

文章编号: 1000-0364(2004)04-0613-04

纳米铜团簇扩散性质研究*

杨全文¹, 朱如曾^{1**}, 文玉华²

(1. 中国科学院力学研究所非线性力学国家重点实验室, 北京 100080; 2. 厦门大学物理系, 厦门 361005)

摘要: 本文通过分子动力学模拟研究了纳米铜团簇的自扩散性质, 结果表明 Nc8949 铜团簇自扩散系数随温度的升高而增大, 在温度为 1 000 K 时纳米铜团簇的扩散系数随团簇半径的倒数基本呈线性增加。同时指出在常温下团簇几乎无扩散行为, 而某些文献中关于常温下晶粒扩散分子动力学模拟结果是模拟体系宏观转动造成的虚假现象。

关键词: 铜团簇; 扩散性质; 分子动力学

中图分类号: O561.2、O791 **文献标识码:** A

Study on diffusion of Cu nanoclusters

YANG Quan-wen¹, ZHU Ru-zeng¹, WEN Yu-hua²

(1. State Key Laboratory for Nonlinear mechanics, Institute of mechanics, Chinese Academy of science, Beijing 100080, P. R. China;

2. Department of Physics, Xiamen University, Xiamen 361005, P. R. China)

Abstract: BY molecular dynamic simulation on the self-diffusion properties of Cu nanoclusters, we found the diffusion coefficients of copper nanoclusters Nc8949 increase with the increasing temperature and increase with reciprocals of their radii approximately at 1 000 K. At the same time, we conclude that nanoclusters will not diffuse at room temperature, and the molecular dynamics simulation results of some paper, which support evident diffusion of nano-grains at the same temperature, were a false appearance caused by macro-rotation of system in simulation.

Keywords: Cu nanocluster; Diffusion property; Molecular dynamics

1 引言

近年来, 纳米尺度材料以其独特的热学、电学和磁学性质引起人们广泛的关注^[1], 而且纳米团簇扩散性质的研究对于纳米尺度下的电子器件和催化剂的开发和应用具有积极的意义^[2,3]。纳米团簇表面原子由于配位数减少, 具有较高的能量,

从而使其更容易扩散, 本文采用分子动力学方法 (Molecular Dynamics Simulation Methods, 简称 MD), 模拟研究在高温时团簇原子自扩散行为, 探讨温度和尺寸对团簇扩散性质的影响, 并指出一些文献对纳米团簇扩散的分子动力学模拟中易犯的错误。

* 收稿日期: 2004-02-19

基金项目: 国家自然科学基金(10172088); 中国科学院知识创新工程重要方向(KJ951-A1-102)资助项目

作者简介: 杨全文(1969-), 男, 安徽滁州, 博士研究生, 研究方向: 纳米力学, E-mail: yangqw@lnm.imech.ac.cn。

** 通讯联系人: zhurz@lnm.imech.ac.cn

2 计算机模拟

2.1 分子动力学方法

本文采用 F-S(Finnis-Sinclair)多体势^[4~6]和 Berendsen 调温调压方法^[7]对纳米铜团簇进行分子动力学模拟,模拟系统压力保持为零,运动方程的积分采用速度形式的 Verlet 算法^[8],团簇的模拟采用自由边界条件,单晶的模拟采用周期边界条件。

模拟团簇“样品”:首先构造大块面心立方铜晶体,以中心的一个原子为球心,以某一半径作球面,选取球面内的原子构成一个近似球形纳米团簇的“样品”。事实上团簇的表面是由一系列的平面组成,构造的理想面心立方晶格的团簇三维图如图 1 所示。

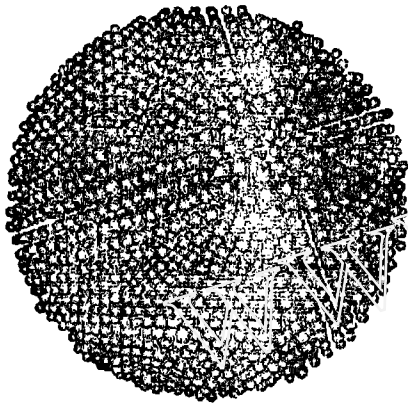


图 1 300 K 时的晶粒(N=6099)位形
Fig.1 Configuration of nanocluster (N=6099) at 300 K

2.2 扩散系数

扩散系数的理论计算公式采用阿瑞纽斯(S. Arrhenius)公式

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{Q}{kT}\right)$$

式中 D_0 为频率因子, Q 是一个原子的激活能。

模拟计算中使用 Einstein 关系计算扩散系数:

$$D = \frac{D_{\text{MSD}}}{6t}$$

式中 D 为扩散系数, D_{MSD} 为晶体中原子的平均平方位移(Mean-Square Displacement (MSD)):

$$D_{\text{MSD}} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N [\vec{r}_i(t) - \vec{r}_{i0}]^2$$

式中 $\vec{r}_i(t)$ 为第 i 个原子在 t 时刻的位置, \vec{r}_{i0} 为

第 i 个原子初始时刻位置。

3 结果和讨论

采用分子动力学方法对构造的原子数为 6 099 的团簇“样品”在 300 K 温度下驰豫 30 ps 后得到的位形作为初始位形,模拟得到 D_{MSD} 随时间的变化情况如图 2 中的 line1, 可以看到 D_{MSD} 不随时间变化,即团簇无扩散行为。对不同尺寸的团簇模拟结果得到同样的结论,所以 300 K 时团簇中的原子没有扩散行为。图 3(即文献[9]图 4)中的原子平均平方位移随模拟时间变化的曲线可以表示为二

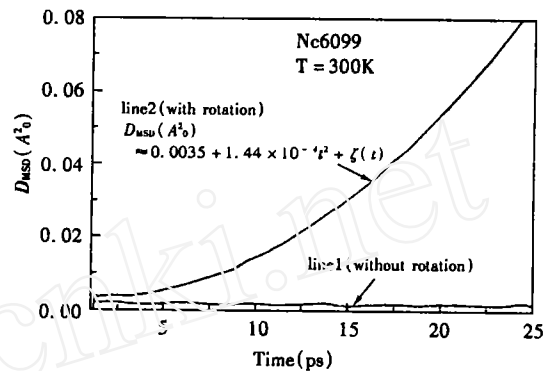


图 2 line1-消除转动的平均平方位移; line2-没有消除转动的平均平方位移

Fig.2 line1 mean-squared displacements without rotation; line 2 - mean-squared displacements with rotation

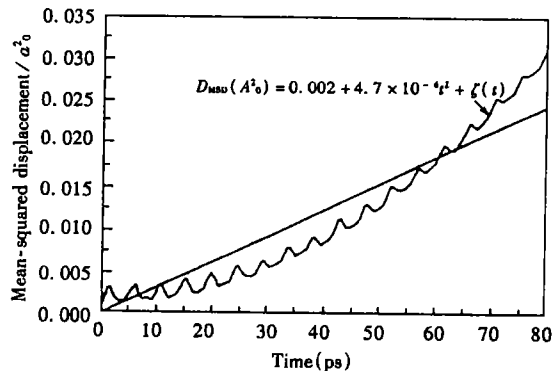


图 3 文献[9]晶粒原子平均平方位移随时间的变化
Fig.3 Mean-squared displacements of nanocluster atoms changing with time(Refs.9)

次曲线、原子振动量及一个随时间作振荡的小量之和,而本文图 2 中的 line1 是水平直线、原子振动量及一个随时间作振荡的小量之和,我们认为这一差别是由如下原因造成的。当赋予模拟体系原子的初始速度时,会带来宏观的平动动量和转动角动量,分子动力学模拟一般都考虑消除宏观平动动

量,对于具有周期边界条件的体系的模拟来说由于角动量表示守恒量,所以不会导致宏观转动量,而对于具有自由边界条件的团簇来说则需要在赋予团簇原子初始速度时,同时需要考虑转动角动量的消除。在扩散行为模拟中,如果不消除转动量则会对原子扩散系数的计算带来很大误差。假设团簇中原子没有扩散行为,但存在转动量和原子的振动,体系绕其转动主轴的角速度为 ω , r_i 为第 i 个原子到主轴的距离,考虑时间 t 较短,忽略原子的振动量可以采用弧长近似代替弦长,即 $|\vec{r}_i(t) - \vec{r}_{i0}| = r_{i0}\omega t$,可以得到平均平方位移为

$$D_{\text{MSD}} = \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (r_{i0}\omega)^2 \right] t^2 + D'(t) + \zeta(t)$$

式中 $D'(t)$ 为原子振动量的贡献, $\zeta(t)$ 为一小的随机量。由此可知平均平方位移为模拟时间二次函数的 D_{MSD} 。我们通过尝试不消除转动来计算 D_{MSD} ,立刻得到该值在常温下近似为时间的二次函数的(图 2 中的 line2)、原子振动量及一个随时间作振荡的小量之和。通过位形的给出也可以看到团簇中的原子确实没有扩散行为。这就是文献[9]模拟得到的 D_{MSD} 表现为也是一个时间的二次函数的原因,相应地文献[9]所得到的 300 K 时晶粒扩散系数和尺寸的关系当然也就是不正确的结果。

事实上,所构造的“球形”团簇在低温下是稳定的,表面原子虽然具有较高的能量,但其跃迁需要的激活能仍然较高,所以在有限的计算机模拟时间内很难观察到团簇表面原子的移动,而随温度的上升,团簇的扩散系数将逐渐最大。由于团簇从表面到内部不同位置原子的能量不同,越接近表面能量越高,所以不同位置原子具有不同的扩散系数。下面我们以团簇 Nc8949 为例来研究团簇的扩散系数随温度的变化情况。

我们将该团簇按径向位置等间距分为 10 层,对各层内的原子在温度为 1 140 K 时的扩散情况进行统计计算,结果如图 4。

可以看到不同径向位置的原子扩散系数不同,越接近表面原子的扩散能力越强,而内部原子基本没有扩散。模拟计算团簇 Nc8949 从 720 K 到 1 200 K 的各个温度下的扩散情况图 5 表明:随温度的升高团簇的自扩散能力迅速增强,对曲线进行线性拟合得到不同温度下团簇 Nc8949 的扩散系

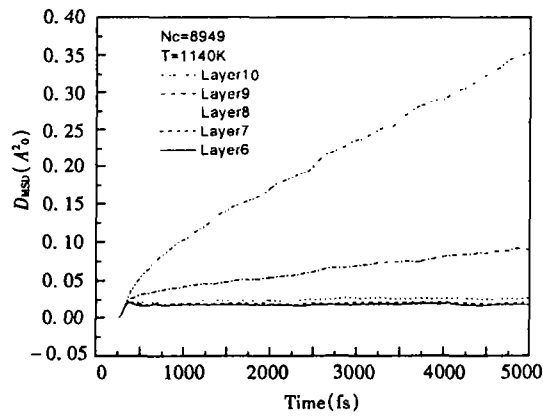


图 4 团簇 Nc8949 中各层原子的扩散情况
Fig. 4 Diffusion of atoms in different layers of cluster Nc8949

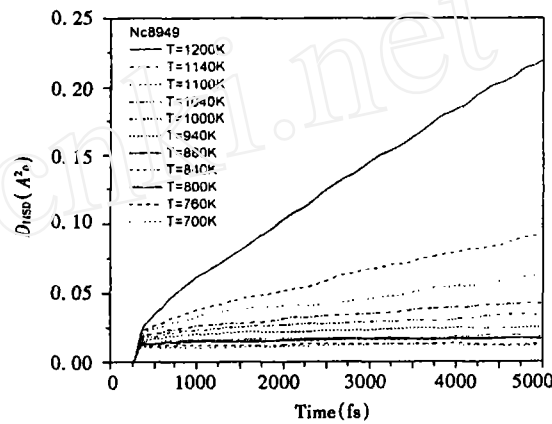


图 5 团簇 Nc8949 不同温度下的扩散情况
Fig. 5 Diffusion of atoms of cluster Nc8949 at different temperature

数 D 。由扩散系数的阿瑞纽斯公式,得到 $\ln D = \ln D_0 + \frac{Q}{k} \left(\frac{-1}{T} \right)$,给出 $\ln D$ 随 $\frac{-1}{T}$ 的变化情况,如图 6。对 720 K 到 1 000 K 的 $\ln D$ 随 $\frac{-1}{T}$ 的变化基本成直线,对其进行拟合,近似得到扩散系数公式: $D(T) = 1.54 \times 10^{-4} \exp \left(\frac{-5550}{T} \right) \text{cm}^2/\text{s}$, 激活能 Q 为 11.0 千卡/摩尔,温度为 300 K 时的扩散系数 D 为 $1.68 \times 10^{-12} \text{cm}^2/\text{s}$,计算得到出现原子扩散一个晶格长度的模拟时间约为 5.8×10^6 个时步,这说明了常温下模拟团簇扩散行为需要太长的计算时间而变得难以实现。

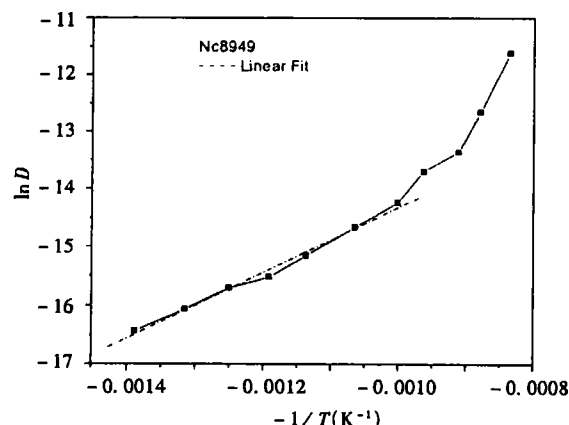


图6 团簇 Nc8949 不同温度下的扩散系数

Fig. 6 Diffusion coefficient of cluster Nc8949 at different temperature

为研究尺寸对团簇扩散系数的影响,我们对温度为 1 000 K 时不同尺寸团簇的扩散行为进行模拟计算,得到团簇的扩散系数随团簇曲率的增加基本成线形上升如图 7,该结果与表面部分原子的体积分数随团簇曲率的增加而增加是相符合的,这进一步说明表面原子在团簇扩散行为中占主要作用。

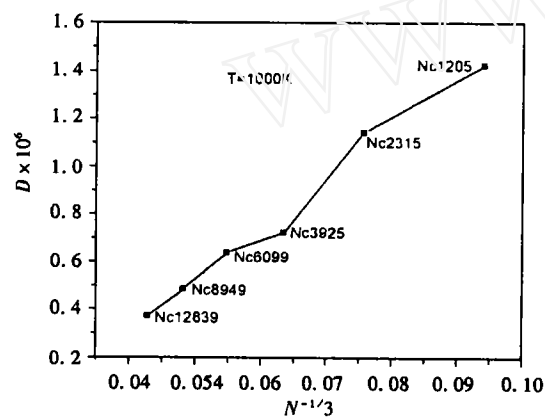


图7 温度为 1 000 K 时不同尺寸团簇的扩散系数随团簇大小的变化

Fig. 7 Diffusion coefficient of cluster changing with its size at 1000 K

4 总结

对纳米团簇的扩散性质的模拟研究得到如下结论:

(1)用分子动力学模拟研究团簇的扩散行为时,必须首先消除宏观转动角动量,纠正了文献[9]

的有关错误;

(2)纳米团簇常温下几乎没有扩散行为;

(3)团簇表面原子具有较强的扩散能力,且在团簇的扩散行为中占主要成分;

(4)团簇原子的扩散系数随温度上升而增加,通过模拟计算近似得到 Nc8949 团簇的扩散系数公式为 $D(T) = 1.54 \times 10^{-4} \exp\left(\frac{-5550}{T}\right) \text{cm}^2/\text{s}$;

(5)在 1 000 K 时,团簇扩散系数基本随团簇半径的倒数线性增加。

参考文献

- [1] Gleiter H. Materials with ultrafine microstructure: Retrospectives and perspectives[J]. Nanostruct. Mater., 1992,1:1~19.
- [2] T. P. Martin. Clusters of atoms and molecules ~ kluwer academic[M]. Boston, 1995.
- [3] P. Jena, S. N. Khanna, B. K. Rao. Proceedings of the science and technology of atomically engineered materials ~ world scientific[M]. New Jersey, 1995.
- [4] Daw M S, Baskes M I. Embedded atom method-derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals[J]. Phys. Rev., 1984, B29: 8 486~8 495.
- [5] Finnis M W, Sinclair J E. A simple empirical n-body potential for transition-metals[J]. Philo. Mag., 1984, A50(1):45~55.
- [6] Ackland G J, Vitek V. Many-body potentials and atom-scale relaxations in noble-metal alloys[J]. Phys. Rev., 1990, B41(15):10 324~10 333.
- [7] Berendsen H J C, Postma J P M, Gunsteren W F V, et al. Molecular dynamics with coupling to an external bath [J]. The Journal of Chemical Physics, 1984, 81: 3 684 ~3 690.
- [8] Swope W C, Anderson H C, Berens P H, et al. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: application to small water clusters [J]. Journal of Chemical Physics, 1982, 76:637~649.
- [9] Wen Y H, Chen Z Z, Wang C Y, et al. Atomic-scale simulation of nano-grains: structure and diffusion properties[J]. Chinese Journal of Atomic and Molecular Physics, 2003, 20:149~152.