

低温下 Cu_{13} 团簇负载于 $\text{Cu}(001)$ 表面上结构变化的分子动力学研究*

赵 霁^{1)†} 张 林²⁾ 祁 阳²⁾ 张宗宁²⁾

1) 沈阳工业大学理学院 沈阳 110178)

2) 东北大学理学院 沈阳 110004)

(2008 年 12 月 23 日收到, 2009 年 3 月 27 日收到修改稿)

应用分子动力学方法研究温度为 10 和 50 K 时具有二十面体结构的 Cu_{13} 团簇以不同接触条件与 $\text{Cu}(001)$ 表面结合后的结构变化, 原子间的相互作用势采用 Johnson 的嵌入原子方法模型. 通过基于原子密度分布函数的分析表明, 负载团簇与表面的结合能主要受团簇与载体相接触的最低层原子数及这些原子所具有的不同几何构型影响, 同时更高层的原子呈现出不同的几何结构. 温度为 10 K 时, 负载团簇的初始位置对团簇几何结构和结合能影响较大.

关键词: 分子动力学, 团簇, 表面, 计算机模拟

PACC: 3640B, 6120J, 6185

1. 引 言

在过去的几十年里, 人们对具有自由表面孤立团簇的结构及性质进行了较多的研究^[1-4]. 研究发现, 原子数为幻数的团簇具有特别稳定的结构, 如低温下 Cu_{13} 团簇具有五重对称的二十面体几何形状. 在低温条件下, 当这些幻数团簇负载于载体表面时, 它们又具有不同于孤立团簇的结构和性质, 这使得它们在纳米器件以及新型催化剂等方面得到了广泛的应用^[5-7]. 近年来, 对负载于载体表面上团簇的结构及其性质的研究越来越受到实验和理论工作者的关注. 另外, 无论从材料表面的辐射损伤, 还是从纳米薄膜的应用前景考虑, 在原子水平上探讨载体表面上团簇的结构以及负载团簇与载体相互作用的机制, 对于了解薄膜形成的早期物理化学过程均有着重要的意义^[8]. 对此类问题的研究, 将有助于寻找到使团簇与载体结合得更紧密、使它们容易以二维特性吸附于载体上并最终形成高质量薄膜的最佳工艺条件^[9-13], 如温度的选择、载体表面结构的选取等. 一般认为, 具有高对称性的载体表面有利于团簇原

子在其上面的扩散, 因此在研究具有面心立方结构载体时, 研究者经常选取具有较高对称性的(001)载体表面作为研究对象.

本文采用基于嵌入原子势方法(EAM)的正则系综分子动力学模型, 模拟了低温(10 和 50 K)下具有二十面体结构的 Cu_{13} 团簇以不同的初始位置负载于具有面心立方结构的载体 $\text{Cu}(001)$ 表面后结构的变化. 负载团簇不同区域的局域结构由原子密度分布函数确定.

2. 模拟方法

原子间的相互作用势采用 Johnson 的 EAM 模型^[14]. 原子密度分布函数 $\rho(z_{L_i})$ 和每个团簇原子的平均结构能 ΔE 利用下列公式计算:

$$\rho(z_{L_i}) = N_{L_i} \quad (1)$$

$$\Delta E = (E_{\text{clu}} + E_{\text{sub}} - E_{\text{con}})N_{\text{clu}} \quad (2)$$

式中, \cdot 是对时间的统计平均值, 原子密度分布函数 $\rho(z_{L_i})$ 表示将整个分子动力学模拟元胞沿垂直载体表面方向划分很多薄层后处在第 L_i 层中的平均

* 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.

† E-mail: saerla@163.com

原子数^[15] N_{L_i} 是处在第 L_i 层中的原子数, E_{clu} 表示孤立团簇的总能量, E_{sub} 表示未受载团簇时载体的总能量, E_{con} 表示团簇负载于载体后整个系统的总能量, N_{clu} 表示团簇原子数.

模拟元胞选取 $10a_0 \times 10a_0 \times 20a_0$ (a_0 为 Cu 的晶格点阵常数, $a_0 = 0.3615 \text{ nm}$) 的长方体. 载体的尺寸为 $10a_0 \times 10a_0 \times 4.5a_0$, 每层有 200 个原子, 共 10 层. 表层中心原子取在整个元胞的中心处. 载体的 (001) 面为自由表面, 在平行 (001) 表面的方向 (即 $x-y$ 方向) 上采用周期性边界条件来模拟无限大载体表面. 图 1 为载体 Cu(001) 表面的俯视图, 其中深色球表示表层原子, 浅色球表示次表层原子. 在图 1 中选取了四个位置, 顶位、边位、四重洞位和桥位作为负载团簇的初始位置.

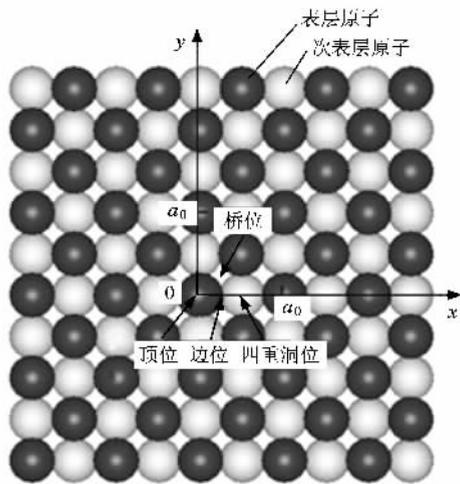


图 1 载体 (001) 表面原子

模拟中, 首先在温度为 10 和 50 K 时得到 Cu_{13} 团簇和载体的平衡结构, 在这两个温度下 Cu_{13} 团簇具有完美的二十面体结构. 然后旋转 Cu_{13} 团簇, 使其对称轴垂直于载体表面, 并将团簇的最低位原子放置于载体表面上四个不同位置上方的三个不同高度处 (分别为 $1/4a_0, 2/4a_0, 3/4a_0$), 图 2 显示了团簇在载体表面上的初始结构. 在 10 和 50 K 两个温度下, 分别对所模拟体系弛豫 480 ps, 使所模拟体系达到热平衡.

3. 结果及讨论

图 3 显示了 Cu_{13} 团簇以不同的初始位置与 Cu (001) 表面结合后得到的不同结构及相应的原子平

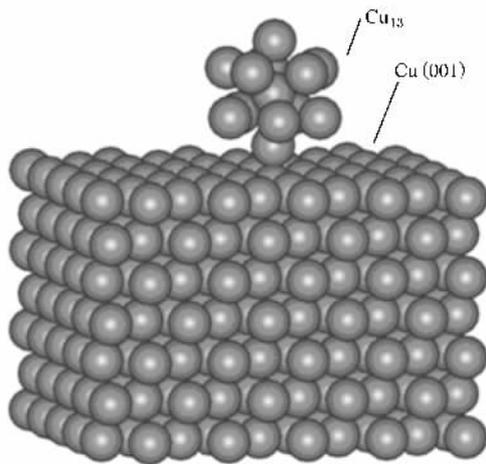


图 2 Cu_{13} 负载于载体 (001) 表面的初始结构

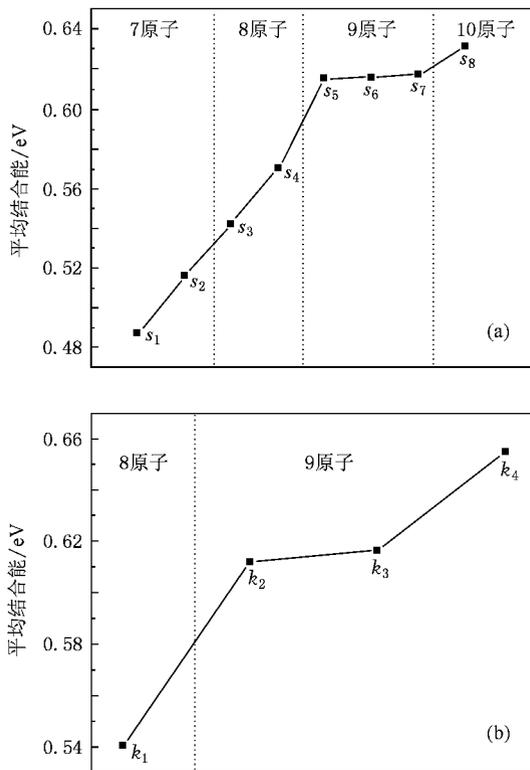


图 3 Cu_{13} 团簇以不同的初始位置负载于 Cu (001) 表面后的原子平均结合能 (a) 10 K, (b) 50 K

均结合能. 图 3 中曲线上的每一个点 (10 K 由 s_1-s_8 表示, 50 K 由 k_1-k_4 表示) 均代表一种团簇结构, 各虚线界定的不同区域代表团簇与载体直接接触的那一层 (即最底层或第一层) 所包含的原子数 (最底层原子数已标于图中各虚线界定区域内). 如图 3 所示, 当温度为 10 K 时, 负载团簇的初始位置对平衡

后结构的影响较大,团簇最底层原子数的变化范围为 7—10,并产生了 8 种不同的结构类型.而当温度升高到 50 K 时,团簇的初始位置对平衡后结构的影响变小,团簇最底层原子数只有 8 和 9 两种情况,且只产生 4 种不同的结构.由图 3 可见,团簇最底层原子数极大地影响着结合能,最底层所包含的原子数越多,其结合能也越大.在最底层原子数相同的情况下,所形成的不同几何构型对结合能也产生一定的影响.例如,图 3(a)中 s_1 和 s_2 两种结构的最底层均有 7 个原子,但其结合能不同.相似的情况也可见于 s_3 和 s_4 两种结构以及图 3(b)中 k_2 , k_3 和 k_4 三种结构.下面的分子动力学模拟结果将给出负载团簇不同区域内的原子结构.

图 4 显示了温度为 10 K 时图 3(a)中 s_1 — s_8 结构所对应的团簇原子密度分布及相应的原子分层结构,其中右侧原子结构图中的团簇各层是由其左侧相应的密度分布图中的虚线来界定的.在图 4 中深黑色的点表示载体表层原子,空心圆点表示载体的次表层原子,灰色球、黑色球和浅色球分别表示团簇与衬底相接触的第一层(最底层)原子、第二层(中间层)原子和第三层(最顶层)原子.由密度分布曲线可知,随着结合能的增大,峰数逐渐变少,这说明原子结构逐渐由多层变为两层.在图 4(a)中,第一层原子峰劈裂成很多小峰,右侧原子结构图中显示出第一层的 7 个原子并不是分布在一个平面上.第二层中出现了 A, B 两个峰, B 峰略低于 A 峰,这说明团簇第二层的 5 个原子也没有处在同一个平面内.如右侧原子结构图所示,标识 2 号的两个原子对应着 B 峰,它们的位置高于同层的其他 3 个原子(这 3 个原子对应原子密度分布函数的 A 峰).图 4(b)的原子密度分布峰呈现出不同于图 4(a)的形式,它的第一层原子峰在靠近其右侧处仅劈裂出一个微小的峰,此时团簇第一层原子的排列要更为整齐.第二层中仍然出现了 A, B 两个峰,两峰之间的距离增大,但 B 峰明显小于 A 峰.这表明第二层中有更多的原子处于同一平面内,但偏离该平面的原子高度增加,右侧的原子结构图显示出只有一个原子被 B 峰标识,其位置高于同层的其他 6 个原子.受第二层这个高位原子的影响,第三层原子的位置也比图 4(a)中第三层原子的位置高.图 4(a)和(b)中第二层 5 个原子虽然都排列成五边形,但在面心立方结构(001)面的各格点是排列不出这种结构的,因此这 5 个原子不会位于同一个平面上,这就使得原子密度分

布函数的第二层出现了两个峰.在图 4(c)中,随着结合能的进一步升高,团簇由三层结构变成了两层结构,然而这两层中的原子密度峰都发生了劈裂,第一层的峰劈裂成了三个小峰,第二层的峰劈裂成了两个小峰,这时同一原子层内的原子仍处于位置高低起伏的状态.在图 4(d)—(h)中,原子密度峰逐渐变高,并在图 4(g)和(h)中已经能够观察到两个高且窄的峰,与这种结构变化相对应,结合能也逐渐升高.

从图 4 右侧的原子结构图可见,在团簇原子的第一层中,相同的原子数可能具有不同的几何结构.如图 4(a)和(b)所示,当原子数为 7 时,呈现出两种几何结构,分别是六边形和缺失两个顶点原子的类正方形.这些类正方形的原子均处在由载体次表面原子所确定的格点位置上.这两个结构分别对应图 3(a)中结合能较低的 s_1 和 s_2 点.图 4(c)和(d)显示当原子数为 8 时,也呈现出两种图形,分别是纺锤形和缺失一个顶点原子的类正方形,它们分别对应图 3(a)中的 s_3 和 s_4 点.这再次表明当负载团簇原子位于面心立方晶格位置上所形成的类正方形几何结构有助于团簇与载体的结合.当最底层原子数增加到 9 时,图 4(e)(f)和(g)显示出三种相似的结构形式,即都为游离出一个顶点原子的类正方形结构,这种结构的相似使得它们所分别对应的图 3(a)中 s_5 , s_6 和 s_7 的结合能相差不大.对于 s_8 的结构,图 4(h)显示出包含 10 个原子的类正方形结构.除了最底层的原子数及其几何形状对结合能有较大影响外,它们也影响负载团簇更高层的原子结构.

从团簇原子第二和第三层各结构图可以看到,在第一层原子数相同的情况下,第二层原子排布的形状表现出相似性.当第一层原子数为 7 时,第二层有 5 个原子,排列成类正五边形结构,第三层的 1 个原子位于类正五边形的正上方;第一层原子数为 8 时,第二层的 5 个原子排列成梯形结构;第一层原子数变为 9 时,第二层的 4 个原子排列成正方形;第一层原子数为 10 时,第二层的 3 个原子排列成三角形.

图 5 给出了温度为 50 K 时图 3(b)中 k_1 — k_4 各点所对应的团簇原子密度分布及相应的分层原子结构.从各密度分布曲线可见,50 K 温度下的各原子密度峰都只有两个.这里需要指出的是,图 5(a)所示两个原子层中的峰都发生了劈裂,这说明它所对应的 k_1 结构两层的原子并不是分布在同一平面内.对于负载团簇第一层原子而言,图 5(a)的 8 个原子

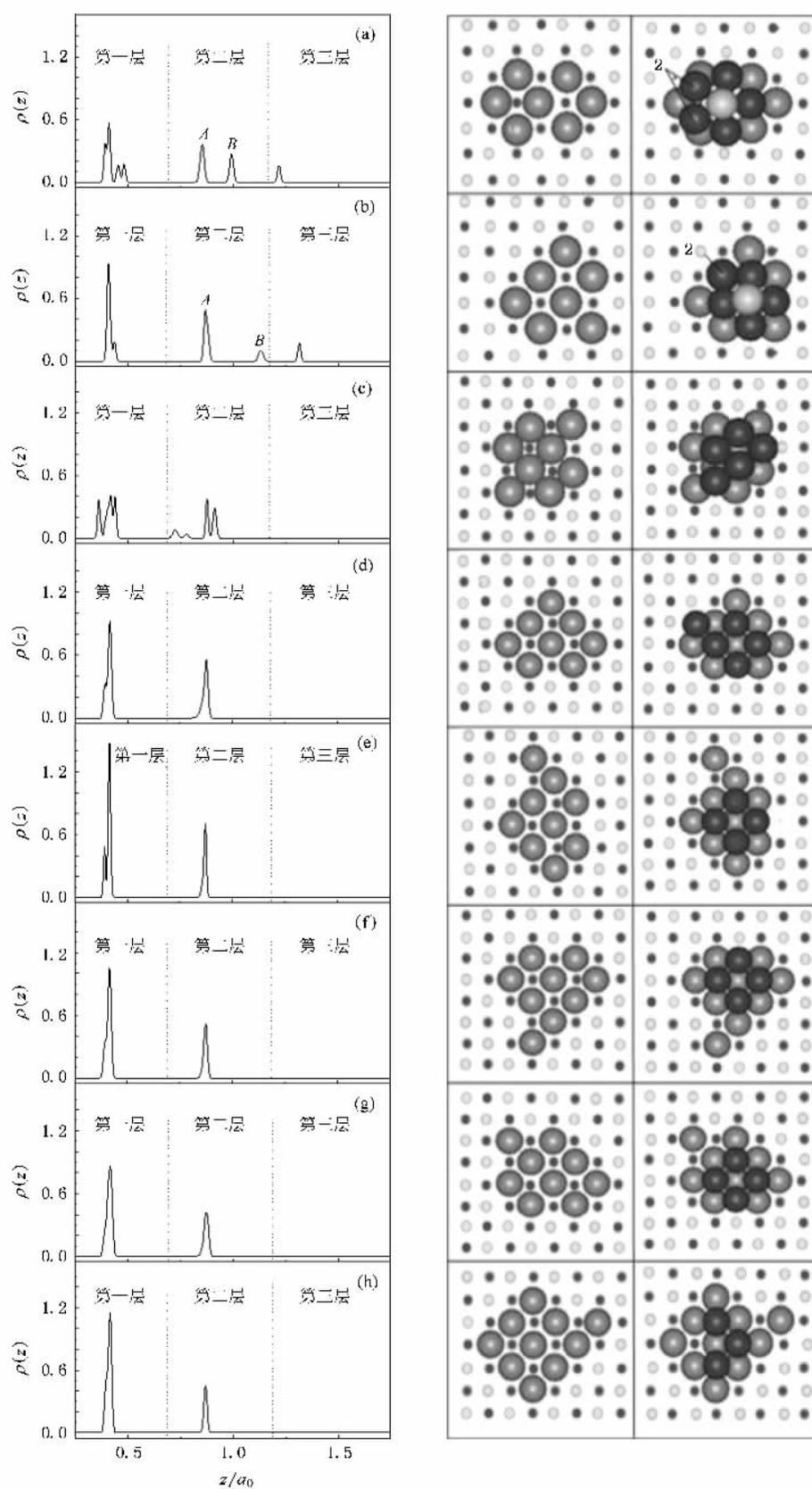


图 4 10 K 时团簇原子密度分布及团簇的分层原子结构 左侧为团簇原子密度分布, 右侧为相应的原子结构. (a) s_1 (b) s_2 (c) s_3 (d) s_4 (e) s_5 (f) s_6 (g) s_7 (h) s_8

排列成纺锤形,这与图 4(c)的结构相似,与之相对应它们的密度峰都较宽但不明显.图 5(b)(c)和(d)中第一层都包含 9 个原子,其中图 5(b)和(c)排列成游离出一个顶点原子的类正方形结构,两者的结构相似,这使得它们的结合能也相差不大.图 5

(d)显示排列成一个完整的正方形结构,它的结合能明显高于图 5(b)和(c)所呈现的类正方形结构.从团簇原子结构图可以看到,当第一层原子数为 8 时,第二层 5 个原子排列成梯形结构;第一层原子数为 9 时,第二层 4 个原子排列成正方形结构.

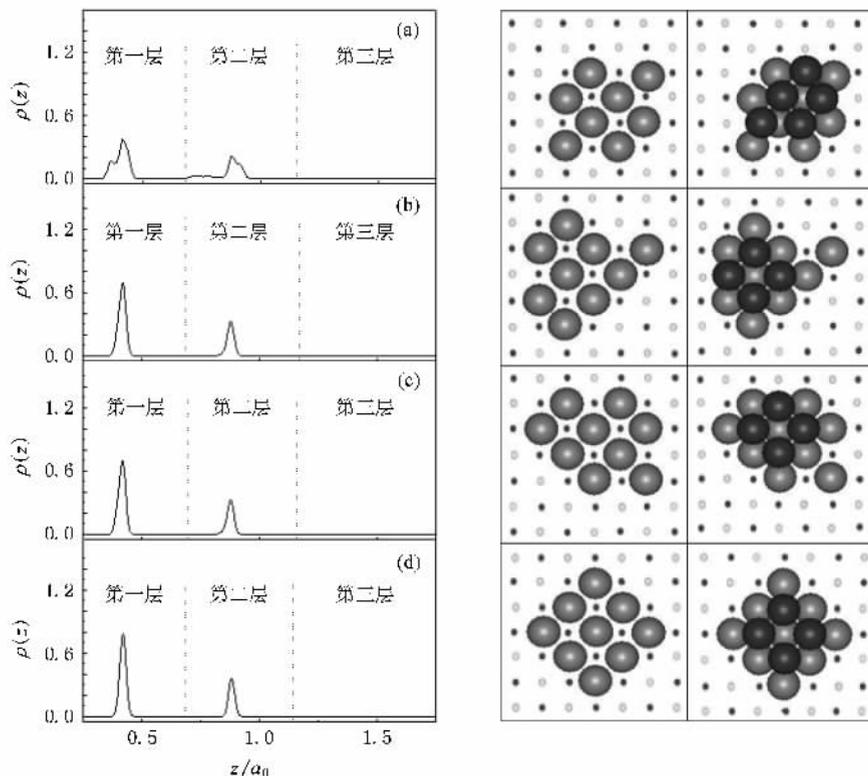


图 5 50 K 时团簇原子密度分布及团簇的分层原子结构 (a) k_1 (b) k_2 (c) k_3 (d) k_4



4. 结 论

本文采用分子动力学方法模拟了在温度分别为 10 和 50 K 时 Cu_{13} 团簇以不同位置与 $\text{Cu}(001)$ 表面结合后的结构变化.模拟结果表明,负载团簇的结合能明显受到团簇最低层原子数的影响,原子数越多,结合能越高.在最低层原子数相同的情况下,原子排列

成接近正方形的结构有利于负载团簇与载体的结合.负载团簇第二层的原子排布呈现出具有不同特征的几何结构.在温度较低时,团簇原子结构和结合能受负载团簇初始位置影响较大,并形成较多的原子结构构型.随着温度的升高,团簇原子结构和结合能受初始位置的影响较小,所形成的原子结构构型也减少.

[1] Zhang L , Zhang C B , Qi Y 2008 *Phys. Lett. A* **372** 2874
 [2] Zhang L , Zhang C B , Qi Y 2008 *Physica B* **404** 205
 [3] Zhang L , Xu S N , Zhang C B , Qi Y 2008 *Acta Metall. Sin.* **44** 1161 (in Chinese) [张 林、徐送宁、张彩碚、祁 阳 2008 金属学报 **44** 1161]
 [4] Xu S N , Zhang L , Zhang C B , Qi Y 2007 *Acta Metall. Sin.* **43**

379 (in Chinese) [徐送宁、张 林、张彩碚、祁 阳 2007 金属学报 **43** 379]
 [5] Heiz U , Schneider W D 2000 *J. Phys. D* **33** R85
 [6] Nalwa H S 2003 *Nanoclusters and Nanocrystals* (Stevenson Ranch : American Science Publishers) p4
 [7] Van der Vegt H A , Van Pinxteren H M , Lohmeier M , Vlieg E 1992

- Phys. Rev. Lett.* **68** 3335
- [8] Xu Y , Pan Z Y , Wang Y X 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 88 (in Chinese) 徐 毅、潘正瑛、王月霞 2001 *物理学报* **50** 88]
- [9] Kasabova E , Alamanova D , Springborg M , Grigoryan V G 2007 *Eur. Phys. J. D* **45** 425
- [10] Alamanova D , Dong Y , ur-Rehman H , Springborg M , Groigoryan V G 2005 *Comput. Lett.* **1** 319
- [11] Grigoryan V G , Alamanova D , Springborg M 2006 *Phys. Rev. B* **73** 115415
- [12] Alamanova D , Grigoryan V G , Springborg M 2006 *Phys. Chem.* **220** 811
- [13] Liang Z J , Huang Z C , Wang L , Shao Y Z , He Z H 2004 *Acta Sci. Nat. Univ. Sunyatseni* **43** 26 (in Chinese) [梁志均、黄臻成、王 莉、邵元智、何振辉 2004 *中山大学学报(自然科学版)* **43** 26]
- [14] Johnson R A 1989 *Phys. Rev. B* **39** 12554
- [15] Zhang L , Wang S Q , Ye H Q 2006 *Chin. Phys.* **15** 610

Molecular dynamics study of structures of a Cu₁₃ cluster supported on a Cu(001) surface at low temperatures *

Zhao Qian^{1,2)†} Zhang Lin²⁾ Qi Yang²⁾ Zhang Zong-Ning²⁾

1 *College of Science , Shenyang University of Technology , Shenyang 110178 , China)*

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

(Received 23 December 2008 ; revised manuscript received 27 March 2009)

Abstract

Structural changes of a Cu₁₃ cluster supported on a Cu(001) surface at low temperatures of 10 and 50 K are investigated through molecular dynamics simulations with using interatomic potentials from embedded atom method presented by Johnson. The calculations of atom density profiles show that the cohesive energy is affected mainly by the number and the configuration of the atoms which are directly contacted with the Cu(001) surface , as well as some different configurations of the atoms at higher positions. At 10 K , the initial position of the supported cluster has a larger effect on the atomic packing and the binding energy of cluster.

Keywords : molecular dynamics , cluster , surface , computer simulation

PACC : 3640B , 6120J , 6185

* 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).

† E-mail : saerla@163.com