

# 面心立方铁纳米粒子的相变与并合行为的分子动力学研究\*

汪志刚<sup>1)2)</sup> 吴亮<sup>2)</sup> 张杨<sup>2)</sup> 文玉华<sup>2)†</sup>

1) (乐山师范学院物理与电子工程学院, 乐山 614004)

2) (厦门大学物理系理论物理与天体物理研究所, 厦门 361005)

(2011年1月27日收到; 2011年3月13日收到修改稿)

本文采用分子动力学模拟结合 Finnis - Sinclair 多体势研究了面心立方铁纳米粒子在加温过程中的相变与并合行为. 模拟结果表明: 纳米粒子在熔化之前均发生了由面心立方至体心立方的马氏体相变; 大小相等的两纳米粒子在并合之前发生了相对转动; 而大小不等的两纳米粒子在并合过程中并未出现转动, 小纳米粒子倾向于吸附在大纳米粒子上, 并随着温度的升高而熔化, 最终形成更大的纳米粒子.

**关键词:** 纳米粒子, 相变, 并合, 分子动力学

**PACS:** 61.46.Df, 65.80.+n, 82.60.Qr, 31.15.xv

## 1. 引言

金属纳米粒子具有小的粒子尺寸和高比例的表面原子, 其物理和化学性质与大块金属相比具有显著的不同, 表现出显著的小尺寸效应、表面效应和量子尺寸效应<sup>[1]</sup>. Fe 纳米粒子因在催化、磁记录介质和生物医药等领域展现出广阔的应用前景而备受关注<sup>[2,3]</sup>. 众所周知, Fe 体材料具有复杂的相结构, 它在不同条件下可分别表现为体心立方结构(bcc), 面心立方结构(fcc)和密排六方结构(hcp), 即常温下为 bcc 相, 高温下为 fcc 相, 而高压下则为 hcp 相. 这三相之间在一定条件下是可以互相转换的. 然而, 当 Fe 材料的特征尺度减小到纳米量级时, 这一规律受到了挑战. 近年来, 朱静等人成功地制备了具有 fcc 结构的 Fe 单晶纳米粒子和具有五重孪晶的 fcc 结构 Fe 纳米粒子<sup>[4,5]</sup>. 实验和理论模拟表明这些纳米粒子具有良好的结构稳定性和热稳定性<sup>[4-7]</sup>. 在加温过程, 具有 fcc 结构的 Fe 纳米粒子会首先转变为 bcc 相, 然后熔化为液态纳米粒子<sup>[6,7]</sup>. 这些结果引起了人们对 Fe 纳米粒子的极大兴趣, 促进了人们对新型结构纳米粒子的探索和研究.

另一方面, 制备优质纳米材料的关键是控制纳米颗粒的自组装行为. 因此, 研究纳米粒子的并合性质, 探讨他们在并合过程中的微结构演化和热力学特性, 对纳米粒子的制备和自组装具有重要的科学意义. 已有的研究表明: 高剪应力会导致 Cu 纳米粒子快速的并合, 并合的主要机理是塑性形变, 晶向一致的纳米粒子在并合过程中不出现相对转动, 而晶向不一致的粒子则会出现相对转动<sup>[8]</sup>; 而另有研究则证实 Cu 纳米粒子的并合主要归功于表面和晶界的扩散<sup>[9]</sup>. Fe 纳米粒子的并合温度和尺寸之间的关系, 与其熔点对尺寸的依赖关系表现出一致性<sup>[10]</sup>. 氮化硅晶体的融合过程的模拟表明: 并合初期晶体之间存在相对转动, 表面扩散是并合的主要机理<sup>[11]</sup>. 总的来说, 纳米粒子的融合研究还不够深入, 尤其是融合过程中涉及到相变的过程还未涉及. 因此, 本文将采用分子动力学模拟开展此方面的工作, 重点研究 fcc 结构 Fe 纳米粒子在融合过程中的微结构演化和融合的物理机理.

## 2. 模拟方法与过程

在分子动力学模拟过程中, fcc 结构 Fe 纳米粒

\* 国家自然科学基金(批准号: 20833005, 10702056)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: yuwen@xmu.edu.cn

子的原子间作用势选取的是 Finnis-Sinclair (F-S) 多体势函数<sup>[12]</sup>. 该势能够较好地反映 Fe 的 Bain 转变, 以及 bcc 相和 fcc 相下的晶体结构和热学性质<sup>[13]</sup>.

为了构造 fcc 结构 Fe 纳米粒子并合体系的初始模型, 我们先以 fcc 结构 Fe 单晶材料的中心原子为球心, 以特定长度为半径, 构造出近似球形的纳米粒子. 我们构造了两个球形粒子, 即半径分别为 1.19nm (包含 555 个原子, 标记为 NP\_555) 与 2.3nm (包含 4093 个原子, 标记为 NP\_4093). 在此基础上构建出两种并合模型: 1) 尺寸大小不等纳米粒子的并合模型, 由 NP\_4093 与 NP\_555 两个纳米粒子组成, 他们最近的距离为  $1.0 a_0$  ( $a_0$  表示晶格常数); 2) 大小相等纳米粒子的并合模型, 由两个 NP\_4093 粒子组成, 他们最近距离也为  $1.0 a_0$ .

两种初始模型建立后, 为了研究他们的融合过程, 我们采用分子动力学模拟升温过程, 温度从 200 K 逐渐升温到 2200 K, 每次温度增量为 50 K, 在每个温度下并合体系的弛豫时间均为 250 ps, 并取后面的 100 ps 对并合体系的物理量进行统计平均. 在加温过程中, 我们采用 Nose-Hoover 调温方法<sup>[14]</sup> 把系统的温度保持在设定值, 采取 Berendsen 调压方法<sup>[15]</sup> 把系统的压力始终保持在一个大气压. 牛顿运动方程的积分采用“蛙跳”算法, 模拟的边界条件采用自由边界条件, 模拟时间步长设定为 1.0 ps.

### 3. 结果与讨论

对于体心立方 (bcc) Fe 体材料, 它的熔点实验结果为 1811 K 而利用 F-S 势函数模拟得到的熔点则为  $2400 \pm 10$  K, 此值大概为实验值的  $4/3$  倍. 考虑到理想晶体中存在过热现象<sup>[16]</sup>, 以及实验用的 Fe 材料中实际上存在着表面, 界面和空位等缺陷在一定程度上会降低熔点等因素, F-S 势模拟得到的熔点稍高于实验值是合理的. 而且, 这种差别并不影响采用 F-S 势对 Fe 纳米粒子的并合过程中微结构演化和热力学性质进行研究.

已有的研究表明: Fe 纳米粒子的表面原子具有较高的能量, 在熔化前存在预熔现象, 其熔点相对于体材料来讲显著降低, 且熔点的降低与粒子尺寸近似成反比关系<sup>[7,17]</sup>; 初始结构为 fcc 的 Fe 纳米粒子升温过程中会相变为 bcc 结构的粒子<sup>[6,7]</sup>. 在本文里, 我们也对 Fe 纳米粒子 NP\_555 和 NP\_4093

的加温与熔化过程进行分子动力学模拟, 结果与上述结论基本一致, 其中 NP\_555 纳米粒子的熔点为 1500K, 而 NP\_4093 纳米粒子的熔点为 1950K. 在 Fe 纳米粒子的升温过程中发现: NP\_555 在 500K 时, 发生由 fcc  $\rightarrow$  bcc 的相变; 而 NP\_4093 在 1000K 时, 发生了 fcc  $\rightarrow$  bcc 的相变.

图 1 给出了两种融合模型在升温过程中的能量与温度关系. 由图可见: 对于两个大小不等粒子的并合体系, 其能量随着温度的升高出现了两次降低, 这两次能量的降低分别出现在 550 K 和 850 K; 而两个尺寸相同的粒子组成的体系的能量的降低只出现在 1050 K. 通过进一步分析我们得知, 体系能量的降低来源于 Fe 纳米粒子由 fcc 至 bcc 的结构相变. 随后, 两个体系的能量随着温度的增加而增加, 在温度超过 1800 K 后, 两个体系的能量出现了急剧上升. 能量的突然上升, 意味着此时的体系发生了熔化, 变为液态结构.

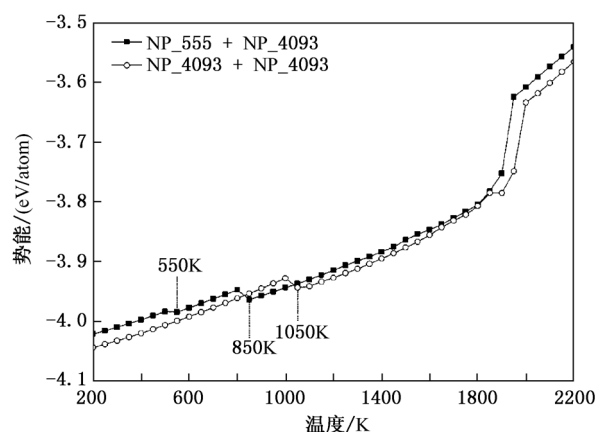


图 1 两个并合体系中原子的平均势能随温度的变化关系

由前述可知, NP\_4093 纳米粒子的相变温度为 1000 K, 熔化温度为 1950 K; 而对于两个 NP\_4093 粒子组成的并合模型在同样的模拟条件下, 两个纳米粒子在 1050 K 时同时发生 fcc  $\rightarrow$  bcc 的结构相变. 图 2 给出了这个并合体系在升温过程中的微结构演化图. 在低温下, 两个纳米粒子保持各自的晶体结构与晶向方向. 在 1050 K 时, 我们可以看到他们同时发生了由 fcc 至 bcc 的马氏体相变, 相变后的形状也转变成为椭球状. 它们的相变遵循 Bain 转变, 即相变后一个方向长度收缩, 而垂直的其他两个方向会伸长<sup>[18]</sup>. 对于这两个纳米粒子, 它们相变发生的方向是不同的. 从图 2(b) 可以看到: 深色的纳米粒子在 X 和 Z 方向发生了扩张, 而在 Y 方向发生了压缩; 浅色的纳米粒子沿 X 和 Y 方向发生了

扩张,沿  $Z$  方向发生了压缩. 随着温度的继续上升,并合体系的能量持续单调地增加. 在 1750 K 时(见图 2(c)),两个纳米粒子的原子发生接触,之后它们快速的发生融合,接触区域的原子迅速扩散. 当温度达到 1850 K 时,颈部的曲率已经显著变小,如图 2(d) 所示. 这个并合体系在 1900 K 时发生整体熔化. 在 2000 K 时,两个纳米粒子已经完全

融合为一个球体(见图 2(e)). 值得注意的是,从图 1 可以看到 1850 K 到 1900 K 这个过程中,整个体系的能量并没有伴随着温度的上升而迅速增加,而是基本没变. 这是因为此区间正好是两个粒子迅速并合的时候,虽然温度在升高,但是整个体系的表面积却在迅速的缩小,在一定程度上降低了体系的能量,导致原子的平均势能基本没有变化.

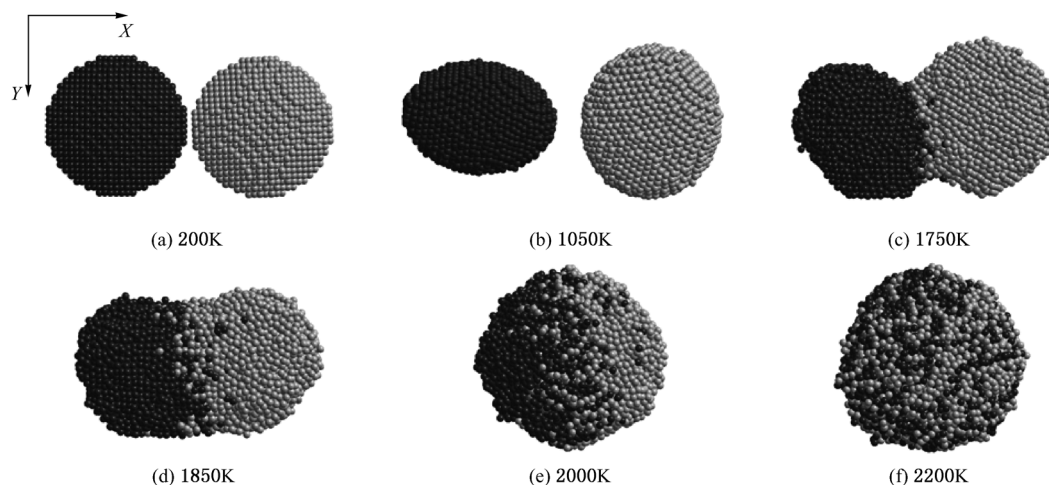


图2 两个大小相等的 fcc 结构纳米铁团簇的并合过程示意图

对于两个大小不同的 Fe 纳米粒子组成的并合体系,情况则与上述的不同. 由模拟的结果可知,在当温度低于 550 K 时, NP\_4093 与 NP\_555 的纳米粒子之间没有发生接触. 单个 NP\_555 粒子的相变温度为 500 K;但在并合体系中, NP\_555 在 550 K 时发生了 fcc  $\rightarrow$  bcc 的结构相变,从而使得此粒子内部的原子势能有所下降,导致体系原子的平均势能在此温度下有小幅下降(见图 1). 在此温度下, NP\_4093 与 NP\_555 开始接触,形成颈部(见图 3(b)). 随着温度的上升,体系的能量继续单调增加,但在 850 K 时,体系的能量出现了下降,其原因是 NP\_4093 粒子发生了 fcc  $\rightarrow$  bcc 的结构相变. NP\_4093 纳米粒子由 fcc 相转向更为稳定的 bcc 相,如图 3(d) 所示. 并合体系中的 NP\_4093 纳米粒子的相变温度比单个 NP\_4093 粒子的相变温度要小 150 K. 相变温度的降低来源于 NP\_555 粒子的首先相变并和 NP\_4093 粒子发生了接触,因此可以作为 bcc 相的核,该核随着温度的增加而迅速扩展至整个 NP\_4093 粒子,导致它在较低的温度下发生结构相变. 同时,我们注意到:单个 NP\_555 纳米粒子的熔点为 1500 K,但是并合体系的势能在 1500 K 时并未发生突变. 这是因为 NP\_555 只有 555 个原子,

它的局域熔化虽然会引起原子势能的增加,但是这个增量平均到整个体系(包含 4648 个原子)后就不明显了. 由图 1 可以看出整个体系在 1850 K 左右开始预熔,1950 K 时已经完全熔化.

为了进一步研究并合的温度与过程,我们引进了新的物理量即两个纳米粒子质心之间的距离来描述它们并合的程度. 图 4 给出了升温过程中两纳米粒子质心之间的距离随温度的变化关系. 由图可见,两个并合模型的变化趋势有明显的不同. 对于具有相同的纳米粒子组成的并合模型,他们质心之间的距离在低温下(500 K 以下),基本没有变化. 这意味着在此温度下,两个粒子基本保持着各自的初始状态. 随着温度的进一步升高,他们的距离明显升高并出现波动. 结合图 2 我们可以确定这是由于两个纳米粒子的转动和平移引起的. 此时,两个粒子并未发生接触. 在温度超过 1600 K 时,两者之间的距离随着温度的升高而明显连续地下降,这反映出两个纳米粒子发生了实质性的接触并慢慢融合为一体. 从图 2 我们可以看到它们是在 1750 K 时开始发生接触的. 在 2200 K 时,它们已经完全融合为一个整体. 两个纳米粒子的原子已经互相融入对方之中.

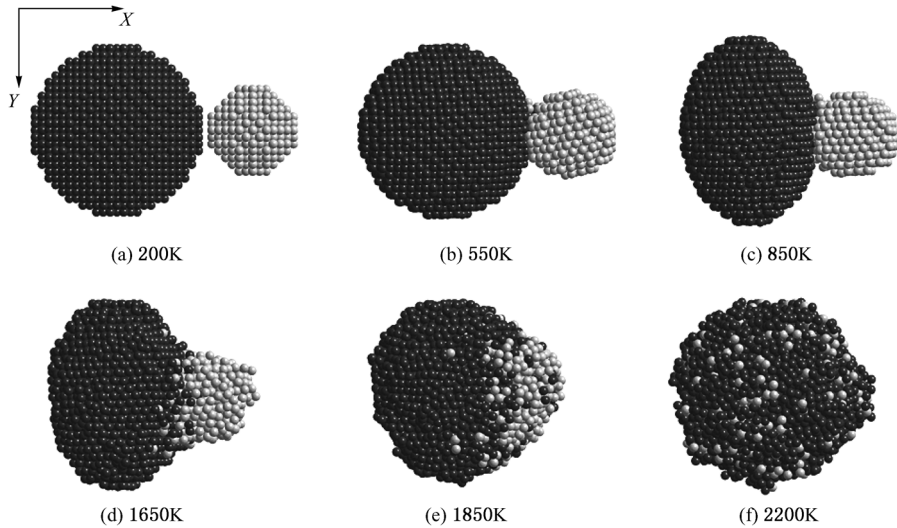


图3 两个大小不等的 fcc 结构纳米铁团簇的并合过程示意图

对于两个大小不一的纳米粒子组成的并合模型, 我们可以看到他们质心之间是随着温度的升高是明显连续下降的. 第一次下降出现在 550 K, 而第二次下降出现在 800 K. 结合图 3, 我们可以看到他们距离下降的原因来自它们各自的相变. 而且, 两个纳米粒子在低温下就发生了接触, 没有出现转动和平移等现象. 两个纳米粒子在温度超过 1400 K 时, 距离又出现了下降. 这意味着两个粒子在此时开始融合的速度加快. 在 1850 K 时, 小纳米粒子中

的原子已经完全扩散到大纳米粒子的表面上, 小粒子基本消失. 最终, 两个粒子完全融合为一体, 它们之间的距离也减小到基本为零.

#### 4. 结 论

本文采用分子动力学方法结合 Finnis-Sinclair 多体势, 研究了 fcc Fe 纳米粒子的并合过程和物理机理. 我们考虑了两种不同的模型, 即含两个相同的纳米粒子的并合和两个大小不等的纳米粒子的并合. 结果显示: 对两个大小相等的纳米粒子, 它们在并合之前, 发生了由 fcc 至 bcc 的马氏体相变, 它们之间发生了相对转动和平移; 而对于大小不等的两个纳米粒子, 它们之间的并合过程并未出现转动和平移, 它们在融合为一体之前也发生了马氏体相变, 由于小纳米粒子先发生结构相变, 因而诱导大的纳米粒子在较低的温度下也发生了马氏体相变, 小的纳米粒子先熔化并附在大的纳米粒子上形成一个更大的纳米粒子. 以上的研究结果对于纳米材料的制备和纳米粒子或团簇的自组装行为具有重要的指导意义, 并启发进一步的理论与实验研究.

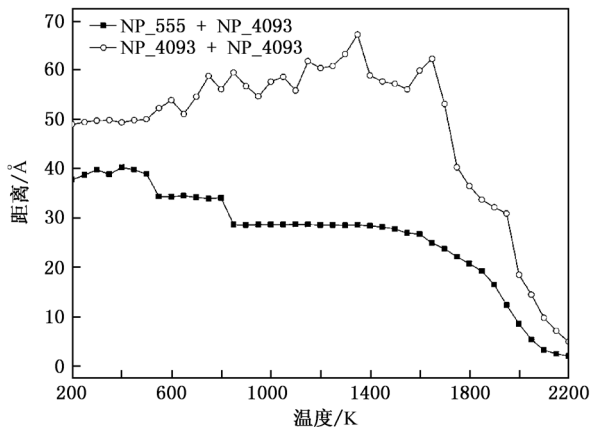


图4 并合体系中两纳米粒子质心之间的距离随温度的变化关系

[1] Gleiter H 1989 *Prog. Mater. Sci.* **33** 223

[2] Lin X, Chen L, Zhu J 1991 *Metall. Trans. A* **22** 2709

[3] Li F, Vipulanandan C, Mohanty K K 2003 *Colloids Surf. A* **223**

103

- [4] Ling T, Xie L, Zhu J, Yu H M, Ye H Q, Yu R, Cheng Z Y, Liu L, Yang G W, Cheng Z D, Wang Y J, Ma X L 2009 *Nano Lett.* **9** 1572
- [5] Ling T, Zhu J, Yu H M, Xie L 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 9450
- [6] Zhang Y, Wen Y H, Zhu Z Z, Sun S G 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 18841
- [7] Wu L, Zhang Y, Wen Y H, Zhu Z Z, Sun S G 2011 *Chem. Phys. Lett.* **502** 207
- [8] Zhu H L, Averbach R S 1996 *Mater. Manuf. Process* **11** 905
- [9] Zeng P, Zajac S, Clapp P C, Rifkin J A 1998 *Mater. Sci. Eng. A* **252** 301
- [10] Ding F, Rosen A, Bolton K 2004 *Phys. Rev. B* **70** 075416
- [11] Tsuruta K, Omeltchenko A, Kalia R K, Vashishta P 1996 *Europhys. Lett.* **33** 441
- [12] Finnis M W, Sinclair J E 1984 *Philos. Mag.* **A 50** 45
- [13] Tateyama S, Shibuta Y, Suzuki T 2008 *Scripta Mater.* **59** 971
- [14] Evans D J, Holian B L 1985 *J. Chem. Phys.* **83** 409
- [15] Berendsen H J C, Postma J P M, van Gunsteren W F, DiNola A, Haak J R 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 3684
- [16] Jin Z H, Gumbsch P, Lu K, Ma E 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 055703
- [17] Shibuta Y, Suzuki T 2007 *Chem. Phys. Lett.* **445** 265
- [18] Milstein F, Fang H E, Marschall J 1994 *Philos. Mag.* **A 70** 621

## Phase transition and coalescence behavior of fcc Fe nanoparticles: a molecular dynamics study\*

Wang Zhi-Gang<sup>1,2)</sup> Wu Liang<sup>2)</sup> Zhang Yang<sup>2)</sup> Wen Yu-Hua<sup>2)†</sup>

1) (College of Physics and Electronic Engineering, Leshan Teachers' College, Leshan 614004, China)

2) (Department of Physics and Institute of Theoretical Physics and Astrophysics, Xiamen University, Xiamen 361005, China)

(Received 27 January 2011; revised manuscript received 13 March 2011)

### Abstract

In this paper, we present a systematic investigation on phase transition and coalescence behavior of fcc Fe nanoparticles under heating by molecular dynamics approach with Finnis-Sinclair many-body potential. The simulation results show that for fcc Fe nanoparticles, the martensitic transformation from fcc to bcc phase occurs prior to the melting. Relative rotation occurs between two like nanoparticles, but it does not happen in two nanoparticles with different sizes. A small nanoparticle prefers to adhere to a large one and is melted with temperature increasing, resulting in the final formation of a larger particle.

**Keywords:** nanoparticle, phase transition, coalescence, molecular dynamics

**PACC:** 61.46.Df, 65.80.+n, 82.60.Qr, 31.15.xv

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 20833005, 10702056).

† Corresponding author. E-mail: yhwen@xmu.edu.cn