

氯化钾团簇的成核和重结晶的 分子动力学模拟

王国勋, 朱小蕾, 邵景玲, 杨 操

(南京工业大学化学化工学院, 材料化学工程国家重点实验室, 江苏 南京 210009)

[摘要] 利用 Born-Mayer-Huggins 势函数对 $(\text{KCl})_{256}$ 、 $(\text{KCl})_{500}$ 和 $(\text{KCl})_{864}$ 团簇的成核和重结晶进行了分子动力学 (MD) 模拟. 根据 MD 模拟结果和经典成核理论估算和讨论了 KCl 团簇的熔化温度、熔化焓、平均离子扩散系数、成核速率、固液界面自由能和临界核大小. 另一方面, 在 MD 模拟中, 观察到了 $(\text{KCl})_{864}$ 的热退火过程中的固态重结晶, 并获得了 250~400 K 温度范围内 $(\text{KCl})_{864}$ 团簇重结晶的成核速率.

[关键词] 氯化钾, 团簇, 分子动力学, 成核, 重结晶

[中图分类号] O612.7 [文献标识码] A [文章编号] 1001-4616(2009)02-0073-05

Molecular Dynamics Simulation of Nucleation and Recrystallization of KCl Clusters

Wang Guoxun, Zhu Xiaolei, Shao Jingling, Yang Cao

(State Key Laboratory of Materials-Oriented Chemical Engineering, College of Chemistry and Chemical Engineering,
Nanjing University of Technology, Nanjing 210009, China)

Abstract Molecular dynamics (MD) simulations are carried out on the nucleation and recrystallization of $(\text{KCl})_{256}$, $(\text{KCl})_{500}$ and $(\text{KCl})_{864}$ clusters with Born-Mayer-Huggins interaction potential. The melting temperatures, heats of fusion, average ionic diffusion coefficients, nucleation rates, solid-liquid interfacial free energies and critical nucleus sizes are estimated and discussed based on the results of MD simulations and classical nucleation theory. On the other hand, solid state recrystallization from twin crystal $(\text{KCl})_{864}$ cluster is observed during the thermal annealing process in MD simulations. The nucleation rates of recrystallization of $(\text{KCl})_{864}$ are derived within 250–400 K.

Key words potassium chloride, cluster, molecular dynamics, nucleation, recrystallization

晶体成核是自然界中的一种普遍现象,也是许多科技领域的重要过程.由于晶体成核的实验研究难度较大,人们对其本质的理解还是有限的,所以晶体成核仍然是广大科技工作者理论和实验研究的热点^[1-5].

由于熔化的碱金属卤化物的温度很高,很难通过实验来观察成核的过程. Rose 和 Berry^[6,7] 早年利用分子动力学模拟对 $(\text{KCl})_{32}$ 团簇的熔化和凝固进行了研究. Bartell, Huang, Zhu 等基于 Rose 和 Berry 的研究工作,利用分子动力学模拟方法对较大的碱金属卤化物团簇^[1-3,5] 的相变和成核进行了模拟,获得了一些热力学和动力学参数. Koishi, Yasuoka 和 Ebisuzaki^[4] 利用特殊的 MDGRAPE-2 计算机和分子动力学方法对 $(\text{NaCl})_{6912}$ 和 $(\text{NaCl})_{62500}$ 团簇进行了模拟研究,获得的一些动力学参数与实验值吻合较好.

碱金属卤化物团簇在骤冷过程中发生成核和生长,最终得到的固态团簇可能是单晶、双晶或多晶.为了考察双晶体团簇在重结晶过程中转变成单晶团簇的动力学细节,我们对氯化钾的不同大小的团簇进行了凝固和退火模拟,由此估算了 $(\text{KCl})_N$ 团簇的一些重要的热力学和动力学参数.

1 计算方法

在本工作中使用的程序是修正的 MD DNS 程序^[8,9]. 研究的体系是立方体形状的碱金属卤化物团簇

收稿日期: 2008-04-20

基金项目: 江苏省科技厅自然科学基金 (BK2008372)、国家自然科学基金 (20706029, 20876073) 资助项目.

通讯联系人: 朱小蕾, 博士, 教授, 研究方向: 分子模拟. E-mail: xlzhu@njut.edu.cn

(KCl)₁₀₈ (3×3×3 个单胞)、(KCl)₂₅₆ (4×4×4 个单胞)、(KCl)₅₀₀ (5×5×5 个单胞)和 (KCl)₈₆₄ (6×6×6 个单胞), 它们在 298K 下的结构取为大块 KCl 的立方面心结构.

团簇中离子间的相互作用采用 Bom-Mayer-Huggins^[10, 11] 势函数, 即: $U = \sum_{ij} \{ q_i q_j / r_{ij} + A_{ij} \exp[(r_{ij} - r_{ij}^0) / \beta] \}$. 其中, 第一项为离子间的库仑相互作用, 第二项是离子间的短程排斥相互作用. r_{ij} 为离子 i 和离子 j 之间的距离, q_i 和 q_j 分别为离子 i 和离子 j 的电荷. 硬度参数 β 为 0.0337 nm^{-1} ^[10]. 由 Tom + Furni^[10] 计算得到的 A_{ij} 分别为 $42.25 (\text{K}^+ - \text{K}^+)$, $33.8 (\text{K}^+ - \text{Cl}^-)$ 和 $25.35 \text{ kJ/mol} (\text{Cl}^- - \text{Cl}^-)$. r_{ij}^0 分别为 $0.2926 (\text{K}^+ - \text{K}^+)$, $0.3048 (\text{K}^+ - \text{Cl}^-)$ 和 $0.317 \text{ nm} (\text{Cl}^- - \text{Cl}^-)$. 在分子动力学模拟中, 体系采用自由边界, 以免周期性边界条件干扰成核和重结晶过程.

首先对 (KCl)₁₀₈、(KCl)₂₅₆、(KCl)₅₀₀ 和 (KCl)₈₆₄ 团簇进行缓慢的升温和降温模拟. 时间步长取 $8.0 \times 10^{-15} \text{ s}$. (KCl)₁₀₈、(KCl)₂₅₆、(KCl)₅₀₀、(KCl)₈₆₄ 团簇在 298 K 温度下恒温模拟 20 000 步, 再恒能量模拟 20 000 步. 接着, 每次升温 20K, 对体系进行分子动力学模拟 (其中包括恒温 10 000 步和恒能量 10 000 步). 加热过程持续到团簇熔点以上 100K. 然后对体系进行缓慢降温模拟. 每次降温 20K, 对体系进行分子动力学模拟 (其中包括恒温 10 000 步和恒能量 10 000 步), 直到体系温度降至 400K. 通过上述模拟, 可获得每种团簇的熔化温度及凝固的温度.

在成核的分子动力学模拟中, 采用 NVT 系综. 分别将 (KCl)₂₅₆、(KCl)₅₀₀ 和 (KCl)₈₆₄ 团簇从 298K 经过 20 000 个时间步长迅速加热至 1 100 K, 此时, 团簇处于熔化状态, 但团簇没有发生气化. 将每个团簇在 1 100 K 温度下继续恒温模拟, 每模拟 2 000 个时间步长保存一次体系的结构, 这样可以产生许多热历史不同的熔化的团簇. 然后将熔化的团簇经过 20 000 个时间步长骤冷到不同的温度 (400、450、500、550、580 K), 然后分析这些过程中团簇的成核和生长. 在上述骤冷模拟中可能获得单晶、双晶或多晶团簇.

在上述成核模拟中, 我们将 35 个 (KCl)₈₆₄ 团簇从 1 100 K 骤冷到 400 K 的过程中, 少数生长为双晶团簇. 为了考察双晶团簇退火成单晶团簇的动力学行为, 获取有关的动力学参数, 我们选取了上述一个 (KCl)₈₆₄ 双晶团簇. (在成核模拟中, 相应的时间步长是 $9.5 \times 10^{-15} \text{ s}$), 将这个双晶团簇加热到 450 K. 在 450K 下恒温模拟, 每隔 2 000 个时间步长保存一次体系的结构, 由此产生了一些热历史不一样的双晶团簇. 接着, 经过 500 000 个时间步长的模拟将这些双晶团簇分别冷却到 400、350、300 和 250 K. 通过上述模拟, 一些双晶团簇转变为单晶.

2 结果与讨论

在缓慢加热过程中, 固态团簇转变成液态团簇的相变温度可以通过总能量、Lindemann 指标、扩散系数等随温度的变化以及 Voronoi 多面体方法和键序参数法来判断^[5]. 在本工作中, 利用总能量随温度变化曲线判断 (KCl)₁₀₈、(KCl)₂₅₆、(KCl)₅₀₀ 和 (KCl)₈₆₄ 团簇的熔点分别为 880、913、919 和 932 K. 如果用团簇的熔化温度对团簇半径的倒数 ($N^{-1/3}$, $N = 108, 256, 500, 864$) 作图, 经线性拟合, 其截距 (982.3 K) 为模拟得到的大块 KCl 的熔点, 该值与实验值 (1 043K)^[12] 较接近. 由团簇缓慢加热过程和缓慢冷却过程中的能量随温度的变化曲线可得到各个团簇的熔化焓以及固态团簇和液态团簇的热容. 将团簇的熔化焓对团簇半径的倒数 ($N^{-1/3}$) 作图, 并进行线性拟合, 其截距 (25.8 kJ/mol) 为模拟得到的大块 KCl 的熔化焓, 该计

表 1 成核分析中使用的物理参数

Table 1 Physical parameters used in the nucleation analysis

性质	值或表达式	参考文献
H_{fus} (kJ/mol), (KCl) ₂₅₆	19.9	本文
H_{fus} (kJ/mol), (KCl) ₅₀₀	21.4	本文
H_{fus} (kJ/mol), (KCl) ₈₆₄	21.8	本文
$C_p(\text{l}) - C_p(\text{s})$ (J/(mol·K)), (KCl) ₂₅₆	11.3	本文
$C_p(\text{l}) - C_p(\text{s})$ (J/(mol·K)), (KCl) ₅₀₀	12.2	本文
$C_p(\text{l}) - C_p(\text{s})$ (J/(mol·K)), (KCl) ₈₆₄	12.4	本文
D ($\text{m}^2/\text{s} \times 10^8$), (KCl) ₂₅₆	$19.36 \exp(-10.591/RT)$	本文
D ($\text{m}^2/\text{s} \times 10^8$), (KCl) ₅₀₀	$9.532 \exp(-12.052/RT)$	本文
D ($\text{m}^2/\text{s} \times 10^8$), (KCl) ₈₆₄	$1.542 \exp(-2.445/RT)$	本文
V_m ($\text{m}^3 \text{mol}^{-1}$)	3.7576×10^{-5}	[12]

算值与实验值 ($26.3 \text{ kJ/mol}^{[12]}$) 吻合较好. 根据团簇在缓慢冷却过程中体系的坐标可以估算团簇中离子的平均扩散系数. 上述数据 (见表 1) 为这些团簇的成核分析奠定了基础.

按照文献^[5]的成核分析方法可以获得 $(\text{KCl})_{256}$ 、 $(\text{KCl})_{500}$ 和 $(\text{KCl})_{864}$ 团簇的成核速率, 固液界面自由能和临界核大小, 其结果列在表 2 中. 由表 2 中的成核能垒 (G^*) 数据可以看出, 对每种大小的团簇来说, $\exp(-G^*/k_B T)$ 近似为常数, 成核速率 (J) 的大小由指前因子 (A) 决定. 由于温度因素的影响超过了固液界面自由能和扩散系数因素的影响. 因而, 随着温度的增加, 指前因子 (A) 降低, 成核速率也随之降低 (见表 2), 这与经典的成核理论相吻合. 随着团簇的半径变小, 成核速率增加. 这主要是由于较小的团簇具有较大的表面/体积比, 较小的团簇具有相对更多的表面成核点位. 这与 KBr 的计算结果^[5]一致. 由表 2 中的 KCl 团簇的固液界面自由能数据可以看出, 在 $400\sim 580 \text{ K}$ 的温度范围内, 每种大小的团簇的固液界面自由能随着温度的增加而先增加, 然后减小. 而且, 随着团簇大小的增加, 其固液界面自由能增加. 在研究的温度范围内, 由本工作模拟得到的 KCl 团簇的固液界面自由能为 $47.3\sim 56.6 \text{ mJ m}^{-2}$, 由 Turnbull 关系式^[13]预测的数值为 $47.6\sim 58.9 \text{ mJ m}^{-2}$ (见表 2). 而大块 KCl 的固液界面自由能的实验值为 65.6 mJ m^{-2} ^[14]. 考虑到 KCl 团簇的大小效应及温度效应, 我们模拟得到的 KCl 团簇的固液界面自由能数据是合理的. 由表 2 中各团簇的临界核大小的数值可以看出, 随着凝固温度 (T_f) 的增加, 临界核大小增大, 在同一温度下, 各团簇的临界核大小有一些波动. 如果将不同团簇在同温度下的临界核大小值取平均 (NAVE C), 并将 NAVE C 对凝固温度 (T_f) 作图, 可得近似的线性关系, 其相关系数为 0.99 . 如将曲线外推到模拟的大块凝固温度 (982.3 K), 其相应的临界核大小为 53 对 KCl 离子对, 这个结果比前面 KBr 的计算结果^[5]略大, 与实验结果^[14]吻合较好.

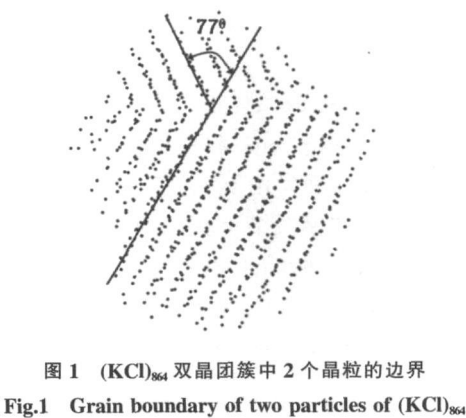
表 2 KCl 团簇的成核速率 $J(10^{36}, \text{m}^{-3} \text{ s}^{-1})$, 固液界面自由能 (J m^{-2}), 成核能垒 $G^* (10^{-19}, \text{J})$ 和临界核大小 N_c

Table 2 Nucleation rates $J(10^{-36}, \text{m}^{-3} \text{ s}^{-1})$, interfacial free energies (J m^{-2}), nucleation energy barrier $G^* (10^{-19}, \text{J})$ of KCl clusters and sizes of critical nuclei N_c

团簇	$T(\text{K})$	J			G^*	N_c
			cal1 ^a	cal2 ^b		
$(\text{KCl})_{256}$	400	35.97	47.3	47.6	3.49	8.94
	450	23.93	49.2	49.5	4.38	11.81
	500	15.69	50.0	51.5	5.32	15.45
	550	13.45	49.2	53.4	6.12	19.54
	580	10.07	48.6	54.5	6.76	23.08
$(\text{KCl})_{500}$	400	13.58	49.2	50.9	3.41	8.12
	450	11.16	50.9	53.0	4.18	10.49
	500	5.67	52.6	55.0	5.32	14.33
	550	4.34	52.1	57.1	6.21	18.34
	580	3.58	51.3	58.3	6.77	21.34
$(\text{KCl})_{864}$	400	4.47	55.2	51.3	4.64	10.84
	450	3.03	56.6	53.4	5.49	13.47
	500	2.45	56.5	55.5	6.25	16.37
	550	1.19	56.5	57.6	7.43	21.25
	580	0.70	56.1	58.9	8.25	25.10

图 1 表示了 $(\text{KCl})_{864}$ 双晶团簇的两个微晶体的晶粒的边界. 通常, 晶粒边界可以通过边界面的取向及使 2 个晶粒一致的最小旋转角来定义^[15]. 从图 1 可以看出, 2 个晶体的夹角为 77° . 图 2(a~f) 表示一个 $(\text{KCl})_{864}$ 的双晶团簇从 450 K 冷却到 350 K 过程中团簇在不同时间的结构, 在下部的粒子用黑色点表示, 在上部的粒子用灰色点表示. 由不同时刻的边界状态可以观察到边界的移动. 通常, 在边界上, 小晶粒随着退火时间的演变会长到大晶粒上面去. 由图 2 可以看出, 2 个晶粒的边界逐渐向小晶粒方向移动, 最终, 双晶团簇长成了单晶团簇.

我们假设未转变成单晶的团簇分数遵守一级速率定律, 因而我们可以根据上述成核分析方法估算双晶团簇重结晶的成



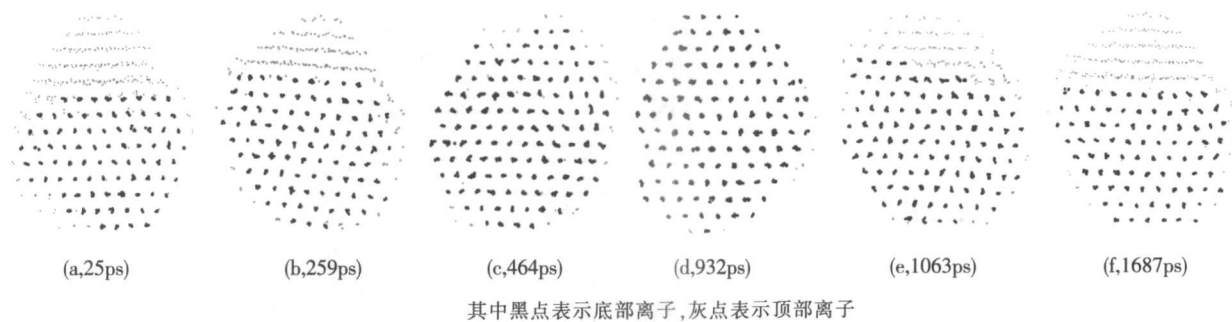


图 2 (KCl)₈₆₄ 团簇从 450 K 骤冷到 350 K 过程中不同时间的结构

Fig.2 Images of (KCl)₈₆₄ at different time during quenching from 450 K to 350 K

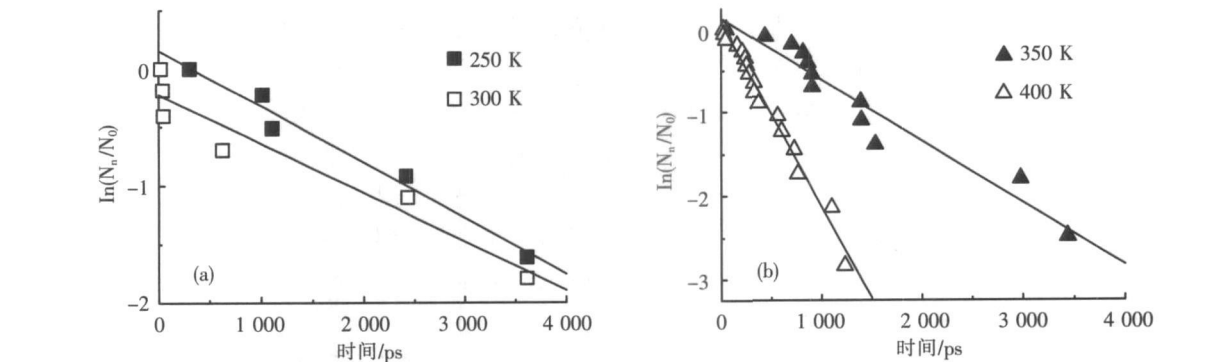


图 3 (KCl)₈₆₄ 重结晶过程中的 $\ln(N_n/N_0) \sim t_n$ 图

Fig.3 Plots of $\ln(N_n/N_0)$ vs time of recrystallization of (KCl)₈₆₄

核速率. 图 3 为 (KCl)₈₆₄ 离子簇从 450 K 退火到不同温度下的 $\ln(N_n/N_0) \sim t_n$ 图, 从此曲线的斜率可以导出不同温度下双晶团簇重结晶的成核速率 (见图 4). 由图 4 可以看出, 在 250~ 400 K 温度范围内, 随着温度的降低, 体系速率与温度的关系中离子的扩散程度的减小超过了体系成核能垒的降低, 因而, 重结晶的成核速率降低.

3 结论

我们利用分子动力学模拟方法对 (KCl)₁₀₈, (KCl)₂₅₆, (KCl)₅₀₀, (KCl)₈₆₄ 团簇的成核、相变和双晶团簇重结晶进行了研究, 获得了下列结果:

- (1) 通过模拟获得的 KCl 大块物质 MD 熔点 (982.3 K) 与实验值 (1043 K) 比较接近. KCl 团簇的熔化焓与 $N^{-1/3}$ 呈现较好的线性关系, 通过外推获得的大块氯化钾的熔化焓 ($25.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 与实验值 ($26.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 比较接近; 基于熔化团簇冷凝过程中的模拟数据, 获得了 (KCl)₂₅₆, (KCl)₅₀₀, (KCl)₈₆₄ 团簇中离子的平均扩散系数;
- (2) 根据成核模拟结果获得了 (KCl)₂₅₆, (KCl)₅₀₀ 和 (KCl)₈₆₄ 团簇在不同温度下的成核速率, 其结果与经典成核理论一致. 利用热力学关系式对成核进行分析, 获得了不同大小 (KCl)_N 团簇在不同温度下的团簇的固液界面自由能, 其结果与 Turnbull 关系式的预测值和可利用的实验值在数量级上是一致的; 由经典成核理论和模拟结果获得的大块氯化钾的凝固温度下的临界核大小为 53 对 $\text{K}^+ \text{Cl}^-$ 离子对, 这与可利用的 NaCl 的实验结果较吻合;
- (3) 在 (KCl)₈₆₄ 双晶团簇的重结晶模拟中观察到双晶团簇重结晶成单晶团簇的过程, 利用经典的成核理论估算的在 250~ 400 K 的温度范围内双晶团簇重结晶的成核速率的数量级为 $10^{-34} \sim 10^{-35} \text{ m}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$.

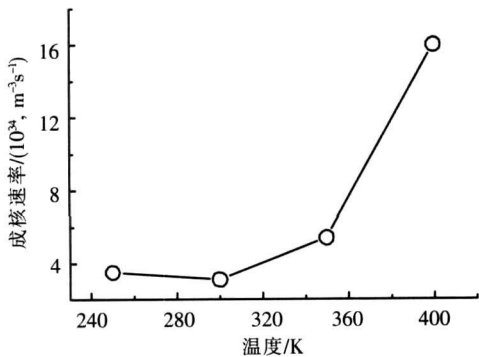


图 4 (KCl)₈₆₄ 双晶团簇重结晶的成核速率与温度的关系

Fig.4 Correlation of nucleation rate with temperature for recrystallization of twin (KCl)₈₆₄

[参考文献]

- [1] Huang J F, Zhu X L, Bartell L S. Molecular dynamics studies of the kinetics of freezing of $(\text{NaCl})_{108}$ clusters [J]. J Phys Chem A, 1998, 102(16): 2 708-2 715
- [2] Zhu X L, You X Z, Zhu D R, et al. Molecular dynamics study of phase transition and nucleation in supercooled clusters of potassium iodide [J]. Chem Phys, 1999, 250(3): 303-309
- [3] Zhu X L, You X Z, Xing R G, et al. Molecular dynamics studies of phase transition of KI clusters [J]. Chem Phys, 2001, 269(1/3): 243-250
- [4] Koishi T, Yasuoka K, Ebisuzaki T. Large scale molecular dynamics simulation of nucleation in supercooled NaCl [J]. J Chem Phys, 2003, 119(21): 11 298-11 305
- [5] Zhu X L, Chen K. Molecular dynamics simulation of homogeneous nucleation of KBr cluster [J]. J Phys Chem Solids, 2005, 66(10): 1 732-1 738
- [6] Rose J P, Berry R S. Freezing melting nonwetting and coexistence in $(\text{KCl})_{32}$ [J]. J Chem Phys, 1993, 98(4): 3 246-3 261.
- [7] Rose J P, Berry R S. $(\text{KCl})_{32}$ and the possibilities for glassy clusters [J]. J Chem Phys, 1993, 98(4): 3 262-3 274
- [8] Born M, Mayer J E. Zur Gittertheorie der Ionenkristalle [J]. Z Phys, 1932, 75(1/2): 1-18
- [9] Anastasiou N, Fincham D. MDONS CCP5 Program Library [CP]. UK: SERC Daresbury Laboratory, 1983
- [10] Tomlin P, Fumi E. Ionic sizes and Born repulsive parameters in the NaCl-type alkali halides [J]. J Phys Chem Solids, 1964, 25(1): 45-52
- [11] Huggins M L, Mayer J E. Interatomic distances in crystals of the alkali halide [J]. J Chem Phys, 1933, 1(9): 643-646
- [12] Dean J A. Lange's Handbook of Chemistry [M]. New York: McGraw-Hill, 1979
- [13] Turnbull D. Formation of crystal nucleation in liquid metals [J]. J Appl Phys, 1950, 21(10): 1 022-1 028
- [14] Buckle E R, Ubbelohde A R. Studies on the freezing of pure liquids. III homogeneous nucleation in molten alkali halides [J]. Proc R Soc London, Ser A, 1961, 261(1305): 197-206
- [15] Hutchinson B. Thermomechanical processing in theory, modeling and practice, material park [C]. Ohio: ASM International, 1997, 357-368

[责任编辑: 顾晓天]