

文章编号:1008-1542(2009)02-0095-04

## 非晶金团簇单个原子运动特性的简要分析

韩佩琦,任世伟,高新存,孙敬伟

(河北科技大学理学院,河北石家庄 050018)

**摘要:**通过计算团簇内原子时间平均势能的特性以及对团簇瞬时结构的分析,发现团簇的融化过程较对称团簇而言具有一些新的特征,团簇的融化过程可以分为多个过程。第 1 阶段的融化涉及团簇表面多个原子(14 个原子),其余 4 个原子则处于准固态;第 2 阶段涉及表面全部原子,但此时有 2 个位置上原子逗留时间较长;第 3 阶段表面的原子全部开始了快速的换位;最后一个阶段中,产生了包括团簇内部原子在内的结构异构化过程。

**关键词:**团簇;分子动力学;相对均方根键长涨落

**中图分类号:**O561.1 **文献标识码:**A

### Micro-analysis of moving properties of atoms in amorphous gold cluster

HAN Pei-qi, REN Shi-wei, GAO Xin-cun, SUN Jing-wei

(College of Sciences, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China)

**Abstract:** Through calculating the values of the atomic time average potential in the cluster and the analysis of the instantaneous structures, some new features of the melting processes are found in comparison to the high-symmetry cluster. The melting processes can be divided into several steps. The first stage involves the majority of the surface atoms (14 atoms). The residual 4 atoms remain in a quasi-solid. Then all the atoms in the surface of the cluster take part in the melting process, but there are two sites where the atoms stay for a relatively long time. The third stage corresponds to the frequent isomerizations involving all the surface atoms. Finally, all the atoms, including the inner atom of the cluster, begin an isomerization.

**Key words:** cluster; molecular dynamics; the relative root-mean-squared pair separation fluctuation

原子团簇的研究是一个十分重要的学术问题。19 世纪初,人们就已经在该领域展开了研究,目前已经取得了较为丰富的成果,发现了许多有意义的结果。

然而,大部分对于团簇这种有限系统的热力学研究主要集中于对称或准对称系统。例如,REN Shi-wei 等人曾研究了对称性对于 LJ<sub>19</sub> 原子团簇各种行为的影响<sup>[1]</sup>。

当然,仍有少量课题组对不规则或非晶团簇进行了研究。例如:MICHAELIAN K 等使用遗传算法给出了一些金属纳米团簇异构体的最稳定结构,他们的结果揭示含 19,38 和 55 原子的金团簇最稳定结构为不规则和非对称的结构<sup>[2]</sup>。SUN D Y 和 GONG X G 研究了铝团簇的热力学特性,结果发现,含有 43 原子的铝团簇其热容量对温度的变化曲线具有一定的内禀波动性,目前对于其机制尚不十分清楚<sup>[3]</sup>。

尽管人们在不规则团簇方面的研究取得了一些成果,但相对于规则团簇而言,还是很有限的<sup>[4]</sup>。在理解非规则团簇的性质及其机制方面仍有很多工作要做。笔者基于 Gupta 作用势,使用分子动力学方法,对 Au<sub>19</sub> 原子团簇的热力学行为进行了研究。与其他的不规则团簇相比,在 Au<sub>19</sub> 原子团簇中的原子数目较少,可以较为方便地观察和分析团簇融化的细节,所得结果也有可能对于深入理解其他非晶团簇或块体的非晶

收稿日期:2008-12-25;修回日期:2009-03-06;责任编辑:王士忠

作者简介:韩佩琦(1955-),男,河北保定人,副教授,主要从事材料物理等方面的研究。

材料提供有用线索。

## 1 作用势与计算过程

本文计算中,原子间作用势能采用基于二次矩近似紧束缚哈密顿的 Gupta 势<sup>[5]</sup>。按照分子动力学计算惯例,采用了约化单位制。在 Gupta 势中,包含了一项对势排斥项和一项多体吸引势。吸引势的势程由参数  $p$  给定,而排斥势的势程由参数  $q$  确定。依据文献<sup>[2]</sup>的结果,对于金团簇而言,参数  $p, q$  以及吸引势和排斥势间的比例系数  $a$  的数值分别为 10.15, 4.13 和 0.118 44。

## 2 数值计算结果与讨论

为研究非晶  $Au_{19}$  团簇的热力学特性,本文计算了原子时间平均势能随总能变化的情况,如图 1 所示。由于单个原子势能可以反映不同原子在运动过程中位置的变动情况,所以由图 1 可以揭示团簇融化过程的一些重要细节。

在图 1 中,曲线 1 表示非晶  $Au_{19}$  团簇内部唯一的一个原子的势能随总能变化的规律。可以看到,当总能为 -0.891 1 时,曲线从一个较低的数值跳跃到了一个较高的数值。那么这意味着团簇中各个原子的能量是同其与原子间距密切相关的,所以图 1 中曲线的分布也同时反映了团簇中各原子的相对位置特征。实际上,通过观察曲线 1 的特征及结合淬火构型分析发现,曲线 1 的跳跃实际上是团簇内部原子从中心跳跃到表面的结果。

为了清晰地显示图 1 中的细节以便深入分析团簇的热力学过程,图 1 中部分被放大的细节显示于图 2 中。从图 2 中可以看出,曲线的变化过程实际可以分为几个区域,在总能较低时对应 A 区域,可以看到所有曲线几乎随总能线性变化且相互平行,表明团簇处于类固态,所有原子在各自的平衡位置附近作微小的振动。

在 B 区域,许多曲线开始相互交织重叠,这意味着这些曲线所对应的原子开始交换位置,尽管这种交换不是非常频繁(因为曲线的交织不是很多)。总之,B 区域内曲线的行为说明团簇整体结构发生了异构化过程。

当然,并不是图 1(或图 2)中所有曲线均纠缠在一起,仍然有 4 条曲线在图 1(或图 2)的 B 区域保持它们原来的取向不变(其中 2 条线段重叠,所以在图中只能看到 3 条线段,在图中的曲线 b 实际表示 2 条线段)。这 4 条曲线所对应的原子不会与其他原子交换位置,而只会在各自的平衡位置附近作微小的振动,它们对相对均方根键长涨落的跳跃几

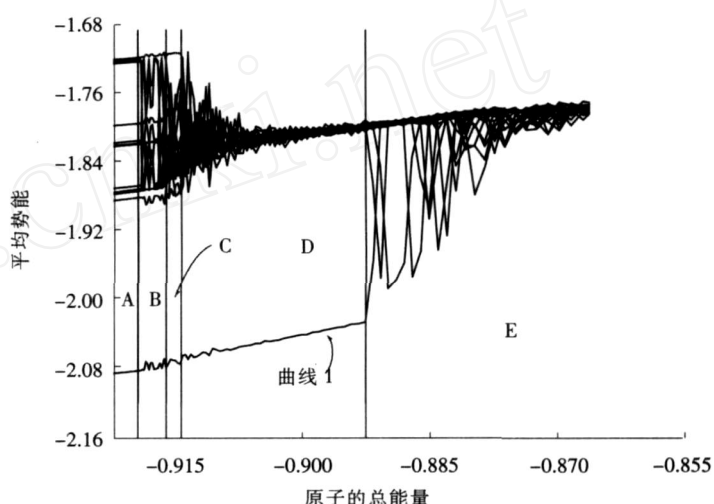


图 1 原子时间平均势能随总能变化曲线

Fig. 1 Time-averaged potential energy change of each atom as a function of total energy (per atom)

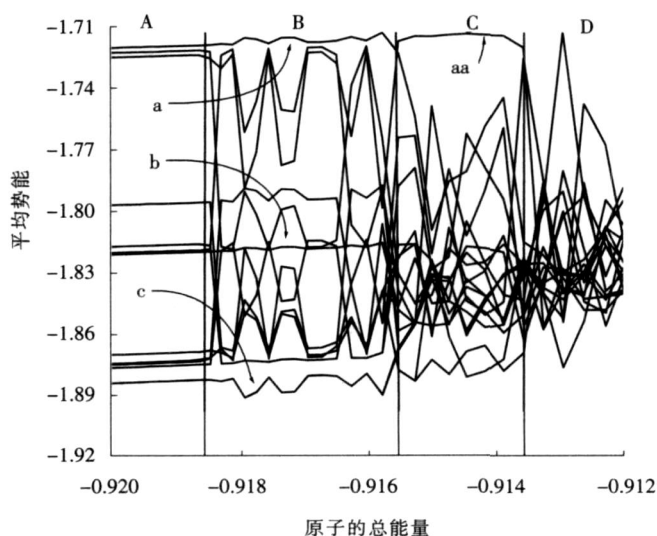


图 2 在图 1 中部分被放大的细节

Fig. 2 A local enlarged portion of the curves in Fig. 1

乎没有贡献。

在此之前,人们在对于其他团簇的研究工作中发现团簇的第 1 阶段融化过程或是仅仅涉及表面少量原子的移位或是表面全部原子的移位。而通过上面分析可见,对非晶  $Au_{19}$  而言,其第 1 步融化过程涉及了表面大部分的原子的移位(共 14 个原子),而表面少量原子(共 4 个原子)却像小岛一样固定在各自的平衡位置附近处于一种准固态,这是与以往的研究结果完全不同的一个非常有趣的新的过程。

在图 1 或图 2 中的 C 区域,原来在 B 区域保持方向不变的曲线开始改变方向,它们原来的位置被其他原子对应的曲线所占据,这些新占据的曲线继续沿着原来 B 区域的方向传播。例如:曲线 a 在 B 区域保持方向不变,但曲线 a 一旦进入 C 区域,其走向马上改变,与其他曲线纠缠在一起。同时,曲线 aa 快速上升,占据了曲线 a 原来的位置。这样,曲线 a 的位置被曲线 aa 取代,aa 则沿 a 的原方向前进,如图 2 中 C 区域所示。由图 2 还可以看出,曲线 c 的行为与曲线 a 的行为非常类似。由以上曲线 a 和 c 的行为特性可以得到如下结论:与曲线 a 和 c 相对应的原子在区域 C 移出了它们原来所处的平衡位置,同时有其他原子跃入了曲线 a 和 c 原来的位置。而这些后来的原子则在这些位置上逗留了较长时间,随后又被新的原子所代替。

曲线 b 也在 C 区域改变了方向而同其他曲线纠缠在了一起,这说明与曲线 b 对应的原子的平衡位置也被其他原子占据。然而,新占据原子的曲线并没有继续沿原来方向传播,而是很快改变了方向,这表明新占据的原子的曲线 b 的平衡位置并没有逗留很长时间。

其余与表面原子对应的 16 条曲线,包括曲线 b 在内,在 C 区域均相互纠缠在一起,所以通过这些曲线判断它们所对应原子的运动特性是非常困难的,但通过详细考察团簇的瞬时结构、原子等价指数随时间步的变化情况以及快速淬火方法等<sup>[1,6,7]</sup>,可以发现这些曲线所对应的原子发生了更为频繁的由一个占位向另外一个占位的快速迁移。

在 D 区域,所有曲线纠缠在一起,表明涉及全部表面原子的迁移已经变得十分频繁。而且,仔细研究团簇的瞬时结构,可以发现一些新的结构异构体的出现。随着总能升高,异构体的种类也在增加,这造成了团簇相对均方根键长涨落的快速增加。随后,新增异构体数目逐渐减少,使得相对均方根键长涨落曲线逐渐走平,直到团簇内部中心的原子与其他原子换位而跃迁到表面上,由此造成了相对均方根键长涨落曲线的最后一次跳跃。

非晶团簇  $Au_{19}$  的热容量随总能变化曲线如图 3 所示。与具有高对称结构的团簇相比,非晶团簇  $Au_{19}$  的热容量曲线极大值处并不是非常尖锐。随着总能的增加,可以发现曲线出现了一些小的涨落和平台。通过进一步增加时间步,发现这种现象仍未消失,表明这是该团簇的一种内禀特性。通过比较团簇在不同阶段各原子的运动特性,可以看到这些涨落和台阶极可能是与团簇中各原子在不同阶段的不同迁移特性相关的。SUN D Y 等在  $Al_{43}$  团簇中也发现了类似特性,但他们并没有就其机制给出确切的结论<sup>[3]</sup>。本文的结果可为进一步探索此类问题提供新的研究线索。

### 3 结 论

非晶团簇  $Au_{19}$  的融化过程可总结如下。

首先,随着温度的升高,在团簇全部 18 个表面原子中,14 个原子首先获得足够的能量可以克服势垒阻碍而发生换位迁移,跃迁到表面其他原子所占据的平衡位置。每个原子的迁移过程在很短时间内完成,但一

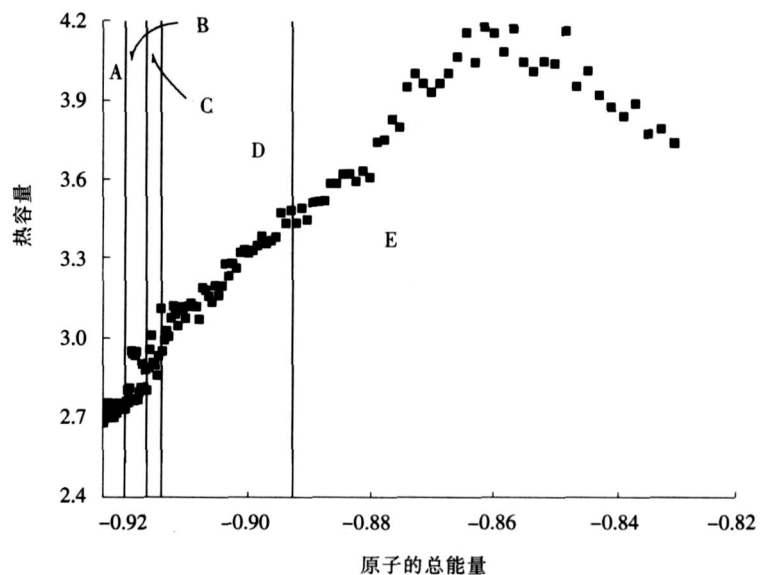


图 3 非晶团簇  $Au_{19}$  的热容量随总能变化曲线

Fig. 3 Heat capacity per atom (in units of the Boltzmann constant  $k$ ) as function of total energy (per atom)

旦它们到达一个新的平衡位置,这些原子则在这些位置振荡较长的时间,然后又很快跳跃到其他平衡位置,如此循环往复。与此同时,剩余的表面4个原子以及团簇内部的1个原子仅仅是在平衡位置附近振荡。显然,在此阶段,表面上14个原子已经处于类液态,而其余表面4个原子却仍处于类固态。

随后,处于类固态的4个表面原子获得了足够的能量,它们可以从一个平衡位置迁移到另一个平衡位置。此时表面大部分原子在某一确定平衡位置逗留时间较短,只有2个位置上(曲线a和曲线c对应的位置)的原子可以停留较长时间。

接着,这2个位置上的原子也获得了足够能量,它们的逗留时间减小,于是产生了涉及全体团簇表面原子的异构化过程,所有表面原子频繁地从一个位置跃迁到另一个位置。

最后,团簇内部的原子可以跃迁到表面,同表面的原子交换位置,此时团簇结构的异构化过程涉及了全部原子。

总之,以上的微观分析表明,相对于对称团簇较为简单与短暂的融化过程,非晶团簇 $Au_{19}$ 的融化过程是一个较为复杂的过程,这种复杂性造成了其热容量及相对均方根键长涨落曲线的独特性质,在原子级别上对此类非晶团簇的研究可为进一步认识非晶材料的特性提供新的线索。

### 参考文献:

- [1] REN Shi-wei, JIANG En-yong, LI Zhi-qing, et al. The atomic equivalence indexes and the kinetic energies of the atoms in the solid-like  $Lj_{19}$ -atom cluster[J]. Chem Phys Lett, 2001, 346: 479.
- [2] MICHAELIAN K, RENDON N, GARZON I L. Structure and energetics of Ni, Ag, and Au nanoclusters[J]. Phys Rev B, 1999, 60: 2 000.
- [3] SUN D Y, GONG X G. Structural properties and glass transition in  $Al_n$  clusters[J]. Rev B, 1998, 57: 4 730.
- [4] 姜微华,孙世清,毛磊,等. 纳米级 Fe-Cr 纤维的提取和微观结构研究[J]. 河北科技大学学报, 2006, 27(1): 61-64.
- [5] GUPTA R P. Lattice relaxation at a metal surface[J]. Phys Rev B, 1981, 23: 6 265.
- [6] 任世伟. Gupta 团簇的 2 次融化过程及其与结构变化的关系[J]. 河北师范大学学报(自然科学版), 2006, 30(1): 58-61.
- [7] DEICHARD T. Ab initio gradient corrected density functional molecular dynamics: Investigation of structural and dynamical properties of the  $Li_8$  cluster[J]. Chem Phys Lett, 1997, 279: 129.

(上接第 94 页)

### 3 结 语

采用 2 步法,先用  $(NH_4)_2SO_4$  盐析,再用改性壳聚糖偶联牛胰蛋白酶,制备固定化酶,对牛肺提取液进行亲和层析,制取抑酶肽。实验结果表明,本法制取抑酶肽具有收率高、纯化效果好、性能稳定等特点,所制备的改性壳聚糖稳定性高,可重复使用,有较好的应用前景。

### 参考文献:

- [1] 张天民,王友同,吴梧桐,等. 动物生化制药学[M]. 北京:人民卫生出版社,1981.
- [2] 徐浩大,姚仁杰,叶学海,等. 胶联琼脂糖珠固定化蛋白酶在纯化牛肺 Kunits 抑制剂中应用[J]. 生物化学杂志,1992,8(4):418-421.
- [3] 宋扬,侯司,汪姍霖,等. 化学改性与修饰的壳多糖类活性载体[P]. 中国专利:1155581A,2000-02-15.
- [4] 张所俊,王为国,江龙德,等. 球形交联壳聚糖的制备及其在固定化-淀粉酶方面的应用[J]. 现代化工,1997,11(4):29-30.
- [5] 张龙翔. 生化实验方法和技术[M]. 北京:高等教育出版社,1987.
- [6] 中华人民共和国药典委员会. 中国药典(二部)[M]. 北京:化学工业出版社,1995.

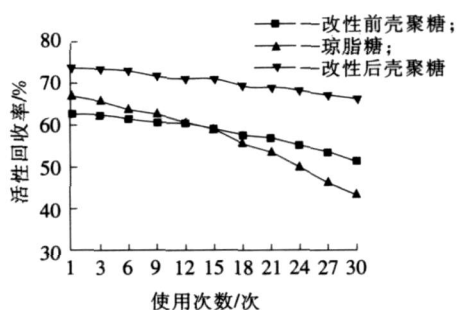


图 2 亲和层析载体稳定性比较图

Fig. 2 Stability of activated carriers by affinity chromatography