

# 熔融 $\text{Cu}_{55}$ 团簇在铜块体中凝固过程的 分子动力学模拟<sup>\*</sup>

徐送宁<sup>1)†</sup> 张 林<sup>2)†</sup> 张彩磊<sup>2)</sup> 祁 阳<sup>2)</sup>

1) 沈阳理工大学理学院, 沈阳 110168)

2) 东北大学理学院, 沈阳 110004)

(2008 年 12 月 15 日收到, 2009 年 2 月 20 日收到修改稿)

应用基于嵌入原子势函数的分子动力学方法, 模拟了嵌入在具有面心立方结构同质块体中的熔融  $\text{Cu}_{55}$  团簇在不同急冷温度下微观结构的演变情况. 通过计算熔融  $\text{Cu}_{55}$  团簇的均方位移和原子平均能量随时间步的变化, 并应用键对分析技术, 分析了急冷温度对熔融  $\text{Cu}_{55}$  团簇结构变化的影响. 研究表明, 由于受到块体结构的影响, 在所研究的急冷温度范围内, 熔融  $\text{Cu}_{55}$  团簇在凝固过程中形成了以面心立方结构为主的微观结构. 结晶过程是原子不断交换其位置的过程, 团簇原子位置的重排敏感于温度的变化. 随着急冷温度的升高, 原子的扩散范围增大. 在 100, 300 和 500 K 三个较低的温度下有利于形成稳定的面心立方结构, 但当急冷到 100 K 时, 团簇中的原子在没有找到其最佳位置之前就已经完成晶化. 在急冷到 500 K 时, 团簇中的原子在块体中扩散充分, 与块体中的原子形成理想的面心立方结构. 在 700, 900 和 1100 K 三个较高的温度上, 局域结构表现为随时间步波动性变化.

关键词: 团簇, 分子动力学, 计算机模拟, 凝固

PACC: 3640B, 6120J, 6185

## 1. 引 言

团簇作为块体材料与单体原子、分子之间的过渡态, 由于具有较高的表面积与体积之比, 其结构和性质与块体材料有很大的不同. 近几十年来, 研究者已经对自由表面金属团簇的熔化与凝固问题进行了较广泛的研究, 取得了许多有意义的结果<sup>[1-14]</sup>. 例如, 团簇的熔化温度强烈地依赖于团簇的尺寸, 团簇尺寸小熔化温度就低<sup>[15, 16]</sup>; 凝固时团簇的结构变化对它们的尺寸和构成团簇的元素等非常敏感<sup>[17, 18]</sup>. 铜团簇作为一种重要的货币金属纳米颗粒, 在新型纳米电子器件和纳米催化剂上具有广阔的应用前景. 相关的理论与实验研究也发现, 当这些团簇所包含的原子数目达到“幻数”时, 它们在结晶后会具有特别稳定的结构, 如  $\text{Cu}_{55}$  等团簇具有完美的二十面体结构<sup>[19]</sup>.

金属材料在凝固过程中发生的结构演变一直是

材料科学最重要的研究内容之一, 然而目前仍缺乏对于在结晶体内部仍存留的小块熔体在结晶过程中结构变化的了解. 这些小块熔体通常包含几个至几千个乃至更多的原子, 由于受到其周围结晶体原子的影响, 它们所构成的熔体团簇在结晶过程中所发生的结构变化必然不同于由相同原子数所构成的具有自由表面的孤立团簇. 但是, 仅通过实验是很难直接观察到在块体中原子结构的演化, 计算机模拟则提供了在原子尺度上观察这种结构演化过程的可能. 由于计算能力的限制, 对于这样的体系目前还很难进行精确的第一性原理计算, 而建立在经验分子间相互作用势函数和嵌入原子法 (embedded atom method, 简记为 EAM) 等基础上的计算机模拟 (如分子动力学等) 则适合描述这种体系内原子的运动.

本文采用基于 EAM 的正则系综 (NVT) 分子动力学, 模拟了嵌入具有面心立方结构同质块体中的熔融  $\text{Cu}_{55}$  团簇在不同急冷温度下微观结构的演变情况. 将处于熔融状态的  $\text{Cu}_{55}$  团簇嵌入具有面心立方

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金 (批准号: 50572013) 和国家重点基础研究发展计划 (批准号: G2006CB605103) 资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯联系人. E-mail: zhanglin@imp.neu.edu.cn

结构的同质块体中, 再将其急冷到不同温度后, 通过计算在不同温度下熔融 Cu<sub>55</sub> 团簇的均方位移( MSD )和原子平均能量随时间步的变化, 并应用键对分析技术分析了急冷温度对熔融 Cu<sub>55</sub> 团簇结构变化的影响.

## 2. 模拟条件与方法

孤立的 Cu<sub>55</sub> 团簇在室温下具有完美的二十面体

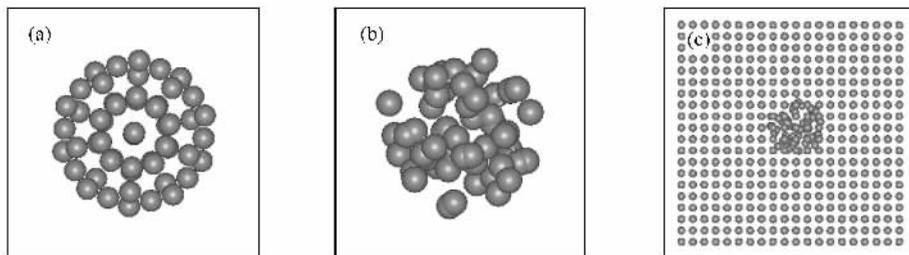


图 1 Cu<sub>55</sub> 团簇的结构 ( a )二十面体 Cu<sub>55</sub> 团簇, ( b )熔融 Cu<sub>55</sub> 团簇, ( c )所模拟体系的初始构型

在得到如图 1( c )所示的初始结构后, 在正则系综下将所模拟体系分别直接急冷到 1100, 900, 700, 500, 300 和 100 K, 分别在每个温度运行 5000 个时间步( 时间步长  $\Delta t = 1.6 \times 10^{-15}$  s ), 在 1000 个时间步之前, 每隔 100 个时间步记录模拟体系及团簇的构型, 在 1000 时间步之后, 每隔 200 个时间步记录模拟体系及团簇的构型. 原子之间的相互作用势采用 Mei 等<sup>[20]</sup>提出的 EAM 模型给出的形式. 体系的总能量  $E_{tot}$  可以写成

$$E_{tot} = \sum_i F_i(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \phi_{ij}(r_{ij}), \quad (1)$$

式中,  $\phi_{ij}(r_{ij})$  是相距  $r_{ij}$  的两个原子的两体相互作用势能,  $\rho_i$  是  $i$  原子所有近邻原子在  $i$  原子处的电子密度,  $F_i(\rho_i)$  是  $i$  原子的嵌入能.

计算中所涉及的函数有

$$E_{av} = \sum_i e_i / N, \quad (2)$$

$$\Delta r^2(t) = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^M \sum_{i=1}^N |r_i(t_j + t) - r_i(t_j)|^2, \quad (3)$$

式中,  $E_{av}$  是团簇原子的平均能量,  $\Delta r^2(t)$  是原子的 MSD.

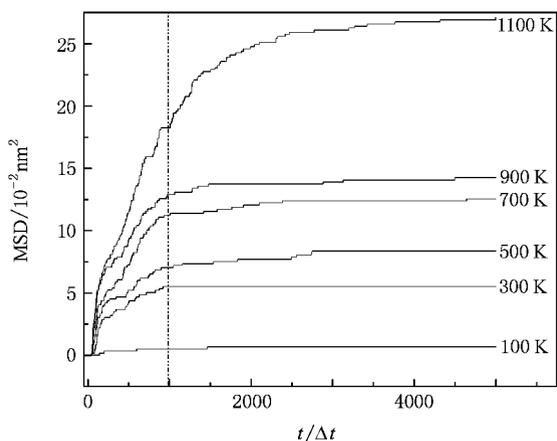
键对分析技术<sup>[21-23]</sup>是指用两个原子及其与周围共有原子之间的成键关系来描述这对原子在体系中的局域结构, 采用键对分析技术可以分析出所模拟系统中原子短程排列的几何特征, 它能够提供更

几何结构, 在我们的前期工作中应用 EAM 的分子动力学模拟得到其熔化温度在 750 K 左右<sup>[19]</sup>. 我们首先将该团簇直接升温至 1300 K, 得到处于熔融状态的 Cu<sub>55</sub> 团簇, 然后将该熔融团簇嵌入到由 3945 个原子组成的中心处存在 55 个空位的铜块体中, 构成了具有 4000 个原子的模拟体系, 该模拟体系具有周期性边界条件. 图 1 显示了室温下具有二十面体结构的 Cu<sub>55</sub> 团簇、1300 K 时处于熔融状态的 Cu<sub>55</sub> 团簇以及将该熔融团簇嵌入铜块体中的初始结构.

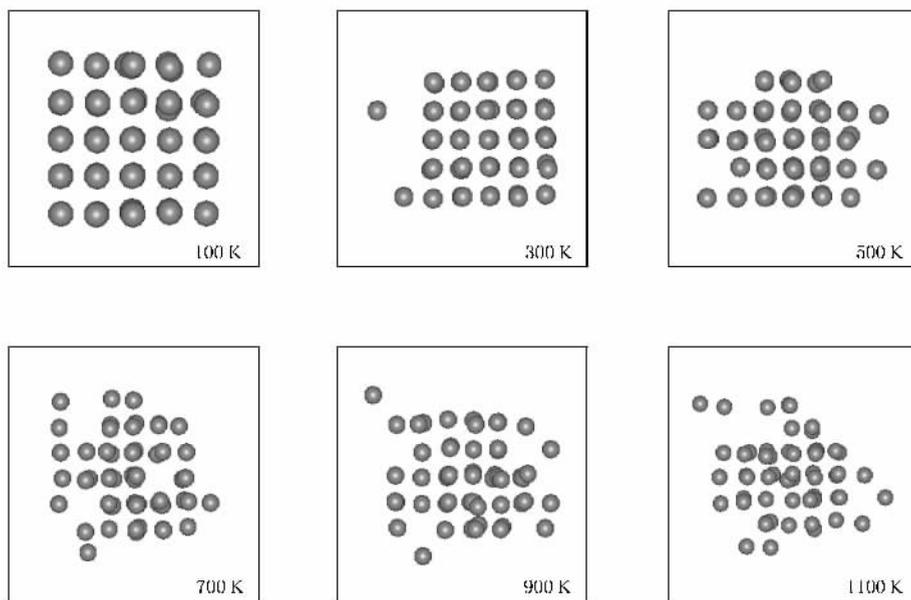
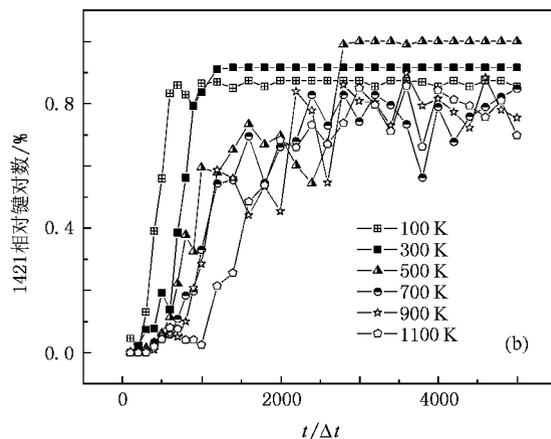
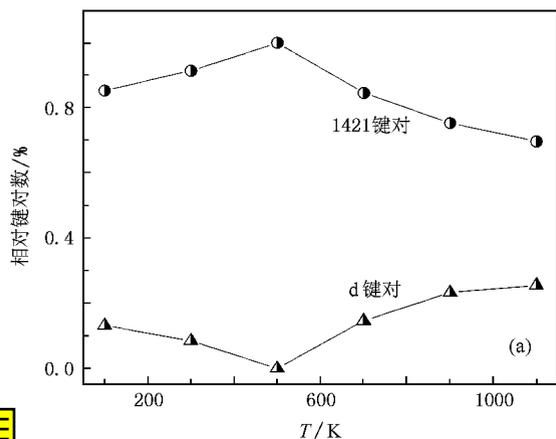
域结构演变规律的重要信息. 当两个原子之间的距离不大于径向分布函数第一峰所确定的最近邻距离时, 则称这两个原子成键. 键对分析技术采用  $i, j, m$  和  $n$  四个指数( 称为 HA( Honeycutt-Andersen )指数 )来表征原子对的成键关系,  $i$  表示构成原子对的任意两个原子是否成键,  $i = 1$  表示这两个原子成键,  $i = 2$  表示这两个原子不成键;  $j$  表示这两个原子周围与这两个原子同时成键的原子数;  $m$  表示这两个原子共有成键原子间的成键数;  $n$  是为了唯一确定某一类键对任意给定的.

## 3. 模拟结果及分析

图 2 显示了在急冷到 1100, 900, 700, 500, 300 和 100 K 温度时团簇原子的 MSD 随时间  $t$  的变化情况. 由图 2 可见, 在各个急冷温度下随着模拟时间  $t$  的增加, 所有 MSD 曲线的斜率都趋于零, 说明团簇原子已找到其结晶位置, 并随着温度的降低, 团簇中原子的运动范围也随之减小. 与之相对应, MSD 值随时间  $t$  的增幅也急剧减小, 并在低温时 MSD 曲线很快达到稳定值. 如图 2 所示, 在小于 1000 时间步的初始阶段, 所有温度高于 300 K 的 MSD 曲线都出现了一个随时间  $t$  的增加而急剧上升的阶段, 此时各 MSD 曲线的斜率较大, 说明在这个时间范围内各个温度下团簇中的原子都具有较强的扩散能力, 团

图 2 原子的 MSD 随时间  $t$  的变化

簇结构的变化也最剧烈. 在随后的时间内, 300 K 时的 MSD 曲线已达到一个稳定值, 说明团簇中的原子已经找到它们的平衡位置. 而当温度为 500 K 以上时, MSD 曲线随时间  $t$  的增加仍出现阶跃的上升, 直到第 5000 时间步时 MSD 曲线的斜率才趋于零. 这里需要指出的是, 100 K 时的 MSD 曲线在很短的时间内即达到一个较稳定的值, 并在随后的时间内仅有微小的阶跃上升变化. 这说明该温度下团簇内原子在很短的时间内即达到其平衡位置, 完成了结晶过程. 由于团簇原子的扩散能力随急冷温度的提高而增强, 团簇原子会在结晶过程中与周围块体中的原子交换位置, 它们的分布范围也会随温度的升高而变大. 图 3 给出了所模拟体系当急冷到不同温度

图 3 在第 5000 时间步时  $\text{Cu}_{55}$  团簇在不同温度下的瞬时结构图 4  $\text{Cu}_{55}$  团簇键对变化曲线 (a) 在 5000 时间步时 1421 键对和表征无序结构特征的 d 键对数随温度的变化 (b) 在不同模拟温度下 1421 键对随时间步的变化

时,第 5000 时间步的团簇原子瞬间结构.由图 3 可见,急冷温度较高时,团簇原子会在更大范围内分布.下面的键对分析用于更进一步分析团簇原子局域结构在模拟时间步内的变化.

图 4 所示为  $\text{Cu}_{55}$  团簇的键对变化情况(考虑了块体环境对  $\text{Cu}_{55}$  团簇的影响).图 4(a)给出了  $\text{Cu}_{55}$  团

簇在第 5000 时间步时表征面心立方结构的 1421 键对和表征无序结构特征的其他键对(1541,1541,1431,1311,1301,1201 和 1321 键对)相对数目随急冷温度的变化.由图 4(a)可见,在温度低于 500 K 时,1421 键对比例增加,在 500K 时达到最大值,与之相对应,表征无序结构特征的 d 键对数则下降至零.温

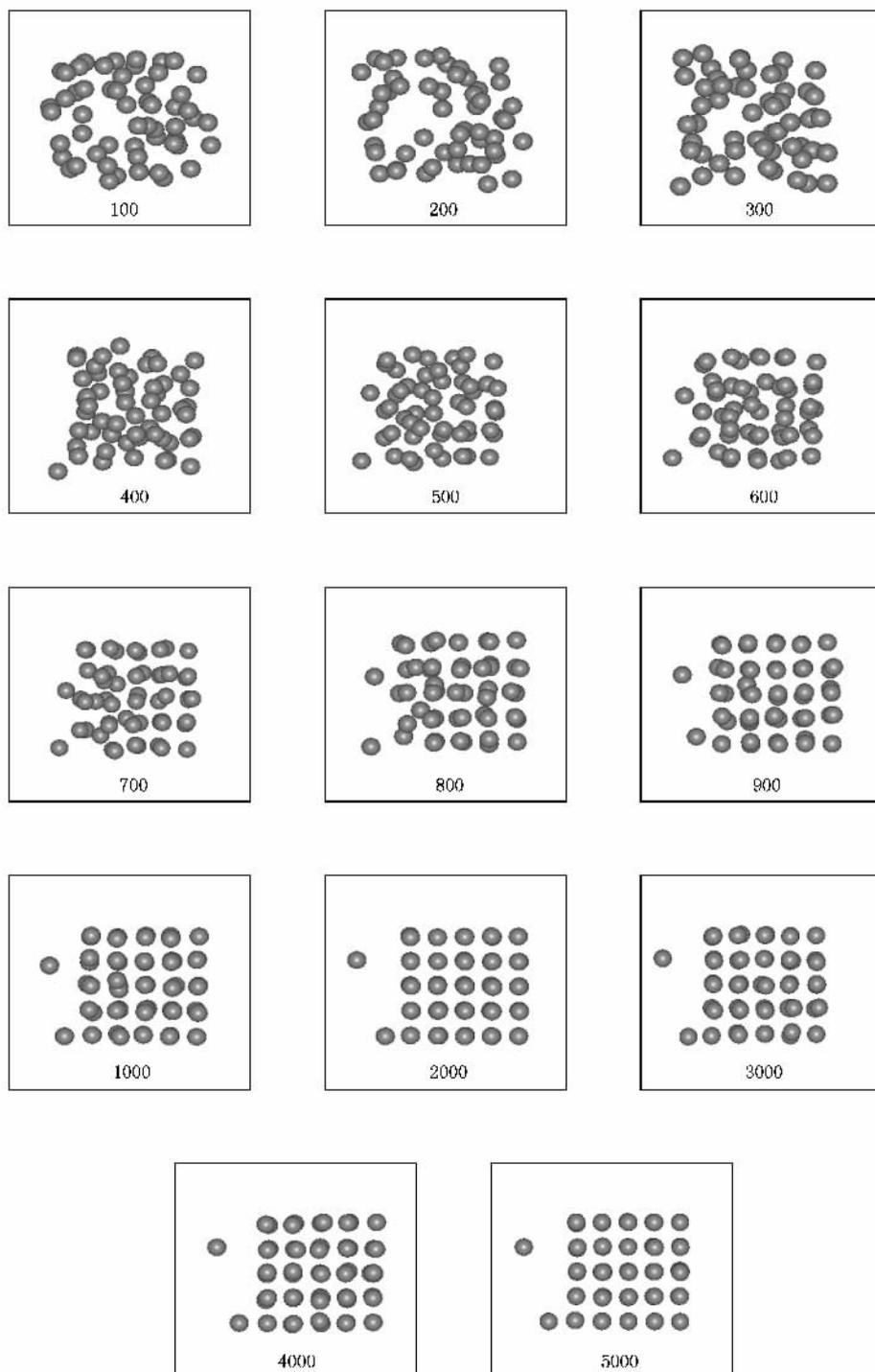


图 5 团簇  $\text{Cu}_{55}$  在急冷到 300 K 时微观结构随时间步的变化 图中数值单位为时间步

度在 500—1100 K 区间时, 1421 键对比例呈现出下降的趋势, 在 1100 K 时下降到 70% 左右, 而在此区间内 d 键对比例则出现上升的趋势. 这说明在所模拟的急冷温度区间内, 代表面心立方结构特点的 1421 键对一直占主导地位(大于 70%), 熔融  $\text{Cu}_{55}$  团簇在第 5000 时间步时已经形成了以面心立方结构为主的微观结构. 图 4(b) 给出了在不同急冷温度下  $\text{Cu}_{55}$  团簇 1421 键对随时间  $t$  的变化. 从图 4(b) 可见, 在 100 和 300 K 两个温度下, 1421 键对随时间  $t$  的变化具有相似的规律. 在 1000 时间步之前, 1421 键对比例随时间  $t$  的增长急剧增加, 在 1000 时间步附近已基本达到稳定值. 温度为 100 K 时, 虽然在初始阶段 1421 键对增加幅度很大并在第 600 时间步时就达到 82%, 但在 600—1000 时间步经历了一个波动后就基本在 85%—87% 之间浮动, 而没有再随时间  $t$  的增长而增加. 这是由于在将熔融  $\text{Cu}_{55}$  团簇置于低温环境下, 因过冷温度太大熔融团簇在很短时间内已经完成晶化, 使得团簇中的原子来不及做较大范围的扩散以找到其最佳位置, 从而形成带有一定缺陷的面心立方结构, 这时团簇中的一些原子位置仍会有一些微小的变化, 从而引起了如图 4(b) 中所示的 1421 键对随时间的小波动. 当温度为 300 K 时, 在 1000 时间步之后 1421 键对比例一直稳定在 91%, 明显高于 100 K 时 1421 键对比例. 当温度急冷到 500 K 时, 在 1000 时间步前 1421 键对比例随时间增长较迅速增加, 在第 1000 时间步时 1421 键对比例已接近 60%, 在 1000—3000 时间步, 1421 键对曲线呈波动变化. 500 K 时 1421 键对曲线在第 2700 时间步附近突然出现一个上升, 之后基本保持在 100% 附近. 这说明在 500 K 时熔融团簇中的原子经过在块体中的充分扩散后, 绝大多数原子已处于能量的最低位置并与其周围块体中的原子形成了面心立方结构. 当温度为 700, 900 和 1100 K 时, 1421 键对曲线具有相似的规律, 在 2000 时间步前 1421 键对比例得到了较迅速增加, 之后在较大的波动中略有上升. 表明在温度较高时, 团簇原子在扩散的同时其振动也相当剧烈, 因此导致了局域结构变化的波动性. 从以上分析可以看出, 500 K 的急冷温度是  $\text{Cu}_{55}$  团簇中原子在块体中充分扩散形成较理想的面心立方结构和其局域结构开始发生波动的转折点(如图 4(a) 所示).

图 5 给出了  $\text{Cu}_{55}$  团簇在急冷到 300 K 时微观结

构随时间的演变情况. 从图 5 可以看出, 在 100—1000 时间步阶段,  $\text{Cu}_{55}$  团簇中的原子不断地交换着它们的位置(这种位置交换既包括团簇原子间的交换, 也包括团簇原子与周围块体原子间的位置交换)并在第 1000 步时基本完成了从无序到有序的结构转变. 在第 1000 步时已经具有较稳定的局域结构. 在 1000—5000 时间步阶段,  $\text{Cu}_{55}$  团簇的结构基本无变化, 这与 MSD 曲线及键对分析结果一致.

团簇结构的变化必然影响到其能量的变化, 图 6 给出了在急冷到 100, 300, 500, 700, 900 和 1100 K 时,  $\text{Cu}_{55}$  团簇原子的平均能量  $E_{av}$  随时间的变化. 由图 6 可见, 在团簇原子的平均能量趋于平衡之后, 与 300 K 相比, 100 K 时原子平均能量略高, 这与键对分析所得到的结果相同. 这是由于急冷温度过低, 团簇中的原子扩散不够充分, 没有处于低能量位置(面心立方结构晶格位置)所致. 温度为 500 K 时, 虽然初始阶段原子具有较高的平均能量且波动大, 但在 2700 时间步附近  $E_{av}$  曲线发生一个突然的下降, 与之相对应, MSD 曲线在 2700 时间步附近也有一个跃变(如图 2 所示). 这说明充分扩散使得团簇原子最后都位于面心立方结构的位置上, 并使得团簇原子的平均能量降低. 在 700, 900 和 1100 K 三个较高急冷温度上, 原子都具有较高的平均能量, 且随着时间的增加在经历一个下降阶段后以较大幅度波动. 这说明原子仍在其最终位置附近做较大幅度的热运动, 使得如图 4(b) 所示的 1421 键对数在这三个温度都出现了经过一个增加阶段后存在较大幅度的波动变化.

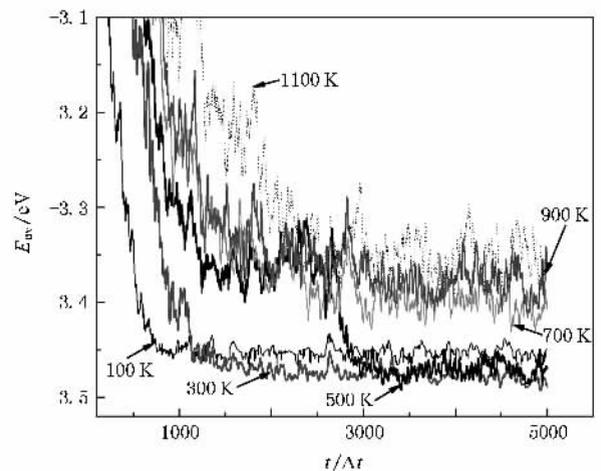


图 6 不同温度下  $\text{Cu}_{55}$  团簇原子的平均能量  $E_{av}$  随时间的变化

## 4. 结 论

本文应用基于 EAM 函数的正则系综分子动力学方法, 模拟研究存在于面心立方结构块体中的熔融  $\text{Cu}_{55}$  团簇, 在被急冷到 100, 300, 500, 700, 900 和 1100 K 温度下微观结构的演变过程. 模拟结果表明, 由于受到面心立方结构块体的影响, 嵌入在具有面心立方结构同质块体中的熔融  $\text{Cu}_{55}$  团簇, 在所有

急冷温度下都形成了以面心立方结构为主的微观结构, 且演变过程短暂, 在 5000 时间步 (8 ps) 内完成. 结晶过程中团簇原子不断扩散并不断交换位置, 急冷温度对团簇微观结构的演化过程有着重要的影响. 较低的急冷温度虽有助于形成稳定的面心立方结构, 但过低的急冷温度使得原子在结晶完成前不能充分扩散, 导致最终结构出现较多的缺陷. 较高的急冷温度虽有利于原子的扩散, 但局域结构会表现出随时间的波动性变化.

- 
- [ 1 ] Yildirim E K, Guvenc Z B, Modelling S 2006 *Mater. Sci. Eng.* **14** 947
- [ 2 ] Boisvert G, Lewis L 1997 *Phys. Rev. B* **56** 7643
- [ 3 ] Baumberger F, Greber T, Odterwalder J 2000 *Phys. Rev. B* **62** 1611
- [ 4 ] Haberland H, Issendorff B V 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 1445
- [ 5 ] Rosu M F, Pleiter F, Niesen L 2001 *Phys. Rev. B* **63** 165425
- [ 6 ] Chen S, Sommers J M 2001 *J. Phys. Chem. B* **105** 816
- [ 7 ] Martin D S, Maunder A, Weightman P 2001 *Phys. Rev. B* **63** 155403
- [ 8 ] Sprague J A, Montalenti F, Uberuaga B P, Kress J D, Voter A F 2002 *Phys. Rev. B* **66** 205415
- [ 9 ] Jacob T, Anton J, Sarpe T C, Sepp W D, Fricke B, Bastug T 2003 *Surf. Sci.* **536** 45
- [ 10 ] Fielicke A, Kirilyuk A, Ratsch C, Behler J, Dcheffler M, Helden J V, Meijer G 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 023401
- [ 11 ] Kabir M, Mookerjee A, Bhattacharya A K 2004 *Phys. Rev. A* **69** 43203
- [ 12 ] Boskovic B O, Stolojan V, Khan R U A, Haq S, Ravi S, Silca P 2002 *Nature Mat.* **1** 165
- [ 13 ] Hofmann S, Ducati C, Robertson J, Kleinsorge B 2003 *Appl. Phys. Lett.* **83** 135
- [ 14 ] Jin Z H, Sheng H W, Lu K 1999 *Phys. Rev. B* **60** 141
- [ 15 ] Özcelik S, Güvenc Z B 2003 *Surf. Sci.* **532** 312
- [ 16 ] Xu S N, Zhang L, Zhang C B, Qi Y 2007 *Acta Metall. Sin.* **43** 379 (in Chinese) [ 徐送宁, 张林, 张彩磊, 祁阳 2007 金属学报 **43** 379 ]
- [ 17 ] Wang Y T, Teitel S, Dellago C 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 214722
- [ 18 ] Yang Q W, Zhu R Z 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 9 (in Chinese) [ 杨全文, 朱如曾 2005 物理学报 **54** 9 ]
- [ 19 ] Zhang L, Zhang C B, Qi Y 2008 *Phys. Lett. A* **372** 2874
- [ 20 ] Mei J, Davenport J W, Femado G W 1991 *Phys. Rev. B* **43** 4653
- [ 21 ] Dana J, Andersen H C 1987 *J. Phys. Chem.* **91** 4950
- [ 22 ] Clarke A S, Jonsson H 1993 *Phys. Rev. E* **47** 3975
- [ 23 ] Jonsson H, Andersen H C 1988 *Phys. Rev. Lett.* **60** 2295

# Molecular dynamics simulations of a molten $\text{Cu}_{55}$ cluster embedded in face-centred cubic bulk during solidification<sup>\*</sup>

Xu Song-Ning<sup>1,2)</sup> Zhang Lin<sup>2)†</sup> Zhang Cai-Bei<sup>2)</sup> Qi Yang<sup>2)</sup>

1) *School of Science, Shenyang Ligong University, Shenyang 110168, China*

2) *College of Science, Northeastern University, Shenyang 110004, China*

( Received 15 December 2008 ; revised manuscript received 20 February 2009 )

## Abstract

The structural evolution of a molten  $\text{Cu}_{55}$  cluster embedded in face-centred cubic ( FCC ) bulk is simulated by molecular dynamics method based on the embedded-atom method potential through mean square displacement , pair analysis indices , and the average energy of atoms . The simulated results show that final structure of the embedded  $\text{Cu}_{55}$  cluster mainly presents local FCC structure at the quenching temperatures . During solidification , the atoms continuously interchange their positions , and the rearrangement of atom positions is sensitive to the temperature change . As the quenching temperature increases , diffusion abilities of the atoms increase . At 100—500 K , the formed FCC structures are stable , whereas at 700—1100 K , the local structures of the clusters fluctuate with time step increasing .

**Keywords** : cluster , molecular dynamics , computer simulation , solidification

**PACC** : 3640B , 6120J , 6185

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China ( Grant No. 50572013 ) and the State Key Development Program for Basic Research of China ( Grant No. G2006CB605103 ) .

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail : zhanglin@imp.neu.edu.cn