

银团簇结构与特性的分子动力学研究*

周继承**, 何红波, 李义兵

(中南大学铁道校区材料研究所, 长沙 410075)

摘要: 用分子动力学方法模拟了银团簇的结构与力能学。计算模拟中使用了一种基于第一性原理的原子间相互作用多体势函数。通过分子动力学模拟确定了银微团簇(原子个数3~13)的稳态结构;模拟了原子个数为13~141的银 FCC 晶体结构理想球形团簇的力能学,发现球形银团簇形成三维紧密结构;计算了平均结合能,给出了结合能随团簇原子数 N 的变化图,发现随 N 增大团簇结合能逐渐接近块材的数值。

关键词: 银团簇; 势函数; 分子动力学; 计算机模拟

中图分类号: TN304.2 **文献标识码:** A

1 前言

对理解物质从宏观结构到微观结构的过渡,团簇起着十分重要的作用。对团簇,特别是微团簇的研究,无论是实验还是理论研究,在过去20年里不断扩展^[1-6]。虽然实验技术不断提高,但是制备孤立的元素微团簇仍很难。计算机模拟一方面有助于深入理解实验现象,另一方面它特别适用于实验上难以进行的系统。在原子级水平上采用模型势函数的计算机模拟已成功地用于研究块材、表面及团簇的性质。过去20年里,一些模型势函数被提出并应用于各种系统^[3,7]。在过渡金属及其合金的物理与化学方面,银团簇十分重要。由于银团簇在催化与光学方面的特殊应用,对它的研究显得特别有意义。对 Cu、Ag、Au 金属团簇已进行过不少实验与理论方面的研究^[8,9]。几个不同的研究小组对含2~9个原子的银微团簇进行了量子力学计算^[9]。也有人采用经验势函数对含3~309个原子的银团簇进行了计算模拟^[10]。

本文研究了含3~141个原子的银团簇的稳定结构。应用新开发的基于第一原理计算的模型势函数,对银团簇进行了分子动力学模拟,预言了银团簇的稳定结构及特性。

2 模型势函数

原子间相互作用多体势能函数的选取很重要。本文采用多体对偶势函数,其形式^[2]为:

$$u = \sum_i \epsilon_0 \sum_{j \neq i} \exp\left[-\rho\left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1\right)\right] - \sum_i \left\{ \sum_{j \neq i} \xi^2 \exp\left[-2q\left(\frac{r_{ij}}{r_0} - 1\right)\right] \right\}^{1/2} \quad (1)$$

式(1)中,第一项对应于 Born - Mayer 型排斥能,第二项对应于多体相互作用对电子能带结构的贡献。 r_0 为原子间距; ρ 为一附加自由参数,通常它就是原子最近邻间距。式中求和对微团簇而言是对所有原子,对一定晶体结构团簇而言是最多对12个壳层求和。

* 国家自然科学基金(69890227, 69971007)与霍英东基金资助项目。

** 通讯联系人, Email: jicheng@csru.edu.cn

收稿日期: 2000-11-20; 修回日期: 2001-04-05。

(1)式里有5个参数 ϵ_0 、 p 、 ξ 、 q 、 r_0 ,基于第一性原理的局域密度泛函近似(LDA)计算,而不需借助体材的力学参数,采用APW计算结果来拟合,可确定这五个参数。对Ag团簇,它们分别为: $\epsilon_0=0.5354$ eV, $\xi_0=0.7824$ eV, $p=15.87$, $q=0.9248$, $r_0=0.3073$ nm。

3 结果与讨论

为了获得每种大小团簇的稳定结构,对常温下3~141个原子的银团簇进行了分子动力学(MD)模拟。在MD模拟中,使用了(1)式的模型势函数。模拟温度从1000 K开始,经历1000、100、10与1 K四个阶段,温度降到1 K。时间步长为 1.0×10^{-15} s。对含3~13个原子的微团簇最多进行 5×10^4 次MD模拟。在最后 1×10^4 次循环中,降温过程停止,系统达到热力学平衡。而对 $N > 13$ 的银团簇,MD模拟循环次数取 8×10^4 次,同样最后 1×10^4 次循环中,温度不变,系统达热力学平衡。这样多次循环MD模拟足以使总能量达到平衡。

一般来说,像常规分子一样,大多数团簇具有对应最小表面能的固定结构。多体系统的势能面可能有许多局部最小值,也可能有多个异构体。本研究从3个原子的团簇开始,通过降温退火获得稳定结构后,再增加一个原子生成下一个团簇进行MD模拟,对含3~13个原子的微团簇使用了这种方法,其稳态结构如图1,这是在最后一次MD模拟循环后系统的结构。同时模拟了以一个原子为中心以FCC结构构建的理想球形银团簇,从第一壳层一直到第八壳层,含有的原子数 $N=13$ 、19、43、55、79、87、135、141。这里采用的模拟程式与微团簇一样。对 $N=13$ 的银团簇,两种模型得出的结果一样,即从FCC球形团簇结构出发获得的稳态结构与从逐一增加原子的方法产生的团簇的稳态结构一样。 $N > 13$ 的团簇其稳态结构呈球形。

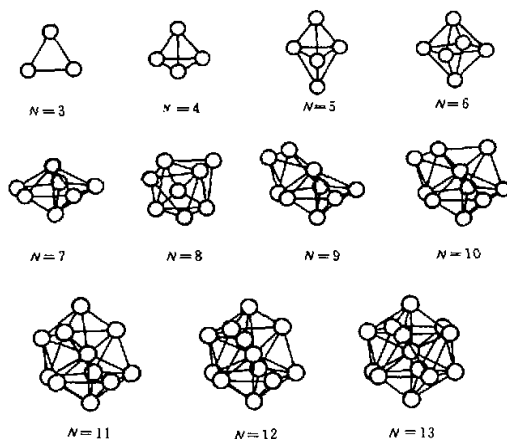
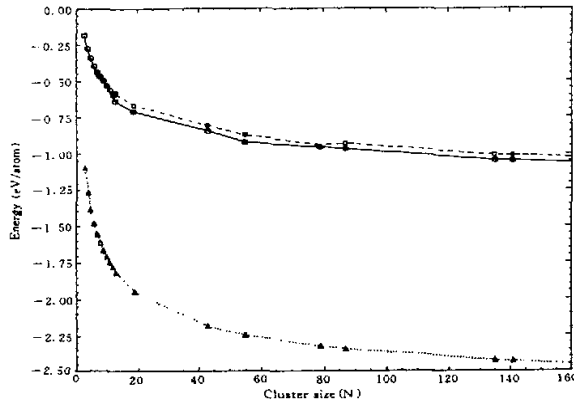


图1 银微团簇的能量最低稳态结构($N=3 \sim 13$)

Fig.1 Equilibrium structures of silver microclusters with sizes $N=3 \sim 13$

$N=3 \sim 7$ 的银微团簇稳定结构有规则对称性。这些团簇的对应点群是 $Ag_3(D_{3h})$ 、 $Ag_4(T_d)$ 、 $Ag_5(D_{3h})$ 、 $Ag_6(O_h)$ 、 $Ag_7(D_{5h})$ 。另一方面, $N=9 \sim 12$ 的微团簇似乎是在7原子团簇的基础上逐一加入1个原子而形成,其形状保存了7原子团簇的对称性。而8原子团簇没有表现这种特性,8原子银团簇中没有五边形角锥体,而 Ag_{13} 团簇具 I_h 对称性。由于采用了对偶多体势函数, $N=3$ 的银团簇呈现三角形结构。这与文献[4]有些不同。

图2表示银团簇稳态结构中平均结合能对团簇中的原子数(N)的变化关系。随团簇中原子数的增加,平均结合能减少,是一衰减指数型曲线。我们可将研究的银团簇分为三组(3~13, 13~55, 55~141)。第一组内,平均结合能随 N 的变化快;第二组内,这种变化慢,这种变



□ The squares represent the ideal spherical cluster energies, ○: the circles represent the relaxed cluster energies, △: the triangles represent the energies obtained.

图2 银团簇平均结合能对团簇尺寸的变化图

Fig. 2 Average binding energy per atom versus cluster size N

化趋势在第三组内表现得更慢。对所有金属团簇,普遍存在这种平均结合能随 N 减小的衰减特性。金属团簇平均结合能对尺度的依赖可用经验关系预测^[10]

$$E_b = \Phi + 2^{1/3} (0.5D_c - \Phi) N^{-1/3} \quad (2)$$

这里, Φ 为形成团簇的元素的块材结合能; D_c 为二体结合能。对银, $\Phi = -2.95$ eV/atom, $D_c = -1.65$ eV。图2中也加进了依(2)式画出的平均结合能随 N 的变化。本文计算结果与(2)式函数依赖关系相似,但式(2)所得能量有一个下降。对于有限大小的团簇,由于表面能的存在,结合能不可能达到块材的 -2.95 eV。另一方面,对于孤立的团簇,团簇中每个原子的平均结合能 E_b ,也可表示成 N 的函数^[11]:

$$E_b = E_v + E_s N^{-1/3} + E_c N^{-2/3} \quad (3)$$

式中, E_v 、 E_s 、 E_c 分别对应于体能、表面能、曲率能。对银团簇数据进行线性拟合后,可得出 $E_v = -1.377$ eV, $E_s = 1.774$ eV; 二次多项式拟合得: $E_v = -1.465$ eV, $E_s = 2.284$ eV, $E_c = -0.626$ eV。体能项应该等于块材结合能 -2.95 eV。实验值与拟合值之差异的原因主要是本研究中考虑的团簇尺寸 N 不够大。随着 N 增大,计算获得的体能接近块材结合能。

对 $N = 3 \sim 19$ 的银团簇,最后一个MD模拟循环中,平均最近邻原子间距(键长)在 0.300 nm附近变化。随着 N 增加,键长接近块材值 d_m (d_m 为晶体中原子最近邻距离);对FCC银晶体,块材 $d_m = 0.289$ nm,表面区内最近邻原子间距也在 0.300 nm附近变化。一般而言,最近邻原子间距稍大于二原子体间距 r_c (对银 $r_c = 0.248$ nm^[10])。模拟弛豫后球形团簇保持其球形形状,但表面区原子相对原来位置稍有重构,在弛豫球形团簇表面区显现出 5° 对称性。由于采用晶体结构信息构建了有效对耦势函数,故团簇中估算的平均相互作用间距比实际值会稍大一些。

4 结 论

本文采用基于第一性原理的多体对偶势函数,用分子动力学方法模拟了 $N=3 \sim 141$ 的银团簇,计算了平均结合能。获得了 $N=3 \sim 13$ 银团簇的稳态结构, $N > 13$ 时理想银团簇形成三维紧密结构。给出了结合能随团簇大小(原子数 N)的变化关系图,发现随 N 增大结合能以指数衰减曲线方式靠近体材的值。在计算原子数较小的情况下,银原子团簇平均结合能的计算值与体材的值相比要小一些。

参 考 文 献

- [1] Androit A N, Menon M. *Phys. Rev. B*, 1999, **59**: 15942
- [2] Li Y B, Blaisten-Barojas E, Papaconstantopoulos D A. *Chem. Phys. Lett.*, 1997, **268**: 331
- [3] Car R, Parrinello M. *Phys. Rev. Lett.*, 1985, **55**: 2471
- [4] Liu Fengling (刘奉岭), Nin Shiguang (宁世光). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1998, **11**: 101
- [5] Li Lianbin (李连斌), Liu Xianghong (刘向红), Wang Xiuyan (王秀岩). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 1999, **12**: 530
- [6] Chen Mingdan (陈明旦), Luo Haibin (罗海彬), Li Jitao (李基涛), et al. *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2000, **13**: 281
- [7] Sigalas M, Papaconstantopoulos D A. *Phys. Rev. B*, 1994, **49**: 1574
- [8] Hedin L, Lundqvist B I. *J. Phys. C*, 1971, **4**: 1064
- [9] Muller H, Fritsche H G, Skala L. Berlin: Springer, 1994: 255
- [10] Haberland H (Ed.). *Clusters of Atoms and Molecules*, Springer, Berlin, 1987: 178
- [11] Scales G (Ed.). *The Chemical Physics of Atomic and Molecules Clusters*, North-Holland, Amsterdam, 1990: 361

Molecular Dynamics Studies on Structure and Characteristics of Silver Clusters*

Zhou Jicheng**, He Hongbo, Li Yibing

(Materials Research Institute, Central South University, Changsha 410075)

Abstract Structure and energetics of silver clusters, Ag_N ($N=3 \sim 141$), have been studied by molecular-dynamics simulation. A model many-body dual potential function has been used in our simulations. Stable structures of microclusters with sizes $N=3 \sim 13$ and the energetics of clusters generated from FCC crystal structure with sizes $N=13 \sim 141$ have been determined by molecular-dynamics simulation. It has been found that three dimensional structure of spherical clusters appears for $N=13 \sim 141$. The calculation of average binding energy of silver clusters has been performed and the relationship plot between the binding energy and the cluster sizes also has been given. As the cluster size increases the calculated binding energy approaches the bulk cohesive energy.

Key words Silver clusters; potential functions; molecular dynamics; computer simulation

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (69890227, 69971007) and Huo Yindong Foundation.

** To whom correspondence should be addressed, Email: jicheng@csru.edu.cn