

一种寻找团簇异构体的准动力学方法^{*}

周诗韵^{1)B)} 王 音^{1)B)} 宁西京^{1)B)†}

1) 复旦大学现代物理研究所, 上海 200433)

2) 教育部应用离子束物理重点实验室)

3) 复旦大学物理系, 上海 200433)

(2007 年 4 月 21 日收到, 2007 年 5 月 11 日收到修改稿)

建立了一套普遍适用的寻找团簇异构体的准动力学方法, 该方法能够迅速给出在一般气相生长条件下形成概率较大的异构体. 用该方法得到了 C₂₁ 的异构体谱, 并采用分子动力学方法模拟了 21 个自由的碳原子在氦气氛中形成稳定团簇的过程, 表明动力学过程中形成概率较大的异构体都已包含在该方法所得到的异构体谱中. 所得到的 C₂₁ 最稳定结构的势能远低于采用遗传算法所得到的结果(*Chem. Phys. Lett.* **364** 213 2002).

关键词: 团簇, 异构体, 最低势能, 全局优化

PACC: 6148, 7115Q

1. 引 言

团簇的物理和化学性质随团簇所含原子数目及团簇构型不同而改变, 而实验观察很难直接给出团簇的原子构型, 于是理论研究便成了人们获知团簇异构体构型及最稳定构型的重要方法. 从几何角度看, 团簇异构体数量随着团簇所含原子数目呈指数增长^[1], 理论上已不可能得到含有几十个原子的团簇的全部异构体. 因此, 如何找到那些在实际生长过程中出现概率较大的异构体, 尤其是找到具有最低势能的异构体是团簇研究的重要问题之一.

一种有效的方法是先从几何构型上将异构体进行分类, 再重点研究可能含有最低势能构型的整个异构体族. 例如在以前关于富勒烯的研究中, 人们只关注仅含五元环和六元环的经典异构体(经典富勒烯)^[2]. 但是, 我们在 C₆₀ 的生长动力学研究中发现^[3], 一些含有七元环缺陷的异构体在动力学生长过程中占据十分重要的地位, 其出现概率甚至超过许多经典异构体. 值得注意的是, 含有七元环缺陷的异构体已超过数百万个^[4], 对其逐个进行研究将是十分困难的. 如果再考虑其他缺陷(如四元环缺陷或不成笼等)的异构体, 将面临更大的困难. 而事实上在一般实验条件下, 只有为数不多的异构体以可观

的概率形成.

为了避免涉及实际生长过程中很少出现的异构体, 人们发展了很多全局优化的方法^[1, 5-11]以期寻找低势能段的异构体及其最稳定构型. 诸多算法中, 模拟退火算法^[1]和遗传算法^[6]得以广泛应用. 前者使团簇原子沿着类似“固体退火”的轨迹迅速到达势能面的一个势谷, 产生一种异构体, 其局部搜索能力很强, 而全局搜索能力却较差; 后者则按照“生物自然选择”的方式进行全局搜索, 但是局部搜索能力却稍显不足.

本文建立了一套用于寻找团簇异构体及最稳定构型的时间倒流准动力学方法. 在该方法中, 原子按照接近实际的“团簇动力学生长轨迹”快速降温演化, 并形成动力学中可几的异构体; 同时, 引入时间倒流的思想^[12], 使到达势能极小值的团簇可以从势谷中跳出, 向更低势能演化, 兼顾了搜索的全局性和局域性. 我们使用时间倒流准动力学方法给出了 C₂₁ 团簇的异构体势能谱(E-chart), 同时获得了 C₂₁ 团簇的最低势能构型, 其势能远低于 Zhang 等^[13]采用遗传算法找到的最低势能.

2. 理论模型

考虑到气相条件下团簇的生长过程可分为三个

^{*} 国家自然科学基金(批准号: 30574030)及秦惠 和李政道中国大学生见习进修基金资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: xjning@fudan.edu.cn

阶段,即高温环境中自由原子的产生,缓冲气体中原子的冷却以及最后稳定团簇的形成,我们建立如下的准动力学模型:在一个施加了周期性边界条件的立方体盒子中随机地放置一定数量的孤立原子,并初始赋予它们高温(显著高于熔点)条件下的麦克斯韦速度;在随后的演化过程中,每隔一定时间 Δt 随机地选择一个原子将其速度 v_i^{old} 用一个新的速度 v_i^{new} 替代^[14,15]. 这里

$$v_i^{\text{new}} = (1 - \theta)^{1/2} v_i^{\text{old}} + \theta^{1/2} v_i^{\text{T}}(\xi),$$

$$i = x, y, z, \quad (1)$$

其中 $v_i^{\text{T}}(\xi)$ 是随机选取的室温(300 K)麦克斯韦速度, θ 是介于 0, 1 之间的参数. 整个体系在演化过程中逐渐冷却, 当其温度到达 300 K 后采用阻尼轨线方法^[16]使体系迅速弛豫到 0 K, 从而得到团簇一个异构体的记录(原子构型和势能). 需要说明的是, 为了提高计算效率, 立方体盒子的线径应尽可能小, 但应能够保证原子之间的初始距离显著大于原子间的作用力程.

重复运行上述准动力学模型, 可以得到若干个团簇异构体. 但一般说来它们只对应于势能面上的一些极小点, 仍无法确定是否已经得到了具有最低势能的异构体. 如果采用 Γ 相空间中的一个代表点表示上述体系的一个状态, 则体系在温度降低的过程中向着动量 p 减小的方向沿某一轨迹运行到某一势能极小值. 由于粒子在运动过程中受到随机作用力的影响, 系统由相空间同一点 P_1 出发可能到达不同的终点 C_1, C_2 , 而同一终点 C_2 可能对应许多不同的出发点 P_1, P_2 , 从而在相空间中形成复杂交错的轨迹, 如图 1 所示. 我们引入的时间倒流方法的基本思想是^[12], 选取相空间中的某一终点 C_i (对应于势能面上一极小值点), 使‘时间倒流’, 系统将从 C_i 退回到‘过去’某一点 P_i ; 然后再使‘时间顺流’, 这时系统将重新向势能极小值演化. 由于代表点在相空间中的轨迹是交错的, 系统经过一次循环后不一定再回到终点 C_i , 而可能到达另一终点 C_j . 事实上, 如果将势能面按高势垒进行划分, 每两个高势垒间的区域回流到相空间中的等温面可能经历的路径形成一个分区, 这些分区有一定的交集, 而这些交集连通了整个势能面. 在时间倒流顺流的循环过程中, 体系可以以一定的概率回流到原分区的极小值, 加强了该分区的局部搜索能力; 与此同时, 体系又有一定的概率通过‘交集’到达其他分区的极小值 ($C_1 - P_1 - C_2 - P_2 - C_3$), 从而加强了全局搜索

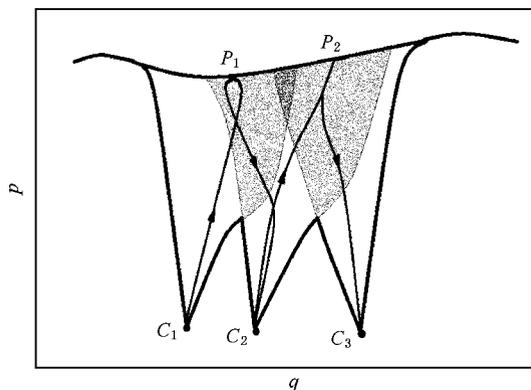


图 1 体系在 Γ 相空间中的轨迹示意图(贴近等温线的相空间“交集”连通整个势能面)

能力.

搜寻团簇异构体的程序分为两步. 首先, 应用准动力学模型得到若干个异构体, 从中选取一个具有最低势能的构型; 然后, 赋予该构型 300 K 下的麦克斯韦速度, 并使该体系多次经历时间倒流顺流循环, 从而产生许多新的异构体. 在此过程中, 如果产生了具有更低势能的异构体, 它将作为下一次倒流顺流循环的初始构型.

需要说明的是, 随着时间倒流的进行, 体系的温度将不断上升. 我们把回流的最高温度设置为 T (接近于相应体材料的熔点) 以控制体系倒流的‘距离’. 如果在进行了 N 次循环后仍没有产生势能更低的构型, 便认为在 (T, N) 水平上获得了最稳定构型. 我们的计算表明, 在 $(3000, 300)$ 水平上能够迅速找到 C18—C36 的最低势能构型^[17].

值得进一步解释的是, 采用时间倒流方法使体系回流到温度 T 与直接给体系赋同样温度的麦克斯韦速度是显著不同的. 首先, 直接给体系赋予较高的温度往往会造成体系的严重混乱, 甚至可能将大团簇‘蒸发’成散开的小团簇, 从而大大影响了局部优化的效果; 其次, 直接给体系赋 T 的温度, 使得体系失去了在回流过程中选择其他路径的可能, 而其降温演化过程无异于一次模拟退火, 因此体系很难跳出较高的势垒, 从而影响到全局搜索的效果.

3. C21 异构体谱

在应用上述理论模型研究 C21 异构体的过程中, 立方体盒子的边长取为 2.5 nm, 该线径能够保证 21 个碳原子之间的初始距离(0.8 nm)显著大于原子

间的历程；碳原子之间的相互作用势由 Brenner 函数^[18]描述，其经典轨迹采用标准的 Verlet 算法计算，积分步长取为 0.2 fs；与 (1) 式相关的参数 θ 和 Δt 分别取为 0.1 和 1.3 ps。

应用准动力学模型时，体系初始温度设置为 5000 K，经过 50 次计算后产生了 50 个 C₂₁ 团簇，其中 34 个是不同的异构体。我们选取其中的最低势能构型作为出发点，进行了 (3000, 300) 水平下的时间倒流顺流循环计算。剔除计算中重复出现的异构体，其余不同异构体平均每原子的势能 (PEPA) 分布如图 2 所示，我们称其为 E-chart。图 3(a)–(g) 显示 E-chart 中势能最低的七个构型。

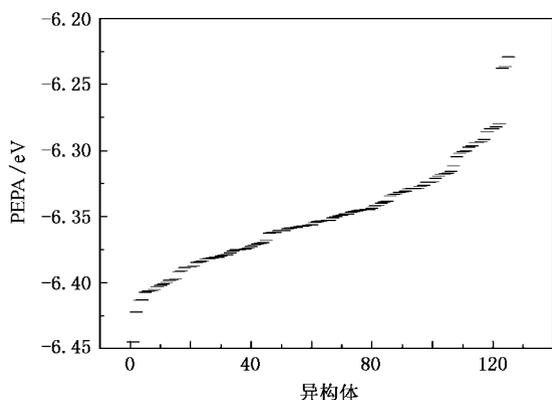


图 2 时间倒流准动力学方法得到的 C₂₁ 的 E-chart

为了确认该方法是否已找到最低势能构型和动力学中可几的异构体，我们进行了如下的分子动力学模拟^[3, 19–22]。在一个边长为 7.2 nm 并施加了周期性边界条件的立方体盒子里，随机放置 21 个碳原子

和 100 个氢原子（相应的室温气压为 1.01×10^6 Pa），碳原子之间的相互作用仍采用 Brenner 函数描述，而碳-氢作用和氢-氢作用则采用 Lennard-Jones 势函数描述，其中的参数根据 Lorentz-Berthelot 混合规则^[23]确定。初始时，碳原子和氢原子被分别赋予 5000 和 2500 K 下的麦克斯韦速度。随着体系按照经典力学轨迹的演化，氢原子平均温度将不断升高，当其温度高于 3000 K 时给氢原子重置 2500 K 下的麦克斯韦速度，以使体系温度大致保持在 2500 K。当碳原子的平均温度达到环境温度 2500 K 后，体系继续弛豫 200 ns，期间每隔 2 ps 采集一个团簇‘样品’。然后，采用阻尼轨线的方法将每一‘样品’迅速冷却到 0 K，由此给出一个异构体的记录（原子构型及相应的势能）。关于异构体的全部记录表明，上述动力学模拟中没有形成比 E-chart（图 2）中势能更低的构型，而出现概率大于 1%（如图 4 所示）的 12 个异构体都已包含于 C₂₁ 的 E-chart 中。

上述关于各种异构体相对概率的统计，仅是体系达到平衡后 200 ns 内的统计数据，我们尚不能确定各种异构体的相对概率是否会随体系的进一步演化而显著变化。为此，我们将图 3(a) 所示的最稳定构型作为初始构型，使含有氢的体系在 2500 K 重新弛豫 200 ns，并对 0 K 时的异构体记录进行统计，结果给出了与图 4 类似的概率分布。因此，可以将初始处于高温状态的碳原子体系与环境达到平衡后弛豫 200 ns 的统计结果近似视为无限长时间的弛豫结果。

进一步比较动力学模拟中记录的构型和 E-chart（图 2）中的构型发现，E-chart 中的一些异构体

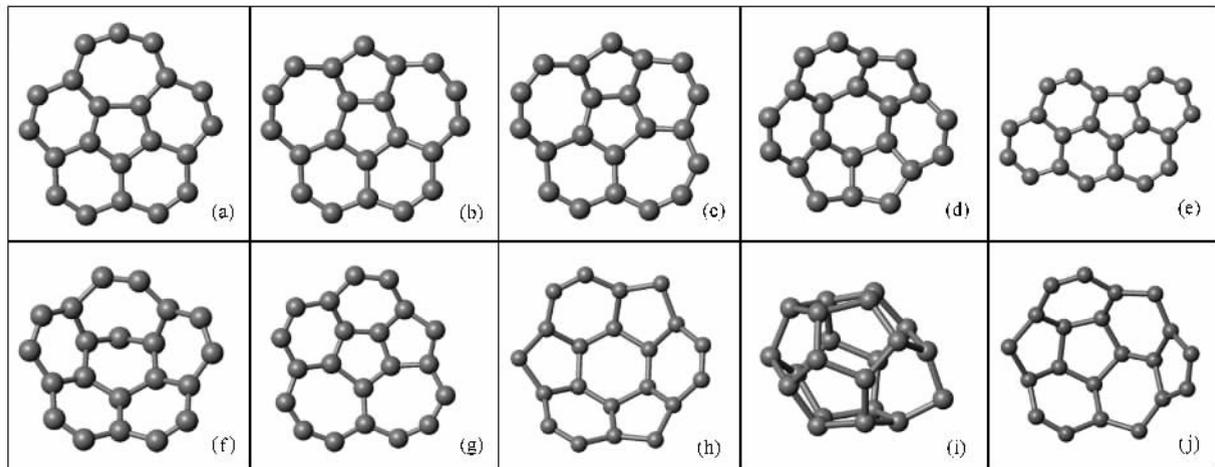


图 3 C₂₁ 团簇的部分异构体 (a)–(g) 准动力学方法得到的构型 (h) 构造的符合 IPR 规则的构型 (i) 构造的笼状构型 (j) 遗传算法得到的最低势能构型^[13]

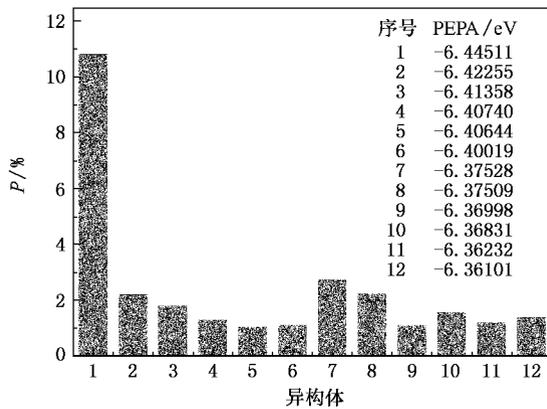


图 4 C21 动力学演化过程中出现概率较大的异构体概率

在动力学模拟过程中没有出现;在我们更大碳团簇的研究中这一现象更为明显,甚至 E-chart 中最低的十几个异构体都没有在其 2500 K 下的动力学模拟中出现^[17]. 我们知道,团簇的生长动力学受到很多热力学因素的影响,尤其是势能最低的异构体在不同环境条件下不一定同样具有最低的自由能^[24],因此某种实验条件的动力学模拟只能给出相应条件下自由能较低的异构体而常遗漏最稳定构型. 另一方面,动力学模拟会产生许多在 E-chart 中不存在的异构体,它们对应于动力学演化过程中的过渡态构型,因此是不稳定的.

我们注意到, Zhang 等人于 2002 年用 Brenner 势和遗传算法找到的最低势能构型如图 3(j) 所示^[13], 其势能 (-6.39357 eV) 位于我们所得到的 E-chart 的第 14 与 15 位之间,而在动力学模拟中该构型出现的概率仅为 0.0027%. 此外,我们还构造了 E-chart (图 2) 之外的两种构型,分别示于图 3(h) 和图 3(i). 前者可被视为 C60(I_h) 的帽子,且符合 IPR 规则^[25], 似乎应为最稳定构型;而后者是由五元环和六元环构成的笼,也应具有较低势能. 然而,图 3(h) 构型势能 (-6.42004 eV) 高于 E-chart 中最低的两个异构体能量,而图 3(i) 构型势能 (-6.44421 eV) 略高于 E-chart 中最稳定构型势能 (-6.44511 eV). 有趣的是,

在动力学模拟中 C60 帽子出现的概率仅为万分之六,而笼状结构没有出现. 我们还采用广义 Stone-Wales 变换(GSW)^[4]得到了 C21 的若干个异构体. 将这些异构体的势能与 E-chart 比较(图 5), 易见 GSW 变换异构体的势能普遍偏高. 而我们模拟 C21 团簇在氦气氛中生长动力学的数据表明,这些异构体在动力学演化过程中很少出现. 由此可见,我们的时间倒流准动力学方法找到了最低势能构型,但一般不产生在通常气相生长条件下不可见的异构体.

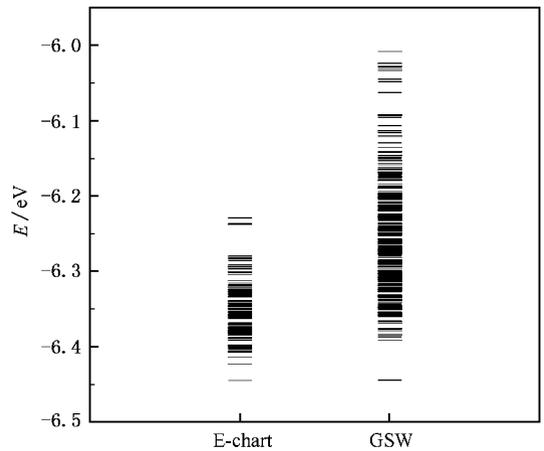


图 5 GSW 得到的势能谱和 E-chart 的比较

4. 结 论

本文建立的寻找团簇异构体的方法,能够快速有效的获得气相生长条件下形成概率较大的异构体势能谱及最低势能构型. 由于目前大量团簇粒子是在气相条件下生成的,因此我们建立的方法可广泛应用于相关的研究. 文中所给出的异构体谱对于进一步应用第一性原理研究 C21 异构体构型及其物理化学特性有指导意义.

感谢复旦大学国家高性能计算中心提供本文的部分计算支持.

[1] Kirkpatrick S, Gelatt C D, Vecchi M P 1983 *Science* **220** 671
 [2] Manolopoulos D E, Fowler P W 1992 *J. Chem. Phys.* **96** 7603
 [3] Li P, Ning X J 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 7701
 [4] Li P 2006 *Dissertation* (Fudan University) p80—86 [李 鹏 2006 复旦大学博士学位论文 第 80—86 页]

[5] Metropolis N, Rosenbluth A W, Rosenbluth M N, Teller A H 1953 *J. Chem. Phys.* **21** 1087
 [6] Deaven D M, Ho K M 1995 *Phys. Rev. Lett.* **75** 288
 [7] Wales D J, Scheraga H A 1999 *Science* **285** 1368
 [8] Freeman D L, Doll J D 1985 *J. Chem. Phys.* **82** 462

- [9] Lee J , Scheraga H A , Rackovsky S 1997 *J. Comp. Chem.* **18** 1122
- [10] Zhou T , Bai W J , Cheng L J , Wang B H 2005 *Phys. Rev. E* **72** 016702
- [11] Cai W S , Shao X G 2002 *J. Comp. Chem.* **23** 427
- [12] Ning X J , Qin Q Z 1999 *J. Chem. Phys.* **110** 4920
- [13] Zhang C , Xu X , Wu H , Zhang Q 2002 *Chem. Phys. Lett.* **364** 213
- [14] Riley M E , Coltrin M E 1988 *J. Chem. Phys.* **88** 5934
- [15] Sheng Y , Li P , Ning X J 2004 *Chin. Phys. Lett.* **21** 2012
- [16] Raff L M 1991 *J. Chem. Phys.* **95** 8901
- [17] Wei W , Wang Y , Gong X F , Ning X J *Acta Phys. Sin.* (in Chinese) [魏 伟、王 音、巩秀芳、宁西京 物理学报 (已接受)]
- [18] Brenner D W 1990 *Phys. Rev. B* **42** 9458
- [19] Sheng Y , Ning X J , Li P 2004 *J. Chem. Phys.* **121** 2013
- [20] Sheng Y , Ning X J 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 1039 (in Chinese) [盛 阳、宁西京 2004 物理学报 **53** 1039]
- [21] Wang Y , Li P , Ning X J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 2847 (in Chinese) [王 音、李 鹏、宁西京 2005 物理学报 **54** 2847]
- [22] Wang Y , Zhuang J , Ma M Z , Ning X J 2007 *J. Mol. Struct. : THEOCHEM* **807** 201
- [23] Allen M P , Tildsley D J 1987 *Computer Simulation of Liquids* (Oxford : Clarendon Press) p20
- [24] Gao J , Lin Z Z , Ning X J 2007 *J. Chem. Phys.* **126** 174309
- [25] Austin S J , Fowler P W , Manolopoulos D E , Orlandi G , Zerbetto F 1995 *J. Phys. Chem.* **99** 8076

A quasi-dynamics method for searching for cluster isomers^{*}

Zhou Shi-Yun^{1 B)} Wang Yin^{1 B)} Ning Xi-Jing^{1 B)†}

¹ *Institute of Modern Physics , Fudan University , Shanghai 200433 , China*

² *Applied Ion Beam Physics Laboratory , Key Laboratory of the Ministry of Education , China*

³ *Department of Physics , Fudan University , Shanghai 200433 , China*

(Received 21 April 2007 ; revised manuscript received 11 May 2007)

Abstract

A quasi-dynamics method is developed to search for cluster isomers and can quickly produce isomers which are probable in gas-phase growth under common experimental conditions. We studied the spectrum of C₂₁ isomers by the method and performed molecular dynamics simulations on the clustering processes of 21 isolated carbon atoms in helium buffer , showing that the isomers formed in the dynamical process at higher probabilities are all contained in the isomer spectrum obtained by the method. The potential energy of the most stable configuration in our spectrum is much lower than that obtained by the genetic algorithm [*Chem. Phys. Lett.* **364** 213 2002].

Keywords : clusters , isomers , lowest-energy , global optimization

PACC : 6148 , 7115Q

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10574030) and Chun-Tsung Foundation.

[†] Corresponding author. E-mail : xjning@fudan.edu.cn