

Pt-Au 核 - 壳结构纳米粒子热稳定性的 分子动力学研究*

汪志刚¹⁾²⁾ 黄尧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)

(2012年12月10日收到; 2013年2月7日收到修改稿)

采用分子动力学方法结合嵌入原子势, 对 Pt-Au 核 - 壳纳米粒子的热稳定性进行了研究. 计算结果表明: Pt-Au 纳米粒子的熔点明显高于 Au 纳米粒子而低于 Pt 纳米粒子. 通过计算 Lindemann 指数发现: 壳层中的 Au 首先熔化, 然后逐渐向内部扩展, 最终导致核中的 Pt 完全熔化; 熔化所经历的温度区间明显宽于单质纳米粒子, 而且该熔化过程呈现典型的两阶段熔化特征; 在两次熔化之间, 存在着固(核)液(壳)共存的结构.

关键词: 纳米粒子, 熔化, 分子动力学

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

DOI: 10.7498/aps.62.126101

1 引言

金属纳米粒子因其超微细粒子尺寸和超高表面 - 体积比, 具有显著的尺寸效应、表面效应和量子尺寸效应, 从而表现出与块状金属明显不同的物理和化学性质^[1]. 以 Au, Ag, Pt 和 Pd 为代表的贵金属纳米粒子因在催化化学、光学和生物医药等领域中的潜在应用而备受关注^[2]. 为了充分利用各种金属自身的优点来进一步提高纳米粒子的催化活性, 二元和多元金属纳米粒子近年来被成功地制备出来^[3,4]. 实验制备的二元(或多元)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]. 合成这些新型金属纳米粒子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合金纳米粒子则更进一步提高了纳米粒子表面的催化活性^[5], 促进了对新型多元金属纳米粒子的研究与探索.

金属纳米粒子的热稳定性对纳米催化剂的研发和应用具有深远的意义. 一方面, 这些纳米催化

剂通常都应用在高温条件下(如石油裂解, 汽车尾气净化等), 纳米粒子在高温下的表面结构与形态对催化反应起着决定性的作用; 另一方面, 纳米粒子的制备和合成也促使人们去了解不同温度下纳米粒子的形态和结构演化, 以便更好地获得粒径分布单一、表面结构规整的纳米粒子. 目前, 人们对金属粒子的热稳定性进行了广泛的研究, 结果表明: 金属纳米粒子的熔点一般都低于粗晶粒以及块状金属, 在整体熔化前出现明显的表面预熔; 而且它的熔点随着粒径的减小而降低, 呈现出显著的尺寸效应^[7]. 对 Au-Pt 二元金属纳米粒子的研究表明: Pt-Au 核 - 壳结构的纳米粒子要比 Au-Pt 核 - 壳结构以及 Pt-Au 合金混合相结构更为稳定^[8]; 不论 Pt 和 Au 元素的初始分布如何, Au 原子均倾向于分布在表面上, 而 Pt 倾向于分布在内部^[9,10]. 上述研究主要是针对多面体纳米粒子开展的, 其中包括二十面体^[9]和截角八面体^[10], 而且模型中的纳米粒子尺寸都很小, 包含的粒子数大多为几百个原子. 而相关的实验表明, 当粒径较大时, 制备得到的纳米粒子通常以球形为主^[11]. 另外, 由于 Au 和 Pt 的

* 国家自然科学基金(批准号: 51271156, 11204252)和四川省教育厅(批准号: 12ZA072)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: yuwen@xmu.edu.cn

晶格常数较为接近,在核-壳界面上可以形成较为完整的面心立方结构.因此,本文采用分子动力学方法结合嵌入原子多体势,开展 Pt-Au 核-壳结构球形纳米粒子的热稳定性研究,重点研究其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^[12].这个势函数的参数通过拟合晶格常数结合能弹性常数声子色散关系空位形成能和表面能得到的,能够较好地描述 fcc 金属单质和合金的热力学性质^[9,13,14].根据 Q-SC 力场,系统总的势能可以表述为

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

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 Pt 金属,这些参数分别为 $n = 11$, $m = 7$, $\varepsilon = 9.7894 \text{ meV}$, $c = 71.336$, 和 $a_0 = 3.9163 \text{ \AA}$; 而对于 Au 金属则

为 $n = 11$, $m = 8$, $\varepsilon = 7.8052 \text{ meV}$, $c = 53.581$, 和 $a_0 = 4.0651 \text{ \AA}$ ^[12]. 对于 Pt-Au 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采用^[9,14].

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 Pt-Au 核-壳球形纳米粒子如图 1(a) 所示.模型中纳米粒子的直径为 5.6 nm (包含 5979 个原子), Pt 与 Au 的原子数基本相等.作为对比,我们也构造了具有相同原子数的纯 Pt 和纯 Au 纳米粒子,分别显示在图 1(b) 和 1(c) 中.对得到的球形纳米粒子,首先采用共轭梯度算法将它们弛豫到能量极小态.为了进一步研究纳米粒子的热稳定性,对基态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微观细节.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,为随后的微结构演化分析提供基础.在纳米粒子加温过程中,采用 Nose-Hoover 调温,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.

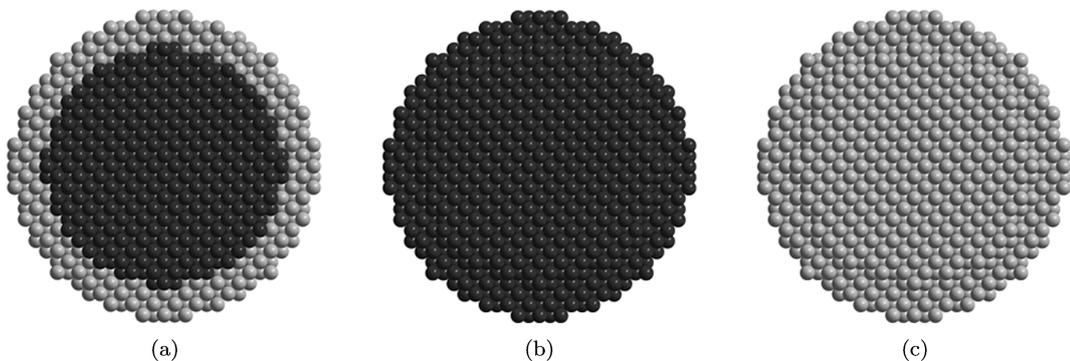


图 1 球形纳米粒子的模型示意图 (a) Pt-Au 核-壳纳米粒子; (b) 纯 Pt 纳米粒子; (c) 纯 Au 纳米粒子

3 结果与讨论

为了检验 Q-SC 多体势场的有效性,首先验

证体材料的结果.一般来说,晶体在发生熔化时,它们的势能(或比热容)会出现跃迁,因此可以通过势能(或比热容)与温度的关系来确定它们的熔点.通

过模拟 Pt 单晶和 Au 单晶的加热过程, 得到它们的势能随温度的变化曲线, 从而确定了 Pt 和 Au 的熔点分别为 2090 和 1380 K. 这一计算值略高于实验的熔点值 2045 和 1338 K. 考虑到实际的块体材料中存在着表面和界面等缺陷, 它们的存在在一定程度上降低了材料的熔点. 因此, 模拟的熔点值略高于实验值是合理的. 这说明 Q-SC 多体势函数能够较好地反映 Pt 和 Au 金属的热力学性质.

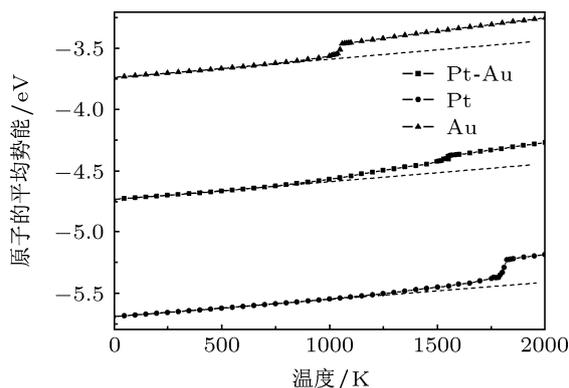


图 2 Pt, Au 和 Pt-Au 核-壳纳米粒子的势能随温度的变化关系

图 2 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. 从该图可以看到: 纳米粒子在温度较低时, 势能随温度上升而呈现线性增加; 而当温度超过 900 K, Au 纳米粒子的势能与温度的关系明显地偏离线性关系, 势能升高的速度加快. 而 Pt 纳米粒子与温度的线性关系可以保持到 1250 K 左右. 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, 由图 2 可以得到 Au 与 Pt 纳米粒子的熔点分别为 1050 和 1810 K. 由此可以看到: 纳米粒子的熔点明显要低于相应的体材料. 纳米粒子的低熔点现象已被许多实验所证实, 其原因在于熔化是一个由表及里的过程, 表面预熔的温度通常在熔点之下, 而纳米粒子相对于体材料的表面原子比例显著提高, 因此热稳定性有所下降. 与单质纳米粒子不同的是, Pt-Au 核壳纳米粒子的势能没有出现陡峭的上升区域, 它的能量在超过 900 K 后虽然也偏离了线性关系, 但总体来讲还是平稳上升的. 在温度超过 1500 K 时才出现相对显著的上升. 如果仍然根据势能上升最快的温度定义为熔点的话, 则该核-壳纳米粒子的熔点为 1540 K. 由此可见: Pt-Au 核-壳纳米粒子的熔点恰好介于两种单质纳米粒子的熔点之间, 这表明通过构筑核-壳结构可以显著提高 Au 纳米粒子的

热稳定性. 值得注意的是: 对于单质纳米粒子, 其势能随着温度的变化明显偏离线性的区域较小, 大约为 200 K. 明显偏离线性的原因可以归结为表面预熔的出现^[14], 这种表面熔化随着温度的升高逐渐向内部扩展, 并最终导致粒子的完全熔化. 而从图 2 中可以看到, 核-壳结构纳米粒子的势能偏离线性的区域则很宽, 大约为 500 K. 这表明它的表面熔化及演化的温度区域明显要比单质纳米粒子宽. 这预示着它具有与单质纳米粒子不同的熔化行为.

以上研究表明: 纳米粒子在完全熔化前, 势能表现出明显的非线性升高的现象. 这一现象与纳米粒子的表面预熔密切相关. 为了进一步研究熔化的产生及发展的演化过程, 我们引进 Lindemann 指数^[16]这一判据进行了表征. Lindemann 判据能够较好地判断固体的起熔以及完全熔化的温度, 且已有研究证实它与 Born 判据是一致的^[17], 因此在熔化研究中得到了广泛的应用. 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:

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

此处, $\langle \rangle$ 表示时间平均. 整个系统的平均 Lindemann 指数则由下式给出:

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

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^[16].

由于核-壳结构纳米粒子是由两种不同的元素构成的, 因此很有必要将这两种元素的原子分别进行研究. 两种元素的临界 Lindemann 指数可以通过计算相应的单质纳米粒子的熔化过程得到. 图 3 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. 从该图可以看到, 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 Pt 纳米粒子, 这说明 Au 原子的可动性较强, 因而热稳定性较差, 这与 Au 的低熔点是一致的. 当温度达到熔化温度时, Lindemann 指数发生了跃变. 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 Pt, 这一临界

值大约分别为 0.039 和 0.046, 如图 3 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.

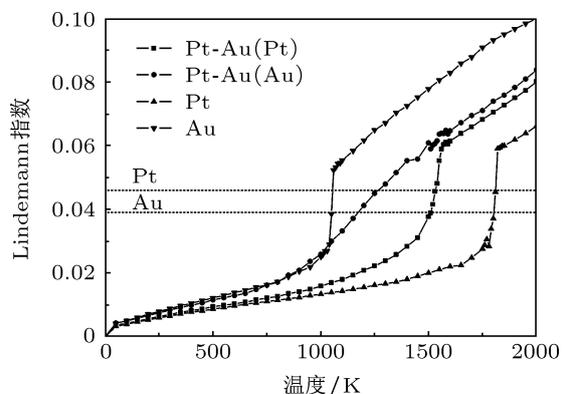


图 3 Pt, Au 和 Pt-Au 核-壳纳米粒子的 Lindemann 指数随温度的变化曲线

我们采用上述确定的 Lindemann 指数临界值, 来进一步分析 Pt-Au 核-壳结构纳米粒子的熔化过程. 根据方程 (4), 可以得到不同温度下每个原子的 Lindemann 指数. 因此, 可以分别统计核-壳纳米粒子中 Pt 和 Au 原子的 Lindemann 平均值, 计算结果如图 3 所示. 显然, 该曲线表现出了与单质粒子完全不同的特征. 这是由于在核-壳粒子中, Pt 和 Au 原子会相互影响, 因此具有与单质完全不同的熔化行为. 由图 3 可见: Pt 原子的 Lindemann 值在 1530 K 时超过了它的临界值 0.046, 而 Au 原子早在 1200 K 时就超过了它的临界值. 根据 Lindemann 判据可知, 壳中的 Au 原子的熔点要比核中 Pt 原子的熔化温度要低 230 K. 这意味着在 Pt-Au 核-壳结构纳米粒子中, 外层的 Au 在完全熔为液态的情况下, 核中的 Pt 仍可保持固态结构. 这种固液共存的状态能维持在较宽的温度范围内. 根据能量与温度的关系可以推测: 当能量与温度的关系明显偏离线性时, 意味着表面熔化的出现^[18]. 因此, 可以根据图 2 粗略地估计 Pt 和 Au 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 200 K 左右. 但对于 Pt-Au 纳米粒子, 它的熔化过程所经历的温度区间超过了 500 K. 这一结果也能从 Lindemann 指数与温度的关系偏离线性看出. 而且从图 3 中可以看到, 壳中 Au 原子的 Lindemann 值是渐进增长的, 它在 900 K 时已经明显地偏离了线性关系. 注意到 Au 单质纳米粒子的 Lindemann 指数也是差不多在此温度下偏离线性增长的, 这暗示核壳结构中 Au 的表面预熔温度并未受到核中 Pt 的原子的影响. 但

壳层中 Au 熔化所经历的温度区间明显比 Au 单质纳米粒子的要宽, 这表明当 Au 的熔化由表面向内部扩展时, 会受到核中 Pt 的影响. 由于 Pt 原子的牵制, 在靠近核-壳界面附近的 Au 原子在较高的温度下才发生熔化, 它的熔化温度高于同样大小的纯 Au 纳米粒子就是明证. 核-壳结构纳米粒子的熔化所经历的温度区间宽度与构成核壳中的金属熔点密切相关. 它们的熔点差异越大, 熔化过程所经历的温度区间就越宽. 另外, 我们也看到, 虽然核-壳结构显著地提高了壳层中 Au 的熔点, 但同时也降低了核中 Pt 的熔点. 当 Pt-Au 纳米粒子完全熔化后, 它们的 Lindemann 指数又呈现线性上升, 与单质纳米粒子的变化趋势是类似的.

上述研究表明: 纳米粒子的能量和 Lindemann 指数都随着温度的升高而增加, 并且熔化时出现跃变. 伴随着这些物理量的变化, 核-壳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. 为了进一步探讨结构的发展和演化过程, 我们选择了 6 个典型温度下纳米粒子的弛豫态结构来加以说明 (如图 4 所示). 在这里, 我们引进 Lindemann 原子的概念. 当原子的 Lindemann 指数超过 Lindemann 临界值时, 我们定义它为 Lindemann 原子, 否则定义为非 Lindemann 原子. 从图 4(a) 中可以看到, 在常温 300 K 下, Pt-Au 核-壳纳米粒子保持着良好的面心立方晶格点阵结构, 且核壳界面结构保持完好. 相比图 1(a) 中的未弛豫结构以及基态下弛豫后的结构, 它的形状和结构并没有任何变化. 这种有序排列一直保持到 800 K. 随着温度升高到 900 K 时, 在壳层表面上出现了 Au Lindemann 原子 (见图 4(b)). 这些原子聚集成团, 分布在表面的局部位置, 这意味着表面预熔的结核. 这种预熔现象随着温度的升高进一步地扩展至整个表面.

在 1200 K 时, 可以看到不仅表面层已经完全熔化, 而且熔化已经向内扩展到接近核-壳的界面层 (见图 4(c)). 在 1350 K 时, 绝大多数 Au 原子已经转变成 Lindemann 原子, 意味着壳层的 Au 已经基本熔化完毕, 仅靠近 Pt 的单层 Au 原子未成为 Lindemann 原子 (见图 4(d)). 此时, 也有零星的 Pt 原子通过扩散进入壳层. 这种固核-液壳共存的结构可以持续到 1500 K (见图 4(e)). 在此温度下, 也观察到核中的部分 Pt 原子转变成 Lindemann 原子, 并且和熔化的 Au 混合在一起形成液态合金结构.

但核的内层结构还是没有熔化, 仍然具有有序的固态结构. 这种从核的外层向内层熔化的过程和通常的纳米粒子熔化过程是类似的. 不同的是, 核中熔化的 Pt 原子很快就会向外扩散, 和外层的 Au 原子混合在一起形成互熔结构. 在 1560 K 时, 核中的 Pt 原子基本上已全部转变成 Lindemann 原子, 意味着核也完全熔化为液体. 再继续升温, 观察到两种原子的进一步互熔. 图 4(f) 显示了 1600 K 时纳米粒子的弛豫图像, 可以看到 Pt 和 Au 两种原子已经充分地互熔在一起, 而且表面层上主要是 Au 原子. 这是由于纳米粒子的最终结构倾向于具有较低的总表面能, 而 Au 的表面能比 Pt 要低 (表面能的实验值: Au 为 1.506 J/m^2 ; Pt 为 2.489 J/m^2), Au 原子占据表面层可以有效地降低整个粒子的总表面能.

以上讨论针对的是核-壳结构中 Pt 与 Au 原子数比例接近 1:1 的模拟结果. 图 5 给出了 Pt 与 Au 原子数比例不同 (总原子数保持不变) 时核-壳纳米粒子的熔点. 由该图可见, 核-壳结构的纳米粒子熔点在 Pt 含量较低时变化并不明显; 当 Pt 含

量超过 40% 时, 熔点大幅上升, 这与纳米粒子的熔化机制密切相关. 在核-壳结构中, 低熔点的 Au 处在壳层, 而高熔点的 Pt 处在核中. 当核较小 (Pt 的含量较低) 时, 核中 Pt 的熔点也随之降低; 当它的熔点降低到和壳层中 Au 的熔点接近时, 核-壳结构的团簇就会均匀地由表及里连续地均匀熔化. 此时核壳纳米粒子的熔点基本上由壳层中的 Au 来决定, 因此纳米粒子就显示出较低的熔点, 其熔点接近壳层中 Au 的熔点; 当核比较大 (Pt 的含量较高) 时, 核中 Pt 的熔点明显要高于壳层 Au 的熔点, 此时核-壳纳米粒子就会出现明显不连续的两阶段熔化, 即壳层 Au 先熔化, 然后核中的 Pt 再发生熔化. 由于熔点通常是根据比热达到最大值时所对应的温度来定义的, 所以当 Pt 的含量超过 40% 时, 核-壳纳米粒子的熔点实际上就是核中 Pt 的熔点, 因而核-壳团簇的熔点会明显升高. 当 Pt 的含量超过 40% 后, 核-壳结构的熔点随 Pt 的含量又呈现了线性的增加.

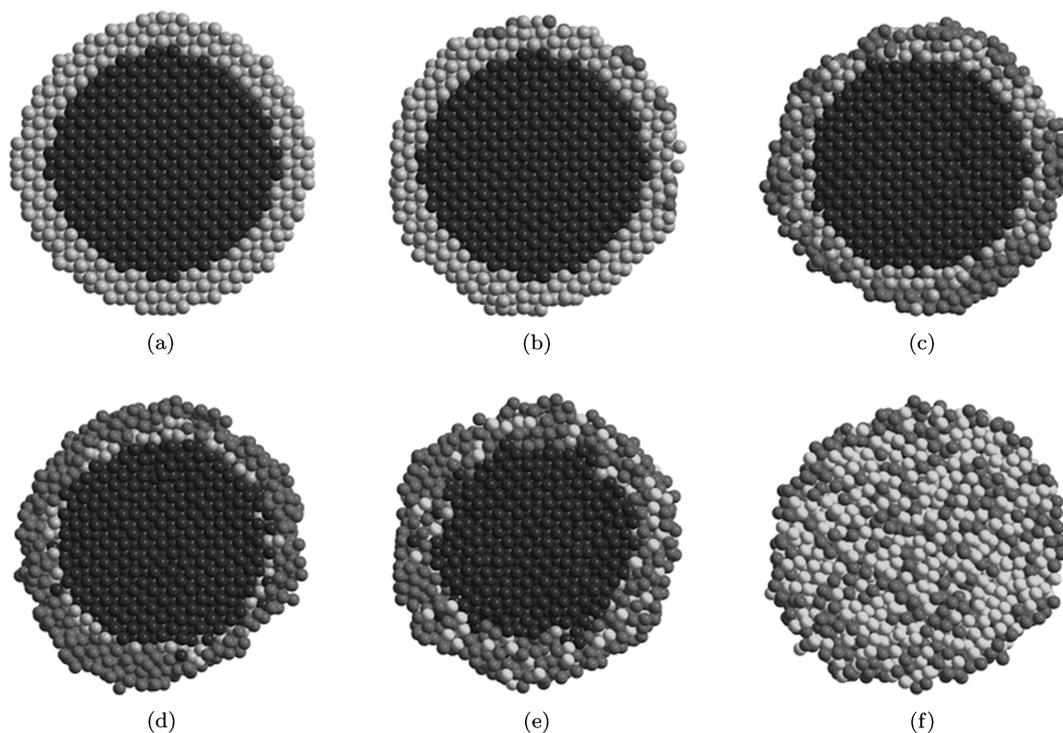


图 4 Pt-Au 核-壳纳米粒子在不同温度下的结构剖面图 (a) 300 K; (b) 900 K; (c) 1200 K; (d) 1350 K; (e) 1500 K; (f) 1600 K

实际上, 随着壳层的厚度 (或核的尺寸) 变化, 两种原子的数目比例也会相应地发生变化. 当纳米粒子尺寸不变时, 壳层厚度增加 (意味着核尺寸减小), Au 原子所占的比例相应增加, 则核-壳结构纳

米粒子的熔点会随之降低. 当壳层厚度增加到与粒子尺寸相等时 (即核尺寸减小到零), 纳米粒子完全由 Au 原子构成, 其熔点也就是 Au 纳米粒子的熔点 1050 K. 相反地, 当壳层厚度减小到零时, 纳米粒子

完全由 Pt 原子构成, 其熔点则为 Pt 纳米粒子的熔点 1810 K. 当壳层厚度为其他值时, 核 - 壳纳米粒子的熔点则介于这两个值之间. 同时, 随着核尺寸的增大, 核中 Pt 的整体熔化温度会相应提高, 导致壳层中 Au 的预熔温度也有所升高. 这表明: 壳层的厚度变化对核 - 壳结构纳米粒子的熔点具有显著的影响. 这种元素比例的变化对熔点的影响在 Cu-Ni 合金混合相纳米粒子的研究中也观察到.^[19] 这就提示人们可以通过控制合成的核 - 壳尺寸的比例来达到改变纳米粒子的稳定性的目的.

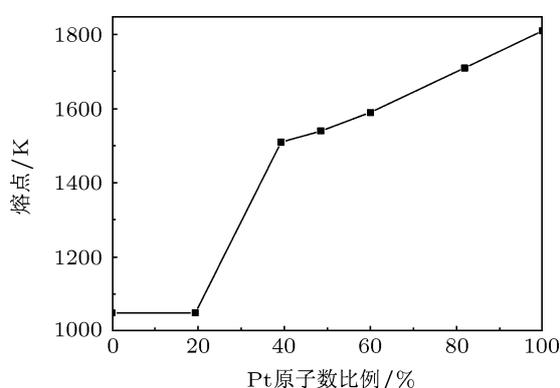


图5 Pt-Au 核 - 壳纳米粒子的熔点随 Pt 含量的变化关系

4 结论

本文采用分子动力学方法结合量子修正 Sutton-Chen 型多体势, 对 Pt-Au 核 - 壳纳米粒子的热稳定性和熔化过程进行了计算模拟研究. 作为比较, 我们也研究了同样大小的 Pt 和 Au 单质纳米粒子. 研究表明, Pt-Au 核 - 壳纳米粒子的熔点要明显高于 Au 纳米粒子而低于 Pt 纳米粒子. 通过引入 Lindemann 指数和 Lindemann 原子来研究它们的熔化过程. 结果表明, Pt-Au 核 - 壳纳米粒子呈现了明显的两阶段熔化特征: 即壳层中的 Au 先预熔至完全熔化, 然后核中的 Pt 再预熔至全局熔化. 该熔化过程所经历的温度区间比单质纳米粒子明显要宽. 在壳层中 Au 完全熔化后以及核中 Pt 熔化之前存在着固液共存的结构. 这种固液共存的温度区间依赖于两种金属的熔点之差. 两种金属的熔点差别越大, 这种固液共存的温度区间就越大. 由于 Au 和 Pt 之间的相互作用, 导致壳层中的 Au 原子熔化后, 带动核中的 Pt 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, 有效地降低纳米粒子的表面能. 本文的研究为二元或多元金属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] Zhou Z Y, Tian N, Li J T, Broadwell I, Sun S G 2011 *Chem. Soc. Rev.* **40** 4167
- [3] Serpell C J, Cookson J, Ozkaya D, Beer P D 2011 *Nat. Chem.* **3** 478
- [4] Wang L, Yamauchi Y 2011 *Chem. Mater.* **23** 2457
- [5] Deng Y J, Tian N, Zhou Z Y, Huang R, Liu Z L, Xiao J, Sun S G 2012 *Chem. Sci.* **3** 1157
- [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] Liu H B, Pal U, Ascencio J A 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 19173
- [9] Yang Z, Yang X N, Xu Z J 2008 *J. Phys. Chem. C* **112** 4937
- [10] Deng L, Hu W Y, Deng H Q, Xiao S F 2010 *J. Phys. Chem. C* **114** 11026
- [11] Perrault S D, Chan W C W 2009 *J. Am. Chem. Soc.* **131** 17042
- [12] Cagin T, Kimura Y, Qi Y, Li H, Ikeda H, Johnson W L, Goddard W A 1999 *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* **554** 43
- [13] Wen Y H, Zhang Y, Zheng J C, Zhu Z Z, Sun S G 2009 *J. Phys. Chem. C* **113** 20611
- [14] Subbaraman R, Sankaranarayanan S K R S 2011 *Phys. Rev. B* **84** 075434
- [15] Huang R, Wen Y H, Zhu Z Z, Sun S G 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 11837
- [16] Zhou Y Q, Karplus M, Ball K D, Berry R S 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 2323
- [17] Jin Z H, Gumbsch P, Lu K, Ma E 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 055703
- [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]
- [19] Li G J, Wang Q, Li D G, He J C 2009 *Mater. Chem. Phys.* **114** 746

Molecular dynamics investigation of thermal stability of Pt-Au core-shell nanoparticle*

Wang Zhi-Gang¹⁾²⁾ Huang Rao²⁾ Wen Yu-Hua^{2)†}

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 10 December 2012; revised manuscript received 7 February 2013)

Abstract

In this paper, we have examined the thermal stability of Pt-Au core-shell nanoparticle by using molecular dynamics simulations with embedded-atom potential. The results show that the melting point of Pt-Au core-shell nanoparticle is significantly higher than that of pure Au one but lower than that of Pt one. By the analyses of Lindemann index, it is discovered that the melting first occurs in Au shell, then spreads into interior, finally the overall melting of Pt core appears. The temperature range of melting is much broader for Pt-Au core-shell nanoparticle than for Au and Pt nanoparticles. Moreover, Pt-Au core-shell nanoparticle exhibits a distinct two-stage melting during continuous heating, and the structure of solid (core)-liquid (shell) coexistence has been observed between two meltings.

Keywords: nanoparticle, melting, molecular dynamics

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

DOI: 10.7498/aps.62.126101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51271156, 11204252) and the Scientific Research Fund of Sichuan Provincial Education Department, China (Grant No. 12ZA072).

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