

Au-Pd 共晶纳米粒子熔化行为的分子动力学研究*

汪志刚¹⁾²⁾ 黄饶^{2)†} 文玉华²⁾

1) (乐山师范学院物理与电子工程学院, 乐山 614004)

2) (厦门大学物理与机电工程学院, 厦门 361005)

(2011年12月14日收到; 2012年3月4日收到修改稿)

采用分子动力学方法结合嵌入原子势, 对 Au-Pd 共晶纳米粒子的热稳定性进行了模拟研究. 计算结果表明: Au-Pd 纳米粒子的熔点明显高于 Au 单质纳米粒子而低于 Pd 纳米粒子. 通过计算 Lindemann 指数发现 Au-Pd 共晶纳米粒子中的 Au 原子首先熔化, 然后带动 Pd 原子的熔化; 熔化所经历的温度区间明显要宽于单质纳米粒子.

关键词: 纳米粒子, 熔化, 分子动力学

PACS: 61.46.Df, 64.70.D-, 31.15.xv

1 引言

金属纳米粒子具有超小的粒子尺寸和高的表面-体积比, 呈现显著的小尺寸效应、表面效应和量子尺寸效应, 因此表现出与块体金属明显不同的物理和化学性质^[1]. 以 Au 和 Pd 为代表的纳米粒子因在化学催化、光学和生物医药等领域中的潜在应用而备受广泛关注^[2]. 为了进一步提高这些纳米粒子的催化活性和充分利用金属各自的特点, 近年来, Au-Pd 二元金属纳米粒子也被成功地制备出来^[3,4]. 实验制备的双金属纳米粒子具有多种形态, 如核-壳结构、合金混合相结构等^[5,6]. 它们是实现多功能催化性能和提高纳米粒子稳定性的重要途径, 而通过制备高指数面双金属纳米粒子则更进一步提高了表面的催化活性^[5], 促进了对新型多元合金纳米粒子的探索与研究.

金属纳米粒子的热稳定性对纳电子器件和纳米催化剂的研发和应用具有深远的意义, 因此引起了人们的强烈关注. 目前, 人们对纳米粒子的熔化特性进行了广泛的研究, 发现金属粒子的熔点一般都低于粗晶粒和块状金属, 并且在熔化前出现表面预熔现象; 而且熔点随着粒子尺寸的减小而减小,

呈现显著的尺寸效应^[7]. 对 Au-Pt 双金属纳米粒子的研究表明: 不论初始的分布如何, Au 原子均倾向于分布在表面上, 而 Pt 倾向于分布在内部^[8-10]. 这种不均匀的分布来源于 Au 具有较低的表面能. 由于 Au 和 Pt 显著的熔点差异, 使得双金属纳米粒子的熔化经历了较宽的熔化过程. 尽管如此, 已有的研究大多数集中在核壳结构和混合相结构, 而很少关注共格晶面结构的纳米粒子. 由于 Au 和 Pd 的晶格常数很接近, 它们形成较为完美的晶体结构是可能的. 而且, 共格晶面纳米粒子可以充分发挥每种金属的自身优点, 是实现双功能催化性能的重要途径. 因此, 本文将采用分子动力学方法结合多体相互作用势, 开展 Au-Pd 共格晶面纳米粒子的研究工作, 重点研究该纳米粒子在升温过程中的微结构演化和熔化行为.

2 模拟方法与过程

本文模拟选取的原子间作用势是量子修正 Sutton-Chen (Q-SC) 型多体势^[11]. 根据 Q-SC 力场, 系统的总势能可以表述成

$$U = \sum_i U_i = \sum_i \varepsilon \left[\sum_{j>i} V(R_{ij}) - c\sqrt{\rho_i} \right], \quad (1)$$

* 国家自然科学基金 (批准号: 10702056)、福建省自然科学基金 (批准号: 2011J05011) 和四川省教育厅科研基金 (批准号: 12ZA072) 资助的课题.

† E-mail: huangrao@xmu.edu.cn

其中, $V(R_{ij})$ 是对势项, 表示 i 原子与 j 原子之间的核-核排斥作用, 它具有以下形式:

$$V(R_{ij}) = \left(\frac{a_0}{R_{ij}} \right)^n, \quad (2)$$

ρ_i 是 i 原子的局域电荷密度, 由下式给出:

$$\rho_i = \sum_{j \neq i}^N \phi(R_{ij}) = \sum_{j \neq i}^N \left(\frac{a_0}{R_{ij}} \right)^m, \quad (3)$$

上面三式中, R_{ij} 是 i 原子与 j 原子之间的距离, a_0 是晶格常数, c 是无量纲的参数, ε 是能量的标度因子, n 和 m 是整数且满足 $n > m$. 对于 Au 金属, 这些参数分别为 $n = 11$, $m = 8$, $\varepsilon = 7.8052 \text{ meV}$, $c = 53.581$ 和 $a_0 = 4.0651 \text{ \AA}$; 而对于 Pd 金属则为 $n = 12$, $m = 6$, $\varepsilon = 3.2864 \text{ meV}$, $c = 148.205$, $a_0 = 3.8813 \text{ \AA}$. 对于 Au-Pd 之间的相互作用参数, 则由以下规则确定: m 和 n 取两种金属的代数平均, 其他参数则取几何平均. 这种做法已为许多研究所采取 [8].

为了构造纳米粒子的初始模型, 我们根据面心立方结构特点, 利用晶体排列的周期性, 以预先设定的半径截取得到 Au-Pd 共晶球形纳米粒子如图 1 所示. 模型中纳米粒子的直径为 4.27 nm (包含 2779 个原子). 作为对比, 我们也构造了具有相同原子个数的纯 Au 和纯 Pd 纳米粒子, 亦显示在图 1 中. 对得到的纳米粒子, 我们首先采用共轭梯度算法 [12] 将它们弛豫到能量极小态. 经过充分弛豫后, 纳米粒子处在基态下的稳定状态.

为了研究纳米粒子的热稳定性, 我们对 0 K 下弛豫得到的纳米粒子采用分子动力学方法模拟

加热过程, 温度从 0 K 逐渐升到 2000 K , 每次温度递增为 $\Delta T = 50 \text{ K}$. 在熔点附近, 温度增幅改为 $\Delta T = 10 \text{ K}$, 以便更准确地确定熔点和提供熔化的细节. 在每个温度下纳米粒子的弛豫时间均为 200 ps , 上一温度模拟得到的位形作为下一温度模拟的起始位形. 在每个温度下弛豫平衡后, 取最后的 25 ps 对纳米粒子的物理量进行统计平均. 同时, 纳米粒子中每个原子的运动轨迹也被记录下来, 为后面的微结构演化分析提供基础. 在纳米粒子加温过程中, 我们采用 Nose-Hoover 调温 [13], 把系统的温度保持在设定值; 牛顿运动方程的积分则采用“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 fs .

3 结果与讨论

为了检验 Q-SC 多体势场的有效性, 我们先验证单晶材料的结果. 一般来说, 晶体在发生熔化时, 它们的势能会出现跃迁, 因此可以通过势能与温度的关系来确定它们的熔点. 我们通过分别模拟金属单晶的加热过程, 得到了势能随温度的变化曲线, 从而确定了 Au 和 Pd 的熔点分别为 1380 和 1860 K . 这一计算值略高于实验的熔点值 1338 和 1827 K [14]. 但考虑到实验材料中存在着表面和界面等缺陷, 这会导致熔点在一定程度上降低, 因此, 我们模拟的结果略高于实验值是合理的. 这表明 Q-SC 多体势函数能够较好地反映 Au 和 Pd 金属的热力学性质.

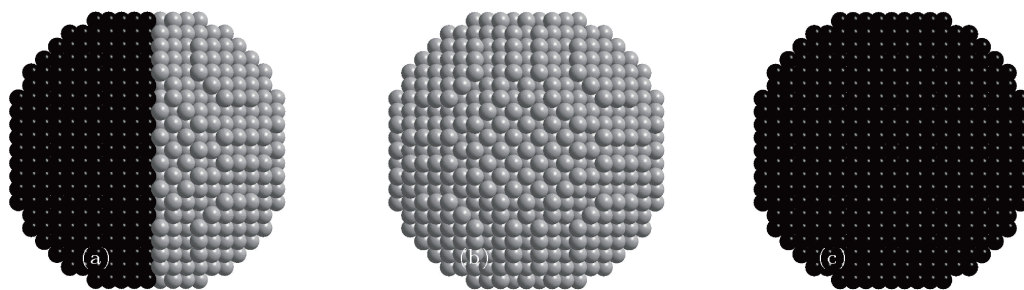


图 1 本文采用的纳米粒子的模型示意图 (a) Au-Pd 共晶纳米粒子; (b) 纯 Au 纳米粒子; (c) 纯 Pd 纳米粒子

图 2 中给出了三种纳米粒子在升温过程中的势能随温度的变化关系. 从图 2 可以看到: 纳米粒子在低温时, 势能随温度上升而呈现线性增加; 而当温度超过 900 K 时, 势能与温度的关系明显偏

离了线性关系, 势能升高的速度加快. 通常情况下, 熔点被确定为势能对温度的梯度达到最大值时的温度 [15]. 因此, 通过图 2, 我们可以确定 Au, Pd 以及 Au-Pd 纳米粒子的熔点分别为 1000 , 1320

和 1200 K. 由此可以看到: 纳米粒子的熔点确实明显低于单晶材料, 这种现象在纳米材料中经常被观察到, 并且被归因于纳米粒子的高比例的表面原子引起的低表面预熔温度; 合金纳米粒子的熔点恰好介于两种单质纳米粒子的熔点之间, 这表明通过合金可以显著提高低熔点金属纳米粒子的热稳定性. 值得注意的是: 对于单质纳米粒子, 它们在熔化区域附近, 势能随着温度是单调上升的, 而合金纳米粒子的势能随着温度的增加出现了上下波动; 与此同时, 单质粒子的势能在熔点处表现出陡峭的上升峰, 而共晶粒子的势能增加趋势较为平缓, 所经历的温区也较长. 当温度高于熔点时, 势能随温度的升高又出现了线性的上升. 此时, 由于纳米粒子已

经完全熔为液态, 温度的升高将引起原子间距离增大和无序度的增加, 因此它的势能也会随之升高.

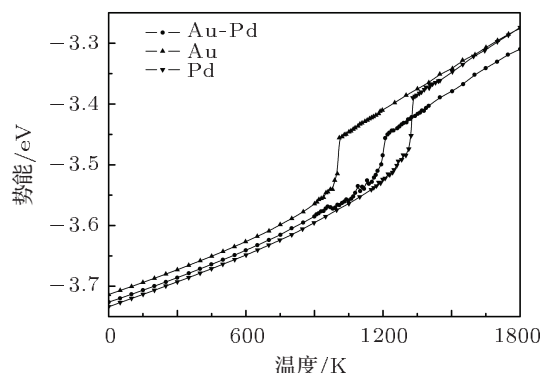


图2 纳米粒子的势能随温度的变化

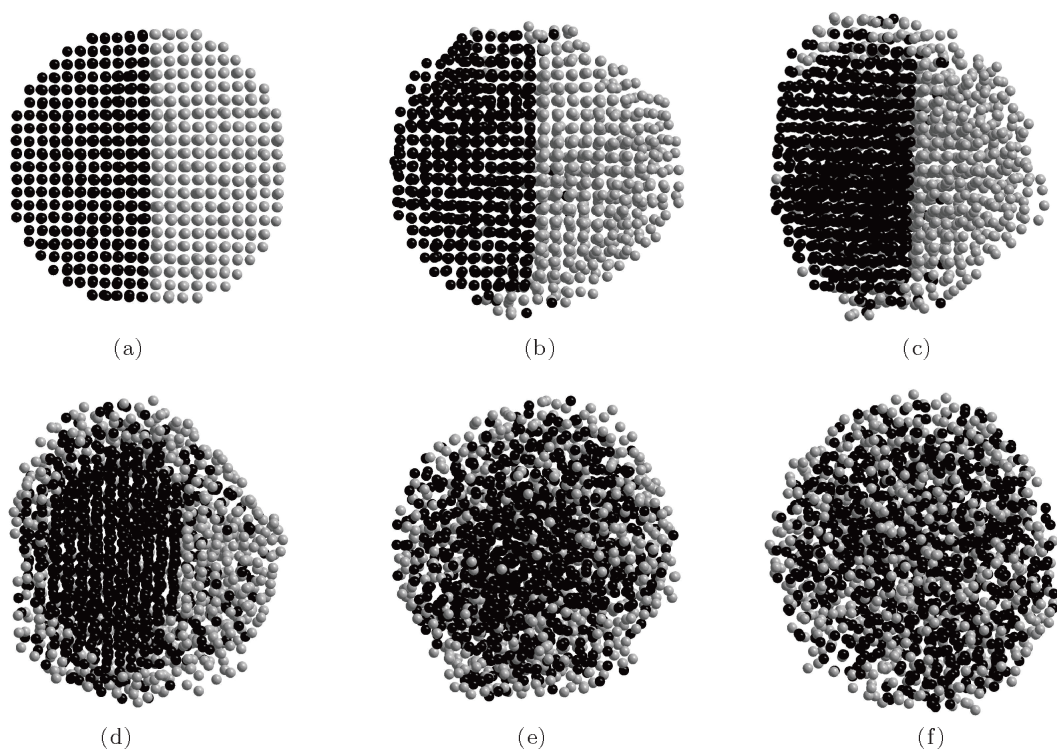


图3 在不同温度下 Au-Pd 共晶纳米粒子弛豫态结构的剖面图 (a) 300 K; (b) 1000 K; (c) 1080 K; (d) 1180 K; (e) 1210 K; (f) 1500 K

上述研究表明纳米粒子的能量随着温度的升高而增加, 并且在一定温度时完全熔为液态. 随着温度的升高, 共晶纳米粒子的结构和形状也将发生变化, 这种变化将直接影响到它的物理和化学性质, 而且纳米粒子在升温过程中的能量变化与它的结构是密切相关的. 为了进一步探讨能量变化的原因, 我们选择了六个典型温度下纳米粒子的弛豫态结构来加以说明. 从图 3(a) 中可以看到, 在常

温 (300 K) 下, Au-Pd 纳米粒子保持着良好的面心立方晶格点阵结构. 相比图 1 中的未弛豫的以及基态下弛豫后的原子排列结构, 它的形状和结构并没有任何变化. 这种良好的有序排列一直保持到 900 K. 随着温度的进一步升高, 在 Au 的表面上出现了明显的表面预熔, 这种现象在 1000 K 时更为明显 (见图 3(b)); 由于单质 Pd 的熔点高于单质 Au, 相比之下, Pd 表面的原子排列较为有序. 当温度继续上升

到 1080 K 时 (见图 3(c)), 我们看到 Au 的表面预熔在进一步地向内扩展, 而且, 表面上的部分 Au 原子开始向 Pd 的表面扩散. 但粒子内部的 Au 原子仍然保持了较好的面心立方结构. 值得注意的是, 在该温度下, 同样大小的纯 Au 纳米粒子却早已熔化. 这说明 Au-Pd 共格晶面的存在加固了 Au 的晶体结构, 提高了它们的熔化温度. 在 1180 K 时, 我们看到所有的 Au 原子已经完全熔化, 并且扩散到 Pd 的所有表面区域, 将未熔化的 Pd 原子包络起来, 如图 3(d) 所示. 当温度达到 1210 K, 高于 Au-Pd 的熔点时, 所有的原子均已熔化, Au 和 Pd 原子形成液态互熔体 (见图 3(e)). 温度进一步升高, 将会引起它们的互熔加剧, 如图 3(f) 所示. 从完全熔化后的结构来看, 表面上的 Au 原子要稍微多一些, 而 Pd 原子更倾向于分布在内部.

以上研究表明: 纳米晶粒在完全熔化前, 表面出现了预熔现象, 并且晶粒的形状发生了变化. 为了进一步研究表面何时预熔以及熔化发生的过程, 本文引进了 Lindemann 指数^[16]这一判据进行了表征. 对于由 N 个原子组成的系统, 第 i 个原子的 Lindemann 指数由下式给出:

$$\delta_i = \frac{1}{N-1} \sum_{j(\neq i)} \frac{\sqrt{\langle R_{ij}^2 \rangle - \langle R_{ij} \rangle^2}}{\langle R_{ij} \rangle}, \quad (4)$$

整个系统的 Lindemann 指数则由下式给出:

$$\delta = \frac{1}{N} \sum_i \delta_i, \quad (5)$$

此处, $\langle \rangle$ 表示时间平均. Lindemann 指数最初用于研究体材料的熔化行为. Lindemann 判据是指当此指数处于 0.1—0.15 的范围内时, 意味着熔化发生, 具体数值与材料有关^[16]. 而对于纳米粒子的熔化, 该指数的临界值一般在 0.03—0.05 之间^[17].

由于共晶纳米粒子是由两种熔点不同的元素构成的, 因此, 很有必要将这两种元素的原子分别加以研究, 两种元素的临界 Lindemann 指数可以通过计算单质纳米粒子的熔化过程得到. 图 4 给出了随着温度升高, 两种原子在单质粒子中的 Lindemann 指数的变化情况. 从图 4 可以看到, 在低温下, 该指数随着温度的升高而线性增加; 而且相同温度下 Au 纳米粒子的 Lindemann 指数明显要高于 Pd 纳米粒子, 说明 Au 的原子可动性较强, 因此热稳定性较差, 这与 Au 的熔点低于 Pd 是一致的. 当温度达到熔化温度时, Lindemann 指数发生了跃迁. 因此, 我们可以结合它们的熔点确定各自的 Lindemann 指数的临界值. 对于 Au 和 Pd, 这一

临界值大约分别为 0.035 和 0.045, 如图 4 中虚线所示. 当 Lindemann 指数高于这一临界值时, 意味着该金属已经完全熔化了.

我们采用上述确定的 Lindemann 指数临界值, 来进一步分析 Au-Pd 共晶纳米粒子的熔化过程. 根据 (4) 式可以得到不同温度下每个原子的 Lindemann 指数. 因此, 可以分别统计共晶粒子中 Au 和 Pd 原子的 Lindemann 平均值, 计算结果如图 4 所示. 图 4 中曲线表现出了与单质粒子完全不同的特征, 这是由其在共晶粒子中能相互影响, 因此具有完全不同的熔化行为所决定的. 由图 4 可见: Au 原子的 Lindemann 值在 1090 K 时超过了它的临界值; 而 Pd 原子在 1200 K 时才超过. 根据 Lindemann 判据可知, 图 3(a) 中右边的 Au 原子要比左边的 Pd 原子的全局熔化温度要低 110 K. 这表明在共格晶面纳米粒子中, 熔化过程是非均匀、分阶段进行的. 这个熔化过程明显地要比单质纳米粒子要长. 我们以前的研究表明: 当能量与温度的关系明显偏离线性时, 这时意味着表面熔化的出现^[18]. 因此, 可以根据图 2 粗略地估计 Au 和 Pd 单质纳米粒子从表面预熔到完全熔化, 所经历的温度区间在 150 K 左右. 但对于 Au-Pd 纳米粒子, 它的熔化所经历的温度区间超过 250 K. 而从图 4 中可以更细致地看到, 在这 250 K 的温度范围内, 共晶粒子中 Au 更多地处于其临界值以上, 而 Pd 更多地处于其临界值以下, 这表明 Au 的熔化要早于 Pd. 熔化温区的扩大自然要归因于两种金属的熔点具有明显的差异. 它们的熔点差异越大, 熔化过程所经历的温区就越长. 另外, 我们应该看到, 虽然共格晶面的存在显著地提高了 Au 原子的熔点, 但同时也降低了 Pd 原子的熔点. 当 Au-Pd 纳米粒子完全熔化后, 它们的 Lindemann 指数又呈现线性的上升, 与单质纳米粒子的变化趋势是类似的.

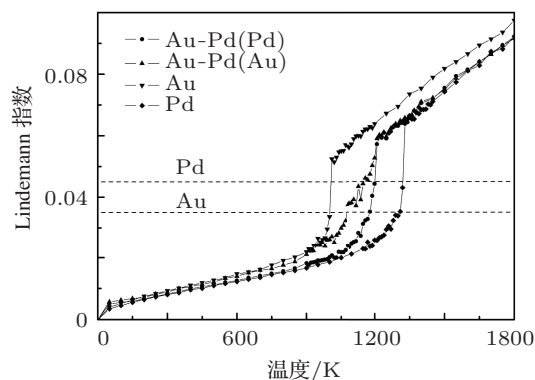


图 4 纳米粒子的 Lindemann 指数随温度的变化关系

4 结论

本文采用分子动力学方法结合量子修正 Sutton-Chen 型多体力场, 对 Au 和 Pd 构成的共格晶面纳米粒子的热稳定性进行了计算机模拟研究. 作为比较, 我们也研究了同样大小的 Au 和 Pd 单质纳米粒子. 研究表明: Au-Pd 共晶纳米粒子的熔点要明显高于 Au 纳米粒子而低于 Pd 纳米粒子. 通过引入 Lindemann 指数来研究它们的熔

化过程发现, Au-Pd 共晶纳米粒子呈现了明显的非均匀熔化特征: 即 Au 原子先预熔至完全熔化, 然后 Pd 再预熔至全局熔化. 该熔化过程所经历的温度区间明显比单质纳米粒子要宽. 由于 Au 和 Pd 之间的相互作用, 导致 Au 原子熔化后, 带动 Pd 原子在较低的温度下发生熔化. 熔化后的 Au 原子倾向于分布在表面上, 而 Pd 原子则倾向于分布在内部. 本文的研究将为合金纳米粒子的实验制备和应用建立了理论基础, 也为新型纳米金属催化剂的研发提供了科学依据.

-
- [1] Baletto F, Ferrando R 2005 *Rev. Mod. Phys.* **77** 371
- [2] Xue B, Chen P, Hong Q, Lin J Y, Tan K L 2001 *J. Mater. Chem.* **11** 2378
- [3] Ferrer D, Torres-Castro A, Gao X, Sepulveda-Guzman S, Ortiz-Mendez U, Jose-Yacamán M 2007 *Nano Lett.* **7** 1701
- [4] Hou W B, Dehm N A, Scott R W J 2008 *J. Catal.* **253** 22
- [5] Lu C L, Prasad K S, Wu H L, Ho J A A, Huang M H 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 14546
- [6] Ding Y, Fan F R, Tian Z Q, Wang Z L 2010 *J. Am. Chem. Soc.* **132** 12480
- [7] Mei Q S, Lu K 2007 *Prog. Mater. Sci.* **52** 1175
- [8] Yang Z, Yang X N, Xu Z J 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 4937
- [9] Liu H B, Pal U, Ascencio J A 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 19173
- [10] Deng L, Hu W Y, Deng H Q, Xiao S F 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 11026
- [11] Cagin T, Kimura Y, Qi Y, Li H, Ikeda H, Johnson W L, Goddard W A 1999 *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **554** 43
- [12] Leach A R 2001 *Molecular Modelling: Principles and Applications* (London: Prentice-Hall)
- [13] Evans D J, Holian B L 1985 *J. Chem. Phys.* **83** 4096
- [14] Kittel C 1996 *Introduction to Solid State Physics* (New York: John Wiley and Sons)
- [15] Wang Z G, Wu L, Zhang Y, Wen Y H 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 096105 (in Chinese) [汪志刚, 吴亮, 张杨, 文玉华 2011 物理学报 **60** 096105]
- [16] Lowen H 1994 *Phys. Rep.* **237** 249
- [17] Zhou Y Q, Karplus M, Ball K D, Berry R S 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 2323
- [18] Tian H C, Liu L, Wen Y H 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4080 (in Chinese) [田惠忱, 刘丽, 文玉华 2009 物理学报 **58** 4080]

Melting behavior of Au-Pd eutectic nanoparticle: A molecular dynamics study*

Wang Zhi-Gang¹⁾²⁾ Huang Rao^{2)†} Wen Yu-Hua²⁾

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

2) (*School of Physics and Mechanical and Electrical Engineering Xiamen University, Xiamen 361005, China*)

(Received 14 December 2011; revised manuscript received 4 March 2012)

Abstract

In this paper, we present an investigation on thermal stability of Au-Pd eutectic nanoparticle by using molecular dynamics simulation with embedded-atom potential. The results show that the melting point of Au-Pd eutectic nanoparticle is remarkably higher than that of pure Au one but lower than that of Pd one. By the analyses of Lindemann index, it is found that Au atoms first melt, then induce the melting of Pd atoms. The temperature range of melting is broader for Au-Pd eutectic nanoparticle than that for Au and Pd nanoparticles.

Keywords: nanoparticle, melting, molecular dynamics

PACS: 61.46.Df, 64.70.D-, 31.15.xv

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10702056), the Natural Science Foundation of Fujian Province, China (Grant No. 2011J05011), and the Scientific Research Fund of Education Department of Sichuan Province, China (Grant No. 12ZA072).

† E-mail: huangrao@xmu.edu.cn