

Al_n (n = 13—32) 团簇熔化行为的分子动力学模拟研究*

李春丽 段海明[†] 买力坦·开来木

(新疆大学物理科学与技术学院, 乌鲁木齐 830046)

(2013年3月26日收到; 2013年7月1日收到修改稿)

基于半经验的 Gupta 原子间多体相互作用势, 采用分子动力学方法并结合模拟退火及淬火技术, 系统研究了小尺寸铝团簇 Al_n (n = 13—32) 的熔化行为. 模拟结果表明: 除个别尺寸 (Al₁₃ 和 Al₁₉) 外, 团簇熔化过程比热曲线普遍呈现杂乱无规 (无明显单峰) 现象, 这与实验观测小 Al 团簇比热普遍无规的结果完全一致. 通过分析不同温度点上团簇淬火构型的势能分布图给出了小 Al 团簇比热呈现无规或有规现象的成因. 对于比热无规团簇, 可以利用原子等价指数判断给出团簇熔点, 所得团簇熔点随团簇尺寸的变化趋势与实验观测结果完全一致.

关键词: Gupta 势, 团簇, 分子动力学, 熔化

PACS: 31.15.xv, 36.40.-c, 64.70.Nd

DOI: 10.7498/aps.62.193104

1 引言

团簇, 作为几个到数千万个原子、分子或离子的聚集体, 以其独特的物理化学性质而受到人们的广泛关注^[1-4]. 由于金属团簇的熔化特性对微电子器件和纳米催化剂的性能有重要影响, 所以近几十年来人们对金属团簇的熔化行为进行了大量的实验和理论研究^[5-8]. 对团簇熔化行为的实验研究揭示出团簇熔化行为明显不同于晶体熔化: 团簇熔点通常随着尺寸 (团簇所含原子数) 的减小而降低, 并且伴随有明显的预熔化区间; 在团簇尺寸较小时, 其熔化行为还显示出明显的尺寸效应; 此外, 对小尺寸 (包含 10—30 个原子) 锡团簇, 实验还观测到团簇熔点高于锡晶体的熔点^[9]. 在理论研究方面, 分子动力学模拟方法已成为深入了解团簇动力学性质的有力工具. 在分子动力学模拟中, 原子间相互作用势函数的选取尤为重要. 近几十年来, 人们发展了不同的相互作用势, 如两体 Lennard-Jones 势、Morse 势及多体势如 Gupta 势, Sutton-Chen 势

等, 这些势都可以很好地描述各自适合团簇体系的热力学性质^[10-14].

三价金属铝晶体具有优良的导电导热性能和优异的延展性, 已被广泛运用于社会生产实践中, 而对铝团簇的研究也揭示出其一系列奇特性质, 如极小尺寸时铝团簇的铁磁性^[15], Al₁₃⁻ 的超稳定性及其作为未来团簇组装材料的潜力^[16] 及优良的催化性能^[17] 等. 近年来, Jarrold 小组对于中小尺寸 Al_n (n < 200) 团簇的熔化行为进行了大量的实验研究, 在小尺寸时 (n < 50) 观测到绝大多数 Al_n 团簇熔化比热曲线普遍呈现杂乱无规 (无明显单峰) 现象^[8,18], 所测量团簇熔点体现出非常明显的尺寸效应 (如在 n = 25—50 范围内团簇熔点差值变化范围超过 500 K^[8]), 体现出小尺寸铝团簇的奇特熔化行为, 对于这种小尺寸 Al 团簇出现奇特熔化行为的缘由作者进行了可能的阐述及解释, 但仍然缺乏原子层次上动力学行为的具体描述 (如分子动力学模拟研究).

本文基于 Gupta 原子间相互作用多体势运用分子动力学方法同时结合模拟退火及淬火技术, 系

* 国家自然科学基金 (批准号: 10864005, 11164029) 和新疆维吾尔自治区自然科学基金 (批准号: 2011211A008) 资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: dhm@xju.edu.cn

统模拟研究了小尺寸铝团簇 Al_n ($n = 13-32$) 的熔化特性, 通过分析团簇淬火结构的势能分布图、给出了小尺寸铝团簇比热曲线呈现有规或无规现象的成因, 得到了与实验观测一致的小铝团簇熔点随团簇尺寸的变化趋势, 体现出 Gupta 原子间相互作用势函数在描述小 Al 团簇熔化行为方面的有效性. 同时, 预测了若干包含十多个原子的小铝团簇具有高于铝晶体的熔点.

2 势模型和计算方法

2.1 势函数

团簇中原子间的相互作用从根本上决定着团簇的动力学行为, 本文研究小 Al 团簇其原子间相互作用势采用半经验的 Gupta 多体势函数描述. Gupta 势是基于紧束缚模型二阶矩近似的嵌入原子势, 这种多体势已被广泛应用于研究金属及合金团簇的几何结构^[19,20]及动力学性质^[21]. Gupta 势由原子间 Born-Mayer 形式的相互作用排斥项和含多体效应的吸引项组成, 形式如下:

$$V = \sum_i \left(\sum_{j(\neq i)} A \exp \left[-p \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right] - \sqrt{\sum_{j(\neq i)} B^2 \exp \left[-2q \left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right]} \right), \quad (1)$$

其中 r_{ij} 为 i, j 原子间距. r_0 是该原子的特征长度 (文中选为 Al 晶体最近邻原子间距), A 是衡量原子间排斥强度的量, B 是有效跳跃积分, 通常只与原子类别有关. 本文研究 Al 团簇其 Gupta 势参数为 $A = 0.1221$ eV, $B = 1.316$ eV, $p = 8.612$, $q = 2.516$ 及 $r = 2.86$ Å. 这些参数是通过拟合块体材料的束缚能、晶格常数、体弹模量及弹性扭转常数而得到的^[22].

2.2 分子动力学

本文采用恒温分子动力学 (molecular dynamics, MD) 方法, 温度由 Berendsen 热浴控制^[23], 采用速度 Verlet 算法积分牛顿运动方程, 积分牛顿方程时间步长取为 1 fs, 从某一初始稳定结构出发 (该稳定结构可由分子动力学模拟退火得到), 模拟计算了 Al_n ($n = 13-32$) 团簇的熔化行为. 具体过程如下:

1) 由分子动力学退火方法得到 Al_n ($n = 13-32$) 团簇的初始稳定结构. 具体步骤如下: 对任一

Al_n ($n = 13-32$) 团簇初始稳定结构 (如可由随机数结合最速下降法得到) 直接升温至 1200 K (确保团簇处于类液态), 再进行缓慢降温的分子动力学退火过程, 降温直至 200 K (确保团簇处于类固态), 降温过程温度间隔取为 20 K, 每个温度点进行 1×10^6 步 MD 模拟, 再对 200 K 时最终结构作最速下降法弛豫至稳定结构. 2) 从如上退火所得初始稳定结构出发, 作分子动力学升温模拟, MD 升温过程中, 每个温度点进行 5×10^6 步 MD 模拟. 模拟温度范围取为 200 K 到 1200 K, 温度间隔选为 20 K. 3) 伴随 MD 升温过程进行 MD 淬火过程, 具体步骤为: 在每个温度点上每 5×10^4 MD 步保留一个 Al_n ($n = 13-32$) 团簇构型 (即每个温度点上提取了 100 个团簇结构), 对所提取团簇结构进行淬火 (即利用最速下降法将该结构弛豫至势能曲面邻近稳定点) 得到稳定结构 (称为淬火结构), 记录所有淬火结构及其能量 (即可得到全部淬火结构的势能分布图).

2.3 计算物理量

在每个温度点上计算了体系的 Lindemann 因子 (即均方根键长涨落, δ)、比热 (C_v)、及原子等价指数 (atomic equivalence index, AEI).

每个温度点上团簇的 Lindemann 因子按下式计算:

$$\delta = \frac{1}{N} \sum_i \delta_i, \quad \delta_i = \frac{1}{N-1} \sum_{j(\neq i)} \frac{(\langle r_{ij}^2 \rangle_T - \langle r_{ij} \rangle_T^2)^{1/2}}{\langle r_{ij} \rangle_T}. \quad (2)$$

此处 $\langle \dots \rangle$ 表示热力学统计平均, r_{ij} 为 i, j 原子间距. 体系比热由下式计算:

$$C_v = \frac{\langle E_t^2 \rangle_T - \langle E_t \rangle_T^2}{2Nk_B T^2}, \quad (3)$$

其中 k_B 为 Boltzmann 常数, E_t 为体系的总能, T 为体系的温度.

在熔化过程中, 为了更加细致的研究不同温度点上团簇结构随时间的变化, 我们计算了原子等价指数^[24](AEI), 它包含所有原子的结构信息, 定义如下:

$$\sigma_i(t) = \sum_j |r_i(t) - r_j(t)|. \quad (4)$$

这里 $r_i(t)$ 是 i 原子在 t 时刻的位置. 在给定温度点上对铝团簇在 5 ns 的总模拟时间段内每 1 ps 提取一次团簇构型 (坐标) 即可得到团簇的 AEI 图.

3 结果、分析与讨论

3.1 团簇的退火结构

图 1(a), (b), (c) 分别给出 $Al_n (n = 13, 18, 19)$ 团簇的 MD 退火结构, 同图下方也标出了相应结构的总(结合)能. 图 1 所示结构亦为相应团簇的基态结构(详见后述). 图 1(a) 所示 Al_{13} 基态几何结构为具有 I_h 高对称性的完整二十面体结构, 而图 1(c) 所示 Al_{19} 基态结构可视为由两个二十面体 Al_{13} 相互嵌套构成(具有 D_{5h} 对称性), 而 Al_{18} 基态几何(图 1(b) 所示) 则与其它二者不同, 其对称性不高(具有 C_{2v} 对称性), 但其能量较 Al_{19} 基态(图 1(c) 所示) 去除一个顶端(或底端)原子所得稳定构型(具有 C_{5v} 对称性, 能量为 -47.6843 eV) 低约 0.0459 eV.

3.2 团簇的熔化行为

在团簇的熔化过程中通常用来描述团簇的熔化过程、表征团簇熔点的物理量有 Lindemann 因子及比热, 据此判断团簇熔点的方法有两类: 一类是根据比热峰值对应的温度点来判断^[1]; 另一类是根据 Lindemann 因子定义, 将 Lindemann 因子初

始饱和值对应的温度点定义为团簇的熔点. 在多数情况(对较大尺寸团簇, 如包含 50 原子以上团簇) 下这两种方法得出的团簇熔点是相同的, 但是对于小尺寸团簇(如包含 30 原子以下团簇、且假设团簇比热呈现完好单峰) 二者所得结果却不一致(不相同), 此时存在比热峰值对应的温度点相对于 Lindemann 因子初始饱和值对应的温度点明显滞后的现象^[25], 即比热峰值对应的温度点明显高于 Lindemann 因子初始饱和值对应的温度点, 在我们此前对部分中小尺寸 Co 团簇的分子动力学模拟研究中^[11], 借助于分析团簇原子等价指数, 对于存在如上滞后现象的小尺寸团簇(如 Co_{13}) 仍然可以根据比热峰值(而非 Lindemann 因子初始饱和值) 对应的温度点得到团簇熔点.

图 2 给出计算所得各 $Al_n (n = 13-32)$ 团簇熔化过程中比热随温度的变化关系. 由该图可见, 对 $Al_n (n = 13-32)$ 团簇, 只在个别情形 ($n = 13, 19$) 下团簇比热曲线呈现完好单峰(此时可根据比热峰值给出团簇熔点), 而大多数情形下团簇比热均呈现无规(无明显单峰) 现象, 这与实验观测小 Al 团簇比热普遍无规的结果完全一致.

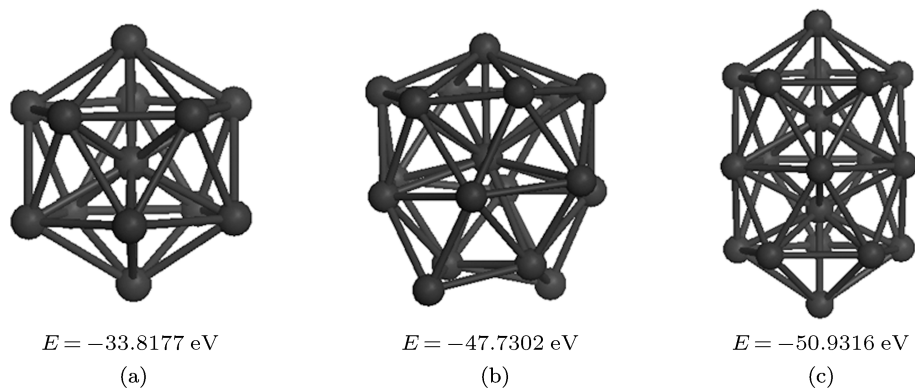


图 1 Al_{13} (a), Al_{18} (b) 和 Al_{19} (c) 团簇的退火稳定结构(基态结构), 下方标注 (E) 为相应结构总能量

为了探究小铝团簇比热曲线普遍呈现无规现象的成因, 以 Al_{13} , Al_{18} 和 Al_{19} 团簇为例, 考察不同温度点上团簇淬火构型的势能分布图. 图 3 给出 $Al_n (n = 13, 18$ 及 $19)$ 团簇的比热 (C_V), Lindemann 因子 (δ), 淬火结构势能分布 (E) 及淬火结构中基态出现百分比 (R) 随温度的变化关系. 团簇比热变化由能量变化引起, 而能量变化与团簇结构变化密切相关, 从根本上追究团簇比热随温度的变化行为需要了解随温度改变时团簇结构在其势能面上的演化行为. 图 3(b), (d), (f) 分别给出 Al_{13} , Al_{18} 和

Al_{19} 团簇在不同温度点上淬火构型的势能分布图, 其中 Al_{18} 团簇(比热无规) 明显体现出不同于其他二者 (Al_{13} 和 Al_{19} 团簇, 比热有规) 的势能分布. 对 Al_{13} 团簇, 其淬火构型势能分布图(图 3(b)) 表明在团簇整体熔化前的很长一段温度范围内, 团簇结构主要处在其势能曲面上基态附近(淬火构型绝大多数为基态), 在开始熔化时其淬火构型中基态比率才开始有明显的降低, 团簇结构也开始出现从有序到无序的明显转变, 体现出类如晶体熔化的一般特征.

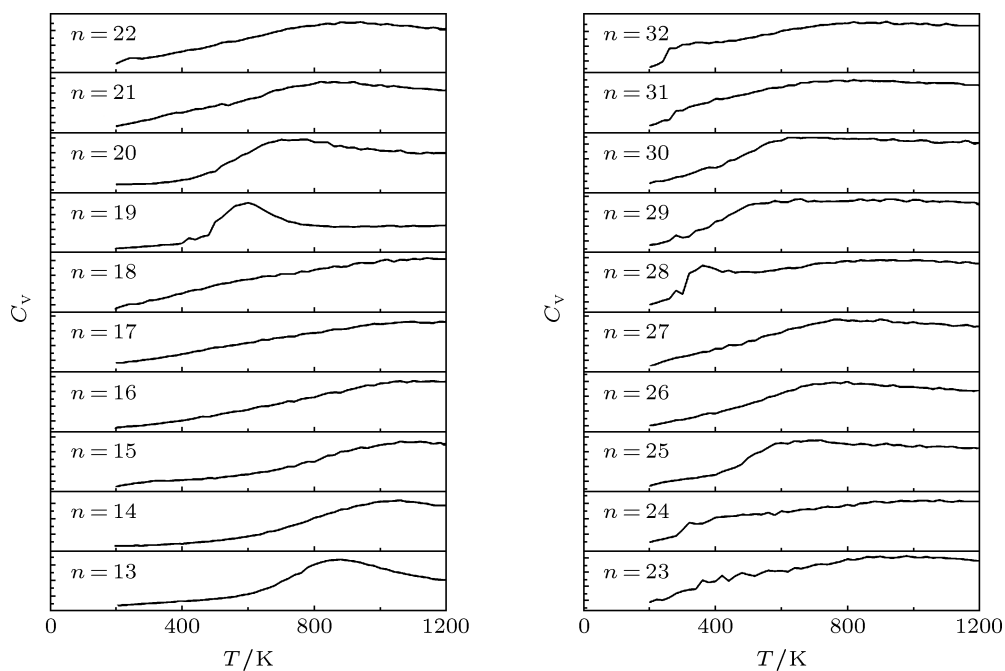


图2 $Al_n(n=13-32)$ 团簇比热 (C_V) 随温度 (T) 的变化关系

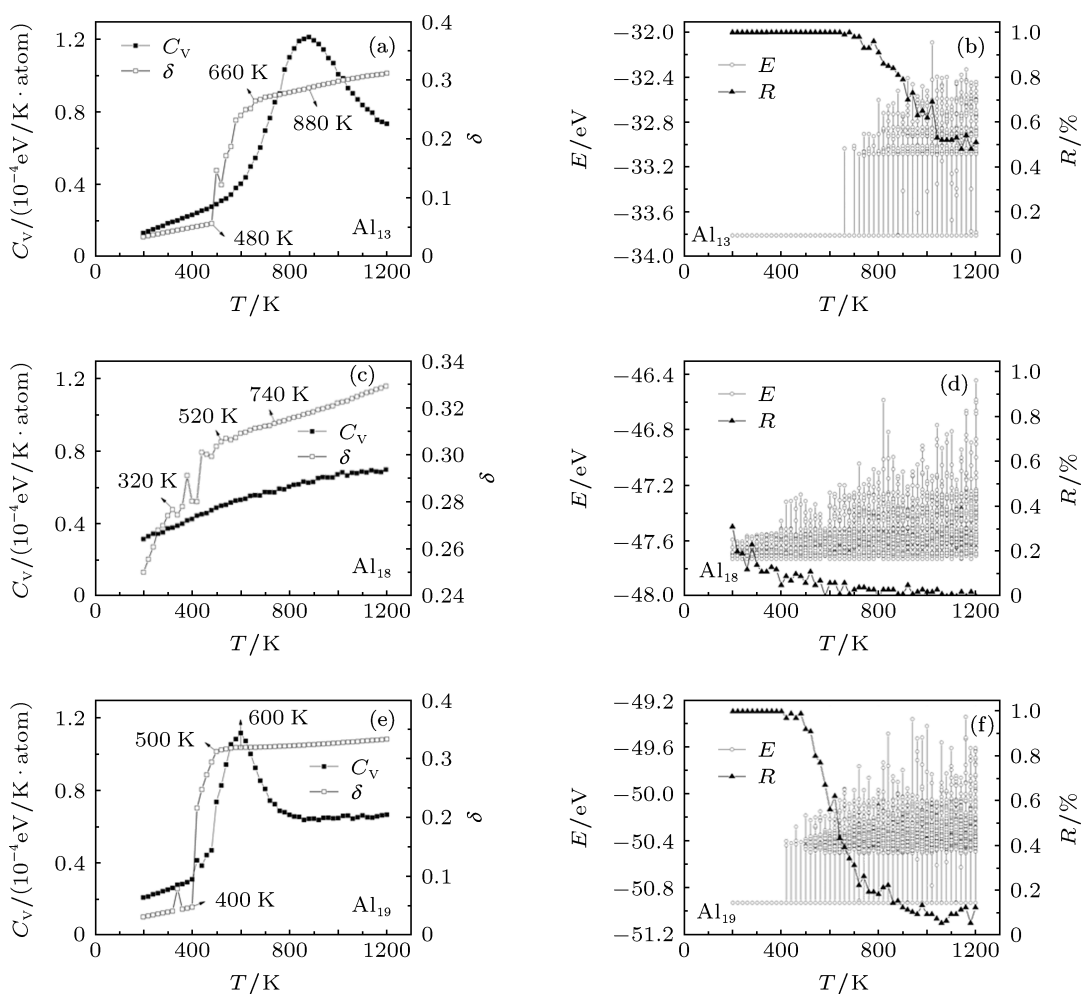


图3 $Al_n(n=13,18$ 及 $19)$ 团簇的比热 (C_V)、Lindemann 因子 (δ)、淬火结构势能分布 (E) 及淬火结构中基态出现百分比 (R) 随温度的变化关系

对 Al_{19} 团簇, 其熔化过程中结构变化行为总体上与 Al_{13} 团簇相类似, 只是在开始熔化时其淬火构型中基态比率降低的更加显著. 对 Al_{18} 团簇, 其熔化行为与 Al_{13} (Al_{19}) 显著不同, 在其远未熔化时 (Al_{18} 团簇熔点为 740 K, 这可由分析其原子等价指数得出, 详见后述) 团簇淬火构型中基态比率就不占优势 ((图 3(d)), 已经体现出众多结构的相互竞争, 即在团簇的熔化过程中, 不会出现团簇结构从有序到无序的显著改变, 相应地团簇比热曲线不会出现狭窄单峰而呈现出杂乱无规的现象 ((图 3(c)). 对于其他比热曲线普遍无规的小铝团簇 (图 2 所示), 其成因与 Al_{18} 相同. 图 4 给出了 Al_{27} 团簇的淬火结构势能分布 (E) 及淬火结构中基态出现百分比 (R) 随温度的变化关系, 可见, 与 Al_{18} 类似, 在较低的温度 (如 200 K) 时, Al_{27} 团簇的淬火结构中就出现了多种结构的相互竞争, 伴随温度升高参与相互竞争的结构更趋于多样化, 在有限的温度变化范围内, 并不出现单一结构 (基态结构) 占据统治地位的情形, 从而导致团簇比热呈现无规现象.

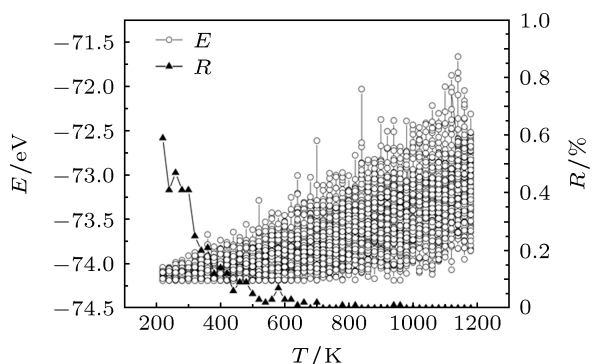
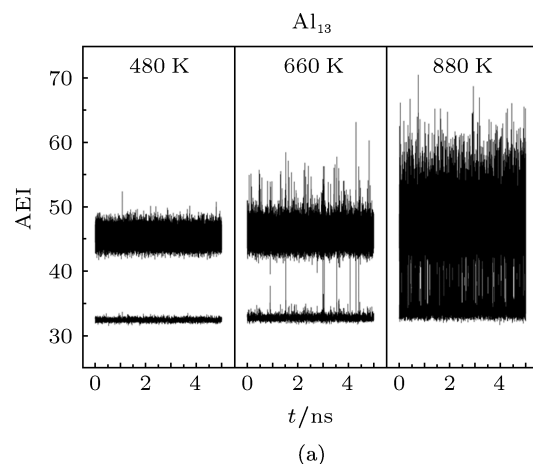


图 4 Al_{27} 团簇的淬火结构势能分布 (E) 及淬火结构中基态出现百分比 (R) 随温度的变化关系

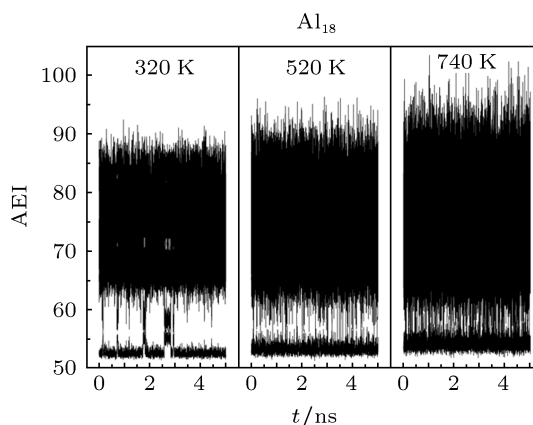
如前所述, 对于小尺寸团簇 (如含 30 原子以下), (在团簇比热曲线有规时) 会出现比热峰值对应的温度点相对于 Lindemann 因子初始饱和值对应的温度点明显滞后的现象, 这一点在本文所研究 Al_{13} 及 Al_{19} 团簇中也有明显体现. 对 Al_{13} 团簇 (见图 3(a) 所示), 其比热峰值对应的温度点为 880 K, 而其 Lindemann 因子初始饱和值对应温度点为 660 K, 二者相差 220 K. 对于 Al_{19} 团簇, 这种滞后现象虽然不如 Al_{13} 明显, 但仍然有 100 K 的差别 ((图 3(e)).

对于比热无规团簇, 已不能根据比热来判断团簇熔点, 但仍然可以根据团簇原子等价指数 (AEI) 来分析描绘团簇的熔化行为并给出团簇熔点. AEI

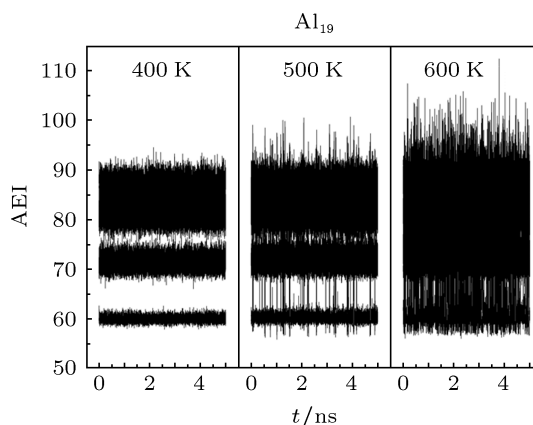
可以提供团簇熔化过程中各个原子的动力学信息, 根据 AEI 也可以判断团簇的熔点: 在温度很低时团簇远未熔化、仍处于有序结构 (各原子只在平衡位置附近做微小振动), 各原子相互区分明显、团簇 AEI 曲线有明显分区, 团簇处于类固态; 当团簇完全熔化时, 各原子之间已无明显区分, AEI 曲线模糊无分区; 而在团簇处于固液共存态时, AEI 仍可分辨出分区现象.



(a)



(b)



(c)

图 5 不同温度时 Al_n ($n = 13, 18$ 及 19) 团簇的原子等价指数曲线图

图 5 给出若干不同温度时 Al_n ($n = 13, 18$ 及 19) 团簇的原子等价指数曲线. 对于 Al_{13} 团簇, 在 $200\text{--}480\text{ K}$ 之间其热容与 Lindemann 因子都平缓变化 (图 3(a)), 在该区域内团簇结构无明显变化, 还是基于二十面体基态结构的畸变, 从图 5(a) 可看出此时团簇 AEI 显示两层明显分区 (对应中心及表面两类原子), 该温度范围内团簇处于类固态. 480 K 之后, 随温度增加体系 Lindemann 因子显著变化, 在 660 K 时, Lindemann 因子达到饱和, 但由图 5(a) 可见其 AEI 仍有明显分区, 而此时比热峰值也未显露, 出现了如上所述团簇比热峰值相对于 Lindemann 因子初始饱和和值滞后的现象. 我们认为, 这种滞后现象主要来源于二十面体 Al_{13} 团簇的高的动力学稳定性: 尽管温度逐渐升高, 但 Al_{13} 团簇仍基本处于势能曲面上基态及基态邻近的区域, 这一点可由图 3(b) 明显看出: 在 660 K 尽管 Lindemann 因子已达到饱和, 但团簇淬火构型仍基本处于基态. 到 880 K 时比热峰值出现, 对应 AEI 已无明显分区 (图 5(a)), 此时 Al_{13} 团簇完全熔化, 该温度点即为 Al_{13} 团簇的熔点. 可见, 对于 Al_{13} 团簇, 两种方法 (比热峰值及 AEI) 给出的熔点是一致的.

Al_{18} 团簇熔化行为与 Al_{13} 团簇显著不同. 与 Al_{13} 团簇比热曲线呈现明显单峰 (图 3(a)) 不同, Al_{18} 团簇比热变化无规 (无单峰, 图 3(c)). 此时, 已不能根据比热变化来判断团簇熔点, 但仍然可以通过分析团簇 AEI 曲线 (图 5(b)) 得到团簇熔点. Al_{18} 团簇 Lindemann 因子初始饱和值位于 520 K , 此时团簇 AEI 曲线仍有明显分区, 团簇处于预熔化状态, 到 740 K 时团簇 AEI 曲线模糊无分区, 团簇完全熔化开始, 该温度即为 Al_{18} 团簇的熔点. 对于 Al_{19} 团簇, 尽管只是在 Al_{18} 团簇的基础上增加了一个原子, 但二者熔化行为 (比热曲线) 却截然不同. Al_{19} 团簇的熔化行为与 Al_{13} 团簇相类似: 在 Lindemann 因子达到初始饱和 (500 K) 时, 其 AEI 曲线仍可辨别明显分区 (图 5(c)), 此时团簇仍处于预熔化阶段; 到 600 K 时, 团簇完全熔化, 此时 AEI 曲线模糊无分区, 该温度点即为 Al_{19} 团簇熔点.

对于 Al_n ($n = 13\text{--}32$) 团簇, 多数情形下团簇比热曲线均呈现无规, 此时如同 Al_{18} 团簇, 均可以根据 AEI 曲线给出其熔点. 图 6 给出模拟所得 Al_n ($n = 13\text{--}32$) 团簇熔点随尺寸的变化关系, 作为对比, 同图中也给出了近来实验测量小铝团簇 (包含 25 原子以上) 的熔点以及 Al 晶体熔点. 由图可见, 在实验测量范围内 ($n = 25\text{--}32$), 尽管计算值均

明显低于实验观测值, 但计算所得 Al 团簇熔点随尺寸的变化关系与实验测量结果完全一致, 这说明了 Gupta 原子间多体势在描述小铝团簇熔化行为方面的有效性. 另一方面, 模拟结果表明 (图 6 所示), 若干包含 10 多个原子的 Al_n ($n = 13\text{--}17$) 团簇具有很高的熔点, 其熔点值接近于甚至高于 Al 晶体熔点 (933 K). 这种极小尺寸团簇具有高过晶体的熔点对于小锡团簇已在实验上被观测到 (包含 $10\text{--}30$ 个原子的小锡团簇的熔点高于锡晶体熔点^[9]). 考虑到模拟结果均明显小于实验测量值, 我们推测, 包含十多个原子的铝团簇 (如 Al_n , $n = 13\text{--}17$) 也具有高于铝晶体的熔点.

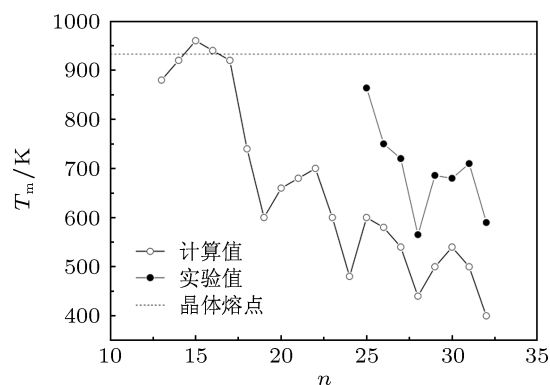


图 6 Al_n ($n = 13\text{--}32$) 团簇的熔点 (T_m) 随团簇尺寸 (n) 的变化关系

4 结论

本文采用恒温分子动力学方法结合模拟退火及淬火技术系统研究了小尺寸 Al_n ($n = 13\text{--}32$) 团簇的熔化特性. 模型采用半经验的 Gupta 原子间多体相互作用势, 通过团簇淬火构型的势能分布具体分析了小尺寸铝团簇熔化过程中其结构在势能面上的演化行为. 模拟结果表明: 除个别尺寸 (Al_{13} 和 Al_{19}) 外, 团簇的比热曲线呈现普遍无规 (无明显单峰) 现象, 这与实验观测小铝团簇比热曲线普遍无规的结果完全一致. 通过分析不同温度点上团簇淬火构型势能分布图可以给出团簇比热曲线有规或无规的成因. 对于比热有规 (出现完好单峰) 团簇 (如 Al_{13} 及 Al_{19}), 其基态构型具有很高的动力学稳定性: 在团簇完全熔化前, 团簇构型主要处在势能曲面上基态附近, 基态结构对团簇熔化行为有显著影响. 而对于多数比热无规团簇, 在完全熔化前的相当温度范围内就体现出团簇多种构型的相互竞争, 团簇基态结构对其熔化行为并无显著影响. 对于比热无规小尺寸团簇, 尽管不能由比热确定其熔

点,但仍然可以通过分析团簇原子等价指数来给出团簇熔点. 计算所得 $Al_n(n=25-32)$ 团簇熔点随尺寸变化趋势与实验观测结果完全一致. 此外,我们

推测,包含十多个原子的小铝团簇具有高于铝晶体的熔点.

-
- [1] Wang G H 2003 *Cluster Physics* (Shanghai: Shanghai Scientific and Technology Press) p1-9 (in Chinese) [王广厚 2003 团簇物理学(上海:上海科学技术出版社)第1—9页]
- [2] Li G J, Wang Q, Li H T, Wang K, He J C 2008 *Chin. Phys. B* **17** 3343
- [3] Aguado A, López J M 2005 *Phys. Rev. B* **72** 205420
- [4] Jesser W A, Shneck R Z, Gile W W 2004 *Phys. Rev. B* **69** 144121
- [5] Cawkwell M J, Nguyen-Manh D, Pettifor D G, Vitek V 2006 *Phys. Rev. B* **73** 064104
- [6] 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]
- [7] Duan H M, Ding F, Rosén A, Harutyunyan A R, Curtarolo S, Bolton K 2007 *Chem. Phys.* **333** 57
- [8] Neal C M, Starace A K, Jarrold M F 2007 *Phys. Rev. B* **76** 054113
- [9] Shvartsburg A A, Jarrold M F 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 2530
- [10] Alavi S, Thompson D L 2006 *J. Phys. Chem. A* **110** 1518
- [11] Lu S, Zhang J, Duan H 2009 *Chem. Phys.* **363** 7
- [12] Doye J P K 2006 *Comp. Mater. Sci.* **35** 227
- [13] Liu Z L, Cai L C, Chen X R, Jing F Q 2008 *Phys. Rev. B* **77** 024103
- [14] Verstraete M J, Charlier J C 2005 *Appl. Phys. Lett.* **86** 191917
- [15] Cox D M, Trevor D J, Whetten R L, Rohlfing E A, Kaldor A 1986 *J. Chem. Phys.* **84** 4651
- [16] Gong X G, Kumar V 1993 *Phys. Rev. Lett.* **70** 2078
- [17] Shimojo F, Ohmura S, Kalia R K, Nakano A, Vashishta P 2010 *Phys. Rev. Lett.* **104** 126102
- [18] Neal C M, Starace A K, Jarrold M F, Joshi K, Krishnamurty S, Kanhere D G 2007 *J. Phys. Chem. C* **111** 17788
- [19] Michaelian K, Rendón N, Garzón I L 1999 *Phys. Rev. B* **60** 2000
- [20] Rodríguez-López J L, Aguilera-Granja F, Michaelian K, Vega A 2003 *Phys. Rev. B* **67** 174413
- [21] Zhang W, Zhang F, Zhu Z 2006 *Phys. Rev. B* **74** 033412
- [22] Cleri F, Rosato V 1993 *Phys. Rev. B* **48** 22
- [23] Berendsen H J C, Postma J P M, van Gunsteren W F, DiNola A, Haak J R 1984 *J. Chem. Phys.* **81** 3684
- [24] Bonai-Koutecký V, Jellinek J, Wiechert M, Fantucci P 1997 *J. Chem. Phys.* **107** 6321
- [25] Liu J T, Duan H M 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 4826 (in Chinese) [刘建廷, 段海明 2009 物理学报 **58** 4826]

Molecular dynamical simulations of the melting properties of Al_n ($n = 13\text{—}32$) clusters*

Li Chun-Li Duan Hai-Ming[†] Kerem Mardan

(College of Physical Science and Technology, Xinjiang University, Urumqi 830046, China)

(Received 26 March 2013; revised manuscript received 1 July 2013)

Abstract

Based on the Gupta-type semi-empirical inter-atomic many body potential, the melting properties of Al_n ($n = 13\text{—}32$) clusters are systematically investigated by using the molecular dynamics method combined with the simulated annealing and quenching techniques. Our results show that, except for several sizes (Al_{13} and Al_{19}), in general the heat capacity curves all are in disorder (no obvious single-peak), which are consistent with the experimental observations that small aluminum clusters have messy heat capacity curves in the melting process. Reasons for the different melting behaviors (whether they exhibit regular or irregular heat capacity curves) of these small Al clusters can be explored by analyzing the energy distributions of the simulated quenching structures of these clusters at different temperatures. For the clusters with disordered heat capacity curves one can obtain the melting points from analyzing the atomic equivalence indexes of those clusters, and the variations of the calculated melting points of the aluminum clusters with increasing cluster size are in agreement with the experimental observations.

Keywords: Gupta potential, cluster, molecular dynamics, melting

PACS: 31.15.xv, 36.40.-c, 64.70.Nd

DOI: 10.7498/aps.62.193104

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10864005, 11164029) and the Natural Science Foundation of Xinjiang Uyghur autonomous region of China (Grant No. 2011211A008).

[†] Corresponding author. E-mail: dhm@xju.edu.cn