

分子动力学模拟研究钯金属团簇的熔化行为

潘 洋 黄世萍 汪文川*

(北京化工大学化学工程学院, 北京 100029)

摘 要: 用分子动力学方法,模拟了三种具有壳对称构型,含 309 个原子的钯金属团簇的熔化行为。钯原子间作用势采用 Sutton-Chen 多体作用势能。三种壳对称构型分别为正八面体 (Cubooctahedron),正十面体 (Decahedron) 和正二十面体 (Icosahedron)。通过对升温过程中的热力学性质的分析,得到了钯金属团簇的熔点。不同构型钯金属团簇的熔点有细微差别,并且都远低于块状钯金属的熔点。进一步分析三种钯金属团簇升温过程中的结构和动力学性质,在分子水平上讨论了构型对熔化行为的影响。

关键词: 分子动力学; 多体作用势; 钯; 壳对称; 纳米团簇

中图分类号: O414.13

引 言

近年来,纳米材料与技术等诸多领域引起广泛的重视,已成为国际上研究与开发最为活跃的领域之一。纳米催化技术在化工、生物、生命等领域显示出极具潜力的应用前景,从而成为了物理学家、化学家和工程人员关注的热点。纳米催化技术包括许多方面,如纳米尺度催化剂、纳米结构催化剂、纳米孔分子筛类催化剂等领域,内容十分广泛^[1]。

目前,可用于纳米催化剂表征的监测技术非常繁多。但无论是表征体相的 XRD、EXAFS,还是表面表征技术,如 XPS、TEM、SEM、SIMS、UPS 等,都无法提供足够的原子水平上,纳米催化剂结构及性能关系的信息。而且大部分的实验表征手段要求的实验条件十分苛刻,对样品的制备及处理要求十分严格,这也进一步加大了由实验方法研究纳米催化剂性能的难度。

计算机模拟计算纳米催化剂的结构与性质,无需考虑实验条件的限制,且可以提供真正原子水平上,结构与性能的信息。从而可以帮助我们加深对纳米催化剂构性关系的理解,为改进现有纳米催化剂及其工艺、制备新型纳米催化剂提供一定的理论依据和指导。

计算机模拟技术,如 Monte Carlo (MC) 方法、

Molecular Dynamics (MD) 模拟和密度泛函计算等,已被越来越多地应用到纳米催化剂的模拟研究中。早期的模拟研究,通常采用具有面心立方 (FCC) 或体心立方 (BCC) 的块状金属的碎片作为研究金属团簇的初始构型^[2-4]。之后的实验表征和全局结构优化计算发现,稳定的金属团簇通常是具有壳对称构型多面体结构^[5-7]。其中具有奇异数个原子的正八面体 (Cubooctahedron, Cub)、正十面体 (Decahedron, Dec) 和正二十面体 (Icosahedron, Ico),是被广泛接受的稳定的壳对称构型。

铂族金属团簇在工业催化、燃料电池、医学器械等领域具有广泛的应用前景。其中钯金属已成功应用到了催化加氢、催化脱氢等反应中。同时,因为钯金属常温下可吸附 900 倍于其体积的氢气,使其在氢气纯化等领域也有广泛的应用前景。因此,采用计算机模拟计算钯金属团簇的结构随温度的演变及熔化行为,对于进一步研究其在催化等领域的应用具有重要意义。

本文采用分子动力学方法,模拟研究了具有壳对称构型的由 309 个原子构成的钯金属团簇,在孤立条件下的升温结构演化及熔化过程。钯原子间作用力采用 Sutton-Chen 多体作用势。

1 模拟方法

1.1 钯金属原子间相互作用势

选择合适的原子间相互作用势是 MD 模拟所得结果与真实体系性质接近程度的关键。在模拟一般体系时,最常使用的双体作用势忽略了原子间极性、方向、共价键等作用力对原子间作用势的贡献,

收稿日期: 2006-12-25

基金项目: 国家自然科学基金 (20236010/20476004)

第一作者: 男,1979 年生,博士生

*通讯联系人

E-mail: wangwc@mail.buct.edu.cn

所以它不适用于强极性的或共价性较突出的体系的模拟计算。由于金属原子间除了有原子核之间的吸引排斥作用外,游离在原子核外的自由电子对金属原子间相互作用贡献也较大,而双体作用势无法考虑自由电子对总体作用势的贡献。目前描述金属原子间相互作用的势能模型,通常是采用基于有效媒介理论(EMT)得到的半理论半经验多体作用势能模型。这类势能模型通过引入描述体系电荷密度对原子间作用势的贡献项,能比较准确地描述出金属体系的物理性质和力学性质,与实验结果吻合得很好。本文采用 1990 年由 Sutton 和 Chen 发表 Sutton-Chen 多体势能模型^[8-9],描述钯金属原子间的相互作用势,其表达式如下

$$U_{sc} = \sum_{i,j}^N \frac{c}{r_{ij}^n} - c \rho_i^m \quad (1)$$

其中 ρ_i 是局部原子密度,代表着自由电子云对势能的贡献,其表达式为

$$\rho_i = \sum_j^N \left(\frac{1}{r_{ij}} \right)^m \quad (2)$$

上两式中的 r_{ij} 是 i, j 两原子间的距离, N 是体系原子个数, ρ_i 是具有能量单位的参数, c 是晶格常数, c, n, m 是该势能的参数。本文中所采用钯的势能参数由 Sutton 等人通过实验的内聚能和晶格常数拟合得到,见表 1。

表 1 钯金属 Sutton-Chen 势能函数的参数^[8-9]

Table 1 Parameters of Sutton-Chen potential for Pd

ρ_i / eV	c	a / Å	m	n
4.179×10^{-3}	108.526	3.89	7	12

1.2 模拟细节

本文的 MD 计算采用 DL-POLY^[10]程序。模拟计算中,钯金属团簇被孤立在没有周期性边界的自由空间里。三种壳对称构型的初始构象如图 1 所示。图 1 中所示等边三角形为 (111) 面,正方形为 (110) 面。理论上,具有壳对称构型的金属团簇内,所具有的 (111) 面越多,团簇的中心几何对称性越好,对应构型的团簇应该越稳定。

通过这种方法,可以在 NVT 系综下模拟钯金属团簇的升温熔化过程。首先将图 1 所示的三种初始构型在 5 K 下弛豫 1000ps。然后将钯金属团簇从 5 K 加热到熔化后的 1400 K,在熔化前和熔化后升温步长为 50 K/1000ps,熔点附近的升温步长 10 K/200ps,升温速率始终保持在 1 K/20ps。在每一个

温度下,MD 计算的前段时间使体系达到平衡,后半段时间用于统计。MD 模拟中,运动方程采用 Verlet leapfrog^[11]积分方法,时间步长为 1fs,恒温方法采用 Berendsen thermostat^[11]。

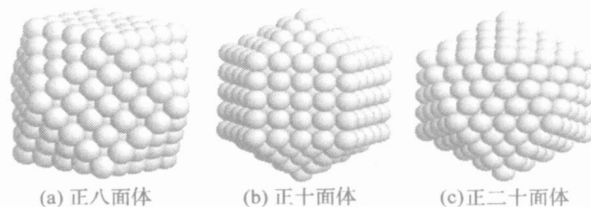


图 1 作为初始构型的三种壳对称构型正多面体

Fig. 1 The three kinds of 309-atom shell-symmetric polyhedra used as initial configurations

2 结果与讨论

2.1 热力学分析

首先模拟计算了体相块状钯金属的升温熔化过程,以此验证 MD 方法和 Sutton-Chen 多体势能对钯金属体系的适用性。块状钯金属体系的初始构型采用在 XYZ 周期性边界条件下包含 864 个原子的完美的 FCC 晶格单元。计算中,首先在 300 K 下将初始构型弛豫 50ps;然后从 300 K 开始,在 NPT 系综下加热块状钯金属,升温步长为 100 K,各温度下平衡时间为 25ps;在熔点附近,升温步长调整为 20 K,各温度下平衡时间调整为 5ps,以保证平均升温速率恒定;然后将各温度下 NPT 系综的模拟结果作为 NVT 系综的初始构型,进一步模拟计算以得到想要的结构及动力学性质,模拟时间为 500ps,其中前 250ps 用于平衡,后 250ps 用于统计。

计算得到的熔点与实验结果吻合较好,比较的结果见表 2。图 2 显示了本文所模拟 1853 K 下静态结构因子 $S(k)$ 与实验结果^[12]的比较,两者相当符合。因此,认为本文所采用的 MD 方法和 Sutton-Chen 多体势能适用于研究钯金属体系。

表 2 块状钯金属熔点计算结果与实验值的比较

Table 2 Comparison of the experimental and calculated melting points of bulk Pd

计算值/ K	实验值/ K	绝对误差/ K	相对误差/ %
1860 ± 20	1828.05	32	1.7

图 3 显示了三种壳对称构型钯金属团簇的平均单原子势能 U_a 和等容热容 C_v 随着温度升高的变化。其中等压热容的计算公式如下式^[11]

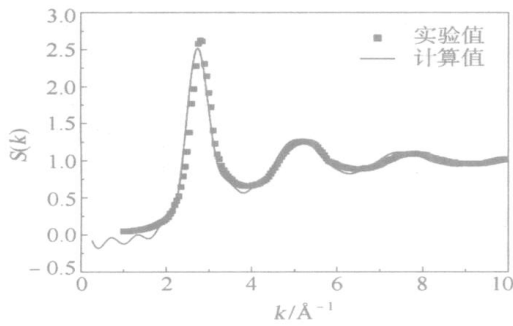


图 2 1853 K 下块状钯金属静态结构因子

Fig. 2 The static structure factor of bulk Pd at 1853 K

$$C_v = \frac{U^2}{k_B T^2} + \frac{3}{2} N k_B \quad (3)$$

式中， U^2 是钯团簇总势能涨落的系综平均， N 是钯原子数， k_B 是玻耳兹曼常数。

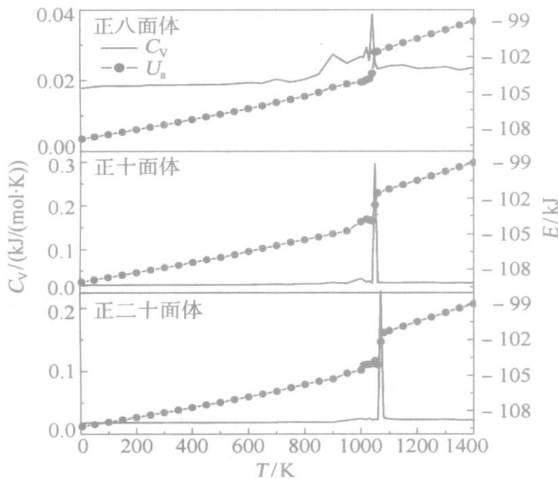


图 3 三种钯金属团簇势能和等容热容随温度升高的变化

Fig. 3 Temperature dependence of potential energy and isochoric heat capacity of Pd clusters during the heating process

由图 3 可以看出，钯金属团簇的 U_a 随着温度的升高而增加，在熔化区域 U_a 的跳跃显示体系从固态相进入了液态相。 C_v 值在熔化前随温度的变化不大，始终处于零值附近；在熔化区域 C_v 值突然增大，并与 U_a 的跳跃相一致；熔化后 C_v 值又迅速回落到零值附近。定义出现 C_v 最大值的温度为钯金属团簇的熔点，由此可以得到三种壳对称构型钯金属团簇的熔点，结果见表 3。由表 3 的结果可以得到，不同的壳对称构型间，钯金属团簇的熔点有细微差别。对称性最好的正二十面体构型的钯团簇熔点最高，对应的对称性最低的正八面体构型的钯团

簇熔点最低。三种壳对称构型的钯团簇的熔点都远低于块状钯金属的熔点。这是由于与块状金属相比，金属团簇具有较高的表面能以及较大的比表面积。

表 3 三种壳对称构型钯金属团簇的熔点

Table 3 Melting points of the shell-symmetric Pd clusters

构型	T_m /K	构型所含(111)面
正八面体	1040 ±10	8
正十面体	1050 ±10	10
正二十面体	1070 ±10	20

2.2 结构分析

对相关函数 $g_{cm}(r)$ 可以显示钯金属团簇结构随着温度的变化，其定义式如下

$$g_{cm}(r) = \frac{V}{N^2} \sum_{i=1}^n (\vec{r}_i - \vec{r}_{cm} - \vec{r}) \quad (4)$$

式中， N 是钯团簇原子总数， V 是一给定正方体盒子的体积， n 是所统计的钯原子个数， \vec{r}_{cm} 是每一时间步下钯团簇质心的位置。本文中固定正方体边长为 12 Å 以保证钯金属团簇的孤立性。借助本文所计算体系壳对称的特性，将钯原子分为核心层（中心及内部两层钯原子，147 个）和表面层（第三及第四层钯原子，162 个）两部分分别统计。 $g_{cm}(r)$ 的计算由体系达平衡后 200 ps 的轨迹文件，统计系综平均后得到。

鉴于篇幅限制，仅讨论 Dec 构型钯金属团簇的 $g_{cm}(r)$ 随温度的变化关系。图 4 显示了在四个选定温度下的 $g_{cm}(r)$ 构形。在温度较低的 650 K 下， $g_{cm}(r)$ 构形显示出分割较完整的主峰与次峰，核心层和表面层之间分隔明显。说明在此温度下，整个钯金属团簇仍是固态相。在 900 K 下， $g_{cm}(r)$ 构形中主峰和次峰分割不明显，部分次峰消失，所有峰的峰高变小，峰宽变大，核心层和表面层出现交集。说明在此温度下，钯金属团簇仍处于固态相区，但钯原子运动明显加剧，各壳层之间的原子出现相互交换的现象。在接近熔点的 1040 K 下， $g_{cm}(r)$ 构形中与 900 K 的情形相似，但峰的融合变得更明显，峰高变得更低，峰宽也更宽。由此说明在此温度下，钯金属团簇还具有固态相特征，但钯金属原子已处于高度活动状态。在熔点 1050 K 处， $g_{cm}(r)$ 构形中次峰消失， $g_{cm}(r)$ 显示出类似液体径向分布函数的构形，核心层和表面层的区别消失，各壳层之间完全融合，

所有钯原子可以在团簇中任意位置出现。说明钯金属团簇已经整体熔化,壳对称构型消失。类似地,可以分析得到,在 Cub 和 Ico 构型的钯金属团簇的升温过程中, $g_{cm}(r)$ 具有相同的变化形式。

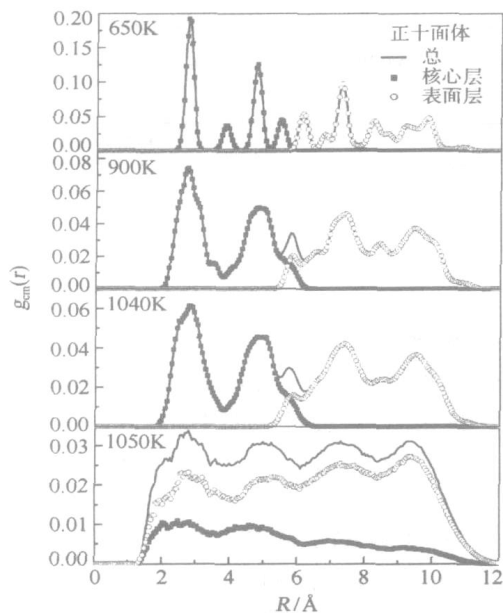


图 4 4 个选定温度下的 Dec 钯金属团簇对相关函数

Fig. 4 Pair correlation functions of Dec Pd cluster at 4 chosen temperatures

2.3 动力学分析

时间平均单原子均方位移 D_{ms} 可以反映指定温度下钯原子运动的快慢程度,从而可用于分析钯金属团簇的熔化过程,其定义式如下

$$D_{ms} = \frac{\sum_{i=1}^n D_{ms,i}}{n} \quad (5)$$

式中, n 为所统计的钯原子个数, $D_{ms,i}$ 为第 i 个原子的时间平均均方位移,其定义式为

$$D_{ms,i} = \sqrt{\frac{1}{t} \sum_{t=0}^{t-t} (r_i(t + t) - r_i(t))^2} \quad (6)$$

式中, $r_i(t)$ 为第 i 个原子在时刻 t 的位置, t 是所用数组的时间步长(50 ps)。 D_{ms} 的计算由体系达平衡后 200 ps 的轨迹文件,统计系综平均后得到。求和所用 t 时间步长为 10 fs。类似于对相关函数 $g_{cm}(r)$, 分别计算核心层和表面层的 D_{ms} 。

同样出于篇幅的考虑,只讨论 Dec 钯金属团簇的 D_{ms} 随温度的变化关系,如图 5 所示。由图 5 中可以看出,在熔点位置,核心层和表面层 D_{ms} 均出现明显跳跃,显示团簇中钯原子由固相进入液相。值得注意的是,核心层的 D_{ms} 在熔化前始终处于零值

附近,熔化后立即跳跃到与表面层中钯原子水平相当的数值;而表面层从 900 K 开始, D_{ms} 就已经具有明显大于 0 的数值。由此,我们认为在钯金属团簇完全熔化之前,团簇表面的钯原子已被活化,出现了表面预熔化的现象。同样的,我们分析 Cub 和 Ico 构型的钯金属团簇 D_{ms} 和温度的关系,也得到了它们出现表面预熔化的证据。

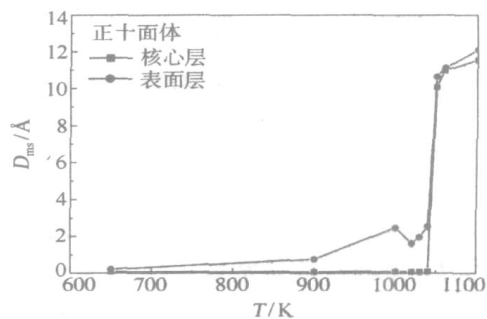


图 5 核心和表面层 Dec 钯团簇 RMSD 随温度的变化关系

Fig. 5 Temperature dependence of the Dec Pd cluster RMSD of core and surface shells

3 结论

(1) 钯金属团簇的熔点(1050 ~ 1070 K)远低于块状钯金属的熔点(1828.5 K),不同壳对称构型钯团簇的熔点之间有细微差别(正二十面体 T_m 比正八面体或正十面体 T_m 高大约 20 K)。

(2) 熔化前,钯金属团簇壳层保持相对完整;在较高温度下,各壳层钯原子出现相互交换;熔化后,壳层结构完全消失,每个钯原子都可以在团簇内任意位置出现。

(3) 通过对钯金属团簇时间平均单原子均方位移与温度关系的分析,观察到了钯金属团簇整体熔化前,表面预熔化的现象。

参考文献:

[1] 阎子峰. 纳米催化技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2003.

[2] QI Yue, CAGIN T. Melting and crystallization in Ni nanoclusters: The mesoscale regime[J]. The Journal of Chemical Physics, 2001, 115(1): 382 - 394.

[3] CHUI Hangyu, CHAN K. Analyses of surface and core atoms in a platinum nanoparticle[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2003, 5: 2869 - 2874.

[4] HUANG Shiping, BALBUENA P B. Melting of

- bimetallic Cu-Ni nanoclusters[J]. The Journal of Physical Chemistry B, 2002, 106: 7225 - 7336.
- [5] UPPERBRINK J, WALES D J. Structure and energetics of model metal clusters [J]. The Journal of Chemical Physics, 1992, 97: 8520 - 8534.
- [6] DOYE J P K, WALES D J. Global minima for transition metal clusters described by sutton-chen potentials [J]. New Journal of Chemistry, 1998, 22: 733 - 744.
- [7] WESTERGREN J, NORDHOLM S, ROSEN A. Melting of palladium clusters: canonical and microcanonical Monte Carlo simulation[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2003, 5: 136 - 150.
- [8] SUTTON A P, CHEN J. Long-range Finnis-Sinclair potentials[J]. Philosophical Magazine Letters, 1990, 61: 139 - 146.
- [9] RAFIQ-TABAR H, SUTTON A P. Long-range Finnis-Sinclair potentials for F. C. C. metallic alloys[J]. Philosophical Magazine Letters, 1991, 63: 217 - 224.
- [10] SMITH W, FORESTER T R. DL-POLY program [CP/DK]. Daresbury: Daresbury Laboratory, 1996.
- [11] ALLEN M P, TILDESLEY D J. Computer simulation of liquids[M]. Oxford: Clarendon Press, 1986.
- [12] WASEDA Y, OHTANI M. Structure and effective interionic potential of liquid palladium, platinum and zirconium[J]. Zeitschrift für Physik B: Condensed Matter, 1975, 21(3): 229 - 234.

Molecular dynamics simulation of the melting behavior of shell-symmetric palladium clusters

PAN Yang HUANG ShiPing WANG WenChuan

(College of Chemical Engineering, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: The melting behaviour of bulk palladium (Pd), and three isolated shell-symmetric 309 atom configured Pd clusters, with cubooctahedral, decahedral and icosahedral geometries, have been investigated by molecular dynamics (MD) simulations, using the Sutton-Chen many-body potential (SC) for the interaction between the Pd atoms. The thermal, structural and dynamic properties were calculated for bulk Pd and the Pd clusters during the heating process. From the thermal property analysis, it was found that the Pd clusters melt at temperatures much lower than the melting point of bulk Pd, with a little difference between the three Pd clusters. From the pair correlation function analysis, it was found that the shell segregation vanishes after melting of the Pd clusters. Furthermore, dynamic evidence was found for the surface pre-melting of the Pd clusters.

Key words: molecular dynamics; many-body potential; palladium; shell-symmetric; cluster

在线投稿指南

自 2006 年 4 月以来,我刊来稿已全部实现在线处理。欲向我刊投稿的校内外作者均请先登陆我刊网站 (www.journal.buct.edu.cn/tech),进入《北京化工大学学报(自然科学版)》主页后,仔细阅读《征稿简则》、《投稿须知》、《我刊对文稿插图的要求》等项内容,然后点击“作者在线投稿”栏目,提供作者信息,进行注册。接着按照页面提示,分别提交稿件各相关信息,逐步完成投稿步骤。最后,对提交的稿件进行确认,完成最终投稿。投稿完毕,作者即可实时查询稿件状态,并配合编辑部及时完成稿件处理的后续流程。

欢迎校内外作者向我刊投稿!

《北京化工大学学报(自然科学版)》编辑部