

# 分子动力学模拟纳米晶体银的结构和性能<sup>\*</sup>

胡慧芳<sup>a, b\*\*</sup> 李义兵<sup>a</sup> 何红波<sup>a</sup>E. B. Barojas<sup>c</sup> D. A. Papaconstantopoulos<sup>c</sup>

(长沙铁道学院 a 材料研究所, b 数理力学系 长沙 410075)

(c. 美国乔治梅森大学计算科学和信息研究所)

**摘要:** 通过分子动力学方法,采用以局域密度(LDA)近似和二阶动量矩(SMA)近似为基础的多体势函数,模拟了纳米面心立方晶体银的结构,对模拟的结果进行了不同尺寸的纳米晶体的能量分布,弹性常数,表面能及熔点等计算,并与相应的实验结果进行了比较,结果表明采用此多体势函数模拟纳米晶体的结构和性能,比用其它势函数更精确,与实验结果更吻合。

**关键词:** 分子动力学模拟; 纳米晶体; 多体对偶势

**中图分类号:** O481.3

**文献标识码:** A

## 1 引言

近年对新型的纳米材料以及由其组成的各种结构的研究吸引了科研工作者的浓厚兴趣,并取得了很大进展<sup>[1-3]</sup>。纳米晶体材料是晶粒尺寸为0.1~100 nm的多晶体材料。由于它的特殊的晶粒尺寸及体积分数很大的原子是处在晶界位置,纳米晶体具有一系列不同于传统的粗晶体材料的高新性能<sup>[4,5]</sup>。这些高新性能的发现在为高性能材料开拓新途径的同时,也给材料学理论带来了新课题,如何在原子和纳米尺度上阐述纳米晶体结构-性能的相互关系。材料结构和性能的计算机模拟可以分成两类:①连续体模型和②原子论模型。在连续体模型中,所研究的对象被视为连续介质,所利用的多是有限元方法;而在原子论模型里,则认为研究对象是单个原子的聚集体,并且每一个原子是作为独立的研究单元。目前,经常利用的原子级模拟方法有两种,即分子动力学(MD)方法和蒙特卡罗(MC)方法。

本文采用分子动力学计算机模拟方法,对纳米晶体的结构和性能进行研究,计算中采用的原子间相互作用势函数是李义兵等人推出改型的多体对偶势<sup>[6]</sup>。该势函数以局域密度近似和二阶动量矩近似为基础<sup>[7,8]</sup>,与由缀加平面波方法(APW方法)计算所得能量曲线进行拟合,很好地模拟了纳米晶体的结构和动力学特征。与其它模型势函数相比,此势函数计算简单,模拟速度快,且模拟的准确性高。以前的工作曾采用该势函数对碱土金属纳米晶体的晶体结构及其性能进行了模拟计算,取得了较好的结果<sup>[9,10]</sup>。但是据我们所知,对贵金属纳米晶体的研究还不多。本文针对纳米面心立方晶体银进行其结构和能量分布、平衡点阵常数及弹性模量等的模拟计算。并将计算结果与实验结果相比较,从而更准确地确定纳米晶体的结构与性能及其

\* 国家自然科学基金(69771011, 69890227)与霍英东基金资助课题。

\*\* 通讯联系人。

相互关系。

## 2 模拟计算方法

分子动力学即利用牛顿力学运动方程来模拟材料内部原子的运动,以确定系统内每个原子在选定的势函数下发生的瞬时位置和速度的变化情况,并进行系统的能量和受力统计计算。由此获得不同热力学及动力学下的原子分布组态。简而言之,模拟过程就是建立合适的原子间势能公式,通过计算机进行各种计算,使系统达到受力最小、势能最低的平衡态结构。

从能量的角度看,原子结合成晶体时,其总能量应比原子在自由状态下的总能量低,晶体才是稳定的。晶体的总能量与自由原子的总能量之差定义为晶体的结合能  $U_b$ , 即

$$U_b = U - U_a \quad (1)$$

其中,  $U$  为绝对零度时晶体的总能量;  $U_a$  为组成晶体的自由原子的总能量。很明显,如果自由原子能形成稳定的晶体,结合能应是负的,其数值  $|U_b|$  就是把晶体分离成自由原子所需的能量。结合能愈大,形成的晶体愈稳定。

模拟结果的准确与否,关键在于系统内部原子间相互作用势函数的选取。由李义兵推出的多体对偶势函数<sup>[6]</sup>应用以 LDA 近似和 SDA 近似为基础的紧束缚模型,具有如下形式

$$U = -\sum_{i=1}^N \left\{ \sum_{j \neq i} A \exp \left[ -P \left( \frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right] - \left[ \sum_{j \neq i} \xi^2 \exp \left( -2q \left( \frac{r_{ij}}{r_0} - 1 \right) \right) \right]^{1/2} \right\} \quad (2)$$

式中,第一项为 Born-Mayer 排斥项;第二项为电子能带结构对势函数的贡献;  $N$  为系统的原子数目,  $r_{ij}$  为第  $i$  个原子与第  $j$  个原子的间距。式中  $r_0$  为最近邻原子间距,对不同的元素  $r_0$  不同。因此, (1) 式中有 5 个参数:  $A$ 、 $\xi$ 、 $P$ 、 $q$ 、 $r_0$ 。其中  $A$ 、 $P$  和  $q$  3 个参数随所取材料而变,  $\xi$ 、 $r_0$  不仅与所选材料有关,而且取决于计算胞内的原子数目。

本文模拟的纳米晶体采用面心立方银的多晶体,即所有原子位于 Wigner-Seitz 型元胞内而形成晶粒成分,计算胞内的原子为  $10^4$  个,模拟采用了周期性边界,使体系变为准无限大,更接近于宏观实际,取时间步长为  $0.02t_0$ ,  $t_0 = (mr_0^3/E_b)^{1/2}$ ,  $m$  为原子质量,  $E_b$  为晶体的结合能。

首先,我们应用缀加平面波 (APW) 方法<sup>[11]</sup> 计算纳米面心立方晶体银的电子能带结构,在忽略自旋耦合的情况下,以半相对论近似为基础自洽地计算出晶体的势能、电荷密度及本征值的和,再利用 Janak 公式<sup>[11]</sup> 求出总能量。然后将 (2) 式所表达的多体势函数与所求总能量曲线进行拟合,从而获取式中的 5 个参数值,表 1 列出了所求得的 5 个参数值,图 1 是体系结合能随体积的变化关系及拟合曲线,其拟合误差为  $0.02\text{eV}$ ,由图可见,其拟合精确度较高。

表 1 由 (2) 式与 APW 方法的结合能计算曲线相拟合得 5 个参数

Table 1 Potential parameters obtained by fitting the APW computed volume dependence for the cohesive energy to Eq.(2)

$\xi/\text{eV}$	$A/\text{eV}$	$P$	$q$	$r_0/(\text{\AA})$
0.7824	0.5354	15.8659	0.9248	3.4733

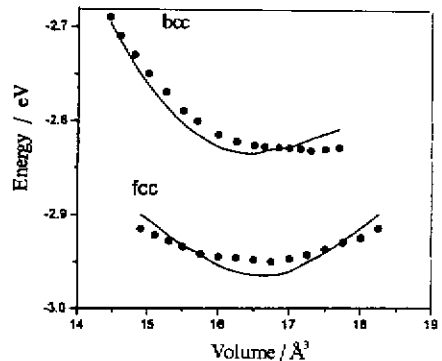


图 1 纳米晶体银的体积与结合能关系

— APW    ··· Eq. (2)

Fig. 1 Calculated cohesive energies of Ag as a function of volume

### 3 计算结果及讨论

利用(2)式模拟结果,我们计算了纳米面心立方晶体银的绝对零度时的平衡点阵常数和结合能、自由能、体弹模量、弹性常数及熔点温度等,根据 Lindemann 准则<sup>[12]</sup>,在熔点温度,系统内原子振动的平均振幅  $\langle u^2 \rangle$  约为最近邻原子间距的 15%。

在谐振近似中,系统中原子的振动位移  $u_i$  是系统振动模式  $\xi_i$  的线性组合,即

$$\langle u_i^2 \rangle = \sum_{j=1}^{3N-6} |e(i, j)|^2 \langle \xi_j^2 \rangle = \sum_{j=1}^{3N-6} |e(i, j)|^2 \frac{kT}{mw_j^2} \quad (3)$$

式中,  $e(i, j)$  为弹性应变张量元,它表示振动频率为  $w_j$  的本征振动模式  $\xi_j$  对振动位移的贡献。 $k$  为玻尔兹曼常数,由此,系统的熔点公式可写成:

$$T_m = \frac{N_m (0.15d)^2 / k}{\sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^{3N-6} e(i, j)^2 / w_j^2} \quad (4)$$

其中,  $m$  为原子质量,  $d = \sqrt{3}a/2$ ,  $a$  为晶体的点阵常数,求出系统的振动模式,即可获得  $T_m$ 。

同时,我们计算了系统在绝对零度时的平衡点阵常数  $a$  及结合能  $E_b$ 。对于由  $N$  个原子组成,其中含有  $N_e$  个价带电子的系统,该系统中每个原子的结合能为原子实和原子内电子两部分的贡献构成,即

$$E_N = \frac{U}{N} - \frac{0.2}{N} \sum_k N e_k^{1/3} \delta(N - N e_k) \quad (5)$$

其中,  $U$  即(2)式的势函数,  $k$  为电子壳层指数,  $N e_k$  为  $k$  壳层上电子数目。

(5)式中第二项是系统中电子对结合能的贡献,其中  $\delta$  函数具有以下形式

$$\delta = \delta_e / [\delta_e^2 + (N - N e_k)^2] \quad (6)$$

其中,  $\delta_e = 1/n_k$ ,  $n_k$  是  $k$  壳层的主量子数,0.2 是根据 ab initio 方法计算出来的。

表 2 给出了点阵常数、结合能及熔点的计算结果,同时也列出相应的实验测量结果。

表 2 由 LDA 和(2)式的多体势计算和实验测量所给的平衡点阵常数、结合能及熔点

Table 2 Calculated and experimental lattice constants  $a$ , cohesive energy  $E_N$  and melting temperature  $T_m$

	$a / \text{\AA}$	$E_N / \text{eV}$	$T_m / \text{K}$
Calc.	4.03	3.62	1330
Expt.	4.07 <sup>[13]</sup>	2.96 <sup>[14]</sup>	1234 <sup>[13]</sup>

图 2 画出了  $E_b$  相对  $N^{-1/3}$  的变化关系,从该图反映了系统的结合能随晶粒尺寸的变化趋向,从一个方面说明了晶体的外在性能和内在结构的定量关系。图 3 表示晶体在  $T=0\text{K}$  时的结合能随晶(粒)体尺寸的关系,由此说明晶体的  $E_0$  与晶体尺寸间的强烈的依赖关系,以前的工作中往往忽略了  $E_0$ ,由此也指出  $E_0$  是不可忽略的。

另外,我们研究了纳米面心立方晶体银的 Helmholtz 自由能,在谐振近似下,晶体的自由能由下式表达

$$F = - \sum_{i=1}^{3N-6} kT \ln \frac{\exp(-hw_i/2kT)}{1 - \exp(-hw_i/kT)} + E_N N \quad (7)$$

式中,  $w_i$  为  $N$  个原子组成的晶体本征振动模的频率,图 4 给出了  $F/N$  随  $N^{1/3}$  的变化曲线,很明

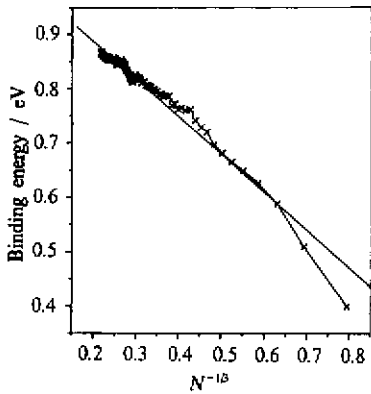


图 2 纳米晶体银的原子体积与结合能的关系  
(实线为该变化关系的走向)

Fig. 2 Nanocrystal Ag binding energy per atom versus  $N^{-10}$  (The solid line is the fit to our calculation)

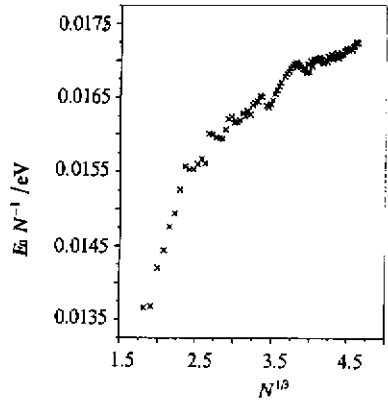


图 3 纳米晶体银的原子体积与零点能的关系曲线

Fig. 3 Zero point energy per atom vs  $N^{10}$  for nanocrystal Ag

显, 晶体尺寸愈大, 则结构愈稳定,  $F/N$  的变化逐渐趋向传统的粗晶体结构的自由能值, 而且电子壳层对自由能的贡献体现出重要性逐渐减小。

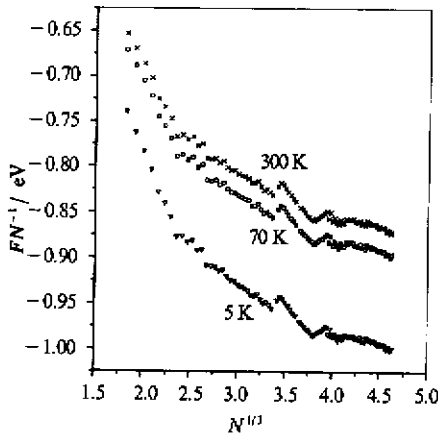


图 4 在不同温度下原子数与原子自由能的关系

Fig. 4 Free energy per atom as nanocrystal size  $N^{10}$  at different temperatures

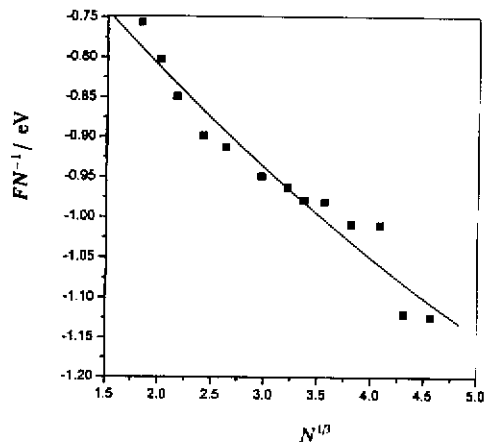


图 5 熔点时的自由能曲线

Fig. 5 Free energy vs nanocrystal size  $N^{10}$

我们进一步计算了  $F/N$  在  $T_m$  时相对于  $N^{10}$  的变化(图 5), 从 5 图, 我们可跟踪体系相变情况, 图中每一点给出在  $T_m$  时, 给定晶体尺寸下的每个原子的自由能。图中实线为一分界线, 在该线以下的区域系统为类液态相, 在该线以上的区域则为类固态。由该相图清晰地说明, 随着晶体尺寸的增大类固态相是提高晶体结构的稳定性的。

我们还计算了晶体弛豫后的表面能  $\epsilon_s$ , 表 3 列举了纳米面心立方晶体 Ag 三个低指数晶面的弛豫表面能并列有供比较的实验数据。

表3 (100)、(110)及(111)晶面的表面能  $\epsilon_s$  (J/m<sup>2</sup>) 的计算值及实验数据<sup>15, 16</sup>Table 3 Surface energy of Ag, obtained from our molecular-dynamics simulations, along with the experimental values<sup>15, 16</sup>

Surface	Calc.	Expt.
(100)	1.39	
(110)	1.47	1.26 ~ 1.34
(111)	1.38	

从表3注意到实验结果给出的是纳米多晶体的表面能,我们进行的分子动力学模拟按照

表4 用实验所得的点阵常数模拟计算所得体弹模量  $B$ (GPa)和弹性常数(GPa)的计算值和实验数据<sup>13</sup>Table 4 Bulk modulus  $B$  and elastic constants for Ag computed and experimental values<sup>13</sup>

	$B$	C11	C12	C44
Calc (Gpa)	84	109	68	53
Expt(Gpa)	101	124	93	46

面心立方多晶体的情况发现(111)面的  $\epsilon_s$  最小,而(110)面的  $\epsilon_s$  最大,此结果是符合面心立方晶体的密堆积表面是最稳定的这一事实。通过比较可得,模拟结果与实验值是非常吻合的。

表4给出了我们计算的体弹模量和弹性常数,并与实验进行了比较,其计算误差约为10%,与用第一性原理求得的值相符合。

## 4 结 论

综上所述,我们采用TB-LDA/SMA方法进行了纳米面心立方晶体银的分子动力学计算机模拟,由模拟结果进行了晶体的平衡点阵常数,结合能、熔点、自由能、表面能及弹性模量的性能的计算和研究,通过模拟计算,表明我们所选用的多体对偶势函数非常适用于纳米晶体的模拟,与其它势函数相比较,其准确程度更高,运算速度更快<sup>17, 18</sup>,能较准确地确定纳米晶体结构与性能,其计算结果与实验结果吻合得很好,由此也充分说明建立材料的外在性能与内在结构之间的定量关系是完全可行的。

## 参 考 文 献

- [1] Eicht O, Mark T D. in Clusters of Atoms and Molecules, edited by H. Haberland (Springer, Berlin), Vol. II, 1994: 183
- [2] Chandezon F, Guet C, Huber B A, et al. . *Phys. Rev. Lett.* , 1995, **74**: 3784
- [3] Ajay Garg, Jie Han, Susan B Sinnott. *Phys. Rev. Lett.* , 1998, **81**: 2260
- [4] Ho K M, Shvartsburg A A, Pan B, et al. . *Nature*, 1998: **392**: 582
- [5] Gordon D G, Shtrikman H, et al. . *Nature*, 1998: **391**: 156
- [6] Li Y B, Barojas E B, Papaconstantopoulos D A. *Phys. Rev. B*, 1998: **57**: 15519
- [7] Zhong W, Li Y S, Tomanek D. *Phys. Rev. B*, 1991, **44**: 13053
- [8] Sigalas M, Papaconstantopoulos A. *Phys. Rev. B*, 1994, **49**: 1574
- [9] Sun Wei (孙 伟), Chang Ming (常 明), Yang Baohe (杨保和). *Acta Physica Sinica* (物理学报), 1998, **47**: 591
- [10] Chandezon F, Hansen P M, et al. . *Chem. Phys. Lett.* , 1997, **277**: 450

- [11] Janak J F. *Phys. Rev. B*, 1974, **9**: 3985
- [12] Lindemann F A. *Z. Phys.*, 1930, **11**: 609
- [13] Simmons G, Wang H. *Handbook A*. 2nd Ed, MIT Press, Cambridge, MA, 1971
- [14] Kittel C. *Introduction to Solid State Physics*, 3rd Ed, Wiley, New York, 1966
- [15] Tyson W R, Miller W A. *Surf. Sci.*, 1977, **62**: 267
- [16] Boer R De, Boom R, *et al.*. *Cohesion in Metals*, North-Holland, Amsterdam, 1988
- [17] Daw M S, Baskes M I. *Phys. Rev. B*, 1984, **29**: 6443
- [18] Zhong W, Li Y S, Tomanek D. *Phys. Rev. B*, 1991, **44**: 13053

## Molecular Dynamics Simulation for Atomic Structure and Properties of Nanocrystal of Silver\*

Hu Huifang<sup>a, b\*\*</sup> Li Yibing<sup>a</sup> He Hongbo<sup>a</sup>

E. B. Barojas<sup>c</sup> D. A. Papaconstantopoulos<sup>c</sup>

*(a. Institute for Electronic Materials, b. Department of Fundamental  
Courses, Changsha Railway University, Changsha 410075)*

*(Institute for Computational Sciences and Informatics, George  
Mason University, Fairfax, Virginia 22030, USA)*

**Abstract** This paper provides a molecular dynamics simulation of nanocrystal of silver using a many-body potential in the frame-work of the Local-Density Approximation (LDA) and Second-Moment Approximation (SMA) to the tight-binding theory. In order to obtain the necessary parameters, we fit the total energy obtained from augmented-plane-wave calculations as a function of volume. We apply this scheme to calculate the equilibrium lattice constants, binding energy, free energy, relaxed surface energy, bulk modules, elastic constants and melting temperature. To check the accuracy of this method we evaluate structural energies, elastic energy, and melting temperature etc. Our results are in more agreement with experiments than other methods.

**Key word** Molecular dynamics simulation, Nanocrystal, Many-body potential

\* This work was supported by the Chinese National Science Foundation under the grant No.69771011, 69890227 and the Huo Yingdong Foundation.

\*\* To whom correspondence should be addressed.