

几何构型不同的 Na 团簇碰撞动力学研究^{*}

徐秀莲¹⁾ 曾祥华¹⁾ 王 锋²⁾ 张丰收²⁾

¹⁾扬州大学物理系,扬州大学复杂性科学中心,扬州 225002)

²⁾中国科学院近代物理所,兰州 730000)

(2001 年 4 月 19 日收到,2001 年 7 月 12 日收到修改稿)

采用距离相关紧束缚的分子动力学模型,在不同碰撞能量以及不同的碰撞参数下,研究了两种构型的 Na₆(2D),Na₆(3D)与 Na₈ 团簇间的碰撞.讨论了反应机制的变化,即全融合、深度非弹、非弹性碰撞过程.结果表明,构型不同的团簇与相同的靶碰撞显示了不同的特征.低能时 Na₆(3D)易融合,DIC 反应时,易于形成大的团簇.

关键词:Na 团簇,原子团簇碰撞,紧束缚模型

PACC:3120C

1 引 言

随着量子测量手段的改进,使我们能够获得有关量子行为的实验结果.团簇物理学的发展有力地证实了这一点.研究原子团簇可提供量子体系更加丰富的信息,而在量子理论趋向经典极限时,量子特征是原子和原子核体系所难以提供的.因此,理论和实验对团簇的研究都有了不少工作^[1-5].对团簇的研究目前所采用的理论为在局域密度近似下,利用分子动力学与密度泛函理论相结合的方法.在此框架下可以研究团簇的动力学行为,发现了一些与核物理中类似的现象,如融合(聚合)、深度非弹、准弹性碰撞,相应的特征可以通过动力学模拟得到.但由于团簇体系中电磁相互作用的长程性,使得团簇的动力学行为有别于原子和原子核体系,如几何构型不同的团簇碰撞所产生的现象.本工作将研究团簇的动力学行为,主要研究两种不同几何构型的碱金属团簇 Na₆ 与 Na₈ 的非对称碰撞过程.对不同体系的碰撞虽有研究,但几何构型不同的碰撞并不多见.

2 模 型

在计算团簇的动力学过程中,要确定团簇的

Born-Oppenheimer 势能面 E_p ,它是通过距离相关的紧束缚的单电子哈密顿量本征值的和来确定的,即

$$\hat{h} = \sum_{i,j} h_{ij} a_i^+ a_j, \\ h_{ii} = h_{ii}^{(0)} + h_{ii}^{(2)} \\ = \sum_{k \neq i} \{ \rho_{ss}(R_{ik}) - \frac{t_{ss}^2(R_{ik})}{\epsilon_{3p} - \epsilon_{3s}} \}, \quad (1)$$

$$h_{ij} = h_{ij}^{(0)} + h_{ij}^{(2)} = t_{ss}(R_{ij}) \\ - \sum_{k \neq i,j} \frac{t_{ss}(R_{ik})t_{ss}(R_{jk})}{\epsilon_{3p} - \epsilon_{3s}} \times \frac{\mathbf{R}_{ik} \cdot \mathbf{R}_{jk}}{|\mathbf{R}_{ik}| |\mathbf{R}_{jk}|} \quad (2)$$

其中 a_i^+ 和 a_j 分别是 s 轨道上 i 基和 j 基的产生和湮没算符.矩阵元 h_{ij} 是通过用 3s 轨道做基并包括 3p 轨道微扰的距离相关的量.三个函数 $\rho_{ss}(R)$, $t_{ss}(R)$ 和 $t_{ss}(R)$ 分别对应原子间距离为 R 时的离子-离子斥力, s-s 和 s-p_σ 的转换积分,所用参数见文献 [6].

在 DDTB-MD 计算中^[6-8],对初态团簇中的每一个钠原子,坐标空间的位置和其具有最低能量的基态位置相同.初始时,入射弹团簇和碰撞靶团簇相距约 40a₀(Bohr 半径 a₀ = 0.0529nm),此时两者之间无相互作用.在动量空间,初始时每一个团簇给一个热激发,原子随时间演化满足哈密顿方程

$$m_i \ddot{\mathbf{r}}_i = - \nabla_{\mathbf{r}_i} E_p, \quad (3)$$

其中 E_p 是 Born-Oppenheimer 势能面, m_i 和 \mathbf{r}_i 分别是第 i 个原子的质量和坐标.能量方程由 Hellmann-

^{*}国家重点基础研究规划项目(批准号(973)G1999064509)、国家自然科学基金(批准号:79970121)和江苏省教委基金(批准号:00KJB140010)资助的课题.

Feynman 定理给出, 即

$$\nabla_{r_i} E_p = \sum \phi_i | \nabla_{r_i} \hat{h} | \phi_i, \quad (4)$$

在碰撞过程中, 时间步长为 1fs ($1\text{fs} = 10^{-15}\text{s}$), 热化时间取为 2000fs . 而体系的总能量 E_t 、势能 E_p 和动能 E_k 的关系为

$$E_t = E_p + E_k, E_k = \sum_{i \in \text{靶, 弹}} \frac{p_i^2}{2m}. \quad (5)$$

动能 E_k 由相对动能 E_{rel} 和热能 E_{th} 组成

$$E_k = E_{\text{rel}} + E_{\text{th}},$$

$$E_{\text{rel}} = \frac{1}{4m} \left(\sum_{i \in \text{弹}} P_i - \sum_{j \in \text{靶}} p_j \right)^2. \quad (6)$$

定义团簇之间相对于无穷远分离的相互作用势能

$$E(D_{\text{cm}}) = E_p(D_{\text{cm}}) - E_p(\infty), \quad (7)$$

这里 D_{cm} 是弹、靶团簇质心的距离, 用来描述空间结构随时间的演化. 另外归一化的轴向比率 X_0, Y_0, Z_0 与团簇中质量分布的转动惯量椭球的主轴 I_x, I_y, I_z 间的关系为

$$X_0 = \frac{I_x}{\sqrt{I_x I_y I_z}}, Y_0 = \frac{I_y}{\sqrt{I_x I_y I_z}}, Z_0 = \frac{I_z}{\sqrt{I_x I_y I_z}}. \quad (8)$$

本文讨论的系统为 $\text{Na}_6 + \text{Na}_8$. 对 Na_6 存在两种几何构型, 对应的都是团簇的最低能量, 即具有平面结构的 $D3h(2D)$, 其势能为 -3.311eV , 另一为空间结构的 $C5v(3D)$, 其势能为 -3.349eV . 如图 1 给出了 Na_6 两种构型的几何图形. 本文将对这两种不同的几何构型下的碰撞进行讨论.

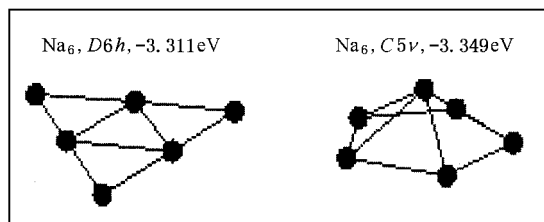


图 1 Na_6 的两个最低能量异构体

3 结果分析

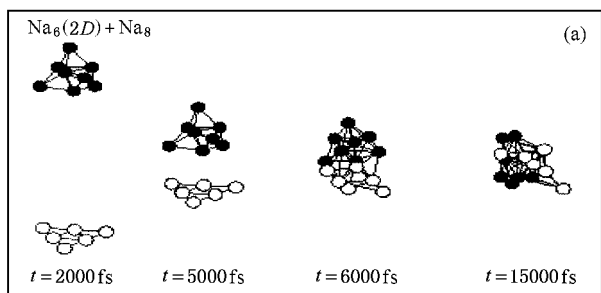
3.1 中心碰撞

首先对碰撞距离 $b = 0a_0$ 的中心碰撞进行分析. 计算表明, 此时团簇碰撞的动力学特征可划分为团簇靠近阶段、团簇吸引阶段、团簇反弹阶段和复合

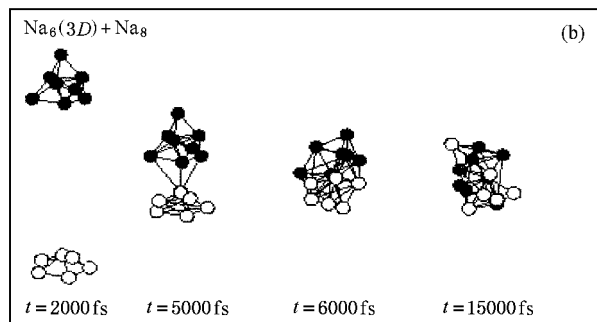
团簇形成阶段. 碰撞前弹靶进行 2000fs 热化(准备阶段)热化温度接近 0K . 实验室系中, 碰撞起始时, 给弹靶加入相对碰撞能量 $E_{\text{proj}} = 0.025\text{eV}/n$. 有了初始的速度, 团簇相互靠近 ($t = 2000\text{fs} - 4800\text{fs}$), 由于此时没有相互作用, 势动能、相对动能为常数, 温度不变. 随着弹靶靠近, 在 $t = 4800\text{fs} - 5300\text{fs}$, 两者之间开始发生相互作用, 一部分初始动能转变成体系的内能, 导致体系的温度升高. 但由于初始的相对动能还不足以克服团簇的位垒, 因此随着弹、靶的质心接近, 相互作用的结果使它们成为一个大团簇 Na_{14} 的复合体系. 弹、靶相互作用使体系的热能增大, 此时温度约为 350K . 经过这种相互作用, 弹、靶相对运动能几乎全部耗散为热能. 随时间的演化这种复合团簇 Na_{14} 并没有发射单聚体或二聚体, 而是最终达到平衡. 计算的温度、势能以及归一化的轴向比例 Z_0/X_0 都说明了这些. 两种不同的几何构型在碰撞过程中也有差异, $\text{Na}_6(2D)$ 是平面结构, 这种结构在碰撞中极不稳定, 在碰撞中更容易发生形变, 初始动能转变为形变能, 后受到靶的吸引作用成为大的复合团簇的 Na_{14} , 复合团簇的对称性较差, 所处的状态也不稳定, 这也可从碰撞体系的空间结构看出, 如果初始动能增加, 很容易发射单聚体. 复合团簇的势能计算也证实, $\text{Na}_6(3D)$ 的势能更低, 显示的对称性也更好. 即低能时空间结构有利于融合. 另一方面, 平衡后的温度值差异很小, 这说明 $\text{Na}_6(2D)$ 碰撞后形成的复合团簇中还有大部分的形变动能存在. 图 2 (a) (b) 分别是在 $E_{\text{proj}} = 0.025\text{eV}/n, b = 0a_0$ 时, $\text{Na}_6(2D)$ 和 $\text{Na}_6(3D)$ 与 Na_8 碰撞的几何图. 为了简便, 将碰撞体系 ($\text{Na}_6(2D) + \text{Na}_8$) ($\text{Na}_6(3D) + \text{Na}_8$) 分别定义为体系 A、B. 而图 2(c) 是体系 B 的动能 E_k 、相对动能 E_{rel} 以及热能 E_{th} 随时间的变化图. 从图可知, 总动能在 5500fs 以后变化不大, 而且相对动能的值急剧减小, 最后大部分的动能转化为热激发能, 而平衡时相对动能不到总动能 10% , 这说明两个团簇几乎完全融合在一起.

3.2 深部非弹性碰撞(DIC)反应

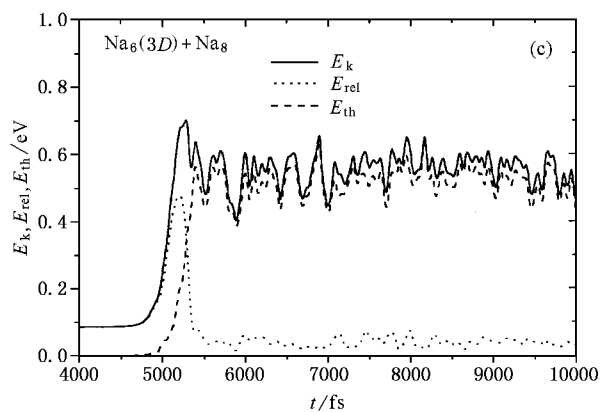
初始入射团簇的能量为 $1\text{eV}/n$ 、碰撞距离为 $9a_0$ 的结果表明: 团簇间发生相互作用的时间缩短为 2700fs , 这种作用首先改变了炮弹、靶子的形状, 这种形变能使团簇发生转动, 在转动过程中不同的原子获得的能量不同, 使得部分转动能量高的单聚体被



(a) $E_{\text{proj}} = 0.025 \text{ eV/n}$, $b = 0a_0$ 时,体系 A 在不同时刻的空间结构

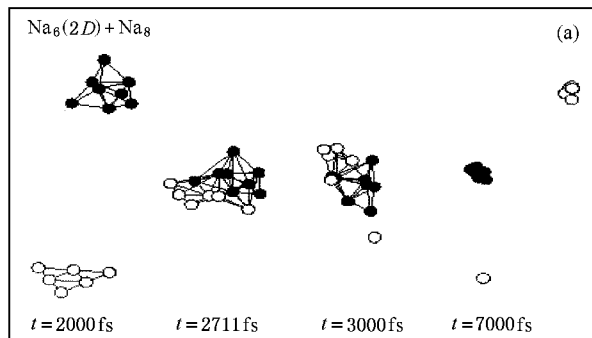


(b) $E_{\text{proj}} = 0.025 \text{ eV/n}$, $b = 0a_0$ 时,体系 B 在不同时刻的空间结构

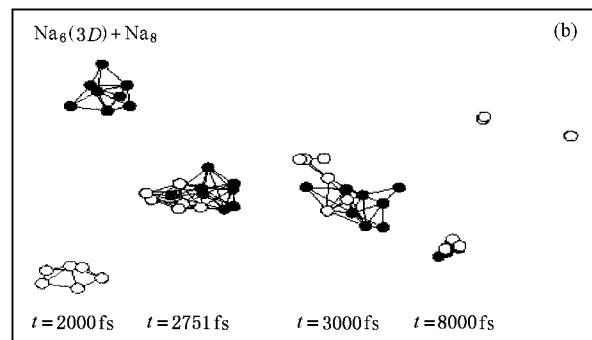


(c) $E_{\text{proj}} = 0.025 \text{ eV/n}$, $b = 0a_0$ 时,体系 B 的动能 E_k , 相对动能 E_{rel} 和热能 E_{th} 随时间的变化

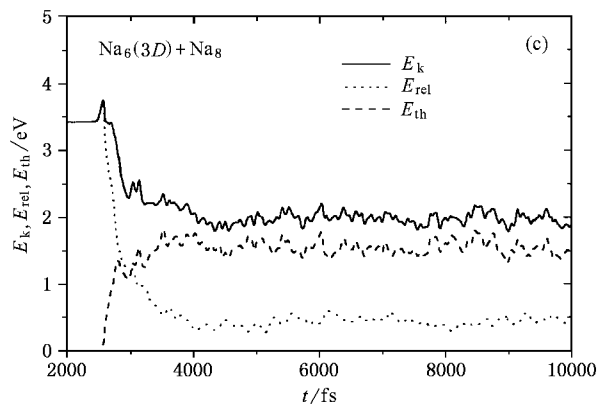
图 2



(a) $E_{\text{proj}} = 1 \text{ eV/n}$, $b = 9a_0$ 时,体系 A 在不同时刻的空间结构



(b) $E_{\text{proj}} = 1 \text{ eV/n}$, $b = 9a_0$ 时,体系 B 在不同时刻的空间结构



(c) $E_{\text{proj}} = 1 \text{ eV/n}$, $b = 9a_0$ 时,体系 B 的动能 E_k , 相对动能 E_{rel} 和热能 E_{th} 随时间的变化

图 3

发射,使体系的能量降低并被束缚在团簇的位垒中,成为一个稳定的复合体系.这种将初始动能转变成复合体系的内部激发能,高激发的复合体系通过发射原子(或二聚体)而衰变的能量耗散过程,与重离子碰撞中的 DIC 反应机制相似.由于不同的几何构型,使得碰撞结果有些差异.对 3D 构型我们看到,这种结构有利于两个复合体系之间的直接作用,即有三个原子直接参与了相互作用,这三个原子由于受到 Na_8 团簇势场的吸引作用,作用结果使得 Na_8

获得三个原子成为 Na_{11} 的团簇复合体;同时剩余的入射团簇又发射一个单聚体,成为 Na_2 .由于这种参与相互作用的原子数更多,使得初始的动能有更多的成分转化为内能,因此温度比较高.相反 2D 构型的团簇直接参与相互作用的只有一个原子,相互作用的结果主要改变了它的形变,而形变使团簇发射一个单聚体,而稳定的靶 Na_8 位垒不足以吸引弹团簇中原子,因此没有大的团簇产生.由此得出,不同

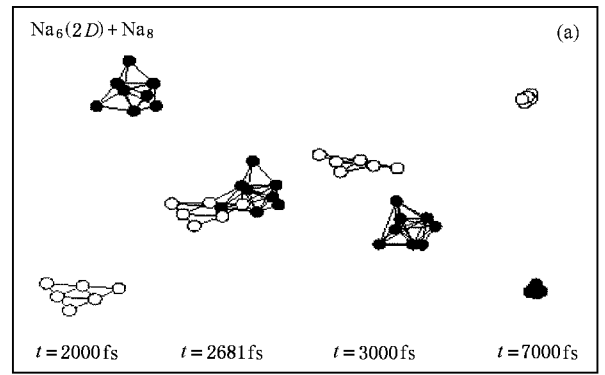
几何构型的碰撞对新的团簇产生有很大的影响. 选择不同的入射道参数, 采用不同的几何构型的碰撞可以得到新的团簇. 图 3(a)(b)分别是在 $E_{\text{proj}} = 1\text{eV}/n$, $b = 9a_0$ 时, 体系 A 和 B 不同时刻的空间结构. 图 3(a) $t = 2711\text{fs}$ 和 (b) $t = 2751\text{fs}$ 分别表示碰撞过程中弹、靶团簇质心的距离 D_{cm} 最小所对应的时刻. 图 3(c) 为体系 B 的动能 E_k 、相对动能 E_{rel} 和热能 E_{th} 随时间变化的情况. 同前面的碰撞相比较, 相对动能占总动能的 25%, 这说明两个团簇之间仍存在相对运动, 并未完全融合在一起, 与重离子碰撞中的 DIC 过程相似.

3.3 擦边碰撞

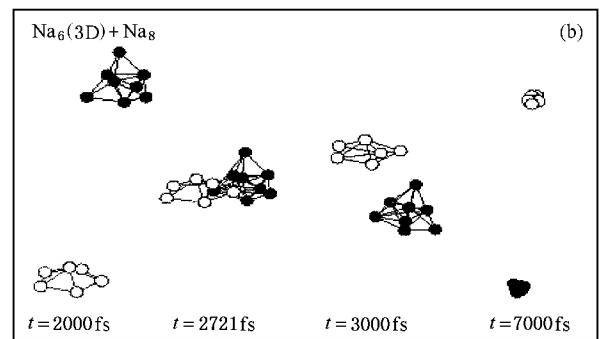
采用与 DIC 相同的能量, 碰撞距离为 $13a_0$. 结果发现由于碰撞距离增大, 弹靶团簇中的原子几乎没有参与直接相互作用, 而且由于初始的能量较大, 这种相互作用只改变了团簇的形变. 随着时间的弛豫各自成为独立的团簇. 碰撞过程为非弹性碰撞. 入射团簇的能量相同, 而两种构型的势能不同, 因此热激发能也不同. 2D 的势能面低, 因此相应的温度值也小, 计算结果显示 2D 的温度与 3D 相比约小 25%, 这种变化来源于初始时的不同位垒. 图 4(a), (b) 分别是 $E_{\text{proj}} = 1\text{eV}/n$, $b = 13a_0$ 下, 体系 A, B 在不同时刻的空间结构. 图 4(a) $t = 2681\text{fs}$ 和 (b) $t = 2721\text{fs}$ 分别表示体系 A 和 B 在碰撞过程中弹、靶团簇质心的距离 D_{cm} 最小所对应的时刻. 图 4(c) 给出了体系 B 的动能 E_k 、相对动能 E_{rel} 和热能 E_{th} 随时间变化. 与前面的反应机理完全不同的是, 由于相互作用减弱, 相对动能变化很小, 即两个团簇碰撞后各自独立运动. 这与重离子反应中非弹性碰撞相似.

4 结 论

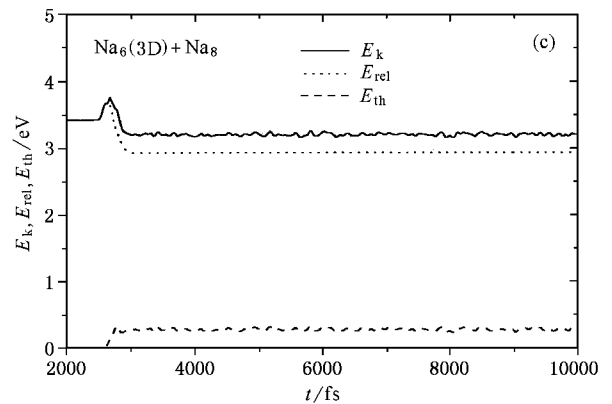
用距离相关紧密束缚的分子动力学模型, 研究了两种构型的 $\text{Na}_6(2D)$, $\text{Na}_6(3D)$ 与 Na_8 碰撞的动力学行为. 得到在能量较低的中心碰撞时, 两种构型的碰撞都聚合成 Na_{14} 的复合团簇, 但具有空间结构的碰撞形成聚合物时具有较高的对称性, 也比较稳定. 能量较高时的近中心碰撞都显示了深度非弹碰撞特征, 而空间结构碰撞时得到的团簇复合体系比平面结构形成的团簇复合体系更大, 这不同于原子核的



(a) $E_{\text{proj}} = 1\text{eV}/n$, $b = 13a_0$ 时, 体系 A 在不同时刻的空间结构



(b) $E_{\text{proj}} = 1\text{eV}/n$, $b = 13a_0$ 时, 体系 B 在不同时刻的空间结构



(c) $E_{\text{proj}} = 1\text{eV}/n$, $b = 13a_0$ 时, 体系 B 的动能 E_k 、相对动能 E_{rel} 和热能 E_{th} 随时间的变化

图 4

碰撞. 因为团簇之间的结合比核力要小得多, 使得它更易发生形变. 因此在实验中, 要得到更大的聚合物空间结构的选择非常重要. 在两种构型下, 擦边碰撞显示的差异不大, 都是非弹性碰撞.

- [1] Schmidt R , Seifert G , Lutz H O *et al* 1991 *Phys. Lett.* **A158** 231 , 237
Schmidt R , Seifert G , Lutz H O *et al* 1993 *Phys. Lett.* **A183** 332
- [2] Luo C L , Zhou Y H and Zhang Y 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 54(in Chinese) 罗成林等 2000 物理学报 **49** 54]
- [3] Zhang W X , Liu L and Li Y F 1999 *Acta Phys. Sin.* **48** 642(in Chinese) 张文献等 1999 物理学报 **48** 642]
- [4] Wang H G 1998 *Progress in Physics* **18** 17(in Chinese) 王广厚 1998 物理学进展 **18** 17]
Wang H G 2000 *Progress in Physics* **20** 52(in Chinese) 王广厚 2000 物理学进展 **20** 52]
- [5] Zhang F S , Wang F , Zhu Z Y , Ke X Z 2000 *Chinese Journal of Atomic and Molecular Physics* **17** 261(in Chinese) 张丰收、王锋、朱志远、柯学志 2000 原子分子物理学报 **17** 261]
- [6] Zhang F S , Spiegelmann F , Suraud E *et al* 1994 *Phys. Lett.* **A193** 75
- [7] Zhang F S , Suraud E , Spiegelmann F *et al* 1995 *Z. Phys.* **D35** 131
- [8] Zhang F S , Suraud E , Calvo F *et al* 1999 *Chem. Phys. Lett.* **300** 595

Oh the collision dynamics of Na cluster with different geometry^{*}

Xu Xiu-Lian¹⁾ Zeng Xiang-Hua¹⁾ Wang Feng²⁾ Zhang Feng-Shou²⁾

¹⁾(*Physics Department & Complexity Science Center , Yangzhou University , Yangzhou 225002 , China*)

²⁾(*Institute of Modern Physics , the Chinese Academy of Sciences , Lanzhou 730000 , China*)

(Received 19 April 2001 ; revised manuscript received 12 July 2001)

ABSTRACT

Using the distance-dependent tight-binding molecular dynamics model(DDTB-MD) , the $\text{Na}_6(2D) + \text{Na}_8$, $\text{Na}_6(3D) + \text{Na}_8$ collision dynamic processes have been studied for different incident energies and different impact parameters. Different reaction mechanisms have been observed , such as fusion reaction , deep inelastic and quasi-elastic collisions , which are similar to the nuclear heavy-ion collisions. This shows that the clusters with different geometric structures colliding with identical clusters can produce different new clusters. At lower incident energy central collisions , $\text{Na}_6(3D)$ can form a stable cluster ; at $1\text{eV}/n$ half central collision , $\text{Na}_6(3D)$ is easy to form a larger cluster.

Keywords : sodium cluster , cluster collisions , Tight-binding molecular dynamics

PACC : 3120C

^{*} Project supported by the China State Key Projects of Basic Research(Grant No. G1999064509) by the National Natural Science Foundation of China(Grant No. 79970121) , the Natural Science Foundation of the Education Commission of Jiangsu Province of China(Grant No. 00KJB140010) .