

非晶纳米 Ni₅₀₀ 团簇等温晶化过程中的结构与动力学研究*

徐志欣 李家云 孙民华[†] 姚秀伟[‡]

(半导体纳米复合材料省部共建重点实验室, 哈尔滨师范大学物理与电子工程学院, 哈尔滨 150025)

(2013年5月7日收到; 2013年6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 500 个 Ni 原子 (简称 Ni₅₀₀) 组成的纳米团簇的等温晶化过程. 通过对纳米 Ni 团簇的动力学行为和微观结构演变的研究, 发现 Ni₅₀₀ 在高温时是一步晶化的, 在低温时则呈现出多步晶化的特征. 在多步晶化的过程中, 团簇结构会陷入多个亚稳态结构, 经过原子重排, 进入能量更低的亚稳态, 最后完成晶化. 在多步晶化过程中, 原子的位置重排是通过协同跳跃运动实现的, 其协同运动方式不但有常见的线型协同运动, 也有多个原子的集体平移运动等其他形式.

关键词: 分子动力学模拟, 纳米 Ni 团簇, 协同运动

PACS: 61.20.Ja, 61.20.Lc, 61.46.Df, 61.20.Ne

DOI: 10.7498/aps.62.186101

1 引言

纳米团簇是由几十个到几千个原子组成的相对稳定的聚集体, 金属纳米团簇可以用于纳米尺度的电子器件和催化剂等方面. 近年来人们对金属纳米团簇进行了深入的研究, 纳米团簇的熔化和结晶问题也是其中研究的重点问题之一^[1]. Gafner 和 Gafner^[2] 研究纳米颗粒的降温速率对晶化产物的影响, 发现降温速度越慢, 则凝结得到铜团簇越倾向生成二十面体结构, 反之则易于生成面心立方结构. 较慢降温速度下的凝结过程更接近平衡态, 易于形成稳态结构. Zhang 等^[3] 对 Au 纳米团簇的热力学性质研究发现, 团簇的熔化从表面开始不断向中心推移. Gafner 和 Redel^[4] 研究了粒子数对纳米 Ni 结晶过程的影响, 发现当 Ni 粒子数为 369 个原子时, 二十面体占 60%, 而 fcc 结构几乎没有; 当粒子数为 2243 个原子时, 二十面体降为 20%, 而 fcc 结构已达

到 60%. Asuquo 和 Bowles^[5] 关于金纳米团簇晶化轨迹的研究得出, 二十面体和十面体结构是由最初的位于中央的五重对称“帽子”结构晶化而来. 然而其晶化路径却有所不同, Mendz-Villuendas 等^[6] 研究金纳米团簇的晶化发现, 相当数量的晶胚位于团簇的表面.

我们小组在对 Cu₅₀₀ 纳米团簇的前期研究时发现, 纳米团簇在高温和低温下的结晶方式是不同的高温时体系结晶是连续的结构转变, 而低温时则表现出多步晶化的特征^[7,8]. 但是多步晶化过程在原子尺度上具体是怎样实现的还不甚清楚, 对此进行探讨将有助于我们进一步了解金属纳米材料的晶化机制. 本文以 500 个 Ni 原子纳米团簇为研究对象, 研究其在多步晶化过程中的团簇结构转变、晶化动力学行为, 以及具体运动形式等.

2 模拟方法及过程

本模拟利用 XMD 软件采用镶嵌原子势 (EAM)

* 国家自然科学基金 (批准号: 10947009)、黑龙江省教育厅科研基金 (批准号: 11551146) 和哈尔滨市科技创新人才研究专项资金 (批准号: 2010RFQXG028) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: smhua@hrbnu.edu.cn

[‡] 通讯作者. E-mail: loveyalebest@gmail.com

对 500 个 Ni 原子组成的纳米团簇进行模拟研究, 在正则 (NVT) 系综下采用三维非周期性边界条件, 运动方程的积分采用速度形式的 Verlet 算法, 时间步长为 3.5 fs.

本模拟将 Ni₅₀₀ 的原子以 fcc 晶格形式排列, 在 400 K 弛豫平衡后以 5×10^{11} K/s 的速率升温至 2500 K, 再以 5×10^{13} K/s 的速率从 2500 K 迅速降温至 2100 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, 以这 40 个构型为初始构型分别降温至 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 7 ps 记录一次构型, 通过能量和原子位移的变化情况得到每个体系的晶化时间和运动方式.

3 结构和动力学分析方法

3.1 径向分布函数 $g(r)$

为了更直接地描述 Ni₅₀₀ 原子团簇液态和非晶态的短程有序结构和原子排列特征, 我们采用径向分布函数 $g(r)$:

$$g(r) = \frac{1}{\rho^2} \left\langle \sum_i \sum_{j \neq i} \delta(r + r_i - r_j) \right\rangle,$$

它的物理意义在于以一个原子为中心, 在半径为 r 到 $r + dr$ 范围内发现另一个原子的概率, 其中 ρ 为系统数密度, δ 为 Dirac 函数, $\langle \rangle$ 为时间平均, r 表示原子的位置.

3.2 HA 键对分析

Honeycutt-Anderson (HA) 提出的键对分析技术是研究液体或固体中团簇的有效方法^[9], 这种方法用四个指数 i, j, l, m 对原子团簇进行分类, i 表示构成原子对的两个原子如果成键则 $i = 1$, 反之为 2; j 表示两个原子共同成键的最近配位层上的原子数目; l 表示近邻原子之间的成键数目; m 是一个特殊的参数, 标志着这些团簇的分类. 两个原子间的成键距离要在一个截断半径内, 截断距离一般为径向分布函数第一峰谷所确定的最近邻距离.

3.3 修正的均方位移 (ReMSD)

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

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

其中 N 为体系原子个数, $r_i(t)$ 表示 i 原子 t 时刻的位置.

3.4 范霍夫函数

van Hove 函数 (也称为范霍夫函数) 是液态动力学中常用的一个函数, 它表示 0 时刻 0 位置存在一个原子, 当经过时间 t 后, 在 r 位置找到一个原子的概率 (这个原子可以是原来的原子也可以是另外一个原子).

范霍夫函数的数学表达式为

$$\begin{aligned} G(\mathbf{r}, t) &= \left\langle \frac{1}{N} \int \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta[\mathbf{r}' + \mathbf{r} - \mathbf{r}_j(t)] \delta[\mathbf{r}' - \mathbf{r}_i(0)] d\mathbf{r}' \right\rangle \\ &= \left\langle \frac{1}{N} \int \rho(\mathbf{r}' + \mathbf{r}, t) \rho(\mathbf{r}', 0) d\mathbf{r}' \right\rangle \\ &= \frac{1}{N} \langle \rho(\mathbf{r}, t) \rho(\mathbf{0}, 0) \rangle, \end{aligned} \quad (1)$$

其中 N 为体系原子个数, ρ 为系统数密度, δ 为 Dirac 函数, $\langle \rangle$ 为时间平均, r 表示原子的位置.

4 模拟结果与分析

图 1 给出了由 500, 4000, 13500 个 Ni 原子组成的纳米团簇升温过程中能量随温度变化的曲线. 分别从 400 K 以 5×10^{11} K/s 的速率开始升温, 从图中可以观察到, 粒子数为 500, 4000, 13500 的纳米团簇分别在 1350, 1550 和 1650 K 时发生熔化, 这说明纳米团簇粒子数越小越容易发生融化, 这是因为纳米团簇拥有很大的比表面积, 大量的原子处在高能量的自由表面上非常活跃, 这部分活动原子导致熔化温度下降^[10,11].

将 Ni₅₀₀ 纳米团簇从 2500 K 降温到 2100 K 进行长时间保温, 得到平衡液态, 然后从 2100 K 降温到不同的温度进行保温处理. 图 2 给出了 Ni₅₀₀ 在 800 K 保温过程中第 35, 70, 280 和 3500 ps 的径向分布函数. 从图 2 可以观察到 35 ps 时为典型的液态结构; 70 ps 时第一峰逐渐变窄变高, 表明体系的短程有序度增强; 第一峰与第二峰中间出现一个小峰, 显示出晶化迹象; 第二个峰逐渐分裂成两个峰, 体现出晶态和非晶态共存的结构特征; 280 ps 时第

一峰与第二峰之间的晶化特征峰已经显著, 同时在 5, 5.8, 6.3 Å 等位置上出现明显的晶化峰, 这说明体系在长程上也排列有序, 转变为晶态结构. 之后 3500 ps 的径向分布函数曲线几乎没有变化, 此径向分布函数表明 Ni₅₀₀ 在 280 ps 完成晶化. 虽然从分布函数上可以大体观察到晶化的时间, 但是更精确的晶化时间需要从团簇的能量变化和运动特征等其他特征参数上得出.

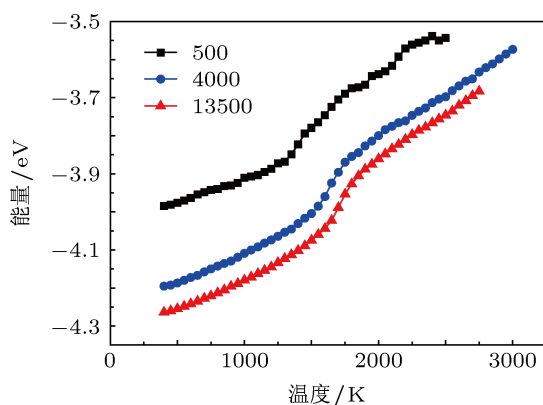


图 1 粒子数分别为 500, 4000, 13500 的 Ni 纳米团簇升温过程中能量随温度变化曲线

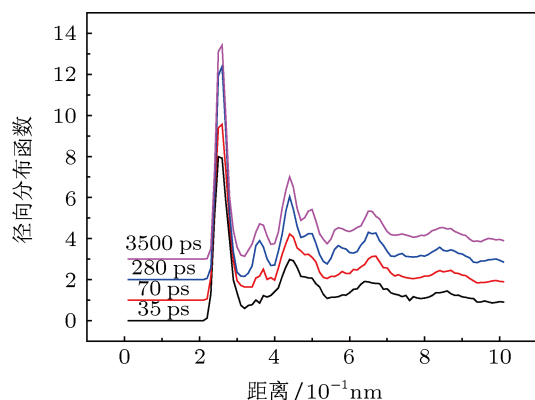


图 2 Ni₅₀₀ 在 800 K 保温过程中第 35, 70, 280, 3500 ps 的径向分布函数

图 3(a) 是 Ni₅₀₀ 在 800 K 保温过程中能量和 ReMSD 随时间的变化曲线, 可以看到能量迅速降低然后趋于稳定, 没有平台出现, ReMSD 也从开始的大幅度波动迅速趋于稳定, 体系很快就完成晶化. 图 3(b) 是 Ni₅₀₀ 在 200 K 保温过程中的能量和 ReMSD 曲线, 可以看出, 在 200 K 保温过程中, 能量总体呈下降趋势, 到 2360 ps 时达到最低值, 完成晶化. 但是这个下降过程并不是平稳下降, 而是呈现出多个能量平台. 在 1000 ps 前是第一个平台; 在 1000 ps 到 1163 ps 区间能量快速下降, 从 1163

ps 开始进入了第二个平台; 然后在 2100 ps 时, 团簇能量又有剧烈的下降, 到 2360 ps 时能量进入第三个平台. 通过结构分析, 我们发现此时已经完成晶化. 从对应的 ReMSD 变化也可以看出, 在能量剧烈下降的区间, ReMSD 出现峰值, 而在平台中间, ReMSD 几乎没有波动, 说明随着能量的下降, 原子进行了大幅度的重排. 这表明 200 K 的晶化过程是一种多步晶化方式, Ni₅₀₀ 纳米团簇在低温时的晶化不是一步完成晶化, 而是经历了一系列中间态才过渡到晶态, 这与在 800 K 时纳米团簇在图 3(a) 中表现出的一步晶化方式不同.

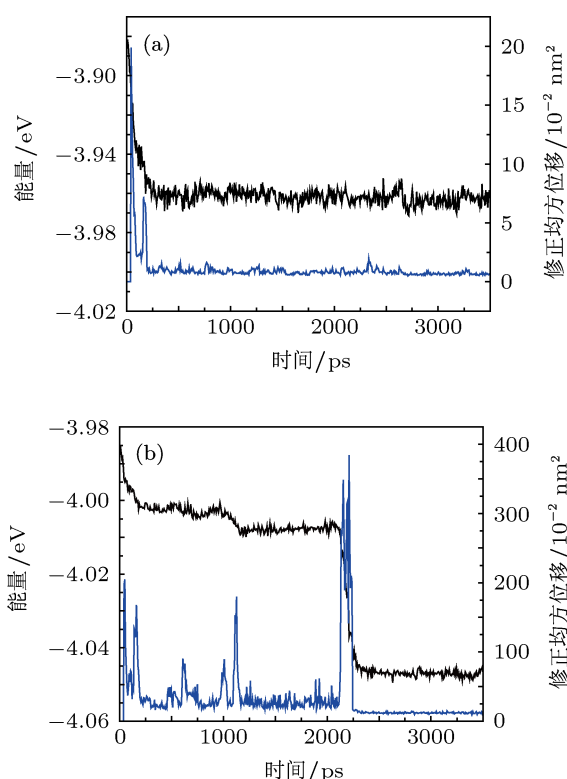


图 3 (a) Ni₅₀₀ 在 800 K 保温过程中体系能量和 ReMSD 随时间的变化; (b) Ni₅₀₀ 在 200 K 保温过程中能量和 ReMSD 随时间的变化 (图中上面的线对应左边的纵坐标为体系能量; 而下面的线对应图右边的纵坐标为 ReMSD)

图 4 是 Ni₅₀₀ 纳米团簇在 200 K 保温过程中的八种主要键型在 11 个不同时间段的变化情况. 从图 4 可以看出, 表征 fcc 结构特征的 1421 键对和表征 hcp 结构的 1422 键, 随着时间的推移逐渐上升, 1421 键对的百分比含量明显相对高于其他键对的数量. 表征五重对称结构的 1551 键对和 1541 键对, 其百分比含量总体呈下降趋势; 代表了体系不稳定性的 1431 键总体也相对减少, 最后消失, 体系由缺陷四面体向完整四面体转变. 因此说明晶化过程是表征液态的五重对称结构向面心立方结构转变的

过程 [12-15].

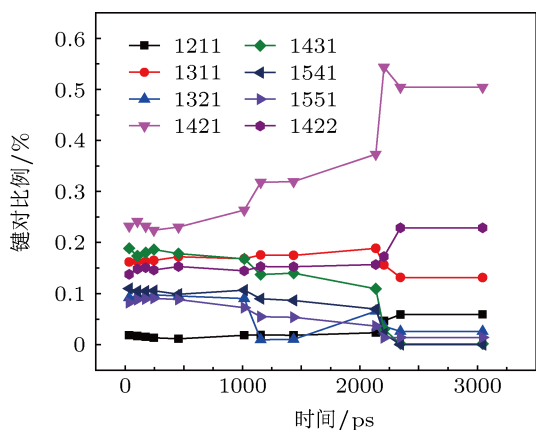


图4 Ni₅₀₀ 在 200 K 保温过程中键对分布随时间的变化

从图4中也可以看到各种键型随时间的变化曲线不是平滑的. 例如 1421 键的含量不是平稳上升的, 而是呈现出多个平台. 在 1000 ps 到 1163 ps, 2100 ps 到 2360 ps 两个区间迅速上升, 期间保持平稳; 而 1551 等键型, 在这两个区间也是剧烈变化, 在两个变化区间的中间, 键型数量保持稳定. 因此, 无论是从能量变化、运动变化以及结构变化都可以证实, 晶化过程是一个多步晶化过程.

图5描述的是 Ni₅₀₀ 在 200 K 保温过程中范霍夫函数随时间的演化图, 可以观察到第一峰逐渐降低, 表明原子随时间逐渐扩散远离初始位置; 随着第一峰的消失, 在 1.0 Å 出现第二峰, 第二峰反映出团簇中的原子扩散是以跳跃扩散为主, 每次跳跃的长度大约是 1.0 Å. 这种扩散是与高温的自由扩散不同, 这是由于低温下原子活动能力较弱并且没有足够的自由体积, 所以通过跳跃行为进行扩散.

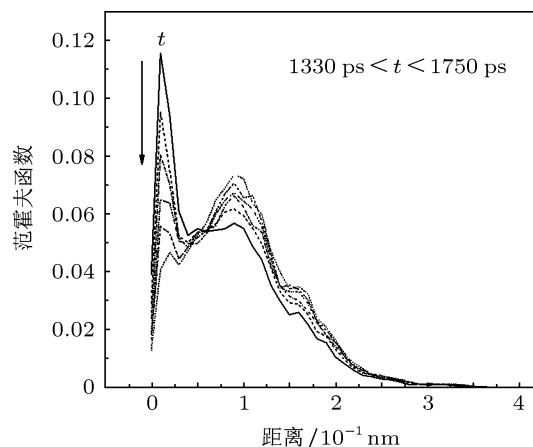


图5 Ni₅₀₀ 在 200 K 保温过程中范霍夫函数随时间的演化图 (时间为开始保温后的 1330 ps 到 1750 ps, 每条曲线间隔为 70 ps)

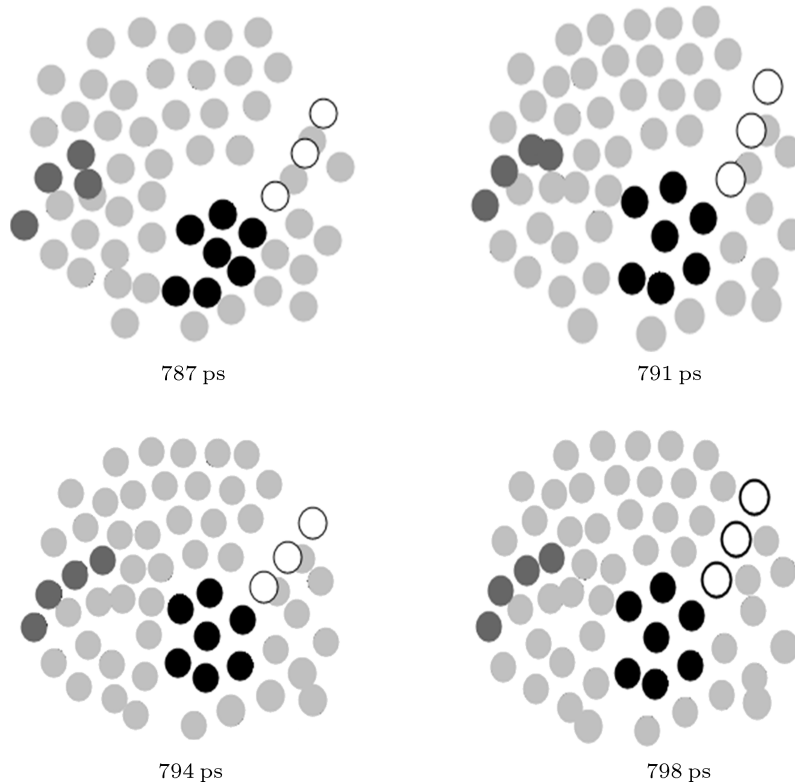


图6 Ni₅₀₀ 在 200 K 保温过程中的原子位型图 (图中白色、黑色、深灰色的原子分别为以不同跳跃方式做集体运动的原子团, 浅灰色原子为位置基本不变的原子)

对于过冷液态原子的扩散与弛豫过程的具体方式, Donati 等^[16] 提出在高于玻璃转变温度时, 过冷液态原子的运动是一种协同集体线型运动. 原子是以一种线型协同运动完成的, 这需要有多个原子参与, 在这些原子运动的过程中, 每个原子都跟随前面的原子运动, 如一条线一样. 我们对纳米团簇晶化过程进行了分析, 发现原子运动不但是线型协同运动而且有更丰富的形式. 我们取出体系在 200 K 时的某一次原子重排为例, 分析其原子运动的具体方式. 图 6 是 Ni₅₀₀ 在 200 K 保温过程中第 787, 791, 794 和 798 ps 时的原子位型图. 将不同原子的运动标以不同的颜色, 深灰色原子的运动是常见的协同集体线型运动, 其原子都跟随前一个原子运动; 而黑色的原子则并不是线型运动方式, 而是几个原子以平移运动方式逐渐向团簇中心靠拢, 这是由于在原子重排过程中, 体系在某一瞬间会出现

空位, 给这种运动的实现提供了条件; 而白色的原子虽然也呈一条线, 但是其运动方向并不是线的方向, 而是与线的方向成一角度, 以共同跳跃运动方式来完成位移.

5 结论

本文研究发现 Ni₅₀₀ 纳米团簇在 800 K 时是连续晶化的, 而在 200 K 时呈现出多步晶化的特征, 经历了一系列亚稳态完成晶化. 在晶化过程中, 微观结构也发生变化, 是表征液态的五重对称结构向面心立方结构转变的过程, 其随时间的变化也不是平稳的, 而是呈现多个亚稳态结构. 晶化过程中原子的重新排列主要是原子的协同运动, 而其协同运动的具体方式不但有线型运动, 而且也有小团体原子的集体平移运动.

-
- [1] 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]
- [2] Gafner Y Y, Gafner S L 2004 *Phys. Sol. State.* **46** 1327
- [3] Zhang Y N, Wang L, Bian X F 2003 *J. Acta Phys. Chim. Sin.* **19** 35 (in Chinese) [张妍宁, 王丽, 边秀房 2003 物理学报 **19** 35]
- [4] Gafner S L, Redel L V 2008 *Physics* **72** 1382
- [5] Asuquo C C, Bowles R K 2012 *J. Phys. Chem. C* **116** 14619
- [6] Mendez-Villuendas E, Bowles R K 2007 *Phys. Rev. Lett.* **98** 185503
- [7] 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]
- [8] Chen Q, Sun M H 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 036101 (in Chinese) [陈青, 孙民华 2013 物理学报 **62** 036101]
- [9] Honeycutt J D, Andersen H C 1987 *J. Phys. Chem.* **91** 4950
- [10] Qi W, Wang M 2004 *Mater. Chem. Phys.* **88** 280
- [11] Alavi S, Thompson D L 2006 *J. Phys. Chem. A* **110** 1518
- [12] Zhou L L, Liu R S 2012 *Physica B: Condensed Matter* **407** 240
- [13] Li F, Liu X J, Hou H Y 2011 *Intermetallics* **19** 630
- [14] Liu R S, Qin S P, Hou Z Y, Chen X Y, Liu F X 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 3124 (in Chinese) [刘让苏, 覃树萍, 侯兆阳, 陈晓莹, 刘凤翔 2004 物理学报 **53** 3124]
- [15] Zhao J Z, Liu J, Zhao Y 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 445 (in Chinese) [赵九洲, 刘俊, 赵毅 2007 物理学报 **56** 445]
- [16] Donati C, Douglas J F, Kob W, Plimpton S J, Poole P H, Glotzer S C 1998 *Phys. Rev. Lett.* **80** 2338

Structure and dynamics in the crystallization of Ni₅₀₀ nanocluster*

Xu Zhi-Xin Li Jia-Yun Sun Min-Hua[†] Yao Xiu-Wei[‡]

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

(Received 7 May 2013; revised manuscript received 5 June 2013)

Abstract

Molecular dynamics simulations are performed on nano clusters with 500 nickel atoms (Ni₅₀₀) to determine the structure and dynamics in the isothermal crystallization using embed atom model potentials. Through the study of nano Ni cluster dynamic behavior, we find that multi-step crystallization process of Ni₅₀₀ is at temperatures far below the melting temperature (T_m), whereas one-step crystallization process is at the temperatures just below T_m . Multi metastable states are observed before Ni₅₀₀ becomes fully crystallized in multi-step crystallization process. We find that atom rearrangements take not only string-like cooperative motion manner but also other collective motion manner.

Keywords: molecular dynamics simulation, Ni nanocluster, cooperative motion

PACS: 61.20.Ja, 61.20.Lc, 61.46.Df, 61.20.Ne

DOI: 10.7498/aps.62.186101

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10947009), the Scientific Research Fundation of the Education Department of Heilongjiang Province, China (Grant No. 11551146), and the Natural Science Foundation for Young Scientists of Heilongjiang Province, China (Grant No. 2010RFQXG028).

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

[‡] Corresponding author. E-mail: loveyalebest@gmail.com