

分子动力学模拟尺寸对纳米 Cu 颗粒等温晶化过程的影响*

陈青 孙民华†

(光电带隙材料省部共建教育部重点实验室, 哈尔滨师范大学物理与电子工程学院, 哈尔滨 150025)

(2012 年 6 月 18 日收到; 2012 年 9 月 5 日收到修改稿)

采用分子动力学方法和镶嵌原子势, 模拟了 4000 个 Cu 原子和 13500 个 Cu 原子 (简称 Cu₄₀₀₀ 和 Cu₁₃₅₀₀) 组成的纳米颗粒以及块体 Cu 的等温晶化过程. 通过对这些颗粒在晶化过程中结构和动力学行为的分析研究, 发现低温时, 不同尺寸的纳米 Cu 颗粒均出现多步晶化, 且晶化时间的分布曲线远比高温时范围大; 除了温度, 颗粒尺寸对晶化行为也有重要的影响, 尺寸越大, 晶化时间越长, 最终的晶化程度越高; 但是晶化时间随尺寸增大而增加的趋势不会一直持续, 发现存在一个临界尺寸 r_c , 小于 r_c 时, 晶化时间随颗粒尺寸增大而增加, 大于 r_c 时, 晶化时间随尺寸增大而减小.

关键词: 分子动力学模拟, 纳米 Cu, 等温晶化, 临界尺寸

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

DOI: 10.7498/aps.62.036101

1 引言

纳米尺度下的金属玻璃拥有高硬度、高韧性和强催化活性等特性使其在航天、军事、工业上有广泛的应用前景^[1,2], 人们通过研究各种纳米金属材料的凝固结晶行为了解其在应用中的热稳定性. 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^[3]. 研究发现, 在连续降温过程中, 降温速率对其产物结构有重要影响, 通过控制降温速率可以得到不同结构的材料^[4], 当对 Cu₄₅₃ 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^[5]. 组成体系的粒子数对产物结构也有重要影响, 在纳米 Ni^[6] 和纳米 Cu^[7] 的结晶过程中, 粒子数越少, 凝结产物结构越倾向生成二十面体结构, 反之则倾向生成面心立方结构. 此外, 在 Au 纳米颗粒的结晶过程中发现其表面先结晶, 中心最后结晶, 结晶由表面开始逐渐向内部发生, 是一种有序行为^[8-10].

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. 我们已经研究了 Cu₅₀₀ 的等温晶化行为^[11], 发现温度对其晶化行为有重要的影响, 温度的高低直接决定了体系的晶化方式以及晶化时间分布. 而这些规律是否也存在于其他尺寸的纳米颗粒中? 如果存在, 不同大小的纳米颗粒对这些规律又有何影响? 都是值得进一步探讨的问题.

为了探究上述问题, 本文在 Cu₅₀₀ 的研究基础上, 进一步模拟研究了两种较大原子数目的纳米颗粒 (Cu₄₀₀₀ 和 Cu₁₃₅₀₀) 以及块体 Cu 的等温晶化过程并进行比较, 这将使我们更全面的掌握纳米 Cu 的等温晶化特性, 对揭示金属纳米材料的晶化机理具有一定的意义.

2 模拟方法及过程

本文利用镶嵌原子势对 4000 个 Cu 原子和 13500 个 Cu 原子组成的纳米团簇进行模拟研究, 在正则系综下采用非周期性边界条件, 运动方程的积

* 国家自然科学基金 (批准号: 10947009) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: smhua@hrbnu.edu.cn

分采用速度形式的 Verlet 算法, 时间步长为 1 fs.

本模拟将 Cu 原子以晶格形式排列, 在 400 K 弛豫平衡后以 5×10^{11} K/s 的速率升至 2500 K, 再将 2500 K 的熔体以 5×10^{13} K/s 的速率快速降温至 1900 K (熔点以上 400 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足够长的时间, 保温过程中每 2 ps 记录一次构型, 通过原子位移的变化情况得到每个体系的晶化时间, 统计出两种纳米颗粒分别在 800, 600, 400 和 200 K 晶化时间的分布情况, 并比较分析.

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纳米 Cu 在保温过程中的结构变化. 其定义为: $g(r) = \frac{1}{\rho^2} < \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(r + r_i - r_j) >$, 其中 $g(r)$ 是 r 到 $r + dr$ 范围内找到一个原子的概率, ρ 为系统数密度, δ 为 Dirac 符号, r 为原子的位置.

3.2 修正的均方位移

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

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

在本文中 Δt 取 5 步长所对应的时间, 即 5 fs.

ReMSD 可以很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, 为估测晶化时间、了解晶化进程提供了有效手段^[11].

4 模拟结果及分析

图 1 给出了 Cu_{4000} 在加热熔化过程中能量随温度的变化, 以及块体 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 熔点为 1800 K, 而 Cu_{4000} 熔化于 1300 K, 这是由于纳米体系在较低的温度下就能熔化, 并且尺寸越小熔点越低^[12-15]. 图中 Cu_{4000} 熔体迅速降温至 200 K 过程

中并没有能量突变, 说明 Cu_{4000} 没有形成晶体而是转变为非晶.

我们将不同构型的 Cu_{4000} 熔体分别降温到 800, 600, 400 和 200 K 等温度, 并进行足够长时间的保温, 结果显示, 它们在 800 K 到 200 K 温度区间都发生了结晶或晶化. 图 2 和图 3 分别给出了 Cu_{4000} 在 200 K 和 800 K 保温过程中 MSD 和 ReMSD 随时间的变化. 从图 2 中可以看到: 200 K 时 MSD 曲线的变化快慢与相对应 ReMSD 的波动程度成正比, MSD 曲线从 730 ps 迅速上升, 至 1260 ps 后趋于稳定, ReMSD 在 730 ps 到 1260 ps 之间大幅度波动, 1260 ps 之后保持稳定, 这说明 200 K 时 Cu_{4000} 在 1260 ps 时晶化度达到饱和, 构型稳定, 完成晶化, 并且从晶化方式来看, 不是一步完成晶化, 而是由一些中间态多步晶化而成.

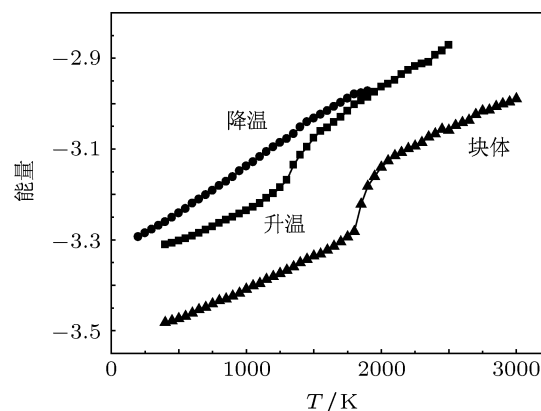


图 1 Cu_{4000} 升温和快速降温过程中能量随温度的变化曲线以及块体 Cu 升温过程中能量的变化

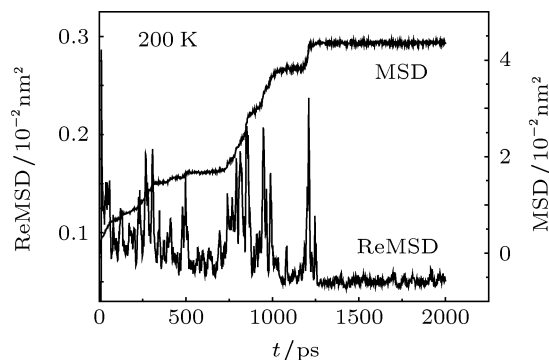


图 2 Cu_{4000} 在 200 K 保温过程中 MSD 和 ReMSD 随时间的变化

从图 3 可以看到 800 K 时 Cu_{4000} 在 130 ps 完成结晶, 并且其晶化方式明显不同于低温 200 K, 在结晶之前不是多步晶化而是连续的结构转变, 同时

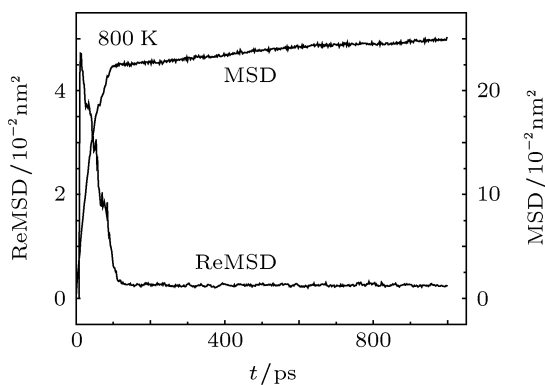


图3 Cu_{4000} 在 800 K 保温过程中 MSD 和 ReMSD 随时间的变化

模拟研究的 Cu_{13500} 也有着相同的晶化行为, 这一点与我们在 Cu_{500} 中发现的晶化规律相一致^[11], 这说明温度的高低决定了纳米 Cu 的晶化方式. 图 4 给出了 Cu_{4000} 在 800 K 保温过程中第 50, 80, 130 和 1000 ps 的径向分布函数, 可以看到 50 ps 时为典型的液态结构; 80 ps 时第二峰变窄变尖, 各主峰之间开始出现晶化特征峰; 130 ps 时曲线多峰稳定存在, 并与之后 1000 ps 的曲线几乎相同, 说明体系

在 130 ps 完成晶化, 这与图 2 中显示的晶化进程一致.

根据 ReMSD 和 MSD 随保温时间的变化曲线, 我们获得了 40 个不同构型的 Cu_{4000} 和 Cu_{13500} 分别在 200, 400, 600 和 800 K 时的等温晶化时间, 并做出了它们在各温度下的统计分布, 如图 5 所示. 可以看出, 一定温度下两种颗粒的晶化时间都不是

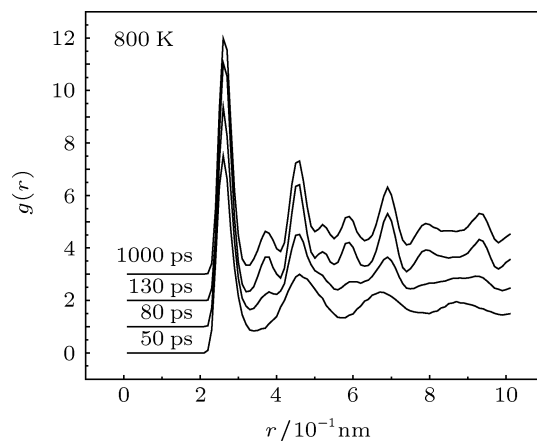


图4 Cu_{4000} 在 800 K 保温过程中第 50, 80, 130 和 1000 ps 的径向分布函数

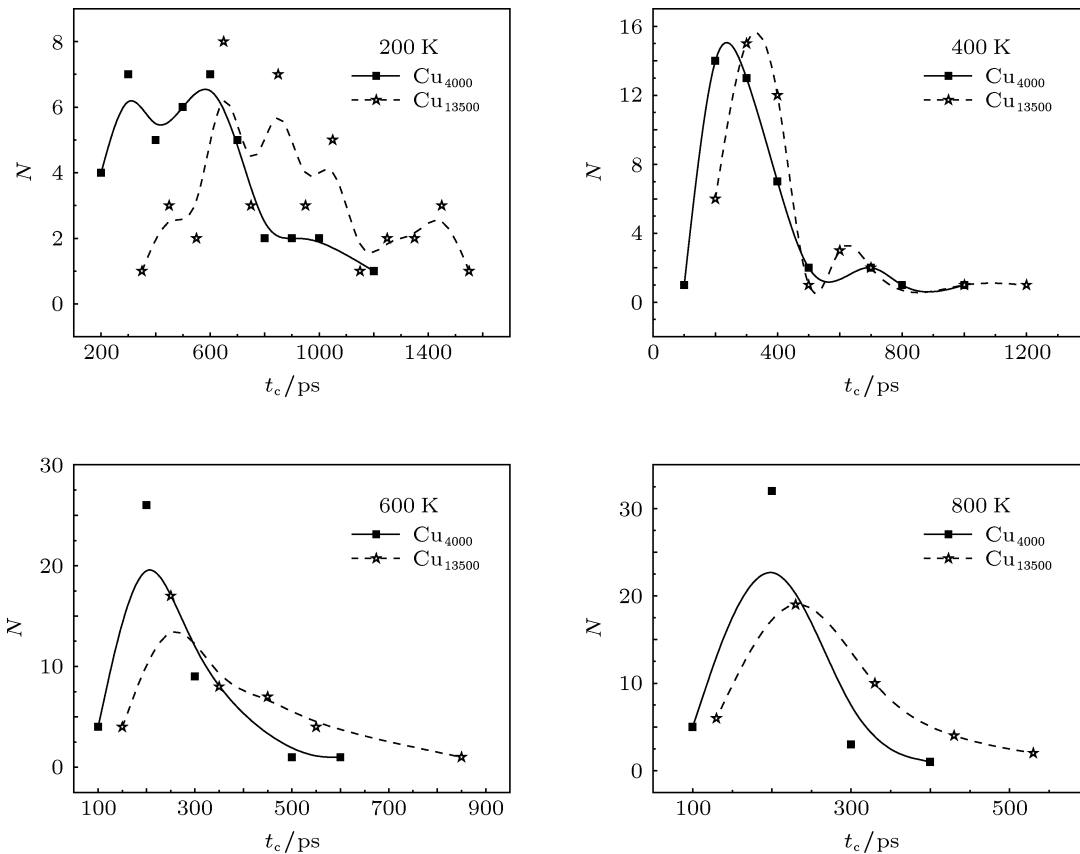


图5 40 个不同初始构型的 Cu_{13500} 在各温度下晶化时间 t_c 的统计分布与 Cu_{4000} 的比较

个定值,而是分布于某个区间,并且在不同温度下它们的统计分布呈现出不同的规律:在低温 200 K 时,曲线分布最广,随温度的升高,曲线分布逐渐集中,800 K 时晶化时间曲线近似高斯分布;且它们在各温度下的最长晶化时间随温度的降低都迅速变大.这一点同样符合我们在 Cu_{500} 中发现的晶化规律.另外,通过对两种颗粒晶化时间分布曲线的比较,还能发现,各温度下 Cu_{13500} 的最短和最长晶化时间均长于 Cu_{4000} ,这表明 Cu_{13500} 晶化进程均滞后于 Cu_{4000} ,整体所需晶化时间更长.我们认为,虽然 Cu_{13500} 粒子数远多于 Cu_{4000} ,但是处于高能量表面的原子比例下降,导致体系平均能量降低,不易进行结构重排,晶化进程减慢.这一点可以认为是表面效应利于晶化的体现.

图 6 统计了 Cu_{500} , Cu_{4000} 和 Cu_{13500} 在 800 K 保温结束时的能量.我们发现,随着颗粒原子数的增加,体系最终能量明显降低,说明原子数目的增加有利于体系达到更低能量的稳定状态.图 7 给出了任一构型的 Cu_{500} , Cu_{4000} 和 Cu_{13500} 在 800 K 保温结束时的径向分布函数.可以看出随着颗粒原子数的增加,曲线各峰都升高并变尖,说明经过足够时间保温后,大颗粒结构更有序,晶化程度更高,与图 6 结论相符.通过图 8 可以直接观察到它们的晶化程度,很明显 Cu_{500} 晶化度最低,而 Cu_{13500} 最高.因此,可以得出结论:进行相同足够时间的保温时,颗粒原子数越多,完成晶化越慢,但是其最终能量将更低,体系更加稳定,晶化程度更高.这是由于随着颗粒原子数目的增加,处于内部的原子也随之增多,颗粒比表面积减小,表面效应减弱,致使其能量

更低,结构重排减慢,但更接近规则的晶态结构,而有利于体系晶化完全.这一点可以认为是表面效应不利于晶化的体现.

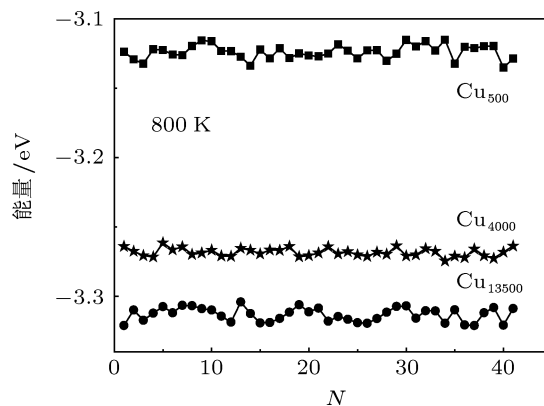


图 6 40 个不同初始构型的 Cu_{500} , Cu_{4000} 和 Cu_{13500} 在 800 K 保温结束时能量的统计曲线

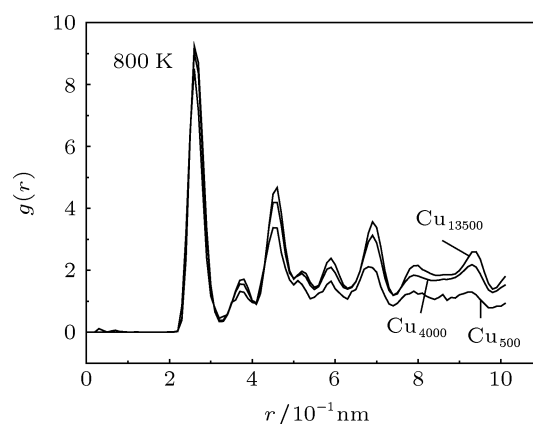


图 7 任一构型的 Cu_{500} , Cu_{4000} 和 Cu_{13500} 在 800 K 保温结束时的径向分布函数

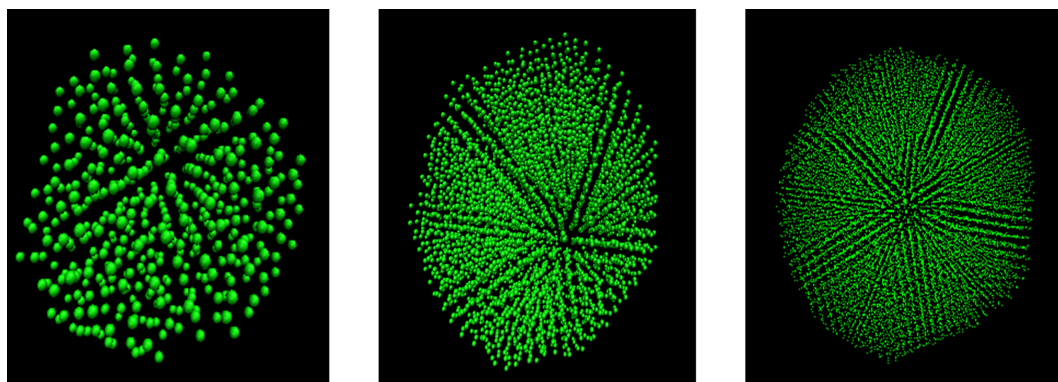


图 8 任一构型的 Cu_{500} , Cu_{4000} 和 Cu_{13500} 在 800 K 保温结束时的原子位型图

随着纳米颗粒原子数的增加,直至无限接近块体的过程中,体系晶化行为是否一直符合上述规律,晶化时间随之变长、晶化度随之增加?为此,我们模拟了相同条件下块体 Cu 的晶化过程,获得了 40 个构型的块体 Cu 在各模拟温度下的晶化时间,并统计平均得到其在各温度下的平均晶化时间,同时计算出 Cu_{500} , Cu_{4000} , Cu_{13500} 在各温度下的平均晶化时间以进行比较,结果如图 9 所示. 用 r 表征纳米颗粒的尺寸 ($r^3 = \text{颗粒原子数}$), 可以看到, 在尺寸无限增大到块体的过程中, 各温度下的平均晶化时间并不是线性增加, 而是增大到一个最大值后又逐渐减小. 因此, 可以判断, 在纳米 Cu 颗粒的晶化过程中, 存在一个临界尺寸 r_c , 小于该尺寸时, 颗粒平均晶化时间随尺寸的增大而增加, 大于该尺寸时, 颗粒平均晶化时间随尺寸的增大而减小. 同时, 还发现, 小于临界尺寸时, 温度越低, 平均晶化时间随尺寸增加变化越明显. 图 10 也能反映出这一点.

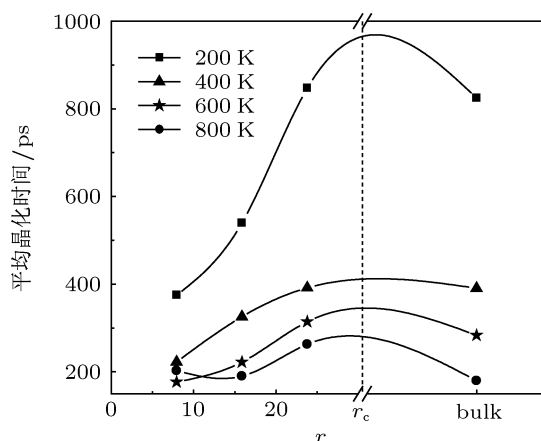


图 9 Cu_{500} , Cu_{4000} , Cu_{13500} 和块体 Cu 在各模拟温度下平均晶化时间随尺寸的变化

图 10 给出了 Cu_{500} , Cu_{4000} 和 Cu_{13500} 分别在 200, 400, 600 和 800 K 进行等温晶化时的最长晶化时间, 从图中可以看出, 各尺寸纳米 Cu 的最长晶化时间随温度的升高逐渐减小, 且大颗粒 Cu_{13500} 减小最剧烈; 低温 200 和 400 K 时 Cu_{500} 最长晶化时间明显小于 Cu_{13500} , 而高温 800 K 时则很相近. 这说明尺寸大小对晶化的影响在低温时更为显著. 这也是由于小尺寸颗粒比表面积大, 原子平均能量高, 在低温下更易活动, 所以最长晶化时间相对较短.

实际上, 对于纳米颗粒的表面原子来说, 一方

面只受到内部原子对它的作用力, 这种受力不均匀导致其很难形成排列规则、构型稳定的晶态结构, 所以最终结构的有序度不高, 这一点是不利于体系晶化的; 另一方面表面原子能量高, 即使在很低的温度, 也更容易进行结构重排, 发生形核并长大, 这一点是有利于晶化的. 所以, 在纳米 Cu 颗粒的晶化过程中, 其晶化行为是表面效应的两个方面共同作用的结果, 当小于临界尺寸时, 表面效应不利于晶化的方面起主要作用; 当大于临界尺寸时, 表面效应利于晶化的方面起主导作用.

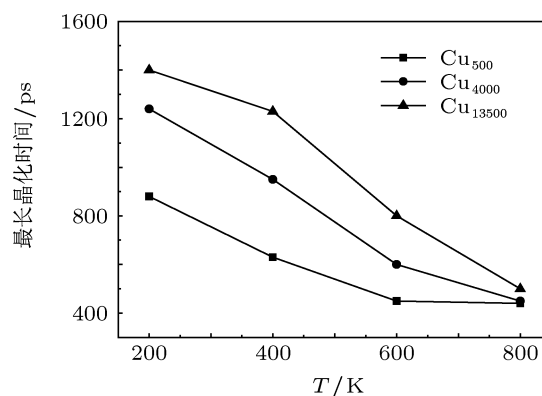


图 10 Cu_{500} , Cu_{4000} , Cu_{13500} 在各模拟温度下的最长晶化时间随温度的变化

5 结论

采用分子动力学方法和镶嵌原子势, 模拟了 4000 个 Cu 原子和 13500 个 Cu 原子组成的纳米颗粒以及块体 Cu 的等温晶化过程. 通过对这些颗粒在晶化过程中结构和动力学行为的分析研究, 我们发现: 不同尺寸的纳米 Cu 颗粒在低温均出现多步晶化, 且晶化时间的分布曲线远比高温时范围大; 温度决定了它们的晶化方式和晶化时间分布曲线; 此外, 颗粒尺寸对其晶化行为也有重要的影响, 且在低温时更明显; 尺寸越大, 晶化时间越长, 最终能量越低, 晶化程度越高. 但是这种影响趋势不会一直持续, 我们发现, 存在一个临界尺寸 r_c , 小于 r_c 时, 晶化时间随颗粒尺寸增大而增加, 大于 r_c 时, 晶化时间随尺寸增大而减小. 但对于 r_c 的确定还需要更进一步的计算, 这对我们掌握和控制纳米 Cu 颗粒的晶化有重要的参考意义.

- [1] Chen N, Frank R 2011 *Acta Mater.* **59** 6433
- [2] Jang D C, J R Greer 2010 *Nat. Mater.* **9** 215
- [3] Merikanto J 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 145702
- [4] Nam H S 2002 *Phys. Rev. Lett.* **89** 275502
- [5] Song H J, X H Li 2006 *Chin. J. Chem.* **24** 273
- [6] Qi Y 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 385
- [7] 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]
- [8] Chui Y H, I K Snook 2007 *Phys. Rev. B* **76** 195427
- [9] Sutter P W, Sutter E A 2007 *Nat. Mater.* **6** 363
- [10] Chui Y H 2006 *J. Chem. Phys.* **125** 114703
- [11] Chen Q, Sun M H 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 146101 (in Chinese) [陈青, 孙民华 2012 物理学报 **61** 146101]
- [12] Qi W, Wang M 2004 *Mater. Chem. Phys.* **88** 280
- [13] Alavi S, Thompson D L 2006 *J. Phys. Chem. A* **110** 1518
- [14] 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]
- [15] 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]

Molecular dynamics simulation of isothermal crystallization dynamics in Cu nanocluster*

Chen Qing Sun Min-Hua[†]

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

(Received 18 June 2012; revised manuscript received 5 September 2012)

Abstract

We investigate the isothermal crystallizations of nanoparticles composed, respectively, of 4000 Cu atoms (Cu_{4000}) and 13500 Cu atoms (Cu_{13500}), and bulk Cu according to on embedded atom model, using molecular dynamics simulations. We note that different sizes of Cu nanoparticles display multistep crystallization at low temperature, and their crystallization time distribution is wider than at high temperature, shown by analyzing the structural and dynamic properties of isothermal crystallization. Moreover, the size of particle plays an important role in the crystallization process. The larger the size, the longer the crystallization time is. However, we find that there is a critical size r_c . The crystallization time increases with particle size increasing when the size is less than r_c . On the contrary, when the size is more than r_c , the crystallization time decreases with particle size increasing.

Keywords: molecular dynamics simulation, Cu nanocluster, isothermal crystallization, critical size

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

DOI: 10.7498/aps.62.036101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10947009).

[†] Corresponding author. E-mail: smhua@hrbnu.edu.cn