

一种基于 MS 软件的分子动力学模拟计算金纳米团簇熔点的方法

殷开梁*, 钱 墨, 张 杰, 刘雪峰, 姜兴茂

(常州大学石油化工学院计算中心, 江苏常州 213164)

摘要:为考察 MS (Materials Studio) 软件是否能对金属或者合金催化剂在沸石等载体表面及孔道中负载及烧结等行为进行分子模拟研究。首次尝试利用 MS 软件、COMPASS 力场以及软件自有分析手段对 1.0 ~ 6.0 nm 7 种不同粒径的金纳米团簇的熔点进行了模拟计算。模拟研究发现, 可以通过系统的能量、径向分布函数、粒径大小以及定向相关函数随温度变化曲线的异变来联合判断纳米团簇的熔点范围, 而其中定向相关函数法是全新且有效的方法。模拟得到的不同粒径金纳米粒子熔点与文献报道的经验式计算值具有一定的可比性, 说明本工作所采用的研究方法是可靠的。

关键词: MS 软件; 分子动力学; 金纳米团簇; 熔点; 定向相关函数

中图分类号: O641

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)11-0172-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2015.11.043

Molecular dynamics simulation of melting points of gold nanocluster by MS software package

YIN Kai-liang*, QIAN Zhao, ZHANG Jie, LIU Xue-feng, JIANG Xing-mao

(Computation Center of School of Petrochemical Engineering, Changzhou University, Changzhou 213164, China)

Abstract: To investigate the feasibility of MS (Materials Studio) software in the molecular simulation study on loading and sintering behaviors of metal or alloy catalysts on zeolite surface and in the channel, MS software, COMPASS force fields and its own analysis means are used to simulate and calculate the melting points of four gold nano clusters with particle size from 1.0 to 6.0 nm. The results show that the melting point range of modeled nanocluster can be determined by jointly considering three specific temperature ranges which are judged from the temperature curves of system energy, radial distribution function and orientation correlation function. Particularly, orientation correlation function method is new and an effective. The simulated melting point of gold nanoparticle with modeled particle size is certainly comparable to that being calculated from the empirical formula reported in literatures.

Key words: MS software; molecular dynamics; Au nanocluster; melting point; orientation correlation function

汽车尾气排放污染是雾霾产生的重要原因之一, 开发出新型高效的加氢脱硫催化剂以加快生产清洁油品, 是解决这一问题的当务之急。新型沸石负载金属/合金催化剂^[1-2]被认为是一种目前较为理想的催化剂, 但这种催化剂在制备和使用过程中将面临着负载、烧结、碳化及硫中毒等诸多问题, 仔细研究了解其作用机理, 才能很好地避免这类问题的出现。其中, 催化剂在制备过程中的负载及烧结行为, 其作用机理可以借助分子动力学模拟相关研究来进行探讨。

传统的研究金属纳米粒子熔化和结晶的相变行为的方法、作用势以及专业化的模拟软件^[3-5]不太适合较为复杂的分子系统, 如沸石中驻留的纳米金属团簇, Zhang 等^[6]也证实了这一点。商业化软件 Materials Studio (MS)^[7-9]可以处理较为复杂的分子

系统, 但其目前所采用的对熔点和凝固点的判断方法则比较单一且模糊, 亟需寻找一种较为准确的相变点判断方法。本工作以金纳米团簇为研究对象, 利用 MS 软件对其熔化行为进行了分子动力学研究, 摸索出了一种基于 MS 软件的以定向相关函数为主体的熔点综合判断方法。这一方法将使基于 MS 软件的纳米金属团簇熔点的判断更为清晰准确, 为金属或合金纳米粒子在沸石等基质上负载时熔化和烧结行为的分子动力学研究提供了一重要的分析方法。

1 理论及分析方法

本研究采用了适合于金属和合金的 COMPASS 力场^[10]以及软件自带的 3 种分析方法, 用于联合判断熔点, 其中 2 种为常用, 1 种为新开发的方法。

1.1 双体作用势

COMPASS 力场中金属纳米粒子仅涉及到原子间的范德华作用,用 Lenard-Jones 势:

$$E_{ij} = \sum_{i,j} \varepsilon_{ij} [2(r_{ij}^0/r_{ij})^9 - 3(r_{ij}^0/r_{ij})^6] \quad (1)$$

式中, r_{ij} 为任意 2 个原子的间距; ε_{ij} 及 r_{ij}^0 分别为势能阱深度及原子间平衡间距。

研究表明,当升温间隔比较小时,纳米粒子系统的势能随温度的变化在熔点附近会出现异常的波动,可以用于指示纳米粒子的熔点。

1.2 径向分布函数

径向分布函数(radial distribution function)^[11] $g(r)$ 又称为双体相关函数 pcf (pair correlation function):

$$g(r) = (1/\rho) [n(r)/4\pi r^2 \Delta r] \quad (2)$$

式中, $n(r)$ 表示距中心原子 r 至 $r + \Delta r$ 球壳内的平均粒子数; ρ 为粒子的平均数密度。 $g(r)$ 特征峰的出现和消失可以作为液态或非晶态与晶态相互转变的相变点,一般可以次要特征峰消失区间来判断。

以上 2 种方法为常用的判断纳米金属团簇熔点的方法,但都不是很清晰明显。

1.3 粒径

纳米粒子在升温过程中,其粒径呈增大趋势。在熔化过程中,粒径应有较为明显的增加,对应粒子的体积有明显的增大。纳米粒子的粒径或者体积随

温度升高的突变亦可以作为熔点的判据。

1.4 定向相关函数

定向相关函数 $S_m(r)$ (orientation correlation function)^[12] 用于描述距离为 r 的 2 个矢量 i, j 的相关程度,平行时为 1,垂直时为 -0.5 (类似于次序参数)。其计算公式如下:

$$S_m(r) = 0.5(3\cos^2\theta_{ij}(r) - 1) \quad (3)$$

式中, $\theta_{ij}(r)$ 为 2 个质心相距为 r 的矢量 i, j 之间的夹角,平行时为 0° ,垂直时为 90° 。

可以在建模时先定义一组平行的矢量,然后再计算不同温度下的平均定向相关函数。通常认为 $S_m(r)$ 大于 0.7 时具有晶体结构^[7-9],至完全液化时 $S_m(r)$ 应该在 0 附近波动,因此理论上可以通过定向相关函数随温度的突变来判断纳米粒子的熔点,此方法为本文中新方法。

2 模型建构及模拟细节

2.1 模型建构

采用美国 Accelrys 公司开发的商业软件 Materials Studio 作为建构、模拟及分析平台。

首先利用 MS 软件构建不同粒径的纳米金属团簇。从纯 Au 面心立方晶胞出发,利用建超晶胞、去周期及半径截取的方法获取球状纳米粒子,共构建了 7 种不同粒径的金纳米团簇(表 1)。

(上接第 171 页)

水的摩尔分数逐渐增大,塔顶得到体积分数为 95% 乙醇与水的共沸物即工业乙醇,塔底得到净化水。

4 结论

采用三塔流程可以实现有机废水的净化并回收其中的乙酸乙酯、乙醇等有用组分,并能达到规定的要求。利用 Aspen Plus 流程模拟软件能够有效模拟该非理想物系的分离,为工业应用提供基础研究。通过概念设计能够为分离过程提供理论基础。

参考文献

- [1] 程能林,胡声闻. 溶剂手册[M]. 北京:化学工业出版社,1993.
- [2] Tang Y T, Huang H P, Chien I L. Design of a complete ethyl acetate reactive distillation system[J]. Journal of Chemical Engineering of Japan, 2003, 36(11): 1352-1363.
- [3] Bock H, Jin Oh M, Ozny W G. Analysis of reactive distillation using

the esterification of acetic acid as an exaple[J]. Chemical Engineering & Technology, 1997, 20(3): 182-191.

- [4] 蒋毅,冉隆林,刘美光,等. 一种提纯乙酸乙酯的方法:CN, 1210851[P]. 1999-03-17.
- [5] 邱学青,蔡进团,徐清才,等. 醋酸乙酯提纯新方法研究[J]. 化学工程, 1997, 25(1): 41-44.
- [6] 雷良恒. 加盐萃取-恒沸精馏联合过程研究[J]. 石油化工, 1990, 19(11): 749-752.
- [7] 雷良恒,王洪有. 提纯乙酸乙酯的加盐萃取恒沸精馏联合流程:CN, 1020896[P]. 1993-05-26.
- [8] Lai I K, Hung S B, Hung W I, et al. Design and control of reactive distillation for ethyl and isopropyl acetate production with azeotropic feeds[J]. Chemical Engineering Science, 2007, 62(3): 878-898.
- [9] Kenig E Y, Bader H, Gorak A, et al. Investigation of ethyl acetate reactive distillation process[J]. Chemical Engineering Science, 2001, 56(21/22): 6185-6193.
- [10] 谢扬,沈庆扬. Aspen Plus 化工模拟系统在精馏过程中的应用[J]. 化工生产与技术, 1999, 6(3): 17-22. ■

表 1 构建的 7 种金纳米团簇结构参数

	Au43	Au135	Au249	Au555	Au887	Au1985	Au6699
金原子个数	43	135	249	555	887	1985	6699
d/nm	1.0	1.6	2.0	2.6	3.0	4.0	6.0

注: d 为建模时的截断直径。

2.2 模拟细节

模型先在 300 K 下进行 500 ps 的预平衡, 再进行 200 ps 的分子动力学模拟, 每隔 50 fs 收集一次骨架, 共有 4 000 个骨架的轨迹以供分析。然后以最后一个骨架作为下一个温度的起始结构(保证团簇结构的继承性), 重复预平衡和分子动力学, 直至最高温度 1 600 K。力场采用 COMPASS, 温度控制采用 Andersen 方法, 积分步长为 1 fs, 积分方法为 Velocity Verlet 算法^[13]。升温间隔分别为 10、50、100 K。

3 模拟结果与讨论

所有的金纳米团簇都采用同样的分析方法, 以 Au1985 为例加以讨论。

3.1 能量-温度曲线

对 Au1985 系统每个温度下收集的 4 000 个骨架的势能进行平均, 可以得到不同温度下系统的平均势能值。升温间隔正常为 100 K, 而在 850 ~ 1 000 K 则减少为 10 K。所得势能-温度曲线如图 1 所示。

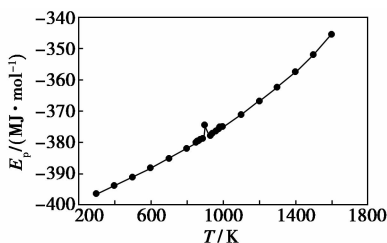


图 1 Au1985 系统的平均势能随温度变化曲线

从图 1 中可以看出, 系统的势能随温度的升高呈有规律的增加趋势, 以 100 K 间隔升温则曲线未出现明显的波动。而当升温间隔减小到 10 K 时, 观察到势能曲线在 900 K 附近出现了一较为明显的脉动, 可以预料纳米粒子的熔点应该在 900 K 附近。

3.2 径向分布函数-温度曲线

对 Au1985 系统 50 K 升温间隔时每个温度下的轨迹进行金原子的径向分布函数分析, 将不同温度下的径向分布函数曲线进行叠加(图 2), 可以由某些特征峰的消失区间来判断系统的熔点。

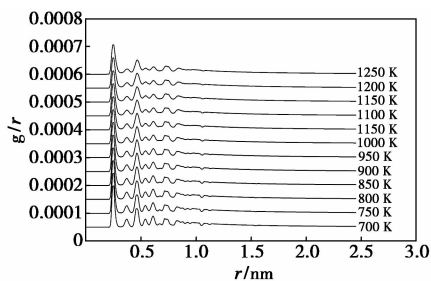


图 2 Au1985 系统的径向分布函数曲线随温度的变化

从图 2 中可以看出, 随着温度的升高, 各特征峰变得更为平缓, 个别会消失, 但不是十分明显。若以比较敏感的 0.725 nm 的特征峰作为检测对象, 则其消失位置恰好在 900 K 附近, 与势能曲线相一致。不过, 该物理量只能作为一种参考, 单独作为熔点的判据并不充分。

3.3 粒径-温度曲线

纳米团簇的平均粒径随温度的变化曲线中指示凝点区间有时不太明显, 可以作为一种辅助参考方法。

3.4 定向相关函数-温度曲线

考虑到纳米粒子熔化后无序度会增加很多, 尝试了一种新的类似次序参数的判断方法一定向相关函数法。在起始建模时先构建一组相互平行的定向矢量, 然后跟踪与其相关的定向相关函数随温度的变化。图 3 给出了定向矢量的定义及升温后的变化示意图。

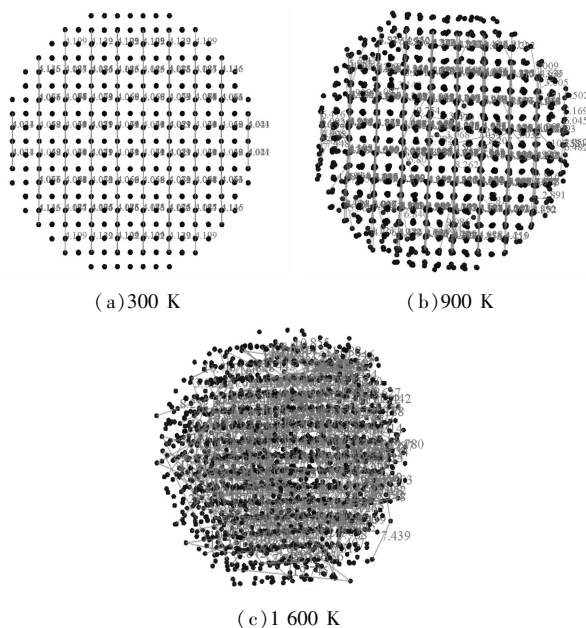


图 3 Au1985 系统的定向矢量示意图

对不同温度下轨迹的定向相关函数平均值进行

计算,做其随温度的变化曲线,示于图 4 中。

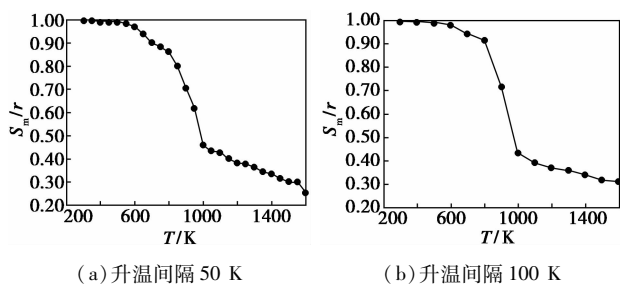


图 4 Au1985 系统定向相关函数随温度的变化曲线

从图 4 可以看出,2 种升温间隔下,温度曲线均存在一明显的陡降,陡变区间均在 800 ~ 1 000 K,说明在此温度范围内系统的无序度迅速增加,预示着纳米粒子发生了熔化作用。而势能曲线、径向分布函数变化曲线指示的熔点 900 K 正好介于这一温度区间内,说明前 2 种判据判断的熔点是可靠的。因此,可以综合以上 3 种判据来联合判定纳米粒子的熔点。对 Au1985 判定的结果是,熔点在 900 K 附近。

3.5 联合判断结果

不同粒径的金纳米粒子联合判断的熔点结果见表 2。

表 2 构建的 7 种金纳米团簇的模拟熔点

	Au43	Au135	Au249	Au555	Au887	Au1985	Au6699
金原子个数	43	135	249	555	887	1985	6699
d/nm	1.0	1.6	2.0	2.6	3.0	4.0	6.0
T_f/K	~350	350 ~ 400	550 ~ 600	700 ~ 750	800 ~ 850	900 ~ 950	1050 ~ 1100

从表 2 中可看出,随着团簇粒径的增加,其熔点呈增加趋势,这与已知的研究结论是相一致的。由表 2 中数据绘制出图 5 金纳米粒子熔点和粒径的关系图。

由图 5 可知,小粒径的金纳米粒子的曲线更陡,说明小尺寸效应的影响比较大,随着粒径的增加,

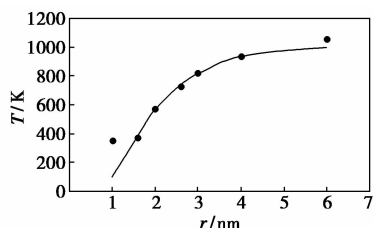


图 5 金纳米粒子熔点和粒径的关系图

其趋势逐渐平缓,小尺寸效应的影响在减弱,但是其熔点大小还是低于块状金属的熔点的。

4 结语

当使用 MS 软件对纳米团簇的熔化性质进行研究时,采用以定向相关函数为主,势能、径向分布函数和粒径为辅的联合判断方法,可以很方便地判断出纳米团簇的熔点,从而为研究纳米团簇在各种条件下的熔化和烧结行为提供一种有效的熔点判定手段。由此判断得到的不同粒径的纳米金团簇的熔点符合已知的变化规律,说明模拟结果是可信的。

参考文献

- [1] 宋文模. 柴油馏分的加氢脱硫脱芳烃[J]. 炼油设计, 2002, 32(2): 7-12.
- [2] Wei Z, Sun J, Li Y, *et al.* Bimetallic catalysts for hydrogen generation[J]. *Chemical Society Reviews*, 2012, 41(24): 7994-8008.
- [3] 陈莹, 王秀英, 赵俊卿. 小尺寸金属团簇熔化过程的分子动力学模拟[J]. *物理化学学报*, 2008, 24(11): 2042-2046.
- [4] Liu X, Wang A, Yang X, *et al.* Synthesis of thermally stable and highly active bimetallic Au-Ag nanoparticles on inert supports[J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 21(2): 410-418.
- [5] 侯怀宇, 陈国良, 陈光. 金属 Ni 熔化前后结构变化的分子动力学模拟[J]. *物理化学学报*, 2006, 22(7): 771-771.
- [6] Zhang Y, Maginn E J. A comparison of methods for melting point calculation using molecular dynamics simulations[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2012, 136(14): 144116.
- [7] Yin K L, Xia Q, Xu D J, *et al.* Computer simulation of a gold nanoparticle coated by thiol-terminated hydroquinonyl oligoethers[J]. *Macromolecular Theory and Simulations*, 2003, 12(8): 593-598.
- [8] Yin K L, Xia Q, Xi H T, *et al.* Molecular simulation of inner structure of a self assembled gold cluster passivated with thiol-terminated asymmetric hydroquinonyl oligoethers[J]. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2004, 674(1): 159-165.
- [9] 殷开梁, 邹定辉, 张雪红, 等. 含金纳米粒子链相关性探讨及其热稳定性的分子模拟[J]. *物理化学学报*, 2007, 23(8): 1207-1212.
- [10] Materials Studio 4.4, COMPASS 2.8/Accelrys[Z]. San Diego, CA, US, 2014.
- [11] Rapaport D C. *The art of molecular dynamics simulation*[M]. Cambridge University Press, 2004.
- [12] Lytle F W. *The structure of non-crystalline materials*[R]. BOEING CO, SEATTLE, WA, 1973.
- [13] Swope W C, Andersen H C, Berens P H, *et al.* A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1982, 76(1): 637-649. ■