

纳米铜团簇在常温和升温过程中能量特征 的分子动力学研究^{*}

杨全文¹⁾ 朱如曾^{1)†} 文玉华²⁾

¹⁾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)

²⁾厦门大学物理系,厦门 361005)

(2003 年 11 月 13 日收到,2004 年 2 月 9 日收到修改稿)

采用分子动力学方法和 F-S 多体势函数,模拟研究纳米铜团簇常温下能量特征及其在升温直到熔化过程中的变化,确定了常温下纳米铜团簇的表面原子厚度和表面能,给出在不同温度下纳米铜团簇能量大小分布比例和能量的概率密度,细致描述了团簇升温过程团簇内部原子和表面原子之间不同的变化特征.

关键词:铜团簇,分子动力学,能量特征,温度

PACC:3640,6185

1. 引 言

纳米团簇是从几十个到数千个原子的聚合体,由于具有较大比例的表面原子,该部分原子和团簇内部原子的环境存在显著差异,使得纳米团簇在物理和化学性质上和大块金属具有很大的不同^[1-4]. 纳米金属团簇的熔化特性对纳米尺度电子器件和催化剂开发方面具有深远的意义,所以近年来人们已对纳米金属团簇熔化问题进行了广泛的研究^[5-12]. 研究表明,纳米金属团簇表面原子具有较高的能量,熔化前存在预熔现象,团簇熔点相对于大块金属显著降低,且熔点降低量与团簇尺寸近似成反比关系. 但现有文献关于团簇的原子能量分布特征以及熔化过程中这些分布情况的变化特征尚未有细致的研究,而这些特征对于了解纳米团簇熔点降低的本质以及建立熔化模型无疑是至关重要的. 本文应用分子动力学方法和 F-S (Finnis-Sinclair) 多体势函数,从原子能量大小分布和沿径向的变化情况探讨了常温和升温过程中纳米铜团簇的能量特征,并特别给出了表面层原子在不同温度下原子能量的变化情况.

2. 计算机模拟

2.1. 分子动力学

分子动力学采用牛顿运动方程模拟体系中原子的运动,选取的势函数决定了原子间的相互作用力. 本文采用 F-S 多体势^[13-15]和 Berendsen 调温调压方法^[16]对纳米铜团簇进行模拟(铜参数使用文献^[15]的数据),模拟系统保持零压力,即使得系统处于真空环境中. 运动方程的积分采用速度形式的 Verlet 算法^[17]. 团簇的模拟采用自由边界条件,单晶的模拟采用周期边界条件,模拟时步取为 $2.5f_s$.

2.2. 团簇“样品”

首先构造面心立方铜单晶,以中心的一个原子为球心,以某一半径作球面,选取球面内的原子构成一个近似球形纳米团簇的“样品”. 将构造的团簇在 300K 的温度下弛豫 12000 时步(30ps)达到平衡(此时增加弛豫时间,团簇的内能、压强不再发生明显的变化),得到常温下的纳米铜团簇. 图 1 给出所构造的 300K 时 1205 个原子组成的纳米铜团簇三维图(a)及其通过团簇中心平面(100)的原子位形(b),可

^{*} 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:KJ92-SW-L2)资助的课题.

[†] E-mail: zhurz@lmm.imech.ac.cn

以通过该平面上的原子位形的变化直观地观察升温模拟过程团簇内部原子变动情况.

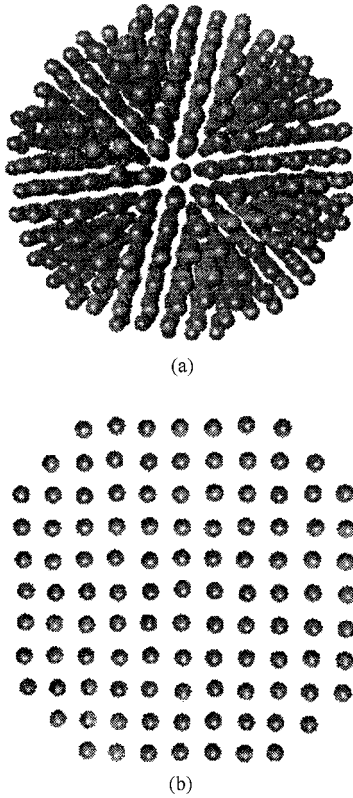


图1 300K时的团簇 N_c1205 (表示该团簇包含1205个原子)的位形

2.3. 团簇尺寸

纳米团簇半径 R_c 取为 $R_c = \sqrt{5/3} R_g$, 其中 R_g 为回转半径, $R_g = \sqrt{R_{gx}^2 + R_{gy}^2 + R_{gz}^2}$, $R_{gx}^2 = (1/N) \sum_{i=1}^N (\alpha_i - \alpha_{cm})^2$, $\alpha = x, y, z$, α_{cm} 为团簇质心坐标.

2.4. 计算方法

在纳米团簇“样品”构造弛豫平衡后的2000时步内,根据团簇中原子能量对各物理量进行统计平均,得到常温(300K)时各尺寸的团簇原子平均能量、能量分布函数、能量分布的概率密度和不同径向位置原子的平均能量.升温过程模拟利用所构造的常温下的纳米铜团簇“样品”,从300K开始逐步升温,每次升温20K,弛豫时间为6000时步,系统保持统计平均零压力,团簇原子初始速度按照Maxwell速度分布给定,上一个温度模拟得到的位形作为下一个温度模拟的初始位形.每次升温模拟弛豫后期

的1000时步内对系统各物理量进行统计平均,得到各温度下弛豫后团簇原子平均能量、能量分布函数、能量分布概率密度和不同径向位置原子的平均能量.

3. 模拟结果和讨论

3.1. 常温下纳米铜团簇的能量特征

3.1.1. 团簇原子能量大小的分布

图2给出不同原子数铜团簇在常温300K的温度下弛豫平衡时原子能量与小于该能量的原子比例的关系曲线.曲线平缓上升说明分布在相应能量附近的原子较少,曲线急剧上升则说明分布在相应能量附近的原子较多,阶梯形状的出现说明能量分布的变化出现间断.由图2可以看出,相对于单晶(bulk),团簇的高能原子所占比例要大,而且随着团簇原子数的减小,高能原子所占比例逐渐上升;与单晶中原子能量曲线的一个阶梯特征相比,纳米团簇的曲线呈现多个阶梯特征,随着原子数的减少该特征趋于显著.

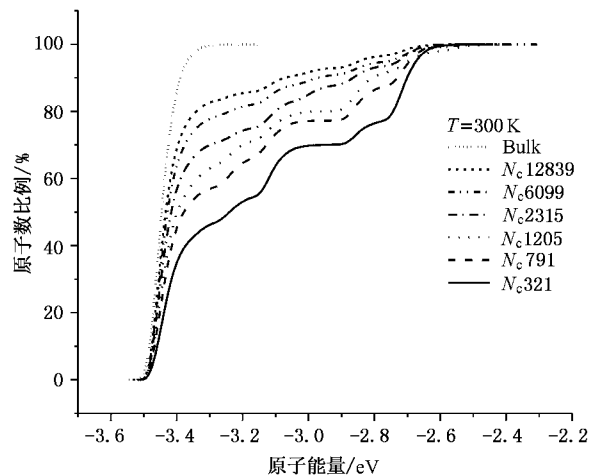


图2 不同原子数的铜团簇能量分布比例(300K)

3.1.2. 团簇能量分布的概率密度

为了观察不同大小团簇原子能量大小分布的差异,我们对不同原子数的团簇在300K温度下弛豫平衡时的不同能量大小的原子数进行统计,得到能量分布的概率密度,并和单晶内原子能量分布的概率密度作了比较,如图3.可以看到团簇和单晶原子能量分布的最大概率都集中在 -3.45eV 的属于低能区的附近,且能量分布范围基本不变.单晶中原子的

能量大部分集中在低能区. 纳米团簇随着原子数的减少, 低能区原子出现的比例逐渐减小, 高能区的原子比例逐渐增加. 与图 4 比较可见: 第一个波峰主要反映内部原子能量分布情况, 其单峰性是由内部原子平衡位置势能的唯一性决定的, 其余的波峰反映的是表面原子能量分布情况, 其多峰性是由表面层原子平衡位置势能的多样性决定的. 图 3 还可以看到不同原子数的纳米团簇原子能量分布概率的波峰位置相近, 这反映团簇内部原子排列结构相同, 而且还说明了团簇表面层原子排列结构的相似性.

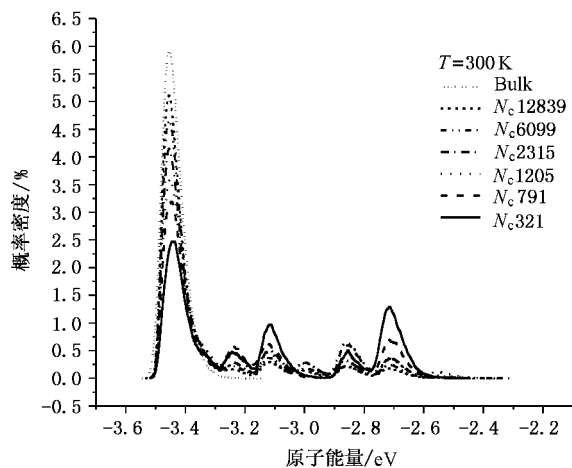


图 3 不同原子数的铜团簇中原子能量分布密度(300K)

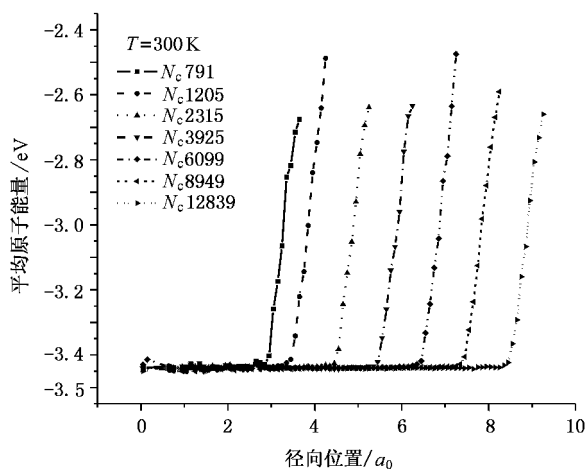


图 4 不同原子数的铜团簇原子能量径向变化(300K)

3.1.3. 团簇径向原子能量变化特征

我们以团簇质心为中心, 将团簇划分为一系列等厚球壳(径向增量为 $0.1a_0$, a_0 为晶格常数), 对各球壳内原子能量进行算术平均. 为消除有限原子数

带来的能量的波动, 同时对弛豫过程 2000 个时步内的能量进行时间平均, 得到各团簇原子能量径向变化曲线(如图 4).

可以看出, 各团簇的原子能量在外层 8 个球壳内沿径向向基本呈线性增加, 而在该厚度以内各团簇的原子能量则与团簇大小无关, 约为 -3.44eV , 与模拟得到的常下单晶原子能量相同, 这是由于内部原子周围的原子环境与单晶的原子环境相同的缘故. 以能量径向变化曲线水平线性部分和线性上升部分两者延长线的交点作为团簇表面层和内部的分界点, 可以确定团簇表面原子层厚度约为 $0.8a_0$. 乍看起来, 表面原子层厚度比晶格常数 a_0 还小似乎不大合理, 事实上采用球面截取得到的“样品”表面由不同晶向的晶面组成, 沿各晶面的法向处于最外层和次外层的原子由于近邻较内部减少使其能量明显升高, 也有极少数处于外面第三层的原子的能量因上述原因而升高. 所以以团簇的自然表面为基准的表面层厚度确实比晶格常数大, 但上述方法得到的各径向位置原子能量是同一球壳内的平均结果. 具体分析各球壳内原子可以看到, 处于最外 $0.8a_0$ 厚度球壳内的原子多数属于自然表面层, 而在其余较小径向位置的球壳内的原子多数或全部属于内部原子.

3.1.4. 团簇原子平均能量与尺寸关系

在模拟温度为 300K 时, 得到不同大小团簇的原子平均能量与团簇半径的倒数 R_c^{-1} 近似成直线关系(图 5).

将由于存在表面而使得团簇原子总能量高出部分与表面积之比定义为表面能, 得到各尺寸的团簇表面能如图 6 所示. 可以看出, 随团簇尺寸的增加, 表面能呈现下降的趋势, 这与团簇表面原子的近邻原子数随曲率的减小有增加的趋势是一致的, 其升降的波动是由团簇表面的不同形貌特征造成的. $Q_f^{[12]}$ 得到的 Ni 的表面能随团簇半径的升高而升高的模拟结果可能与所采用的团簇半径偏大有关(采用的半径计算公式为: $R_c = \sqrt{5/3} R_g + R_{Ni}$, $R_{Ni} = 0.125\text{nm}$). 模拟结果表明, 团簇表面能随原子数的增加而带来的变化量不大, 不同原子数的表面能有明显的起伏, 这是由于所采用的构造团簇“样品”的方法带来不同原子数团簇表面具有不同的形貌造成的. 原子数在 177 到 12839 范围内的团簇表面能处于 1325mJ/m^2 和 1220mJ/m^2 之间, 取中心值 1272.5mJ/m^2 作为团簇表面能, 最大相差约 52.5mJ/m^2 , 为团簇

表面能的 4%。模拟得到的表面能是团簇不同晶向的晶面表面能的平均结果,与 Foiles^[18]和 Ackland^[19]的计算的各晶面的表面能结果较一致,而相对多晶铜实验参考值(1520 mJ/m²)^[20]、实验估算值(1566 mJ/m² (熔点),1780 mJ/m² (绝对零度))^[21]则偏低。我们认为实验材料的表面非零粗糙度导致的真实表面积比表观表面积要大,而且实际材料的表面存在多种缺陷,相对模拟计算中理想晶面原子其表面原子能量要偏高一些,所以我们以及 Foiles^[18]和 Ackland^[19]模拟计算得到的表面能低于实验结果是合理的。

由模拟得到的表面能可以给出不同半径的纳米铜团簇的原子平均能量公式,如图 5 中虚线所示:

$$E(R_c) = -3.445 + 0.797/R_c \quad (1)$$

以原子数 N_c 表示的纳米铜团簇的原子平均能量公式为

$$E(N_c) = -3.447 + 2.06N_c^{-1/3} \quad (2)$$

上面两式中常数项为内部原子能量的贡献,第二项为表面能的贡献。

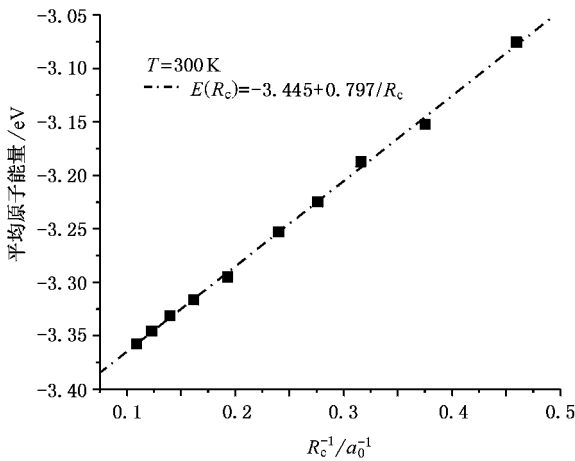


图 5 铜团簇原子平均能量与尺寸关系(300K)

3.2. 升温过程能量变化特征

3.2.1. 团簇原子平均能量的变化特征

由常温下团簇径向原子能量变化情况,得到团簇表面层厚度为 $0.8a_0$,这里我们将团簇中距离中心位置小于 $R_{300} - 0.8a_0$ (R_{300} 为 300K 时团簇的半径)的原子作为内部原子,而将径向位置大于 $R_{300} - 0.8a_0$ 的原子作为表面层原子。我们给出在升温过程中原子数为 1205 的铜团簇 N_c1205 原子平均能量随

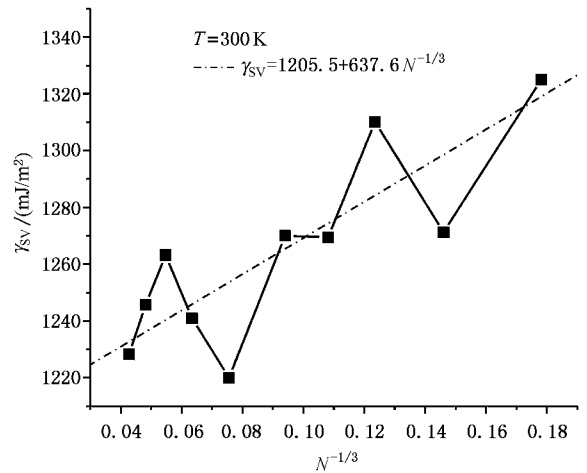


图 6 铜团簇表面能与半径关系(300K)

温度的变化情况(由团簇原子平均能量的最大突变点作为熔点得到 $T_{N_c1205} = 1100K$),以及团簇表面和内部原子平均能量的变化情况,同时给出单晶升温模拟原子平均能量-温度变化曲线作比较(模拟得到的铜单晶熔点为 1560K),如图 7。由于模拟体系保持为零压力,所以曲线不同位置的斜率即为该温度下的热容量 C_p 。

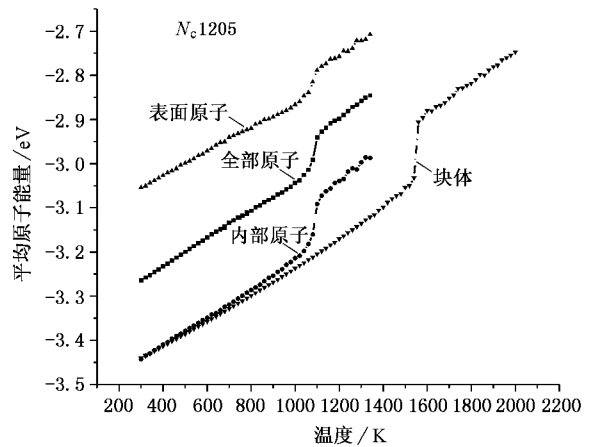


图 7 升温过程铜团簇 N_c1205 内部和表面原子平均能量随温度的变化

由图 7 可以看出,铜团簇 N_c1205 在不同温度下的原子平均能量高于单晶原子平均能量,这是团簇表面原子具有较高能量造成的。铜团簇的能量-温度曲线在熔化开始发生前出现斜率先下降再上升的现象,说明团簇在该温度区间产生了低能结构。观察内部原子和表面层原子的能量-温度变化情况可以发现,只有表面层原子能量-温度曲线在对应的温度区

间出现斜率下降现象(即热容量 C_p 减小),而内部原子能量-温度曲线的斜率始终保持上升趋势(即热容量 C_p 持续增加),所以团簇在熔化前产生的低能结构主要出现在团簇的表面层.内部原子能量-温度曲线在低温段(低于 700K)与单晶基本重合.随温度的上升而逐渐高于单晶能量,在完全熔化后与过冷的液态单晶具有相同的能量,所以纳米铜液滴原子平均能量高于单晶也主要是表面原子能量较高造成的而与内部原子无关.

3.2.2. 熔化过程团簇原子能量分布的变化

对 N_c1205 团簇熔化模拟过程不同温度下的能量分布比例的统计(图 8)表明:随着温度的上升,团簇的原子能量阶梯特征逐渐减弱,到 700K 时(此时团簇表面出现类液层)已经基本消失,说明此温度以上团簇内原子能量分布变化平稳.

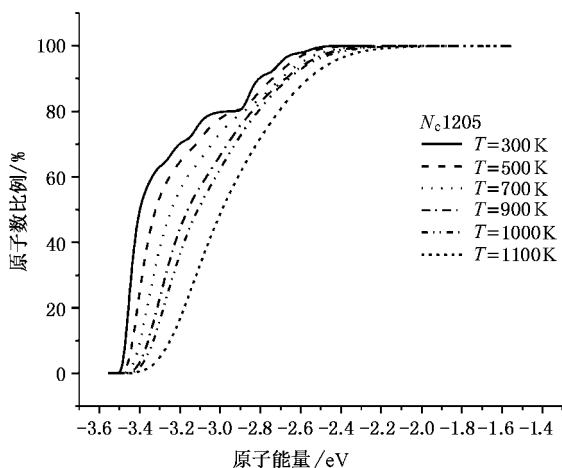


图 8 升温过程铜团簇 N_c1205 能量分布比例随温度的变化

对 N_c1205 铜团簇不同温度下能量分布概率密度进行统计(图 9),可以发现随温度上升,具有最大概率分布的能量值逐渐增大,曲线在低温出现的波峰和波谷逐渐消失,当团簇完全熔化后(温度达到熔点 1100K)曲线则仅具有一个波峰.波峰的个数的消失反映体系无序度的增加.

3.2.3. 团簇径向原子能量在升温过程中的变化

图 10 给出 N_c1205 团簇的升温模拟过程在不同温度下团簇中原子能量径向分布的变动情况.我们特别给出了熔化前几个温度下团簇的能量沿径向分布的变化,以便更细致地观察熔化前团簇中原子能量的变化.靠近团簇中心和最外层位置的原子平均能量有较大的波动,这是由该位置原子数少产生统计涨落所致,为简洁起见图示没有画出.不同温度下

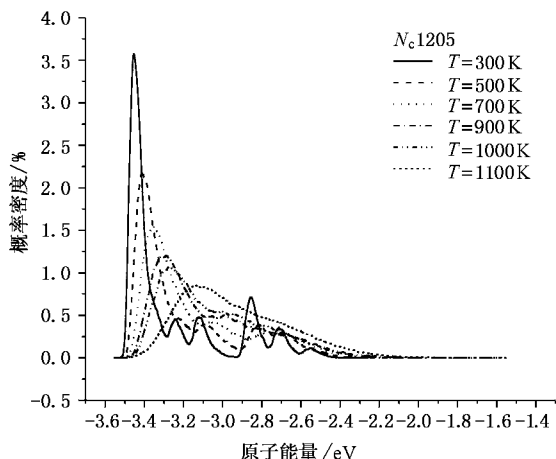


图 9 升温过程铜团簇 N_c1205 能量分布区间的概率密度随温度的变化

表面部分的曲线出现交叉是团簇升温发生膨胀和表面出现变形的结果.可以看到:曲线的水平段长度随温度升高而减小,说明表面原子层的厚度随温度的上升而增加.表面原子能量随温度升高而升高,但随径向位置增加幅度随温度的升高而减小.在 900K 之前,内部原子能量同步增加,从 900K 开始(已经出现表面预熔),内部原子不再保持相同的能量值而是沿径向有小幅度的升高;温度从 1040K 上升到 1100K 时团簇完全熔化为液态,内部原子能量有明显的增大,且重新具有相同的能量.这种原子能量沿径向分布随温度的变化情形实际上反映了表面预熔区向内部逐渐扩展,并最终导致团簇完全熔化.

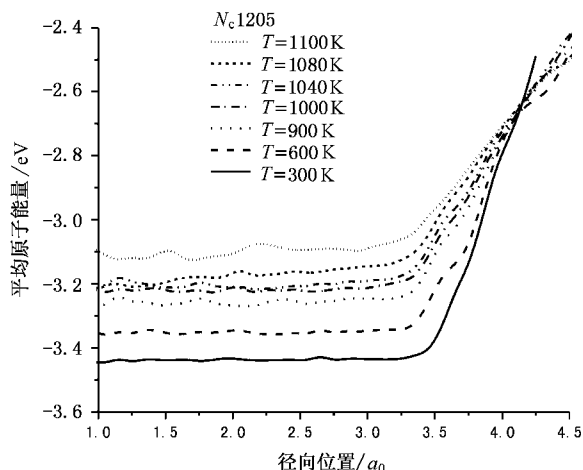


图 10 升温过程铜团簇 N_c1205 径向原子能量分布随温度的变化

4. 结 论

通过分子动力学方法对纳米铜团簇的模拟计算,给出团簇在常温和升温过程能量特征,主要得到以下结论.

1) 常温下纳米铜团簇能量特征.

1) 团簇原子平均能量随团簇曲率($1/R_c$)线性增加;

2) 团簇中高能原子比例随团簇尺寸的减小而增加,能量分布概率密度波峰出现的位置与团簇尺寸无关,即不同尺寸团簇的原子能量同样地集中分布于某几个能量值附近;

3) 常温下按原子径向位置能量的变化统计得到的铜团簇表面原子层厚度为 $0.8a_0$,表面原子平均能量随径向位置基本呈线性增加,内部原子能量基本相同,约为 -3.44eV ,相当于单晶的原子平均能量;

4) 团簇表面能随团簇尺寸变化不大,计算得到的铜团簇表面能为 1272.5mJ/m^2 .

2) 升温过程纳米铜团簇能量变化特征.

1) 随温度的升高,能量分布概率密度波峰数逐

渐减少,即团簇中原子的无序度逐渐增加;

2) 团簇发生预熔前内部原子保持相同的能量,随温度上升表面原子能量沿径向增加幅度逐渐减小;

3) 熔化前内部原子能量沿径向有小幅度的上升,在温度达到熔点时内部原子能量有显著的上升,而表面原子能量仅有小幅度的升高;

4) 内部原子能量随温度升高热容量持续增加,而表面层原子在熔化前则可能出现低能结构,使得热容量下降,并导致整个团簇热容量的下降;

5) 熔化后团簇内部原子能量为单晶的过冷液体原子的能量,团簇液体原子平均能量高于单晶液体的原子平均能量是表面层原子具有较高能量的原故.

上述在各个温度下纳米团簇能量特征及其变化情况,不仅给我们展示了一个清晰的纳米金属团簇的能量图像,而且为从能量变化的角度分析团簇熔点随尺寸的减小而降低的微观因素,建立纳米团簇熔化动力学理论的研究提供了依据.

感谢王墩博士提供有关资料和进行的有益讨论.

-
- [1] Quan H J and Gong X G 2000 *Chin. Phys.* **9** 656
- [2] Zhao Z Q, Wei L C and Lu X T 1998 *Acta Phys. Sin.* **47** 214 (in Chinese) 赵子强、韦存伦、卢希庭 1998 *物理学报* **47** 214]
- [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 2003 *物理学报* **48** 642]
- [4] 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]
- [5] Sakai H 1996 *Surf. Sci.* **351** 387
- [6] Vanfleet R R and Mochel J M 1995 *Surf. Sci.* **341** 40
- [7] Jin Z H, Sheng H W and Lu K 1999 *Phys. Rev. B* **60** 141
- [8] Peters K F, Cohen J B and Chung Y W 1998 *Phys. Rev. B* **57** 13430
- [9] Ercolossi F, Andreoni W and Tosatti E 1991 *Phys. Rev. Lett.* **66** 911
- [10] Cheng H P and Stephen Berry R 1992 *Phys. Rev. A* **45** 7969
- [11] Lewis L J, Jensen P and Barrat J L 1997 *Phys. Rev. B* **56** 2248
- [12] Qi Y *et al* 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 385
- [13] Finnis M W and Sinclair J E 1984 *Phil. Mag. A* **50** 45
- [14] Ackland G J *et al* 1987 *Phil. Mag. A* **56** 735
- [15] Ackland G J and Vitek V 1990 *Phys. Rev. B* **41** 10324
- [16] Berendsen H J C *et al* 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 3684
- [17] Allen M P and Tildesley D J 1987 *Computer Simulation of Liquids* (Oxford: Clarendon Press)
- [18] Foiles S M, Baskes M I and Daw M S 1986 *Phys. Rev. B* **33** 7983
- [19] Ackland G J, Tichy G, Vitek V and Finnis M W 1987 *Phil. Mag. A* **56** 735
- [20] Kumikov V K and Khokhonov K B 1983 *J. Appl. Phys.* **54** 1346
- [21] Tyson W R and Miller W A 1977 *Surf. Sci.* **62** 267

Molecular Dynamics study on the energy characteristic of copper nanoclusters at room temperature and during heating *

Yang Quan-Wen¹⁾ Zhu Ru-Zeng^{1)†} Wen Yu-Hua²⁾

¹⁾(*State Key Laboratory for Nonlinear Mechanics, Institute of Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100080, China*)

²⁾(*Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005, China*)

(Received 13 November 2003 ; revised manuscript received 9 February 2004)

Abstract

Molecular dynamic method and Finnis Sinclair potential are used to study the energy characteristic of copper nanoclusters at room temperature and its changes during heating, by which we get the surface thickness and surface energy in different cluster sizes at room temperature and get the probability density of energy distribution of the copper nanoclusters at different temperatures. The difference of the energy characteristic during heating between the inner atoms and the surface atoms is given in detail.

Keywords : copper nanoclusters, molecular dynamics, energy characteristic, temperature

PACC : 3640, 6185

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

† E-mail : zhurz@lm.imech.ac.cn