

Study of Structure and Melting for (AgCo)₅₆₁ Nanoclusters during Heating Process

Xuyang Xiao, Runping Chen

Engineering Research Center of New Energy Storage Devices and Applications, Chongqing University of Arts and Sciences, Chongqing
Email: xuyxiao@126.com

Received: Jun. 17th, 2017; accepted: Jul. 10th, 2017; published: Jul. 13th, 2017

Abstract

In this work, the Ag and doping clusters during the heating processes were studied using molecular dynamics simulations. Based on the potential-temperature curves, the snapshots are obtained and the structural transitions and melting behavior are analyzed. Our results show an icosahedral structure change during the heating processes of Ag clusters and the temperature of structure change is decreased with the size reduction of clusters. For doping Ag clusters, we found that the structure and property were influenced by the number and doping position of Co atoms in (Ag-Co)₅₆₁ cluster. The structure change temperature of icosahedral is decreased with the increasing Co atoms and increased with center position doping by Co atoms. For a special case, there is an irregular structure by doping Co atoms in outer layer of clusters and the icosahedral structure change is disappear in this cluster. And the melting temperature is decreased by doping Co atoms, but the higher melting temperature is obtained in Co₅₅Ag₅₀₆ by Co center doping.

Keywords

Nanoclusters, Doping, Molecular Dynamics Methods, Structural Changes

(AgCo)₅₆₁ 团簇升温过程中结构与熔化研究

肖绪洋, 陈润平

重庆文理学院, 新型储能器件及应用工程研究中心, 重庆
Email: xuyxiao@126.com

收稿日期: 2017年6月17日; 录用日期: 2017年7月10日; 发布日期: 2017年7月13日

摘要

本文采用分子动力学方法模拟Ag及其掺杂团簇升温过程, 通过平均原子势能曲线、团簇快照图分析团簇

的结构和熔化行为。研究发现Ag团簇在熔化前出现二十面体结构转变, 转变温度随团簇尺寸减小而降低。在(AgCo)₅₆₁掺杂团簇中, Co原子的数量和位置对团簇结构和性质有重要作用: 掺杂Co原子促进(AgCo)₅₆₁团簇的二十面体结构转变, 引起转变温度降低, 且掺杂原子数越多二十面体结构转变温度越低; 中心掺杂团簇的二十面体结构转变温度最高, 而外层掺杂可诱导出无序态异常结构, 导致团簇升温无二十面体结构转变; 掺杂对团簇熔点有影响, 掺杂导致团簇熔点降低, 但在中心位置掺杂55个Co原子引起熔点升高。

关键词

纳米团簇, 掺杂, 分子动力学方法, 结构转变

Copyright © 2017 by authors and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

随着纳米技术的飞速发展, 越来越多的纳米产品进入人们的生产、生活中, 纳米材料已经成为人们研究的热点、重点之一。现有研究范围涉足纳米团簇、纳米线以及纳米薄膜等各个维度, 团簇是多个原子聚集而成的凝聚态物质, 是构成纳米线、纳米薄膜以及块体材料的基本单元, 其研究对纳米材料有重要意义[1] [2] [3]。而金属团簇具备奇异的物理、化学性质, 在电子技术、高效催化、特殊焊接等领域有重要作用。双金属团簇受异质组元协同效应影响, 具有单质团簇没有的特性, 但合金团簇的性质受尺寸、异组分、结构和原子分布影响显著[4]。因此, 人们对双金属团簇的结构与性质开展了深入研究, 在贵金属团簇的研究中发现了壳层、孪生、双面特性等特殊结构。Wang Q 等人在(AgCo)₂₀₁团簇的结构演变研究中发现原子亚表面层偏析诱导出 Ag-Co-Ag 壳层结构[5], 在 Co-Cu 团簇凝固过程中发现 fcc 与 hcp 共存孪生结构[6]; Kim D H 等人在 AgPd 团簇的固液转变研究发现了双面特性结构[7]; 对金、铜、镍等团簇的研究中发现了二十面体结构, 团簇在升温过程中出现二十面体转变行为。结构是影响团簇性质的主要因素, 我们在 Ag-Pd 团簇的研究中发现了原子偏析诱导团簇异常熔化[8] [9] [10]。因此, 本文研究掺杂对 Ag 团簇结构及相变行为的影响。

2. 基本理论与模拟计算

基本理论: 分子动力学方法于 1957 年由 Alder 提出[11], 后经 Rahman、Less、Andersen、Nose 等人逐步发展完善, 现已成为纳米材料的主要研究手段之一。原子间的相互作用势函数是分子动力学理论的核心, 目前已构建了间断势、L-J 势以及多体势等。本文选择适用于贵金属材料的嵌入原子势进行模拟计算, 原子间的相互作用势采用 Zhou 等人给出的形式[12] [13], 团簇总能量计算公式如下:

$$E_{tot} = \sum_i F_i(\rho_{h,i}) + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \phi_{ij}(R_{ij}) \quad (1)$$

$F_i(\rho_{h,i})$ 为嵌入项, 表示原子 i 嵌入到团簇内部时产生的嵌入能, $\rho_{h,i}$ 是由除原子 i 外的所有原子在原子 i 位置处产生的电子密度, $\phi_{ij}(R_{ij})$ 是原子 i 和原子 j 之间的对势, R_{ij} 为两原子间的距离。

模型构建: 在尺寸为 $30a_0 \times 30a_0 \times 30a_0$ 的面心立方体结构 Ag 晶体中心截取外形为截断八面体的 Ag 团簇, 截取原子数量分别为 147、309、561 个, 定义模型中心 13 个原子为第 1 层(核心层), 依次向外各

层原子数为 42、92、162、252，截取的团簇模型在 300 K 弛豫后作为初始模型，弛豫过程共运行 50 万步，时间步长为 1.0 fs。CoAg 团簇模型则采用 Co 原子替换 Ag 原子，并对构建的合金团簇模型进行弛豫。

模拟计算：热力学升温过程模拟采用正则系综(NVT)运行 220 万步，时间步长仍然为 1.0 fs，模拟过程包含预热、升温、热平衡三个阶段。首先在 300 K 预热 20 万步，然后升温到 1200 K，共运行 180 万步，最后在 1200 K 热平衡 20 万步，每 1000 步输出一次运行结果。

3. 计算结果与分析

众所周知，势能是判断材料稳定性的重要参数，材料结构对势能有重要影响，通过势能曲线可以分析材料结构、熔点、热容量等与材料特性息息相关的物理量。现有研究结果表明材料在升、降温过程中，当平均原子势能曲线出现很大跃变时，则出现材料由固体转变为液态的一级相变；当平均原子能曲线无明显跃时，而曲线可以分为斜率不同的两段，即两段曲线的，则体系出现液态与固体的相变，称为二级相变，此时固态为无序结构。本文为了分析团簇升温过程中的结构变化规律，采用平均原子势能随温度变化曲线作为首要判别方式。图 1 描述了不同尺寸 Ag 团簇升温过程中平均原子势能随温度变化曲线，原子数分别为 147、309 和 561，团簇原子分布分别为 3 层、4 层、5 层。

从图中我们能清楚地看出，三个不同尺寸团簇的势能曲线之间存在明显差异。首先，相同温度下的原子平均势能大小有很大差异，平均原子势能随团簇原子层数减少而增高，我们认为这主要是由于团簇的高表面能和大表体比引起。其次，势能曲线随温度升高的变化有很大差异。Ag₃₀₉、Ag₅₆₁ 团簇的势能曲线在升温过程中出现了大幅度的向上跃变，此时团簇熔化，其对应的熔点分别在 758K，837K 附近。在团簇熔化前，Ag₃₀₉、Ag₅₆₁ 团簇的势能曲线出现了明显的向下跃变过程，其跃变点温度分别在 360K 和 622K 附近，势能曲线的异常表明团簇出现了结构变化。对比 Ag₃₀₉、Ag₅₆₁ 团簇的势能曲线，Ag₁₄₇ 团簇的势能曲线出现了异常，既没有出现熔点处的向上跃变，也没出现熔化前的向下跃变。

我们通过团簇的外形和原子分布投影图分析 Ag₁₄₇ 团簇势能曲线的异常以及 Ag₃₀₉、Ag₅₆₁ 团簇熔化前的结构变化。图 2 分别给出了 3 个团簇的初始结构、升温前后的结构(300 K 和 1200 K)和升温过程中势能曲线异常变化处的团簇结构外形图以及相对应的原子分布投影图。从图中可以看出在 300 K 弛豫时不同尺寸的团簇结构发生很大变化，尺寸较大的 Ag₃₀₉、Ag₅₆₁ 团簇的结构为面心立方晶格的截断八面体，而尺寸较小的 Ag₁₄₇ 团簇的结构转变为二十面体。我们借助团簇快照图进一步分析 Ag₃₀₉、Ag₅₆₁ 势能曲线在熔化前的异常变化，从快照图可发现两个团簇在升温过程中均出现二十面体结构转变，转变温度分别为 360 K 和 622 K，Ag₃₀₉ 团簇的转变温度低，Ag₅₆₁ 团簇的转变温度高。由此可分析出二十面体结构的 Ag 团簇势能低于截断八面体结构的势能，二十面体结构具有稳定性更好，从截断八面体结构转变为二十面体结构的温度随团簇尺寸增大而升高。我们认为团簇发生整体结构转变是多原子体系协同运动的结果，而原子数越多所需要的能量越大，所以转变温度越高。

从升温结束后 1200 K 的快照图可看出 3 个团簇均为熔融态，但 Ag₁₄₇ 团簇势能曲线出现异常变化，升温过程中无明显向上跃变，该团簇在熔化过程中发生二级相变。由于该团簇尺寸小，表面原子比重大，低表面能原子随温度升高出现无序分布，导致团簇在固态时的无序度与熔融态相近，引起势能曲线在团簇熔化时异常。

对比分析三个团簇的模拟结果，我们选择 Ag₅₆₁ 团簇作为掺杂团簇的基体，其原因主要为 Ag₅₆₁ 团簇的熔点较高，二十面体结构转变温度较高，团簇为截断八面体固相和二十面体固相的温度范围均较大，通过掺杂调控团簇结构变化范围较宽，有利于增强团簇的应用前景。我们对 Ag₅₆₁ 团簇进行掺杂研究，掺入原子为磁性材料 Co 原子，掺入方式采用原子分层替换法，替换原子数量分别为 13、55，替换位置从内向外分层进行。

图 3 为不同初始结构的 Co₁₃Ag₅₄₈ 团簇升温过程中平均原子势能随温度升高的变化曲线，13 个 Co 从

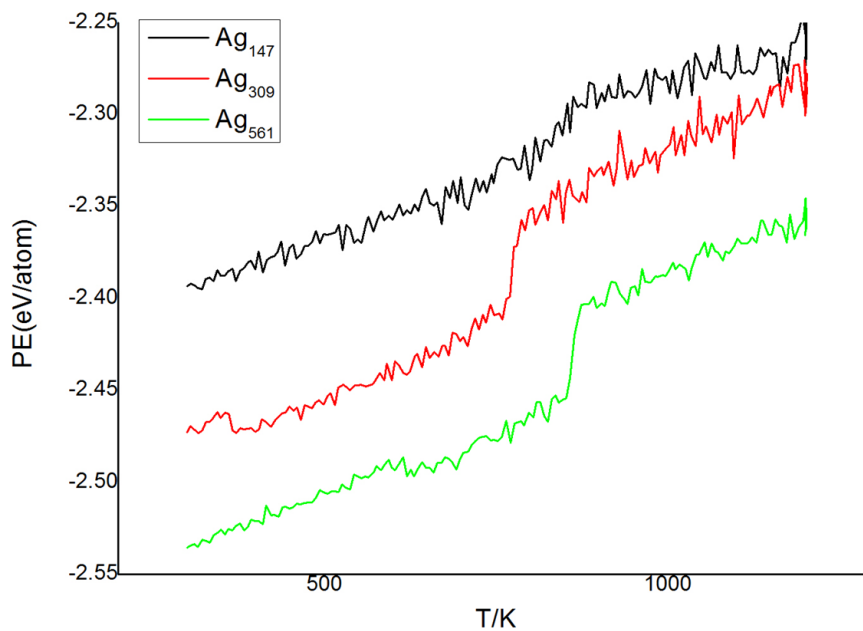
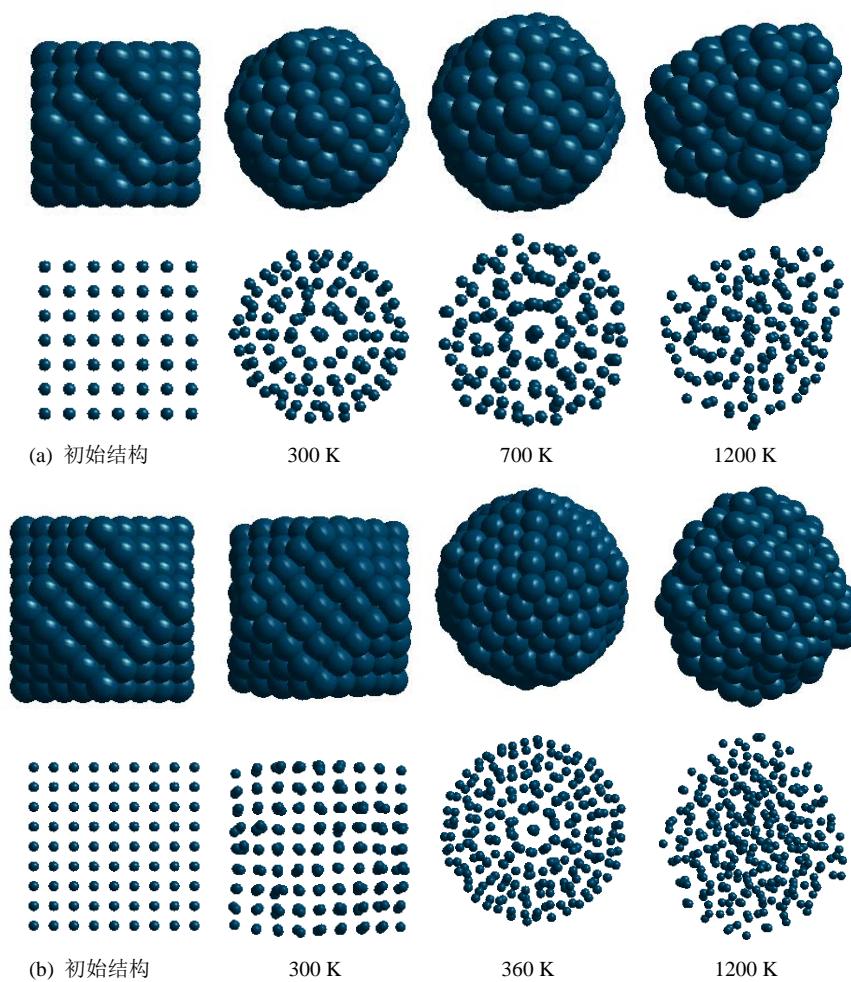


Figure 1. The potential energy curve of Ag clusters with temperature

图 1. Ag 团簇平均原子势能随温度变化曲线



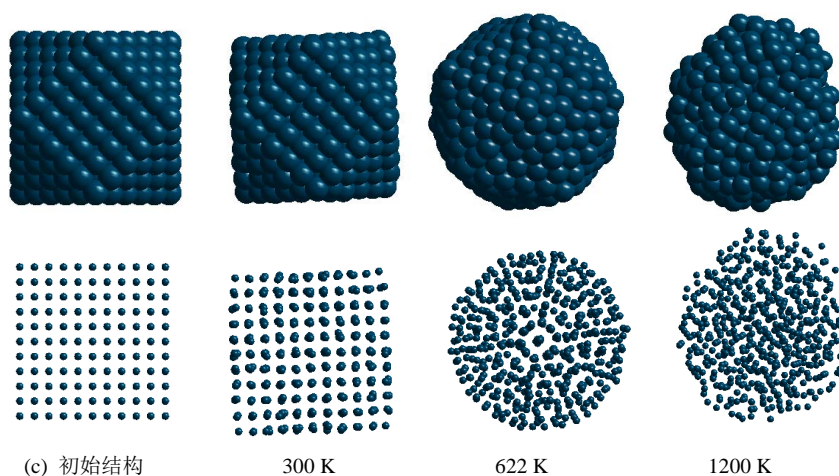


Figure 2. The snapshot and projection Ag clusters during heating, (a) Ag_{147} , (b) Ag_{309} and (c) Ag_{561}

图 2. Ag 团簇升温过程中的外形图与投影, (a) Ag_{147} 、(b) Ag_{309} 、(c) Ag_{561}

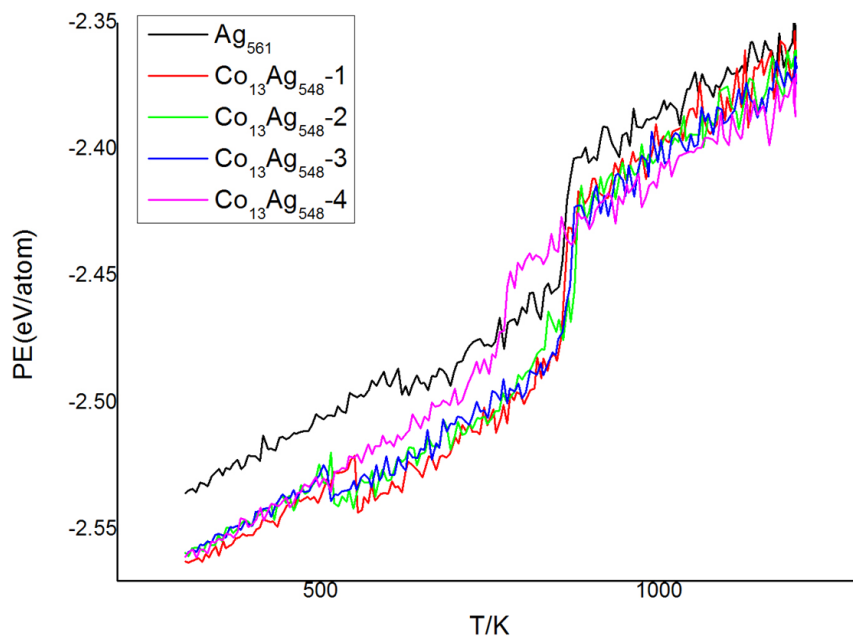


Figure 3. The potential energy curve of $\text{Co}_{13}\text{Ag}_{548}$ clusters with temperature

图 3. 掺杂团簇 $\text{Co}_{13}\text{Ag}_{548}$ 平均原子势能随温度变化曲线

内向外分别替换 Ag_{561} 团簇 1~4 层的原子。势能曲线表明掺入 Co 原子引起团簇势能显著降低, 且对团簇二十面体结构转变温度和熔点都有不同影响。在二十面体结构转变方面: Co 原子掺入 1~3 层时, 平均原子均势能曲线出现向下跃变, 说明团簇出现二十面体结构转变, 且转变温度降低, 分别在 551 K、514 K、502 K 附近, 而 Co 原子掺入第 4 层时, 平均原子势能曲线未出现向下跃变, 说明团簇升温过程中未出现结构转变。在熔点方面, 1~3 层掺杂 $\text{Co}_{13}\text{Ag}_{548}$ 团簇的熔点与 Ag_{561} 团簇的熔点接近, 而掺入第 4 层时团簇熔点明显降低, 在 744 K 附近。

为此, 我们通过原子分布投影的方式进一步对比分析 Co 原子掺入第 1 层和第 4 层时的团簇升温过程中的结构演变, 图 4 所示: (a) 为掺杂第 1 层; (b) 为掺杂第 4 层。对比两个团簇快照图可明显看出结构

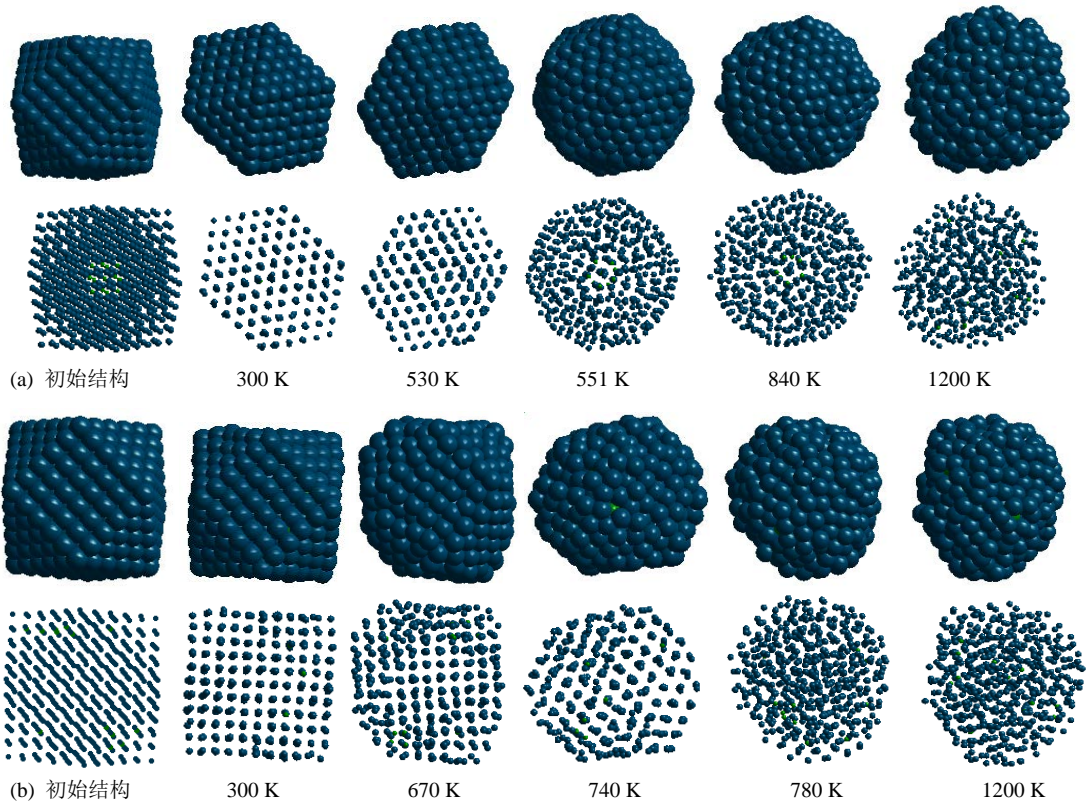


Figure 4. Snapshots of $\text{Co}_{13}\text{Ag}_{548}$ clusters during heating processes, (a) doping Co atoms in first layer, (b) doping Co atoms in fourth layer

图 4. $\text{Co}_{13}\text{Ag}_{548}$ 团簇升温过程中结构快照图, (a) Co 原子掺入第 1 层; (b) Co 原子掺入第 4 层

演变过程及其差异, 中心掺杂团簇在 530 K 附件时仍然保持完整的截断八面体结构, Co 原子分布在中心位置, 温度在 551 K 附件时, 团簇结构转变为二十面体, Co 原子位置未发生任何变化, 在 1200 K 时, 团簇为熔融态, Co 原子分布在第 4 层。而 Co 原子掺杂在第 4 层时, 团簇结构演变呈现出异常, 从外形图中可看出, 团簇在 300 K 时保持 fcc 晶格的截断八面体, 温度在 670 K 时, 团簇表面层出现局部无序分布, 随温度逐步升高, 表面层原子无序分布进一步明显, 温度为 740 K 时, 团簇表面层原子全部为无序状态, 与熔融态团簇表面层原子分布相近, 而势能曲线表明团簇未熔化。原子分布投影图给出了合理的解释, 团簇温度在 670 K 时, 投影图中的团簇以 fcc 晶格结构的截断八面体为主, 但在表面局部地方出现了无序分布, 温度升高到 740 K 时, 团簇内部仍然保持较好的 fcc 晶格结构, 而温度升到 780 K 时, 团簇的 fcc 晶格结构被完全破坏, 团簇熔化。我们认为 13 个 Co 原子占第 4 层原子总数比例太少, 随机掺杂导致局部出现多个 Co 原子聚集现象, 由 Co 原子与 Ag 原子的势能和性质差异导致升温过程中团簇在表面产生局部预熔现象, 影响团簇二十面体结构转变, 最终引起团簇熔点降低, 由此说明二十面体团簇结构转变对熔点有较好的稳定作用。

为了分析掺杂 Co 原子数量对团簇结构和熔化的影响, 我们采用相同的掺杂方式进一步分析 $\text{Co}_{55}\text{Ag}_{506}$ 团簇模型, 由于掺入原子数增多, 将前面的 1、2 层合并为核心层, 即第 1 层, 因此掺杂位置从 4 层减少为 3 层。从图 5 的势能曲线可看出, 掺入 Co 原子数增加引势能曲线异常变化。团簇在升温过程中未发生势能曲线向下跃变, 表明团簇熔化前的升温过程中未出现结构转变。中心掺杂的平均原子势能明显低于掺入第 2 和第 3 层团簇的势能, 表明中心掺杂具有较好的稳定性。中心掺杂团簇 $\text{Co}_{55}\text{Ag}_{506}$ 的熔点高于 Ag_{561} 团簇的熔点, 而第 2~3 层掺杂 $\text{Co}_{55}\text{Ag}_{506}$ 的熔点低于 Ag_{561} 团簇的熔点, 与 $\text{Co}_{13}\text{Ag}_{548}$ 团簇熔点出现较大差异。

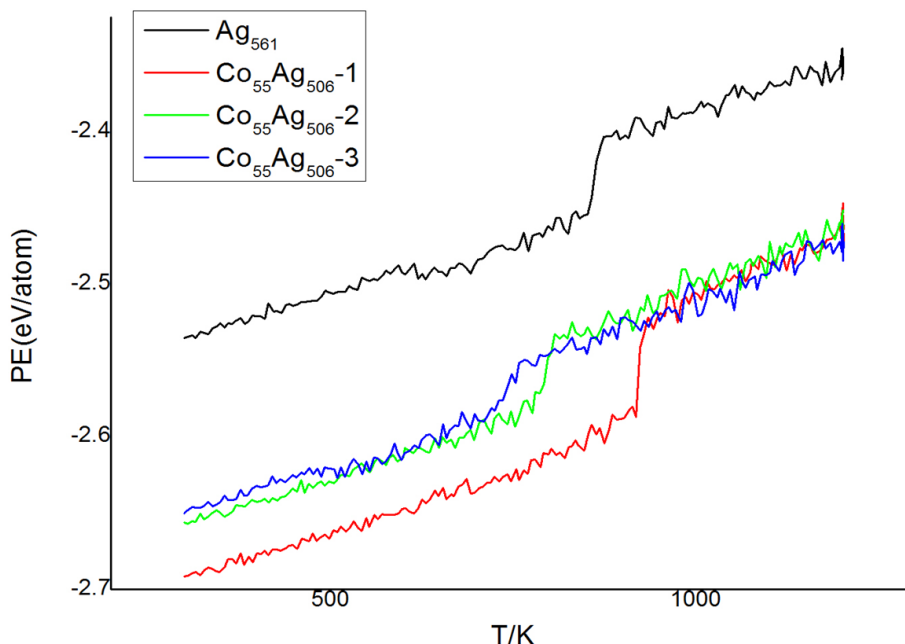


Figure 5. The potential energy curve of $\text{Co}_{55}\text{Ag}_{506}$ clusters with temperature
图 5. $\text{Co}_{55}\text{Ag}_{506}$ 团簇平均原子势能随温度变化曲线

由于 $\text{Co}_{55}\text{Ag}_{506}$ 团簇的势能曲线在固相升温过程中与第 4 层掺杂的 $\text{Co}_{13}\text{Ag}_{548}$ 团簇的势能曲线相似, 我们进一步分析 $\text{Co}_{55}\text{Ag}_{506}$ 团簇的结构演变。分析发现掺杂在第 1 和第 2 层时, 团簇在 300 K 弛豫过程中结构转变为二十面体, 掺杂在第 3 层的二十面体结构转变温度在 490 K 附近, 与 $\text{Co}_{55}\text{Ag}_{506-3}$ 势能曲线在 490K 附近缓慢下降相符合。对于中心掺杂团簇熔点出现升高的异常变化, 我们认为是团簇中心的 55 个 Co 原子构成稳定性较高的二十面体, 与外层 Ag 原子相对独立的 Co 核能更好的稳定团簇结构。

4. 结论

我们采用分子动力学方法模拟研究了 Ag_{561} 及其掺杂团簇的升温过程和团簇结构演变过程, 采用平均原子势能曲线和结构快照图表示各团簇结构转变和熔点。研究发现 Co 掺杂对 Ag_{561} 团簇升温过程中结构演变有重要作用, 掺入 Co 原子引起团簇二十面体结构转变温度降低, 在第 4 层掺入 13 个 Co 原子时未发现二十面体结构转变异常变化, 在相同位置掺入 55 个 Co 原子的二十面体结构转变温度低于 13 个 Co 原子时的结构转变温度。掺杂 Co 原子对团簇平均原子势能有作用, 掺入 Co 原子数越多团簇势能越低, 掺入相同原子数时中心掺杂团簇势能最低。掺杂对团簇熔点也有重要影响, 在 1~3 掺入 13 个 Co 原子的团簇受二十面体结构作用熔点未发生明显变化, 在第 4 层掺杂时受 Co 原子预熔作用的影响, 未发生二十面体结构转变导致熔点显著降低的异常, 而掺入 55 个 Co 原子时团簇均出现二十面体结构转变, 但中心掺杂引起团簇熔点升高, 2~3 层掺杂引起熔点降低。

基金项目

重庆市教委科学技术研究项目(批准号: KJ1401108); 重庆市高校微纳米材料工程与技术重点实验室开放课题(批准号: KFJJ1404); 重庆文理学院项目(批准号: Y2015CH33)。

参考文献 (References)

- [1] 王广厚. 团簇物理学[M]. 上海: 上海科学技术出版社, 2003.

- [2] Sao, J.S., Giorgio, S., Penisson, J.M., *et al.* (2005) Structure and Deformations of Pd-Ni Core-Shell Nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, **109**, 342-347. <https://doi.org/10.1021/jp040473i>
- [3] Pang, H., Jin, Z.H. and Lu, K. (2003) Relaxation, Nucleation, and Glass Transition in Super Cooled Liquid Cu. *Physical Review B*, **67**, Article ID: 094113. <https://doi.org/10.1103/physrevb.67.094113>
- [4] Ferrando, R., Jellinek, J. and Johnston, R.L. (2008) Nano Alloys: From Theory to Applications of Alloy Clusters and Nanoparticles. *Chemical Reviews*, **108**, 845.
- [5] Wang, Q., Li, G.J., Li, D.G., *et al.* (2009) Evolution of Three-Shell Onion-Like and Core-Shell Structures in (AgCo)₂₀₁ Bimetallic Clusters. *Chinese Physics B*, **18**, 1843-1849. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/18/5/021>
- [6] Li, G.J., Wang, Q., Li, D.G., *et al.* (2008) Structure Evolution during the Cooling and Coalesced Cooling Processes of Cu-Co Bimetallic Clusters. *Physics Letters A*, **372**, 6764-6769. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2008.09.043>
- [7] Kim, D.H., Kim, H.Y., Kim, H.G., *et al.* (2008) The Solid-to-Liquid Transition Region of an Ag-Pd Bimetallic Nanocluster. *Journal of Physics Condensed Matter*, **20**, Article ID: 035208. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/03/035208>
- [8] 肖绪洋. 分子动力学模拟 Ag-Pd 双金属团簇中不同位置 Ag 原子偏析诱导的异常熔化[J]. 科学通报, 2011(33): 2741-2745.
- [9] 孙凌涛, 郭朝中, 肖绪洋. Cu 偏析诱导 Co 团簇结构及性质异常的分子动力学模拟[J]. 物理学报, 2016(12): 123-131.
- [10] 代武春, 肖绪洋, 程正富. Pd-Pt 团簇升温过程中 Pd 原子偏析的分子动力学模拟研究[J]. 西南师范大学学报(自然科学版), 2016, 41(3): 13-25.
- [11] Alder, B.J. and Wainwright, T.E. (1957) Phase Transition for a Hard-Sphere System. *The Journal of Chemical Physics*, **27**, 1208-1209. <https://doi.org/10.1063/1.1743957>
- [12] Zhou, X.W., Wadley, H.N.G., Johnson, R.A., *et al.* (2001) Atomic Scale Structure of Sputtered Metal Multi-Layers. *Acta Materialia*, **49**, 4005.
- [13] Wadley, H.N.G., Zhou, X., Johnson, R.A., *et al.* (2001) Mechanisms, Models and Methods of Vapor Deposition. *Progress in Materials Science*, **46**, 329.

期刊投稿者将享受如下服务:

1. 投稿前咨询服务 (QQ、微信、邮箱皆可)
2. 为您匹配最合适的期刊
3. 24 小时以内解答您的所有疑问
4. 友好的在线投稿界面
5. 专业的同行评审
6. 知网检索
7. 全网络覆盖式推广您的研究

投稿请点击: <http://www.hanspub.org/Submission.aspx>

期刊邮箱: ms@hanspub.org