

# 铜团簇( $n = 55$ )结构及能量随温度演变的 Monte Carlo 模拟研究\*

李公平† 张梅玲

(兰州大学现代物理系, 兰州 730000)

(2004 年 5 月 31 日收到, 2004 年 8 月 23 日收到修改稿)

采用 Monte Carlo 方法及 Embedded-Atom Method 作用势, 以 55 个铜原子体系为对象, 研究了高温铜团簇的结构及能量. 首先计算温度为 200 K 时  $\text{Cu}_{55}$  的能量及结构, 其结果与土耳其 Süleyman Özcelik 等人的研究小组的研究结果符合很好, 说明此方法是可靠的. 然后, 从 12000 K 开始逐渐降温, 间隔 1000 K, 每个温度点 MCS 为  $10^6$ , 在达到平衡时得到体系的结构及能量. 结果表明: 在 10000 K 以上时, 体系只有少数原子结合在一起成核, 成核数很少, 且很不稳定, 单原子数较多. 在 10000 K 到 6000 K 温度段, 随着温度的降低, 体系结构由单原子双原子数较多渐变到有较多原子结合在一起, 形成一个大的成核中心, 剩余单原子、双原子逐渐与成核中心集结. 在温度 5000 K 达到平衡时, 体系原子已经完全结合在一起, 没有单个原子存在, 体系能量为  $-112.06$  eV. 在进一步降温的过程中, 体系结构由 5000 K 时的不对称、不规则渐变到 600 K 时的规则、对称的双二十面体结构, 能量为  $-168.50$  eV. 在可视化的显示下, 得到一幅十分清晰的关于体系随温度降低的结构演变图.

关键词: 铜团簇, 结构及能量, Monte Carlo 模拟, 高温

PACC: 7115Q, 3640B

## 1. 引言

团簇, 一般指由几个到几千个原子组成的聚集体, 稍小于通常所说的纳米微粒. 它以其独特的物理化学性质而越来越引起人们的重视. 原子、分子团簇结构的研究已经逐步发展成为介于微观的原子、分子与宏观的凝聚态(液体或固体)两个层次之间的一个重要的领域, 对它的深入研究将有助于揭示单原子、分子到凝聚态的演变规律, 为材料的合理设计和改性提供科学依据. Süleyman 和 Ziya<sup>[1]</sup>, 采用 Embedded-Atom Method (EAM)<sup>[2-6]</sup> 作用势和 Molecular Dynamics (MD)<sup>[7,8]</sup> 方法模拟计算了  $\text{Cu}_n$  ( $n = 13, 14, 19, 55, 56$ ) 团簇的结构、结合能. 但是, 采用 MD 模拟, 随着原子数的增加, 计算量急剧增加, 给计算机处理带来很大的困难, 原子数很多时, 计算几乎无法进行. 而 Monte Carlo (MC)<sup>[9]</sup> 方法是采用随机数来控制粒子的运动的, 平衡时体系的粒子分布很接近实

际情况, 因此我们采用 MC 方法对体系进行模拟. 在较低温度下, 团簇的基态结构和能量计算的报道很多<sup>[9-17]</sup>; 高温条件下, 理论计算和模拟还未见报道. 通过实验进行高温下团簇的研究目前又比较困难, 也未见报道. 因此, 我们以 55 个铜原子组成的体系为对象, 研究了高温下团簇的形成及其演变.

## 2. 模拟方法和势模型

利用 MC 方法模拟时, 先在立方元胞中随机的放置一定数目的 Cu 原子. 然后, 让这些原子在元胞中随机移动, 计算移动前后两个构型的能量变化  $\Delta\epsilon$ . 根据能量变化  $\Delta\epsilon$ , 当  $\Delta\epsilon \leq 0$  时, 接受新构型; 当  $\Delta\epsilon > 0$  时, 以概率  $p = \exp(-\Delta\epsilon/k_B T)$  接受新构型, 即产生一个随机数  $\zeta$ . 如果  $\zeta < p$ , 则接受新构型. 元胞中所有原子随机移动一次(无论成功与否), 为一个 MC 时间步(Monte Carlo Step, MCS).

MC 中最重要的问题是选择合适的相互作用势

\* 国家自然科学基金项目(批准号: 10375028)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: ligp@lzu.edu.cn

模型. 本文采用 EAM<sup>[2-6]</sup> 描述团簇原子之间的相互作用. 具体地说, 将团簇总能量作为团簇核构型的函数(一个个原子彼此分离无相互作用为能量零点)而表述为<sup>[2]</sup>:

$$E_{\text{tot}} = \sum_i F\left(\sum_{j \neq i} \rho^a(r_{ij})\right) + (1/2) \sum_{i \neq j} \Phi(r_{ij}), \quad (1)$$

式中  $r_{ij}$  表示原子核间距;  $\rho^a$  表示孤立原子电子密度分布函数;  $F$  表示某一原子在其它原子的电子背景中的嵌入能, 是背景电子密度的函数;  $\Phi$  表示由于两个原子是相互重叠而产生的静电能, 是这两个原子核间距的函数. 这些函数  $\rho^a$ 、 $\Phi$ 、 $F$  则可分别解析的表示为:

$$\rho^a(r) = \begin{cases} \rho_0^a \exp[-\beta(r/r_0 - 1)] & (r \leq r_c) \\ 0; & \end{cases} \quad (2)$$

$$\Phi(r) = \begin{cases} \Phi_0 \exp[-\gamma(r/r_0 - 1)] & (r \leq r_c) \\ 0; & \end{cases} \quad (3)$$

$$F(\rho) = -E_0 \left[ 1 - (\alpha/\beta) \ln(\rho/12\rho_0^a) \right] \times \exp[(\alpha/\beta) \ln(\rho/12\rho_0^a)] - 6\Phi_0 \exp[(\gamma/\beta) \ln(\rho/12\rho_0^a)]. \quad (4)$$

对于本文所考虑的铜团簇, 上面各式中的参量的值可分别取为<sup>[2,3]</sup>:  $r_0 = 0.2556 \text{ nm}$ ,  $E_0 = 3.54 \text{ eV}$ ,  $\Phi_0 = 4.86 \text{ eV}$ ,  $\alpha = 5.90$ ,  $\beta = 5.85$ ,  $\gamma = 6.30$ ; 这些参数是通过拟合试验数据得到的,  $r_c = 0.5 \text{ nm}$  是根据势函数的图形得到的. 另外很容易看出,  $\rho_0^a$  的具体取值在这里并不影响团簇的总能量. 这样由(1)–(4)式, 能可靠的描述铜双原子分子和其面心立方晶体的结构及结合能, 同时亦较好的描述了铜微团簇的结构及结合能<sup>[2]</sup>.

模拟计算从 12000 K 开始, 让系统在每个温度点(12000, 11000, 10000, 9000, 8000, 7000, 6000, 5000, 4000, 3000, 2000, 1000, 600 K)时计算  $10^6$  MCS 达到平衡态, 得到体系的结构及能量, 并在 Rasmol 软件帮助下得到一幅十分清晰的关于体系随温度降低的结构演变图.

### 3. 结果与讨论

在一个  $2 \text{ nm} \times 2 \text{ nm} \times 2 \text{ nm}$  立方元胞中, 随机放置 55 个 Cu 原子, 然后开始随机移动这些原子, 对走出元胞的原子, 采用最小像力约定, 移动的最大步长为  $0.1 \text{ nm}$ . 在计算中, 根据铜原子 EAM 势函数图(见图 1), 可明显看出, 当原子间距  $r$  为  $0.5 \text{ nm}$  时, 原子间的相互作用势几乎为零, 因此我们取截断距离  $r$

$= 0.5 \text{ nm}$ . 模拟计算  $\text{Cu}_{13}$ ,  $\text{Cu}_{55}$ , 其结果与文献 [1] 研究结果符合很好, 如果按文献 [4] 中建议的  $0.256 \text{ nm} < r_c < 0.360 \text{ nm}$  值, 计算结果与文献 [1] 的结果差别较大.

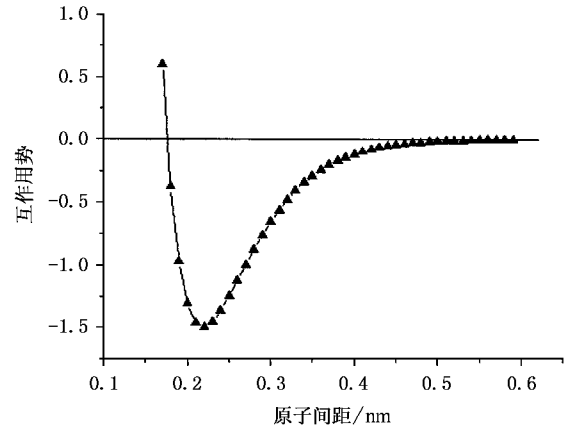


图 1 铜原子 EAM 势函数曲线

用模拟退火方法, 得到了  $\text{Cu}_{13}$ ,  $\text{Cu}_{55}$  团簇在温度为 200 K 时的基态结构, 其结构分别为单层二十面体和双层二十面体(如图 2 所示), 能量分别为  $-31.82$ 、 $-171.66 \text{ eV}$ . 和文献 [1] 的结果符合很好, 证明此方法是可靠的.



图 2  $\text{Cu}_{13}$ ,  $\text{Cu}_{55}$  团簇基态结构 ( $T = 200 \text{ K}$ )

为了研究高温下铜团簇的形成及演变, 我们计算了铜原子在高温时体系的结构及能量, 图 3 为 55 个铜原子在不同温度下, 体系平衡时的结构及能量. 由这些图可明显看到, 当温度在 10000 K 以上时, 体系只有少部分原子结合在一起成核, 成核数很少, 且很不稳定, 单原子数较多; 在 10000 K 到 6000 K 温度段, 随着温度的降低, 体系结构由单原子双原子数较多渐变到有较多原子结合在一起, 形成一个大的成核中心, 剩余单原子、双原子逐渐与成核中心集结; 在温度 5000 K 达到平衡时, 体系原子已经完全结合在一起, 没有单个原子存在, 形成  $\text{Cu}_{55}$  团簇, 体系能量为  $-112.06 \text{ eV}$ , 在进一步降温的过程中, 体系结构由 5000 K 时的不对称、不规则渐变到 600 K 时的

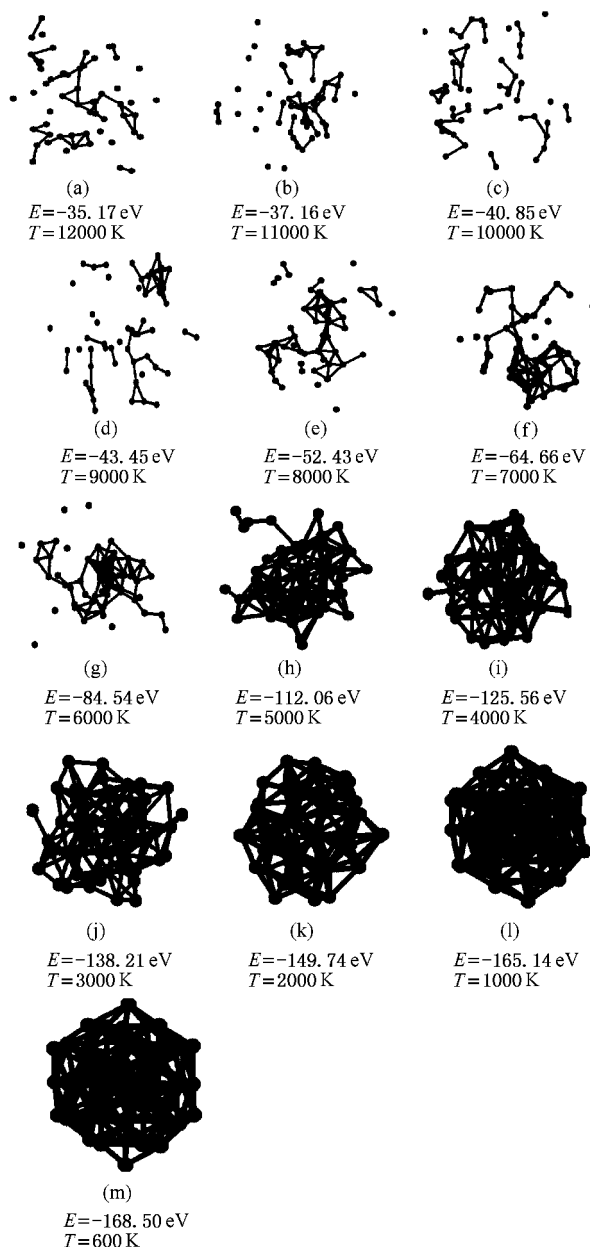


图 3 不同温度下 55 个铜原子体系在平衡时的结构图

规则、对称的双层二十面体结构, 能量为  $-168.50 \text{ eV}$ 。由于在体系达到平衡时, 其速率符合麦克斯韦-波尔兹曼分布, 根据能量均分定理计算得到体系原子的平均动能, 与我们计算的平均结合能相比较 (如图 4)。由图可明显看出, 在高温时体系的平均结合能比平均动能小的多, 致使大部分的原子不能结合, 但是, 由于速率符合麦克斯韦-波尔兹曼分布, 故有少部分原子结合在一起, 几率很小, 结合很不稳定; 而在  $8000 \text{ K}$  时, 体系原子的平均结合能和平均动能差不多大, 部分原子结合在一起, 部分没有结合, 体系原子的结合比在更高温度时紧密, 随着

温度的进一步降低, 原子的平均结合能比平均动能大得多, 平均动能不能克服原子间的结合能, 使得体系原子结合在一起形成团簇。我们得到的高温下团簇的形成和演变图可定性的用麦克斯韦-波尔兹曼分布解释。

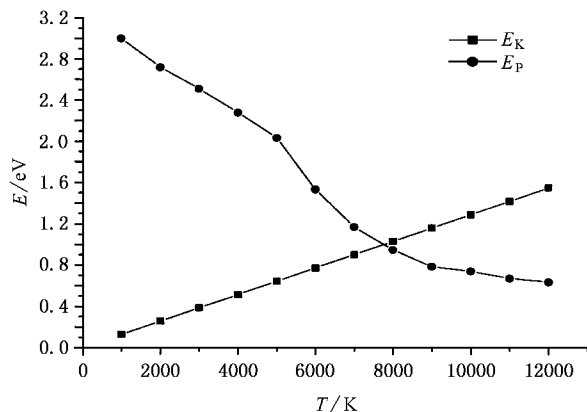


图 4 不同温度点体系单原子平均结合能与平均动能的比较

在模拟计算的过程中我们还发现, 在较高温度时体系达到平衡的过程与温度较低时达到平衡的过程差别很大。在高温时, 体系形成一个成核中心, 单原子、双原子逐渐与大的成核中心集结, 最后达到体系的平衡态, 形成一个核; 而在低温时, 体系先形成小团簇, 很少有单原子、双原子存在, 且每个团簇的对称性也很好, 达到体系的亚稳态, 随着计算 MCS 的增加, 小团簇逐渐融合, 形成较大的团簇, 达到体系的平衡态。

## 4. 结 论

我们用 Monte Carlo 方法模拟了 55 铜原子在高温时的结构及能量。发现在  $10000 \text{ K}$  以上时, 体系只有少数原子结合在一起成核, 成核数很少, 且很不稳定, 单原子数较多; 在  $10000 \text{ K}$  到  $6000 \text{ K}$  温度段, 随着温度的降低, 体系结构由单原子双原子数较多渐变到有较多原子结合在一起, 形成一个大的成核中心, 剩余单原子、双原子逐渐与成核中心集结; 在温度  $5000 \text{ K}$  达到平衡时, 体系原子已经完全结合在一起, 没有单个原子存在; 在进一步降温的过程中, 体系结构由  $5000 \text{ K}$  时的不对称、不规则渐变到  $600 \text{ K}$  时的规则、对称的双二十面体结构。用 RASMAL 软件, 得到一幅十分清晰的关于体系随温度变化的结构演变图。

- [ 1 ] Süleyman Ö and Ziya B Güvenc 2003 *Surf. Sci.* **312** 532
- [ 2 ] Liu L *et al* 1995 *Chin. J. Chem Phys.* **8** 245 [ 刘 磊等 1995 化学物理学报 **8** 245 ]
- [ 3 ] Liu L, Chen K T and Li Y F 1993 *Chin. J. Chem Phys.* **6** 314 [ 刘 磊、陈开泰、李郁芬 1993 化学物理学报 **6** 314 ]
- [ 4 ] Stephen M *et al* 1988 *Phys. Rev. B* **38** 12643
- [ 5 ] Murray S Daw and M I Baskes 1984 *Phys. Rev. B* **29** 6443
- [ 6 ] Johnson R A 1989 *Phys. Rev. B* **39** 12554
- [ 7 ] Kwon I *et al* 1990 *Phys. Rev. B* **41** 3678
- [ 8 ] Homgming H, Averback R S and Harrell S 1992 *Phys. Rev. B* **45** 4417
- [ 9 ] Guo X Y 2003 *Acta Phys-Chin. Sin.* **19** 174 [ 郭向云 2003 物理化学学报 **19** 174 ]
- [ 10 ] Zhou J C, He H B and Li Y B 2001 *Chin. J. Chem Phys.* **14** 281 [ 周继承、何红波、李义兵 2001 化学物理学报 **14** 281 ]
- [ 11 ] Zheng C X, Liu R S and Dong K J 2002 *J. At. Mol. Phys.* **19** 59 [ 郑采星、刘让苏、董科军 2002 原子与分子物理学报 **19** 59 ]
- [ 12 ] Zhan Y *et al* 2003 *J. At. Mol. Phys.* **20** 229 [ 詹 仪等 2003 原子与分子物理学报 **20** 229 ]
- [ 13 ] Mehmet Karabacak, Süleyman Özcelik and Ziya B. Güvenc 2003 *Surf. Sci.* **532—535** 306
- [ 14 ] Han M, Gong Y C and Wang G H 1994 *J. Nanjing University (Natural Sciences Edition)* **30** 238 [ 韩 民、龚艳春、王广厚 1994 南京大学学报 **30** 238 ]
- [ 15 ] 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 ]
- [ 16 ] Luo C L, Zhou 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 ]
- [ 17 ] Ding C G, Yang J L and Li Q X 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1906 (in Chinese) [ 丁长庚、杨金龙、李群祥 2001 物理学报 **50** 1906 ]

## Energetics and structures of high-temperature copper cluster studied by Monte Carlo method\*

Li Gong-Ping<sup>†</sup> Zhang Mei-Ling

( Department of Modern Physics, Lanzhou University, Lanzhou 730000, China )

( Received 31 May 2004; revised manuscript received 23 August 2004 )

### Abstract

Monte Carlo method and embedded-atom potential were utilized to study the energetics and structures of high-temperature copper clusters, which contained 55 atoms. First, we calculated the energetics and structures of Cu<sub>55</sub> at 200 K. The results that we got well accord with those Suleyman Ozcelik et al obtained. It is shown that this method is reliable. Then, the system was cooled from 12000 K, in a step of 1000 K, the energetics and structures were measured while the system reached equilibrium. At each temperature, the Monte Carlo Steps are 10<sup>6</sup>. From the simulation we found that above 10000 K, the system only contain a few atoms that are combined together and unsteady, so single atoms are getting more. Between 10000 and 6000 K, the structure of the system gradually changes to forming nucleating center, other atoms nucleated with nucleating center; Attained equilibrium at 5000 K, the system atom is already complete combinative together without the monatomic, the energy is -112.06 eV; Further lower the temperature, the system construction becomes from irregular, dissymmetrical to regular, symmetrical forming a double icosahedral shape, the energy is -168.50 eV; With visual displaying, a very clear evolving structural diagram was achieved with lower in temperature.

**Keywords:** copper cluster, energetics and structures, Monte Carlo method, high temperature

**PACC:** 7115Q, 3640B

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 10375028 ).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: ligp@lzu.edu.cn