

# 低温下 $\text{Au}_{959}$ 团簇负载于 $\text{MgO}(100)$ 表面后 结构变化的分子动力学研究<sup>\*</sup>

张 林<sup>†</sup> 张彩磊 祁 阳

(东北大学理学院 沈阳 110004)

(2008 年 12 月 23 日收到 2009 年 1 月 14 日收到修改稿)

采用基于 Chen-Möbius 反演方法,从金属/金属氧化物界面第一性原理计算的粘结能结果中推导出的 Au/MgO 原子间相互作用势的正则系综(NVT)分子动力学模拟了在 10 K 条件下,  $\text{Au}_{959}$  团簇负载于  $\text{MgO}(100)$  表面后团簇结构的变化.根据原子对分析技术和对分布函数的分析表明,由于团簇界面处原子间距与载体原子间距相匹配,置于载体上的 Au 团簇经过一个变形过程后,较其孤立自由表面时的团簇体积变大.

关键词:团簇,分子动力学,计算机模拟,表面

PACC:3640B,6120J,6185,6810J

## 1. 引 言

近年来,纳米金属团簇以其所具有的催化活性备受研究者的广泛关注,实验和理论上对于孤立金属团簇在不同外部条件下的结构变化做了相当多的研究<sup>[1-8]</sup>.在低温条件下当纳米团簇被负载于金属氧化物载体(如  $\text{MgO}$  和  $\text{TiO}_2$  等)表面时,它们在非均质催化、微电子器件和其他重要技术的应用(如传感器、光伏电池、磁记录和催化剂等)方面起着非常重要的作用.这就需要在原子尺度上详细了解纳米金属粒子与金属氧化物载体之间的相互作用及其结构变化.但是,仅通过实验很难获得金属团簇/金属氧化物界面原子结构变化的全面信息.第一性原理计算尽管对于单金属原子和亚纳米尺度团簇与金属氧化物衬底的相互作用作了较多的探讨,并对于金属/金属氧化物界面结构形成的初始阶段提供了一定的信息,但限于目前的计算能力,当所研究体系达到上百个原子以上时,就很难再进行精确的分析.这时建立在经验-半经验原子间相互作用势基础上的分子动力学和 Monte Carlo 方法等就是描述这种体系内原子运动的有力工具.但由于金属与金属氧化物之间相互作用势的建立非常困难,使得目前

这方面的模拟工作尚不多见.龙瑶等<sup>[9,10]</sup>通过 Chen-Möbius 反演方法,从金属/金属氧化物界面的第一性粘结能计算结果中推导出 Au/MgO 的原子间相互作用势,并已用于金属-氧化物界面结构的模拟,他们的工作为在原子尺度上研究 Au/MgO 界面结构的变化提供了可能.

基于 Long-Chen 等<sup>[9,10]</sup>建立的 Au/MgO 界面的原子间相互作用势,本文采用正则系综(NVT)分子动力学在 10 K 条件下,模拟了包含 959 个原子的 Au 团簇负载于  $\text{MgO}(100)$  表面后团簇结构的变化.

## 2. 模拟方法

Au/MgO 界面原子间相互作用势包含以下三种类型的相互作用<sup>[9,10]</sup>:Au 团簇一侧的 Au-Au 相互作用;MgO 载体一侧的 Mg-Mg, Mg-O 和 O-O 相互作用;Au-MgO 界面的 Au-O, Au-Mg 相互作用.其中 Au-Au, Au-Mg, Au-O 相互作用为短程势,由 Chen-Möbius 反演方法从第一性原理计算的粘结能中推导得到,势函数  $\Phi$  取为 Rahman-Stillinger-Lemberg 势形式,

$$\Phi = D_0 e^{-(1-r/R_0)} + \frac{a_1}{1 + e^{b_1(r-c_1)}} + \frac{a_2}{1 + e^{b_2(r-c_2)}}$$

<sup>\*</sup> 国家自然科学基金(批准号:50572013)和国家重点基础研究发展计划(批准号:G2006CB605103)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: zhanglin@imp.neu.edu.cn

$$+ \frac{a_3}{1 + e^{b_3(r-c_3)}}, \quad (1)$$

式中,  $D_0$ ,  $\nu$ ,  $R_0$ ,  $a_1$ ,  $a_2$ ,  $a_3$ ,  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_3$ ,  $c_1$ ,  $c_2$  和  $c_3$  都是相互作用势参数,  $r$  为原子间相互作用距离. MgO 是离子晶体, 离子间相互作用势包括短程项和长程项, 长程项来自于库仑相互作用, 由有效电荷决定, 其电荷量取为  $2e$ . Mg-Mg, O-O 和 Mg-O 的库仑相互作用为

$$\Phi_{\text{Mg-Mg}}^{\text{Coul}} = \Phi_{\text{O-O}}^{\text{Coul}} = -\Phi_{\text{Mg-O}}^{\text{Coul}} = \frac{Q_{\text{eff}}^2}{4\pi\epsilon_0 r}, \quad (2)$$

式中  $Q_{\text{eff}} = 2e \epsilon_0$  为介电常数.

Mg-Mg 和 O-O 的短程项取为 Morse 势,

$$\Phi = D_0 \left( e^{-\gamma \left( \frac{r}{R_1} - 1 \right)} - 2.0 e^{-\frac{\gamma}{2} \left( \frac{r}{R_2} - 1 \right)} \right), \quad (3)$$

式中  $D_0$ ,  $\gamma$ ,  $R_1$  和  $R_2$  为势参数. 计算中时间步长取为  $1.6 \times 10^{-15}$  s. 在每个模拟温度, 通过对每个时间步的原子速度进行温度标定以保证体系的温度不变.

在模拟中, 首先构造一个  $12a \times 40a \times 12a$  包含 46080 个原子的 MgO 晶体(这是模拟中所用的分子动力学元胞的空间范围, MgO 的晶格常数  $a$  取为 0.4216 nm), 在这个 MgO 晶体块体中沿  $y$  方向截取出具有 9792 个原子的双自由表面 MgO 块体作为模拟中所用的载体. 将一个具有面心立方结构的包含 959 个 Au 原子的团簇负载于上述的 MgO 载体上, 得到如图 1 所示模拟所用的 Au<sub>959</sub>/MgO(100) 初始结构.

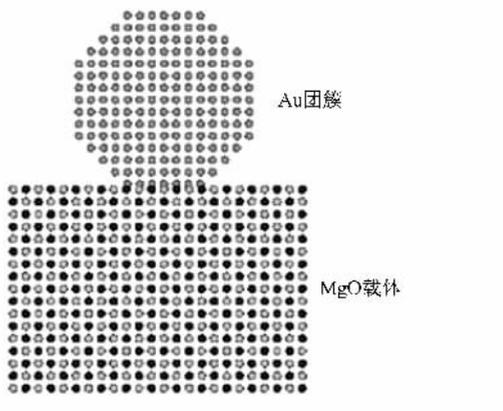


图 1 Au<sub>959</sub> 团簇负载于 MgO(100) 表面上的初始结构

计算中所涉及的函数有

$$g(r) = \frac{V}{N} \sum_{i \in N} \sum_{j \in N, j \neq i} \delta(\mathbf{R} - \mathbf{R}_{ij}), \quad (4)$$

式中,  $\cdot$  表示对于统计时间步的平均值, 对分布函

数  $g(r)$  给出了在相同原子密度下, 原子随机分布时找到相距为  $R$  的一对原子的概率,  $V$  是所模拟体系的体积,  $N$  是体系中的原子数<sup>[11]</sup>. 本文采用对分析技术描述所模拟体系内原子局域结构的变化. 对分析技术是利用两个原子及其与周围共有原子之间的成键关系描述这对原子与其近邻原子间的相对位置, 当所研究的两个原子之间的距离不大于某一距离时, 则称这两个原子成键. 它的描述方式是用  $ijkp$  四个指数来表征原子对的成键关系,  $i=1$  表示这两个原子成键,  $i=2$  表示不成键,  $j$  表示这两个原子周围与这两个原子同时成键的原子数,  $k$  表示这两个原子共有成键原子间的成键数,  $p$  是为了唯一确定某一类键对而任意给定的. 如面心立方晶体结构以 1421 键对为特征键对<sup>[4,7]</sup>.

### 3. 结果及分析

图 2 显示了在温度为 10 K 时, 从第 8000 步到第 100000 步的原子平均能量的变化, 内插图为 8000—12000 步的局部放大图. 由图 2 可见, 能量的变化可以分为以下四个阶段: 第一阶段 8000—9600 步, 能量以较大的斜率近似直线下降; 第二阶段 9600—10500 步, 能量以急剧振荡的形式下降; 第三阶段 10500—21000 步, 能量以较小的斜率近似直线下降; 第四阶段, 在随后的时间步, 能量以小幅振荡下降. 下面的分子动力学模拟结果将说明结构变化是如何影响所研究体系能量的变化.

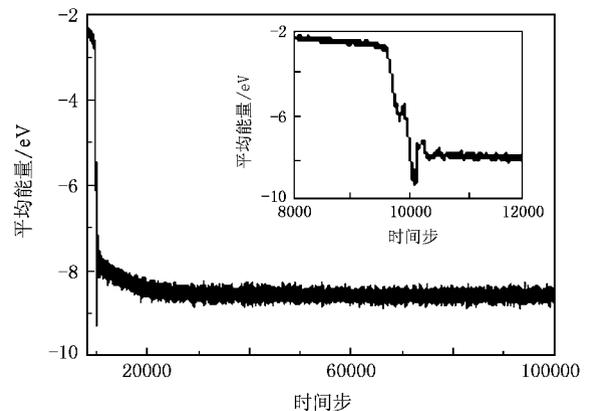


图 2 原子平均能量随时间步的变化

图 3 给出了在模拟过程中该团簇在第 8000 步、9600 步、10500 步、21000 步、40000 步和 100000 步时的对分布函数. 由图 3 可见, Au 团簇的初始结构具

有典型的面心立方结构特征,在  $r \leq 1.5a$  的范围内可以看到一个主峰和三个小峰,主峰的峰值明显高于其他三个峰,这说明较多的原子对位于主峰位置所在的原子距离内.这里需要指出的是,第一个峰高的位置位于  $0.685a$  处(对应  $0.289 \text{ nm}$ )这个距离是 Au 第一近邻原子所在的位置.随着团簇与载体表面逐渐发生相互作用,在第 8000 步时,尽管对分布函数仍呈现为面心立方结构特征,且各峰的位置与初始结构相比没有发生大的变化,但各峰的峰值明显降低且变宽,这表明团簇的结构已经发生了变化.随着团簇与载体表面相互作用时间的增加,第 9600 步时的对分布函数第一个主峰峰值低于第 8000 步时的主峰峰值,而其余各峰的峰值却又低于第 8000 步时的各峰.这种结构变化导致能量变化曲线第一个阶段的下降.第 10500 时间步时,主峰与其他各峰的峰值较第 9600 步时都有降低,且峰宽加宽.到了第 21000 步时,对分布函数曲线与以前时间步的曲线相比发生了较大的变化,在  $r \leq 1.5a$  范围内第二个峰和第四个峰消失,且第一个峰和第三个峰的位置都向右侧有小幅移动,在这个时间步第一个峰的位置位于  $0.725a$  处.这些结构的变化对应于能量变化曲线上能量有较大幅度降低的阶段.在随后的时间步内,团簇的结构又逐步恢复为面心立方结构,这表现为对分布函数曲线中各峰逐渐出现,并随着时间步的增加各峰峰值逐渐增高.在第 100000 步时,对分布函数曲线又具有明显的面心立方结构,只是

这时 Au 原子与各近邻原子间的距离较初始结构都有了增大.

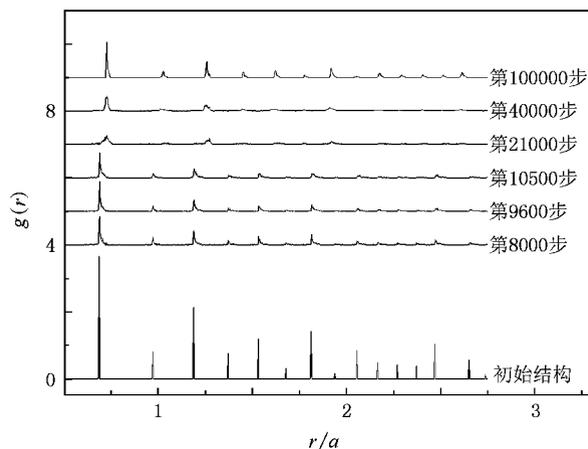


图 3 不同时间步的对分布函数

图 4 形象地显示了 Au<sub>59</sub> 团簇在不同时间步的原子结构.由图 4 可见,第 8000 步时,Au 团簇与 MgO 载体表面相接触的底部出现了变形,随着作用时间的增加,Au 团簇与载体表面的接触区域逐渐增大,同时 Au 团簇的变形区域也逐步加大.当相互作用时间达到第 21000 步时,Au 团簇与载体表面相接触的原子数明显增多,团簇的高度由于受压明显变小,在团簇底部与载体接触部位出现了较大的变形区域.随后团簇变形区域逐步减少,并在第 100000 步时恢复面心立方有序结构.

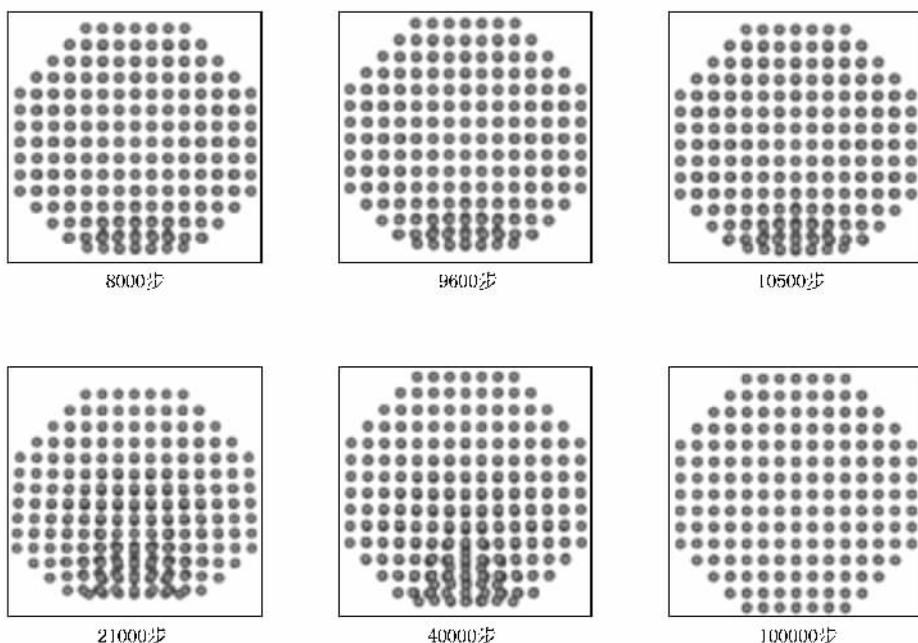


图 4 Au<sub>59</sub>团簇在不同时间步的原子结构

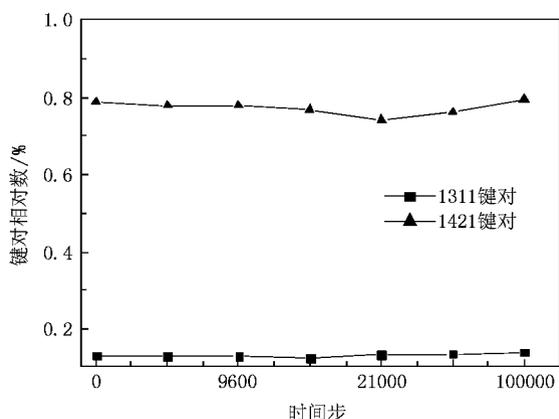


图5 1421和1311键对相对数随时间步的变化

图5给出了在对分布函数 $0.75a$ 范围内出现的1421和1311键对相对数随时间步的变化,这两个键对相对数占到键对总数的近90%,可以用于表征团簇局域结构的变化,其中一定数量1311键对的出现来自于团簇表面原子的贡献.由图5可见,1421键对相对数在整个相互作用过程中都占有较大的比例,这说明Au团簇在整个结构变化过程中仍主要

表现为面心立方结构,但是由于团簇与载体表面接触部位发生的结构变化使得整个团簇内原子的局域结构发生了调整,导致表征面心立方结构的1421键对相对数出现0—21000时间步范围内的下降和21000—100000时间步范围内的上升.在这个过程中,团簇表面原子也要调整位置,使得包括1311键对在内的其他键对也出现变化.

## 4. 结 论

采用正则系综分子动力学模拟了温度为10 K时,包含959个原子的Au团簇负载于MgO(100)表面后结构的变化.模拟结果表明,负载于MgO(100)表面上的Au团簇尽管仍具有面心立方结构,但是与孤立的Au团簇相比体积变大.这是由于在Au/MgO界面处,Au团簇表面原子间的距离要与MgO(100)表面上原子间的距离相匹配,使得Au团簇在接触处发生了局部变形,这种变形逐步向团簇内部扩展并逐步得到释放,最终导致整个团簇原子间相互作用距离增大.

- [1] Li T X, Ji Y L, Yu S W, Wang G H 2000 *Solid State Commun.* **116** 547
- [2] Zhang Z, Hu W Y, Xiao S F 2006 *Phys. Rev. B* **73** 125443
- [3] Xu S N, Zhang L, Zhang C B, Qi Y 2007 *Acta Metall. Sin.* **43** 379 (in Chinese) [徐送宁、张林、张彩碚、祁阳 2007 金属学报 **43** 379]
- [4] Zhang L, Zhang C B, Qi Y 2007 *Chin. Phys.* **16** 77
- [5] Yang Q W, Zhu R Z, Wen Y H 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 89 (in Chinese) [杨全文、朱如曾、文玉华 2005 物理学报 **54** 89]

- [6] Zhang L, Zhang C B, Qi Y 2008 *Phys. Lett. A* **372** 2874
- [7] Zhang L, Zhang C B, Qi Y 2008 *Physica B* **404** 205
- [8] Zhang L, Xu S N, Zhang C B, Qi Y 2008 *Acta Metall. Sin.* **44** 1161 (in Chinese) [张林、徐送宁、张彩碚、祁阳 2008 金属学报 **44** 1161]
- [9] Long Y, Chen N X 2008 *Surf. Sci.* **602** 46
- [10] Long Y, Chen N X 2008 *Surf. Sci.* **602** 1122
- [11] Zhang L, Wang S Q, Ye H Q 2006 *Chin. Phys.* **15** 610

# Molecular dynamics study on structural change of a $\text{Au}_{959}$ cluster supported on $\text{MgO}(100)$ surface at low temperature \*

Zhang Lin<sup>†</sup> Zhang Cai-Bei Qi Yang

( College of Science , Northeastern University , Shenyang 110004 , China )

( Received 23 December 2008 ; revised manuscript received 14 January 2009 )

## Abstract

Structural change of a  $\text{Au}_{959}$  cluster supported on the  $\text{MgO}(100)$  surface at a low temperature of 10 K is investigated by molecular dynamics simulation based the on atomic interchange potentials of the metal/ $\text{MgO}$  interface , where the parameters are from the ab initio energies obtained based on Chen-Möbius inversion method. The analyses on paired atoms and pair distribution functions show that there exists a deformation process in the Au cluster to adjust the interatomic distance of the interface atoms , owing to the mismatching of the interatomic distances in the cluster to those in the substrate. After the adjustment of atomic positions , the volume of the supported Au cluster becomes larger than its unsupported counterpart .

**Keywords** : cluster , molecular dynamics , computer simulation , surface

**PACC** : 3640B , 6120J , 6185 , 6810J

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China( Grant No. 50572013 ) and the State Key Development Program for Basic Research of China( Grant No. G2006CB605103 ).

<sup>†</sup> E-mail : zhanglin@imp.neu.edu.cn