

铂纳米晶在升温过程中结构演化与熔化特征的 原子级模拟研究*

文玉华^{1)†} 张 杨¹⁾ 朱梓忠¹⁾ 孙世刚²⁾

1) 厦门大学物理系, 理论物理与天体物理研究所, 厦门 361005)

2) 厦门大学化学系, 固体表面物理化学国家重点实验室, 厦门 361005)

(2008 年 9 月 7 日收到, 2008 年 10 月 6 日收到修改稿)

采用分子动力学方法结合量子修正 Sutton-Chen 型多体力场, 对由{100}面和{111}面构成的十四面体 Pt 纳米晶在升温过程中的热稳定性和熔化机制进行了计算机模拟研究, 并引入统计半径和 Lindemann 指数来分析它的结构和形状演化过程. 结果表明: 该纳米晶在 1500 K 时形状开始发生变化, 并在 1700 K 时转变为球形. 铂纳米晶粒在 1500 K 时开始出现表面预熔, 在 1650 K 时表面完全熔化并开始向内部传播, 最终在 1730 K 时整体熔化为液态粒子. 表面预熔的出现对形状转变的发生是有利的.

关键词: 纳米晶, 结构, 熔化, 分子动力学

PACC: 6146, 6500, 7115Q

1. 引 言

纳米晶通常是指晶粒尺寸在 1—100 nm 范围内的微小晶体^[1]. 由于具有异常小的粒径和高比例的表面原子, 纳米晶粒的物理和化学性质与粗晶体(微米级的晶体)以及单晶体相比具有很大的不同, 表现出显著的小尺寸效应、表面效应、量子尺寸效应和宏观量子隧道效应^[2,3]. 同时, 大的比表面积使得纳米晶粒具有异常高的化学催化活性. 实验证实, 纳米级的铂金属晶粒的催化性能要高于一般的商业铂催化剂^[4]. 这一特性使它在催化领域有着广阔的应用前景, 同时也推动了基础研究的发展.

金属纳米晶粒的热稳定性和熔化行为对纳米尺度电子器件和催化剂的研发和应用具有深远的意义, 因此近年来引起了人们的广泛关注^[3-13]. 目前, 人们对纳米微晶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^[5-9]. 这些研究中纳米粒子的形状一般为球形, 但近年来的理论和实验研究均表明: 当粒子的粒径小到一定程度时, 呈多

面体形状的纳米粒子更为稳定, 而制备技术的改进也使得人们制备多面体纳米粒子取得了成功^[1,4,9-12]. 从能量角度看, 由低密勒指数{100}面和{111}面构成的十四面体(被截八面体)在众多的多面体中结构是最稳定的, 这已被理论和实验所证实^[3,11-13]. 但人们对十四面体纳米晶粒的研究尚很缺乏, 目前并未对这种纳米晶粒在不同温度下的微结构变化和稳定性展开系统的研究. 因此, 我们将采用分子动力学方法结合多体相互作用势开展这方面的研究工作, 重点研究该纳米晶粒在升温过程中的结构和形状演化以及熔化机制.

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)多体力场^[5,6,14]. 根据 Q-SC 多体力场, 系统的总势能可以表示为

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

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:

* 科学技术部国际科技合作计划(批准号: 2007DFA40890) 国家自然科学基金(批准号: 10702056, 10774124)和福建省高等学校新世纪优秀人才支持计划资助的课题.

† E-mail: yhw@xmu.edu.cn

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

ρ_i 是 i 原子的局域电荷密度, 由下式给出:

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

这里, R_{ij} 是 i 原子与 j 原子之间的距离, a_0 是晶格常数, c 是无量纲参数, ε 是能量的标度因子, n 和 m 是整数且满足 $n > m$. 对于铂金属, 这些参数分别为 $n = 11$, $m = 7$, $\varepsilon = 9.7894 \text{ meV}$, $c = 71.336$, 和 $a_0 = 0.39163 \text{ nm}$ (此值为铂在 0 K 时的晶格常数).

为了构造由 {100} 面和 {111} 面构成的十四面体铂纳米晶粒的初始模型, 我们先构造无限大的具有面心立方结构 (fcc) 的铂单晶体, 然后采用不同的 {100} 和 {111} 平面去切此单晶体, 截取后剩下的部分就是由 {100} 面和 {111} 面构成的十四面体. 截取得到的十四面体纳米晶粒如图 1 所示, 模型中纳米晶粒包含 3101 个原子. 对构造的纳米晶粒, 我们首先采用分子静力学方法结合共轭梯度算法^[15] 在 0 K 下将它弛豫到能量极小态. 经过充分弛豫后, 该纳米晶粒处在基态下的稳定状态.

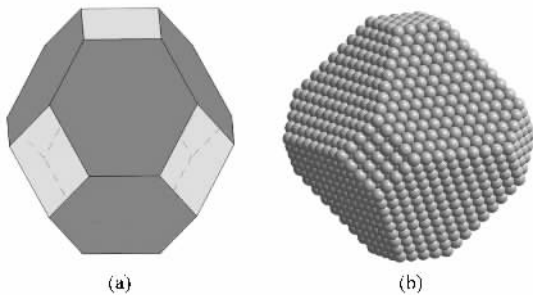


图 1 本文采用的纳米晶粒模型示意图 (a) 纳米晶粒示意图, 图中深色表示 {111} 面, 浅色表示 {100} 面, (b) 纳米晶粒的原子排列图

为了研究铂纳米晶粒在不同温度下的稳定性和微结构变化, 对 0 K 下弛豫得到的纳米晶粒采用分子动力学模拟升温过程, 温度从 0 K 逐渐升温到 2100 K, 每次温度递增为 $\Delta T = 50 \text{ K}$. 在接近熔化时, 温度增幅缩小为 $\Delta T = 10 \text{ K}$, 以便更为准确地确定熔点值. 在每个温度下纳米晶粒的弛豫时间均为 400 ps, 上一温度模拟得到的最终构型作为下一温度模拟的起始构型. 在每个温度下弛豫平衡过程中, 取最后的 40 ps 对纳米粒子的物理量进行统计平均. 同时, 纳米晶粒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. 在升温过程中, 我们采用 Nose-Hoover 调温方法^[16] 把系统的温

度保持在设定值, 采取 Berendsen 调压方法^[17] 把系统的压力始终保持在一个大气压. 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, 我们首先模拟了铂单晶材料的升温过程. 一般而言, 晶体在发生熔化时, 它的势能会出现跃迁, 因此可以通过势能与温度的关系来确定它的熔点. 我们通过模拟铂单晶的势能随温度的变化曲线, 确定了它的熔点 $T_m = 2090 \text{ K}$. 这一计算值略高于铂熔点的实验值 (2045 K), 但如果考虑到实验的铂材料中存在着表面和界面等缺陷在一定程度上降低铂的熔点这一因素, 我们模拟的结果略高于实验值还是合理的. 这反映出 Q-SC 多体势函数能够较好地反映铂金属的热力学性质.

图 2 中给出了十四面体纳米晶粒在升温过程中的势能随温度的变化关系. 从图 2 可以看到: 纳米晶粒在低温时, 势能随温度上升而呈线性增加; 当温度达到 1500 K 时, 势能与温度的关系明显偏离了线性关系, 势能增加的速度加快. 当温度上升到 1730—1740 K 之间时, 势能出现了急剧升高, 由此我们初步确定纳米粒子的熔点为 1730 K. 该值比铂体材料的熔点低了 360 K. 这一现象为许多实验研究与理论计算所证实^[5-7]. 一般情况下, 纳米晶粒的熔点是随着粒径的减小而减小, 呈现显著的尺寸效应^[3, 12]. 纳米晶粒熔点的降低与它的结构特征(如高比例的表面积)密切相关. 在温度高于 1750 K 时, 势能随温度的升高又出现了平缓的上升. 此时, 由于纳米晶粒已经完全熔为液态纳米粒子, 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.

上述研究表明, 纳米晶粒的能量随着温度的升高而增加, 并且在一定温度时熔为液态. 随着温度的升高, 十四面体纳米晶粒的形状也将发生变化, 这种形状的变化将直接影响到它的物理和化学性质. 为了监测它的形状变化及其过程, 引进晶粒的统计半径来描述它的大小. 纳米晶粒的统计半径^[5] 定义如下:

$$R = \sqrt{\frac{5}{3} \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N (R_j - R_{cm})^2} + R_0. \quad (4)$$

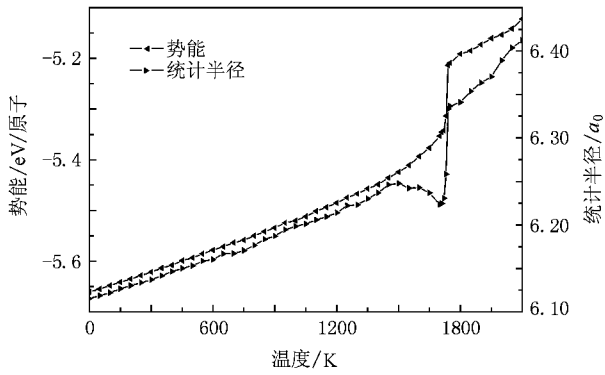


图2 铂纳米晶粒的能量和统计半径随温度的变化关系

这里, $R_0 = 0.35355 a_0$ 是铂的原子半径, $(R_j - R_{cm})$ 是 j 原子离纳米晶粒质心的距离, N 是纳米晶粒所包含的原子数. 根据上述定义可知, 当总原子数一定时, 球形纳米晶粒的统计半径最小, 而多面体纳米晶粒的统计半径则取决于它的具体形状. 因此, 我们可以通过计算纳米粒子的统计半径来研究它的形状变化.

图2同时也给出了十四面体纳米晶粒在升温过程中统计半径的变化. 显然, 在温度小于1500 K时, 它的半径随温度的升高是逐渐增加的. 半径的增加主要是由于温度升高引起的晶格膨胀, 从而导致晶粒半径的增加. 随着温度的进一步增加, 纳米晶粒的半径反而下降, 这种下降一直持续到1700 K. 在温度超过1700 K后, 统计半径又逐渐增加, 在1730—1740 K之间出现急剧升高. 晶体熔化导致原子排列的无序度增加, 从而引起统计半径的增加. 对于纳米晶粒, 熔化现象首先发生在表面上, 并逐渐向内部扩展. 当纳米晶粒完全熔化时, 所有的原子排列已经无序, 导致统计半径急剧增加. 因此, 温度升高导致的晶格膨胀和晶体无序化会引起统计半径的增加, 而它的减小只能来源于晶粒形状的改变. 当统计半径随温度又恢复上升时, 则意味着形状转变过程已经结束. 在温度超过熔点之后, 半径又出现持续增加. 这是由于液态纳米粒子随温度增加而向外膨胀所致.

纳米晶粒在升温过程中能量和半径的变化与它的结构密切相关. 为了说明这一点, 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(见图3). 从图3可以看到, 在400 K下, 十四面体纳米晶粒保持着良好的fcc晶体点阵结构, 相比图1中未弛豫的以及0 K下弛豫的原子排列图像, 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1200 K(见图3). 在1700 K时, 表面的 $\{100\}$ 和 $\{111\}$ 面已经完全消失, 表面原子排列已经混乱, 这说明表面已经熔化, 但内部的大多数原子尚未熔化, 仍然保持fcc结构. 此时, 纳米晶粒的十四面体形状已经消失, 看上去更像是球形形状. 在2100 K时, 纳米晶粒已经完全转变成液态粒子, 形状也逐渐偏离了球状.

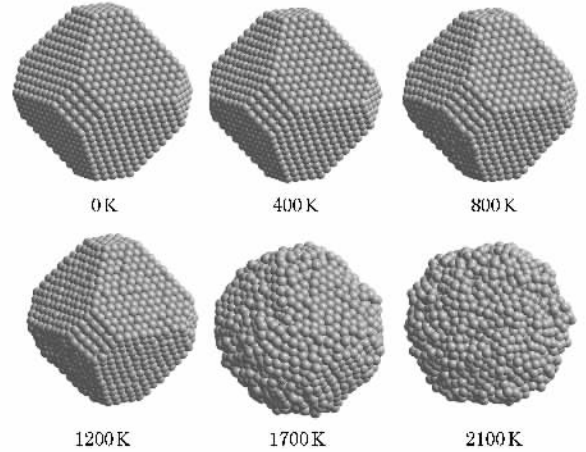


图3 在不同温度下铂纳米晶粒的弛豫态构型

以上研究表明, 纳米晶粒在完全熔化前, 形状发生了变化; 晶粒在完全熔化前, 表面出现了预熔现象. 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^[18]. 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:

$$\delta_i = \frac{1}{N-1} \sum_{j \neq i} \frac{\sqrt{R_{ij}^2 - R_{ij}^2}}{R_{ij}} \quad (5)$$

系统的Lindemann指数则由下式给出:

$$\delta = \frac{1}{N} \sum_i \delta_i \quad (6)$$

这里, \cdot 表示时间平均. 对于纳米团簇熔化时, 该指数在0.03—0.05之间^[19]. 在熔化之前, Lindemann指数随着温度的升高而缓慢且呈线性地增加. 在本文中, 我们取0.03作为判断熔化的临界值.

纳米晶粒的表面与内部区域的原子所处环境不同, 在升温过程中的表现也会有所不同. 因此, 把表面原子和内部原子加以区别研究很有必要. 但是由纳米线的内部与表面是连续分布的, 它们之间并不存在明确的物理边界, 因此划分这两个区域是很困难的. 在此, 借助于共近邻分析(CNA)^[20]来区分这两个区域. 我们根据0 K下纳米晶粒的弛豫态构型

把所有原子划分为 fcc 型原子和其他原子两类,其中 fcc 型原子是指具有局域 fcc 结构的原子,剩余的原子全部归为其他原子. 这些具有 fcc 结构的原子通常都处在纳米线的内部区域,而其他原子则处在表面区域. 这种分析方法已经广泛地应用在结构分析中,并被证实是行之有效的方^[5,13]. 根据 CNA 分析,我们计算了表面原子和内部原子的 Lindemann 指数随温度的变化关系,结果如图 4(a)所示. 由图 4(a)可见,在温度为 1650 K 时表面原子的 Lindemann 指数已超过 0.03 的临界值,意味着此时表面已经完全熔化,而内部原子的 Lindemann 指数在 1730 K 时也超过此临界值,意味着此温度下内部也完全熔化. 这与能量的分析结果一致.

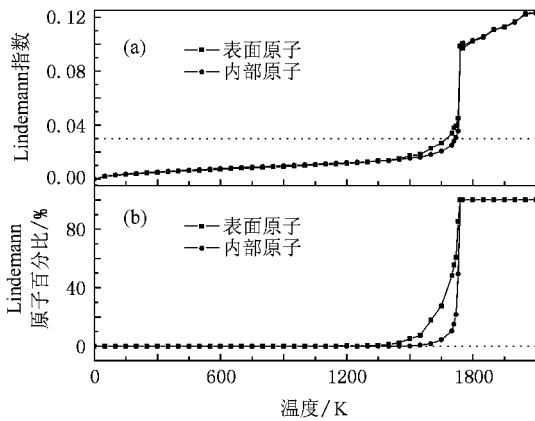


图4 纳米晶粒的表面原子和内部原子的 Lindemann 指数与 Lindemann 原子所占的比例随温度的变化关系 (a)表面原子和内部原子的 Lindemann 指数随温度的变化 (b)Lindemann 原子所占比例随温度的变化

采用 Lindemann 指数方法进一步分析表面和内部熔化问题. 根据方程(5),可以得到不同温度下每个原子的 Lindemann 指数. Lindemann 原子是指 Lindemann 指数超过 0.03 这一临界值的原子^[21],则 Lindemann 原子的总数占它们所属区域总原子数的

比例随温度的变化关系如图 4(b)所示. 由图 4(b)可见,在 1250 K 以下时表面没有任何 Lindemann 原子,该类原子在 1300 K 时才少量出现,其个数随着温度的增加而逐渐增加. 对于内部区域,在 1450 K 以下时没有任何 Lindemann 原子出现,在 1500 K 时才开始出现该类原子,其个数也是随着温度的增加而增加. 考虑到晶格振动和统计的涨落因素影响,出现的少量原子并不能反应纳米晶粒的熔化特征,我们定义当该类原子所占的比例超过 5% 时的温度为预熔温度,则从图 4(b)可以看到,表面区域的预熔温度为 1500 K,而内部开始预熔的温度在 1650 K. 结合上述分析可知,在 1650 K 时表面已经完全熔化,并开始向内部传播,在 1730 K 时则整体熔为液态粒子.

4. 结 论

本文采用分子动力学方法结合量子修正 Sutton-Chen 多体力场,对由 {100} 面和 {111} 面构成的十四面体铂纳米晶粒的热稳定性进行了计算机模拟研究. 我们引入统计半径来研究它的形状变化,结果表明,该纳米晶粒在 1500 K 时形状开始发生变化,在 1700 K 时转变结束,晶粒变为球形. 能量和 Lindemann 指数分析表明,纳米晶粒的表面在 1500 K 时开始出现预熔,并在 1650 K 时完全熔化;内部在 1650 K 时开始出现熔化,在 1730 K 时完全熔化. 纳米晶粒的熔点为 1730 K,这一温度明显低于体材料的熔点值. 上述结果显示:形状转变的起始温度和表面预熔的温度是相同的,这说明表面预熔的出现,表面原子的可动性增加,这将有助于形状转变的发生. 纳米晶粒的熔化是由表面向内部传播的过程,这一过程是在较宽的温度范围(约为 150 K 的范围)内发生的. 本文工作为铂纳米晶粒的实验研究和应用提供了理论依据.

- [1] Gleiter H 1989 *Prog. Mater. Sci.* **33** 223
- [2] Jensen P 1999 *Rev. Mod. Phys.* **71** 1695
- [3] Baletto F, Ferrando R 2005 *Rev. Mod. Phys.* **77** 371
- [4] Tian N, Zhou Z Y, Sun S G, Ding Y, Wang Z L 2007 *Science* **316** 732
- [5] Qi Y, Cagin T, Johnson W L, Goddard W A 2001 *J. Chem. Phys.* **115** 385
- [6] Sankaranarayanan S K R S, Bhethanabotla V R, Joseph B 2005 *Phys. Rev. B* **71** 195415
- [7] 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]
- [8] 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]
- [9] Wu Z M, Wang X Q, Yang Y Y 2007 *Chin. Phys. Lett.* **16** 405
- [10] Wang Z L 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 1153

- [11] Sun Y , Zhuang L , Lu J , Hong X , Liu P 2007 *J. Am. Chem. Soc.* **129** 15465
- [12] Jensen P 1999 *Rev. Mod. Phys.* **71** 1695
- [13] Kim F , Connor S , Song H , Kuykendall T , Yang P D 2004 *Angew. Chem. Int. Ed.* **43** 3673
- [14] Wen Y H , Zhang Y , Zhu Z Z 2007 *Phys. Rev. B* **76** 125423
- [15] Leach A R 2001 *Molecular Modelling : Principles and Applications* (London : Prentice-Hall)
- [16] Evans D J , Holian B L 1985 *J. Chem. Phys.* **83** 4096
- [17] Berendsen H J C , Postma J P M , van Gunsteren W F , DiNola A , Haak J R 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 3684
- [18] Jin Z H , Gumbsch P , Lu K , Ma E 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 055703
- [19] Zhou Y , Karplus M , Ball K D , Berry R S 2002 *J. Chem. Phys.* **116** 2323
- [20] Honeycutt J D , Andersen H C 1987 *J. Phys. Chem.* **91** 4950
- [21] Jin C H 2001 *Phys. Rev. Lett.* **87** 055703

An atomistic simulation of structural evolution and melting characteristics of Pt nanocrystal during continuous heating^{*}

Wen Yu-Hua^{1)†} Zhang Yang¹⁾ Zhu Zi-Zhong¹⁾ Sun Shi-Gang²⁾

1) (Department of Physics and Institute of Theoretical Physics and Astrophysics , Xiamen University , Xiamen 361005 , China)

2) (State Key Laboratory of Physical Chemistry of Solid Surfaces , Department of Chemistry , Xiamen University , Xiamen 361005 , China)

(Received 7 September 2008 ; revised manuscript received 6 October 2008)

Abstract

Using molecular dynamics method with many-body potentials , we have studied the thermal stability and melting mechanism of platinum nanocrystal of truncated octahedron enclosed by {111} and {100} surfaces , and investigated its microstructure and shape by statistical radius and Lindemann index. The results show that the nanocrystal first shows shape changes at 1500 K , then transforms to a spherical one at 1700 K. The surface first shows the premelting behavior at 1500 K , and the melt completely into liquid state. The melting process starts from the surface into the interior at this temperature , resulting in the complete melting of the nanocrystal at 1730 K. The surface premelting is advantageous to shape transformation of octahedron-truncated nanocrystal.

Keywords : nanocrystal , structure , melting , molecular dynamics

PACC : 6146 , 6500 , 7115Q

^{*}Project supported by the International Science and Technology Cooperation Program of Ministry of Science and Technology , China (Grant No. 2007DFA40890) , the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10702056 , 10774124) and the Program for the New Century Excellent Talents in University of Fujian Province , China.

[†] E-mail : yhw@xmu.edu.cn