

团簇研究中的原子间势函数^{*}

蔡文生 林 翼 邵学广^{**}

(中国科学技术大学化学系 合肥 230026)

摘 要 原子间势函数在团簇结构和性质的理论研究中十分重要。本文将模拟团簇原子间相互作用的势函数划分成三类,对各类势函数的发展状况进行了综述;并对原子间势函数与最优化方法和分子动力学相结合,在团簇结构和性能研究中的应用和发展方向进行了讨论。

关键词 团簇 原子间势函数 优化算法 分子动力学模拟

中图分类号: O641 文献标识码: A 文章编号: 1005-281X(2005)04-0588-09

Interatomic Potential Function in Cluster Research

Cai Wensheng Lin Yi Shao Xueguang^{**}

(Department of Chemistry, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract Interatomic potential functions are crucial in cluster research. The potential functions applied in simulating the interactions of atoms in clusters are classified into three types, and the development of each type is reviewed. The applications combined with optimization methods and molecular dynamics in studying the structures and properties of the clusters, and the trends in the potential functions are discussed.

Key words cluster; interatomic potential function; optimization algorithm; molecular dynamics simulation

一、引 言

近些年来,人们对团簇独特的化学物理性质产生了浓厚的兴趣^[1],许多实验方法已广泛应用于团簇的合成以及结构和性能的测定。对于实验中难以分离的团簇或难以合成的大团簇,理论方法提供了可靠的结构和性能的预测和分析,成为实验方法的重要互补性手段。随着计算机技术的飞速发展,用各种理论模拟研究团簇成了当前的一个热点^[2]。通常指的团簇包括原子团簇和分子团簇,是由两个或两个以上的原子、分子通过物理和化学结合力组成相对稳定的聚集体,原子或分子的数目可以从 2 到几万的范围内,而团簇的物理和化学性质随所含原子数目而变化。常见的原子团簇包括金属和非金属团簇,比如 C_N 、 Si_N 、 Cu_N 和 Ag_N 等,分子团簇有 $(C_{60})_N$ 和 $(H_2O)_N$ 等。

当前对团簇有关结构、热力学和动力学的计算机模拟研究,常用的方法有分子力学法(molecular mechanics)、分子动力学法(molecular dynamics)和蒙特卡洛法(Monte Carlo)。分子力学法利用势函数来计算原子间的相互作用能,结合最优化算法使系统总势能最小化,来预测复杂团簇的能量最低结构。分子动力学法在选定势函数的情况下,利用牛顿运动方程来模拟系统内各个原子的运动状态,从而获得体系的各个状态量、结构和热力学性质。蒙特卡洛法是一种统计力学方法,也是利用势能函数计算初始构象的能量,采用 Metropolis 准则,经过大量的状态迁移,得到体系的热力学性质、最低能量结构和构象的采样序列。由此可见,原子间势函数在以上三种模拟方法中都起着重要的作用。

体系的势能由原子与原子间的相互作用决定,多用关于原子核位置坐标的函数来近似计算,该函

收稿: 2004 年 7 月,收修改稿: 2004 年 12 月

* 国家杰出青年科学基金(No. 20325517)和高等学校优秀青年教师教学科研奖励计划资助项目

** 通讯联系人 e-mail: xshao@ustc.edu.cn

数即称为势函数 (potential function) ,或原子间势函数 (interatomic potential function) 。从团簇的分子力学、分子动力学以及蒙特卡洛模拟的结果可以看到 ,选取不同的势函数 ,对于团簇能量最低结构模拟过程的准确度和最终计算结果的精确度都会产生不同的影响 ,而且不同的势函数所适用的体系也不一样。本文对多种目前已在团簇研究中广泛应用的原子间势函数进行了分类和综述 ,并对其与最优化方法和

分子动力学相结合 ,在团簇研究中的应用和今后的发展方向进行了讨论。

二、原子间势函数

从作用原理看 ,势函数可以分成三类 :经验势、基于第一性原理的自洽势和紧束缚势^[3]。表 1 列举了在团簇研究中常用的势函数 ,以及相应的适用体系。

表 1 主要势函数的分类和应用
Table 1 Classification and application of main potential function

classification	potential	applications	time (year)
empirical potential			
interrupted pairwise potential	hard spheres	Ar clusters ^[9] and H ₂ O molecule ^[6]	1957 —1971
	soft spheres		
	square-well		
continuous pairwise potential	Lennard-Jones	inert gases; Cr, Mo, W; carbon clusters ^[11,12]	1972
	Morse	Cu and Cu ₃ Au alloy ^[16]	1967
	Johnson	-Fe	1971
	Born-Landé	ionic crystal ^[17]	—
	Buckingham	interaction between metal and nonmetal atoms ^[18]	1992
nonmetal multi-body potential	Stillinger-Weber	crystal structure of Si _N ^[21]	1985
	LJ, Axilrod-Teller	Si surface ^[22] , gold deposition on GaAs ^[23]	1986
	ERKOC (nonmetal)	carbon nanotube ^[25,26] , nanoballs and nanotoroids ^[27] , and so on ^[28-31]	1988
metal multi-body potential	EAM	transition-metal such as Ag, Cu, Au, Pd, Pt ^[32]	1984
	Gupta	transition-metal, Al ^[35] ; Cu, Au clusters and Cu-Au nanoalloy clusters ^[36]	1981
bond-order potential	ERKOC (metal)	coinage metal clusters: Cu, Ag, Au ^[37]	1989 —1994
	Tersoff	C _N and Si _N	1988
	Brenner	C ₆₀ ^[42] , multi-wall carbon nanotubes ^[43] and single-wall carbon nanotubes ^[44,45]	1990
	REBO	carbon onion ^[47]	2002
self-consistent potential	self-consistent	silicon-carbon clusters ^[49] and carbon nanotubes ^[50]	1985
	muffin-tin	Ce ₂₀ clusters ^[56] , Cu clusters ^[57] , Si ₆₀ clusters ^[58]	1993
tight-binding potential	tight-binding	carbon clusters ^[60] , silicon clusters ^[63,64] , nickel clusters ^[65] , noble metal clusters like copper ^[66,67]	1988

1. 经验势(empirical potential)

所谓经验势就是利用与原子类型有关的经验参数构造的势能函数。根据函数所体现原子间相互作用的不同 ,经验势又可以分为以下三类 :对势、多体势和键序势。

(1) 对势(pairwise potential)

在分子动力学模拟的初期 ,通常使用的原子间相互作用势为对势 ,又称为两体势。历史上第一个

提出对势的是 Alder 和 Wainwright ,他们在 1957 年的分子动力学模拟中采用了间断对势^[4,5] ,该间断对势把相互作用的两个原子视为硬球体 ,故该势也称为硬球体 (hard spheres) 势函数^[4]。随后又出现了软球体 (soft spheres) 势函数和更为精确的方阱 (square-well) 势函数^[6-8] ,分别用于 Ar 原子簇^[9] 和水分子^[6] 的模拟研究。可以看到 ,间断对势过于简单 ,属于早期在流体力学里使用的势函数 ,与实际情况偏差较

大,无法解决一些复杂的体系,但对势的发展打开了良好的开端。

随后出现连续对势,相对于间断对势,原子间距离在连续对势中是连续考虑的。代表势为 Lennard-Jones(L-J) 势。为计算方便,通常选用 L-J (6-12) 势^[10]:

$$U(r) = 4 \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right] \quad (1)$$

其中, σ 代表势阱深度, ϵ 代表碰撞(势能为零)时的原子核间距离。等式右端第一项表示短程排斥力,第二项表示长程吸引力,两原子间的势能随距离变化的曲线如图 1 所示。从图中可以看出, L-J 势函数在 r 较大时为吸引力,随 r 增大趋近于 0,该项作用力较弱;当 r 较小时, L-J 势表现为强排斥力,随 r 减小而急剧增大。

L-J 势是为描述惰性气体分子间作用力而建立的,表达的作用力较弱,适合研究满壳层系统。除了 Ar、Kr 等惰性气体,还可以描述铬、钼、钨等体心立方过渡族金属团簇。随着人们对碳原子簇研究的深入,最近又有人把 L-J 势用来描述碳纳米管(carbon nanotube)中 C 原子与 Cs 原子间的相互作用力^[11];还有人用 L-J 势来描述在所谓的碳豆荚(carbon peapods)中碳纳米管与球形富勒烯间的 C—C 相互作用^[12]。

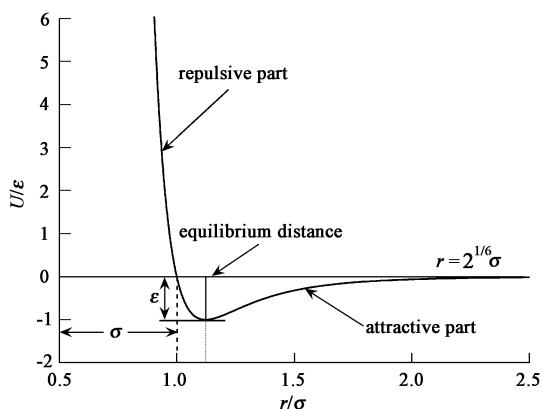


图 1 Lennard-Jones 势函数

Fig. 1 Lennard-Jones potential function

除了 L-J 势,连续对势中还有描述金属的 Morse 势^[13,14]和 Johnson 势^[15]。不同的是, Morse 势一般用来描述立方体金属,特别是 Cu 及其合金 Cu₃Au^[16];而 Johnson 势多用来描述 α -Fe,此外还有描述离子晶体的 Born-Landé 势^[17]和描述晶体中金属与非金属原子作用^[18]的 Buckingham 势^[19]也属于连续对势。

对势虽形式简单,但由于仅考虑两两原子间的

相互作用,必然会在模拟研究中受到限制。以 L-J 势为例,它主要用于惰性气体原子,这些原子没有成键的外层电子,原子间仅有弱的范德华力,用它来描述金属和半导体就不合适了。由于上述问题,从 20 世纪 80 年代中期开始,人们开始研究并发展多体势模型,以加入多原子效应的影响^[20]。

(2) 多体势 (multi-body potential)

与对势仅考虑两两原子间相互作用不同,多体势理论认为:在多原子系统中,一个原子的位置改变,必将影响到整体系统中一定范围的电子云分布,从而影响到其他原子间的相互作用。故多原子体系的势函数用多体势表述更为准确。

在多体势中,如果一个系统含 N 个原子,则其整个体系的势函数应该包含二体势、三体势等,表示如下:

$$V(r) = \sum_{i < j} V^{(2)}(r_i, r_j) + \sum_{i < j < k} V^{(3)}(r_i, r_j, r_k) + \dots \quad (2)$$

等式右边第一项表示 i, j 原子间的两体相互作用,第二项表示 i, j, k 原子间的三体相互作用。理论上多体势的表达形式还应包括四体势等,但实际上很难得到 N 个原子相互作用的表达式,且四体势以后对体系总势函数贡献也很小,故通常的多体势只包含二体势和三体势。

多体势按其应用可以分为非金属多体势和金属多体势。以下以非金属多体势 Stillinger-Weber 势^[21]为例说明其函数的构成:

总势能

$$V(r) = \sum_{i < j} V_2(r_{ij}) + \sum_{i < j < k} V_3(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk}) \quad (3a)$$

二体势

$$V_2(r_{ij}) = (A_{ij} r_{ij}^{-p_{ij}} - B_{ij} r_{ij}^{-q_{ij}}) \exp \left(\frac{1}{r_{ij} - a_{ij}} \right) \quad (3b)$$

三体势

$$V_3(r_{ij}, r_{ik}, r_{jk}) = \exp \left(\frac{1}{r_{ij} - a_{ij}} + \frac{1}{r_{ik} - a_{ik}} + \frac{1}{r_{jk} - a_{jk}} \right) \times \left[\cos(\theta_{ijk}) + \frac{1}{3} \right]^2 \quad (3c)$$

其中, θ_{ijk} 是 ji 键与 ik 键之间的键角,当 r_{ij} 大于或等于 a_{ij}^1 和 a_{ij}^2 时, V_2 和 V_3 分别等于 0。Stillinger-Weber 势常用来描述共价键系统,比如 Si_N 的晶体结构^[21],但对其液态或压力下的结构则描述不好。

其它非金属多体势包括: Lennard Jones-Axilrod Teller 势,用于研究 Si (100) 表面^[22]以及金在 GaAs 表

面的沉积作用^[23]; Takai 等^[24]提出一多体势描述 C_N 团簇, 并通过计算证明 C_{60} 是最稳定的结构^[24]; Erkoç 等人提出一多体势, 并不断对其进行改进, 完成了一系列关于 C 团簇的研究工作, 包括碳纳米管的周期边界条件^[25], 碳纳米管的手性稳定性^[26], 碳纳米球和碳纳米环^[27], 碳纳米球的结构和电性质^[28], 碳纳米管生成碳纳米棒^[29], 碳纳米棒的结构性质^[30]以及碳纳米洋葱的稳定性^[31]等。

相对来说, 金属多体势的出发点在于配位数的概念, 主要物理思想为: 按照 Pauli 原理的推论, 原子的局部环境越拥挤, 键越弱。根据以上基本原则发展了许多不同的金属多体势。常见的有原子内嵌势 (embedded atom method, EAM), 它是由 Daw 和 Baskes^[32]等人依据局域密度近似 (local density approximation, LDA) 发展起来, 并以 Hohenberg-Kohn 定理为根据。该定理的思想是: 在一系列相互作用的原子中, 一个原子对能量的贡献是该原子所在处电子密度的函数。EAM 势的形式为:

总势能

$$E_i = \frac{1}{2} \sum_j V(r_{ij}) + \sum_i F(\bar{\rho}_i) \quad (4a)$$

其中

$$\bar{\rho}_i = \sum_j \rho(r_{ij}) \quad (4b)$$

式中, $V(r_{ij})$ 是对势能项, r_{ij} 是原子 i 和 j 间的距离; F 是嵌入能, $\bar{\rho}_i$ 是除第 i 个原子外, 所有其它原子的核外电子在第 i 个原子处产生的电子云密度之和, $\rho(r_{ij})$ 是第 j 个原子的核外电子在第 i 个原子处贡献的电荷密度。EAM 势通常用于描述 Ag、Cu、Au、Pd、Pt 等过渡金属和贵金属系统, 对于不同的金属, 嵌入能和对势能函数项需要通过拟合金属的宏观参数来确定。

其它的金属多体势还有: Gupta 势^[33,34]——用来描述过渡金属、Al^[35]、货币金属 (即 Cu、Ag、Au)、Cu-Au 合金^[36]; ERKOC 势 (、 、 、)^[37]——用来描述货币金属团簇。

(3) 键序势 (bond-order potential)

与多体势相比, 键序势引进了键序的概念来描述共价键系统——两个原子之间键的强度不是常量而是取决于原子的局部环境, 可以通过一个与原子配位数相关的键序函数计算键的能量。键序势最初是在 80 年代末期由 Tersoff 提出, 称为 Tersoff 势^[38-40], 它不仅可以计算相应晶格常数、键能、键角、弹性模量和空位形成能, 还可以描述系统中化学

键的形成和断裂以及原子之间化合键变化的动态过程。Tersoff 势最初被用来描述 C_N 和 Si_N 这样的非金属团簇。

由于 Tersoff 势基于邻近相互作用, 在某些特定条件下, 可能出现与实际不符的情况。1990 年代初, Brenner^[41]考虑了键径向非正常重叠以及改进非局域效应的处理, 引入两个特定的附加参数, 并根据局域密度函数计算的结果给出势函数中的参数, 从而扩展了 Tersoff 势的解析形式, 称为 Brenner-Tersoff 势或简称 Brenner 势。Brenner 势可以应用于小分子的碳氢系统, 如气相化学沉积形成金刚石的动态过程^[41], 目前则多用于描述 C_{60} ^[42]、多壁碳纳米管^[43]和单壁碳纳米管^[44,45]。

在 2002 年, Brenner 等^[46]再次对键序势进行改进, 提出了所谓的第二代 Brenner 势函数——REBO (reactive empirical bond order) 势:

总势能

$$E_b = \sum_i \sum_{j(>i)} [V^R(r_{ij}) - b_{ij}V^A(r_{ij})] \quad (5a)$$

排斥势

$$V^R(r_{ij}) = f^c(r_{ij}) (1 + Q/r_{ij}) A e^{-r_{ij}} \quad (5b)$$

吸引势

$$V^A(r_{ij}) = f^c(r_{ij}) \sum_{n=1,3} B_n e^{-n^* r_{ij}} \quad (5c)$$

键序

$$\bar{b}_{ij} = \frac{1}{2} [b_{ij}^- + b_{ji}^-] + b_{ij} \quad (5d)$$

其中, 修正项 b_{ij} 包括了非局域效应和 C—C 二面角的影响:

$$b_{ij} = \frac{RC}{ij} + b_{ij}^{DH} \quad (5e)$$

表达式中其他参数定义可以参考文献 [46]。与 Brenner 势相比, REBO 势扩大了应用范围, 正确地反映了共价键的形成和断裂过程, 更好地描述和预测固体碳和碳氢系统中的键长、键角和力场常数, 可作为解决大体系复杂分子的有力工具。目前将 REBO 势用于研究碳洋葱 (carbon onion) 到类金刚石结构 (diamond-like structure) DLS 的转变^[47]。

2. 基于第一性原理的自恰势 (self-consistent potential)

基于第一性原理的自恰势是一种基于量子化学的势能函数, 它可以精确计算电子间的交换、关联效应, 并将电子密度作为势函数的自变量。

从头计算分子动力学法 (ab initio molecular dynamics), 是由 Car 和 Parrinello^[48]在 1985 年发展起来的一种自恰势方法 (也称为 CP 法), 它成功地将

分子动力学 (MD) 方法和密度泛函理论 (density function theory, DFT) 有机地结合起来,使第一性原理计算直接用于统计力学模拟成为可能。该法最重要的是在真实的物理系统中引入一个虚拟的电子动力学系统,这样组成新系统的势能面是离子和电子自由度的一个总泛函。

真实系统的拉格朗日量

$$L^cl = \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{R}_I^2 - V[\{R_I\}] \quad (6a)$$

虚拟系统的拉格朗日量

$$L = \sum_i^{occ} d\mu_i |\dot{\psi}_i(r)|^2 + \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{R}_I^2 - E[\{R_I\}, \{\psi_i\}] + \sum_{i,j} \left[d\psi_i^*(r) \psi_j(r) - \right] \quad (6b)$$

系统在模拟过程中满足 Born-Oppenheimer 绝热近似条件,大大减少了实际计算量。目前从头计算动力学法可以用于研究硅碳团簇^[49]以及碳纳米管^[50]。

全势能线性 Muffin-Tin 轨道组合法 (FP-LMTO) 法^[51]是 Methfessel 和 Schilfsgaarde 在 1993 年提出的。该方法建立在密度泛函理论基础上,特点是采用由 Muffin-Tin 势所决定的 Muffin-Tin 轨道波函数^[52-55]作为基函数的基础上,引入全势能方法并导出了与之相适应的简单力表达式^[51]。目前该法多应用于晶体、表面、分子和团簇,比如 Ge_{20} 团簇^[56]、Cu 团簇^[57]和 Si_{60} 团簇^[58]等。

3. 紧束缚势 (tight-binding potential)

紧束缚势是由 Sutton 等在 1988 年提出^[59],它是一种半经验 (semi-empirical) 势,模型构造建立在量子理论基础之上,拟合参数来自准确的局域密度近似 (local-density approximation, LDA) 计算或某些实验值。

基于紧束缚势理论,系统的总势能可以表示为:

$$E_{\text{tot}} = \sum_i \frac{P_i^2}{2m} + \sum_n \langle n | H_{\text{TB}} | n \rangle + E_{\text{rep}} \quad (7)$$

其中, P_i 表示原子 i 的动量,公式 (7) 右边第一项表示离子的动能;第二项是紧束缚哈密顿量 H_{TB} 所有占据电子态能量本征值相加而得的电子能;第三项 E_{rep} 为短程排斥能。对于不同的体系可以构造不同的 H_{TB} ,所用参数也不一样;对于同样的体系,紧束缚势模型应具有良好的结构普适性或可移植性。

代表性的有 Xu 等^[60]于 1992 年提出适合于碳的紧束缚势模型,碳团簇系统总能量为:

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{bs}} + E_{\text{rep}} \quad (8a)$$

其中 E_{bs} 为所有占据电子态的能量本征值的总和,可以通过求解 H_{TB} 得到。 H_{TB} 的非对角元为一组正交的 Slater-Koster (SK) $s-s$ 、 $s-p$ 、 $p-p$ 两中心跃迁 (two-centre hopping) 参数 V_{ss} 、 V_{sp} 、 V_{pp} 乘以原子间距离 r 的函数 $s(r)$,而对角元为相应原子的轨道能量 E_s 和 E_p 。第二项短程排斥项 E_{rep} 采取对势形式:

$$E_{\text{rep}} = \sum_i f \left[\sum_j \phi(r_{ij}) \right] \quad (8b)$$

模型中其他参数的选取通过拟合碳在各种晶体结构下,由第一性原理 LDA 计算的原子平均总能量与键长的对应关系获得。目前该模型广泛应用于各种碳团簇的相关研究,如石墨和碳纳米管的化学吸氢作用^[61],单壁碳纳米管机械形变对导电性能的影响^[62]等。截至 2004 年 6 月 SCI 检索文献^[60]被引用次数达 314 次。紧束缚势在团簇研究中的应用很多,除了碳团簇外,还有硅^[63,64]、镍^[65]、铜等贵金属^[66,67]团簇。

三、原子间势函数在团簇中的应用

1. 势函数与全局优化算法结合在各种形态团簇结构优化中的应用

对团簇能量进行全局优化是一项很有意义的工作,可得到该团簇的稳定结构。Lennard-Jones 团簇 (LJ)_N 是一种理论模型,可用于精确描述稀有气体原子团簇^[68-70],它用 Lennard-Jones 势函数描述体系的势能,由于函数形式简单,常用来作为测试全局优化方法的模型。作者所在实验室已建立了几种高效优化算法,成功完成了一系列对 (LJ)_N 团簇结构的优化工作参考^[71-78],如并行快速退火演算算法 (parallel fast annealing evolutionary algorithm, PFAEA)、并行随机隧道算法 (parallel random tunneling algorithm, PRTA),成功地优化了 $N=330$ 的 (LJ)_N 团簇^[71-75],超过了文献已报道的优化结构 $N=309$ 。我们又将格点构造和遗传算法相结合,对大尺度的 (LJ)_N 团簇 ($N=309-561$) 进行全局优化并获得成功^[76]。最近又提出一种动态格点优化算法^[77],该算法结合了全局优化算法的随机性和格点建模方法中“搜索空间小”和“计算速度快”等特点,大大提高了优化效率,有望成为解决大尺度原子簇结构优化问题的新型手段。

另外,我们还将 PFAEA 用于对 C_{60} 分子簇^[78,79]的结构优化中,成功找到了 $N=80$ 的 C_{60} 分子簇的已知低能结构^[80],并首次发现了 $(\text{C}_{60})_{30}$ 和 $(\text{C}_{60})_{62}$ 新

的最低能量结构^[80],如图 2 所示,这两个结构已被剑桥团簇数据库收录(<http://brian.ch.cam.ac.uk/CCD.html>)。

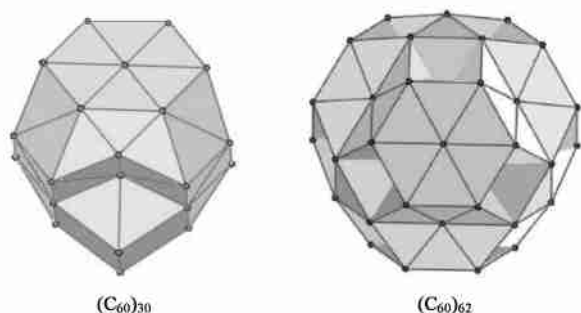


图 2 PFAEA 优化得到 $(C_{60})_{30}$ 和 $(C_{60})_{62}$ 的最低能量结构

Fig. 2 Lowest energy structures for the $(C_{60})_{30}$ and $(C_{60})_{62}$ clusters obtained by PFAEA

2. 势函数与分子动力学结合在碳团簇稳定性和形成过程中的应用

碳团簇以其多样的结构和独特的性质引起人们极大的兴趣。目前有大量的工作是关于分子动力学对碳团簇的模拟研究的,其中选取不同的势函数对结果影响很大。

在研究富勒烯的结构、稳定性和形成过程中, Yamaguchi 等^[81]采用结合 Brenner 势函数的分子动力学方法,模拟研究了从气态碳原子到富勒烯的形成机制。他们发现,在形成过程的不同时间段,以及采用不同温度模拟所产生的富勒烯大小结构是不同的,如控制温度在 2 500—3 000 K 间可以形成笼状的富勒烯,在低一些的温度下则可以获得石墨的片状结构。而 Irle^[82]等用基于密度泛函紧束缚势 (DFIB) 的分子动力学计算,模拟研究了从碳纳米管到富勒烯的形成。另外 Zhang 等还用 TBMD 的方法先后优化了 C_{20} 到 C_{70} ^[83] 及 C_{72} 到 C_{102} ^[84] 的 C_N 碳原子团簇,而 Xu 等^[85]用简化自由度方法的紧束缚势 $O(N)$ TB 把碳原子簇中的 N 数提高到 8 640。

对于碳纳米管的相关研究也很热门, Shibuta 等^[86]用基于 Brenner 势的分子动力学方法模拟研究了碳纳米管的形成过程;李琰等^[87]结合 REBO 势和 L-J 势,模拟了真空中碳纳米管的热稳定性和两根开口碳纳米管的碰撞过程;Dereli 等^[88]利用并行的 $O(N)$ TBMD 方法研究了碳纳米管的结构稳定性和热力学性质。

3. 势函数在计算团簇电子结构和性质中的应用

团簇独特的电性质源于其电子结构,用各种势

函数分析并发展其应用也成为现在的一个热点研究。在各种团簇中,碳纳米管由于其结构独特,引起人们广泛的关注。Hamada 等^[89]利用紧束缚能带结构计算的方法,预测了碳纳米管具有很好的电传输性能,并随着直径和轴向螺旋度的变化而具有金属性或半导体性;Menon 等^[90]提出用 TBMD 方法模拟 T 型连接的碳纳米管做成纳米级的金属-半导体-金属连接器件。Brandbyge 等^[91]用 *ab initio* 方法计算了碳纳米管的电子结构和电子传输性质;da Silva 等^[92]用 *ab initio* 模拟的方法,通过改变碳纳米管的电子结构使其作为检测 CO 气体的探测器。

除了碳纳米管,紧束缚势及其他势函数也用于 Si 团簇^[93]、CdSe 纳米团簇^[94]、富勒烯^[95]等团簇的电子结构计算。

4. 势函数在计算团簇材料性能中的应用

原子分子团簇由于其多孔结构、极大的比表面积、独特的导电结构等特性,适合做气体储存材料、传感器、半导体器件等多种材料。同样以碳纳米管为例,如利用基于 REBO 势函数的分子动力学模拟,研究了碳纳米管吸氢和无吸氢情况下的机械性能^[96],发现碳纳米管的张力形变达到顶点经历了两个阶段: C—C 键角改变和 C—C 键长改变,而氢的吸收减小了碳纳米管的最大张力强度和应变,这可能是 H—C 和 C—C 键竞争形成而造成的;又如用 L-J 势函数研究碳纳米管对 CO 气体的吸收^[97];用第一性原理 DFT 和紧束缚模型研究碳纳米管作场发射器件和电动传感器^[98];还有人通过在其表面加上苯分子使碳纳米管成为纳米齿轮^[99],其中用 Brenner 势函数描述每个齿轮中原子间作用,齿轮间相互作用则用 L-J 势函数描述。

对其他团簇模拟其材料性能的研究也很多,如 Menon 等^[100]用紧束缚势研究了 Ni 团簇作半导体的问题;Feng 等^[101]通过 TBMD 的方法模拟了一族的半导体合金团簇来研究其电子和结构特性等。

四、结 语

从 1957 年提出势函数至今已经发展了 47 年,上述三类势函数在团簇的分子模拟研究中均起了重要的作用。它们各有特点,互相补充。经验势函数由于形式简单,计算方便,可应用于大体系(原子数在 10^3 — 10^7)。但由于经验势依赖经验参数,缺乏量子力学基础,对实际复杂体系而言总存在精度和可靠性问题,其结果不能解释许多实验现象。基于第一性原理的自恰势,比如从头计算法,由于其基于量

子化学理论,计算精确,在一些比如金属富勒烯团簇上得到很好的应用。该势的不足之处是计算量很大,难以对复杂体系进行理论分析。而紧束缚势作为一种半经验势,可以描述体系微观电子结构性质,计算精度高;另外由于采用了参数化的公式描述近邻原子间的作用,使得计算过程简捷。因此,紧束缚势在计算量小于自恰势,而精确度大于经验势,很好地结合了经验势和第一性原理自恰势的优点,是研究中发展最快的势能函数之一,目前在金属和非金属团簇中都得到广泛的应用。

分子模拟研究给实验提供了重要的理论基础,但却很难完全解释实验。原因有很多,如理论模型的简化、没有考虑实验条件的影响和催化剂的作用等,因此,势能函数仍需要有所突破。例如关于碳纳米管的形成机理,基本上都是根据实验产物的结构特征进行推测,对于不同的实验体系有不同的推测,其中关于电弧法和催化热分解法制备碳纳米管的生长机理研究得最多。一般认为,在电弧中通过碳原子的聚集首先生成较小的碳团簇,然后在电场的诱导下按照开口或闭口机理生长;在催化热分解法中催化剂颗粒被认为是反应的活性点,即首先在催化剂表面形成碳原子,然后这些碳原子通过扩散按照顶部生长机理或底部生长机理形成碳纳米管。气相-液相-固相(VLS)机理则认为在高温下催化剂微粒呈液态,它吸收气体中的碳原子簇至过饱和状态,再沉析出来形成碳纳米管。因此,如何在势能函数中考虑催化剂的影响,如发展金属和非金属原子间相互作用的势函数,对研究富勒烯金属包合物,以及研究金属催化剂在富勒烯和碳纳米管形成过程中的影响,都将起着重要的作用。另外,如能在势能函数中引入体现实验环境和实验条件的参数或能量项,与适当的模拟方法相结合将可能为上述不同的实验体系提供相应的形成机理。当然在发展势函数的同时,应该发展高效的分子模拟方法如全局优化算法也是必不可少的。

参 考 文 献

- [1] 王广厚(Wang G H). 物理学进展(Progress in Physics), 1994, 14(2): 121—168
- [2] 王广厚(Wang G H). 物理学进展(Progress in Physics), 2000, 20(3): 251—275
- [3] 潘必才(Pan B C). 物理学报(Acta Physica Sinica), 2001, 50(2): 268—272
- [4] Alder B J, Wainwright T E. J. Chem. Phys., 1957, 27: 1208—1209
- [5] Allen M D, Tildesley D J. Computer Simulation of Liquid. Oxford: Clarendon Press, 1987
- [6] Rahman A, Stillinger F H. J. Chem. Phys., 1971, 55: 3336—3359
- [7] Alder B J, Wainwright T E. J. Chem. Phys., 1959, 31: 459—466
- [8] Alder B J, Wainwright T E. Phys. Rev., 1962, 127: 359—361
- [9] Rahman A. Phys. Rev. A, 1964, 136: 405—411
- [10] Weins M J. Surf. Sci., 1972, 31: 138—160
- [11] Kang J W, Hwang H J, Song K O, et al. J. Korean Phys. Soc., 2003, 43 (4): 534—539
- [12] Hodak M, Grifalco L A. Chem. Phys. Lett., 2001, 350: 405—411
- [13] Cotterill R M J, Doyama M. Lattice Defects and Their Interactions (ed. Haseguti R). New York: Gordon and Breach Science Publishers Inc., 1967. 62—75
- [14] Grifalco L A, Weizer G V. Phys. Rev., 1959, 114: 687—690
- [15] Johnson R A, Wilson W D. Interatomic Potential and Simulation of Lattice Defects (eds. Gehlen P C, et al.). New York: Plenum, 1971. 301—305
- [16] Roy D, Manna A, Gupta S P S. J. Phys. F: Metal Phys., 1974, 4: 2145—2151
- [17] 冯端等(Feng D, et al.). 金属物理学第一卷: 结构与缺陷(Metal Physics V. 1: Structures and Defects). 北京(Beijing): 科学出版社(Science Press), 2000. 31—76
- [18] Archer T D, Birse S E A, Dove M T, et al. Phys. Chem. Minerals, 2003, 30: 416—424
- [19] Dove M T, Winkler B, Leslie M, et al. Am. Mineral, 1992, 77: 244—250
- [20] Perera L, Berkowitz M L. J. Chem. Phys., 1991, 95: 1954—1963
- [21] Stillinger F H, Weber T A. Phys. Rev. B, 1985, 31: 5262—5271
- [22] Katircioglu S, Salman S A, Erkoç S. Int. J. Mod. Phys. C, 2000, 11 (5): 999—1011
- [23] Erkoç S, Amirouche L, Rouaiguia L. Int. J. Mod. Phys. C, 2002, 13 (6): 759—769
- [24] Takai T, Lee C, Halicioğlu T, et al. J. Phys. Chem., 1990, 94: 4480—4482
- [25] Erkoç S. Int. J. Mod. Phys. C, 2000, 11 (3): 547—551
- [26] Erkoç S, Malcioğlu O B. Int. J. Mod. Phys. C, 2001, 12 (6): 865—870
- [27] Erkoç S, Vural D C. Int. J. Mod. Phys. C, 2001, 12 (5): 685—690
- [28] Erkoç S. Int. J. Mod. Phys. C, 2001, 12 (9): 1391—1399
- [29] Erkoç S. Int. J. Mod. Phys. C, 2000, 11 (6): 1247—1255
- [30] Erkoç S, Malcioğlu O B. Int. J. Mod. Phys. C, 2002, 13 (3): 367—373
- [31] Erkoç S. Nano Letters, 2002, 2 (3): 215—217
- [32] Daw M S, Baskes M I. Phys. Rev. B, 1984, 29 (12): 6443—6453
- [33] Gupta R P. Phys. Rev. B, 1981, 23: 6265—6270

- [34] Cleri F, Rosato V. *Phys. Rev. B*, 1993, 48 (1): 22—33
- [35] Turner G W, Johnston R L, Wilson N T. *J. Chem. Phys.*, 2000, 112 (10): 4773—4778
- [36] Darby S, Mortimer-Jones T V, Johnston R L, et al. *J. Chem. Phys.*, 2002, 116 (4): 1536—1550
- [37] Gunes P, Simsek S, Erkoç S. *Int. J. Mod. Phys. C*, 2000, 11 (3): 451—467
- [38] Tersoff J. *Phys. Rev. Lett.*, 1984, 56: 632—635
- [39] Tersoff J. *Phys. Rev. Lett.*, 1988, 61: 2879—2882
- [40] Tersoff J. *Phys. Rev. B*, 1988, 37: 6991—7000
- [41] Brenner D W. *Phys. Rev. B*, 1990, 42 (15): 9458—9471
- [42] Kroto H W, Heath J R. *Nature*, 1985, 318: 162—163
- [43] Iijima S. *Nature*, 1991, 354: 56—58
- [44] Iijima S, Ichihashi T. *Nature*, 1993, 363: 603—605
- [45] Bethune D S, Kiang C H, Devries M S, et al. *Nature*, 1993, 363: 605—607
- [46] Brenner D W, Shenderova O A, Harrison J A, et al. *J. Phys., Condens. Matter*, 2002, 14: 783—802
- [47] Ponomareva I V, Chernozatonskii L A. *Microelectron. Eng.*, 2003, 69 (2/4): 625—628
- [48] Car R, Parrinello M. *Phys. Rev. Lett.*, 1985, 55 (17): 2471—2474
- [49] Bertolus M, Finocchi F, Millie P. *J. Chem. Phys.*, 2004, 120 (9): 4333—4343
- [50] Ye L H, Liu B G, Wang D S. *Chinese Phys. Lett.*, 2001, 18 (11): 1496—1499
- [51] Methfessel M, van Schilfhaarde M. *Phys. Rev. B*, 1993, 48 (7): 4937—4940
- [52] Anderson O K, Wooley R G. *Mol. Phys.*, 1973, 26: 905—927
- [53] Anderson O K. *Phys. Rev. B*, 1975, 12: 3060—3083
- [54] Skriver H L. *The LMTO Method*. Berlin: Springer, 1984
- [55] Springborg M, Anderson O K. *J. Chem. Phys.*, 1987, 87: 7125—7145
- [56] Li B X, Cao P L, Liang F S. *Physica B*, 2003, 337 (1/4): 69—78
- [57] Kabir M, Mookerjee A, Datta R P, et al. *Int. J. Mod. Phys. B*, 2003, 17 (10): 2061—2075
- [58] Li B X, Jiang M, Cao P L. *J. Phys., Condens. Matter*, 1999, 11 (43): 8517—8521
- [59] Sutton A P, Finnis M W, Pettifor D G, et al. *J. Phys. C*, 1988, 21: 35—66
- [60] Xu C H, Wang C Z, Chan C T, et al. *J. Phys., Condens. Matter*, 1992, 4: 6047—6054
- [61] Volpe M, Cleri F. *Surf. Sci.*, 2003, 544 (1): 24—34
- [62] Liu B, Jiang H, Johnson H T, et al. *J. Mech. Phys. Solids*, 2004, 52 (1): 1—26
- [63] Kwon I, Biswas R, Wang C Z. *Phys. Rev. B*, 1994, 49: 7242—7250
- [64] Li Q M, Biswas R. *Phys. Rev. B*, 1994, 50: 18090—18097
- [65] Luo C. *Mater. Sci. Eng.*, 1998, 6: 603—606
- [66] Rosato V, Guillope M, Legrand B. *Phil. Mag. A*, 1989, 59: 321—336
- [67] Loisel B, Gorse D, Pontikis V. *Surf. Sci.*, 1989, 221: 365—378
- [68] Niesse J A, Mayne H R. *J. Comp. Chem.*, 1997, 18: 1233—1244
- [69] Wales D J, Doye J P K. *J. Phys. Chem. A*, 1997, 101 (28): 5111—5116
- [70] Wales D J, Scherage H A. *Science*, 1999, 285 (5432): 1368—1372
- [71] Cai W S, Shao X G. *J. Comput. Chem.*, 2002, 23 (4): 427—435
- [72] Cai W S, Feng Y, Shao X G, et al. *J. Mol. Struct.-Theochem*, 2002, 579 (1/3): 229—234
- [73] Cai W S, Jiang H Y, Shao X G. *J. Chem. Inf. Comp. Sci.*, 2002, 42 (5): 1099—1103
- [74] Jiang H Y, Cai W S, Shao X G. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2002, 4 (19): 4782—4788
- [75] Shao X G, Jiang H Y, Cai W S. *J. Chem. Inf. Comp. Sci.*, 2004, 44 (1): 193—199
- [76] Xiang Y H, Jiang H Y, Cai W S, Shao X G. *J. Phys. Chem. A*, 2004, 108 (16): 3586—3592
- [77] Shao X G, Cheng L J, Cai W S. *J. Comput. Chem.*, 2004, 25 (14): 1693—1698
- [78] Grifalco L A. *J. Phys. Chem.*, 1992, 96: 858—861
- [79] Rey C, Garcia-Rodeja J, Gallego L J. *Z. Phys. D*, 1997, 40: 395—398
- [80] Cai W S, Feng Y, Shao X G, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 2002, 359 (1/2): 27—34
- [81] Yamaguchi Y, Maruyama S. *Chem. Phys. Lett.*, 1998, 286: 336—342
- [82] Irle S, Zheng G S, Elstner M, et al. *Nano Lett.*, 2003, 3 (4): 465—470
- [83] Zhang B L, Wang C Z, Ho K M, et al. *J. Chem. Phys.*, 1992, 97: 5007—5011
- [84] Zhang B L, Wang C Z, Ho K M, et al. *J. Chem. Phys.*, 1993, 98: 3095—3102
- [85] Xu C H, Scuseria G E. *Chem. Phys. Lett.*, 1996, 262: 219—226
- [86] Shibuta Y, Maruyama S. *Physica B*, 2002, 323: 187—189
- [87] 李琰 (Li Y), 朱长纯 (Zhu C C), 姚振华 (Yao Z H). *微细加工技术 (Microfabrication Technology)*, 2003, 1: 9—14
- [88] Dereli G, Ozdogan C. *Phys. Rev. B*, 2003, 67 (3): 035415
- [89] Hamada N, Sawada S, Oshiyama A. *Phys. Rev. Lett.*, 1992, 68 (10): 1579—1581
- [90] Menon M, Srivastava D. *Phys. Rev. Lett.*, 1997, 79 (22): 4453—4456
- [91] Brandbyge M, Mozos J L, Ordejon P, et al. *Phys. Rev. B*, 2002, 65 (16): 165401
- [92] da Silva L B, Fagan S B, Mota R. *Nano Lett.*, 2004, 4 (1): 65—67
- [93] Ren S Y, Dow J D. *Phys. Rev. B*, 1992, 45 (12): 6492—6496
- [94] Hill N A, Whaley K B. *J. Chem. Phys.*, 1994, 100 (4): 2831—2837

- [95] Lin Y L, Nori F. Phys. Rev. B, 1994, 49 (7): 5020—5023
- [96] Zhou L G, Shi S Q. Comp. Mater. Sci., 2002, 23 (1/4): 166—174
- [97] Gu C, Gao G H, Yu Y X, et al. Fluid Phase Equilib., 2002, 194: 297—307
- [98] Maiti A. CMES-Comp. Model. Eng. Sci., 2002, 3 (5): 589—599
- [99] Han J, Gobus A, Jaffe R, et al. Nanotechnology, 1997, 8: 95—102
- [100] Menon M, Connolly J, Lathiotakis N, et al. Phys. Rev. B, 1994, 50 (12): 8903—8906
- [101] Feng Y P, Ong C K, Poon H C, et al. J. Phys., Condens. Matter, 1997, 9: 4345—4364

《化学进展》近期目次预告

低温燃料电池担载型贵金属催化剂(李文霞 孙公权 严玉山 辛勤)
基于激发态分子内质子转移的新一代荧光探针(吕凤婷 高莉宁 房喻)
手性超分子组装研究进展(袁菁 张莉 黄昕 姜思光 刘鸣华)
制备超细微粒的超临界流体沉淀技术新进展(洪海龙 贺文智 索全伶 阿山)
超临界流体萃取分离离子液体与有机物及其相平衡的研究进展(浮东宝 赵锁奇 浦劲军 孙学文)
水溶性量子点的制备及应用(徐海娥 闫翠娥)
有机-无机杂化氧化硅基介孔材料(刘健 杨启华 张磊 郭亚军)
苋类电致发光材料研究进展(姜鸿基 冯嘉春 温贵安 韦玮 徐筱杰 黄维)
1,2-二芳基乙烯分子无损读取研究(文国涛 丁晓媛 刘磊 郭庆祥)
MOCVD 生长铁电氧化物薄膜 MO 源研究新进展(孔祥蓉 刘俊亮 曾燕伟)
纳米金粒子/高分子复合物(赵秀丽 丁小斌 郑朝晖 彭宇行 王建华 龙新平)
全亲水性嵌段共聚物及其超分子自组装(窦红静 孙康)
主链掺杂氧原子聚硅烷的研究进展(崔孟忠 李竹云 唐小真)
液晶性树状高分子(赵雅青 董炎明 李瑛 黄剑莹 郑钦健 陈小君)
QCM 和 SAW 传感器的原理及其在现场检测中的应用(徐秀明 王俊德 李海洋)
胶体分散体系与有序分子组合体的小角 X 射线散射研究(庄文昌 陈晓 赵继宽 王庐岩 李志宏)
FTIR 分析在固相有机合成中的应用(黄强 隆泉 郑保忠)
罂粟碱检测方法研究进展(闫瑾 赵美萍 李元宗 常文保)
蛋白质变性机理与变性时的热力学参数研究进展(卢雁 李向荣)
纳米粒子在电化学 DNA 生物传感器研究中的应用(漆红兰 张成孝)
L-核苷类抗 HIV、HBV 活性化合物(董春红 常俊标)
有机介质中酶催化的基本原理(杨缙)
单分子膜诱导生物矿物晶体生长中的晶格匹配和电荷匹配(欧阳健明)
水相中 POPs 光化学降解研究进展(牛军峰 余刚 刘希涛)