方结构(当然,如果降温速度过快则会导致液态无序结构的固化).

3.2. 团簇尺寸对结构的影响

为了研究尺寸对团簇凝结过程的影响,下面对

C147, C309 和 C561 在不同降温速率下凝结模拟结果进行分析比较.图 6 给出 C147, C309 和 C561 在不同凝结速率下得到的 300K 时团簇位形,同时给出相应的理想 Ih 位形作对照.

由图 6 可以看到,不同尺寸团簇在相同的凝结速率下将得到不同的原子排列结构.从各团簇位形上看,在相对快速的凝结速率下得到的团簇 C147

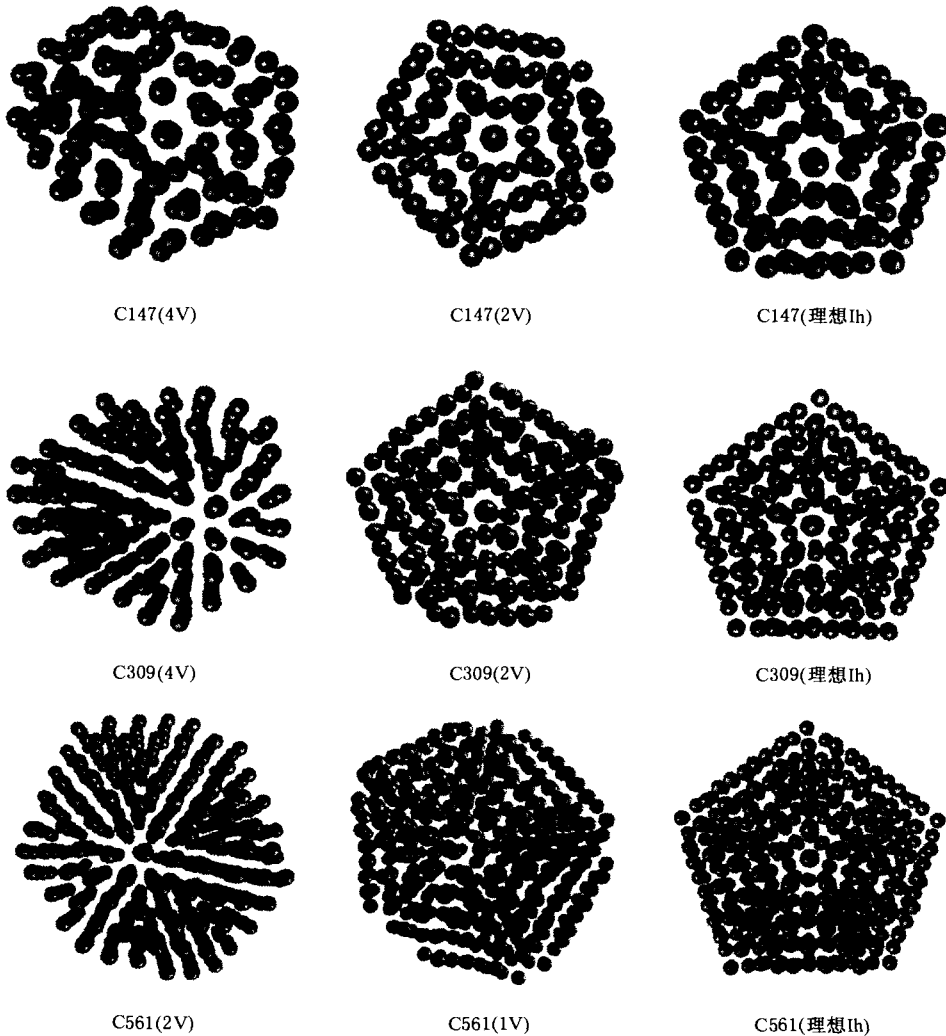


图 6 不同尺寸铜团簇在不同凝结速率下得到的 300K 时的团簇位形及理想 Ih 结构团簇位形

(4V)具有部分 Ih 结构特征,团簇 C309(4V)和 C561(2V)结构近似于面心立方结构;在相对较慢的凝结速率下得到的团簇 C147(2V), C309(2V), C561(1V)结构则与理想 Ih 结构非常相近.表 1 是采用对分析技术计算得到各团簇的键对值(该键对原子数与成键原子总数之比),并与相同温度下(300K)理想 Ih 结构的键对值相比较.

由表 1 通过与理想 Ih 结构团簇的键对值比较表明,慢速凝结得到的 300K 时的固态团簇 C309(2V), C561(1V)为基本上具有 Ih 结构的非晶体,在相对快速凝结得到的 300K 时的固态团簇 C309(4V), C561(2V)主要为面心立方结构,但相对较小尺寸的 C147(4V)则为具有部分 Ih 结构的非晶体.

由上面结果得知, C561 以 2V 的凝结速率凝结

表 1 模拟得到的团簇与理想 Ih 结构在 300K 时 HA 键对值比较

团簇/键对	1201	1211	1301	1311	1321	1421	1422	1431	1541	1551	2101	2211	2321	2331	2441
C147(4V)	0	0	0	0.20	0.15	0.11	0.19	0.14	0.11	0.06	1.03	0.95	0.01	0.39	0.24
C147(2V)	0	0	0	0.24	0.12	0.17	0.37	0.01	0.01	0.05	1.13	1.0	0	0.26	0.34
Ih147	0	0	0	0.26	0.13	0.17	0.39	0	0	0.05	1.12	0.99	0	0.26	0.35
C309(4V)	0.03	0.07	0	0.20	0.01	0.60	0.11	0	0	0	0.9	1.47	0.06	0.04	0.37
C309(2V)	0.02	0	0.01	0.21	0.06	0.31	0.34	0	0	0.03	1.16	1.2	0	0.19	0.39
Ih309	0	0	0	0.23	0.08	0.30	0.35	0	0	0.03	1.05	1.2	0	0.2	0.39
C561(2V)	0.02	0.06	0	0.14	0.02	0.60	0.16	0	0	0	1.0	1.50	0.06	0.06	0.4
C561(1V)	0.02	0.03	0	0.16	0.04	0.45	0.28	0	0	0.02	1.15	1.35	0.03	0.14	0.4
Ih561	0	0	0	0.2	0.05	0.41	0.31	0	0	0.02	1.15	1.34	0	0.15	0.4

得到团簇结构为面心立方结构,但在相同的降温速率下,C309和C147却得到Ih结构,说明小的团簇易于生成Ih结构.以4V的凝结速率模拟C309凝结得到的团簇为面心立方结构,但模拟C147凝结得到的团簇却不是面心立方结构,而是具有部分Ih结构的非晶体.这些都说明小尺寸团簇更容易凝结成Ih结构.

以上所给出的团簇的原子数均为“幻数”,这是为了与构造的具有Mackay结构的Ih团簇相比较,对具有其他原子数铜团簇凝结模拟表明,包括几百个原子以内的团簇在适当的凝结条件下都可以生成Ih结构,较大尺寸的团簇则很难凝结生成Ih结构.尺寸小的团簇可以在较快的凝结速率下生成Ih结构,如C55在4V凝结速率下可以生成理想的Ih结构,而对于较大的团簇如C923,凝结速度低于1V仍然是生成fcc结构.即尺寸较大的铜团簇倾向于生成fcc结构,尺寸较小的铜团簇倾向于生成Ih结构.

3.3. 讨论

在本文考虑温度为300K的情况下,可以忽略能量与自由能的差别,而动能与结构无关,故不同结构之间自由能的差别近似等于势能的差别.按照热力学稳定性MD模拟的结论^[10],低于临界粒子数2500,Ih结构是稳定结构,fcc结构则不稳定,高于临界粒子数fcc结构是稳定结构,而Ih结构则不稳定.本文对于在1000个原子以内的Cu团簇的模拟结果表明,只要降温速率足够慢总能获得Ih结构,但是当降温速率偏大时,可凝结生成fcc结构.从凝结动力学分析可知,凝结过程越接近平衡态,则越趋向于形成稳态结构,而远离平衡态的凝结过程则趋向于

形成亚稳态结构,因此较慢的降温速度下的凝结过程更接近平衡态,易于形成稳态结构.尺寸对结构的影响主要来自表面原子的作用.小团簇的凝结过程不同于大块物质,Nam等^[13]观察到二十面体结构在表面形成,随后向内部扩展,而非传统的内部形核生长过程.随尺寸的增加,团簇的“体”性质的作用增强,表面性质的作用减弱,因而在同样的降温速率下,较大的团簇凝结形成二十面体结构相对较难.而且在临界粒子数范围内,随团簇尺寸的增加,Ih结构和fcc结构稳定性的差异变小,需要更加接近平衡态的凝结过程才能形成稳态结构,因而较大的团簇凝结形成Ih结构的凝结速率需要更慢.本文的MD模拟证实了对于该原子数范围内的团簇来说Ih结构是稳定结构,fcc结构是亚稳结构.较快的降温速率下,凝结过程更加偏离平衡态,所形成的fcc亚稳结构向稳定态Ih结构转化的弛豫时间大于本文的模拟时间,这与Reinhard等^[12]的实验观察是一致的.

4. 结 论

对包含147,309和561个原子数的液态纳米铜团簇凝结过程进行的分子动力学模拟研究表明,降温速率及团簇原子数对凝结得到常温下的固态团簇结构有重要影响:降温速度越慢,团簇原子数越少,则凝结得到铜团簇越倾向生成二十面体结构,反之则易于生成面心立方结构,且形成二十面体结构的速度比形成面心立方结构速度快.

感谢王墩博士与作者进行的有益的讨论.

- [1] Haberland H 1995 *Clusters of Atoms and Molecules I: Theory, Experiment, and Clusters of Atoms* (New York: Spriger-Verlag)
- [2] Jena P, Khanna S N and Rao B K 1995 *Proceedings of the Science and Technology of Atomically Engineered Materials* (New Jersey: World Scientific)
- [3] Zhang W X, Liu L and Li Y F 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 642 (in Chinese)[张文献、刘磊、李郁芬 1999 物理学报 **48** 642]
- [4] Luo C L, Zh Y H and Zhang Y 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 54 (in Chinese)[罗成林、周延怀、张益 2000 物理学报 **49** 54]
- [5] Ding C G, Yang J L and Li Q X 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1907 (in Chinese)[丁长庚、杨金龙、李群祥 2001 物理学报 **50** 1907]
- [6] Mao H P, Wang H Y, Ni Y *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1766 (in Chinese)[毛华平、王红艳、倪羽等 2004 物理学报 **53** 1766]
- [7] Yang Q W, Zhu R Z and Wen Y H *et al* 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 89 (in Chinese)[杨全文、朱如曾、文玉华等 2005 物理学报 **54** 89]
- [8] Ino S 1966 *J. Phys. Soc. Jpn.* **21** 346
- [9] Allpress J G and Sanders J V 1967 *Surf. Sci.* **7** 1
- [10] Valkealahti S and Manninen M 1992 *Phys. Rev. B* **45** 9459
- [11] Reinhard D, Hall B D, Berthoud P *et al* 1998 *Phys. Rev. B* **58** 4917
- [12] Reinhard D, Hall B D, Ugarte D *et al* 1997 *Phys. Rev. B* **55** 7868
- [13] Nam H S, Hwang N M, Yu B D *et al* 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 275502
- [14] Mackay A L 1962 *Acta. Cryst.* **15** 916
- [15] Finnis M W and Sinclair J E 1984 *Phil. Mag. A* **50** 45
- [16] Ackland G J, Tichy G, Vitek V *et al* 1987 *Phil. Mag. A* **56** 735
- [17] Ackland G J and Vitek V 1990 *Phys. Rev. B* **41** 10324
- [18] Berendsen H J C, Postma J P M, van Gunsteren W F *et al* 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 3684
- [19] Allen M P and Tildesley D J 1987 *Computer Simulation of Liquids* (Oxford: Clarendon Press)
- [20] Honeycutt J D and Andersen H C 1987 *J. Phys. Chem.* **91** 4950
- [21] Hall B D 2000 *J. Appl. Phys.* **87** 1666

Freezing of Cu nanoclusters studied by molecular dynamics simulation*

Yang Quan-Wen Zhu Ru-Zeng[†]

(State Key Laboratory for Nonlinear Mechanics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China)

(Received 20 August 2004; revised manuscript received 21 January 2005)

Abstract

Freezing processes of liquid Cu nanoclusters with atoms of 147, 309 and 561 are performed by means of molecular dynamics, which show that the structures of the obtained solid nanoclusters at room temperature are governed by the cooling rate and the clusters' sizes: the smaller clusters and the slower cooling rate bring the icosahedra structures more favorably, and contrarily, for the larger clusters and the faster cooling rate, the face centered cubic structures will be expected in our simulation time. The physical mechanisms of this phenomenon are also discussed in this paper.

Keywords: Cu nanocluster, freezing, structure, molecular dynamics

PACC: 6146, 3640B

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No 10172088) and Chinese Academy of Sciences (Grant No KJCX2-SW-L2)

[†] E-mail: zhurz@lnm.imech.ac.cn