

# 团簇异构体生长概率的理论预测\*

韩小静<sup>1)</sup> 王 音<sup>1)</sup> 林正喆<sup>1)</sup> 张文献<sup>2)</sup> 庄 军<sup>2)</sup> 宁西京<sup>1)†</sup>

1) (复旦大学现代物理研究所, 教育部应用离子束物理重点实验室, 上海 200433)

2) (复旦大学光科学与工程系, 上海 200433)

(2009 年 7 月 31 日收到; 2009 年 9 月 22 日收到修改稿)

由于实验表征团簇结构的困难, 理论预测团簇在生长过程中各种异构体的生成概率便十分重要. 考虑到分子动力学可模拟高温时各异构体的相对丰度, 把问题归结为高温时所形成的各种异构体在室温环境中如何转化, 并建立了统计力学模型, 得到了异构体相互演化所需时间与环境温度的解析关系. 以  $C_{12}$  团簇为例, 在 2500 K 时所形成的最可几异构体在室温环境中需要超过  $10^{12}$  年才能转化为最低势能异构体.

**关键词:** 团簇, 异构体, 统计物理, 分子动力学

**PACC:** 7155Q, 3450, 0250

## 1. 引 言

团簇各种独特的物理、化学性质, 如金属混合团簇的磁性<sup>[1]</sup>, 以及超强的催化和杀菌性能等等, 都取决于团簇的原子分子构型. 尽管近几年微探针技术的发展使得人们能够更加方便地分析体材料表面的有序结构, 但仍然不能直接观察到纳米线径团簇的结构, 因此导致了团簇研究的技术瓶颈. 对于由十几个以上原子所组成的团簇, 存在大量异构体, 故而即使用质谱方法分离出特定原子数的团簇, 人们仍无法从实验上表征其原子构型. 例如, 20 年前人们便可用质谱方法分离出  $C_{60}$  团簇, 而迄今为止尚无法直接观测  $C_{60}$  团簇的原子构型, 人们所熟悉的足球状结构是通过理论计算获得的. 显然从理论上确定实验制备出的团簇结构显得十分重要.

长期以来, 人们将势能(自由能)作为判据, 认为势能(自由能)越低的体系在实际生长过程中出现的概率亦越大. 因此, 现在每年仍有大量理论研究工作探讨具有最低势能(自由能)的异构体. 在这一领域已经发展了许多理论方法, 如模拟退火算法<sup>[2]</sup>、遗传算法<sup>[3]</sup>、蒙特卡洛方法<sup>[4]</sup>和时间倒流准动力学方法<sup>[5-7]</sup>等等. 然而, 一直到最近, 最低势能判据的可靠性才引起人们的足够重视<sup>[8]</sup>. 事实上,

我们研究组的前期工作<sup>[7,9-11]</sup>以及本文中我们对  $C_{12}$  团簇的系统研究表明, 最低势能异构体在实际生长过程中并非一定以最大概率生成. 以  $C_{31}$  团簇为例, 当环境温度为 2500 K 时, 最可几异构体的势能位于最低势能以上的 120 位, 而最低势能异构体的生成概率接近于 0<sup>[10]</sup>.

众所周知, 在低温下很难生长出具有较低势能的团簇异构体, 而团簇的气相生长一般都是需要经历从较高温度到室温以及在室温下较长时间的演化过程. 原则上, 可以应用经典的或从头计算的分子动力学模拟团簇的全部动力学过程, 从而确定各种异构体的形成概率. 然而这样的理论模拟应覆盖团簇的实际生长时间(~秒), 这是目前的分子动力学模拟(可达微秒量级)远不能覆盖的时域. 但在高温下(例如 2500 K 下的碳团簇), 各种异构体的转换可在数百纳秒时域达到平衡<sup>[9-11]</sup>. 因此如何确定团簇各种异构体的最终生成概率问题便转化为在高温条件下形成的各种异构体在降温过程中, 尤其是在室温条件下如何相互转化, 能否最终都转化为最低势能异构体, 及其演变所需时间是多长的问题.

在本文中, 我们基于一统计力学模型得到了团簇异构体相互演化所需时间与环境温度的解析关系, 并以  $C_{12}$  团簇为例, 利用分子动力学模拟, 验证了此关系的正确性. 应用该关系可得到在高温环境中生成的最可几异构体(动力学生长过程中形成概率

\* 国家自然科学基金(批准号:10574030)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: xjning@fudan.edu.cn

最大的异构体)在室温条件下转化为最低势能异构体的时间超过  $10^{12}$  年.

## 2. 理论模型与方法

由  $n$  个原子组成的团簇,其势能面应为  $(3n - 6)$  维超曲面,曲面上每一个凹点对应一个异构体.由于该曲面的结构不随温度而改变,因此异构体之间相互转化时必须跨越的势垒应与温度无关.如图 1 所示, $A, B$  分别代表一维势能面相邻的两种异构体,  $E_0$  为异构体  $A$  演变为异构体  $B$  所必须越过的势垒高度,忽略量子隧穿效应,则根据玻尔兹曼分布,单位时间内异构体  $A$  演变为异构体  $B$  的概率应满足如下关系:

$$P_{AB} = C_0 \int_{E_0}^{\infty} E^{1/2} \exp(-E/(kT)) dE, \quad (1)$$

其中  $C_0$  是一与温度  $T$  无关的常数,取决于势谷  $A$  的几何结构.对(1)式的积分有两种结果.

当  $E_0 \gg 0$  时,

$$P = C_1 T^{1/2} \exp(-E_0/kT); \quad (2)$$

当  $E_0 \sim 0$  时,

$$P = C_2 T^{3/2} \exp(-E_0/kT). \quad (3)$$

其中  $C_1, C_2$  是与温度无关的常数.因此,在一般情况下异构体  $A$  演变为异构体  $B$  所需时间  $t$  与温度的解析关系是

$$t = CT^{-M} \exp(E_0/kT), \quad (4)$$

其中  $C$  为一与温度无关的常数,而  $M$  的取值范围应是  $0.5 \leq M \leq 1.5$ .

上述统计模型的验证以及(4)式中常数的确定可借助经典的或者基于第一性原理的分子动力学模拟.为此,我们以  $C_{12}$  团簇为例,首先寻找稳定的异构体,包括最低势能异构体以及生长过程中的最可几异构体,然后模拟在高温条件下异构体之间的转

化.在相关的模拟计算中,碳原子之间的相互作用势由 Brenner 函数<sup>[12]</sup>描述,碳-氮之间以及氮-氮之间采用 Lennard-Jones 势函数.值得指出的是,虽然我们所采用的经验势函数不能准确地描写碳碳相互作用,但我们在计算异构体势能谱和进行分子动力学模拟时,都采用了同样的势函数描述 C-C 相互作用,因此所得出的普遍性结论与势函数的准确性没有直接关系.

## 3. 结果及讨论

### 3.1. 异构体

我们采用时间倒流方法<sup>[5-7]</sup>寻找稳定的异构体,主要的程序如下:在一个施加了周期性边界的立方体盒子中随机放置 12 个碳原子,初始赋予碳原子显著高于熔点的温度,采用速度遗忘方法<sup>[13]</sup>让体系演化.第一次应用此模型得到若干个稳定异构体后,再选取其中势能最低的异构体,赋予其 300 K 的麦克斯韦速度,并使该体系经过多次时间顺流倒流的循环,从而产生第二代异构体,如果产生了势能更低的异构体,则将它作为第三次循环的初始构型.具体计算细节可参阅文献[5-7].对于  $C_{12}$  而言,我们模拟出  $C_{12}$  团簇的异构体构型有 4 种,结合我们组前期工作<sup>[9]</sup>可以分为链,平面单环,平面复合环(由 2 个或 2 个以上的环组成的平面)以及一些不规则构型,其中最低势能异构体的结构是平面三环,其单原子的平均势能(PEPA)是  $-6.08751$  eV,如图 2 (a)所示.图 2 (b)是一平面双环结构的异构体,其 PEPA 略高于最低势能,为  $-6.07265$  eV.图 2 (c), (d), (e)分别是平面单环结构的异构体以及主要的两种不规则构型的异构体,这三种异构体的 PEPA 分

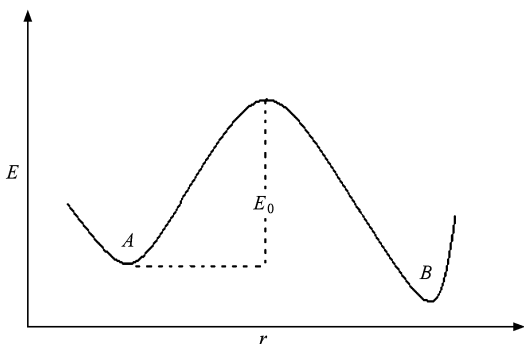


图 1 一维势能面示意图

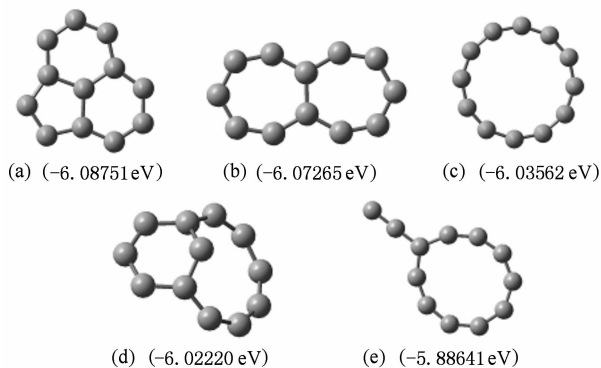


图 2  $C_{12}$  团簇的主要异构体结构及其单原子势能(PEPA)

别是  $-6.03562$  eV,  $-6.02220$  eV,  $-5.88641$  eV.

### 3.2. 生长动力学

为了探讨  $C_{12}$  团簇各种异构体在实际生长中的生成概率, 我们模拟了该团簇实际的生长过程. 气相条件下团簇的生长可以描述为: 高温环境中的自由原子在缓冲气体的冷却作用下弛豫形成团簇. 根据已有实验观察, 碳原子小团簇 ( $10 \leq N \leq 100$ ) 是在  $2500$  K 的缓冲气体中形成的<sup>[14,15]</sup>. 基于此, 我们进行了如下的分子动力学模拟: 在一个边长为  $7.2$  nm 并施加了周期性边界的立方体盒子里, 随机放置  $12$  个碳原子和  $100$  个氦原子 (相应于  $10$  atm,  $1$  atm =  $1.03125 \times 10^5$  Pa). 初始分别赋予碳原子和氦原子

$5000$  K 和  $2500$  K 的高温, 让体系自由演化  $150$  ns, 统计各异构体的生成概率, 发现此时团簇的各异构体已达到平衡. 需要指出的是, 在演化过程中, 每隔  $20$  fs 计算氦原子的温度, 如果高于  $3000$  K 或者低于  $2000$  K, 则重新赋给氦气  $2500$  K 的麦克斯韦速度. 同时考虑到我们只模拟了  $150$  ns 的动力学生长过程, 为了验证随着时间演化时间的无限延长各异构体的概率不再发生变化, 我们又以最低势能异构体为初始构型, 使含有氦气的实际动力学体系演化  $150$  ns, 发现由此所给出的各异构体丰度与上述自由原子体系所给出的各异构体丰度一致, 形成概率较大的七个异构体的相对丰度如表 1 所示.

由表 1 可知出现概率最大 ( $85.45\%$ ) 的异构体

表 1 2500 K 温度下所形成的  $C_{12}$  异构体概率及其 PEPA

PEPA/eV	-6.03562	-6.07265	-6.05458	-6.05767	-5.88641	-5.99156	-6.08751
概率/%	85.45	5.02	3.96	1.66	0.47	0.43	0.41

为平面单环结构 (图 2(c)), 而势能最低的异构体 (图 2(a)) 的生成概率仅为  $0.41\%$ , 远小于最可几异构体. 显然, 最低势能判据在这里不再适用.

### 3.3. 异构体转化

以下我们主要考察高温 ( $2500$  K) 时形成的各种  $C_{12}$  异构体在室温环境下是否向最低势能异构体演化? 于是便产生这样一个问题, 高温下生成概率达  $85.45\%$  的最可几异构体在室温环境下能否演变为最低势能异构体. 首先, 我们需要找出其演化路径. 团簇的势能面为多维超曲面, 可能有许多凹点 (分别对应一种异构体). 因此任意两异构体之间可能沿着不同路径进行演化. 图 3 所示为  $2500$  K 温度下最稳定异构体 (即最低势能异构体) 向最可几异构体演化的一条可能路径. 它穿过四个稳定异构体, 其 PEPA 是:  $-5.94881$  eV,  $-6.05458$  eV,  $-6.05767$  eV,  $-6.07265$  eV.

为了验证 (4) 式并确定有关常数, 我们利用分子动力学模拟方法, 以  $C_{12}$  团簇最可几异构体 (图 2(c)) 为种子, 让团簇在氦气环境中自由演化, 直至该异构体演化为不同的稳定异构体, 记录该演化过程所需时间. 在  $2000$ — $3500$  K 之间, 以  $100$  K 为间隔, 每个温度点分别反复模拟上述过程  $1000$  次, 统计发现最可几异构体均有超过  $50\%$  的概率演变为图 2(b) 所示的双环结构异构体 (用  $C_{12}^{-6.07265}$  表示). 计算每个温度下由最可几异构体演变至  $C_{12}^{-6.07265}$  所

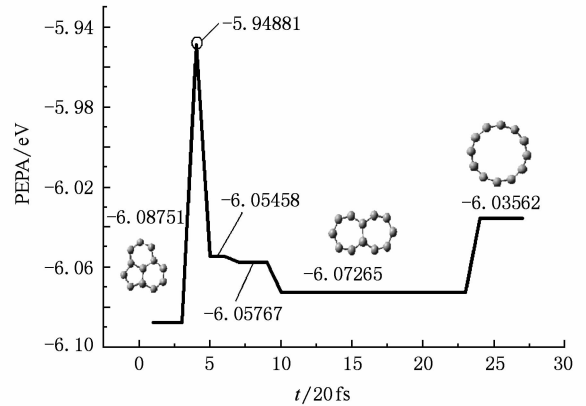


图 3 2500 K 温度下  $C_{12}$  团簇最稳定异构体与最可几异构体连通的一条路径

需平均时间, 从而得到了图 4 所示的  $t^{-1}$ - $T$  曲线, 根据 (4) 式拟合可得

$$t = 50000T^{-1.46} \exp(22367.26/T). \quad (5)$$

显然, (5) 式的  $M$  值 ( $1.46$ ) 与统计模型的要求相符. 由 (5) 式可得,  $300$  K 环境中  $C_{12}$  最可几异构体演化为  $C_{12}^{-6.07265}$  的时间约为  $1.75 \times 10^{12}$  年.

原则上, 团簇由最可几异构体向最稳定异构体演化可以选择许多不同路径, 然而对任意一路径而言, 团簇首先要跳出  $C_{12}^{-6.03562}$  所处的势谷. 由上述模拟过程可知,  $C_{12}^{-6.07265}$  是最可几异构体跳出其势谷的最可几目标, 或者说最可几异构体跳出所处势谷后最容易演变为  $C_{12}^{-6.07265}$ . 根据室温环境中其演化

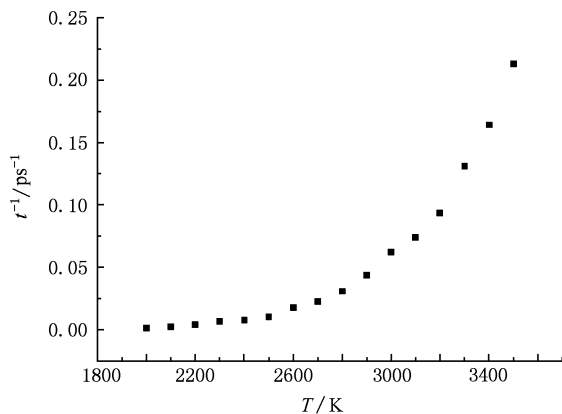


图4  $\text{C}_{12}$ 团簇由最可几异构体  $\text{C}_{12}^{-6.03562}$  演化至异构体  $\text{C}_{12}^{-6.07265}$  所需时间与演化温度的对应关系曲线

所需时间是  $1.75 \times 10^{12}$  年,可以推知,最可几异构体

演化至其他任意异构体所需时间均应为长于此时间.因此,室温环境中, $\text{C}_{12}$ 团簇最可几异构体沿着任意一条路径演化至最低势能异构体的时间均近似为无限长.

#### 4. 结 论

本文基于统计力学模型,结合分子动力学模拟,提出了预测任意温度下异构体相互转化所需时间的方法,并以此方法研究了室温下  $\text{C}_{12}$ 团簇异构体的转化,发现高温环境中形成的最可几异构体在室温环境下稳定性相当好,不可能演变为最低势能异构体.本文所提供的方法对于研究团簇在高温至低温环境中的演化以及全面研究团簇各异构体的生成概率具有重要的意义.

[1] Zhao W J, Wang Q L, Ren F Z, Luo Y H 2007 *Acta. Phys. Sin.* **56** 5746 (in Chinese) [赵文杰、王清林、任凤竹、罗有华 2007 物理学报 **56** 5746]

[2] Kirkpatrick S, Gelatt C D, Vecchi M P 1983 *Science* **220** 671

[3] Deaven D M, Ho K M 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 288

[4] Freeman D L, Doll J D 1984 *J. Chem. Phys.* **82** 462

[5] Ning X J, Qin Q Z 1999 *J. Chem. Phys.* **110** 4920

[6] Zhou S Y, Wang Y, Ning X J 2008 *Acta. Phys. Sin.* **57** 387 (in Chinese) [周诗韵、王音、宁西京 2008 物理学报 **57** 387]

[7] Gao J, Lin Z Z, Ning X J 2007 *J. Chem. Phys.* **126** 174309

[8] Kosimov D P, Dzhurakhalov A A, Peeters F M 2008 *Phys. Rev. B* **78** 235433

[9] Sheng Y, Ning X J, Li P 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 2013

[10] Gong X F, Wang Y, Ning X J 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 468

[11] Li P, Ning X J 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 7701

[12] Brenner D W 1990 *Phys. Rev. B* **42** 9458

[13] Merle E R, Michael E C 1988 *J. Chem. Phys.* **88** 5934

[14] Yamaguchi Y, Maruyama S 1998 *Chem. Phys. Lett.* **286** 336

[15] Maruyama S, Yamaguchi Y 1998 *Chem. Phys. Lett.* **286** 343

# Theoretical prediction of the growth probabilities for cluster isomers<sup>\*</sup>

Han Xiao-Jing<sup>1)</sup> Wang Yin<sup>1)</sup> Lin Zheng-Zhe<sup>1)</sup> Zhang Wen-Xian<sup>2)</sup> Zhuang Jun<sup>2)</sup> Ning Xi-Jing<sup>1)†</sup>

1) (*Institute of Modern Physics, Fudan University, Applied Ion Beam Physics Laboratory, Key Laboratory of the Ministry of Education, Shanghai, 200433, China*)

2) (*Department of Optics Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China*)

(Received 31 July 2009; revised manuscript received 22 September 2009)

## Abstract

Theoretically predicting probabilities of the various isomers in the cluster growth is important because of the difficulty in characterizing structure of clusters. Considering that relative abundance of each isomer formed at high temperature could be obtained through molecular dynamics, what the problem comes down to is how these isomers transform from one to another at room temperature. We developed a statistical mechanics model, and obtained the analytic relationship between the temperature and the transformation time from one isomer to another. Taking cluster  $C_{12}$  as an example, it is shown that the time for the most probable isomer formed at 2500 K turning into the isomer with the lowest potential energy at room temperature is longer than.

**Keywords:** cluster, isomer, statistical physics, MD

**PACC:** 7155Q, 3450, 0250

---

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10574030).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: xjning@fudan.edu.cn