

分子动力学模拟组分对大尺寸CoFe团簇冷却结构的影响

龙 林, 李雪枫, 王金霞

重庆移通学院数理教学部, 重庆

收稿日期: 2025年4月16日; 录用日期: 2025年7月28日; 发布日期: 2025年8月11日

摘 要

本文采用分子动力学结合镶嵌原子势函数, 对 $(\text{CoFe})_{10179}$ 团簇的冷却结构随Co原子浓度的变化情况进行了研究, 同时利用势能函数、径向分布函数和键对分析技术展现了组分对团簇冷却结构的具体影响。研究表明: Co原子浓度为0%、10%、20%、50%、60%和80%的团簇, 主要表现为完美的体心立方结构特征; Co原子浓度为9%、30%和70%的团簇, 分别表现为Z型缺陷体心立方、J型缺陷体心立方和I型缺陷体心立方结构特征; Co原子浓度为40%的团簇中, 表现为以体心立方为主, 面心立方和六角密排结构共同存在的多晶结构特征; Co原子浓度为90%和100%的团簇中, 分别表现出十三层层状面心立方和六角密排夹心型结构和十一层层状六角密排和面心立方结构特征。

关键词

分子动力学, 冷却过程, 团簇, 结构

Composition Dependence of the Cooling Structure in Large-Scale CoFe Clusters from Molecular Dynamics Simulations

Lin Long, Xuefeng Li, Jinxia Wang

Department of Mathematics and Physics, Chongqing College of Mobile Communication, Chongqing

Received: Apr. 16th, 2025; accepted: Jul. 28th, 2025; published: Aug. 11th, 2025

Abstract

In this study, molecular dynamics simulations, in conjunction with the embedded atom method potential function, were utilized to explore the changes in the cooling structures of $(\text{CoFe})_{10179}$ clusters

文章引用: 龙林, 李雪枫, 王金霞. 分子动力学模拟组分对大尺寸 CoFe 团簇冷却结构的影响[J]. 物理化学进展, 2025, 14(3): 484-490. DOI: 10.12677/japc.2025.143045

as a function of the Co atom concentration. Moreover, the potential energy function, radial distribution function, and bond-pair analysis techniques were employed to elucidate the specific impacts of components on the cooling structures of these clusters. The research findings are as follows: For clusters with Co atom concentrations of 0%, 10%, 20%, 50%, 60%, and 80%, they predominantly exhibit the features of a perfect body-centered cubic structure. Clusters containing 9%, 30%, and 70% Co atoms display the characteristics of a Z-type defective body-centered cubic structure, a J-type defective body-centered cubic structure, and an I-type defective body-centered cubic structure, respectively. The cluster with a 40% Co atom concentration presents a polycrystalline structure, where the body-centered cubic structure is predominant, and the face-centered cubic and hexagonal close-packed structures coexist. Clusters with Co atom concentrations of 90% and 100% respectively exhibit the characteristics of a 13-layer lamellar face-centered cubic and hexagonal close-packed sandwich structure and an 11-layer lamellar hexagonal close-packed and face-centered cubic structure.

Keywords

Molecular Dynamics Simulation, Cooling Process, Clusters, Structure

Copyright © 2025 by author(s) and Hans Publishers Inc.

This work is licensed under the Creative Commons Attribution International License (CC BY 4.0).

<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>



Open Access

1. 引言

由过渡金属构成的合金团簇，凭借其独特的物理与化学性质，长期以来备受瞩目，在众多领域中也有着极为广泛的应用[1] [2]。在实验与理论研究方面，关于团簇动力学与热力学特征的报道数量众多[3]-[6]。然而，由于团簇制备受到实验条件的制约，当前相关研究主要借助计算机模拟，结合分子动力学方法来开展[7]-[9]。

通过大量的研究发现，通过改变合金团簇的原子种类和原子组分，可以调节其凝固点、熔点和冷却结构等，从而改变其化学和物理性质。在文献[10]中，重点研究了 Co 原子浓度对 $(\text{CoAl})_{1415}$ 冷却结构的影响，发现随着各原子含量的变化，其冷却结构会分别形成六角密排、体心立方和二十面体的结构特征。在对 CoCu 合金团簇的冷却过程进行研究时，其结果也表明可以通过改变各原子比例，实现对团簇结构转变温度和冷却晶体结构的调节[11]。组分除了对团簇结构会造成影响外，也会因组成原子的种类不同而展现出不同的结构排列特征[12] [13]。通过对文献调研，发现主要是对小尺寸 CoFe 为基的多元掺杂团簇进行电子、磁性和催化性质的研究[14]-[16]，而大尺寸 CoFe 合金团簇中组分对冷却结构的影响研究较少，本文采用分子动力学并结合镶嵌原子势模拟研究了 $(\text{CoFe})_{10179}$ 团簇各原子组分对其冷却结构的影响，同时采用势能曲线[17]、径向分布函数[18]、键对分析技术(HA 指数) [19]和结构快照图系统描述了团簇冷却结构的变化情况。

2. 模拟方法与过程

本文采用分子动力学结合镶嵌原子势函数(Embedded atom method, EAM)，利用开源并行程序[20] [21]对不同 Co 原子浓度的 $(\text{CoFe})_{10179}$ 二元团簇进行模拟研究。首先构建一个 $50a_0 \times 50a_0 \times 50a_0$ 的 Fe 原子立方晶体(a_0 为 Fe 原子晶格常数)，然后以中心原子为圆心，截取出包含 10179 个原子的 Fe 团簇，再分别以 10% Co 原子浓度递增式随机替换团簇中的 Fe 原子，即可得到 Co 原子浓度为 0%~100%的 $(\text{CoFe})_{10179}$ 团簇，同时又替换出 Co 原子浓度为 9%的团簇进行对比分析。模拟采用周期性边界条件和等温等容系综，

将所有团簇分别在 2000 K 的温度下弛豫运行 0.5 ns, 让团簇充分熔化并达到平衡液态, 再分别将这些团簇以 0.5 K/ps 的冷却速率连续降温到 300 K, 在 300 K 温度下再进行弛豫, 使团簇达到平衡状态, 并从中计算 CoFe 合金团簇的微观结构特征。

3. 结果与分析

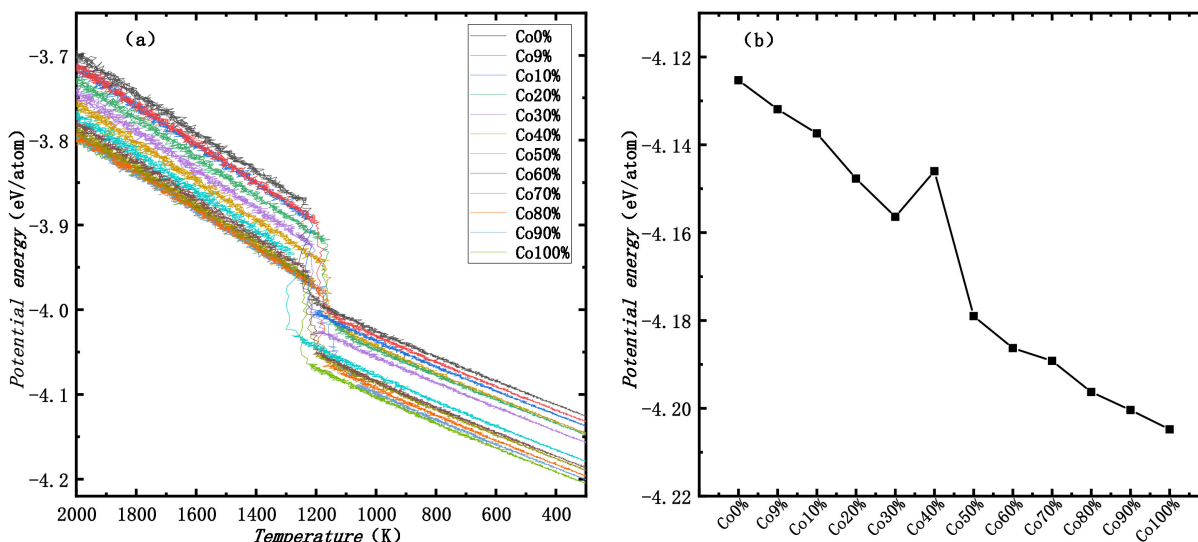


Figure 1. (a) The variation curves of potential energy with decreasing temperature for $(\text{CoFe})_{10179}$ clusters with different Co concentrations; (b) The variation curves of potential energy with decreasing Co concentrations for $(\text{CoFe})_{10179}$ clusters at 300 K

图 1. (a) 不同 Co 原子浓度 $(\text{CoFe})_{10179}$ 团簇的原子势能随温度降低的变化曲线; (b) $(\text{CoFe})_{10179}$ 在 300 K 的原子势能随 Co 原子浓度降低的变化曲线

在冷却过程中, 团簇的势能变化往往可以反映其结构随温度变化的演变情况。图 1(a) 描绘了 $(\text{CoFe})_{10179}$ 团簇在冷却过程中, 其平均原子势能随着 Co 原子浓度增加而发生变化情况。从图中能够清晰地观察到, $(\text{CoFe})_{10179}$ 团簇的平均势能, 皆随着温度的降低而呈现出减小的趋势。这是因为在冷却进程中, 随着温度不断下降, 原子的运动能力逐步变弱, 最终趋于稳定状态, 团簇也随之形成一个稳定结构。此外, 从图中还可看出, 所有团簇都存在相变区间, 这意味着它们的冷却结构均展现出有序性。图 1(b) 描绘了在 300 K 下, $(\text{CoFe})_{10179}$ 团簇的平均原子势能随 Co 原子浓度增加而变化的关系曲线。从图中不难看出, 除 Co 原子浓度为 40% 的团簇外, $(\text{CoFe})_{10179}$ 团簇的平均原子势能随 Co 原子浓度增加而逐渐减小, 表明势能的变化与团簇中各原子的浓度相关。同时, Co 原子浓度为 40% 的 $(\text{CoFe})_{10179}$ 团簇, 其平均原子势能出现了非规律性突变, 说明团簇中各原子的浓度并不是影响平均原子势能的唯一指标。

径向分布函数(RDF)可用于确定在某个特定粒子周围, 其他粒子在不同距离处的概率分布, 而不同结构的团簇, 其径向分布函数也会有所不同, 故通常用来描述团簇的有序性。图 2(a)、图 2(b) 展现出了 $(\text{CoFe})_{10179}$ 团簇在 300 K 时, 随着 Co 原子浓度的增加, 其径向分布函数曲线的变化图。可以看出, $(\text{CoFe})_{10179}$ 团簇的径向分布函数呈现出三种不同的图像, 其中 Co 原子浓度为 0%~30%、50%~80% 时, 其径向分布函数中各波峰数、波峰值及波峰所在位置基本一致, 表明这几种 Co 原子浓度的 $(\text{CoFe})_{10179}$ 团簇的冷却结构表现出相同的晶体结构特征。Co 原子浓度为 90% 和 100% 的团簇, 两者径向分布函数图像相似, 但相比于其他 Co 原子浓度的团簇, 其波峰数量明显增多, 第一波峰的高度也明显变高, 且从第二个波峰开始, 各波峰所在的位置也发生变化, 表明这两种 Co 原子浓度的团簇冷却结构特征会有所区别。Co 原子浓度为 40% 时, $(\text{CoFe})_{10179}$ 团簇的径向分布函数图像的波峰数量和波峰所在位置与 0%~30% 和 50%~80%

Co 原子浓度的 $(\text{CoFe})_{10179}$ 团簇具有一定的相似性,但其第二个波峰不太明显,且部分波峰的宽度也有所区别,而第五个波峰也向右出现了偏移,表明其冷却结构呈现出较为复杂的晶体结构特征。

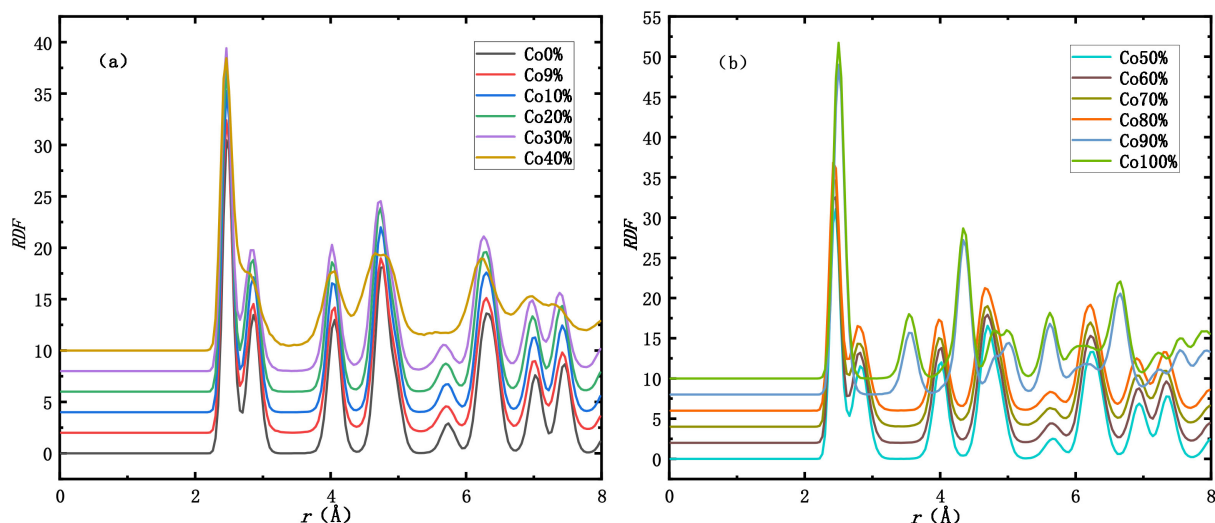


Figure 2. The radial distribution functions of $(\text{CoFe})_{10179}$ clusters with different Co concentrations at 300 K

图 2. 不同 Co 原子浓度的 $(\text{CoFe})_{10179}$ 团簇在 300 K 时的径向分布函数

配位数[22]可以用来描述团簇的成键情况,在一定程度上可以反映其晶体结构。图 3 是不同 Co 原子浓度下 $(\text{CoFe})_{10179}$ 团簇在 300 K 时的平均配位数,同时,为探究 Co 原子浓度对团簇冷却结构的影响,计算中采用了相同的截断半径,且只考虑了具有有序结构的原子。从图中不难发现,团簇中 Co 原子浓度在 0%~30%和 50%~80%时,平均配位数基本呈现出缓慢减小并趋于稳定的趋势,其值在 7.4~8.0 范围内。当 Co 原子浓度分别在 40%、90%和 100%时,相比于其他浓度的团簇,平均配位数出现较大波动,分别为 8.8 和 12。通过与标准晶体结构配位数相比,发现 Co 原子浓度为 90%和 100%的团簇结构与面心立方或六角密排结构相似,Co 原子浓度为 0%~80%的团簇结构与体心立方结构较为接近,但存在差异,这是由于随着 Co 原子的增加,团簇内部原子之间的键长发生了变化,同时由于团簇尺寸较大,成键情况较为复杂,无法完整形成标准晶体结构。

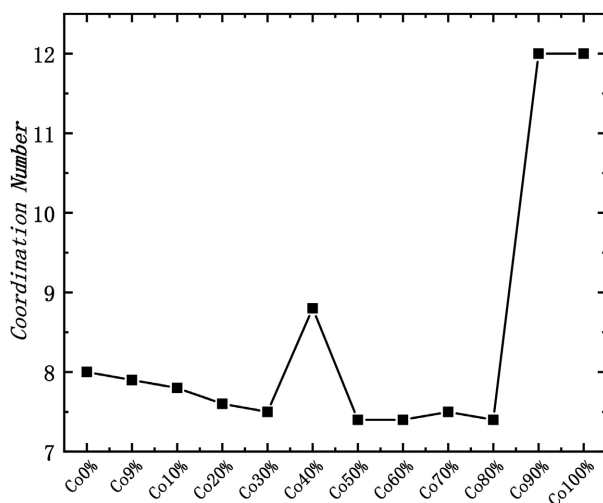


Figure 3. The coordination number of $(\text{CoFe})_{10179}$ clusters with different Co concentrations at 300 K

图 3. 不同 Co 原子浓度的 $(\text{CoFe})_{10179}$ 团簇在 300 K 时的配位数

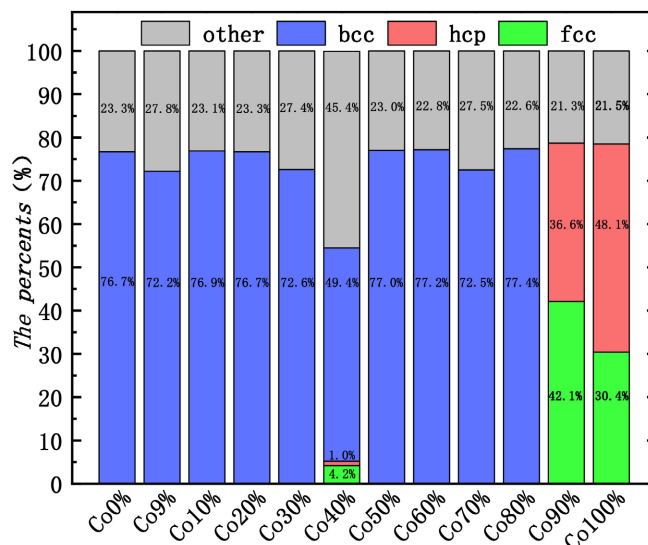


Figure 4. The structural percentage variations of $(\text{CoFe})_{10179}$ clusters with different Co concentrations at 300 K

图 4. 不同 Co 原子浓度的 $(\text{CoFe})_{10179}$ 团簇在 300 K 时的结构含量

为明确 Co 原子浓度对 $(\text{CoFe})_{10179}$ 团簇冷却结构的调节作用, 下面采用键对分析技术将各 $(\text{CoFe})_{10179}$ 团簇中形成有序结构的原子挑选出来, 并计算出不同晶体结构原子的含量。图 4 为在 300 K 时, 不同 Co 原子浓度团簇中自由原子(other)、体心立方(bcc)、六角密排(hcp)和面心立方(fcc)结构含量占比。从图中可以知道, 所有团簇中都含有一定的自由原子, 说明较大尺寸团簇中的原子不能形成完全的晶体结构。在 Co 原子浓度分别为 0%、10%、20%、50%、60%和 80%的团簇中, 体心立方结构的原子含量在 76.7%~77.4% 范围, Co 原子浓度为 9%、30%和 70%的团簇中, 体心立方结构的原子含量分别为 72.2%、72.6%和 72.5%, 与前几种团簇结构含量差异不大, 表明这些团簇的内部冷却结构为体心立方晶体结构特征, 同时也说明这些种团簇中, Co 原子浓度对团簇的冷却晶体结构几乎没有影响。Co 原子浓度为 40%的团簇中, 自由原子含量增多, 同时有少部分原子形成了面心立方和六角密排结构, 团簇内部冷却结构形成了以体心立方为主的多晶结构。Co 原子浓度为 90%和 100%的团簇中, 体心立方结构几乎没有, 内部晶体结构主要是六角密排和面心立方, 其含量分别为 36.6%、48.1%和 42.1%、30.4%, 表明这两种 Co 原子浓度的团簇, 内部结构表现出六角密排和面心立方的双晶结构特征。

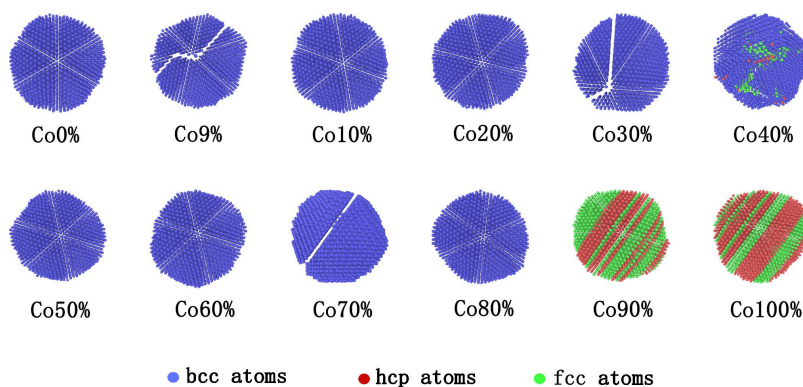


Figure 5. The snapshot figures of $(\text{CoFe})_{10179}$ clusters with different Co concentrations at 300 K

图 5. 不同 Co 原子浓度的 $(\text{CoFe})_{10179}$ 团簇在 300 K 时的结晶快照图

为进一步探究 Co 原子浓度对 $(\text{CoFe})_{10179}$ 团簇冷却结构的影响, 下面利用结构快照图将各团簇的晶体

结构特征进行展现。图 5 为在 300 K 时,不同 Co 原子浓度 $(\text{CoFe})_{10179}$ 团簇的内部冷却结构快照图(由于表面能效应,部分原子会以自由原子的形式存在于最外层,快照图中已将自由原子进行了剔除),其中 Co 原子浓度为 0%、10%、20%、50%、60%和 80%的 $(\text{CoFe})_{10179}$ 团簇内部冷却结构主要表现出完美的体心立方结构特征。Co 原子浓度为 9%、30%和 70%的 $(\text{CoFe})_{10179}$ 团簇冷却结构表现出与上述团簇相同的晶体结构特征,但又各自却存在一定的结构缺陷,分别形成 Z 型缺陷体心立方、J 型缺陷体心立方和 I 型缺陷体心立方结构。Co 原子浓度为 40%的 $(\text{CoFe})_{10179}$ 团簇,其内部冷却结构为体心立方、面心立方和六角密排的混合结构,同时结合图 3 中 Co 40%的具体结构含量,其最终冷却结构主要表现为体心立方结构特征。当 Co 原子浓度增加到 90%和 100%时, $(\text{CoFe})_{10179}$ 团簇又展现出不同于上述的几种结构特征,其表现出层状面心立方和六角密排的结构特征,但两则也具有明显区别,Co 原子浓度为 90%的 $(\text{CoFe})_{10179}$ 团簇为七层面心立方和六层六角密排结构构成的十三层夹心型稳定结构。Co 原子浓度为 100%的 $(\text{CoFe})_{10179}$ 团簇内部由六层六角密排和五层面心立方结构构成的十一层夹心型稳定结构。

4. 结论

本文利用分子动力学模拟,并结合镶嵌原子势函数,研究了 $(\text{CoFe})_{10179}$ 团簇随 Co 原子浓度变化冷却结构的转变情况,同时采用多种分析手段对各团簇的冷却结构进行分析。研究结果表明,在相同条件下,Co 原子浓度对 $(\text{CoFe})_{10179}$ 团簇最终冷却结构有较大的影响,Co 原子浓度为 0%、10%、20%、50%、60%和 80%的团簇,其内部主要表现为完美的体心立方结构特征,Co 原子浓度为 9%、30%和 70%的团簇,其内部分别表现为 Z 型缺陷体心立方、J 型缺陷体心立方和 I 型缺陷体心立方结构特征,Co 原子浓度为 40%的团簇中,其内部以体心立方为主,面心立方和六角密排结构共同存在的结构特征,Co 原子浓度为 90%和 100%的团簇中,分别表现出十三层层状面心立方和六角密排夹心型结构和十一层层状六角密排和面心立方结构特征。本文对大尺寸 CoFe 团簇冷却结构的研究获得了有益结果,通过调节各原子之间的组分,能获得特定的团簇结构,同时为进一步开展大尺寸团簇的磁性、掺杂等研究提供一定理论基础。

参考文献

- [1] Altuntas, M.C. and Guleryuz, A. (2023) Evaluation of the Relationship between Metallurgical Properties and Metal-Ceramic Bond Characteristics of Co-Cr Alloys Manufactured by Different Techniques. *The Journal of Prosthetic Dentistry*, **130**, 937.E1-937.E10. <https://doi.org/10.1016/j.prosdent.2023.09.005>
- [2] Acharya, S., Soni, R., Suwas, S. and Chatterjee, K. (2021) Additive Manufacturing of Co-Cr Alloys for Biomedical Applications: A Concise Review. *Journal of Materials Research*, **36**, 3746-3760. <https://doi.org/10.1557/s43578-021-00244-z>
- [3] Wronski, C.R.M. (1967) The Size Dependence of the Melting Point of Small Particles of Tin. *British Journal of Applied Physics*, **18**, 1731-1737. <https://doi.org/10.1088/0508-3443/18/12/308>
- [4] Buffat, P. and Borel, J. (1976) Size Effect on the Melting Temperature of Gold Particles. *Physical Review A*, **13**, 2287-2298. <https://doi.org/10.1103/physreva.13.2287>
- [5] Li, G., Wang, Q., Cao, Y., Du, J. and He, J. (2012) Size and Composition Dependence of the Frozen Structures in Co-Based Bimetallic Clusters. *Physics Letters A*, **376**, 534-537. <https://doi.org/10.1016/j.physleta.2011.10.069>
- [6] Yang, W., Yu, F., Huang, R., Lin, Y. and Wen, Y. (2024) Effect of Composition and Architecture on the Thermodynamic Behavior of AuCu Nanoparticles. *Nanoscale*, **16**, 13197-13209. <https://doi.org/10.1039/d4nr01778a>
- [7] 夏继宏, 付春平, 程正富, 等. Ti_3Al 合金短程序和中程序的分子动力学模拟[J]. 原子与分子物理学报, 2014, 31(5): 807-811.
- [8] Liu, J., Wang, M., Liu, P., Sun, R., Yang, Y. and Zou, G. (2021) Molecular Dynamics Study of Sintering of Al Nanoparticles with/without Organic Coatings. *Computational Materials Science*, **190**, Article 110265. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2020.110265>
- [9] Wu, Y. and Huang, R. (2024) Effect of Ni Addition on the Crystallization Behaviors of Cr-Co Alloy. *Materials Today Communications*, **40**, Article 110096. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2024.110096>

- [10] 龙林, 夏继宏, 程正富, 等. 分子动力学模拟组分对 $\text{Co}_{1415-x}\text{Al}_x$ 团簇结构特征的影响[J]. 原子与分子物理学报, 2016, 33(2): 263-267.
- [11] Li, G., Wang, K., Wang, Q., Zhao, Y., Du, J. and He, J. (2012) Formation of Icosahedral and Hcp Structures in Bimetallic Co-Cu Clusters during the Freezing Processes. *Materials Letters*, **88**, 126-128. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.08.034>
- [12] Babicheva, R., Jarlöv, A., Zheng, H., Dmitriev, S., Korznikova, E., Ling Sharon Nai, M., *et al.* (2022) Effect of Short-Range Ordering and Grain Boundary Segregation on Shear Deformation of CoCrFeNi High-Entropy Alloys with Al Addition. *Computational Materials Science*, **215**, Article 111762. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2022.111762>
- [13] Wang, Q., Li, G.J., Li, D.-G., Lü, X., *et al.* (2009) Evolution of Three-Shell Onion-Like and Core-Shell Structures in $(\text{AgCo})_{201}$ Bimetallic Clusters. *Chinese Physics B*, **18**, 1843-1849. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/18/5/021>
- [14] 毛智龙, 方志刚, 吕孟娜, 等. 团簇 Co_3FeP 的成键方式与磁性[J]. 材料科学与工艺, 2023, 31(1): 49-56.
- [15] 王茂鑫, 方志刚, 刘大永, 等. 团簇 CoFe_2BP 的结构及催化性质[J]. 辽宁科技大学学报, 2015, 38(1):62-69.
- [16] 戚梦琳, 倪晓东. Ni 对 CoFe 合金相稳定性的影响[J]. 凝聚态物理学进展, 2017, 6(2): 33-42.
- [17] Wu, Y., Shen, T. and Lu, X. (2013) Evolutions of Lamellar Structure during Melting and Solidification of Fe_{9577} Nanoparticle from Molecular Dynamics Simulations. *Chemical Physics Letters*, **564**, 41-46. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2013.01.070>
- [18] Xia, J.H., Gao, X., Xiao, X. and Cheng, Z. (2015) Structural Properties of Coal Metallic Glasses Investigated by Molecular Dynamics Simulations. *Modern Physics Letters B*, **29**, Article 1450267. <https://doi.org/10.1142/s0217984914502674>
- [19] Posselt, M. and Gabriel, A. (2009) Atomistic Simulation of Amorphous Germanium and Its Solid Phase Epitaxial Recrystallization. *Physical Review B*, **80**, Article 045202. <https://doi.org/10.1103/physrevb.80.045202>
- [20] Daw, M.S. and Baskes, M.I. (1983) Semiempirical, Quantum Mechanical Calculation of Hydrogen Embrittlement in Metals. *Physical Review Letters*, **50**, 1285-1288. <https://doi.org/10.1103/physrevlett.50.1285>
- [21] Daw, M.S., Foiles, S.M. and Baskes, M.I. (1993) The Embedded-Atom Method: A Review of Theory and Applications. *Materials Science Reports*, **9**, 251-310. [https://doi.org/10.1016/0920-2307\(93\)90001-u](https://doi.org/10.1016/0920-2307(93)90001-u)
- [22] 齐玉, 曲昌荣, 王丽, 等. $\text{Fe}_{50}\text{Cu}_{50}$ 合金熔体相分离过程的分子动力学模拟[J]. 物理学报, 2014, 63(4): 258-263.