

初始温度和冷却速率对金属团簇凝固行为的影响*

李国建 王强[†] 曹永泽 吕逍 李东刚 赫冀成

(东北大学材料电磁过程研究教育部重点实验室, 沈阳 110004)

(2010年10月18日收到; 2010年11月3日收到修改稿)

用分子动力学结合嵌入原子势研究了含有 531 个原子的 Co_{531} , Cu_{531} 和 Ni_{531} 团簇从不同初始温度以不同冷却速率凝固到 200 K 时的凝固行为. 结果表明初始温度和冷却速率对团簇的凝固点有很大影响. 初始温度越高, 冷却速率越小, 团簇的凝固点越高. 凝固条件的改变会对三种团簇的凝固结构产生不同的影响. Cu_{531} 和 Ni_{531} 团簇尽管在不同条件下的凝固点不同, 但凝固结构都是二十面体. 而 Co_{531} 从高温以低冷却速率凝固时会形成与其块体相同的 hcp 结构, 其他条件下的凝固成二十面体结构.

关键词: 金属团簇, 凝固, 分子动力学模拟

PACS: 36.40.-c, 61.46.Bc

1. 引言

金属团簇随着尺寸的减小, 其表面积会急剧增加, 从而诱导团簇展现出许多有别于块体的奇异的物理化学特性^[1]. 这些具有稳定物理和化学特性团簇的产生大多会经历一个凝固过程, 因此近年来有关团簇凝固过程的研究成为热点. 相关研究有利于揭示团簇微观结构与凝固行为的关系, 这将为团簇在催化, 传感, 微电子和光电子等领域的应用奠定理论基础^[2]. 由于纳米团簇凝固行为的复杂性, 直接从实验上进行研究非常困难. 计算机模拟, 尤其是分子动力学模拟成为揭示该过程的关键途径^[3]. 通过对团簇凝固过程的研究, 人们发现了与尺寸, 成分等相关的不同的微观结构演化情况^[4-6]. 而对于不同的元素由于其表面能不同^[7], 会导致原子在热力学过程中对团簇产生不同的影响, 这是团簇结构产生变化的重要因素^[8]. 因此选择具有不同物性参数的金属团簇, 研究不同初始温度和冷却速率对它们凝固行为的影响, 并通过分析它们凝固行为的异同, 可以确定出对团簇凝固过程控制的方法.

本文选择具有不同表面能和熔点的三种典型

的金属团簇 Co (2197 mJ/m², 1768 K), Cu (1592 mJ/m², 1357.6 K) 和 Ni (2104 mJ/m², 1726 K)^[7]. 团簇中含有 531 个原子, 分别用 Co_{531} , Cu_{531} 和 Ni_{531} 表示. 然后采用分子动力学结合嵌入原子势的方法来研究它们从不同初始温度以不同冷却速率冷却到 200 K 时的凝固行为. 用温度势能曲线考察团簇凝固过程中的能量变化和不同凝固条件下的三种团簇的凝固点. 用凝固快照和键序参数^[9, 10]考察团簇的结构变化. 通过对比三种团簇能量, 凝固点和结构演化的不同, 确定出初始温度和冷却速率对不同金属团簇凝固过程的影响规律.

2. 模拟细节

本文模拟所用的分子动力学结合嵌入原子方法的细节及其在模拟纳米团簇时的有效性已在先前的研究中有过论述^[11-14]. 本文所用的时间步长为 1 fs, 凝固过程研究所用的初始团簇获得方法如下: 首先获得升温过程的 Co_{531} , Cu_{531} 和 Ni_{531} 初始团簇是从 $30a_0 \times 30a_0 \times 30a_0$ (a_0 是它们块体的晶格常数) 的 fcc 块体中截取出来, 具有 fcc 初始结构. 然后将这些团簇在 200 K 弛豫 1 ns 获得相对稳定的结构作为升温过程的团簇. 再将这些团簇以 0.2 K/ps 的升温速率连续升温到高于团簇熔点的 1500 K 和

* 中央高校基本科研业务费资助 (批准号: N090309003, N090209001), 新世纪优秀人才支持计划 (批准号: NCET-06-0289) 和 111 计划 (批准号: B07015) 资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: wangq@mail.neu.edu.cn

远高于团簇熔点的 2000 K. 本文选择 1500 K 和 2000 K 作为凝固的初始温度, 是因为团簇原子在两种温度下获得的能量有一个明显的差别, 在凝固时向平衡态演化时所具有的驱动力不同. 而且用处于液态的团簇作为考察凝固过程的初始团簇, 是由于团簇原子都处于短程有序长程无序状态, 可以排除初始结构对团簇凝固过程的影响. 本文选取了三种不同的冷却速率, 分别是 0.1 K/ps, 0.167 K/ps 和 0.5 K/ps, 三种情况下团簇原子获得的向平衡态弛豫的时间不同. 团簇的主要凝固过程是: 将从升温过程得到的液态团簇从 2000 K 或者 1500 K 分别以 0.1 K/ps, 0.167 K/ps 和 0.5 K/ps 的速率冷却到 200 K. 在接近凝固点时的 150 K 的范围内, 温度步长变为 10 K, 相应的时间步长也减小, 以保证凝固速率恒定. 然后用能量随温度的变化来确定团簇的凝固点, 用键序参数和凝固快照考察凝固后的结构.

3. 结果与讨论

图 1 给出了 Co_{531} , Cu_{531} 和 Ni_{531} 三种团簇升温到 2000 K 和从 2000 K 以 0.1 K/ps 冷却速率降温的势能与温度的关系曲线. 从图 1 中可以看出, 对于三种团簇, 在它们的熔点和凝固点附近的热力学曲线并不重合, 而是凝固曲线相对升温曲线有一个滞后过程, 这是由于团簇熔化和凝固时表面和内部原子的热力学行为不同造成的, 这在先前的研究中也发现^[15]. 另外, 无论是升温还是降温过程, 液态原子的能量在相同温度时相同, 但在团簇凝固后的能量都明显低于团簇升温时相同温度的能量. 这说明, 团簇凝固后处于低能态, 凝固过程可以得到相对稳定的团簇. 从降温曲线中能量的突变点可以获得团簇的凝固点. 将凝固点与凝固初始温度和冷却速率相结合, 可以得到凝固点与初始温度和冷却速率的关系, 如图 2 所示. 可以看出, 随着初始温度的降低它们的凝固点都降低. 这是因为从高温凝固时, 原子可以获得较高的能量, 具有较大的向平衡态弛豫的能力, 在降温时也就容易达到稳态, 所以只要较少的温度降低就可以凝固. 而低温时凝固时原子能量较低, 要达到稳态需要在较大的温度降低才能凝固. 从冷却速率与凝固点的关系可以看出, 随着冷却速率的升高, 其凝固点是逐渐降低的. 这是因为原子能量相同时, 弛豫时间越长, 也就是冷却速率越小, 团簇原子向平衡态运动的越

多, 越容易达到稳态从而凝固.

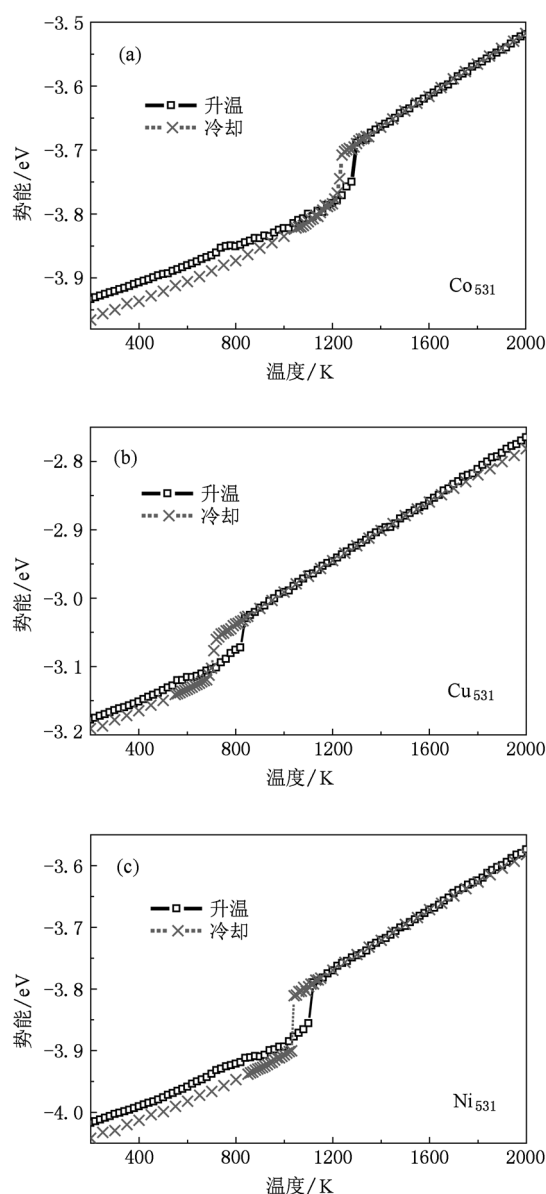


图 1 团簇升温到 2000 K 和从 2000 K 以 0.1 K/ps 的冷却速率降温的势能温度曲线 (a) Co_{531} ; (b) Cu_{531} ; (c) Ni_{531}

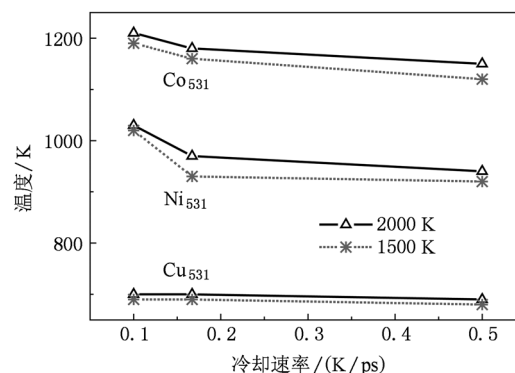


图 2 不同凝固条件下团簇的凝固点

然后,用如图3所示的冷却到200 K时的快照考察了团簇凝固后的结构.从图中可以看出,Cu₅₃₁和Ni₅₃₁凝固后的形貌大致相同,就是中心有一个轴,周围有十个棱边的二十面体.也就是说尽管在不同凝固条件下团簇的凝固点不同,但其凝固的结构却是相同的.而从团簇凝固后的球形轮廓和外层原子的有序度上可以看出,冷却速率越小,团簇凝固成的二十面体结构越规整.Co₅₃₁与Cu₅₃₁和Ni₅₃₁的凝固有所不同.从2000 K以0.1 K/ps和0.167 K/ps的冷却速率凝固后的团簇由密排面的(111)面堆积而成.通过与先前的研究对比^[11]可以发现,它们形成了一种由(111)面以AB堆积的类hcp结构,而这与Co块体的结构相同.Co₅₃₁在其他条件下均

凝固成二十面体.对于Cu₅₃₁和Ni₅₃₁未发现凝固成与它们块体相同的fcc结构.由于本文所选的2000 K的初始温度可以使具有最高熔点的Co₅₃₁在低冷却速率下凝固成与其块体相同的结构.但对于具有低熔点的Cu₅₃₁和Ni₅₃₁并未凝固成与其块体相同的结构.因此可以推断对于Cu₅₃₁和Ni₅₃₁,初始温度和冷却速率不是其未能形成与其块体具有相同结构的主要原因.结合课题组先前的研究^[16]发现,三种团簇只有过剩能量相差较大.在相同凝固条件下,Co₅₃₁的凝固过程中释放的过程能量最大,其次是Cu₅₃₁和Ni₅₃₁.由此可以确定释放的较大的过剩能量是造成Co₅₃₁在2000 K以低冷却速率凝固时凝固成hcp结构的主要原因.

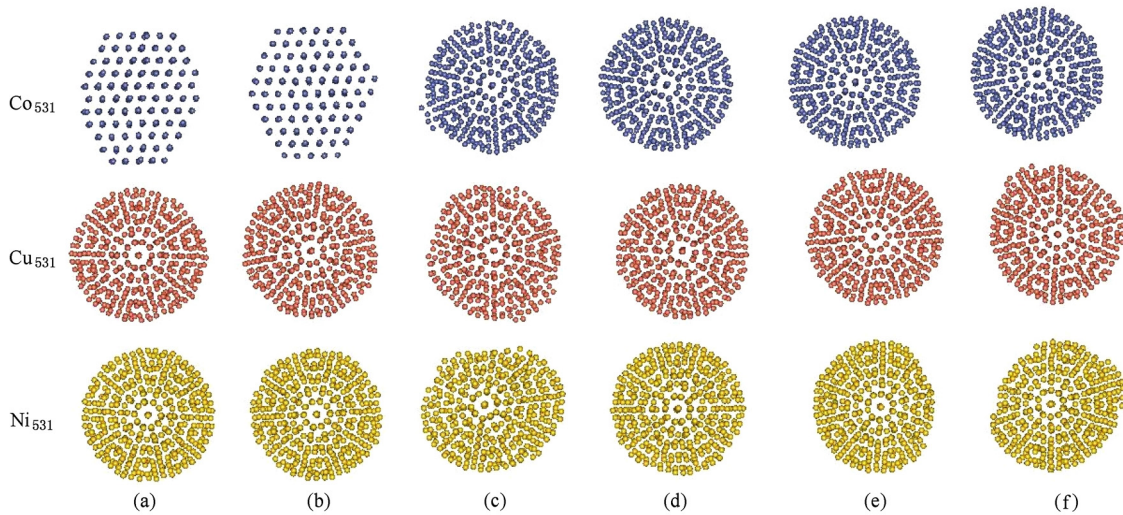


图3 团簇从不同初始温度以不同冷却速率凝固到200 K时的团簇的快照图.初始温度和冷却速率分别是(a) 2000 K, 0.1 K/ps; (b) 2000 K, 0.167 K/ps; (c) 2000 K, 0.5 K/ps; (d) 1500 K, 0.1 K/ps; (e) 1500 K, 0.167 K/ps; (f) 1500 K, 0.5 K/ps

为了确定团簇凝固过程中结构的演化情况,本文用键序参数的 W_6 来考察了团簇凝固结构与凝固条件的关系,如图4所示.从图4(a)中可以看出,在液态时由于原子不稳定,Co₅₃₁的 W_6 值在0值附近剧烈波动.随着温度的降低, W_6 值会随着团簇的凝固发生突变,之后随着温度的降低几乎不再发生改变.这说明团簇的最终结构是团簇在凝固时形成的,不存在凝固后的相变过程.将稳定后的 W_6 值进行平均并与标准值进行对比发现,如图4(b)所示,Co₅₃₁从2000 K以0.1 K/ps和0.167 K/ps的速率凝固后的值与hcp结构的值近似,其他条件下与二十面体结构的值近似.这个结果与从凝固快照得到的结果相同.Ni₅₃₁和Cu₅₃₁凝固后的值均与二十面体结构的值近似,这也与凝固快照的结果一致,说

明它们均凝固成二十面体.

4. 结 论

本文选取了含有531个原子的三种不同的团簇Co₅₃₁, Cu₅₃₁和Ni₅₃₁,用分子动力学结合嵌入原子方法研究了它们冷却到200 K时的凝固行为.用势能温度曲线,凝固结构快照和键序参数考察了初始温度和冷却速率对凝固的影响.通过对比三种不同团簇的凝固结果发现,初始温度和冷却速率对团簇的凝固点有很大影响.初始温度越高,冷却速率越小,团簇的凝固点越高.尽管凝固条件会对团簇的凝固点产生影响,但对凝固结构的影响却不相同.其中Co₅₃₁由于在凝固时释放较大的过剩能量,团簇

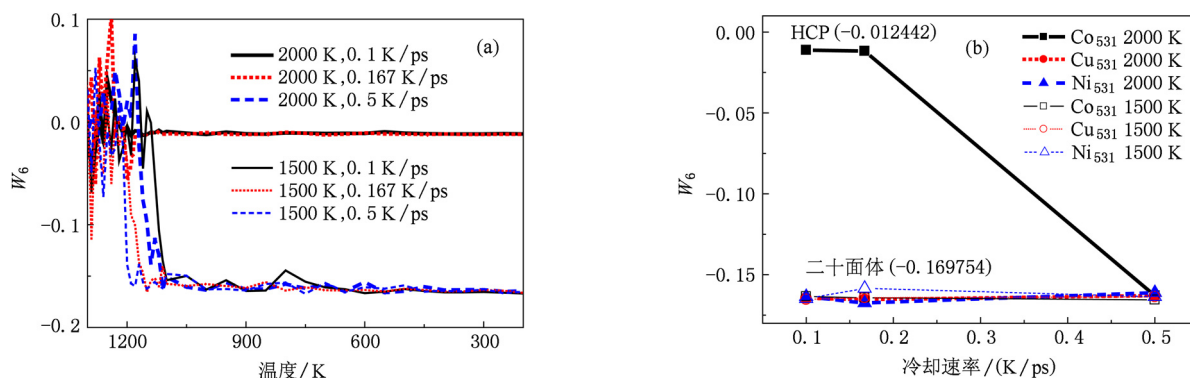


图4 (a) Co_{531} 以不同冷却速率凝固时的键序参数 W_6 ; (b) 不同凝固条件下团簇的 W_6 值

在高温低冷却速率时会凝固成与其块体相同的 HCP 结构, 其他的凝固成二十面体结构. 而对于

Cu_{531} 和 Ni_{531} 尽管在不同条件下的凝固点不同, 但凝固结构都是二十面体.

- [1] Wilcoxon J P, Abrams B L 2006 *Chem. Soc. Rev.* **35** 1162
- [2] Wang G H 2003 *Cluster Physics* (Shanghai: Shanghai Science & Technology Press) (in Chinese) [王广厚 2003 团簇物理学 (上海:上海科学技术出版社)]
- [3] Wang W C 2002 *Understanding Molecular Simulation-From Algorithms to Applications* (Beijing: Chemical Industry Press) (in Chinese) [汪文川 2002 分子模拟—从算法到应用 (北京:化学工业出版社)]
- [4] Chushak Y G, Bartell L S 2003 *J. Phys. Chem. B* **107** 3747
- [5] Yang Q W, Zhu R Z 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4245 (in Chinese) [杨全文、朱如曾 2005 物理学报 **54** 4245]
- [6] Zhou L L, Liu R S, Hou Z Y, Tian Z A, Lin Y, Liu Q H 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 3653 (in Chinese) [周丽丽、刘让苏、侯兆阳、田泽安、林 艳、刘全慧 2008 物理学报 **57** 3653]
- [7] Nanda K K, Sahu S N, Behera S N 2002 *Phys. Rev. A* **66** 013208
- [8] Nam H S, Hwang N M, Yu B D, Yoon J K 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 275502
- [9] Cheng D J, Cao D P 2008 *Chem. Phys. Lett.* **461** 71
- [10] Sankaranarayanan S K R S, Bhethanabotla V R, Joseph B 2005 *Phys. Rev. B* **71** 195415
- [11] Li G J, Wang Q, Li D G, Lü X, He J C 2008 *Phys. Lett. A* **372** 6764
- [12] Li G J, Wang Q, Li D G, Lü X, He J C 2009 *Mater. Chem. Phys.* **114** 746
- [13] Li G J, Wang Q, Li H T, Wang K, He J C 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3343
- [14] Wang Q, Li G J, Li D G, Lü X, He J C 2009 *Chin. Phys. B* **18** 1843
- [15] Lewis L J, Jensen P, Barrat J L 1997 *Phys. Rev. B* **56** 2248
- [16] Li G J, Wang Q, Wang K, Liu T, Li D G, He J C 2009 *Model. Simul. Mater. Sc.* **17** 055005

Effects of initial temperature and cooling rate on freezing behaviors of metallic clusters *

Li Guo-Jian Wang Qiang[†] Cao Yong-Ze Lü Xiao Li Dong-Gang He Ji-Cheng

(Key Laboratory of Electromagnetic Processing of Materials (Ministry of Education),
Northeastern University, Shenyang 110004, China)

(Received 18 October 2010; revised manuscript received 3 November 2010)

Abstract

The effects of initial temperature and cooling rate on the freezing behaviors of clusters Co_{531} , Cu_{531} , and Ni_{531} are studied by the molecular dynamics with a general embedded atom method. The results show that their freezing points are obviously influenced by initial temperature and cooling rate. Higher initial temperature or smaller cooling rate results in a higher freezing point. The variations of freezing structures for all clusters with the change of freezing condition are different. The icosahedron is formed for Cu_{531} and Ni_{531} in spite of their different freezing points. The HCP structure similar to the Co bulk is formed for Co_{531} under higher initial temperature and smaller cooling rate, the icosahedron is formed for other conditions.

Keywords: cluster, freezing, molecular dynamics

PACS: 36.40.-c, 61.46.Bc

* Project supported by the Fundamental Research Funds for the Central Universities (Grant Nos. N090309003, N090209001), the Program for New Century Excellent Talents in University (Grant No. NCET-06-0289) and the 111 project (Grant No. B07015).

[†] Corresponding author. E-mail: wangq@mail.neu.edu.cn