

飞秒激光照射金纳米颗粒的分子动力学模拟

牛泽伟, 李凌, 关阳

(上海理工大学 能源与动力工程学院, 上海 200093)

摘要: 在分子动力学的基础上引入了双温度模型, 对飞秒激光照射金纳米颗粒的相变传热过程进行了模拟研究。利用序参数法对传热过程中颗粒内部固液相变的发生进行了判别, 并获取了纳米颗粒受飞秒激光照射的熔化特性, 在此基础上研究了不同大小的激光能量对熔化过程的影响。结果表明, 在飞秒激光照射金纳米颗粒的过程中, 当颗粒内部相变发生时, 金原子的空间分布由面心立方规则排列逐渐变为不规则无序的松散排列, 纳米颗粒内部所有区域都发生了熔化现象, 不存在一个明显的固液模拟界面。随着激光的不断照射, 熔化比例逐渐增加。

关键词: 飞秒激光; 纳米颗粒; 分子动力学模拟; 相变

中图分类号: TN 249 **文献标志码:** A

Molecular Dynamics Simulation of the Femtosecond Laser Melting of Au Nanoparticles

NIU Zewei, LI Ling, GUAN Yang

(School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: An Au nanoparticle irradiated by a femtosecond laser pulse was simulated with a modified molecular dynamics model. The local order parameter method was used to distinguish solid and liquid phase atoms and the melting characteristics of particles were obtained. The influence of different intensities of laser energy on the melting process was also explored. The results show that the spatial distribution of the gold atoms is transferred from the face centered cubic (FCC) to the loose arrangement of irregular disorder when the phase change occurs. It can be found that the melting process is a full scale melting, there is not an apparent interface between solid and liquid. And the proportion of melting increases gradually with the continuous laser irradiating.

Keywords: femtosecond laser; nanoparticle; molecular dynamics simulation; phase change

激光烧结技术是近年来发展起来的先进加工制造技术, 它的快速、高精度、节能等优点使得

该项技术在各个领域得到广泛应用^[1-2], 并且得到越来越多的关注和研究。连续介质学方法是一种

收稿日期: 2018-03-09

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(51476102)

第一作者: 牛泽伟(1992-), 男, 硕士研究生。研究方向: 激光与材料的相互作用。E-mail: niuzewei1992@126.com

通信作者: 李凌(1976-), 女, 教授。研究方向: 微尺度传热。E-mail: lililing@usst.edu.cn

在宏观尺度对激光烧结过程进行研究的数值模拟方法，双温度模型(TTM)是其中典型并且发展较快的一种。该模型能够模拟激光与金属颗粒的相互作用与导热过程，可以很好地描述颗粒内部两步加热过程及电子和晶格之间的不平衡传热的特点^[3]。随着激光参数的进一步减小，如飞秒激光脉冲，它的能量密度很大，时间和空间上的尺度又很小，这使得烧结过程中的传热现象呈现出不一样的特性。分子动力学方法(MD)能够从微观层面描述每个原子、分子的运动轨迹，从而很好地描述微观原子在高度非平衡条件下的相变过程。同时，还能将过程中包括压力因素等一些常规方法忽略的因素考虑进去，能更加全面地观察激光与纳米颗粒相互作用的过程机理^[4]。但经典的分子动力学是基于电子晶格热平衡的假设之下推导而来的，不能准确地描述激光与材料作用时电子晶格间的非平衡传热过程。本文兼顾了双温度模型与分子动力学模型各自的优点，采用在分子动力学方法的基础上引入双温度模型的方法，对颗粒内部电子和晶格不平衡相变传热过程进行了模拟分析。

1 计算模型和数学方法

1.1 计算模型

现主要以单个金纳米颗粒为对象，应用分子动力学方法和双温度模型耦合的方法研究其在飞秒激光照射下的传热及相变过程。考虑现实中激光照射到粉末床时，每一个颗粒表面都会发生反射现象，因而假设颗粒表面的热流密度均匀^[5]，如图1(a)所示。颗粒初始温度为300 K，半径 $R=1.2\text{ nm}$ ，原子的初始位置满足面心立方晶格结构，共包含457个原子。金的势函数采用EAM势^[6]，颗粒周围均采用自由边界条件。

激光脉冲随时间满足高斯分布，如图1(b)所示，激光半高宽度 $t_p=200\text{ fs}$ ，模拟过程从 $-2t_p$ 时刻

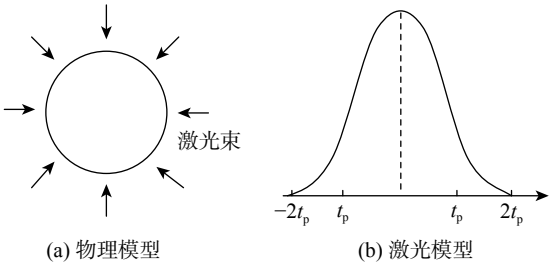


图1 计算模型

Fig. 1 Computational model

开始，时间步长为2.5 fs，整个模拟过程为25 ps，激光能量密度 $J=1\text{ J/m}^2$ 。

1.2 MD和TTM的耦合

对于双温度模型(TTM)和经典分子动力学方法(MD)本文不作介绍，而是直接说明MD和TTM的耦合方法。加入激光作用之前使颗粒内部原子处于平衡状态^[7]。

纳米粒子中，由于粒子尺寸小于平均碰撞自由程，热传导方程不适用，粒子间的能量传递由原子之间的相互碰撞完成。加入激光作用后，由于分子动力学中并没有电子的模型，因此，在与双温度方程结合时，不能直接地表现出电子温度的变化以及电子将能量传给晶格的过程。本文采用的办法是，先利用双温度模型计算出在每一层中电子传入晶格的能量，这部分能量就相当于在原子原来所受到的力上添加了一个额外的作用力 F_i ，即^[8]

$$m_i \frac{d^2 r_i}{dt^2} = F_i + \xi m_i v'_i \tag{1}$$

式中： m_i 和 r_i 分别为第 i 个原子的质量和位置； v'_i 为该原子热运动速度，是原子的运动速度 v_i 与该原子所在层运动速度的差值； t 为时间； ξ 为修正系数。

ξ 的计算公式为^[9]

$$\xi = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n G V_N (T_e - T_l) / \sum_i m_i (v'_i)^2 \tag{2}$$

$$n = \Delta t_{MD} / \Delta t_{FD} \tag{3}$$

式中： G 为电子-晶格的耦合因子^[3]； V_N 为每一层的体积； T_l 为每一层中晶格的平均温度； T_e 为电子温度， i 为原子的序数； n 为模型中原子的总个数； Δt_{MD} 为分子动力学方法中的时间步长； Δt_{FD} 为双温度模型中的时间步长。

$$T_l = \sum_i m_i v_i^2 / (3 K_B N_c) \tag{4}$$

式中： K_B 为玻尔兹曼常数； N_c 为每一层中原子的个数。

1.3 颗粒内原子固液状态的判定

使用由Morris提出的序参数法^[10]来区分固态原子、液态原子，从而确定颗粒发生相变程度和分析其中的熔化特点。每一个原子的序参数

$$\varphi(i) = \left| \frac{1}{6} \frac{1}{h} \sum_{j=1}^h \sum_{k=1}^6 \exp(i \mathbf{q}_k \cdot \mathbf{r}_{ij}) \right|^2 \tag{5}$$

式中： $\mathbf{r}_{ij}$ 为小于截断半径 r_{cut} 时原子 i 和 j 之间的

距离; h 是同原子 i 最近邻原子总数; q_k 为一组倒易矢量, 其取值不唯一, 但必须满足 $\exp(iq_k \cdot r_{ij})=1$; i 为虚数符号, 文献[11]给出了一组最佳的 q_k 。

在截断半径范围内, 每个原子和其相邻的 h 个原子的序参数平均值

$$\overline{\varphi(i)} = \frac{1}{h+1} \left(\varphi(i) + \sum_{j=1}^h \varphi(j) \right) \quad (6)$$

序参数平均值越大, 说明原子越有序。理想固态晶格的序参数为 1, 颗粒完全发生相变的原子序参数接近 0。取平均序参数 0.04 作为区分固态液态的标准^[11]。

2 结果与讨论

2.1 算法的验证

首先对算法和程序的正确性进行验证。对激光 ($t_p=200$ fs, $J=0.2$ J/m²) 照射半径 $r=1.2$ nm 的金纳米颗粒的整个过程进行模拟。未加入激光前, 当颗粒内部平衡时, 用能量均分定理计算得到颗粒温度 $T=300.5$ K。此时给颗粒加入激光能量 2.77×10^{-18} J, 到达新的平衡时, 颗粒温度 $T=445.5$ K。计算得到固态金在温度 300.5~445.5 K 之间的比热容是 127.9 J/(kg · K), 这与文献[12]中金的比热容 128 J/(kg · K) 相吻合。

2.2 飞秒激光照射金纳米颗粒的相变过程

对 $t_p=200$ fs, $J=1$ J/m² 的激光照射半径为 1.2 nm 颗粒过程进行了模拟研究。通过模拟发现, 在 2 ps 的时候, 颗粒内部开始发生相变现象, 并且熔化的部分在颗粒内部所有区域均有分布, 并没有出现一个明显的固液熔化界面。图 2 为激光照射时间 $t=5$ ps 时平均序参数随半径深度的分布情况。由图 2 可以看出, 在任一颗粒半径深度均有平均序参数在 [0, 0.04] 的原子, 说明任一半径大小处均有熔化的原子, 表明颗粒熔化发生在颗粒内部的所有区域, 不存在明显的固液分界面, 这和文献[13]中观察到的现象相一致。

图 3 为颗粒内部原子在不同时刻的微观投影图, 红色表示固态原子, 蓝色表示液态原子。由图 3 可以看出, 在 0 ps 时刻, 平衡状态的原子排列比较规则并遵守面心立方结构, 原子在各自的原胞内作小范围的振动。随着激光能量的加入, 颗粒的温度逐渐升高, 整个颗粒中原子的晶格结构遭到破坏, 在 5 ps 时刻, 原子排列变得不规则,

已经有部分原子发生熔化。之后随着激光的不断加入, 在 7.5 ps 时, 原子排列的更加无序, 发生相变的原子更多。最后在 12.5 ps, 整个颗粒已经完全熔化。并且在熔化过程中, 由于受到应力和压力的作用, 颗粒已经有一定程度的变形。

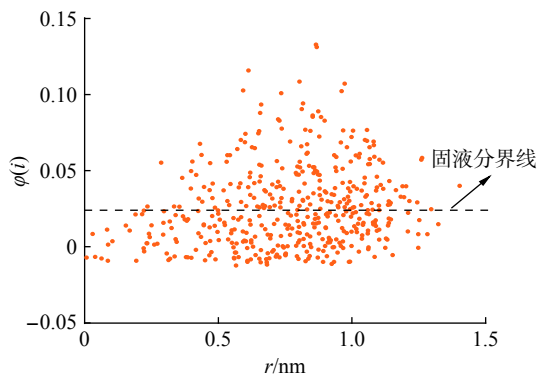


图 2 当 $t=5$ ps 时平均序参数随颗粒半径分布情况

Fig.2 Distribution of average order parameter ($t=5$ ps) along with the change of particle radius

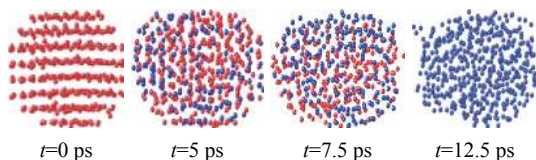


图 3 不同时刻颗粒内部原子的微观投影图

Fig.3 Microscopic projection of the gold nanoparticle at different moments

图 4 为不同时刻颗粒内原子平均序参数的分布情况, 图中虚线为固液分界线, 虚线上半部分表示未发生相变的原子, 虚线下半部分表示已经发生相变的原子。由图中可看出, 在 0 ps 时所有原子都在固液分界线以上, 随着激光的加入, 颗粒内原子的平均序参数逐渐由固液分界线以上移至线以下, 颗粒逐渐发生熔化, 在 12.5 ps 时所有原子平均序参数都在固液分界线以下, 颗粒完全熔化。

对烧结过程中的温度分布和熔化进程进行模拟分析, 图 5 为电子和晶格温度随时间的变化情况。由图 5 可以看出, 激光加入以后, 电子温度 T_e 在激光加入后大幅上升, 在 2.5 ps 达到最高值, 同时, 由于从电子吸热, 晶格温度 T_l 也随之上升, 最后在 5 ps 附近稳定在 900 K 左右, 10 ps 附近电子和晶格温度达到平衡。图 6 为固态原子在颗粒所有原子中所占比例随时间的变化关系。由图 6 可以看出, 颗粒开始发生熔化的时间为 $t=2$ ps, 而

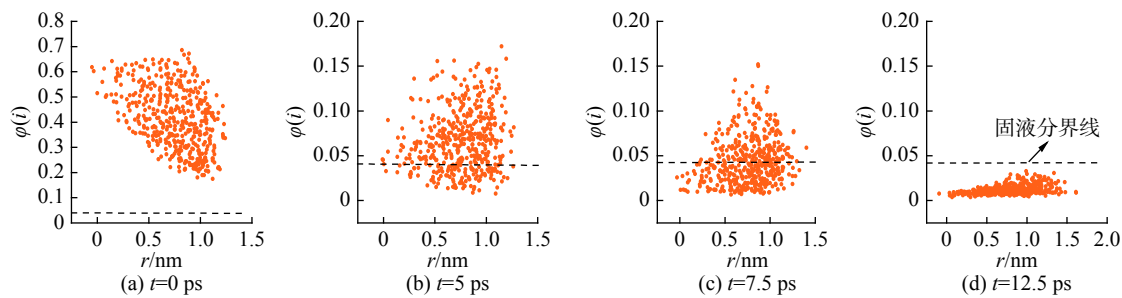


图 4 不同时刻颗粒内原子平均序参数分布情况

Fig.4 Distribution of average order parameter at different moments

后随着激光的不断加入，发生熔化的颗粒逐渐增多，固态原子比例逐渐减少，在 12 ps 附近颗粒完全熔化。

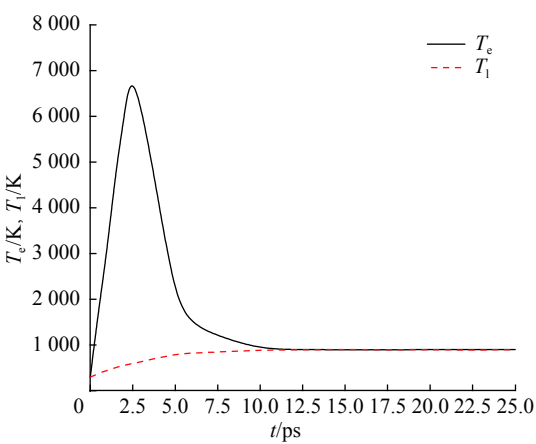


图 5 晶格和电子温度随时间的变化

Fig.5 Variations of lattice temperature T_l and electron temperature T_e with time

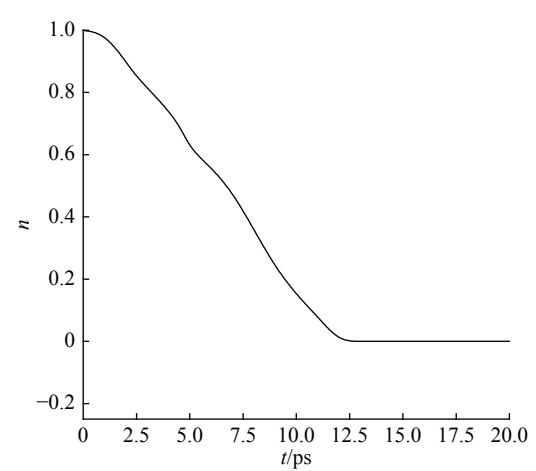


图 6 固态原子比例随时间的变化

Fig.6 Variations of the fraction of solid atoms with time

2.3 不同激光能量大小的影响

研究激光参数对熔化过程的影响，保持颗粒半径和激光脉冲宽度不变，对激光强度分别为 1.2 J/m^2

和 0.6 J/m^2 的情况进行了模拟研究。图 7 为激光能量强度为 1.2 J/m^2 和 0.6 J/m^2 时纳米颗粒在不同时刻的原子微观投影图。同时对比图 3 可以看出，当激光能量增大时，在相同时刻颗粒内部熔化的比例较大，熔化速度更快，颗粒形状由于受到应力作用而发生的变化更明显，体积略微增大。当激光强度较小时，颗粒没有完全熔化，只有部分原子发生了熔化。当 $J=0.6 \text{ J/m}^2$ 时，随着模拟过程的进行，当激光能量照射结束后，部分熔化的原子发生了再凝固现象，因而熔化的原子数又有所减少。

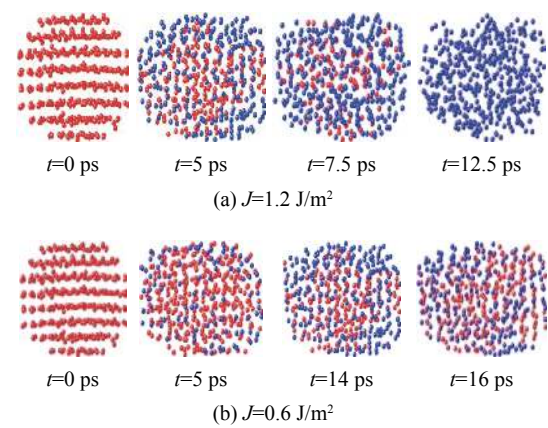


图 7 当激光能量不同时颗粒内部原子不同时刻的微观投影图
Fig.7 Microscopic projection of the gold nanoparticle at different moments and different intensities of laser energy

图 8 和图 9 分别为不同激光能量下颗粒内部晶格的温度以及固态原子的比例随时间的变化曲线。当激光能量为 0.6 J/m^2 时，晶格的平均温度稳定在 820 K 左右，虽然未达到颗粒的熔点 835 K，但颗粒内部温度分布不均匀，已有部分原子达到熔点温度。因此，颗粒内部也有熔化现象的发生。随着激光能量的增大，晶格的平均温度也随之升高，当激光能量为 1.2 J/m^2 时，晶格温度稳定

在 1 000 K 左右, 此时颗粒内部过热度已经很高。观察图 8 可以发现, 当激光能量为 1.2 J/m^2 和 1.0 J/m^2 时, 晶格温度达到最大值后会有下降的趋势。这是因为晶格从电子吸收能量后, 温度急剧上升, 上升至最大值时, 熔化过程还未完全结束, 而后随着内部原子的不平衡传热, 部分能量转化为未熔化部分原子的熔化潜热, 因而平均温度呈现一定的下降。当激光能量为 1.2 J/m^2 时, 熔化速度较快, 在晶格温度上升至最大值时, 未熔化原子的原子比例较少, 相应的转化为熔化潜热的能量就低, 所以, 平均温度下降没有激光能量为 1.0 J/m^2 时那么明显。从图 9 还可看到, 激光能量较大时 ($J=1.0\text{ J/m}^2$ 和 $J=1.2\text{ J/m}^2$), 颗粒最终完全熔化, 并且激光能量越大, 开始熔化的时刻越早, 熔化的速度越快, 总的熔化时间越短。当激光能量较小, 等于 0.6 J/m^2 时, 颗粒没有完全熔化, 最终固

态原子的比例稳定在 0.36 左右。

3 结 论

采用结合双温度模型的分子动力学方法对飞秒激光照射金纳米颗粒的过程进行了研究, 得出结论:

- a. 飞秒激光照射金纳米颗粒时, 颗粒的晶格结构会遭到破坏, 原子排布变得无序不规则, 即发生了熔化现象。当熔化发生时, 颗粒内部并没有出现一个明显的固液界面, 在颗粒内部所有区域均有熔化现象的发生。
- b. 激光能量大小对熔化过程有一定的影响, 激光能量越大, 颗粒初始熔化时刻越早, 熔化速度越快, 当激光能量较小且颗粒只发生部分熔化时, 由于原子间不平衡传热, 部分熔化的原子会发生再凝固现象。

参考文献:

[1] VON DER LINDE D, SOKOLOWSKI-TINTEN K, BIALKOWSKI J. Laser-solid interaction in the femtosecond time regime[J]. Applied Surface Science, 1997, 109(110): 1-10.

[2] 张永康, 周建忠, 叶云霞. 激光加工技术[M]. 北京: 化工工业出版社, 2004.

[3] ANISIMOV S I, KAPELIOVICH B L, PEREL'MAN T L. Electron emission from metal surfaces exposed to ultrashort laser pulses[J]. Soviet Physics JETP, 1974, 39(2): 375-377.

[4] 刘璇, 王杨, 赵丽杰. 飞秒激光蚀除金属的分子动力学模拟[J]. 微细加工技术, 2004(4): 56-63.

[5] ZHANG Y W, CHEN J K. Ultrafast melting and resolidification of gold particle irradiated by pico-to femtosecond lasers[J]. Journal of Applied Physics, 2008, 104(5): 054910.

[6] ZHOU X W, WADLEY H N G, JOHNSON R A, et al. Atomic scale structure of sputtered metal multilayers[J]. Acta Materialia, 2001, 49(19): 4005-4015.

[7] KEFFER D. The working person's guide to molecular dynamics simulations[R]. Knoxville: University of Tennessee, 2001: 6-7.

[8] 余潇. 分子动力学结合双温模型模拟激光加热金属薄膜[J]. 信息与电脑, 2011(8): 179-181.

[9] IVANOV D S, ZHIGILEI L V. Combined atomistic-continuum modeling of short-pulse laser melting and disintegration of metal films[J]. Physical Review B, 2003, 68(6): 064114.

(下转第 148 页)

图 8 不同激光能量下晶格温度的变化

Fig. 8 Lattice temperature T_l versus time at different absorbed laser energy

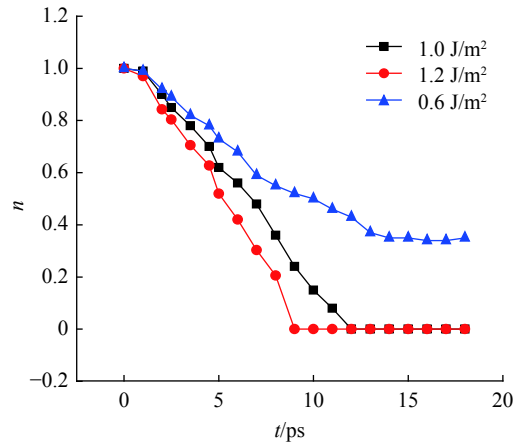
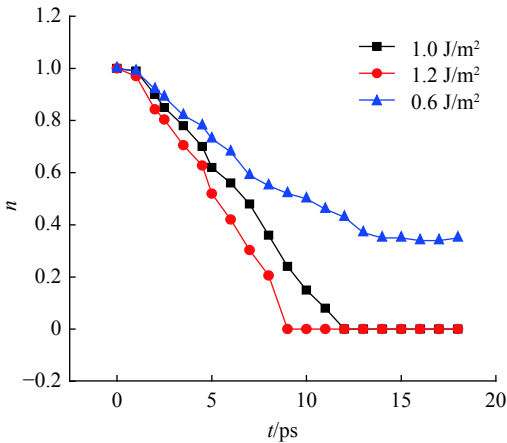


图 9 不同激光能量下固态原子所占的比例

Fig. 9 Fraction of solid atoms versus time at different absorbed laser energy



版社, 1996.

[2] DEUTSCH B, HILLENBRAND R, NOVOTNY L. Near-field amplitude and phase recovery using phase-shifting interferometry[J]. *Optics Express*, 2008, 16(2): 494–501.

[3] TEAGUE M R. Deterministic phase retrieval: a Green's function solution[J]. *Journal of the Optical Society of America*, 1983, 73(11): 1434–1441.

[4] GERCHBERG R W, SAXTON W O. A practical algorithm for the determination of phase from image and diffraction plane pictures[J]. *Optik*, 1972, 35(2): 237–250.

[5] YANG G Z, GU B Y, DONG B Z. Theory of the amplitude-phase retrieval in any linear transform system and its applications[J]. *International Journal of Modern Physics B*, 1993, 7(18): 3153–3224.

[6] WOODS S C, GREENAWAY A H. Wave-front sensing by use of a Green's function solution to the intensity transport equation[J]. *Journal of the Optical Society of America A*, 2003, 20(3): 508–512.

[7] GUREYEV T E, ROBERTS A, NUGENT K A. Phase retrieval with the transport-of-intensity equation: matrix solution with use of Zernike polynomials[J]. *Journal of the Optical Society of America A*, 1995, 12(9): 1932–1941.

[8] ZUO C, CHEN Q, HUANG L, et al. Phase discrepancy analysis and compensation for fast Fourier transform based solution of the transport of intensity equation[J]. *Optics Express*, 2014, 22(14): 17172–17186.

[9] 郭俊虎. 相干光光强恢复相位的方法研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2011.

[10] 吴海燕. 非干涉光场的相位恢复算法研究[D]. 合肥: 安徽大学, 2012.

[11] 肖峻. 亥姆霍兹定理在求解静电场边值问题中的应用[J]. *电气电子教学学报*, 2006, 28(4): 55–57.

[12] 唐荣安, 洪学仁, 徐红萍, 等. 傅里叶变换基本性质的物理诠释[J]. *物理与工程*, 2016, 26(2): 51–53.

[13] 郭怡明, 张方, 宋强, 等. 一种混合迭代算法在大离焦距离 TIE 相位恢复中的应用[J]. *光学学报*, 2016, 36(9): 0912001.

[14] 黄利新, 姚新, 蔡冬梅, 等. 一种快速高精度的相位恢复迭代法[J]. *中国激光*, 2010, 37(5): 1218–1221.

[15] 李俊昌. 衍射计算及数字全息[M]. 北京: 科学出版社, 2014: 26–32.

(编辑: 丁红艺)



(上接第 107 页)

[10] MORRIS J R. Complete mapping of the anisotropic free energy of the crystal-melt interface in Al[J]. *Physical Review B*, 2002, 66(14): 144104.

[11] HOHLFELD J, WELLERSHOFF S S, GÜDDE J, et al. Electron and lattice dynamics following optical excitation of metals[J]. *Chemical Physics*, 2000, 251(1/3): 237–258.

[12] WANG N Y, ROKHLIN S I, FARSON D F. Ultrafast laser melting of Au nanoparticles: atomistic simulations[J]. *Journal of Nanoparticle Research*, 2011, 13(10): 4491–4509.

[13] RUAN C Y, MUROOKA Y, RAMAN R K, et al. Dynamics of size-selected gold nanoparticles studied by ultrafast electron nanocrystallography[J]. *Nano Letters*, 7(5): 1290–1296.

(编辑: 石 瑛)