

银纳米粒子熔化的尺寸效应研究

崔健磊^{1,2}, 杨立军^{1,2}, 王 扬²

(1. 哈尔滨工业大学 微系统与微结构制造教育部重点实验室, 黑龙江 哈尔滨 150001)

(2. 哈尔滨工业大学, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要: 采用分子动力学方法对银纳米粒子进行了熔化过程的模拟, 研究分析了银纳米粒子熔化的尺寸效应问题。仿真结果表明, 银粒子固-液相变时, 其系统势能在某一温度范围内具有明显的突变, 熔化过程类似于非晶体, 并且银纳米粒子的熔化温度明显低于块状材料, 随着纳米粒子尺寸的减小, 其熔点也随之降低, 根据仿真结果及理论分析建立了纳米粒子熔点与粒径之间的数值关系, 并分析了相关的主导机制。

关键词: 熔化; 银纳米粒子; 尺寸效应; 分子动力学

中图分类号: TG111

文献标识码: A

文章编号: 1002-185X(2014)02-0369-06

20 世纪 80 年代初, 德国科学家 H. Gleiter 提出了纳米晶体材料的概念, 并首次获得了人工制备的纳米晶体, 被誉为“21 世纪最有前途的材料”, 因此纳米材料的研究工作也由此相继展开^[1]。随着材料超微化至纳米尺度, 其尺寸可与电子的德布罗意波长、超导相干波长及激子波尔半径相比拟, 并且表面的电子结构和晶体结构发生了显著变化, 从而表现出传统材料所不具有的物理和化学特性, 影响其材料的特殊性能。在纳米材料当中, 银作为导热性及导电性最好的金属材料而成为人们关注的焦点^[2-4], 银纳米粒子凭借其特殊的性能而成为焊接等领域的主要研究对象, 但是在银纳米粒子的热力学性能研究方面, 其熔化是一个很复杂的过程, 具有与块状金属熔化显著不同的特点, 并且关于银纳米粒子熔点与粒径的尺寸效应关系报道较少, 因此揭示其熔化的机理以及尺寸效应问题将有助于提升相关领域的技术水平^[5,6], 具有极大的学术价值及应用前景。

然而, 就目前的现状来看, 制备和表征小尺寸纳米材料具有一定的难度, 而对于纳米材料的熔化过程^[7]来说, 通过实验来实现原位观察和研究则显得更加困难, 难以获得熔化过程的原子信息, 到目前为止, 还没有能从实验中获得描述纳米粒子的原子能量分布特征的大量准确数据的相关报道, 但这些特征对于了解纳米粒子熔化及其尺寸效应又是至关重要的。分子动力学 (molecular dynamics, MD)^[8]模拟则可提供实验

无法获得或很难获得的重要信息, 用来指导实验并验证某些理论和假设, 是研究纳米粒子物理性质的理想工具。本研究采用 MD 方法对块状银及其纳米粒子的熔化过程进行模拟和相关分析, 并研究纳米粒子的尺寸效应问题。

1 模拟过程

基于经典的分子动力学原理, 模拟过程采用了 Johnson 的嵌入原子势函数(embedded atomic method, EAM)^[9,10], 其控制方程如下:

$$U_{\text{total}} = \sum_i \left[\frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \Phi(r_{ij}) + F(\rho_i) \right] \quad (1)$$

式中, $\Phi(r_{ij})$ 是传统的对势项, 而 $F(\rho_i)$ 为第 i 个原子核“嵌入”到背景电子云中所需要的嵌入能, 而电子云密度 ρ_i 由式(2)决定:

$$\rho_i = \sum_{j \neq i} \rho_j(r_{ij}) \quad (2)$$

式(2)表示第 i 个原子以外的其它所有原子在原子 i 处所产生的电子云密度的线性叠加。

模拟过程所采用的银纳米粒子模型, 是从晶格参数为 0.40857 nm 的面心立方结构(fcc)的银晶体中, 以某一原子为中心, 选取不同粒径的球形粒子作为研究对象, 如图 1 所示。纳米粒子能量的改变是通过所谓的热化过程实现的, 在对银纳米粒子模型进行仿真计算时, 需要设置指定的温度, 并使原子的速度在此

收稿日期: 2013-01-15

基金项目: 国家自然科学基金(90923041, 51275122); 微系统与微结构制造教育部重点实验室(哈尔滨工业大学)开放基金(HIT.LOF.2011041); 中央高校基本科研业务费专项资金(HIT.NSRIF.201171); 高等学校学科创新引智计划(B07018)

作者简介: 崔健磊, 男, 1984 年生, 博士生, 哈尔滨工业大学机电学院, 黑龙江 哈尔滨 150001, 电话: 0451-86403380, E-mail: cuijianlei2010@hit.edu.cn

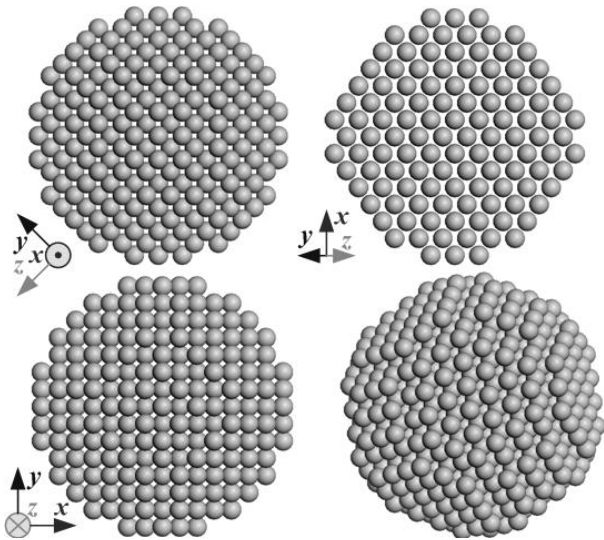


图 1 3 nm 银粒子构型视图

Fig.1 Different views of atomic configuration of 3 nm silver particle

温度下按照 Maxwell 分布^[11], Maxwell 分布本身是统计平均的结果, 是对大量原子的一种统计分布, 而作为纳米粒子所包含的原子数目从几十到几千不等, 数量较少, 所以在仿真计算中, Maxwell 分布对于原子个数较少的粒子会有较大的涨落, 目前有效的解决方法是延长模拟时间, 因此, 仿真计算所采用的时间步长为 5 fs。同时, 考虑纳米粒子尺寸效应问题, 设置银纳米粒子模型 x, y, z 方向为非周期的边界条件, 并在 Andersen 温控下采用正则系综(NVT)进行仿真, 并且为提高获取数据的准确性, 在弛豫平衡后的最后 20 000 步对纳米粒子的相关物理量进行统计平均, 以获得银纳米粒子的平均能量、原子分布及运动等信息。

2 结果与讨论

由于初始原子的速度是按照 Maxwell 进行分布的, 为了验证初始速度是否会对模拟结果产生影响, 模拟过程提取了银纳米粒子在 300 K 时弛豫 10 000 步的速度自相关函数 $C_v(t)$, 如图 2 所示。可以发现, 随着时间的增加, $C_v(t)$ 的值趋向于 0, 说明计算结果与初始值没有关系, 这从而保证了后续仿真数据的准确性及可重复性。

2.1 块状银的熔化过程

模拟过程以银块状材料的熔点作为切入点, 并采用能量-温度函数法对导出的物理量进行分析, 模拟所采用的参数如表 1 所示。

银块状材料能量随温度的变化规律如图 3 所示, 体系的总能量由动能和势能两部分组成, 原子的动能

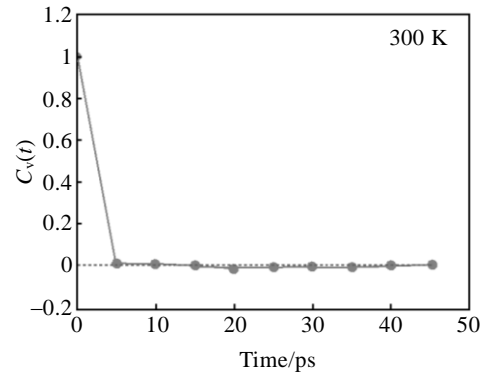


图 2 自相关函数随时间的变化曲线

Fig.2 The relationship between $C_v(t)$ and time

表 1 纳米银粒子熔化仿真所设置模拟参量

Table 1 Simulation parameters of bulk Ag material

Parameters	Value
Material	Ag
Lattice type	fcc
Lattice parameter/nm	0.408 57
Atomic mass/g	1.794×10^{-22}
Initial configuration	Cubic structure ($6 \times 6 \times 6$)
Number of Atoms	856
Velocity	Maxwell
Thermostat	Andersen
Step/fs	5
Number of steps	1 200 000
Ensemble	NPT/NVT
Boundary	periodicity condition (xyz)

是通过原子间相互作用的势函数, 计算出作用在每个原子上的力, 再经求解牛顿运动方程得到原子的运动速率, 获得仿真结果, 原子的势能则是关于位置的函数。然而, 原子的运动速率及位置都直接受温度变化的影响, 即温度的变化将会导致势能和动能的变化, 通过能量与温度的关系可从本质上获得其熔点及熔化过程的微观机制。由图 3 可知, 随着温度的升高, 体系的能量随着温度升高出现增加的规律, 但势能随温度的变化规律与动能的变化规律存在明显的不同。当温度处于 1250 K 附近时, 平均动能随温度的升高而线性增大, 也同时说明随温度升高, 原子热运动速率逐渐增大, 因而任一原子与其它原子碰撞和分离的几率就变大, 从而使短程有序度不断降低, 无序度不断得到增强。与此同时, 图 3 所示的势能却在 1250 K 附近出现了明显的突变现象, 由图 4 所示的体系势能及原子体积随温度的变化规律可知, 在势能突变时, 体系内平均单个原子的体积也同时出现了急剧增加的情况, 说明原子距离的突变导致了势能的突变, 该突变表征原子在此温度下处于极不稳定的状态, 受到微扰

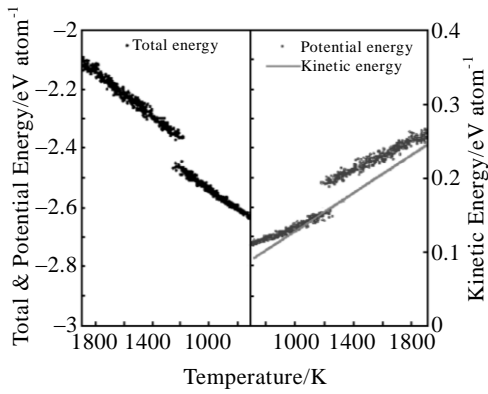


图 3 体系能量随温度变化规律

Fig.3 Relationship between energy and temperature

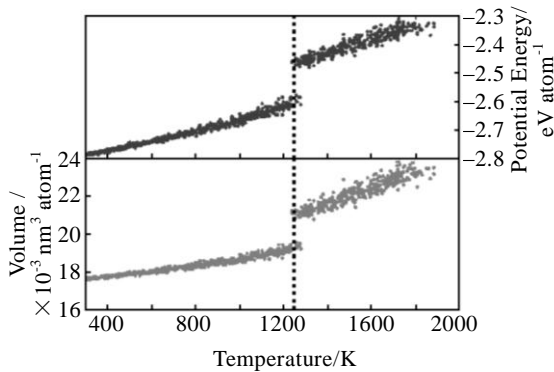


图 4 体系势能和原子体积随温度变化规律

Fig.4 The variation of potential energy and atomic volume with temperature

表 2 纳米银粒子熔化仿真所设置模拟参量

Table 2 Simulation parameters of Ag nanoparticle

Parameters	Values
Material	Ag
Lattice type	fcc
Lattice parameter/nm	0.408 57
Atomic mass/g	1.794×10^{-22}
Initial configuration	Spherical structure($r=1\sim 10$ nm)
Number of Atoms	856
Velocity	Maxwell
Thermostat	Andersen
Step/fs	5
Number of steps	60000Warming/40000Relaxation
Ensemble	NVT
Boundary	Non-periodicity condition (xyz)

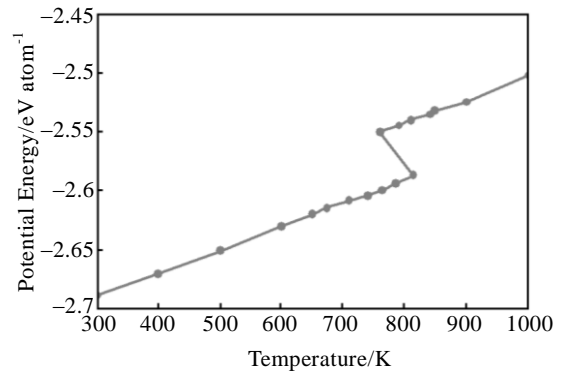


图 5 Ag 纳米粒子原子势能随温度的变化规律

Fig.5 Relationship between potential energy and temperature about 3 nm silver

即可发生相变，在极短的时间内系统达到能量最小的稳态，从而形成新的构型，实现了固-液的转变过程，所以，突变处的温度 1250 K 即是银块状材料的熔化温度，此仿真计算得到的数据与实验值的 1233.15 K 非常接近，证明了选用的仿真参量及模拟过程对模拟银的物理过程是有效的。

2.2 纳米粒子熔化过程

物质的熔点即在一定压力下，纯物质的固态和液态呈现平衡时的温度，也就是说在该压力和熔点温度下，纯物质呈固态的化学势和呈液态的化学势相等，即该条件下相变过程的 $\Delta G=0$ (G 表示吉布斯自由能)。对块状纯物体来说，其化学势只是温度和压力的函数 (压力对固态物体的化学势影响非常小，通常忽略不计)，而对于分散度极大的纯物质固态体系 (纳米体系) 来说，表面部分不能忽视，其化学势不仅是压力和温度的函数，而且还与固体颗粒的粒径有关，因此进行了银纳米粒子的熔化过程的研究，模拟过程所采用的模拟参量如表 2 所示，图 5 为 3 nm 银粒子原子势能随温度的变化规律。

由图 5 可知，随着系统温度的升高，纳米粒子的势能呈现增大的趋势，其总体趋势与块状 Ag 材料的情况基本类似，但两者在突变点处有明显区别。在某一温度范围内，势能-温度曲线出现急剧增大的情况，说明此时原子结构正从规则有序向变为混乱无序，实现固-液的相变过程。但在突变点处，势能出现突变增加的同时，温度却出现相应降低的现象，与块状 Ag 材料在某一固定温度下实现势能的突变增加具有显著不同。主要原因在于，对于纳米粒子系统，其总能量是非广延量，原子间距的微小变化和系统势能的显著变化存在着紧密的联系，这种联系在固-液相变的熔化过程表现的更加明显。固-液的相变将会导致原子间距的突变，而原子间距的突变将会引起系统势能增加量相对过大，导致系统从外界吸收的能量不足以弥补系统势能的增加，这样会迫使一部分动能转化为势能，出现纳米粒子熔化过程温度降低的现象，因此，纳米粒子的熔化不同于块状晶体材料，块状晶体银的熔点是固定的，而纳米粒子的熔化过程则是在某一温度范围内实现的，类似于非晶体。

针对 Ag 纳米粒子熔化温度, 利用能够准确描述液态和非晶态的结构特征的形态谱参数径向分布函数 (式 3) (Radial Distribution Function, RDF)^[11]对此进行了验证, 结果如图 6 所示。

$$\rho g(r) = N^{-1} \left[\sum_{i \neq j} \delta(r + R_i - R_j) \right] \quad (3)$$

式中, ρ 为系统的平均数密度, r 代表原子间距离, δ 为 Dirac 函数, N 为原子总数。 $g(r)$ 反映了一个原子周围其它原子的分布情况, 即以一个原子为中心, 在半径 $r+\delta(r)$ 的空间范围内发现另一个原子的概率。

从 RDF 曲线可看出系统中原子结构的相关信息, 图 6 所示曲线的每个峰值分别对应最近邻、次近邻等配位的位置。在 300, 500 K 时, 每个峰都又高又窄, 比较尖锐, 说明此时纳米粒子处于固态。随着温度的升高, 第一个峰在逐渐变低、变缓, 表明每个原子第一邻近原子的数目在逐渐减少, 纳米粒子的尺寸在变大, 无序度在不断增强。其中, 在温度为 800 K 时, 其 RDF 曲线出现与之前温度的 RDF 曲线明显的不同, 趋势与 1000 K RDF 曲线相似, 说明纳米粒子在 800 K 时可能出现“预熔”现象。随着温度的进一步升高, 温度为 850, 900 和 1000 K 时, 从总体趋势可以看出, 高峰逐渐被削弱而低谷被填平, 趋向直线的方向发展, 以逐渐的达到液相, 此时径向分布函数不再表示配位情况, 而是反映此时其它原子相对于中心原子的位置的概率分布, 说明此时纳米粒子已从固态转变为液态。

3 nm Ag 粒子在不同温度下的弛豫构型如图 7 所示。以直观的显现其微观熔化过程与机制。在温度不高于 700 K 时, 原子呈有序的排列, 表示熔化过程还未发生, 粒子保持固态结构, 随着温度的升高, 原子的位置虽发生一定的变化, 只是在其平衡位置上做相应的变动, 整体还保持着规则有序的结构。但是随着温度的升高, 在温度低于熔点但接近熔点时, 如图 7g 所示, 原子的排列比较混乱, 其规则有序的程度变的

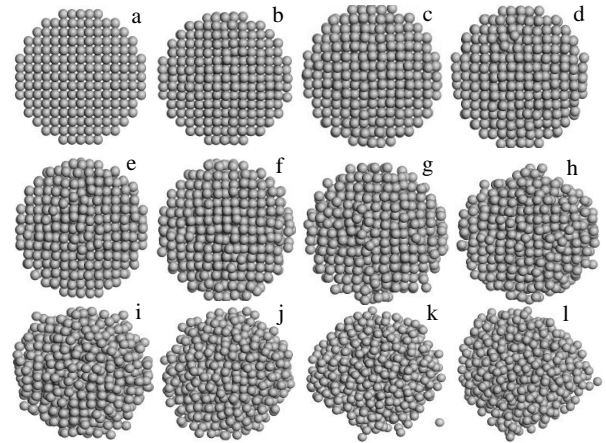


图 7 3 nm Ag 粒子熔化的原子构型图

Fig.7 Snapshots for atomic melting configuration of 3 nm silver particle at different temperature: (a) initialization, (b) 300 K, (c) 400 K, (d) 500 K, (e) 600 K, (f) 700 K, (g) 800 K, (h) 850 K, (i) 900 K, (j) 1000 K, (k) 1100 K, and (l) 1200 K

很差, 中间部分还保持着一定的规则性, 预示粒子还没实现熔化过程, 但温度达到 850 K 时, 其内部原子的规则有序性被破坏, 表示粒子在完成了固-液相变过程。随着温度的继续升高, 原子结构变得更加无序, 纳米粒子处于无序的液相。

通过上述分析, 可以得出 3 nm 银粒子的熔点大约为 815 K, 与 Nanda 在文献[12]提到的 3 nm Ag 粒子 836 K 的熔化温度十分的吻合。

2.3 纳米粒子熔化温度与粒径的关系

为研究银纳米粒子熔点与尺寸之间的关系^[13], 根据能量平衡方程, 进行了相关的理论分析。假设在熔化过程中, 银纳米粒子的熔点 T_m 及块状材料熔点 T_b 如下。

$$T_m = (\Delta H_m dW - E_s dA) / \Delta S_m dW \quad (4)$$

式中, dW 为熔化的质量, dA 为熔化时减少的表面积, ΔH_m 是熔化热, ΔS_m 为熔化熵, E_s 为粒子的表面能。

并且根据相变过程的 $\Delta G=0$, 即

$$\Delta G = \Delta H_m - T_b \Delta S_m = 0 \quad (5)$$

$$T_b = \Delta H_m dW / \Delta S_m dW \quad (6)$$

由(5)(7)两式得

$$\frac{T_m}{T_b} = 1 - \frac{E_s}{\rho_{Ag} \Delta H_m} \frac{dA}{dV} \quad (7)$$

式中, ρ_{Ag} 是银粒子的质量密度。

由(8)简化整理得出:

$$T_m = 1233.15 - \frac{c}{d} \quad (8)$$

式中, c 为常数, d 为粒子直径。

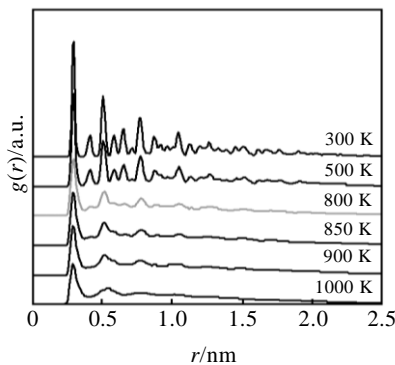


图 6 3 nm 银粒子在不同温度下的 RDF 曲线

Fig.6 RDF of 3 nm silver nanoparticle at different temperature

选取前述 3 nm 粒子 815 K 的熔化温度作为标准，则可计算 c 为 1254.45 nm K，则可得银纳米粒子熔化的公式如下：

$$T_m = 1233.15 - \frac{1254.45}{d} \quad (d \geq 2 \text{ nm}) \quad (9)$$

由图 8 可知，理论计算值与仿真结果吻合得很好，银纳米粒子随着粒径的减小而出现熔点降低的情况，这很大程度上依赖于其较大的比表面积，而影响比表面积主要是因为粒子的尺寸。图 9 所示不同粒径银粒子的表面原子数目及其所占总原子数的比例。可见当粒径越小，其表面银原子所占的比例高达 90%，表面积大量增加，从而具有很大的表面能，致使表面积大的粒子熔化所放出的能量成为熔化热的比例也随之增大，出现粒径较小的粒子具有较低熔点的现象。并且由于纳米粒子的尺寸较小，表面原子所占比例较大，表面原子比起粒子内部的原子，其最近邻的原子较少，其结合力更弱，热运动所受到的约束更少，这样粒径越小的粒子可以实现在较低温度下发生熔化，因此随着粒径的减小，纳米粒子的熔点降低。

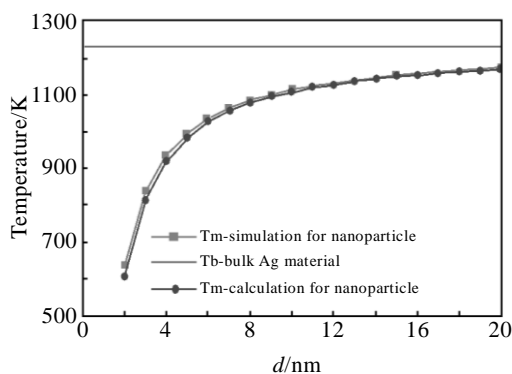


图 8 Ag 纳米粒子熔点与粒径的关系

Fig.8 Relationship between melting point and particle size

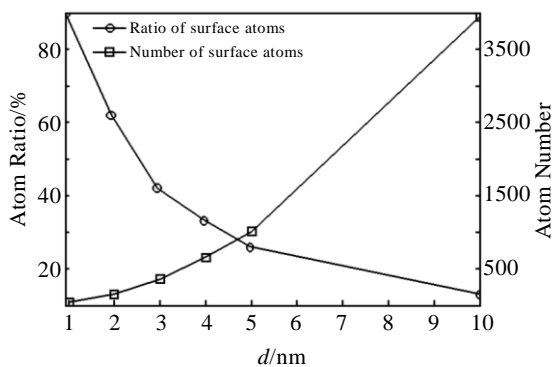


图 9 不同粒径粒子的表面原子数及所占比例

Fig.9 Number and ratio of surface atoms vs different size particles

3 结 论

1) 在银纳米粒子熔化过程，随着温度升高，原子的热运动加剧，原子之间距离变大，导致势能发生突变，从而完成固-液相变过程，银粒子结构也从规则有序变为混乱无序。

2) 通过分子动力学仿真，银纳米粒子的熔化过程与块状材料明显不同，块状材料的熔化是在某一固定温度下实现的，而银纳米粒子则是在某一温度范围内完成固-液相变，熔化过程类似非晶体。

3) 银纳米粒子的熔化温度比块状材料低很多，并随着粒径的减小，熔点明显降低，这主要因为较小粒径的银粒子具有高比例的表面原子，从而具有高的表面能。并且，通过模拟仿真和理论分析从定量角度建立了熔点-粒径关系。

参考文献 References

[1] Gleiter H. *Prog Mater Sci*[J], 1990, 33(4): 223
 [2] Chapman R, Mulvaney P. *Chem Phys Lett*[J], 2001, 349(5-6): 358
 [3] Wei Zhiqiang(魏智强), Xia Tiandong(夏天东), Jiang Jinlong(姜金龙) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2007, 36(9): 1677
 [4] Zhang Taiwei(张太蔚), Zhang Lu(张鲁), Yang Shengchun(杨生春) *et al. Rare Metal Materials and Engineering* (稀有金属材料与工程) [J], 2007, 36(8): 1495
 [5] Zhou Y, Hu A, Khan M I. *J Phys: Conf Ser*[J], 2009, 165(1), 012 012
 [6] Ahn B Y, Duoss E B, Motala M J *et al. Science*[J], 2009, 323(5921): 1590
 [7] Breaux G A, Benirschke R C *et al. Phys Rev Lett*[J], 2003, 91(21): 215 508
 [8] Andrew R L. *Molecular Modeling: Principle and Practice* [M]. Berlin Heermann: Springer-Verlag, 1996: 357
 [9] Daw M S, Baskes M I. *Phys Rev B*[J], 1984, 29(12): 6443
 [10] Johnson R A. *Phys Rev B*[J], 1989, 39(17): 12 554
 [11] Heermann D W. *Computer Simulation Methods: in Theoretical Physics*[M]. Berlin: Springer-Verlag, 1990: 81
 [12] Nanda K K, Sahu S N, Behera S N. *Phys Rev A*[J], 2002, 66(1): 013 208
 [13] Xiong Jianshu(熊建树), Li Jian(李建). *Journal of Southwest Teachers University*(西南师范大学学报)[J], 1990, 15(3): 315

Size Effect of Melting of Silver Nanoparticles

Cui Jianlei^{1,2}, Yang Lijun^{1,2}, Wang Yang²

(1. Key Laboratory of Micro-systems and Micro-structures Manufacturing, Ministry of Education,

Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

(2. Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: In order to study the size effect of melting of silver nanoparticles, the melting process of silver nanoparticles of different sizes were simulated by molecular dynamics in this paper. Simulation results show that the system potential energy has an obvious mutation within a certain temperature range when solid state transforms into liquid state, which is similar to amorphous body. And, the melting temperature of nanoparticles is significantly lower than that of the bulk materials and the melting point decreases with the reduction in the size of nanoparticles. The dominant mechanism and the relationship between melting point and nanoparticle size were also analyzed.

Key words: melting; Ag nanoparticles; size effect; molecular dynamics

Corresponding author: Wang Yang, Ph. D., Professor, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, P. R. China, Tel: 0086-451-86402755,
E-mail: wyh@hit.edu.cn