

# 纳米 Cu 颗粒等温晶化过程的分子动力学模拟研究\*

陈青 王淑英<sup>†</sup> 孙民华<sup>†</sup>

(半导体纳米复合材料省部共建重点实验室, 哈尔滨师范大学物理与电子工程学院, 哈尔滨 150025)

(2011 年 10 月 31 日收到; 2011 年 12 月 21 日收到修改稿)

采用分子动力学方法和镶嵌原子势, 模拟了 500 个 Cu 原子 (简称 Cu<sub>500</sub>) 组成的纳米颗粒的等温晶化过程. 利用修正的均方位移、键对分析技术和内在结构 (IS) 等方法对该过程中的结构和动力学行为进行分析研究. 结果显示: 与块体金属不同的是, Cu<sub>500</sub> 纳米颗粒在某一温度保温时, 其晶化时间并不是一个定值, 而是存在一个统计分布, 并且保温温度越低其晶化时间的分布范围越广, 最长晶化时间越长. 在低温晶化时, Cu<sub>500</sub> 经历了一系列中间构型的转变才达到晶态, 表现出多步晶化的特征. 文章作者研究了颗粒的初始构型对晶化进程的影响, 发现颗粒的初始结构特征和能量状态对其随后的晶化过程有着重要的影响, 同一温度下, 颗粒初始构型的 IS 能量越低其晶化时间越长, 这一点在低温时尤其明显.

**关键词:** 分子动力学模拟, 纳米 Cu, 等温晶化

**PACS:** 61.20.Ja, 61.20.Lc, 61.43.Dq, 61.46.Df

## 1 引言

纳米尺度下的金属玻璃显现出超级力学性能, 可以在保持金属玻璃高硬度的同时增加其韧性和催化活性<sup>[1,2]</sup>, 这些性能使得金属纳米玻璃可用于轻型航天器、海军舰船等以抗击腐蚀和磨损. 人们研究了各种纳米金属颗粒材料的凝固结晶行为. Qi<sup>[3]</sup> 研究了粒子数对纳米 Ni 结晶过程的影响, 发现粒子数大于 400 的熔体结晶形成 fcc 结构, 而粒子数小于 400 时形成二十面体结构. Yang 和 Zhu<sup>[4]</sup> 研究了 100—600 个原子数的液态 Cu 团簇, 发现团簇原子数越少, 凝结得到的 Cu 团簇越倾向生成二十面体结构, 反之则倾向生成面心立方结构. Song 和 Li<sup>[5]</sup> 模拟了 453 个粒子的 Cu 纳米团簇在降温过程中的结晶过程, 发现当熔体慢速降温时形成 fcc 结构, 而快速降温则形成二十面体结构. Gafner 等人发现结晶得到的材料结构强烈依赖于降温速率, 通过控制降温速率可以得到不同的结构<sup>[6]</sup>. Chui 和 Snook<sup>[7]</sup> 分析了 Au 纳米颗粒结晶过程中的微观

结构变化, 发现材料表面先结晶, 中心最后结晶, 结晶行为由表面开始向内部发生<sup>[8,9]</sup>.

目前的研究多是关注纳米材料在连续降温过程中的结构变化, 而对纳米颗粒的结晶动力学过程尤其是等温晶化过程研究甚少. 已有结果表明, 经典晶体成核理论不适用于小尺寸纳米体系<sup>[10]</sup>. 本文以 500 个粒子 Cu 纳米团簇 (Cu<sub>500</sub>) 作为研究对象, 其尺寸大约为 1.8 nm 左右, 模拟研究其在等温晶化过程中的晶化动力学行为, 结果将有助于我们进一步了解金属纳米材料的晶化机制, 提高金属纳米玻璃的热稳定性.

## 2 模拟方法及过程

本文利用 EAM (embedded atom models) 镶嵌原子势对 500 个粒子的 Cu 纳米团簇进行模拟研究, 在 NVT 系综 (正则系综) 下采用非周期性边界条件, 运动方程的积分采用速度形式的 Verlet 算法, 时间步长为 1 fs.

\* 国家自然科学基金 (批准号: 10947009)、黑龙江省自然科学基金 (批准号: E201041) 和黑龙江省教育厅科研项目 (批准号: 11541087) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: wsytt815@sina.com; smhua@hrbnu.edu.cn

本模拟将  $\text{Cu}_{500}$  的原子以 Cu 晶格形式排列, 在 400 K 弛豫平衡后以  $5 \times 10^{11}$  K/s 的速率升至 2000 K, 再将 2000 K 的熔体以  $5 \times 10^{13}$  K/s 的速率降温至 1700 K, 弛豫平衡 10 万至 50 万步. 在此弛豫过程中每 1 万步记录一个构型, 共获得 40 个平衡构型. 分别以这 40 个构型为初始构型继续降温至 800, 600, 400, 200 K, 在每个温度分别保温 1000 ps, 保温过程中每 2 ps 记录一次构型. 通过能量和原子位移的变化情况得到每个体系的晶化时间, 统计出  $\text{Cu}_{500}$  分别在 800, 600, 400 和 200 K 晶化时间的分布情况.

### 3 结构和动力学分析方法

#### 3.1 径向分布函数 $g(r)$

径向分布函数  $g(r)$  被广泛地应用于液态和非晶结构的研究. 这里我们通过径向分布函数来分析  $\text{Cu}_{500}$  在保温过程中的结构变化. 其定义为

$$g(r) = \frac{1}{\rho^2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(r + r_i - r_j) \right\rangle,$$

其中  $g(r)$  是  $r$  到  $r + dr$  范围内找到一个原子的概率,  $\rho$  为系统数密度,  $\delta$  为 Dirac 符号,  $r$  为原子的位置.

#### 3.2 键对分析

Honeycutt 和 Anderson<sup>[11]</sup> 提出的键对分析技术是研究液体或者固体中团簇的有效方法. 这种方法用四个指数  $i, j, l, m$  对原子团簇进行分类, 比如说, 原子 A 和原子 B 能够成键, 则  $i = 1$ , 反之为 2;  $j$  表示与 A 原子和 B 原子共同成键的最近配位层上的原子数目;  $l$  代表近邻原子之间的成键数目;  $m$  是一个特殊的参数, 标志着这些团簇的分类. 两个原子间的成键距离要在一个截断半径内, 截断距离一般为径向分布函数第一个最小值所对应的位置. 在不同状态的体系中, 代表其短程有序的键对类别也不相同, 在液体和非晶态中大量存在的是 1551, 1541 和 1431 键对, 其中 1551 键对表征二十面体结构, 1541 键对表示缺陷二十面体结构, 1431 键对代表了体系的不稳定性; 在 fcc 和 hcp 晶体中以 1421 键对为主; 在 bcc 晶体中主要以 1441 和 1661 键对为主; 代表菱面体和六角结构的是 1311, 1321, 1301, 1201 和 1211 键对.

### 3.3 修正的均方位移

均方位移 (MSD) 描述的是体系所有粒子在任意时刻离开初始位置的位移情况, 表征体系相对初始时刻的扩散能力. 虽然通过 MSD 曲线可以研究非晶在晶化过程中的扩散性质<sup>[12]</sup>, 但是其描述的是体系相对 0 时刻的平均位移, 难以给出体系在晶化过程中每个瞬间的动力学变化. 因此, 我们提出一个修正的 MSD 方法可以更好地记录体系连续的动力学行为, 观察体系瞬时运动情况, 与常规的 MSD 以及能量监测等方法互为补充, 为我们估测晶化时间、了解晶化进程提供了有效手段.

修正的均方位移 (revised mean square displacement, 简称 ReMSD) 描述的是体系粒子在任意时刻运动  $\Delta t$  的位移情况, 表述形式为

$$\langle r^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left( |r_i(t) - r_i(t - \Delta t)|^2 \right),$$

在本文中  $\Delta t$  取 5 步长所对应的时间, 即 5 fs.

### 4 模拟结果及分析

图 1 给出了  $\text{Cu}_{500}$  以  $5 \times 10^{11}$  K/s 的速率升温过程中能量随温度的变化, 同时给出了块体 Cu 以相同升温速率加热到 3000 K 的能量变化. 可以看到块体 Cu 在 1800 K 发生了固液转变; 而  $\text{Cu}_{500}$  从 900 K 开始熔化, 到 1300 K 时完全熔化, 远低于块体 EAM Cu 的熔化温度 1800 K, 这是由于纳米 Cu 拥有很大的比表面积, 大量的原子因处在高能量的自由表面上而非非常活跃, 所以纳米体系在较低的温度下就能熔化<sup>[13-16]</sup>.  $\text{Cu}_{500}$  熔体从 1700 K 以  $5 \times 10^{13}$  K/s 的速率快速降温至 200 K, 期间并没有能量突变, 说明  $\text{Cu}_{500}$  没有形成晶体而是转变为非晶.

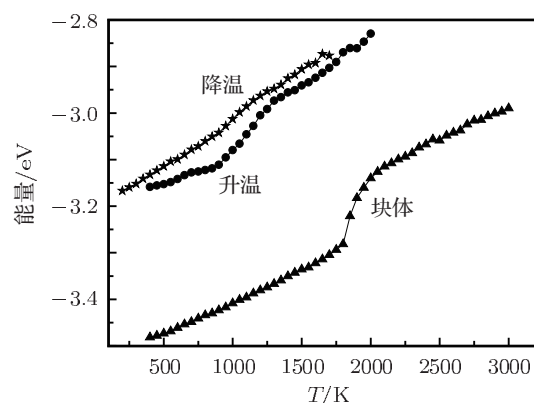


图 1  $\text{Cu}_{500}$  升温和快速降温过程中能量随温度的变化曲线以及块体 Cu 升温过程中能量随温度的变化

在块体合金的晶化过程中, Uhlmann<sup>[17]</sup>把体系晶化相体积分数达到  $10^{-6}$  时对应的时间作为大块非晶合金的晶化时间. 而对于纳米体系, 由于原子数目较少, 很难区分晶化相和非晶相, 因此很难直接检测到体系的晶化相体积分数. 本文将  $\text{Cu}_{500}$  在不同温度保温足够长的时间, 以其结构不再变化的时间作为它在该温度下的晶化时间. 实际上, 通过结构因子等多种分析方法, 我们发现这时纳米颗粒基本上已经变成晶体相, 只是由于纳米颗粒的尺寸效应, 导致其晶体原子排列的完整度与块体晶体相比有所降低.

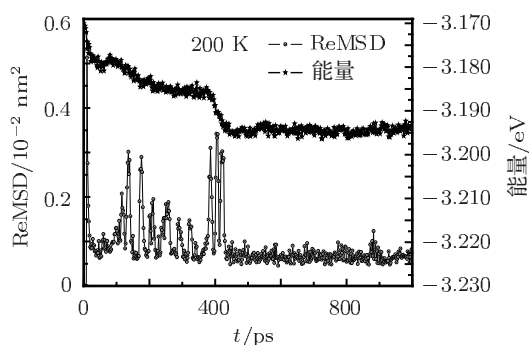


图2  $\text{Cu}_{500}$  在 200 K 保温过程中每个原子的平均能量和 ReMSD 随保温时间的变化

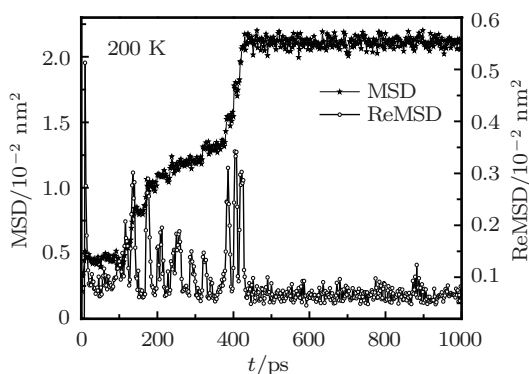


图3  $\text{Cu}_{500}$  在 200 K 保温过程中 MSD 和 ReMSD 随保温时间的变化

我们将  $\text{Cu}_{500}$  从 1700 K 分别降温到 800, 600, 400 和 200 K 等温度, 进行 1000 ps 的保温, 发现  $\text{Cu}_{500}$  在各个温度的保温过程中都发生了结晶. 图 2 给出了  $\text{Cu}_{500}$  在 200 K 保温过程中的能量和 ReMSD 随时间的变化. 从图中可以看到, 200 K 时  $\text{Cu}_{500}$  能量先缓慢下降, 至 390 ps 时迅速下降, 440 ps 之后趋于稳定; ReMSD 在 390 ps 到 440 ps 之间大幅度波动, 440 ps 之后非常稳定. 这说明  $\text{Cu}_{500}$  在 390 ps 开始急速向晶态相转变, 到 440 ps 期间完成了从非晶相到晶态相主要结构的转变, 440 ps 时晶化度达到饱和, 构型不再变化,  $\text{Cu}_{500}$  完成晶化. 我们给出了该过程中 MSD 和 ReMSD 的比较图像,

如图 3 所示. 可以看到 MSD 曲线的变化快慢与相对应 ReMSD 的波动程度成正比, 两条曲线都反映出  $\text{Cu}_{500}$  并不是一步完成晶化, 而是经历了一些中间态才过渡到晶态, 类似于大块合金的多步晶化过程; 同时也可以看出, ReMSD 能记录体系动力学行为的瞬时变化, 可以更加精细地捕捉到体系在晶化过程中的构型变化.

图 4 给出了 800 K 保温时  $\text{Cu}_{500}$  能量和 ReMSD 的变化, 可以看到  $\text{Cu}_{500}$  在 230 ps 完成结晶. 与 200 K 等温晶化过程不同的是, 体系在结晶之前是连续的结构转变, 没有出现 200 K 晶化所表现出的多步晶化的特征, 这表明  $\text{Cu}_{500}$  在高温和低温下的晶化方式是不同的. 图 5 给出了  $\text{Cu}_{500}$  在 800 K 保温过程中第 100, 190, 230, 400 和 1000 ps 的径向分布函数. 可以看到 100 ps 时为典型的液态结构; 190 ps 时第二峰变窄变尖, 第一峰与第二峰之间出现了一个小突起, 显示出晶化的迹象; 230 ps 时第二峰与第三峰明显变窄变尖, 第一峰与第二峰之间的晶化特征峰已经形成, 体系此时转变为晶态结构;

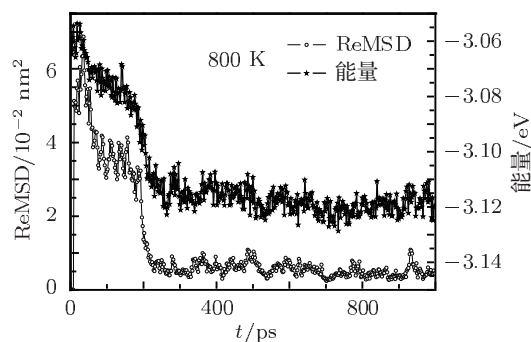


图4  $\text{Cu}_{500}$  在 800 K 保温过程中每个原子的平均能量和 ReMSD 随保温时间的变化

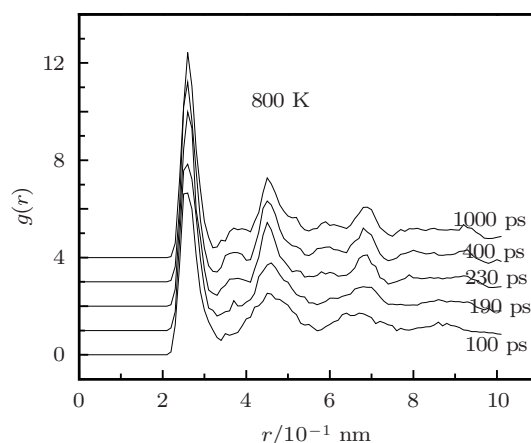


图5  $\text{Cu}_{500}$  在 800 K 保温过程中第 100, 190, 230, 400 和 1000 ps 的径向分布函数

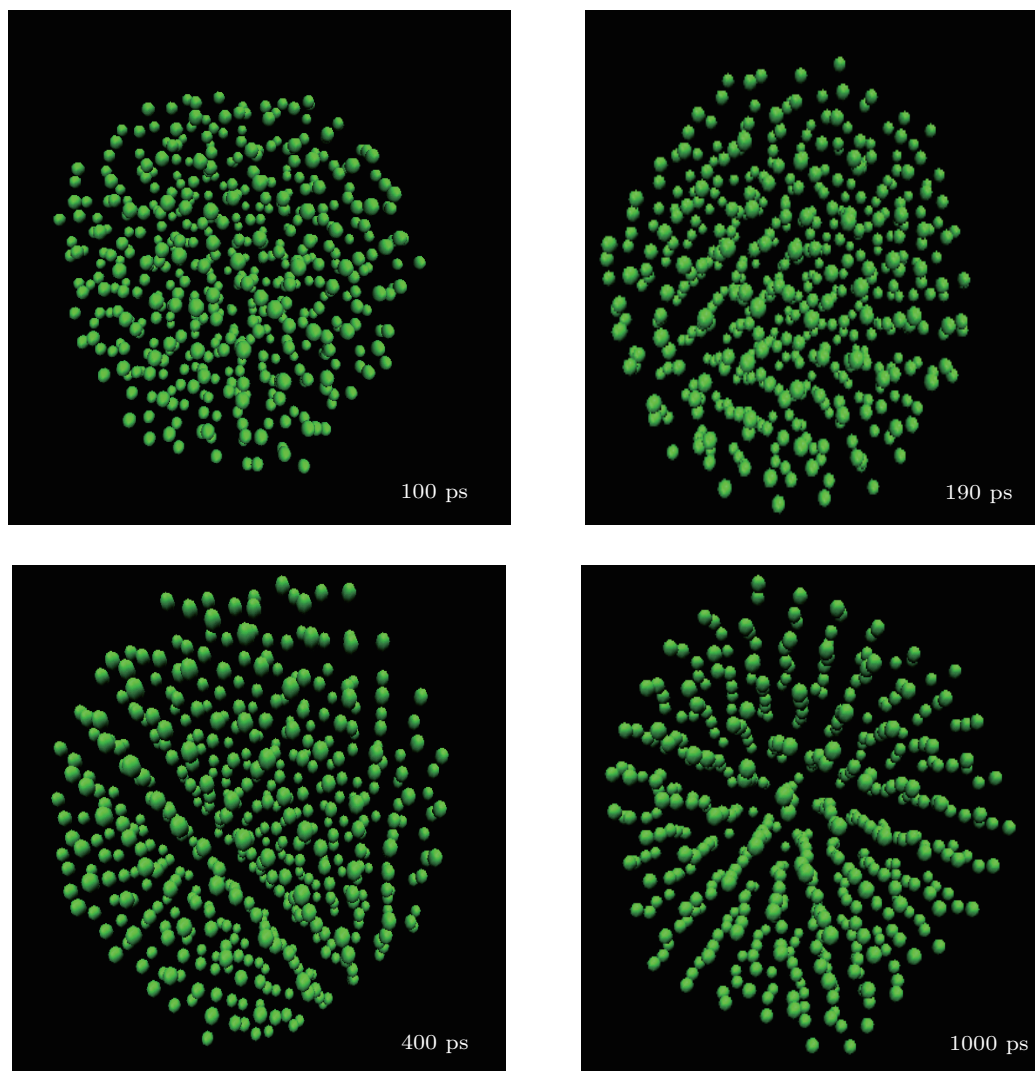


图6  $\text{Cu}_{500}$  在 800 K 保温过程中第 100, 190, 400 和 1000 ps 的原子位型图

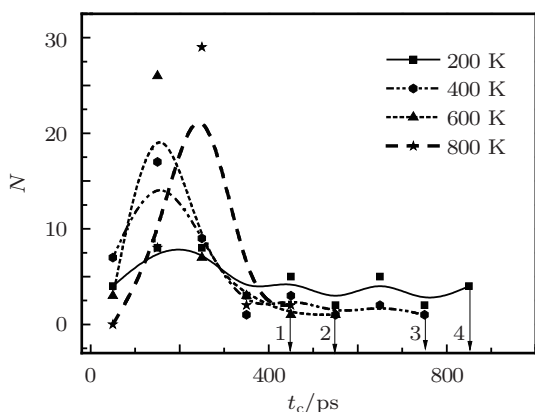


图7 40 个不同初始构型的  $\text{Cu}_{500}$  在 800, 600, 400 和 200 K 时晶化时间  $t_c$  的统计分布 (1, 2, 3, 4 分别为这几个温度下的最长晶化时间)

之后 400 ps 和 1000 ps 的曲线几乎没有变化. 从径向分布函数上同样可以证实,  $\text{Cu}_{500}$  在 230 ps 已经完成晶化转变, 这与我们在图 4 中观察到的晶化进

程一致. 图 6 给出了 800 K 时第 100, 190, 230, 400 和 1000 ps 的原子位型图, 可以直观地看到  $\text{Cu}_{500}$  由过冷液态向晶态的转变过程.

根据 ReMSD 和能量随保温时间的变化曲线, 我们得出了 40 个不同构型的  $\text{Cu}_{500}$  分别在 800, 600, 400 和 200 K 时的等温晶化时间. 我们发现,  $\text{Cu}_{500}$  在某一温度的晶化时间并非像块体 Cu 那样是个定值, 我们计算了  $\text{Cu}_{500}$  的 TTT 曲线 (等温转变曲线), 发现其并不是规律的 C 型曲线 (结果没在此文列出). 我们对不同温度的等温晶化时间做出统计分布, 如图 7 所示. 可以看到,  $\text{Cu}_{500}$  的晶化时间在高温和低温有着不同的统计规律, 在低温 200 K 时, 不同构型的晶化时间变化很大, 从最短的 80 ps 到最长的 880 ps, 分布最广; 随温度的升高, 晶化时间的分布逐渐集中, 至 800 K 时曲线近似高斯分布; 图 7 中分别标出了  $\text{Cu}_{500}$  在 800, 600, 400 和 200 K

的最长晶化时间, 可以看到随温度的降低, 其最长晶化时间迅速变大.

为了探究是什么因素影响  $\text{Cu}_{500}$  的晶化过程, 导致不同样本在同一温度晶化时间差别如此之大, 我们取出 200 K 晶化时间最短和最长的两个体系 (分别以字母 A, B 代表) 以及高温 800 K 晶化时间最短和最长的两个体系 (分别以字母 C, D 代表). 对 A, B, C, D 体系在保温初始时刻的构型做键对分析, 如图 8 所示. 从图 8(a) 中可以看到, 在保温初始时刻, A 体系含有代表 fcc 结构的 1421 键远多于 B 体系, 而代表缺陷二十面体的 1541 键的含量明显

低于 B 体系. 我们认为, 由于二十面体的五重对称性不利于晶化, 使得 A 体系在很短的时间内能够完成晶化, 而 B 体系则需要更长的时间才能完成晶化转变. 图 8(b) 中, 800 K 的 C, D 体系在初始时刻各键对含量基本相同, 使得各构型的晶化时间差别不大. 由于体系在低温时初始构型的差异比高温时更大, 加上低温时原子的扩散能力更弱, 致使不同构型体系之间晶化时间差异很大. 因此, 我们认为, 正是  $\text{Cu}_{500}$  在开始晶化时初始结构的不同决定了它们晶化进程的不同, 初始结构对低温晶化过程具有显著的遗传性.

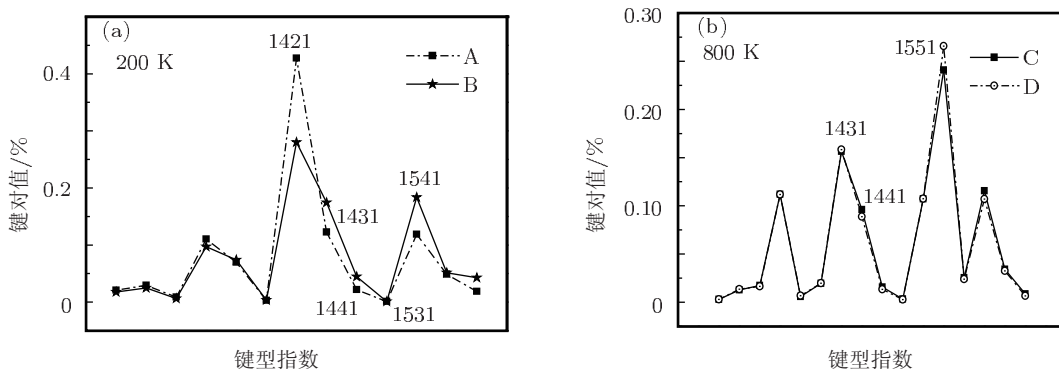


图 8 (a) 200 K 时 A, B 体系在保温过程开始时的键对分布; (b) 800 K 时 C, D 体系在保温过程开始时的键对分布

我们通过能量最陡下降方法计算了 A, B, C, D 体系在保温初始时刻的内在结构 (inherent structure, IS)<sup>[18-21]</sup>, 得到了它们 IS 中每个原子的平均能量 (内在能量), 结果如图 9 所示. 可以看到, B 体系的内在能量远低于 A 体系, 说明 B 体系处于势能曲

面上更深的势阱中, 需要更大的激活能才能发生晶化转变, 这也就是 B 体系晶化进程最慢的原因.

### 5 结论

我们采用分子动力学方法模拟了  $\text{Cu}_{500}$  的等温晶化过程, 并通过 ReMSD, 键对分析技术和 IS 等方法分析得到以下结果: 不同构型的  $\text{Cu}_{500}$  在相同温度保温时, 其晶化时间并不是一个定值, 而是存在一个统计分布, 并且温度越低其分布范围越广, 最长晶化时间越长; 低温 200 K 保温时,  $\text{Cu}_{500}$  经历一系列中间构型的转变最终达到晶态, 表现出多步晶化的特征, 而在高温 800 K 则是连续的结晶过程;  $\text{Cu}_{500}$  初始构型的结构特征和内在能量对其晶化进程有显著的影响, 同一温度下, 颗粒初始构型的内在能量越低其晶化时间越长.

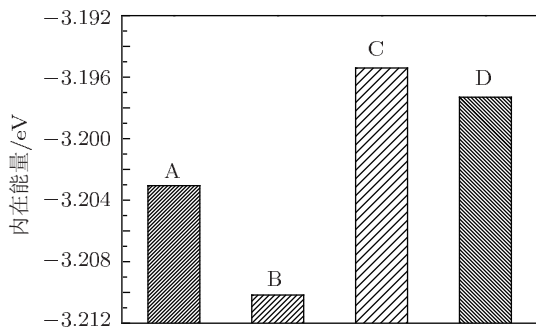


图 9 A, B, C, D 体系在保温初始时刻的内在能量

- [1] Chen N, Frank R 2011 *Acta Mater.* **59** 6433
- [2] Jang D C, Greer J R 2010 *Nat. Mater.* **9** 215
- [3] Qi Y 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 385
- [4] 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]
- [5] Song H J, Li X H 2006 *Chin. J. Chem.* **24** 273
- [6] Gafner Y Y, Gafner S L 2004 *Phys. Sol. State.* **46** 1327
- [7] Chui Y H, Snook I K 2007 *Phys. Rev. B* **76** 195427
- [8] Sutter P W, Sutter E A 2007 *Nat. Mater.* **6** 363
- [9] Chui Y H 2006 *J. Chem. Phys.* **125** 114703
- [10] Merikanto J 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 145702
- [11] Honeycutt J D, Andersen H C 1987 *J. Phys. Chem.* **91** 4950
- [12] Chen F F, Zhang H F 2004 *Acta Metall. Sin.* **40** 731 (in Chinese)  
[陈芳芳, 张海峰 2004 金属学报 **40** 731]
- [13] Qi W, Wang M 2004 *Mater. Chem. Phys.* **88** 280
- [14] Alavi S, Thompson D L 2006 *J. Phys. Chem. A* **110** 1518
- [15] Yang Q W, Zhu R Z 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 89 (in Chinese) [杨全文, 朱如曾 2005 物理学报 **54** 89]
- [16] Wen Y H, Zhang Y 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 2585 (in Chinese)  
[文玉华, 张杨 2009 物理学报 **58** 2585]
- [17] Uhlmann D 1972 *J. Non-Cryst. Solids* **7** 337
- [18] Sciortino F 2005 *J. Stat. Mech-Theory E* **2005** P05015
- [19] Sastry S, Debenedetti P G 1998 *Nature* **393** 554
- [20] Ediger M, Angel C 1996 *J. Phys. Chem.* **100** 13200
- [21] Debenedetti P G, Stillinger F H 2001 *Nature* **410** 259

# Molecular dynamics simulation of isothermal crystallization dynamics in Cu nanocluster\*

Chen Qing Wang Shu-Ying<sup>†</sup> Sun Min-Hua<sup>†</sup>

(Key Laboratory of Semiconductor Nanocomposite Materials, Ministry of Education, School of Physics and Electronic Engineering,  
Harbin Normal University, Harbin 150025, China)

(Received 31 October 2011; revised manuscript received 21 December 2011)

## Abstract

We investigate the structural and dynamic properties of isothermal crystallization of Cu nanocluster which contains 500 Cu atoms ( $\text{Cu}_{500}$ ), according to the embedded atom model, using molecular dynamics simulations. We calculate the Honeycutt-Anderson bond-type index, the inherent structure (IS) and the revisionary mean-square displacement of Cu nanocluster in crystallization process. All analyses suggest that the crystallization time of  $\text{Cu}_{500}$  is dependent on temperature. At high temperature, the crystallization time is well represented by a Gaussian distribution, which is not observed at low temperature.  $\text{Cu}_{500}$  displays multi-step crystallization at low temperature. On the other hand, we note that the influence of initial configuration on isothermal crystallization is significant. For the same thermodynamic state, especially at low temperature, the lower the IS of initial configuration, the longer the crystallization time is.

**Keywords:** molecular dynamics simulation, Cu nanocluster, isothermal crystallization

**PACS:** 61.20.Ja, 61.20.Lc, 61.43.Dq, 61.46.Df

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10947009), the Natural Science Foundation of Heilongjiang Province, China (Grant No. E201041), and the Research Foundation of Education Bureau of Heilongjiang Province, China (Grant No. 11541087).

<sup>†</sup> E-mail: wsytt815@sina.com; smhua@hrbnu.edu.cn