

熔融 Cu_{55} 团簇在 $\text{Cu}(010)$ 表面上凝固 过程的分子动力学模拟*

张宗宁¹⁾ 刘美林¹⁾ 李 蔚¹⁾ 耿长建¹⁾ 赵 骞²⁾ 张 林^{1)†}

1) 东北大学理学院, 沈阳 110004)

2) 沈阳工业大学理学院, 沈阳 110178)

(2008 年 12 月 29 日收到, 2009 年 1 月 19 日收到修改稿)

采用基于嵌入原子方法的分子动力学模拟了熔融 Cu_{55} 团簇在 Cu 衬底(010)表面上以两个不同降温速率降温过程中结构的变化. 模拟结果表明, 降温速率对团簇结构的变化有很大影响. 较快的降温速率使得降温过程中团簇原子具有较低的能量, 较慢的降温速率有助于高温时位于衬底内的原子向衬底表面扩散, 排列形成面心立方结构.

关键词: 团簇, 凝固, 分子动力学, 表面

PACC: 3640B, 6470P, 6120J, 6810J

1. 引 言

团簇是由几个乃至上千个原子或分子组成相对稳定的聚集体, 是介于宏观固体物质与原子、分子之间的物质结构层次. 由于其具有较大的表面积与体积比, 使得它们在力学、热学、光学、磁学以及接触反应等方面具有许多既不同于单个原子或分子又不同于块体材料的奇特性质^[1-3]. 贵金属团簇在纳米工业、纳米电子器件、新型工业催化剂等方面具有广阔的应用前景, 这些团簇的物理和化学性质依赖于团簇的结构, 因此对这些金属团簇的结构及其物理和化学性质的研究近年来受到了广泛的重视^[4-10]. 特别是当这些金属团簇位于衬底表面时, 它们的结构由于受到衬底的影响而发生很大的变化.

现在, 研究者对块体材料和孤立金属团簇的熔化和凝固特性已经有了较多的了解^[11-15]. 具有完美二十面体结构的团簇, 即“幻数”团簇, 尤为研究人员所关注. 作为一个典型的包含 55 个原子的“幻数” Cu 团簇, 已对其结构随温度的变化有了较多的研究^[16-18]. 但是, 当处于熔融无序的 Cu_{55} 团簇放置在衬底表面时, 对其结构在凝固过程中变化的研究则少得多. 本文采用基于嵌入原子方法(EAM)的正则

系综分子动力学(MD)从原子水平研究位于同质衬底(010)表面上 Cu_{55} 团簇在两种不同降温过程中结构的变化. 考虑到不同的晶面指数对团簇原子的扩散具有重要的影响, 低指数(010)晶面具有较高的对称性, 这种高对称性的晶面有利于团簇原子在其表面上的扩散.

2. 模拟方法

原子间的相互作用势采用 Mei 等^[19]提出的 EAM 形式, 体系的总能量 E_t 为

$$E_t = \sum_i F(\rho_i) + \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}} \phi(r_{ij}), \quad (1)$$

式中, ρ_i 是其他原子在原子 i 处产生的电荷密度, $F(\rho_i)$ 是将原子 i 嵌入到电子密度为 ρ_i 处所具有的能量, r_{ij} 是原子 i 与原子 j 之间的距离, $\phi(r_{ij})$ 是原子 i 与原子 j 之间的两体势.

首先构造一个 $12a_0 \times 12a_0 \times 12a_0$ 的 Cu 晶体(这是模拟中所用的 MD 元胞的空间范围, Cu 的晶格常数 a_0 为 0.3615 nm)然后在这个 Cu 晶体中截取出具有孤立自由表面的 Cu_{55} 团簇和包含 3744 个原子组成的衬底. 首先, 分别将团簇和衬底在 1000 K 下弛豫平衡, 这时团簇处于熔融状态, 而衬底由于其

* 国家重点基础研究发展计划(批准号: G2006CB605103)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: zhanglin@imp.neu.edu.cn

较高的熔点仍然保持面心立方结构. 然后, 把熔融团簇放置在如图 1 所示的衬底表面上. 从 1000 K 开始, 分别经历以下两个不同的降温过程: 一个以 100 K 的降温幅度下降, 另一个以 200 K 的降温幅度下降. 每个降温幅度运行 5.0×10^4 个时间步, 使系统达到平衡, 后 5000 个时间步记录下来的原子轨迹用于取热力学平均值. 在每个模拟温度, 通过对每个时间步的原子速度进行温度标定保证体系的温度不变. 模拟时间步长取为 1.6 fs. 这两个降温过程对应的降温速率分别为 1.25×10^{12} K/s 和 2.5×10^{12} K/s.

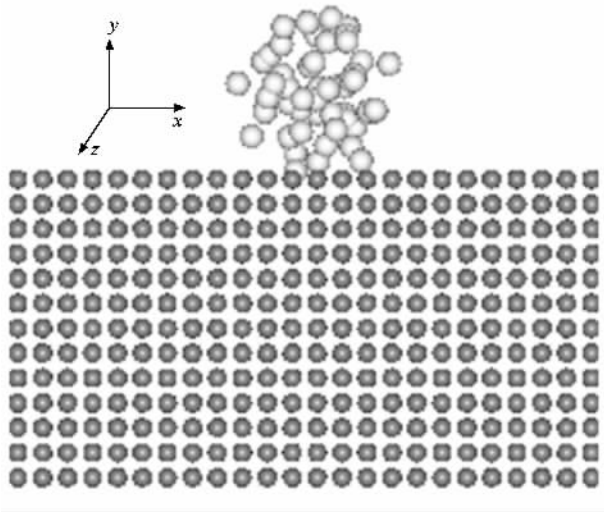


图 1 熔融的 Cu_{55} 团簇和同质衬底的原子结构图

计算中涉及的函数如下:

$$g(r) = \frac{V}{N} \sum_{i \in N} \sum_{j \in N, j \neq i} \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_{ij}) \quad (2)$$

式中 \cdot 表示对于统计时间步的平均值. 对分布函数 (pair distribution function, 简记为 PDF) $g(r)$ 给出了在相同原子密度下原子随机分布时找到相距为 \mathbf{R} 的一对原子的概率, 它描述的是一个原子周围其他原子按距离分布的情况. 这里 V 是所模拟体系的体积, N 是体系中的原子数.

3. 结果及分析

图 2 给出了两种不同降温速率下原子平均能量随温度的变化. 由图 2 可见, 在研究所涉及的温度区间内, 当所模拟体系的温度以较慢降温速率 K_1 (1.25×10^{12} K/s) 降低时, 原子平均能量高于较快降温速率 K_2 (2.5×10^{12} K/s) 下原子平均能量. 此外, 较慢降温速率 K_1 下, 曲线上各温度点的斜率逐渐减小, 表明随温度降低所发生的结构变化是逐渐进行

的, 而在较快降温速率 K_2 下, 曲线开始阶段的斜率较大, 表明此降温区间内结构变化比较明显, 当温度降到 800 K 以下时, 曲线斜率减小, 结构改变也呈现为逐渐变化的形式.

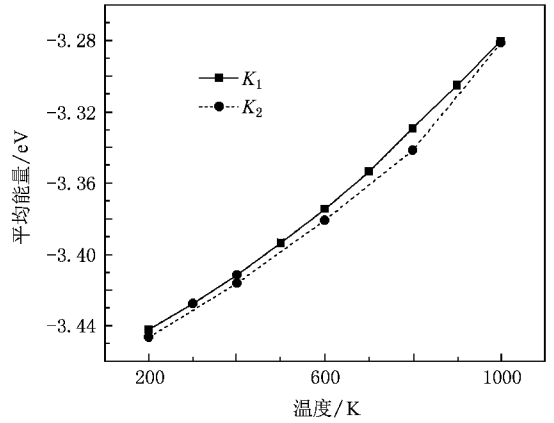


图 2 不同降温速率下原子平均能量随温度的变化

图 3 给出了在两种不同降温速率 K_1 和 K_2 时

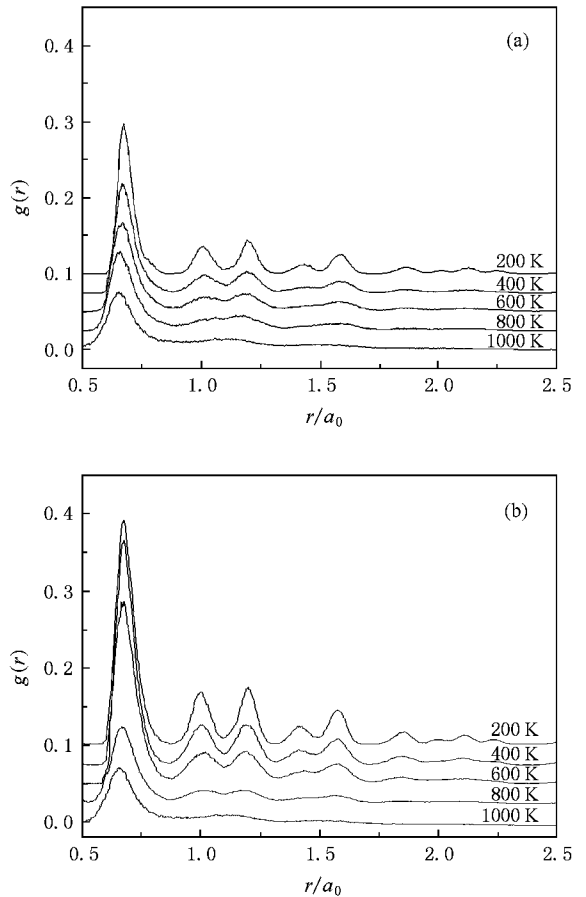


图 3 团簇原子的 $g(r)$ 曲线随温度的变化 (a) 降温速率为 K_1 (b) 降温速率为 K_2

团簇的 $g(r)$ 随温度的变化. 由图 3 可见, 当温度为 1000 K 时, PDF 表现出典型的液态结构特征, 即在 $r \leq 1.5 a_0$ 的范围内只存在两个展宽的峰, 其他峰已不可见. 在随后的两个不同降温过程中, 随着温度的降低, PDF 曲线的各峰都出现了峰值逐渐变高、峰谷变深变宽的现象. 这表明该区域内相邻原子成键的概率增大, 短程有序的结构逐渐加强. 如图 3(a) 所示, 在降温速率为 K_1 的较慢降温过程中, 当温度降低到 800 K 时, 对应 1000 K 时 PDF 曲线的第二峰开始发生劈裂. 随着温度的继续降低, 尽管温度为 600 K 时的 PDF 曲线仍表现出类似 800 K 时的峰形, 但是 PDF 曲线的各峰逐渐变高, 同时在 $r > 1.5 a_0$ 的范围内逐渐出现了一个新的峰, 说明团簇的结构随温度的降低正在发生变化. 当温度降到 400 K 时, 劈裂的两个峰已变得很明显, 在较远处出现的一个峰也变得较高. 随着温度的进一步降低, PDF 曲线的各峰也随之逐渐升高, 峰宽逐渐变窄. 在温度降低到 200 K 时又出现了一些新的峰, 在 $r \leq 1.5 a_0$ 范围内可以明显地看到一个主峰和三个小峰, 主峰的峰值明显高于其他的三个峰, 在该温度下主峰的峰值也明显高于其他温度的第一主峰, 并且它的峰宽与其他温度下的峰宽相比也明显变窄. 这些 PDF 曲线各峰的变化说明, 200 K 时 Cu_{55} 团簇已经变成类似块体面心立方晶体结构的一种有序结构. 在图 3(b) 所示的降温速率为 K_2 的较快降温过程中, PDF 曲线在 1000 K 时的第二峰在 800 K 时出现了劈裂的迹象, 当温度降低到 600 K 以下时, 劈裂的两个峰逐渐变高变窄, 同时出现了一些新的峰. 与降温速率为 K_1 条件下相同温度时的 PDF 曲线相比, 降温速率为 K_2 条件下 600 K、400 K 和 200 K 时的 PDF 曲线的各峰都较高且窄. 这说明不同的降温过程对团簇结构变化的影响是不同的.

图 4 和图 5 分别给出了 K_1 和 K_2 两种不同降温速率下沿 z 和 y 方向团簇原子位置随温度的变化, 图中黑色实心圆表示嵌入衬底中的团簇原子, 不同的直径表示嵌入衬底不同层深的团簇原子, 白色圆表示在衬底表面上的团簇原子. 在较慢降温速率 K_1 下, 团簇原子在从 1000 K 熔融状态凝固的过程中, 当温度降为 800 K 时团簇原子已经扩散到衬底较深位置(达到衬底内的第三层, 这时在衬底内部第一层、第二层和第三层的原子数分别为 18, 13 和 3). 当温度降低到 200 K 时, 800 K 时位于第三层的 3 个原子移动到第二层, 衬底表面以上的团簇原子数在整

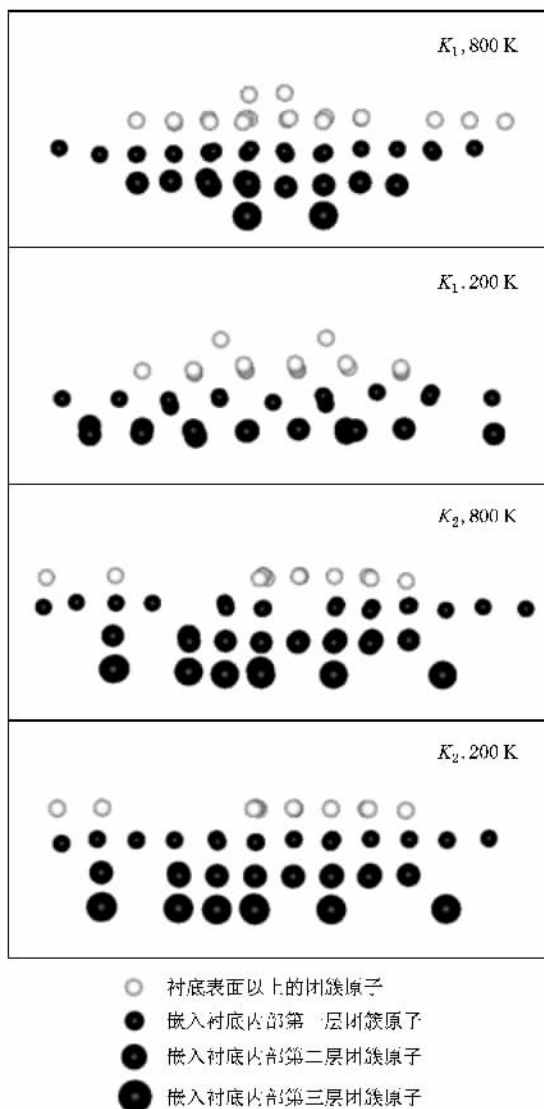


图 4 K_1 和 K_2 两种不同降温速率下团簇原子结构(沿 z 方向截面)随温度的变化

个降温过程中始终保持 21. 从原子排列位置和分布范围看, 随温度降低团簇原子排列变得规则有序, 200 K 时绝大多数原子排列在与衬底原子相匹配的面心立方格点位置. 在降温过程中, 团簇原子不断与衬底中的原子发生位置交换, 团簇原子分布范围也发生了明显的变化, 随着温度的降低分布范围减小. 与较慢的降温速率 K_1 情况不同, 在较快的降温速率 K_2 下, 在 800—200 K 的降温区间内, 除了衬底表面以上的团簇原子数保持 16 不变外, 嵌入到衬底内部第一层、第二层和第三层的原子数也分别保持 18, 14 和 7 不变. 尽管每层的原子数保持不变, 但与 800 K 下原子结构比较, 200 K 时原子结构趋于规则有序, 原子的分布范围也比较小. 这是由于在相

同的降温幅度内,较快的降温速率下经历的时间比较短,一些团簇原子来不及向衬底表面移动,因而存

在于较高温度的原子结构在低温下得以保存,这使得每层原子数保持不变.

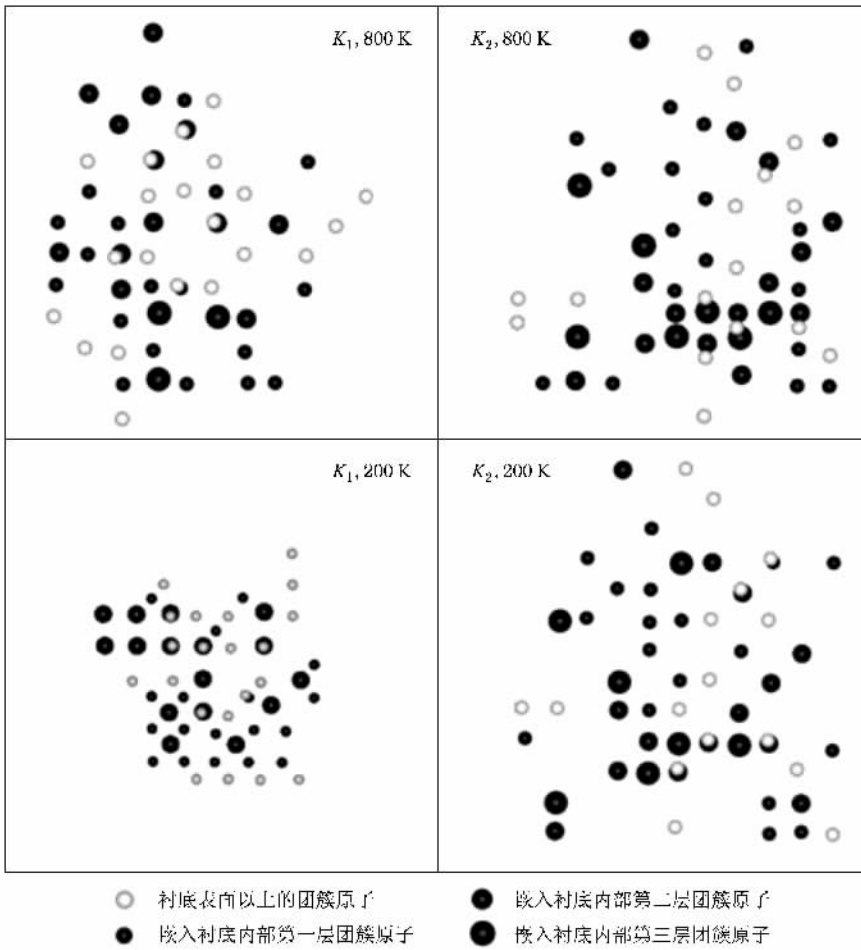


图5 K_1 和 K_2 两种不同降温速率下团簇原子结构(沿 y 方向截面图)随温度的变化

4. 结 论

本文采用基于 EAM 的正则系综 MD 模拟了在两个不同降温过程中,放置于同质(010)衬底表面上熔融 Cu₅₅ 团簇在凝固过程中微观结构的变化. 模拟

结果表明,降温速率对团簇结构的变化有着显著的影响. 较快的降温速率有助于得到能量更低的团簇原子结构;在较慢的降温速率下,高温时渗入到衬底内的团簇原子有更大的可能向衬底表面扩散,排列形成面心立方结构.

- [1] Quan H J, Gong X G 2000 *Chin. Phys.* **9** 656
- [2] Ding C G, Yang J L, Li Q X 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1907 (in Chinese) [丁长庚、杨金龙、李群祥 2001 物理学报 **50** 1907]
- [3] Wu H, Desai S R, Wang L S 1996 *Phys. Rev. Lett.* **77** 2436
- [4] Xu S N, Zhang L, Zhang C B, Qi Y 2007 *Acta Metall. Sin.* **43** 379 (in Chinese) [徐送宁、张林、张彩磊、祁阳 2007 金属学报 **43** 379]
- [5] Liu H B, Ascencio J A, Alvarez M P, Yacamán M J 2001 *Surf. Sci.* **491** 88
- [6] Ercolessi F, Andreoni W, Tosatti E 1991 *Phys. Rev. Lett.* **66** 911
- [7] Li T X, Ji Y L, Yu S W, Wang G H 2000 *Solid State Commun.* **116** 547
- [8] Ackland G J, Vitek V 1990 *Phys. Rev. B* **42** 10324
- [9] Resende F J, Costa B V 2001 *Surf. Sci.* **481** 54
- [10] Zhang Z, Hu W Y, Xiao S F 2006 *Phys. Rev. B* **73** 125443

- [11] Chen F F , Zhang H F , Qin F X , Hu Z Q 2004 *J. Chem. Phys.* **120** 1826
- [12] Zhang L , Wang S Q , Ye H Q 2006 *Chin. Phys.* **15** 610
- [13] Yang Q W , Zhu R Z , Wen Y H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 89 (in Chinese) [杨全文、朱如曾、文玉华 2005 物理学报 **54** 89]
- [14] 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]
- [15] Liu H , Ding F , Wang G H , Zhang J , Bian X F 2001 *Solid State Commun.* **120** 41
- [16] Zhang L , Zhang C B , Qi Y 2007 *Chin. Phys.* **16** 77
- [17] Zhang L , Zhang C B , Qi Y 2008 *Phys. Lett. A* **372** 2874
- [18] Wang L , Peng C X , Wang Y Q , Zhang Y N 2006 *Phys. Lett. A* **350** 69
- [19] Mei J , Davenport J W , Fernado G W 1991 *Phys. Rev. B* **43** 4653

Molecular dynamics study of freezing a molten Cu_{55} cluster on $\text{Cu}(010)$ surface^{*}

Zhang Zong-Ning¹⁾ Liu Mei-Lin¹⁾ Li Wei¹⁾ Geng Chang-Jian¹⁾ Zhao Qian²⁾ Zhang Lin^{1)†}

¹⁾ College of Science , Northeastern University , Shenyang 110004 , China)

²⁾ College of Science , Shenyang University of Technology , Shenyang 110178 , China)

(Received 29 December 2008 ; revised manuscript received 19 January 2009)

Abstract

Structural change of a molten Cu_{55} cluster on $\text{Cu}(010)$ substrate during freezing at two different cooling rates is investigated by molecular dynamics simulations based on the embedded atom method. The analyses of energy per atom and pair distribution functions show that cooling processes have great influence on the structural changes. A rapid cooling rate results in the lower energy of the atoms in the cluster. At a slow cooling rate , the cluster atoms in the substrate are more likely to move to the substrate surface at high temperature , and then they form face-centred cubic configuration.

Keywords : cluster , solidification , molecular dynamics , surface

PACC : 3640B , 6470P , 6120J , 6810J

^{*} Project supported by the State Key Development Program for Basic Research of China (Grant No. G2006CB605103).

[†] Corresponding author. E-mail : zhanglin@imp.neu.edu.cn