

金属团簇在单晶表面的稳定性 和扩散行为的 Monte Carlo 研究

田东旭^{a,b}, 郭向云^{a*}

(a. 中国科学院山西煤炭化学研究所煤转化国家重点实验室, 太原 030001;

b. 中国科学院研究生院, 北京 100039)

摘要: 采用 Monte Carlo 方法, 研究了正二十面体结构的 Cu、Ni、Pd 和 Pt 等金属团簇在 Pd(001) 表面的稳定性和扩散行为. 研究表明, 载体对负载型金属团簇的稳定性和扩散性质有明显的影响. 由于载体表面和金属团簇的振动耦合, 金属团簇结构变化的温度要低于自由团簇的结构转化温度. 负载型金属团簇的稳定性不仅取决于团簇内部原子之间的相互作用而且取决于团簇与载体之间的相互作用. 对金属团簇扩散的研究表明, 金属团簇的扩散常数与单金属原子的扩散常数相差不大, 通过比较金属团簇的结构变化温度和扩散常数发现, 团簇的稳定性和扩散行为有密切的联系.

关键词: 金属团簇; 扩散; 稳定性; 结构变化温度

中图分类号: O641 文献标识码: A

Diffusion and Stability of Metal Clusters Supported on Pd(001) Surface

Tian Dongxu^{a,b}, Guo Xiangyun^{a*}

(a. State Key Laboratory of Coal Conversion, Institute of Coal Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Taiyuan 030001;

b. Graduate School of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039)

Abstract The stability and diffusion behaviors of 1.3 MPa Pt, Pd, Ni and Cu clusters supported on Pd(001) surface were studied by the Monte Carlo method. The support surface can strongly influence the stability and diffusion behaviors of the supported clusters. The structure transition temperatures of the supported clusters are much lower than the melting temperatures of their corresponding free clusters due to the vibration coupling between the support and the clusters. The stability of the supported clusters depends on not only the strength of metal-support interaction but also the strength of the metal-metal interaction. The diffusion constants of supported 1.3 MPa clusters are similar to those of corresponding metal atoms. Combining the diffusion parameters with the critical temperature of the supported clusters, the thermal stability is closely related to the diffusion behaviors of the metal clusters.

Key words Metal clusters, Diffusion, Stability, Structure transition temperature

1 引言

多相催化研究的目的之一就是从分子水平上理解催化剂活性中心的本质, 为催化剂的分子设计提

供理论基础. 负载的金属团簇在催化剂中一般起到活性中心的作用, 因此, 研究其稳定性和扩散行为对于探讨表面化学反应、晶粒生长和催化剂烧结等具有重要的现实意义^[1]. 有关自由金属团簇的研究,

* Corresponding author, Email: xyguo@sxicc.ac.cn Received 23 April 2004; in final form 21 February 2005.

前人作了大量的工作^[2,3]. 在实验方面, 采用 Field Ion Microscopy (FIM) 方法, 对负载型团簇的结构和扩散性质进行了广泛的研究^[4-6]. Kellogg 考察了团簇在 fcc(100) 表面的扩散性质与团簇形状的关系, 并发现金属团簇的扩散活化能接近单金属原子的扩散活化能^[7,8]. 关于 Ir_x 和 Re_x 团簇在单晶表面的扩散和稳定性的研究也有报道^[9,10]. 另一方面, 理论工作者采用分子动力学 (MD) 和 Monte Carlo (MC) 方法对负载型金属团簇的结构、扩散和稳定性也进行了大量的研究. 这些研究表明, 载体表面对金属团簇的稳定性和扩散等性质有较大的影响^[11]. 丛红日和谷廷坤等采用 MD 方法分别研究了不同合金的结构特性^[12,13]. Liu 等人采用 Embedded Atom Method (EAM) 研究了 Ni_x 在 Ni(111) 表面的最优结构、扩散和稳定性, 并发现 Ni_x 团簇的扩散活化能近似等于单原子的扩散活化能^[14]. Fernandez 等人研究了 Ag 和 Cu 团簇在 Pd(100) 和 Pd(110) 表面的结构稳定性, 发现在 Pd(110) 表面一维结构要比二维结构稳定, 在 Pd(100) 表面则相反^[15]. 此外, Massobrio 等人对 Ag 团簇在 Pt(111) 表面的结构和动力学性质也进行了详细的研究^[16].

探讨不同金属团簇 Cu、Ni、Pd 和 Pt 的扩散和稳定性等性质能够弥补目前实验手段的不足, 有助于我们在原子水平上对纳米结构材料、催化剂等进行设计. 本工作以正二十面体的金属团簇作为探针考察了团簇的稳定性和扩散等性质.

2 研究方法

2.1 金属团簇的生成

采用半经验势能函数的分子模拟中, 最重要的是选择合适的相互作用模型. Lennard-Jones plus Axilrod-Teller (LJ + AT) 势能函数是在 Lennard-Jones (LJ) 势能的基础上增加了一个三体作用. 对于小的金属团簇来说, 表面能对团簇结构有非常重要的影响; 另一方面, 与其它多体作用函数相比, LJ + AT 势能函数考虑了金属键的作用. 因此, 该函数被认为适合描述小金属团簇中的原子相互作用^[2]. 本工作采用多体 LJ + AT 势能函数描述金属团簇中原子间的相互作用:

$$U = \varepsilon \sum_{i < j} \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] + z \sum_{i < j < k} \frac{1 + \cos\theta_1 \cos\theta_2 \cos\theta_3}{r_{ij} r_{ik} r_{jk}} \quad (1)$$

ε 和 σ 分别为能量和距离参数; θ_1 、 θ_2 和 θ_3 分别为 i 、 j 和 k 三个原子形成的三角形的内角; z 为调节三体作用大小的参数, 本工作中取 $z = 0.5$.

在自行编写的 Fortran 程序中, 首先将一定数目的金属原子放置于一元胞中, 各原子之间保持 3.0 \AA 的距离. 元胞中的原子在三维方向上随机移动, 计算移动前后构型的能量变化为 ΔE . 如果 $\Delta E \leq 0$, 接受新构型; 当 $\Delta E > 0$ 时, 以概率 $P = \exp(-\Delta E/k_B T)$ 接受新构型, 即产生一个随机数 ξ , 如果 $\xi < P$, 则接受新构型. 元胞中所有的原子均随机移动一次 (无论接受与否), 作为一个 MC 时间步 (Monte Carlo Step, MCS). 根据分子动力学模拟中时间步长的概念, 为了便于理解计算结果本工作假定一个 MCS 约为 10^{-15} s .

2.2 负载型金属团簇稳定性的表征

体系中金属-载体相互作用采用 LJ 势能函数. 本工作计算了金属团簇的平均键合能 (E_b) 和金属团簇质心到载体表面的距离 (H_i), 通过研究 E_b 和 H_i 随温度的变化关系分析负载型金属团簇的结构变化和稳定性.

$$E_b = \frac{E_{\text{eq}}}{N_{\text{atom}}} \quad (2)$$

E_{eq} 为金属团簇的能量; N_{atom} 为团簇中原子的个数.

2.3 金属团簇扩散系数的计算

金属团簇的扩散系数通过计算团簇质心的平均平方位移得到,

$$\langle R^2(t) \rangle = \langle [R(t + t_0) - R(t_0)]^2 \rangle_{t_0} \quad (3)$$

应用 Einstein 关系式, 可以得到金属团簇的扩散系数 D ,

$$D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle R^2(t) \rangle}{4t} \quad (4)$$

式中, $\langle R^2(t) \rangle$ 为平均平方距离; D 为扩散系数; t 为时间.

2.4 金属团簇扩散活化能及指前因子的计算

团簇在载体表面的扩散活化能和指前因子用 Arrhenius 关系式来表示, (4) 式中的扩散系数对 $1/T$ 作图, 通过计算截距和斜率获得了扩散活化能和指前因子:

$$D = D_0 \exp\left(-\frac{E_D}{k_B T}\right) \quad (5)$$

式中, E_D 为扩散活化能; D_0 为指前因子; k_B 为玻尔兹曼常数; T 为体系温度.

团簇与载体之间的 Lennard-Jones 相互作用参

数和金属原子之间的 LJ + AT 相互作用参数见表 1 和表 2.

表 1 团簇与载体之间的 Lennard-Jones 相互作用参数

Table 1 Lennard-Jones parameters between metal clusters and support

Metal clusters	ϵ/eV	$\sigma/\text{\AA}$
Cu	0.345	2.529
Ni	0.428	2.489
Pd	0.476	2.574
Pt	0.710	2.581

表 2 金属原子之间的 LJ + AT 相互作用参数^[2]

Table 2 LJ + AT parameters^[2] for metal atoms

Metal clusters	ϵ/eV	$\sigma/\text{\AA}$
Cu	0.574	2.515
Ni	0.613	2.508
Pd	0.907	2.586
Pt	1.595	2.553

3 结果和讨论

3.1 金属团簇在 Pd(001) 表面的稳定性

为了分析金属团簇在 Pd(001) 表面的结构变化并表征团簇的稳定性, 本文计算了金属团簇的平均键合能(E_B) 以及金属团簇质心到载体表面的距离(H_i) 随体系温度的变化关系. 图 1 表明了团簇质心到载体表面的距离随体系温度的变化. 由图 1 可以

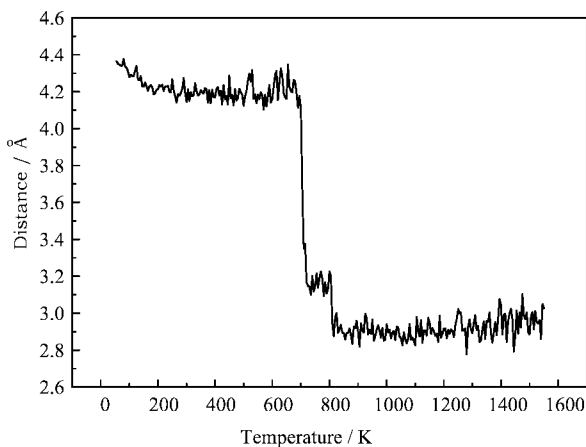


图 1 团簇质心到载体表面的距离随体系温度的变化

Fig. 1 The distance from cluster mass center to support surface as a function of temperature for supported Pd₁₃ cluster

看出, 当体系温度升高到 250 K 时, H_i 发生了明显的“突变”. 这个“突变”表明, 在此温度时金属团簇的结构发生了塌陷. 与此同时, 从图 2 可以看出, 团簇的平均键合能也发生了明显的“突变”. 因此, 我们定义一个结构转变温度(T_c) 用以表征团簇的稳定性. 正二十面体结构的 Cu、Ni、Pd 和 Pt 金属团簇在 Pd(001) 表面的 T_c 如表 3 所示. 当体系温度低于 T_c 时, 团簇保持了二十面体结构, 当体系温度高于 T_c 时, 金属团簇的结构发生塌陷如图 3 所示.

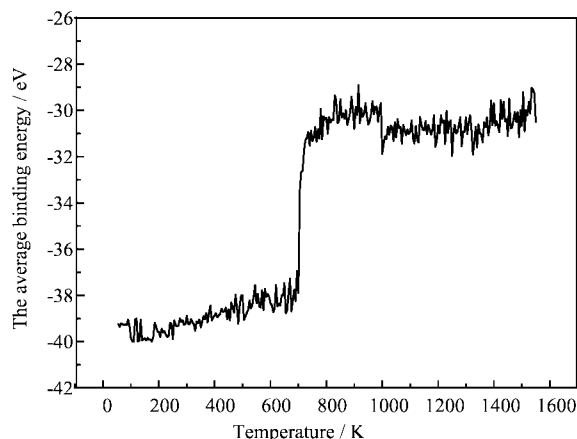


图 2 团簇的平均键合能随体系温度的变化

Fig. 2 The average binding energy as a function of temperature for supported Pd₁₃ cluster

表 3 金属团簇在 Pd(001) 表面的结构转化温度

Table 3 The structure change temperatures of metal clusters supported on Pd(001) surface

Clusters	Cu	Ni	Pd	Pt
T_c/K	321	343	697	1340

为了研究自由团簇的稳定性, 我们计算了 Cu、Ni、Pd 和 Pt 金属团簇的 E_B 随体系温度的变化, 其 T_c 见表 3. 比较金属团簇的结构转变温度发现, T_c 随着金属-金属相互作用的增大而升高. 这表明对于自由团簇来说, 其结构转变温度是由金属-金属相互作用决定的.

对比负载型团簇的结构转变温度和自由团簇的熔化温度(Cu₁₃ 和 Ni₁₃ 的熔点分别在 1100 和 1500 K 左右^[17,18]), 可以看出, 后者远低于前者. 此结果表明载体对团簇的稳定性有重要的影响. 文献指出, 由于载体表面和金属团簇之间发生了能量传递和振动耦合^[19,20], 这种效应导致了自由团簇和负载型团簇的结构转变温度值的不同. Blaister-Barojas 的研究结

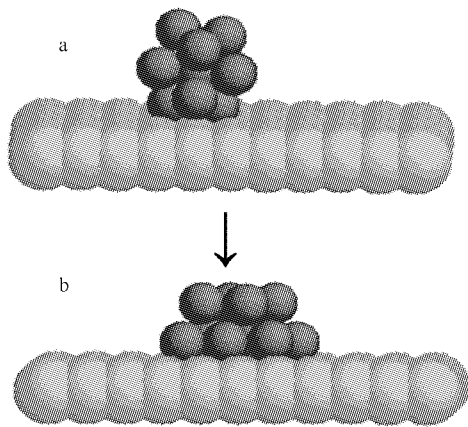


图 3 团簇的结构转变示意图
Fig. 3 The structure transition of the Pd₁₃ cluster
(a) 600 K, (b) 750 K.

果认为负载型团簇的稳定性取决于金属-载体的相互作用^[21]. 从表 3 可以看出, 对于负载型 Cu、Ni、Pd 和 Pt 团簇来说, 当金属-金属的相互作用从 0.574 eV 增大到 1.595 eV (如表 2 所示), 其 T_c 由 321 K 增大到 1340 K. 这些结果表明团簇的稳定性主要取决于金属-金属相互作用. 结合 Blaister-Barojas 的结果可以看出, 负载型团簇的稳定性不仅取决于金属-载体的相互作用而且也取决于金属-金属的相互作用.

3.2 金属团簇在 Pd(001) 表面的扩散性质

我们还探讨了正二十面体的 Cu、Ni、Pd 和 Pt 等金属团簇在 Pd(001) 表面的扩散性质. 如图 4 所示, 金属团簇在载体表面的扩散活化能和指前因子可通过 Arrhenius 关系式得到. Cu、Ni、Pd 和 Pt 等团簇的扩散活化能和指前因子如表 4 所示. 从表 4 中的结果可以看出, 金属团簇在 Pd(001) 表面的指前因子在 $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$ 左右并接近于单金属原子的扩散常数. 这一结果与前人的结论相一致^[7,11,14]. Deltout 指出, 载体表面和金属团簇之间的振动偶合是金属团簇的扩散速率接近于单金属原子的扩散速率的原因^[21]. 金属团簇和载体原子均发生相对的自由振动, 当二者发生共振时, 金属团簇和载体原子的振动偶合会产生一个较强的“随机”力, 这个力可以克服团簇的扩散活化能, 因此导致一个较大的扩散速率. 从表 4 可以看出, 金属团簇的指前因子与团簇的金属-金属相互作用密切相关. 这是因为, 小金属团簇在载体的迁移是通过一系列原子的“跳跃”机理来实现的^[6,8,22], 每个原子的“跳跃”都会受到团簇中其它原子和载体原子的约束, 金属-金属相互作

用越强, 则这种约束力则越大, 因此, 团簇的扩散速度则越慢. 对于 Cu、Ni、Pd 和 Pt 团簇来说, 随着金属-金属相互作用的增大, 其扩散活化能 E_D 增加, 同时指前因子 D_0 降低. 比较金属团簇的 T_c 和扩散活化能与指前因子发现, 团簇的稳定性和扩散性质有密切的联系. 对于金属-金属相互作用较大的团簇来说, 其扩散速度较慢并有较高的稳定性.

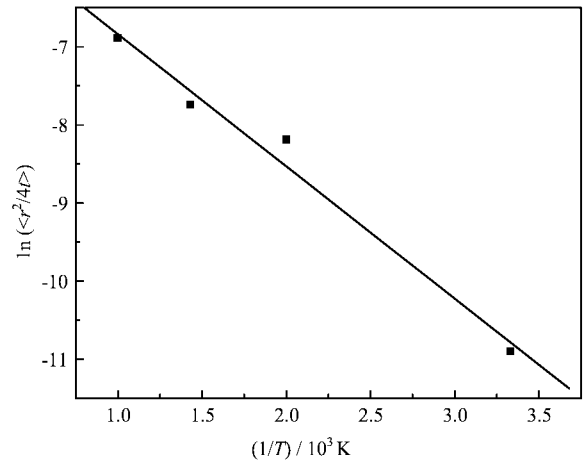


图 4 金属团簇在 Pd(001) 表面的扩散性质
Fig. 4 Temperature dependence of diffusion of the supported Pd₁₃ plotted as Arrhenius relation
 $D_0 = 5.79 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s}$, $E_D = 146 \text{ meV}$.

表 4 金属团簇在 Pd(001) 表面的扩散参数
Table 4 Diffusion parameters of metal clusters supported on Pd(001) surface

Clusters	$D_0 / (10^{-3} \text{ cm}^2/\text{s})$	E_D / meV
Cu	8.2	84
Ni	7.10	95
Pd	5.97	146
Pt	1.49	249

4 结 论

本工作采用 Monte Carlo 方法, 研究了 Cu、Ni、Pd 和 Pt 等金属团簇在 Pd(001) 表面的稳定性和扩散等性质. 研究发现, 由于载体表面和金属团簇的振动偶合, 负载型金属团簇的结构转变温度 T_c 要低于自由团簇的结构转变温度. 负载型金属团簇的稳定性不仅取决于团簇内部原子之间的相互作用而且取决于团簇与载体之间的相互作用. 对金属团簇的扩散行为的研究表明, 同样由于载体表面和金属团簇

的振动偶合,金属团簇的扩散常数接近于单金属原子的扩散常数. 比较金属团簇的 T_c 和扩散常数发现,团簇的稳定性和扩散性质有密切的联系. 对于金属-金属相互作用较大的团簇来说,其扩散速度较慢并有较高的稳定性.

参 考 文 献

- [1] Liu C L, Cohen J M, Adams B, Voter A F. *Surf. Sci.*, 1991, **253**: 334
- [2] Uppenbrink J, Wales D J. *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**: 8520
- [3] Guo X Y (郭向云). *Acta Phys. Chim. Sin.* (物理化学学报), 2003, **19**: 174
- [4] Ulrike K, Fricke B, Ehrlich G. *Surf. Sci.*, 2000, **470**: L45
- [5] Kyuno K, Ehrlich G. *Surf. Sci.*, 1999, **437**: 29
- [6] Kellogg G L, Appl. *Surf. Sci.*, 1993, **67**: 134
- [7] Kellogg G L, Voter A F. *Phys. Rev. Lett.*, 1991, **67**: 622
- [8] Kellogg G L. *Prog. Surf. Sci.*, 1996, **53**: 217
- [9] Fu T Y, Tsong T T. *Surf. Sci.*, 1999, **421**: 157
- [10] Goldstein J T, Ehrlich G. *Surf. Sci.*, 1999, **443**: 105
- [11] Sun D Y, Gong X G. *Surf. Sci.*, 2000, **445**: 41
- [12] Cong H R (丛红日), Bian X F (边秀房), Li H (李辉), Wang L (王丽). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2002, **15**: 288
- [13] Gu T K (谷廷坤), Qi Y H (齐元华), Qin J Y (秦敬玉). *Chin. J. Chem. Phys.* (化学物理学报), 2002, **16**: 385
- [14] Liu C L, Adams J B. *Surf. Sci.*, 1992, **268**: 73
- [15] Fernandez P, Massobrio C, Blandin P, Buttet J. *Surf. Sci.*, 1994, **307**: 608
- [16] Massobrio C, Blandin P. *Phys. Rev. B*, 1993, **47**: 13687
- [17] Özcelik S, Güvenc Z B. *Surf. Sci.*, 2003, **532 - 535**: 312
- [18] Lee Y J, Nieminen R M, Lee E K, Kim S. *Comput. Phys. Commun.*, 2001, **142**: 201
- [19] Deltout P, Barrat J L, Jensen P. *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **78**: 4597
- [20] Sun D Y, Gong X G. *J. Phys. C*, 1997, **9**: 10555
- [21] Blaister-Barojas E, Garzón I L, Avalos-Borja M. *Phys. Rev. B*, 1987, **36**: 8447
- [22] Ferrón J, Gómea L, Gallego J M, Camarero J, Prieto J E, Cros V, Vázquez de Parga A L, Miguel J J D, Miranda R. *Surf. Sci.*, 2000, **459**: 135