

中国科学技术大学  
博士学位论文



石墨烯生长与切割中金属  
催化机理的理论研究

作者姓名：邱宗仰  
学科专业：凝聚态物理  
导师姓名：李震宇 教授 赵瑾 教授  
完成时间：二〇一八年五月一日



University of Science and Technology of China  
A dissertation for doctor's degree



# **The Theoretical Study of Metal Catalytic Mechanism of Graphene Growth and Cutting**

Author's Name: Zongyang Qiu

Speciality: Condensed Matter Physics

Supervisor: Prof. Zhenyu Li Prof. Jin Zhao

Finished time: May 1<sup>st</sup>, 2018



---

## 中国科学技术大学学位论文原创性声明

本人声明所呈交的学位论文,是本人在导师指导下进行研究工作所取得的成果。除已特别加以标注和致谢的地方外,论文中不包含任何他人已经发表或撰写过的研究成果。与我一同工作的同志对本研究所做的贡献均已在论文中作了明确的说明。

作者签名: \_\_\_\_\_

签字日期: \_\_\_\_\_

## 中国科学技术大学学位论文授权使用声明

作为申请学位的条件之一,学位论文著作权拥有者授权中国科学技术大学拥有学位论文的部分使用权,即:学校有权按有关规定向国家有关部门或机构送交论文的复印件和电子版,允许论文被查阅和借阅,可以将学位论文编入《中国学位论文全文数据库》等有关数据库进行检索,可以采用影印、缩印或扫描等复制手段保存、汇编学位论文。本人提交的电子文档的内容和纸质论文的内容相一致。

保密的学位论文在解密后也遵守此规定。

公开 保密(\_\_\_\_年)

作者签名: \_\_\_\_\_

导师签名: \_\_\_\_\_

签字日期: \_\_\_\_\_

签字日期: \_\_\_\_\_



## 摘要

自 2004 年被发现以来, 石墨烯展现了奇特的物理化学性质, 从而在电子学和光学等领域存在潜在的广泛应用前景。从此, 生长大面积高质量的石墨烯便成了实验研究工作者的梦想。从最初的机械剥离法到现在普遍采用的化学气相沉积法, 人们不断改进实验方法以制备出可供实际使用的石墨烯片。然而从发现到现在十多年过去了, 如何制备出大面积高质量的石墨烯依然是一个亟待解决的问题。除了实验研究人员的不懈努力, 理论计算工作者也尝试挑战这一问题, 将整个生长过程分而治之, 对碳氢化合物的分解, 石墨烯的成核以及活性物种在小岛边缘的贴附生长等各个阶段进行了大量的计算与模拟。除了制备大尺寸样品, 石墨烯在电子学领域的应用常常需要将其从无能隙的半金属变成有能隙的半导体。常用的能带工程调控手段有对石墨烯进行力学调控, 化学修饰等。制备一维的石墨烯纳米条带也能实现能带的打开, 赋予石墨烯更多新的电学特性。利用过渡金属纳米颗粒切割石墨烯是制备边缘平整, 宽度适宜的石墨烯纳米条带的途径之一。

除了大量的实验研究之外, 一些理论计算工作也尝试揭示纳米颗粒的生长和切割机理。石墨烯的生长和切割均属于金属表面或者纳米颗粒参与的异相催化反应。在理论计算中, 常见的这类催化反应的计算研究中均采用平整完美的金属表面模型来模拟反应过程中的金属表面和纳米颗粒, 然后寻找反应物和产物在金属表面的稳定构型, 确定相应反应的过渡态, 得到反应能垒, 判断反应的难易程度及反应路径。然而在实际实验中, 这些催化反应常常在 1000 多开尔文的温度下进行。在如此高的温度下, 金属表面和纳米颗粒基本处于预融化或者融化状态, 不同于低温下平整的金属表面的状态。在高温下, 温度与熵的效应变得更加显著, 简单地从势能面的角度来考虑反应动力学可能不够全面。因此在高温催化反应研究中反应的自由能面计算显得很有必要。然而即使模型合理了, 由于分子模拟与实验之间存在巨大的空间和时间尺度的差异, 想要直接模拟出宏观尺度的性质和过程仍旧难以实现。

多尺度模拟是实现宏观尺度过程重现的重要途径, 它结合了从原子尺度的第一性原理计算, 分子力场到介观的粗粒化方法, 蒙特卡洛模拟乃至宏观的连续体方法等一系列不同层级的方法, 最后得到可与实验可比的宏观尺度信息。本论文便采用了多尺度模拟和自由能计算方法研究了化学气相沉积法制备石墨烯中甲烷的分解以及镍纳米颗粒切割石墨烯的机理:

(1) 基于第一性原理分子动力学计算甲烷分子在 Cu(111)表面分解脱氢的自由能计算, 分析 300K 和 1300K 下不同自由基脱氢过程, 推测生长过程中铜表面的主要活性物种并尝试得到一些这类反应的普适结论。

(2) 利用多尺度模拟研究镍纳米颗粒切割石墨烯的过程，揭示镍纳米颗粒切割石墨烯的机理。我们采用了反应力场分子动力学直接模拟镍纳米颗粒切割石墨烯的过程。从分子动力学轨迹中，我们推测出不同的石墨烯边界具有不同的蚀刻速率，并且观察到了镍原子打开碳碳键的具体过程。对不同边界碳碳键蚀刻的自由能的计算更加证实了我们的推测。精度更高的密度泛函理论计算的反应能垒的计算结果与反应力场的结论一致，排除反应力场的移植性问题，进一步强化了我们的结论。在这一结果的基础上，我们推测实验上观测到的甲烷的产率与纳米颗粒的尺寸的平方呈线性变化的关系正是由于不同的边界具有不同的蚀刻速率造成的。更大尺度的动力学蒙特卡洛模拟的结果证实了我们的这一猜测。我们的模拟揭示了全新的不同基于实验数据推测的机理，加深了人们对石墨烯切割过程的认识，对实验起到一定的指导作用。

**关键词：** 石墨烯，生长，切割，多尺度模拟，自由能计算

## ABSTRACT

Since found in 2004, graphene has attracted many researchers' attention due to its fantastic physical and chemical properties and great application potentials in semiconductor electronics and microelectronics. Therefore, synthesizing large-scale and high quality graphene becomes experimental researchers' dream. From the initial mechanical exfoliation to the present chemical vapor deposition, people continue to propose new experiments to synthesis large-scale graphene which can be used in applications. But over ten years past, how to synthesis large-scale and high quality graphene is still a great challenge needed to be solved. Beside experimental researchers, researchers in theoretical calculations use the divided and conquer strategy to study the whole graphene growth process. They have conducted so many calculations in each stages like the hydrocarbon's dissociation, nucleation and the lateral growth of the nucleation island and so on. The other question that graphene can be used in semiconductor electronics is how to change it from gapless semimetal to semiconductor. The common band-gap engineering approaches include altering graphene's strain, chemical modification and so on. Synthesizing graphene nanoribbon is another method to open a gap and give more interesting electrical properties. Graphene nanoribbon with smooth edge and suitable width can be produced by transition metal nanoparticle cutting graphene.

Not only experiments researchers, but also theoretical calculation researchers try to reveal graphene growth and cutting mechanism. Graphene growth and cutting are both surface heterogeneous catalysis reactions. In theoretical calculations, the general research routine on these kind of catalytic reactions is that using the flat and perfect metal surface model to represent the metal surface and nanoparticle used in experiments, then searching the reactant and product's stable adsorption structures on the surface, determining the transition states of these reactant and product pairs, obtaining the reaction barriers and identifying the dominate reaction paths at last. However, the temperature in these catalytic reactions generally are over 1000 K in experiments. The surface and nanoparticle are almost pre-melting or melting at such high temperature and far away from the perfect flat surface at low temperature. The effect of temperature and the role of entropy may be remarkable at high temperature. So it also may be not sufficient to study the chemical kinetic just from potential energy surface. The better

idea is to calculate free energy in the studies of high-temperature catalytic reactions. Although the model is reasonable, there are a great spatial and temporal scale gap between molecular simulations and experiments. It's difficult to directly simulate the processes at macroscale level. To realize this goal, multiscale simulation uses a serial of methods ranging from first-principles calculation and molecular force field at atomic level, Monte Carlo at mesoscopic scale and even continuum method at macroscale to get some information which can be compared to experiment data. In this thesis, multiscale simulation and free energy calculation are used to study the mechanism of graphene growth in chemical vapor deposition and nickel nanoparticle cutting of graphene.

(1) We have calculated the free energy of methane dissociation on Cu(111) surface by first-principles based molecular dynamics, analyzed the dissociation barriers of different small hydrocarbon radicals and guessed the possible dominate growth species. Also we try to propose some general rules for these kind of reactions.

(2) Multiscale simulation is used to simulate nickel nanoparticle cutting of graphene and reveal the underlying cutting mechanism. We firstly used reactive molecular dynamics to simulate the process of the nickel nanoparticle cutting of graphene directly. From the trajectories, we speculated that different graphene edges had different etching rates and found the detail process that how nickel atoms break edge C-C bonds. The results of the free energy calculation of different edge C-C bond breaking confirmed our speculation. The energy barriers of Ni atoms breaking graphene C-C bonds from the more accurate density functional theory calculations were consistent with our conclusion drawn from classical force field based simulation and removed the doubt of the force field's transferability which strengthened our conclusion. With these results, we inferred that the experiment observation that the methane production rate changes linearly with the square of the nanoparticle's radius resulting from the difference etching rates between different edges. The following kinetic Monte Carlo simulation showed the same trend with the experiment as we expect. So we revealed a brand-new cutting mechanism different from that inferred from experiment data, deepened our understanding on the cutting process and provided some guide for experiment researchers.

**Key Words** graphene, growth, cutting, multiscale simulation, free energy calculation

## 目 录

<b>第 1 章 绪论</b> .....	<b>1</b>
1.1 引言 .....	1
1.2 石墨烯的基本介绍 .....	1
1.3 石墨烯的实验制备与机理研究 .....	3
1.3.1 石墨烯的制备 .....	3
1.3.2 化学气相沉积法制备石墨烯 .....	4
1.3.3 石墨烯生长机理的理论研究 .....	5
1.4 石墨烯的切割与机理研究 .....	6
1.4.1 石墨烯纳米条带的性质与制备方法 .....	6
1.4.2 金属纳米颗粒切割石墨烯 .....	8
1.4.3 金属纳米颗粒切割石墨烯机理的理论研究 .....	10
1.5 本论文研究的目的和内容 .....	11
<b>第 2 章 多尺度模拟方法及自由能计算</b> .....	<b>13</b>
2.1 多尺度模拟简介 .....	13
2.2 密度泛函理论 .....	15
2.2.1 密度泛函理论诞生的背景 .....	15
2.2.2 密度泛函理论的基本介绍 .....	16
2.2.3 交换关联泛函 .....	17
2.3 分子动力学模拟 .....	19
2.3.1 分子动力学模拟介绍 .....	19
2.3.2 力场 .....	22
2.3.3 反应力场 .....	23
2.4 自由能计算 .....	25
2.4.1 热力学积分 .....	26
2.4.2 伞形采样 .....	28
2.4.3 Metadynamics .....	29
2.5 动力学蒙特卡洛模拟 .....	30

2.5.1 反应速率常数的计算 .....	31
<b>第 3 章 镍纳米颗粒切割石墨烯的多尺度模拟 .....</b>	<b>33</b>
3.1 摘要 .....	33
3.2 计算细节 .....	33
3.2.1 反应分子动力学模拟 .....	33
3.2.2 自由能计算 .....	34
3.2.3 DFT 计算 .....	34
3.2.4 动力学蒙特卡洛模拟 .....	35
3.3 结果与讨论 .....	35
3.3.1 反应分子动力学模拟 .....	35
3.3.2 自由能计算 .....	39
3.3.3 第一性原理计算 .....	41
3.3.4 动力学蒙特卡洛模拟 .....	46
3.4 结论 .....	47
<b>第 4 章 甲烷在铜表面解离的自由能计算 .....</b>	<b>49</b>
4.1 摘要 .....	49
4.2 计算细节 .....	49
4.3 结果与讨论 .....	52
4.3.1 CH <sub>4</sub> 和 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> 在 Cu(111) 表面的吸附与解离 .....	52
4.3.2 CH <sub>4</sub> 和 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> 在 Cu(111) 的分子动力学模拟 .....	55
4.3.3 CH <sub>4</sub> 和 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> 在 Cu(111) 表面解离的自由能方法对比 .....	58
4.3.4 Metadynamics 模拟计算 CH <sub>4</sub> 和 C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> 在 Cu(111) 表面解离 .....	64
4.4 结论 .....	70
<b>第 5 章 镍原子在氮掺杂的石墨烯上的吸附 .....</b>	<b>73</b>
5.1 摘要 .....	73
5.2 计算细节 .....	73
5.3 结果与讨论 .....	74
5.3.1 镍单原子在石墨烯氮缺陷位上的吸附 .....	74
5.3.2 镍二聚体在石墨烯氮缺陷位上的吸附 .....	75
5.4 结论 .....	78

<b>第 6 章 惰性气体在二氧化硅纳米孔中的吸附和扩散 .....</b>	<b>79</b>
6.1 摘要.....	79
6.2 计算细节.....	79
6.3 结果与讨论.....	80
6.3.1 水和惰性气体分子在纳米孔内的吸附 .....	80
6.3.2 水和惰性气体分子在纳米孔内的扩散 .....	82
6.4 结论.....	83
<b>全文的总结与展望 .....</b>	<b>85</b>
<b>参考文献 .....</b>	<b>87</b>
<b>致谢 .....</b>	<b>97</b>
<b>在读期间发表的学术论文与取得的研究成果 .....</b>	<b>99</b>



## 第1章 绪论

### 1.1 引言

材料是目前工业发展,科技进步的重要因素之一。随着科学技术的不断进步,人们对材料的探索也从传统材料拓展到低维材料上来。低维材料所展示出来的丰富物理化学性质使其在工业诸多领域具有广阔的应用潜力和前景。其中二维材料无疑是最近十几年以来研究的热点。而石墨烯的发现则开启了后来单层氮化硼,硅烯,锗烯,二维过渡金属硫族化合物,磷烯等等二维材料研究的序幕。虽然相关方面的研究涌现许多新进展,但依然与工业应用的要求有很大距离。人们对这些材料的生长细节和原理仍缺乏全面透彻的理解。因此,实验和理论计算研究工作者还需要不断的在这一领域深耕,方有可能在未来取得新的突破,从而为科学技术,工业和社会带来一个不可估量的发展。

### 1.2 石墨烯的基本介绍

石墨烯是由碳原子通过  $sp^2$  杂化形成的具有蜂窝状网格结构的二维单原子层材料,简单来说就是单层的石墨。<sup>1</sup> 它能堆叠成三维的石墨,也能卷成一维的碳纳米管,或是裁剪成一维的石墨烯纳米条带(graphene nanoribbon, GNR),甚至包裹成零维的富勒烯(图 1.1)。碳原子间杂化形成的平面内的  $sp^2$  键使石墨烯具有非常强韧的网络结构,而平面外的长程共轭 $\pi$ 键又赋予了石墨烯超乎寻常的物理化学性质。

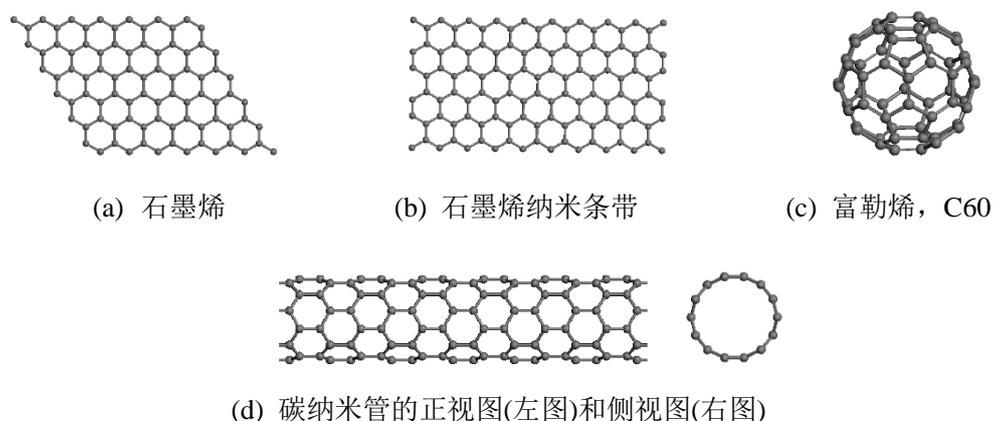


图 1.1 低维碳材料的典型结构

石墨烯的物理化学性质实在令人惊叹。在力学性能方面，它具有 130 GPa 抗拉强度和 0.1 TPa 的杨氏模量，比最强的钢还硬 200 倍；<sup>2</sup> 在热学性质上，其室温下热导可达 5000 W/m·K，高于金刚石；<sup>3</sup> 石墨烯还具有优良的光学性能。在可见光区，石墨烯具有 97% 的透光率，且在外加电场下，能够实现具有超快的高达 40 GHz 的光响应的石墨烯场效应晶体管。<sup>4</sup>

石墨烯的电学性质则是更加令人惊奇。<sup>5</sup> 其室温载流子迁移率高达 200000 cm<sup>2</sup>/Vs，高于了任何已知材料；能够承受 5×10<sup>8</sup> A/cm<sup>2</sup> 的电流密度。在外场下，石墨烯会显现出更多的有趣电学性能。在外加电场下，石墨烯展现出双极性电场效应，载流子能够实现电子和空穴的连续调控，且能达到 10<sup>13</sup> cm<sup>-2</sup> 的高浓度。在外加磁场下，石墨烯具有室温量子霍尔效应以及分数量子霍尔效应。从能带结构来看，石墨烯丰富了人们对物理世界的认识。石墨烯是零能隙的半导体，而且能带中 **K** 点附近独特的线性色散关系意味着石墨烯中的电子可以被视为无质量的狄拉克准粒子，如图 1.2 所示。

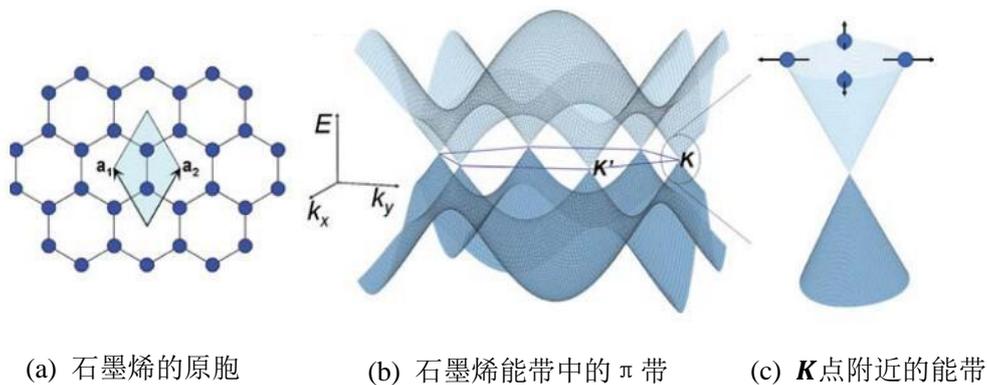
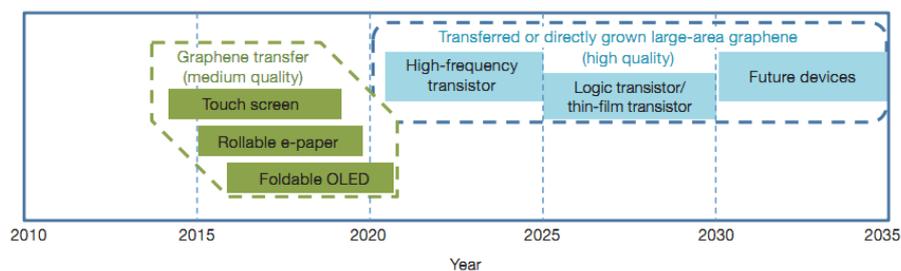


图 1.2 石墨烯的原胞结构以及能带结构。<sup>5</sup>

正是由于具有这么多优异且惊奇的性能。石墨烯可以被广泛应用于集成电路，场效应晶体管，传感器，透明导电薄膜，作为锂离子电池电极材料等用于清洁能源器件，石墨烯-高分子纳米复合物，有机发光二极管等等非常多的应用之中(图 1.3)。<sup>6</sup>



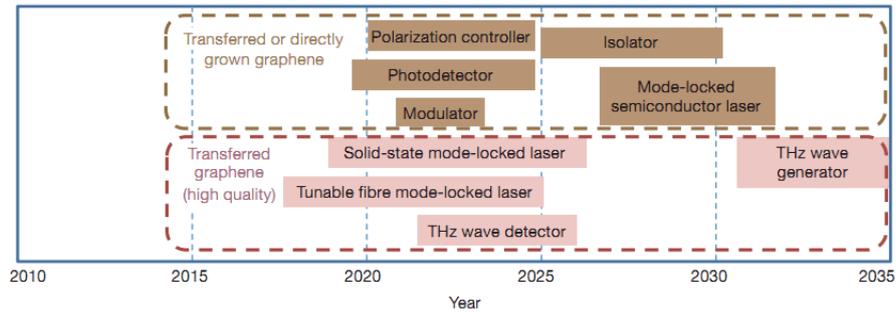


图 1.3 石墨烯在显示，电子学(上图)和光学(下图)方面的应用的路线图。<sup>8</sup>

### 1.3 石墨烯的实验制备与机理研究

#### 1.3.1 石墨烯的制备

从 1999 年开始，人们就开始尝试将石墨等层状材料通过原子力显微镜(AFM)机械剥离的方法使其变薄。直到 2004 年，Geim 实验组通过非常简单的胶带连续粘贴撕开的方法获得了原子层厚的石墨烯片。<sup>1</sup>但这种方法效率低下，制备出的石墨烯片尺寸也仅能用于实验研究。随着越来越多研究者的参与，许多新的制备方法被不断地提出：溶液中超声剥离，化学剥离，还原氧化石墨烯片或者通过化学方法处理其他石墨衍生物来获取石墨烯，在碳化硅(SiC)上高温外延生长，拉开碳纳米管以及目前普遍使用的化学气相沉积法(Chemical Vapor Deposition, CVD)。<sup>7,8</sup>不同方法制备出的石墨烯质量各有差异。从图 1.4 可以看出，化学气相沉积法是目前在价格，效率以及质量方面综合起来最具有优势的方法。

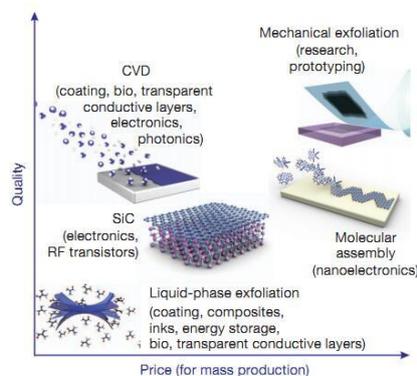


图 1.4 不同石墨烯制备方法在价格和质量方面的对比(括号内为各种方法制备出来的石墨烯的应用领域)<sup>8</sup>

### 1.3.2 化学气相沉积法制备石墨烯

化学气相沉积(CVD)是一种常见的生长薄膜的实验技术,常用于硅,金属薄膜等等材料的生长。2006年CVD被第一次报告应用于石墨烯的制备,从此引发了越来越多的关于CVD方法生长石墨烯的研究,也取得很大的进步。在CVD实验过程中,碳氢化合物被充入到反应器中。在加热区,碳氢化合物前驱体在金属表面分解成为含碳自由基,随后形成单层或者多层的石墨烯。CVD实验中碳源可以是固体,如异丁烯酸甲酯(PMMA),芴( $C_{13}H_{10}$ )等,液体,如苯,也可以气体,如甲烷( $CH_4$ ),乙烯( $C_2H_4$ )。<sup>9</sup>其中甲烷是最为常见的生长前驱体。生长过程中,根据压力的不同可以分为在压力为大气压量级的常压CVD(APCVD)和几帕的低压CVD(LPCVD)。压强对石墨烯生长的质量有非常大的影响。不同的甲烷浓度和气体压强会导致生长过程中出现六角形,正方形,六叶花瓣形等形貌。<sup>10</sup>目前生长大面积石墨烯实验均为LPCVD。<sup>11</sup>

另一个非常重要的影响因素就是反应衬底,也就是催化剂。最常用的衬底为铜和镍单晶或者多晶金属片或者金属薄膜。<sup>10</sup>除此之外,铌,铯,铂,钴,钼,钨,金或者这些金属的合金等,甚至介电材料也被作为衬底使用<sup>12</sup>。在反应过程中,过渡金属衬底不仅作为催化剂降低反应能垒,同时决定了石墨烯的沉积机理,最终影响石墨烯的质量。由于不同金属具有不同的催化能力和不同的碳溶解等差异,这些差异都会引起生长机理的不同。

对于镍而言,分解的碳先溶解进入镍中,最后在冷却过程中碳原子析出长成石墨烯。所以在镍上生长石墨烯是一个碳分离析出的过程。实验过程中,不同的冷却速度将会决定分离的行为。中等冷却速度最有利于碳的分离和少数几层石墨烯的生长。除了冷却速度,镍金属的微观结构也是一大影响因素。在镍上生长的石墨烯通常是连续的单层或者多层。而大多数的多层成核都发生在多晶镍的晶界处。虽然能够通过更高温度退火等方式减少晶界缺陷,但单层石墨烯的百分比和尺寸还是受限于镍薄膜的质量,特别是热退火之后多晶镍的晶种大小。<sup>10</sup>

相较于镍,铜的碳溶解度很小,催化活性更低。当铜表面长满一层石墨烯之后,由于碳氢前驱体无法与衬底接触,将会停止生长。因此铜表面生长石墨烯具有自我受限的特点,更适合生长单层石墨烯,同时价格低廉,石墨烯从衬底上转移也更加容易。早期CVD实验中制备的石墨烯多为几层或多层的多晶,每个单晶区域面积在十微米的量级。随着大量对最佳生长条件的探索研究,人们能够制备出毫米甚至厘米大小的单晶石墨烯。<sup>13</sup>实验发现合成大尺度单晶石墨烯的重要因素有:低的碳源前驱体分压;光滑干净的铜表面以及其他的一些手段,如使用管状铜片,加入少量的氧。总而言之,关键点在于减少生长成核密度。在CVD应用于生产工业用途的石墨烯之前,有几个问题需要解决:石墨烯的转移;如何

在很薄(十几纳米厚)的铜薄膜上制备石墨烯同时控制好晶界, 起伏, 掺杂浓度以及层数。

### 1.3.3 石墨烯生长机理的理论研究

虽然实验科学家通过调节实验参数可以得到重要的经验, 但无法获知具体的原子尺度的生长过程和机理。而理论计算可以为人们提供原子尺度生长机理与过程的认识。在石墨烯生长机理的理论计算研究中, 基于密度泛函理论(DFT)的第一性原理计算, 分子动力学模拟以及动力学蒙特卡洛模拟是主要的计算方法。由于计算与实验之间巨大的时空尺度差异, 对生长过程的直接模拟在当前的计算能力下是不可能实现的。理论计算采用了分而治之的策略。

人们认为石墨烯在铜表面的 CVD 生长主要分为三个阶段: 碳氢化合物在铜表面催化分解; 碳原子的成核以及碳原子贴附进行侧向延展。理论计算中, 人们分别对这三个阶段进行了大量的研究。<sup>14</sup> 在后面两个生长阶段的理论计算中, 首先需要明确一个重要的问题, 那就是生长过程中铜表面的活性物种是什么。不同活性物种或者说生长前驱体在表面的扩散, 成核以及贴附的难易程度都不同。动力学过程的差异就有可能导致不同的生长机理。因此, 确定生长前驱体在理论计算中是极其重要, 也是大量对生长的第一阶段研究的工作中集中讨论的问题。本论文中关于石墨烯生长机理的研究也仅限于第一阶段。

在常见的 CVD 实验中, 甲烷是常用的碳源, 甲烷的分解可以在气相和金属表面发生。虽然甲烷在气相中脱氢有高达 4.8eV 的能垒, 但由于 CVD 实验通常在高温下进行, 因此在常压条件的时候, 气相反应显得不可忽略。<sup>15</sup> 在 Zhancheng Li 等人的实验中, 沿着管中气流方向, 铜片被放置在不同位置会制备出厚度不同的石墨烯。<sup>15</sup> 放置位置越是远离进气口, 制备出来的石墨烯就越厚。如果在管中同时等间隔地放置多个铜片, 每片铜片上制备出来的石墨烯厚度是一样的。他们认为这是因为离进气口越远, 甲烷的气相解离就越充分, 越下风口的地方气相活性物种就越多。这一推测也被后来的 Gan Li 等人的模拟证实。<sup>16</sup>

不过在 LPCVD 实验中, 气相反应就可以忽略了, 表面反应是主要的甲烷解离过程。甲烷在金属表面的解离是一个典型的金属表面异相催化反应, 是水蒸气重整, 氢分子制备, 石墨烯生长等过程中的重要反应步骤。已有大量分子束实验和理论计算方面的文献对甲烷在不同金属, 如铜<sup>17</sup>, 镍<sup>18</sup>, 铂<sup>19</sup>等表面的解离进行了研究。在 Wenhua Zhang 等人的研究中, 他们利用第一性原理方法计算了 CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub> 以及 CH 这些分子或者自由基在 Cu(111)以及 Cu(100)表面上脱氢解离的能垒, 发现在这两个表面, CH 的脱氢能垒分别到达 1.98 和 1.54 eV, 高于 CH<sub>2</sub> 和 CH<sub>3</sub> 的解离过程(图 1.5), 且 CH<sub>4</sub> 完全脱氢后, 总体能量升高了 3 eV

以上。这些结果说明表面的丰富物种应该为  $\text{CH}_x$ 。表面碳氢自由基除了会发生解离反应，还有可能通过  $(\text{CH}_x + \text{CH}_z \rightarrow \text{C}_2\text{H}_y (y=x+z))$  反应形成  $\text{C}_2\text{H}_y (y=2-6)$  以及发生  $\text{CH}_{x+1} + \text{CH}_{z-1}$  二阶反应  $(\text{CH}_x + \text{CH}_z \rightarrow \text{CH}_{x+1} + \text{CH}_{z-1})$ 。Kai Li 等人对 Cu(100) 面上这些过程的能垒进行了第一性原理的计算，并且基于第一性原理计算所得的数据进行了微观动力学分析。<sup>20</sup> 他们发现在所有过程中  $\text{C}_2\text{H}_y (y=2,4)$  的形成在动力学和热力学上都是更加可行的。相较于  $\text{CH}_x$  直接脱氢，二阶反应更难发生。在考虑了氢分子的情况下，随着氢气偏压的增大，Cu(100) 面上的主要物种会由 CH 变成  $\text{CH}_3$ ，但二者覆盖度上的差别不是很大，都对石墨烯的生长具有较大影响。

在这些理论计算研究中，金属表面多用平整的金属表面层作为模型，从反应的势能面来考虑反应的难易程度。但是在实际实验中 1300K 的温度已经接近铜的熔点。这时表面已处于预融化或者融化的状态。这与平整的表面模型相去甚远。因此我们认为有必要从自由能的角度，考虑熵和温度的效应来重新思考这一问题。

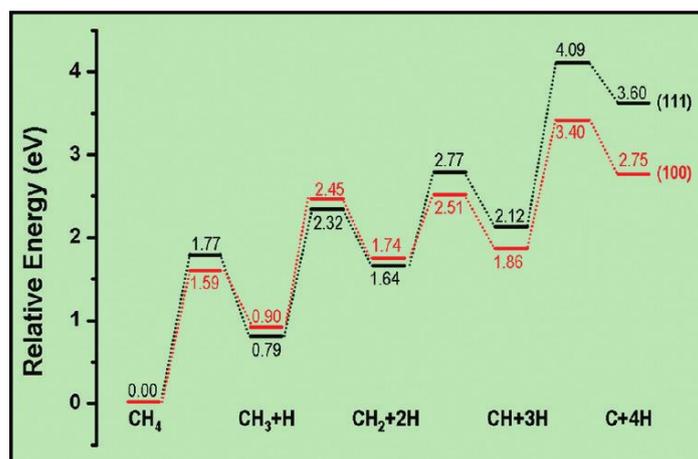


图 1.5 甲烷分子逐步脱氢的能垒。<sup>17</sup>

## 1.4 石墨烯的切割与机理研究

### 1.4.1 石墨烯纳米条带的性质与制备方法

许多应用要求石墨烯具有一定的能隙，然而石墨烯是无能隙的。为了实现能隙的打开，研究人员提出了很多策略：利用电场调控<sup>21</sup>，施加应变<sup>22</sup>，进行化学修饰<sup>23</sup>，制备成 GNR<sup>24</sup>等诸多方法。如图 1.6 所示，沿着石墨烯不同方向裁剪成一维的纳米条带，得到的 GNR 将会具有不同的边缘构型。典型的 GNR 边界为

锯齿型(ZGNR)和扶手椅型(AGNR)。

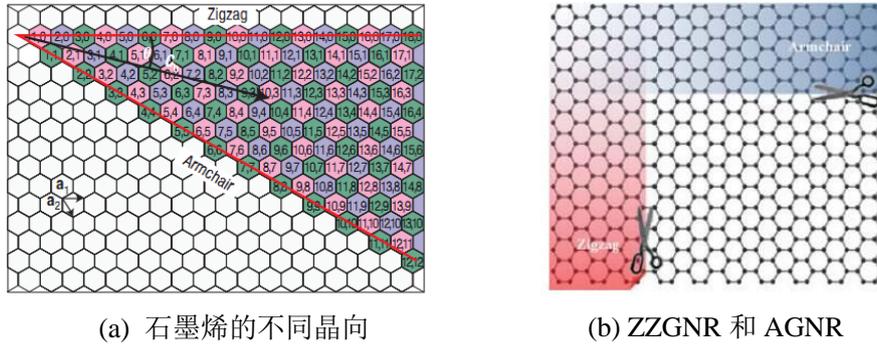


图 1.6 石墨烯的晶向和按照特定方向裁剪得到 GNR 的示意图。<sup>24</sup>

不仅拥有石墨烯本身的性质，量子受限效应还赋予了 GNR 更多奇特的物理化学性质：其性质依赖于 GNR 边的构型和宽度。对 AGNR 而言，根据它的宽度的不同，它会表现为金属或者半导体，且能隙大小随着宽度的变大而减小，同时能通过外部电场进行调控，如图 1.7 所示。对 ZGNR 而言，边界上的边界态会呈现出反铁磁和铁磁态，在磁学性质方面表现的更为丰富。通过外加磁场能够实现边界自旋极化状态从而改变其电学性能，而且反铁磁基态下，ZGNR 在外加电场作用下表现出半金属特性(Dutta S. et al., 2010)。<sup>25</sup>

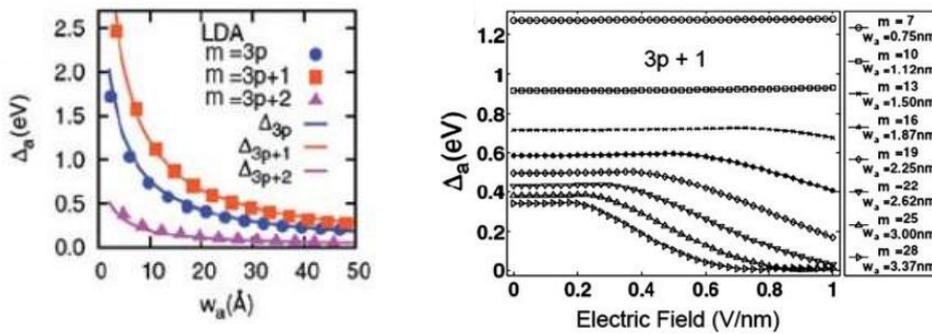
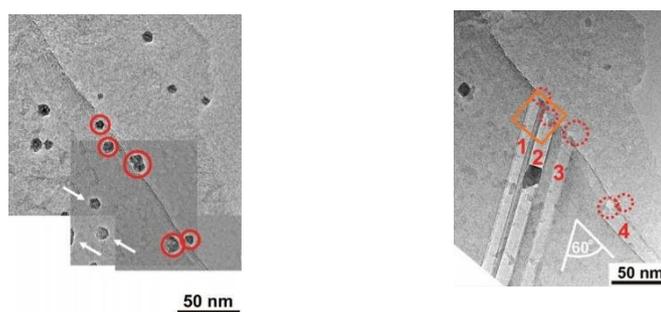


图 1.7 AGNR 的带隙随着宽度的不同而变化(左图)和随着外加电场的变化(右图)。<sup>25</sup>

GNR 的制备有自上而下和自下而上两种策略。其中自上而下的方法包括利用利用高能氢气或者氧气等离子体，利用金属纳米颗粒切割石墨烯，通过含氧基团打开 C-C 键切割石墨烯。自下而上主要是利用化学合成，比如通过聚亚苯基在溶液中有机合成等等方法。<sup>26,27</sup> 但是如何制备出边缘整齐，方向确定，宽度适宜的 GNR 仍然是一个很大的挑战。

### 1.4.2 金属纳米颗粒切割石墨烯

通过金属纳米颗粒切割石墨烯可以制备出宽度适宜, 边缘平整且边缘方向单一的石墨烯片。这类实验最早可以追溯到上世纪七八十年代。当时人们在研究利用镍纳米颗粒催化石墨氢化生成甲烷时发现镍纳米颗粒会蚀刻石墨。<sup>28-30</sup> 当石墨烯被发现之后, 人们重新将这一方法用于切割石墨烯来制备 GNR。自 2008 年以来, 人们开始利用 Fe<sup>31</sup>, Co<sup>32,33</sup>, Ni<sup>34</sup>, Ag<sup>35</sup> 等纳米颗粒切割石墨烯。如图 1.8 所示, 在常见的切割实验中, 实验研究者通过化学还原或者溅射沉积的方法在准备好的石墨烯片上生成金属纳米颗粒。在氢气或者氧气气氛高温条件下, 纳米颗粒会在石墨烯台阶上聚集。进一步将温度升高到 1300K 左右后金属纳米颗粒会像剪刀一般将石墨烯片裁剪成纳米片或者纳米带, 同时生成甲烷或者一氧化碳。Franziska Schäffel 在他们的实验中裁剪出来的最好的 GNR 在超过 25nm 长度的范围里边缘粗糙度可以达到 0.6nm, 更短的长度区间甚至是原子尺度上的平整。<sup>33</sup> 除了 GNR 之外, 裁剪过程中还会出现等边, 等腰三角形, 平行四边形等石墨烯纳米片。<sup>34</sup> 实验研究人员还发现了纳米颗粒在切割过程中有一些有趣的表现。



(a) Co 纳米颗粒沉积在石墨烯上

(b) Co 纳米颗粒切割石墨烯

图 1.8 Co 纳米颗粒切割石墨烯实验。<sup>33</sup>

最显著的特点就是切割方向具有各向异性。早期 Arkia Tomita 等人就在他们的实验中发现镍纳米颗粒切割石墨主要沿着 ZZ 和 AC 两个方向, 其中 ZZ 方向占到了 90%。<sup>28</sup> 直径小于 0.5 微米的纳米颗粒沿着直的方向切割, 更大的纳米颗粒切割方向就显得不太规则。Lijie Ci 等人在实验中还发现切割的方向与纳米颗粒的尺寸有关系。<sup>34</sup> 他们通过 STM 观察发现纳米颗粒直径大于 10nm 的沿着 ZZ 晶向, 对于小于 10nm 的沿着 AC 方向。Leonardo C. Campos 他们发现几乎所有的切割方向都沿着 ZZ 方向, 并没提及切割方向与纳米颗粒尺寸的关系。<sup>36</sup> Franziska Schäffel 在他们的工作也表明不支持切割方向与纳米颗粒大小之间存

在关系。<sup>33</sup> 虽然不同实验室的观察有一些差异，但可以肯定的是纳米颗粒的切割方向主要沿着石墨烯的 ZZ 方向。

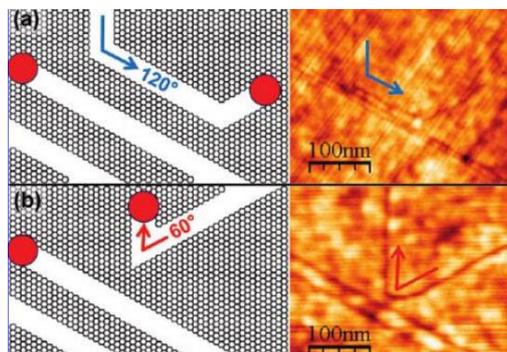


图 1.9 纳米颗粒切割方向在切割过程中发生偏转的示意图和实验图。<sup>36</sup>

另一个特点就是切割的过程中，纳米颗粒的蚀刻方向会发生偏转，如图 1.9 所示。当遇到之前切割产生的沟壑或者遇到衬底的台阶，石墨烯变形的地方时，切割方向会发生偏转，偏转之后切割仍能保持原有切割晶向。<sup>37,38</sup> Leonardo C. Campos 在他们的工作中对纳米颗粒的偏转进行了详细的统计，并对比了切割石墨烯与切割石墨的不同。<sup>36</sup> 在切割石墨烯时，切割的方向偏转之后 98% 保持原有的切割晶向，极少数的即使改变了，也能很快的恢复原有的切割方向；而切割石墨时，较多的纳米颗粒的蚀刻方向偏转后改变了切割的方向。更有趣的是在他们的实验中，他们甚至发现了在切割石墨烯的同时有碳纳米管的形成。因此他们认为切割石墨烯是催化碳纳米管生长的逆反应。纳米颗粒的切割方向偏转完全是自发的行为，但也可以通过外场来控制。Lutfiye Bulut 等人就通过外加的磁场来控制磁性 Co 纳米颗粒的切割方向。<sup>39</sup> 但是这只对直径大于 200nm 的纳米颗粒有效。

从人们发现金属纳米颗粒能够蚀刻石墨以来，实验研究者对切割的机理就一直存在不同见解。Arkia Tomita 在他们的工作中测量了蚀刻的速度发现 ZZ 方向和 AC 方向的蚀刻速度是一样的，蚀刻速度受纳米颗粒的大小的影响更大。<sup>28</sup> 根据他们观测的结果，他们认为不同方向蚀刻的微观步骤都是一样，各向异性蚀刻的原因只是因为一开始 ZZ 方向的蚀刻难于 AC 方向的蚀刻。C. W. Keep et al. 在实验中定量分析发现碳的气化速率正比于纳米颗粒的表面积，而不是金属-石墨界面面积，而且大的纳米颗粒蚀刻的长度比小的纳米颗粒更长。<sup>29</sup> 因此他们认为反应的速率受限反应步在纳米颗粒表面，而不在界面。

由此，他们提出了两种可能的机理：分子氢首先吸附在纳米颗粒表面，然后催化解离成氢原子。分解了的氢原子通过纳米颗粒表面或者内部扩散到金属-石墨界面处与边缘的碳原子结合最终生成甲烷。如果 AC 面的氢化速率大于 ZZ 面

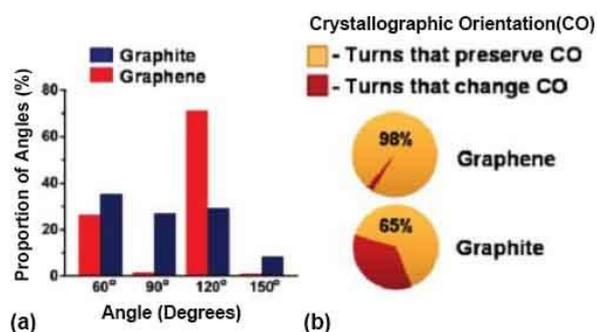


图 1.10 纳米颗粒切割石墨烯和石墨时偏转方向的对比。<sup>36</sup>

的氢化速率，那么就会形成各向异性的蚀刻。而整个反应的速率受限步是氢分子在表面的化学吸附和解离过程。这一机理也称为界面氢机理。另一种机理便是碳原子被纳米颗粒催化断开，溶解进入纳米颗粒，然后扩散到表面与表面的氢分子或者氢原子反应生成甲烷。其中碳原子在表面的氢化反应是整个过程的受限反应，即所谓的碳溶解机理。这两种机理都有令人不信服的地方。对于界面氢机理而言，氢原子对界面石墨烯边缘的饱和氢化将会导致金属纳米颗粒无法与石墨烯边缘充分接触。<sup>29</sup> 对于碳溶解机理而言，实验中快速冷却之后观察纳米颗粒，没有发现金属碳化物的存在。<sup>32</sup> 由此可见人们对切割的机理的认识还有待进一步认清。

### 1.4.3 金属纳米颗粒切割石墨烯机理的理论研究

早期的机理推测多是基于实验数据推测。近年来，有一些理论计算研究人员对这一问题进行了讨论。<sup>27,40</sup> Datta S. 等人采用液滴模型研究了纳米颗粒的移动速度。<sup>41</sup> 他认为颗粒的移动是融化了的颗粒在石墨烯和衬底上不同润湿行为差异以及界面处的表面能两个因素引起的。Lijie Ci 等人基于 DFT 计算的结果利用 KMC 模拟了纳米颗粒蚀刻石墨烯以及偏转的过程。<sup>34</sup> 为了解释切割的各向异性，Ma L. 等人计算了不同边界的 GNR 和不同金属表面接触时的界面形成能。<sup>42</sup> 类似地，Pizzocchero F. 也计算了 ZGNR 和 AGNR 裸露边界和氧原子饱和边界以及 CO 基团饱和边界与 Ag 表面的形成能。<sup>43</sup>

这些理论计算主要从形成能的角度来解释各向异性的问题，缺乏对切割过程的研究，无法知道切割的详细过程。在 Ma L. 的工作中，虽然有反应路径的计算，但反应路径的设计靠推测而来，计算出来的反应能垒很大。<sup>42</sup> 此外多数工作中，金属纳米颗粒采用的均是金属表面模型。这与高温条件下呈现半融化或者融化状态下的纳米颗粒相比太过简化。

## 1.5 本论文研究的目的和内容

石墨烯及石墨烯纳米条带的工业化制备是其在工业上广泛应用的首要前提。但是目前人们对其生长和切割的机理缺乏全面的理解。同时，金属表面和纳米颗粒异相催化是极其重要的化学反应，而且这类催化实验常常在高温下进行。理解这里的异相催化反应有助于增加人们对石墨烯生长和 GNR 制备机理的认识。对高温下纳米颗粒和金属表面的催化反应的直接模拟和相关过程的自由能计算并与零温下的计算结果进行对比能说明温度和熵在这类反应中的重要性，为今后类似研究提供参考。

本论文主要结合分子动力学模拟，第一性原理计算，自由能计算以及动力学蒙特卡洛方法对金属纳米颗粒切割石墨烯以及石墨烯 CVD 生长过程中甲烷在 Cu(111)表面脱氢的自由能计算的研究。本论文内容安排如下：

第二章介绍本论文使用到的多尺度模拟方法包括密度泛函理论，分子动力学模拟，自由能计算以及动力学蒙特卡洛方法；

第三章介绍金属纳米颗粒切割石墨烯的多尺度模拟研究；第四章介绍甲烷在 Cu(111)表面脱氢的自由能的计算；

第五章介绍镍单原子和二聚体在氮掺杂的石墨烯上的吸附和第六章介绍惰性气体在二氧化硅纳米孔中的吸附和扩散。这两个工作均是和实验研究人员合作，利用理论计算揭示更多的微观信息，帮助实验研究人员理解实验过程和结果。



## 第 2 章 多尺度模拟方法及自由能计算

### 2.1 多尺度模拟简介

随着计算机计算能力和计算方法的发展,理论计算已经成为和实验同等重要的研究手段。人们希望利用计算发现来指导实验,用实验来验证计算结果,二者相辅相成,帮助人们更好更快的理解和探索物质世界。但实验过程横跨了多个空间和时间尺度,是一个多尺度的行为,比如原子从飞秒的振动开始经过无数次的尝试直到宏观上达到秒的量级才能发生的化学反应。由于跨越的尺度间数量级差别太大,在现有的计算能力下,理论计算难以做到直接全面的模拟微观过程来获得宏观尺度的信息和数据。而且宏观尺度信息的获得也并不一定需要详细的微观过程的信息,这时微观过程的模型和计算可以简化。多尺度模拟(Multiscale Molding/Simulation)就是通过结合适用于不同时间和空间尺度下的计算方法得到的模拟结果来得到宏观过程的信息,已经被应用在物理,化学,生物,材料,工程等诸多领域。<sup>44-47</sup>比如美国于 2011 年发起的旨在结合理论计算和实验等多学科加速新材料发现和应用的**材料基因组计划**。

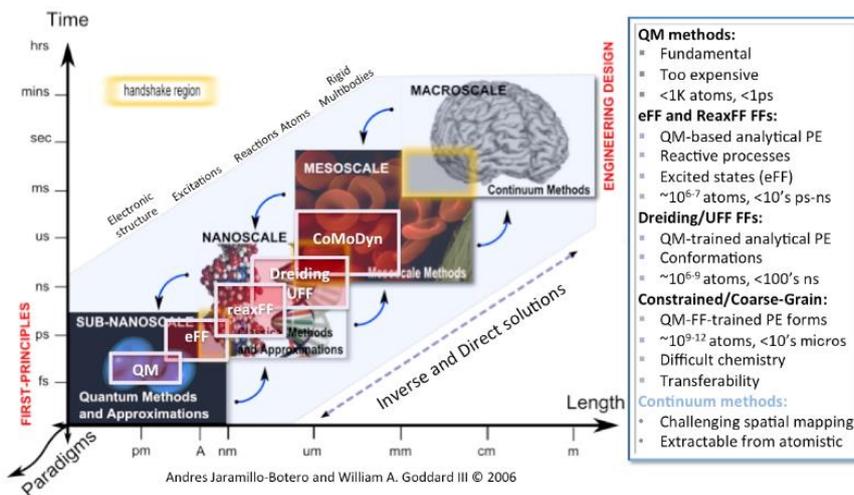


图 2.1 不同时空尺度下对应的模拟方法。(图片来源: <http://www.wag.caltech.edu/multiscale>)

多尺度模拟一般包含多个尺度,涵盖从最基本原子层级的量子力学方法,分子动力学到介观尺度的粗粒化模型,蒙特卡洛算法,最后到宏观尺度的连续体方法,如有限元等,如图 2.1 所示。根据不同尺度方法间结合的方式大致可以分为三类:连续的(sequential),并发(concurrent)/杂化(hybrid)和适用性(adaptive)的多尺

度模拟。<sup>48</sup> 连续多尺度模拟是指不同尺度的模拟方法从小尺度到大尺度依次独立进行,小尺度模拟的信息如结构,能量,参数等传递到下一个大尺度模拟中来实现不同尺度之间的结合,适用于对于不同尺度间耦合很弱的体系。并发或者杂化的多尺度模拟是指在一个模拟中体系的不同部分采用不同精度的计算方法,不同尺度间直接相互作用,比如常见的在模拟酶催化反应时,反应区域用量子力学描述,其他区域用经典力学描述。适应性多尺度模拟则是每个分子可以在模拟过程中适应性的在不同尺度的计算方法下动态变换。<sup>49</sup>

本论文关注的金属催化反应至少分为如图 2.2 所示的三个尺度。在微观尺度上,吸附物和催化剂以及吸附物和吸附物之间的相互作用决定了体系的势能面和反应过程的自由能和熵。这一尺度下的粗糙描述就是从反应物经过过渡态变成产物的自由能,常用基于量子力学的计算方法来确定这些反应过程的反应能垒。在介观尺度上,作为一个系综,所有吸附物种会按照一定的模式或者空间分布吸附在表面上。由于介观尺度远远大于这些空间分布的特征长度,所有物种的分布在介观尺度上就被平均了。同时由于反应的特征时间长度远远长于吸附物的振动,在介观尺度上吸附物是处于热平衡的状态。加上反应的发生可以看成是一个随机事件,可以认为是近似的马尔科夫过程。因此,结合微观尺度下各个过程的计算结果和反应速率常数利用动力学蒙特卡洛(kinetic Monte Carlo, kMC)方法来得到宏观的反应速率。在宏观尺度上,流场,温度和浓度场的梯度变化的尺度远远大于吸附物空间不均匀分布的特征长度。最后宏观尺度的速率可以通过计算所有反应区域的划分的分立小尺度区域(小尺度区域为介观尺度大小)的反应速率来得到。<sup>46</sup>

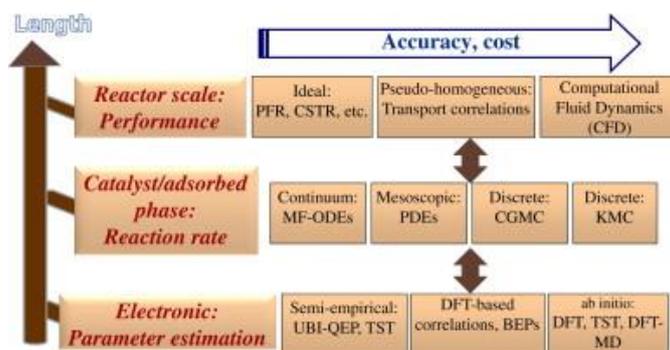


图 2.2 金属催化反应中三个尺度和每个尺度下可能的模型。<sup>46</sup>

图中方法的精度和计算花费从左到右依次增加。各个首字母缩写的含义如下: PRF, plug flow reactor; CSTR, continuously stirred tank reactor; ODE, ordinary differential equation; PDE, partial differential equation; CG-KMC, coarse-grained kinetic Monte Carlo; KMC, kinetic Monte Carlo; UBI-QEP, unity bond index-quadratic exponential potential; TST, transition state theory; DFT, density functional theory; GA, group additivity; BEP, Brønsted–Evans–Polanyi; QM/MM, quantum mechanics/molecular mechanics.

本论文中多尺度模拟采用的是连续模拟策略，而且只研究了微观和介观两个尺度。在微观尺度下的计算采用了基于密度泛函理论的第一性原理计算和基于经典力场和第一性原理的分子动力学模拟，在介观尺度下采用了 kMC 来计算反应的反应速率。本章接下来的内容是对本论文中所用到的方法进行介绍。

## 2.2 密度泛函理论

### 2.2.1 密度泛函理论诞生的背景

原理上，粒子之间的相互作用都可以用薛定谔方程来描述。但是对于多离子多电子的体系而言，直接精确求解薛定谔方程在目前看来是不可能的。在量子力学建立不久，D. R. Hartree, J. C. Slater, V.A. Fock 等人在上世纪二三十年代发展了求解多体不含时薛定谔方程的方法——Hartree-Fock (HF)理论。<sup>50</sup> 简单地以一个含有  $N$  个电子的原子体系为例，体系的哈密顿量  $\mathbf{H}$  可以写成下式(在本节中，除非额外说明，否则所有公式均采用原子单位):

$$\mathbf{H} = -\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 + \sum_i \frac{Z}{\vec{r}_i} + \frac{1}{2} \sum_{j \neq i} \sum_i \frac{1}{|\vec{r}_j - \vec{r}_i|} \quad (2.2.1)$$

其中  $\vec{r}_i$  和  $\vec{r}_j$  是第  $i$  和  $j$  个电子的空间位置， $Z$  为原子核所带电荷。考虑电子交换反对称性，体系状态波函数  $\psi$  表示为  $N$  个单电子波函数的 Slater 行列式的形式:

$$\psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \varphi_1(\vec{r}_1, s_1) & \varphi_1(\vec{r}_2, s_2) & \dots & \varphi_1(\vec{r}_N, s_N) \\ \varphi_2(\vec{r}_1, s_1) & \varphi_2(\vec{r}_2, s_2) & \dots & \varphi_2(\vec{r}_N, s_N) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \varphi_N(\vec{r}_1, s_1) & \varphi_N(\vec{r}_2, s_2) & \dots & \varphi_N(\vec{r}_N, s_N) \end{vmatrix} \quad (2.2.2)$$

其中  $\varphi_i(\vec{r}, s)$  为归一化了的自旋单电子波函数，。原子的最低能量就可以根据变分原理在正交约束下对单电子波函数变分求得。于是就得到了 Hartree-Fock 方程:

$$\left( -\frac{1}{2} \nabla^2 + \frac{Z}{\vec{r}} + \sum_j \int \frac{|\varphi_{j,s}(\vec{r}')|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' \right) \varphi_{i,s}(\vec{r}) - \sum_j \int \frac{\varphi_{i,s}(\vec{r}') \varphi_{j,s}^*(\vec{r}') \varphi_{j,s}(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \delta_{s_i s_j} d\vec{r}' = \varepsilon_{i,s} \varphi_{i,s}(\vec{r}) \quad (2.2.3)$$

总的 Hartree-Fock 能量  $E_{HF}$  为:

$$E_{HF} = -\frac{1}{2} \sum_s \sum_i \int \varphi_{i,s}^*(\vec{r}) \nabla^2 \varphi_{i,s}(\vec{r}) + \sum_s \sum_i \int \frac{Z}{|\vec{r}|} \varphi_{i,s}^*(\vec{r}) \varphi_{i,s}(\vec{r}) d\vec{r} \\ + \sum_s \sum_i \sum_{j \neq i}^N \int \int \frac{|\varphi_{j,s}(\vec{r}')|^2 |\varphi_{i,s}(\vec{r})|^2}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' d\vec{r} + E_X \quad (2.2.4)$$

$$E_X = -\frac{1}{2} \sum_s \sum_i \sum_{j \neq i} \int \int \frac{\varphi_{i,s}(\vec{r}') \varphi_{j,s}^*(\vec{r}') \varphi_{j,s}(\vec{r}) \varphi_{i,s}^*(\vec{r})}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' d\vec{r} \quad (2.2.5)$$

其中  $E_X$  为 Hartree-Fock 交换能。  $E_{HF}$  的前三项分别为总动能，电子-离子相互作用能以及经典库伦相互作用能。对于更为复杂的多原子多电子的分子和晶体体系，常采用绝热近似，非相对论近似以简化问题。初始单电子波函数常用原子轨道的线性组合。HF 理论对原子的电子结构描述较好，但严重低估了键能。后续发展的 post-HF 方法虽然可以达到很高的精确度，但也伴随着计算量的快速增加。通常 HF 的计算量与电子数目的增加是  $N^4$ ，而 post-HF 方法是呈现  $N^5$  甚至更多。

不同于 HF 以波函数为出发点，求解多电子相互作用的另一种策略是由 Thomas 和 Fermi 于 1927 年提出的基于电荷密度的思路。这样就可以将原本依赖  $3N$  个变量的波函数的问题转为研究只依赖 3 维的电荷密度。Thomas-Fermi 将原子近似描述成无相互作用的假想自由电子气，将电子的动能和交换作用能用电荷密度的泛函来表示。虽然很简单，但是 Thomas-Fermi 模型无法重现原子的壳层结构，计算不够精确，也无法描述分子，只能作为原子性质的粗糙估计。但它作为密度泛函理论先驱，意义非凡。<sup>51</sup>

### 2.2.2 密度泛函理论的基本介绍

1964 年 Hohenberg 和 Kohn 提出的两个定理 (HK 定理) 使密度泛函理论 (density functional theory, DFT) 有了坚实的物理基础。<sup>52</sup> 他们证明了：外势是电荷密度的唯一泛函，因此，多粒子的非简并基态也是密度的唯一泛函。同时他们还证明了对于任何外势  $V_{ext}$ ，都能定义普适的电子密度的能量泛函，而体系的精确基态能量就是泛函的全局极小值，与之对应的电荷密度就是基态的电荷密度。Levy 等人随后又对 HK 定理进一步推广到所有简并态。<sup>51</sup>

HK 定理提出一年之后，Kohn 和 Sham 就提出了一种构建能量泛函的方法。<sup>53</sup> Kohn 和 Sham 并没有直接求解多体相互作用体系，而是采用了一个非常奇妙的想法。他们用一组正交单电子波函数  $\varphi_i$  构建一个与真实体系具有同样电荷密度分布的无相互作用的参照体系。参照体系的总的电荷密度  $n(\vec{r})$  便为：

$$n(\vec{r}) = 2 \sum_s \sum_i |\varphi_{i,s}|^2 \quad (2.2.6)$$

总动能为:

$$T_0 = -\frac{1}{2} \sum_s \sum_i \int \varphi_{i,s}^*(\vec{r}) \nabla^2 \varphi_{i,s}(\vec{r}) \quad (2.2.7)$$

经典静电库伦相互能:

$$E_{\text{Hartree}}(n) = \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r})n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' d\vec{r} \quad (2.2.8)$$

此时, Kohn 和 Sham 将真实体系的基态能量泛函写成如下形式:

$$E_{KS}[n] = T_0[n] + \int V_{\text{ext}}(\vec{r})n(\vec{r})d\vec{r} + E_{\text{Hartree}}[n] + E_{XC}[n] \quad (2.2.9)$$

$$E_{XC}[n] = T[n] - T_0[n] + V_{ee} - E_{\text{Hartree}}[n] \quad (2.2.10)$$

其中 $T[n]$ 和 $V_{ee}$ 为真实体系的动能和电子-电子相互作用能。 $E_{KS}[n]$ 的前三项均为精确表达式,而未知的交换关联项 $E_{XC}[n]$ 只占总能的小部分。式子(2.2.9)按照变分原理便可以得到类似薛定谔方程的 Kohn-Sham 方程:

$$(H_{KS}^s - \varepsilon_i^s)\varphi_i^s(\vec{r}) = 0 \quad (2.2.11)$$

其中:

$$H_{KS}^s(\vec{r}) = -\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{KS}^s(\vec{r}) \quad (2.2.12)$$

$$\begin{aligned} V_{KS}^s(\vec{r}) &= V_{\text{ext}}(\vec{r}) + \frac{\delta E_{\text{Hartree}}(n)}{\delta n(\vec{r},s)} + \frac{\delta E_{XC}(n)}{\delta n(\vec{r},s)} \\ &= V_{\text{ext}}(\vec{r}) + \frac{1}{2} \int \frac{n(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} d\vec{r}' + V_{XC}^s(\vec{r}) \end{aligned} \quad (2.2.13)$$

方程(2.2.13)的求解可以通过自洽迭代进行,最后就可以得到基态能量,基态电荷密度,  $\varphi_i$ 即 Kohn-Sham (KS)轨道,体系的其他性质也就可以从中获得了。<sup>51,54-56</sup>

### 2.2.3 交换关联泛函

交换关联能 $E_{XC}[n]$ 的精确形式是未知的,但肯定的极其复杂的。但是想要利用 DFT 求解多体问题,确定 $E_{XC}[n]$ 的形式是前提,而且 $E_{XC}$ 决定了 DFT 的计算精度。因此发展移植性好,精度高的 $E_{XC}$ 泛函是 DFT 发展的一大挑战。

Kohn 和 Sham 在他们的早期工作中,考虑到固体常被认为接近均匀电子气的极限。而在这一极限下,交换关联效应呈现局域的特征。因此他们直接用具有同样电荷密度的均匀电子气的交换能密度和相关能密度作为体系的相应的值,从而得到 $E_{XC}[n]$ :

$$E_{XC}^{LSDA}[n^\uparrow, n^\downarrow] = \int d\vec{r} n(\vec{r}) [\varepsilon_X^{hom}(n^\uparrow(\vec{r}), n^\downarrow(\vec{r})) + \varepsilon_C^{hom}(n^\uparrow(\vec{r}), n^\downarrow(\vec{r}))] \quad (2.2.14)$$

早在 1930 年, Dirac 就已经提出了均匀电子气的交换能  $\varepsilon_X^{hom}$ , 而关联能  $\varepsilon_C^{hom}$  则可以用 Monte Carlo 的方法计算得到。这就是所谓的局域密度近似(local density approximation, LDA)。虽然 LDA 存在如高估许多分子的键能等缺点, 但其简单形式所取得的较好的效果鼓舞了人们进一步发展复杂些的近似泛函。<sup>57</sup>

考虑到绝大多数情况下电荷密度不是完全均匀的, 泛函中不仅要用到密度  $n(\vec{r})$ , 还有必要引入密度梯度  $\nabla n(\vec{r})$ 。Kohn 和 Sham 就建议考虑梯度展开近似 (gradient expansion approximation, GEA)。Herman 等人采用了这一建议, 将均匀电子气用无量纲的约化梯度  $x = |\nabla n|/n^{4/3}$  进行展开:

$$E_x^{GEA} = - \int n^{4/3} \left[ \frac{3}{4} \left( \frac{3}{\pi} \right)^{1/3} + \frac{7}{432\pi(3\pi^2)^{1/3}} x^2 + \dots \right] d\vec{r} \quad (2.2.15)$$

但是由于原子核分子密度变化缓慢, GEA 并没有比 LDA 有很大改进, 甚至会给出错误的结果。<sup>51</sup> 解决办法就是采用广义梯度近似 (generalized gradient approximation, GGA):

$$E_x^{GGA}[n, x] = \int n^{4/3} F(x) d\vec{r} \quad (2.2.16)$$

其中  $F(x)$  为约化密度梯度的函数。不同的 GGA 类型,  $F(x)$  的表达式不同。常见的 GGA 有 LYP 和 PBE。GGA 的成功激励了人们引入密度更高阶导数到泛函中。这就是所谓的 Meta-GGA。Sun J. et al. 发展的新的 Meta-GGA 泛函 SCAN 能够很好地描述多种类型的成键体系。<sup>58</sup>

在 HF 方法中, 交换能是精确的。最初 Axel Becke 建议泛函中应该加入一些 Hartree-Fock 交换能  $E_X^{HF}$  引入泛函, 与一些局域的密度泛函近似交换关联线性构建新的泛函, 即杂化泛函。而线性组合的系数可以利用实验数据进行拟合确定, 如常用的 B3LYP 泛函:

$$E_{XC}^{B3LYP} = 0.2E_X^{HF} + 0.8E_X^{LDA} + 0.72\nabla E_X^{B88} + 0.81E_X^{LYP} + 0.19E_C^{VWN} \quad (2.2.17)$$

除了以上介绍的 LDA, GGA 等泛函外, 还有一些针对色散和范德瓦尔斯力的修正。为了能够达到化学精度 (能量误差在 1kcal/mol 以内), Perdew 和 Schmidt 提出泛函不断发展的路线图——Jacob 阶梯 (Jacob's ladder)。<sup>59</sup> 发展精确, 同时又不会带来计算量巨大增加的泛函依然是发展 DFT 的一大挑战。

## 2.3 分子动力学模拟

### 2.3.1 分子动力学模拟介绍

实验中测量的体系通常含有非常多的原子或者分子。在统计力学里，实验观测的物理量，如温度，能量等都是系综微观量的统计平均值。对于三维空间中的含有  $N$  个全同粒子的正则系综，体系处于的微观态  $(\vec{r}^N, \vec{p}^N)$  的概率为：

$$p(\vec{r}^N, \vec{p}^N) = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \frac{\exp(-\beta E(\vec{r}^N, \vec{p}^N))}{Z} \quad (2.3.1)$$

$$Z = \frac{1}{N!} \frac{1}{h^{3N}} \int \int \exp(-\beta E(\vec{r}^N, \vec{p}^N)) d\vec{r}^N d\vec{p}^N \quad (2.3.2)$$

其中  $\beta = k_B T$ ，体系的宏观观测量  $\langle \mathbf{A} \rangle$  则为系综的统计平均：

$$\langle \mathbf{A} \rangle_{ensemble} = \frac{\int \int p(\vec{r}^N, \vec{p}^N) \mathbf{A}(\vec{r}^N, \vec{p}^N) d\vec{r}^N d\vec{p}^N}{\int \int p(\vec{r}^N, \vec{p}^N) d\vec{r}^N d\vec{p}^N} \quad (2.3.3)$$

因此要从微观量获得对应的宏观量，我们需要知道微观态的概率分布。在计算机模拟中，两种技术可以实现微观态的采样：蒙特卡洛模拟(Monte Carlo, MC)和分子动力学模拟(molecular dynamics, MD)。MD 是通过体系按照一定的运动方程随时间演化从而获得一系列构型的计算机模拟方法。相较于 MC，MD 模拟会产生一条轨迹，其中包含有体系的动力学性质，可以模拟动力学过程，如输运，对微扰的时间响应，相变，流变等等。体系的宏观观测量  $\langle \mathbf{A} \rangle$  可以表示为观测量  $\mathbf{A}$  的时间平均：

$$\langle \mathbf{A} \rangle_{time} = \lim_{T \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int \mathbf{A}(\vec{r}^N(t), \vec{p}^N(t)) dt \approx \frac{1}{M} \sum_M \mathbf{A}(\vec{r}^N, \vec{p}^N) \quad (2.3.4)$$

其中  $M$  为 MD 模拟中获得的构型数目， $T$  为模拟时间。在各态历经假设成立的前提下， $\langle \mathbf{A} \rangle_{ensemble} = \langle \mathbf{A} \rangle_{time}$ 。虽然各态历经难以真正实现，但在大多数情况下，体系的基态构型对观测量贡献占绝大部分，因此可以认为二者近似相等。因此，在 MC 方法提出不久之后，Fermi, Pasta 和 Ulam 就开始用数值方法研究一维非谐晶体的动力学。1956 年 Alder 和 Wainwright 模拟了硬球模型的相变。这是第一个正式的 MD 模拟，从此拉开了对真实体系进行 MD 模拟的序幕。<sup>60,61</sup>

MD 模拟中体系随时间演化的运动方程可以是牛顿方程，拉格朗日方程或者哈密顿方程，三者等价，通常为牛顿方程：

$$M_i \ddot{\vec{r}} = -\nabla V(\vec{r}) \quad (2.3.5)$$

根据(2.21)式中  $V$  的计算方法，MD 可以分为经典和第一性的(*ab initio* MD, AIMD)

分子动力学。在经典 MD 中， $V$  根据一定模型得到的解析函数来描述体系的能量，而 AIMD 中， $V$  则是根据电子结构计算来得到体系的能量。AIMD 又可以按照电子和核演化的处理方式分为 Born-Oppenheimer MD (BOMD)，Ehrenfest MD 和 Car-Parrinello (CPMD)。本论文中的 MD 模拟均为 BOMD。由于经典 MD 中  $V$  为解析函数，计算速度快，可用于大体系的 MD 模拟中。但经典 MD 无法精确计算如化学反应，极化效应等问题，需要采用 AIMD。

MD 模拟中对牛顿运动方程在一定的初始条件和边界条件下进行积分就能得到连续变化的一系列构型，也就是轨迹。所以在 MD 模拟开始的之前，要给定初始构型和初始速度。初始构型可以从实验数据，晶体结构数据库，之前的模拟得到的结构等方式获得。初始速度可以人为设定，随机设置或者更常用的利用随机数产生在一定温度下符合麦克斯韦-玻尔兹曼速度分布律的速度分布。在 MD 模拟中，通常需要建立一个模拟盒子用来定义边界，采用的边界条件有周期性边界条件和非周期性边界条件。在周期性边界条件下，盒子内的原子会受到近邻镜像盒子里镜像原子的相互作用，当盒子中的原子穿过边界离开盒子，原子坐标将被折叠回盒子里，相当于它的镜像原子从相反方向进入盒子。这样就能用较小数目的原子来模拟周期性无限大的体系，比如晶体。对于某些体系，如团簇，液滴，非均匀系统等，常常采用非周期性体系。有时也会采用在某些方向时周期性，其他方向为非周期性的混合边界条件。<sup>60-62</sup>

由于 MD 模拟中通常包含大量的原子，原子之间的相互作用又因不同时刻原子位置的不同而不同，原子之间的运动互相耦合，这样的多体问题的积分无法解析求解。因此牛顿运动方程的积分只能通过有限差分方法数值求解。整个求解的思路是：将整个模拟时间划分成许多非常小的时间段，每段时长  $\delta t$ ，求出  $t$  时刻每个原子所受到的力，得到每个原子的加速度。假设在  $\delta t$  时间内，原子受到的力不变，结合原子在  $t$  时刻的位置，速度和加速度，就能得到原子在  $t + \delta t$  时刻的新位置和新速度。如此不断重复更新原子的位置和速度，从而得到一条轨迹。目前有许多算法来更新位置和速度，所有算法都假设原子的位置和运动状态可以对时间进行泰勒展开，常用的有 Verlet 算法，蛙跳算法(leap-frog)，Velocity Verlet 算法，预测-校正方法等等。<sup>61</sup> 以 Velocity-Verlet 算法为例：

$$\vec{r}(t + \delta t) = \vec{r}(t) + \delta t \vec{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \vec{a}(t) \quad (2.3.6)$$

$$\vec{v}(t + \delta t) = \vec{v}(t) + \frac{1}{2} \delta t [\vec{a}(t) + \vec{a}(t + \delta t)] \quad (2.3.7)$$

$\delta t$  叫做时间步长。 $\delta t$  的取值与体系的温度，力场的类型有关系。

MD 模拟中通常包含大量原子，而且处于一定的环境下。体系与环境的相互作用也会影响体系内原子的运动状态。所以 MD 模拟中非常重要的一部分是系

综的实现。除了巨正则系综需要考虑粒子源，常用系综的实现主要是恒温器和恒压器的控制。主要的实现思路有：标度体系的某些物理量，如速度，温度，体积等；在牛顿运动中引入随机运动或者将温度或者压强作为新的项引入到拉格朗日运动方程。比如 Berendsen 恒温器<sup>63</sup>在每一步标度温度，温度变化率与当前温度和目标温度的差成正比，使温度  $e$  指数衰减：

$$\frac{dT}{dt} = \tau^{-1}[T_0 - T(t)], \quad \tau^{-1} = \frac{2C_V\tau_T}{N_f k_B} \quad (2.3.8)$$

$\tau$  是一个时间量纲的物理量，表示与热源的耦合的强度。 $\tau$  越小，耦合越强，温度越快接近目标温度，反之则耦合越弱，恒温所需时间就越长。Langevin 和 Andersen 恒温器则属于第二种。在 Andersen 恒温器中，每一步中一部分原子被随机选中，然后重新分配从目标温度下麦克斯韦速度分布律中产生的新速度。常用的恒温器是 Nosé-Hoover 和 Nosé-Hoover-chain 恒温器。<sup>64,65</sup> 在 Nosé-Hoover 恒温器中，外部热源作为一个额外的自由度  $s$  被引入到拉格朗日方程中：

$$\mathcal{L}_{\text{Nosé}} = \sum_{i=1}^N \frac{m_i}{2} s^2 \ddot{\mathbf{r}}_i^2 - \mathbf{V}(\mathbf{r}^N) + \frac{Q}{2} \dot{s}^2 - g k_B T \ln s \quad (2.3.9)$$

其中  $Q$  为外部自由度的有效质量， $g$  为体系的自由度。经过推导最后可以得到体系的运动方程：

$$\begin{aligned} \frac{d\mathbf{r}_i}{dt} &= \frac{\mathbf{p}_i}{m_i}, & \frac{d\mathbf{p}_i}{dt} &= -\frac{\partial \mathbf{V}(\mathbf{r}^N)}{\partial \mathbf{r}_i} - \xi \mathbf{p}_i, & \frac{d \ln s}{dt} &= \xi \\ \frac{d\xi}{dt} &= \left( \sum_i \mathbf{p}_i^2 / (m_i s^2) - g k_B T \right) / Q \end{aligned} \quad (2.3.10)$$

对应的恒压器控制算法有 Andersen, Berendsen, Hoover 和广泛使用的 Parrinello-Rahman 恒压器。

在 MD 模拟中，也常常需要约束某些自由度，如固定两个原子之间的距离 (constrained MD)。实现约束的常见算法有 SHAKE<sup>66</sup> 和 RATTLE 算法。以 SHAKE 算法为例，约束项被加入到运动方程中：

$$M_i \ddot{\mathbf{r}}^N = -\nabla \left[ \mathbf{V}(\mathbf{r}^N) - \sum_{k=1}^{N_c} \lambda_k(t) \sigma_k(\mathbf{r}^N) \right] \quad (2.3.11)$$

其中  $\lambda_k$  为未知的拉格朗日乘子， $N_c$  为约束的数目， $\sigma_k(\mathbf{r}^N)$  为第  $k$  个约束的约束方程，是原子坐标的函数。如约束为固定  $i, j$  两个原子的键长为  $d$ ，则  $\sigma(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) = \mathbf{r}_{ij}^2 - d^2$ 。每个约束的  $\lambda$  的获得需要通过自洽迭代获得。

### 2.3.2 力场

在上节已经提到 MD 中的势能面可以从经典的解析函数计算而来，也可以通过第一性计算方法获得。体系中原子之间的相互作用用解析函数表达也叫做势函数或者力场(force field, FF)。基于波恩-奥本海默近似，力场中电子的运动被忽略，只考虑原子核的运动，电荷被附加在原子上，原子和原子之间的键用硬棍模型表示。势函数按照不同形式可以分为对势和多体势。对势是指原子之间的相互作用只和两个原子的空间坐标相关，与其他粒子无关，比如常见的 Lennard-Jones(LJ)和 Morse 势，适用于相互作用较弱的气体等体系。多体势则是原子之间的相互作用和近邻的原子有关，如常用于模拟金属体系的 embedded atomic method(EAM)和 modified EAM(MEAM)等等。不同体系有不同适用的力场。分子体系常用分子力场(molecular mechanics,MM)来描述分子内的相互作用。在大多数分子力场中，体系的能量被分成两大类：成键和非键相互作用：

$$E_{tot} = E_{bonded} + E_{nonbonded} \quad (2.3.12)$$

而成键相互作用又可以分为两体相互作用的键项，三体的键角项，四体的二面角项等等；非键相互作用主要是静电库伦和范德瓦尔斯(van de Waals,vdW)相互作用：

$$E_{bonded} = E_{bond} + E_{angle} + E_{dihedral} + \dots \quad (2.3.13)$$

$$E_{nonbonded} = E_{Coul} + E_{vdw} \quad (2.3.14)$$

不同的分子力场每一项的具体表达形式可能不同。以常用于模拟生物体系的 CHARMM 力场为例<sup>67</sup>：

$$E = \sum_{bonds} K_b(b - b_0)^2 + \sum_{angles} K_\theta(\theta - \theta_0)^2 + \sum_{dihedrals} K_\phi(1 + \cos(n\phi - \delta))^2 + \sum_{improper\ dihedrals} K_\varphi(\varphi - \varphi_0)^2 + \sum_{Urey-Bradley} K_{UB}(r_{1,3} - r_{1,3;0})^2 + \sum_{nonbonded\ pairs} \left\{ \frac{q_i q_j}{4\pi D r_{ij}} + \epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{R_{min,ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left( \frac{R_{min,ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \right\} \quad (2.3.15)$$

式(2.3.15)中各项分别为键项，键角项，二面角项，非平面弯曲项，键角中两个非成键原子引起的键角变化项，这是一项交叉项，以及最后两项非键相互作用项，静电和 vdW 相互作用项。每一项中均含有一些参数，如 $K_b$ ， $b_0$ ， $K_\theta$ ， $\theta_0$ ， $R_{min,ij}$ 等。不同局域化学环境下，原子的键的类型，键角类型等不同，如与 H 成键和与 C 成键的 O 就属于不同类型 O 原子，对应的项的参数也就不同。原子，键，键

角，二面角等结构信息和他们对应的类型在给定的初始结构中都要表示出来。力场的参数也需要在相应文件中给定。这些参数决定了力场对势能面描述的精确与否，通常通过拟合实验和第一性计算的数据获得。

势函数的计算是 MD 模拟中的重要计算步骤。在计算势能的时候，需要确定每个原子与之存在相互作用(特别是非键相互作用)的原子。通过设置截断半径，在目标原子截断半径内的那些原子就是与目标原子存在相互作用的原子。由于 MD 中原子在一步里的移动很小，与原子存在相互作用的原子在连续的两步中常常不会有太大的差异，所以没有必要在每个计算步都去遍历所有原子以判断原子是否在目标原子截断半径之内。建立近邻列表(neighbor list, NL)是一种避免这种不必要的计算的方法。Verlet NL 是常见的 NL 建立方法。假设力场的截断半径为  $r$ ，那么 Verlet NL 会存储每个原子( $r + \delta r$ )的半径范围内的原子。NL 会在模拟了一定的步数之后进行更新。对于长程相互作用，如静电相互作用，能量随距离衰减很慢，截断半径比较大。为了加快这类相互作用的计算，常常采用 Ewald 求和，particle-particle particle mesh(PPPM)<sup>68</sup> 等算法。

### 2.3.3 反应力场

本论文关注的是化学反应的模拟。传统分子力场由于固定的分子连通性，固定的电荷等因素无法模拟化学反应，相变等涉及成键和断键的过程。虽然有一些多体势如 environment-dependent interaction potential<sup>69</sup> 可以用来描述一些相变等过程，但更多的是采用基于键级概念发展而来的力场。<sup>70</sup> 从早期的 reactive empirical bond order(REBO)，Stilinger-Weber(SW)势，Abell-Tersoff 势到加入 vdW 相互作用的 AIREB，这些力场主要用于描述共价体系，比如碳，硅等，缺少静电相互作用项。目前主流描述化学过程，特别是含有金属的体系的力场为 reactive force field(ReaxFF)<sup>71</sup> 和 charged optimized many-body(COMB)<sup>72</sup>。虽然两者的势函数形式相差很大，但是有两个共同的基本概念：自洽的电荷平衡和键级。COMB 力场将体系能量分为自能项，相互作用项以及键项，每一项都是电荷和原子坐标的函数，更多的侧重异质结构，界面的模拟。<sup>72</sup>ReaxFF 则更为侧重模拟化学反应过程，如金属催化反应等，已发展了多种体系的力场参数。<sup>73</sup> 本论文也是采用的 ReaxFF 力场来模拟镍纳米颗粒切割石墨烯。

ReaxFF 力场把体系的能量分成了<sup>71</sup>：

$$E_{system} = E_{bond} + E_{over} + E_{under} + E_{val} + E_{pen} + E_{tor} + E_{conj} + E_{vdW} + E_{Coulomb} \quad (2.3.16)$$

其中各项分别为键项，针对配位数高估了的原子的修正项，针对配位数低估了的原子的修正项，角项，针对角中共享一个原子的双键的能量补偿项，二面角项，

共轭项和 vdW 和库伦项。成键项的每一项都是键级的函数，公式异常复杂，参数众多。键级则又是原子坐标的函数：

$$BO_{ij} = BO'_{ij} \cdot f_1(\Delta'_i, \Delta'_j) \cdot f_4(\Delta'_i, BO'_{ij}) \cdot f_5(\Delta'_j, BO'_{ij}) \quad (2.3.17)$$

$$BO'_{ij} = \exp \left[ p_{bo,1} \left( \frac{r_{ij}}{r_0} \right)^{p_{bo,2}} \right] + \exp \left[ p_{bo,3} \left( \frac{r_{ij}^\pi}{r_0} \right)^{p_{bo,4}} \right] + \exp \left[ p_{bo,5} \left( \frac{r_{ij}^{\pi\pi}}{r_0} \right)^{p_{bo,6}} \right] \quad (2.3.18)$$

$$f_1(\Delta'_i, \Delta'_j) = \frac{1}{2} \cdot \left( \frac{Val_i + f_2(\Delta'_i, \Delta'_j)}{Val_i + f_2(\Delta'_i, \Delta'_j) + f_3(\Delta'_i, \Delta'_j)} + \frac{Val_j + f_2(\Delta'_i, \Delta'_j)}{Val_j + f_2(\Delta'_i, \Delta'_j) + f_3(\Delta'_i, \Delta'_j)} \right) \quad (2.3.19)$$

$$f_2(\Delta'_i, \Delta'_j) = \exp(-\lambda_1 \cdot \Delta'_i) + \exp(-\lambda_1 \cdot \Delta'_j) \quad (2.3.20)$$

$$f_3(\Delta'_i, \Delta'_j) = \frac{1}{\lambda_2} \cdot \ln \left\{ \frac{1}{2} \cdot [\exp(-\lambda_2 \cdot \Delta'_i) + \exp(-\lambda_2 \cdot \Delta'_j)] \right\} \quad (2.3.21)$$

$$f_4(\Delta'_i, BO'_{ij}) = \frac{1}{1 + \exp[-\lambda_3 \cdot (\lambda_4 \cdot BO'_{ij} \cdot BO'_{ij} - \Delta'_i) + \lambda_5]} \quad (2.3.22)$$

$$f_5(\Delta'_j, BO'_{ij}) = \frac{1}{1 + \exp[-\lambda_3 \cdot (\lambda_4 \cdot BO'_{ij} \cdot BO'_{ij} - \Delta'_j) + \lambda_5]} \quad (2.3.23)$$

$$\Delta'_i = \sum_{j=1}^{nbond} BO'_{ij} - Val_i \quad (2.3.24)$$

由于 ReaxFF 力场中成键项公式多且复杂，就不一一列举。在 ReaxFF 力场中，vdW 和库伦相互作用均采用屏蔽了的短程作用形式：

$$E_{vdw} = D_{ij} \cdot \left\{ \exp \left[ \alpha_{ij} \cdot \left( 1 - \frac{f_{13}(r_{ij})}{r_{vdw}} \right) \right] - 2 \cdot \exp \left[ \frac{1}{2} \cdot \alpha_{ij} \cdot \left( 1 - \frac{f_{13}(r_{ij})}{r_{vdw}} \right) \right] \right\} \quad (2.3.25)$$

$$f_{13}(r_{ij}) = \left[ r_{ij}^{\lambda_{29}} + \left( \frac{1}{\lambda_\omega} \right)^{\lambda_{28}} \right]^{1/\lambda_{28}}, \quad E_{coul} = C \cdot \frac{q_i \cdot q_j}{[r_{ij}^3 + (1/\gamma_{ij})^3]^{1/3}} \quad (2.3.26)$$

原子的电荷通过 Electron Equilibration Method(EEM)计算得来。由于 ReaxFF 力场公式复杂，在偏离平衡位置附近，力的连续性较差(如图 2.3 所示)，所以 MD 模拟中采用的时间步长比传统的力场采用的步长要小，一般小于 1fs。加上每一步都需要计算原子之间的联通，所以 ReaxFF 力场比传统力场计算量更大，更加费时。

值得一提的是，随着机器学习的兴起，它在化学领域也开始了越来越多的应用。其中一个重要的应用就是用机器学习方法来拟合粒子相互作用的势能面，而且具有很高的精确度，如神经网络势<sup>74</sup>。个人认为这是一个值得关注的领域，也需要越来越多的将其应用不同体系以便人们更加了解它的优势和限制。

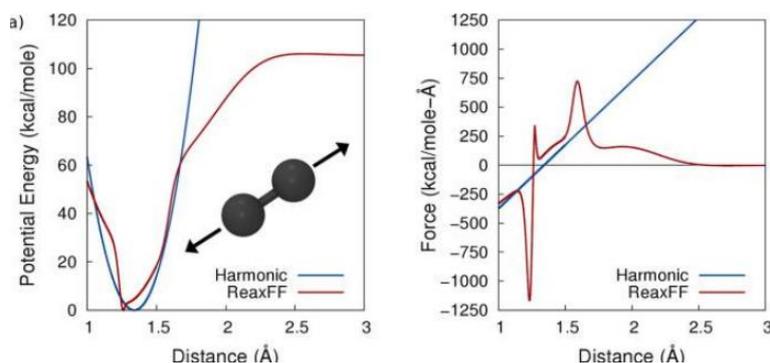


图 2.3 谐振子势函数和 ReaxFF 力场描述下碳-碳双原子体系的能量(左图)和力(右图)随 C-C 键长的变化。<sup>130</sup>

## 2.4 自由能计算

自由能是物理和化学领域一个重要的概念，可以用来描述体系的稳定性，判断反应是否能够发生等问题，在小分子的溶剂化，配体与蛋白，核酸等有机体的结合，溶液和酶中反应的环境效应等等物理化学生物领域具有重要的应用。因此自由能的计算作为一个非常基本的问题被人们一直研究和发展。在统计力学中，正则系综下的自由能可以被表示为：

$$F = -k_B T \ln Z = -k_B T \ln \left\{ \frac{1}{h^{3N} N!} \iint \exp[-k_B T H(\vec{r}^N, \vec{p}^N)] d\vec{p} d\vec{r} \right\} \quad (2.4.1)$$

原理上(2.4.1)式可以通过 MC 或者 MD 采样积分计算得到。但是直接计算配分函数  $Z$  只对非常小的体系可行。当体系含有非常多自由度的时候，上述积分就难以收敛。本论文采样的自由能计算方法都是基于 MD 模拟，所以我们不讨论基于 MC 计算自由能的方法。从(2.4.1)公式中，我们可以发现高能构型对自由能贡献很大。但是高能构型在普通的 MD 或者 MC 模拟中非常难被采样到，需要使用特别的技术才能对重要区域进行足够多的采样。<sup>61</sup> 由于很多时候，我们更关注的是两个构型之间自由能差，所以我们可以通过对(2.4.1)进行一定的变换，从而绕过对配分函数的计算：

$$\Delta F = F_B - F_A = -k_B T (\ln Z_A - \ln Z_B) = -k_B T \ln \frac{Z_A}{Z_B} \quad (2.4.2)$$

另外，微观态的概率可以表示为：

$$\rho(\vec{r}^N, \vec{p}^N) = \frac{1}{h^{3N} N!} \frac{\exp[-k_B T H(\vec{r}^N, \vec{p}^N)]}{Z} \quad (2.4.3)$$

所以(2.4.2)式又可以改写为：

$$\Delta F = -k_B T \ln \frac{\rho_A}{\rho_B} \quad (2.4.4)$$

除了直接自由能外，还有一种办法是先求出自由能的梯度：

$$\frac{dF}{d\xi} = -k_B T \frac{1}{Z} \frac{\partial Z}{\partial \xi} \quad (2.4.5)$$

结合(2.4.1)式，便可以得到：

$$\frac{dF}{d\xi} = \left\langle \frac{\partial H}{\partial \xi} \right\rangle_{\xi} \quad (2.4.6)$$

$\xi$ 通常为原子坐标的函数，此时 $F$ 也常被称为 potential of mean force，最后对 $\xi$ 积分便可以得到对应的自由能差了：

$$\Delta F = \int_{\xi_A}^{\xi_B} \frac{dF}{d\xi} d\xi \quad (2.4.7)$$

许多自由能计算方法便是基于式子(2.4.2)，(2.4.4)和(2.4.7)。

自由能计算的方法纷繁多样，但不同方法的主要不同之处在于采样方法的差异和自由能的计算方式两个方面。<sup>129</sup> 自由能的计算大致可以分为基于概率和直方图两种方法，<sup>78,79</sup> 如权重直方图分析法<sup>75</sup>(Weight Histogram Analysis Method, WHAM)，基于微扰理论的方法，如 Free Energy Perturbation(FEP)方法，基于非平衡方法，如 Steered MD(SMD)，Jarzynski 不等式，基于求梯度并积分的方法，如 Thermodynamic Integration(TI)<sup>76</sup>，Adaptive Biasing Force(ABF)方法，以及基于适应性的方法，如 Metadynamics(MetaD)<sup>77</sup>。为了能够尽可能的实现均匀的采样，人们发展了不同的增强采样的方法，如改变自由能面的途径，像 hyperdynamics<sup>80</sup>，MetaD 等；交换构型的途径，如并行退火(Parallel Tempering)或者副本交换(Replicate Exchange)；改变概率分布实现非玻尔兹曼采样的途径，如多正则系综(Multicanonical Sampling)，伞形采样(Umbrella Sampling, UP)<sup>81</sup>等等。<sup>79</sup> 由于自由能计算方法不断发展，无法一一介绍所有方法。在本论文中，我们采用了 TI, UP 和 MetaD 方法计算自由能，所以我们只对这三种方法进行介绍。这三种方法有一个共同点：他们都需要定义描述反应过程的序参数 $\xi$ 。反应过程可以用 $\xi$ 来描述，如用两个原子之间的距离 $r$ 作为反应序参量来描述原子的断键和成键过程。对于复杂过程，有时序参数的选择是非常困难的，而且计算量随着序参数的增加而增加，这也是他们这类方法相较于基于温度的自由能计算方法的一个劣势。

### 2.4.1 热力学积分

TI 方法计算自由能是基于公式(2.36)和(2.37)得来。系综的采样是通过约束分子动力学实现：在整个反应过程取不同的 $\xi_0$ ，在每个约束 MD 中 $\xi$ 约束在对应的

$\xi_0$ ，这样我们就可以沿着整个反应路径采样。如果将约束 MD 的拉格朗日方程表示为：

$$\mathcal{L}^* = \mathcal{L} + \lambda_\xi(\xi - \xi_0) \quad (2.4.8)$$

其中  $\mathcal{L}$  为非约束 MD 的拉格朗日方程， $\lambda_\xi$  为约束方程的拉格朗日乘子。经过复杂的推导可得约束系综下的自由能的梯度：

$$\left(\frac{dF}{d\xi}\right)_\xi = \left\langle \frac{\partial H_\xi}{\partial \xi} \right\rangle_\xi = \left\langle \lambda_\xi + \frac{k_B T}{2Z_\xi^2} \sum_{i,j} \frac{\partial \xi}{\partial \vec{r}_i} \cdot \frac{\partial^2 \xi}{\partial \vec{r}_i \partial \vec{r}_j} \cdot \frac{\partial \xi}{\partial \vec{r}_j} \right\rangle_\xi \quad (2.4.9)$$

其中  $\langle \dots \rangle_\xi$  表示在约束系综下求平均， $Z_\xi$  称为质量度规张量：

$$Z = \sum_{i=1}^N \frac{1}{m_i} \left( \frac{\partial \xi}{\partial \vec{r}_i} \right)^2 \quad (2.4.10)$$

如果存在  $n$  个自由度的约束，

$$\left(\frac{dF}{d\xi_k}\right)_\xi = \left\langle \lambda_{\xi_k} + \frac{k_B T}{2|Z_\xi|} \times \sum_{j=1}^{j=n} (Z_\xi^{-1})_{kj} \times \left\{ \sum_i^N \frac{\partial \xi_j}{\partial \vec{r}_i} \cdot \frac{\partial |Z_\xi|}{\partial \vec{r}_i} \right\} \right\rangle_\xi \quad (2.4.11)$$

$$Z_{\alpha\beta} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{m_i} \frac{\partial \xi_\alpha}{\partial \vec{r}_i} \cdot \frac{\partial \xi_\beta}{\partial \vec{r}_i}, \quad \alpha = 1, \dots, n \quad \beta = 1, \dots, n \quad (2.4.12)$$

加上物理量  $a$  在非约束系综下的平均值  $\langle a(\xi) \rangle$  可以通过约束系综得到：

$$\langle a(\xi) \rangle = \frac{\langle |Z|^{-1/2} a(\xi) \rangle_\xi}{\langle |Z|^{-1/2} \rangle_\xi} \quad (2.4.13)$$

因此结合公式(2.42)和(2.43)我们可以得到非约束系综下的自由能梯度，最后对自由能梯度进行积分便可以得到最后所需的自由能差。对于常用的以两个原子的距离作为  $\xi$ ，即

$$\xi = d_{ij} = \sqrt{(x_i - x_j)^2 + (y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2} \quad (2.4.15)$$

这时，

$$Z_\xi = \left( \frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_j} \right) \quad (2.4.16)$$

因此，

$$\frac{dF}{d\xi} = \langle \lambda \rangle_\xi \quad (2.4.17)$$

只要在约束系综中对拉格朗日乘子进行加和平均即可，而拉格朗日乘子又可以在约束 MD 中通过 SHAKE 算法求得。<sup>76,82</sup>

### 2.4.2 伞形采样

伞形采样(Umbrella Sampling, UP)是一种通过施加偏置势来改变势能面从而实现非玻尔兹曼采样,同时基于概率来进行自由能计算的经典方法。<sup>81</sup>和 TI 方法一样,UP 方法也需要事先选定一个或者多个序参数或者说反应坐标 $\xi$ 来描述反应过程,并沿着反应坐标选取一系列的值 $\xi_i$ ——常常也叫做取一系列的窗口,然后在 $\xi_i$ 邻近区域进行采样。但不同于 TI 方法中采用约束的方式,UP 方法通过施加偏置势 $\omega_i$ 来实现在不同能量区域的采样。所以和 TI 一样,UP 也可以同时进行多个窗口下的模拟,从而“并行”的计算,减少模拟时间。虽然加偏置势可以实现目标区域的采样,但同时也引入一个问题,那就是如何从加了偏置势的模拟中得到没有加偏置势情况下的自由能。<sup>83</sup>

假设加了偏置势之后,体系哈密顿量表示为:

$$H^b(\vec{r}^N, \vec{p}^N) = H^u(\vec{r}^N, \vec{p}^N) + \omega_i(\xi) \quad (2.4.18)$$

上标  $b$  表示偏置,  $u$  表示无偏置。无偏置模拟中,体系处于 $\xi$ 的概率为:

$$p_i^u(\xi) = \frac{\iint \exp(-\beta H^u(\vec{r}^N, \vec{p}^N)) \delta[\xi'(\vec{r}^N) - \xi] d\vec{r}^N d\vec{p}^N}{\iint \exp(-\beta H^u(\vec{r}^N, \vec{p}^N)) d\vec{r}^N d\vec{p}^N} \quad (2.4.19)$$

其中 $\beta = 1/(k_B T)$ 。同理,对于偏置模拟中,体系处于 $\xi$ 的概率为:

$$\begin{aligned} p_i^b(\xi) &= \frac{\iint \exp\{-\beta[H^u(\vec{r}^N, \vec{p}^N) + \omega_i(\xi'(\vec{r}^N))]\} \delta[\xi'(\vec{r}^N) - \xi] d\vec{r}^N d\vec{p}^N}{\iint \exp\{-\beta[H^u(\vec{r}^N, \vec{p}^N) + \omega_i(\xi'(\vec{r}^N))]\} d\vec{r}^N d\vec{p}^N} \\ &= \exp[-\beta\omega_i(\xi)] \times \frac{\iint \exp\{-\beta[H^u(\vec{r}^N, \vec{p}^N)]\} \delta[\xi'(\vec{r}^N) - \xi] d\vec{r}^N d\vec{p}^N}{\iint \exp\{-\beta[H^u(\vec{r}^N, \vec{p}^N) + \omega_i(\xi'(\vec{r}^N))]\} d\vec{r}^N d\vec{p}^N} \end{aligned} \quad (2.4.20)$$

结合上式,可得:

$$\begin{aligned} p_i^u(\xi) &= p_i^b(\xi) \times \exp[\beta\omega_i(\xi)] \times \frac{\iint \exp\{-\beta[H^u(\vec{r}^N, \vec{p}^N) + \omega_i(\xi')]\} d\vec{r}^N d\vec{p}^N}{\iint \exp\{-\beta[H^u(\vec{r}^N, \vec{p}^N)]\} d\vec{r}^N d\vec{p}^N} \\ &= p_i^b(\xi) \times \exp[\beta\omega_i(\xi)] \times \langle \exp[-\beta\omega_i(\xi'(\vec{r}^N))] \rangle \end{aligned} \quad (2.4.21)$$

所以未加偏置势的体系的自由能可以表示为:

$$F_i(\xi) = -k_B T \ln p_i^b(\xi) - \omega_i(\xi) + f_i \quad (2.4.22)$$

其中 $f_i = -k_B T \ln \langle \exp[-\beta\omega_i(\xi'(\vec{r}^N))] \rangle$ 。上式中, $p_i^b(\xi)$ 可以由加了偏置的 MD 模拟得到, $\omega_i(\xi)$ 为常数, $f_i$ 是未加偏势的系综平均值,是未知的一项。对于 $f_i$ 的求解可以通过权重直方图分析法(WHAM)<sup>75</sup>或者伞形积分法(Umbrella Integration, UI)<sup>84</sup>等方法求得。其中常用的 WHAM 方法是通过迭代以减小 $p_i^u(\xi)$ 的误差直至收敛得到最后的结果。WHAM 和 UI 方法都要求相邻窗口的采样要有重叠。而这

就要求偏置势需要不断尝试调整以得到较好的采样。后续人们也发展了适应性偏置势的算法，在 MD 过程中，偏置势会不断调整以实现均匀的采样。

### 2.4.3 Metadynamics

自 2002 年 Liao 提出 metadynamics (MetaD) 以来,<sup>77</sup> 它就取得了非常大发展。不仅衍生出了许多变种方法，同时也与其他自由能计算方法结合起来，与 local elevation, Wang-Landau 等方法联系紧密。MetaD 最根本的思路就是通过施加时间依赖的偏置势使体系能够跨越能垒，从而实现均匀采样。在 MetaD 中，偏置势采用的是一些序参量的高斯函数的形式。这些序参量也称为 Collective Variables (CVs)。MetaD 的计算效率和准确度都严重依赖 CVs 的选择。理想的 CVs 应该能够区分反应的初态，末态以及中间态；要能包含难以采样到的慢的自由能的变化；CVs 的数目不可以太多，一般在 1-3 个范围内。<sup>85,86</sup> 对于复杂的体系，非常难选择出好的 CVs，虽然也有一些方法可以用来找出好的 CVs，如主成分分析 (principal component analysis), Path CVs。常用的 CVs 有键长，键角，二面角，配位数，回转半径，氢键数目等等原子坐标的函数。假设 MetaD 模拟中取了  $d$  个 CVs:

$$S(\vec{r}^N) = \{S_1(\vec{r}^N), S_2(\vec{r}^N), \dots, S_d(\vec{r}^N)\} \quad (2.4.23)$$

那么体系的时间依赖的偏置势则为:

$$V_G(S(\vec{r}^N), t) = h \times \sum_{\substack{t'=\tau_G, 2\tau_G, 3\tau_G, \dots \\ t' < t}} \exp \left\{ - \sum_{\alpha=1}^d \frac{[S_\alpha(\vec{r}^N) - s_\alpha(t')]^2}{2\delta s_\alpha^2} \right\} \quad (2.4.24)$$

其中  $h$ ,  $\delta s_\alpha$ ,  $\tau_G$  分别为高斯函数的高度，宽度和沉积高斯函数的时间间隔。当沉积了足够多的高斯函数之后，体系能在整个 CVs 构成的空间中无能垒的运动，这时潜在的自由能面能够被估算出来，即所加的偏置势的负数:

$$-F(S(\vec{r}^N)) = \lim_{t \rightarrow \infty} V_G(S(\vec{r}^N), t) \quad (2.4.25)$$

因此，MetaD 不仅可以用于估算自由能还可以用来寻找新的反应路径，加速稀有时间的发生。此外，Liao et al. 和 Bussi G. et al. 还提出了相应的误差公式：<sup>87,88</sup>

$$\epsilon = C(d) \sqrt{\frac{S\delta s}{D\tau_G} \frac{h}{k_B T}} \quad (2.4.26)$$

其中  $C(d)$  是一个与维度有关的常数， $d = 1$  时为 0.5， $d = 2$  时为 2。

## 2.5 动力学蒙特卡洛模拟

本章一开始就已经提到了虽然 MD 可以进行较大时间和空间尺度下的模拟，但是与实验宏观的尺度相比拟，仍存在好几个数量级上的差异，而且对于反应等稀有事件难以模拟，虽然有一些加速 MD 的技术，但是仍然无法处理大量原子和分子的反应。有时我们不关心原子如何运动等反应的具体细节，只希望得到反应速率，那么我们就可以采用更大尺度下的方法。动力学蒙特卡洛(KMC)方法就是一种可用来研究介观尺度下体系动力学性质的方法。

KMC 是基于蒙特卡洛(MC)算法发展而来。MC 算法是基于随机数求解问题的一大类算法，在计算机出现不久就便开始发展。MC 算法被广泛用于采样以产生某种分布，积分计算，优化函数等等问题，在科学研究，工业技术，经济金融等领域广泛应用。<sup>89</sup> 在统计物理，MC 的重要应用就是重要性采样(Importance Sampling)以研究体系在平衡状态下的性质，如能量，自由能等等。<sup>61</sup> 但 MC 产生的构型没有物理时间的意义，无法研究动力学行为。二十世纪六十年代，研究人员发展了用于研究体系从一个态到另一态演化的 MC 算法，那时还被称为 dynamical MC，到了 90 年代，这类方法才被统一命名为 kinetic MC(KMC)。随后 KMC 被越来越多的应用在表面反应，晶体生长，表面扩散等问题的动力学研究。

KMC 模拟的基本原理如下<sup>90</sup>：假如在  $t$  时刻可能发生一系列反应过程  $\{r_1, r_2, \dots, r_n\}$ ，每个的过程的反应速率分别为  $\{k_1, k_2, \dots, k_n\}$ 。进一步假设反应发生的时间远远小于连续发生的两个事件之间的时间间隔，也就是反应时间远远小于反应发生的等待时间。如果时间尺度分离的假设是成立的，那么等待时间遵循泊松分布，也就是反应等待时间的概率密度呈指数衰减：

$$p(t) = k_{tot} \exp(-k_{tot}t) \quad (2.5.1)$$

其中  $k_{tot}$  为总的反应速率：

$$k_{tot} = \sum_i k_i \quad (2.5.2)$$

通过产生介于(0,1)之间均匀随机数  $p$  就能得到反应发生的等待时间：

$$\Delta t = -\frac{\ln p}{k_{tot}} \quad (2.5.3)$$

因此，物理意义的时间通过上式与 MC 的演化过程联系起来，从而可以研究体系的动力学性质。式中的反应速率  $k_i$  可以通过 MD 或者过渡态理论(transition state theory, TST)<sup>91</sup>。通过 MD 计算反应速率，计算量太大，更普遍的做法是根据 TST 理论来计算。在下一小节中我们将会讨论如何计算反应速率常数。

具体的 KMC 算法大致包括初始化反应列表，随机选择反应事件并执行，更新时间和反应列表。不同的 KMC 算法在各个步骤的细节上都有一定的差异。而且对于特定的问题，可能还需要采用特别的算法和技术来加速 KMC 的进行，<sup>131</sup> 比如对不同的过程进行时间尺度分离，采用平行算法等等。<sup>92</sup>

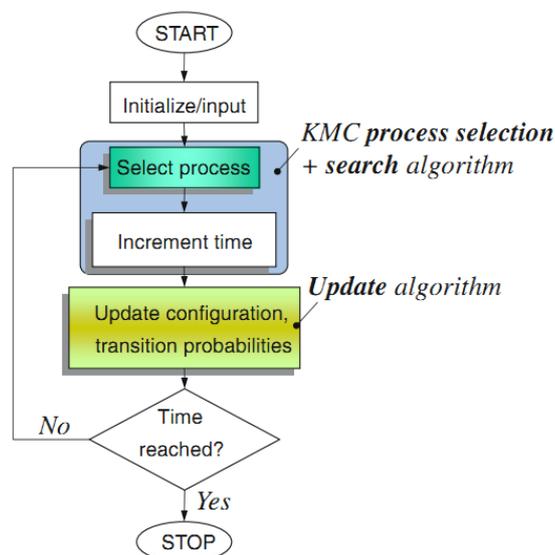


图 2.4 KMC 模拟的典型流程图。<sup>92</sup>

### 2.5.1 反应速率常数的计算

反应速率常数可以衡量反应的快慢。从理论上计算各种微观基元过程的反应速率常数，通过 KMC 模拟，最终我们能够预测出宏观过程的反应速率。然而要准确计算出能与实验接近的反应速率常数并不是一件容易的事情，反应速率理论也一直在发展，主要包括基于势能面或者从碰撞理论两个出发点进行计算。本节并不会介绍各类理论，而是只限于本文中利用到的过渡态理论的两种计算方式。

在 1935 年，Eyring<sup>91</sup> 提出从反应物到产物变化的过程中存在过渡态，且过渡态具有一个额外的沿着反应方向的平动自由度，并根据统计力学，推导出一个具有普世性的计算反应速率常数的公式：

$$k = \kappa \frac{k_B T}{h} \frac{Z^*}{Z^R} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (2.5.4)$$

其中  $Z^*$  和  $Z^R$  为过渡态和反应物的配分函数， $T$  为温度， $\kappa$  为一修正值， $E_a$  为过渡态与反应物的能量差，也常称为活化能垒，常常通过第一性原理计算势能面而得到。指数项前的系数常称为指前因子，在不同的理论中具有不同的表达式。式 (2.5.4) 也常被简化为：

$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (2.5.5)$$

这一理论也就是人们常说的过渡态理论。虽然具有很多缺点，如在过渡态理论中最重要的假设就是不返回假设(经过过渡态区域向产物方向的轨迹不会再返回反应物区，因此引入 $\kappa$ 进行修正)，高估反应速率常数，但因为其简单而被人们沿用至今作为一个很好的近似和估算。

除了 Eyring, Chandler 在 1978 年基于反应流的想法提出一个重要公式<sup>93</sup>:

$$C(t) = \frac{\langle h_A(0)h_B(t) \rangle}{\langle h_A(0) \rangle} \quad (2.5.6)$$

其中  $h$  为阶梯函数， $h_A(0)$  表示在 0 时刻，如处于反应物区，则等于 1，否则等于 0。同理， $h_B(t)$  表示在  $t$  时刻，如处于产物区，则等于 1，否则等于 0。如果体系分子特征振动的时间 $\tau_{mol}$ 远远小于反应的时间 $\tau_{rxn}$ ，那么在 $\tau_{mol} < t \ll \tau_{rxn}$ 的时间段内，

$$C(t) \approx k_{A \rightarrow B} \times t \quad (2.5.7)$$

因此在这一时间段内求 $C(t)$ 对 $t$ 的导数便能计算出反应速率常数。基于这一公式，Chandler 等人提出了 transition path sampling 方法来计算反应速率常数。<sup>94</sup>但是 transition path sampling 方法需要产生一个轨迹系综，计算量很大。除了这个公式，Chandler 还提出了另一个微观形式的公式：

$$k_{A \rightarrow B} = \frac{\langle \delta(x - x^*) \dot{x}(0) h_B[x(\tau)] \rangle}{\langle h_A(x) \rangle} \quad (2.5.8)$$

其中 $x^*$ 表示过渡态所在的位置。对这一公式取极限 $\tau \rightarrow 0$ ，经过推导便能得到：

$$k_{A \rightarrow B} = \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m}} \frac{\exp(-\beta E(x^*))}{\int_{-\infty}^{x^*} \exp(-\beta E(x)) dx} \quad (2.5.9)$$

其中 $\beta = 1/k_B T$ 。不同于 Eyring 的公式，我们只需在反应物区对能量的指数函数进行积分便可计算出 $k$ 。如果做更进一步的简化，用一个谐振子势来拟合反应物区的能量随反应坐标的变化，也就是：

$$E_R(x) = E(x_R) + \frac{1}{2} \mu \omega^2 (x - x_R)^2 \quad (2.5.10)$$

其中 $\mu$ 为反应坐标的有效质量， $x_R$ 为反应物位置，由此我们可以将公式进一步简化为：

$$k_{A \rightarrow B} = \frac{\omega}{2\pi} \exp(-\beta(E(x^*) - E(x_R))) = \frac{\omega}{2\pi} \exp(-\beta \Delta E) \quad (2.5.11)$$

## 第3章 镍纳米颗粒切割石墨烯的多尺度模拟

### 3.1 摘要

在第一章中我们已经详细描述了镍纳米颗粒切割石墨烯制备石墨烯纳米条带的实验及相关的机理研究。但是目前切割机理仍旧存在较大的争议。为了能够加深人们对切割过程的认识,我们利用分子动力学直接模拟了镍纳米颗粒切割石墨烯,揭示了原子层面上蚀刻的详细过程。随后自由能的计算进一步定量的证实了我们从 MD 模拟结果中做出的推测,第一性原理计算还排除了关于力场移植性的疑问,同时支持我们基于经典力场得到的结果。利用原子尺度模拟获得的数据进行的 KMC 模拟惊奇地重复出实验观察,从而说明我们提出的新机理的合理性。在本章接下来的内容中,我们将对这一工作进行详细的介绍,包括计算细节,结果和讨论以及最后的结论。

### 3.2 计算细节

#### 3.2.1 反应分子动力学模拟

为了模拟镍纳米颗粒从台阶开始切割石墨烯,我们建立一片  $106 \times 88 \text{ \AA}^2$  的周期性的石墨烯片,并在其中央挖了一个正方形的孔洞。在孔洞中,靠近石墨烯的地方,我们放置了一个含有 188 个镍原子的纳米颗粒。模拟盒子 z 方向的高度为  $75 \text{ \AA}$ , 300 个氢气分子随机放置在盒子中。模拟采用 LAMMPS 软件包,<sup>95</sup>ReaxFF 力场<sup>96</sup>。MD 中的时间步长设为  $0.25 \text{ fs}$ , 采用 NVT 系综, 温度控制通过 Nosé-Hoover 恒温器实现。由于在我们的模型中没有考虑衬底, 为了避免镍纳米颗粒在 z 方向漂移而脱离石墨烯, 镍纳米颗粒在 z 方向的质心速度设为 0。

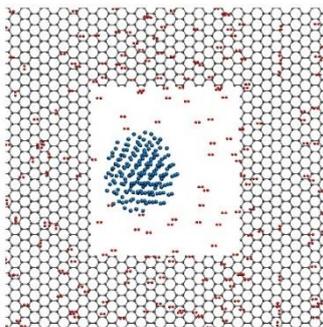


图 3.1 分子动力学模拟镍纳米颗粒切割蚀刻石墨烯的初始结构图。

### 3.2.2 自由能计算

ReaxFF 力场能量描述下的自由能计算利用 LAMMPS 软件包下的 Colvars 模块实现。选择石墨烯边界的 C-C 键长作为 CVs 时，偏置高斯势的高度和宽度分别为 1 kcal/mol 和 0.1 Å，沉积时间间隔为 125 fs；计算扶手椅型边界的 C-C 键的蚀刻过程的自由能时，我们采用的是边界上两个碳原子的碳配位数(Coordination Number, CN)作为 CVs。CN 的定义如下：

$$CN_i = \sum_{i \neq j} \frac{1 - \left(\frac{r_{ij}}{r_0}\right)^p}{1 - \left(\frac{r_{ij}}{r_0}\right)^q} \quad (3.2.1)$$

其中  $i, j$  是边界碳原子， $r_{ij}$  是原子  $i$  和  $j$  之间的间距。参数  $p, q, r_0$  分别为 4, 16, 2.5 Å。这样定义的配位数是随键长变化而从 1 变到 0 的光滑连续函数(如图 3.2 所示)。这些参数的选择并不会改变自由能面的极值的位置，但是影响他们之间的联通，会让自由能面上的极小值和鞍点区域更加容易分辨，过渡态能被很好的采样。对应的高斯函数的宽度，高度和沉积时间分别为 0.1, 0.2 kcal/mol 和 75 fs。由于我们只关心 C-C 键的断键的能垒，为了避免断键后的碳原子溶解进入镍纳米颗粒，边界 C-C 键的键长通过一个半谐振子势来限制他们小于 3.0 Å，也就是：

$$V_{restrain}(r) = k(r - r_0)^2, \text{ if } r > r_0; \text{ else } V_{restrain}(r) = 0 \quad (3.2.1)$$

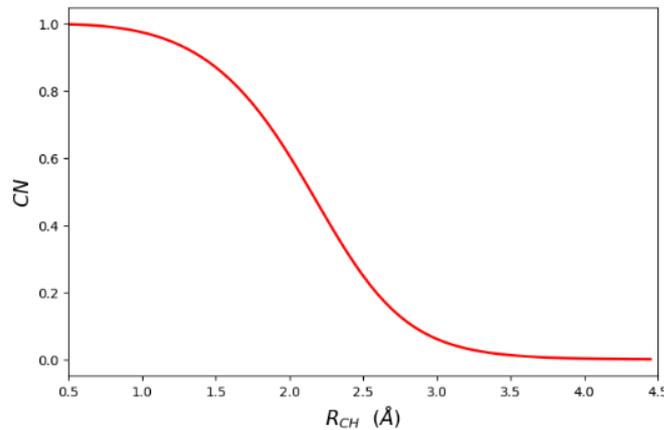


图 3.2 配位数随键长的变化。

### 3.2.3 DFT 计算

在 DFT 计算中，我们用具有不同边界的石墨烯纳米条带(GNR)来模拟石墨烯的锯齿型(ZZ)，扶手椅型(AC)和其他一般边界。GNR 的一侧用氢饱和，另一侧则吸附了一些镍原子。我们利用 VASP 软件包<sup>97</sup>进行 DFT 计算，芯电子波函数

采用投影缀加平面波方法处理, 交换相关泛函采用 PBE 泛函。<sup>98</sup> 波函数用平面波基组展开, 基组的截断能为 500 eV。K 空间格点采用 Monkhorst-Pack 方法产生,<sup>99</sup> 采样数目为  $3 \times 3 \times 1$ 。DFT 计算中的能量容差和力的收敛标准分别为小于  $10^{-5}$  eV/原子和  $0.02$  eV/Å。过渡态的搜索采用 climbing image nudged elastic band (CI-NEB)方法,<sup>100-101</sup> 收敛的标准为每个原子受到的力都小于  $0.05$  eV/Å。在 DFT 计算中, 考虑了自旋极化。

### 3.2.4 动力学蒙特卡洛模拟

KMC 模拟中, 我们建了一个长方形的石墨烯片, 镍纳米颗粒用一个半径为  $r$  的圆表示。在石墨烯中, 通过判断原子的配位数是否为 2 来分辨原子是不是位于边界。通过计算边界原子的近邻原子的配位数以及次近邻原子的配位数来判断边界原子位于 ZZ 边界还是 AC 边界或者一般边界上。当原子与圆心的距离小于等于  $(r + 0.5 \text{ \AA})$  时, 则认为碳原子与镍纳米颗粒接触, 就有可能被蚀刻掉, 从而将其作为一个可能事件加入到反应列表中。在每一个 KMC 步中, 一个 (ZZ 位) 或者两个 (AC 位) 上的碳原子会被蚀刻掉。被蚀刻的概率与他们的反应速率常数的大小有关。反应速率常数根据式(2.5.5)计算得来, 其中的反应活化能用第一性原理计算的能垒或者自由能面中的自由能垒。当所有接触的碳原子都被蚀刻了, 那纳米颗粒就往前移动  $0.1 \text{ \AA}$  直到有碳原子与镍纳米颗粒接触。当镍纳米颗粒蚀刻了  $1065 \text{ \AA}$  长的沟渠之后, KMC 模拟停止。最后根据蚀刻了的总的碳原子数目  $N$  和总的蚀刻时间  $t$  计算出整体反应速率:

$$k = \frac{N}{t} \quad (3.2.2)$$

为了研究反应速率与纳米颗粒尺寸的关系, 我们改变了纳米颗粒的半径进行不同的 KMC 模拟。最后的结果由同样设置的 20 次 KMC 模拟结果平均得来。

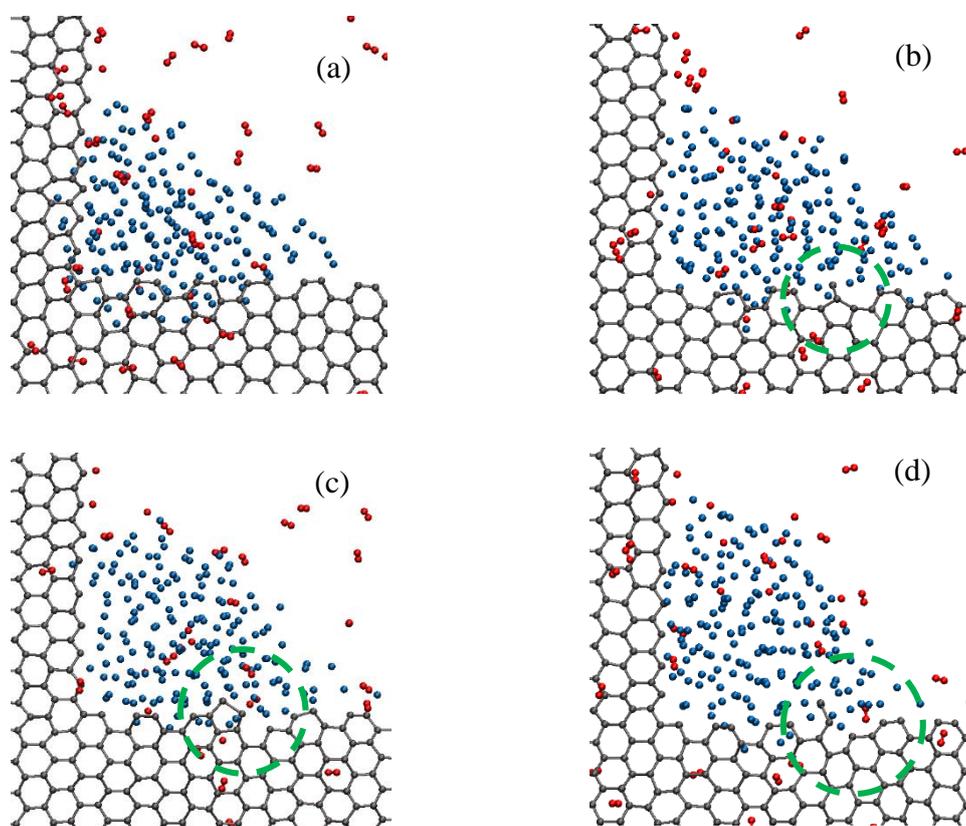
## 3.3 结果与讨论

### 3.3.1 反应分子动力学模拟

为了与实验条件一致, 在经过升温过程后, MD 模拟的温度被恒温控制在 1200 K。在升温过程中, 镍纳米颗粒(nanoparticle, NP)呈现融化的状态, 并稳定吸附在石墨烯边缘, 少数镍原子还会沿着石墨烯边缘扩散。在长达 1 ns 的模拟中, 我们只观察到氢气分子在镍 NP 表面的解离, 解离了的 H 原子在 MD 过程中会经由 NP 表面扩散到裸露的石墨烯边缘与边缘碳原子成键。在 NP-石墨烯界面

中并没有观察到这种饱和现象。除了镍表面解离的氢原子，气相氢分子也会直接饱和裸露的石墨烯边缘。随着边缘被 H 原子饱和和氢化，原本沿着边缘扩散并吸附的镍原子会被氢原子排挤，使得镍 NP 更加的聚集紧凑。经过长时间的模拟，石墨烯边缘会被全部氢化，但是并没有观察到石墨烯边缘的 C-C 键断开以及其他蚀刻过程。

为了加速石墨烯的蚀刻，我们将温度从 1200 K 提高到了 2000 K。在我们的测试中，ReaxFF 力场描述下的石墨烯在 2000K 下是稳定的，并不会自发断键或者分解。在 2000K 的温度下，我们观察到了石墨烯的蚀刻过程。首先 armchair(AC) 边界的一根 C-C 键断开，形成五元环(如图 3.3(b)所示)。五元环在镍原子的作用下很容易打开，变成一根悬挂键。悬挂键外端碳原子在镍的包裹下很快被蚀刻掉，溶解进入 NP。不同于刚才描述的这种 AC 位斜的 C-C 键断开形成五元环的过程，AC 位蚀刻还有另一条路径，那就是 AC 位水平 C-C 键直接断开，然后两个悬挂碳原子被一个一个蚀刻。悬挂碳原子可能会被直接蚀刻，也可能沿着石墨烯边缘扩散然后被蚀刻。相比于 AC 位的蚀刻，zigzag(ZZ)边缘的碳原子的蚀刻过程就更简单，边缘 C-C 键断开之后，悬挂键再断开，碳原子溶解进入 NP，ZZ 边形成一个 AC 位。随后那一系列碳原子便如多米诺骨牌一般一个一个被蚀刻掉。溶解的碳原子会与表面解离的氢原子结合，形成 CH，C<sub>2</sub>H，甚至 CH<sub>4</sub>。这样的观察符合碳溶解机理中的描述，也与理论计算的结果一致。Soldano G. J.等人计算了镍原



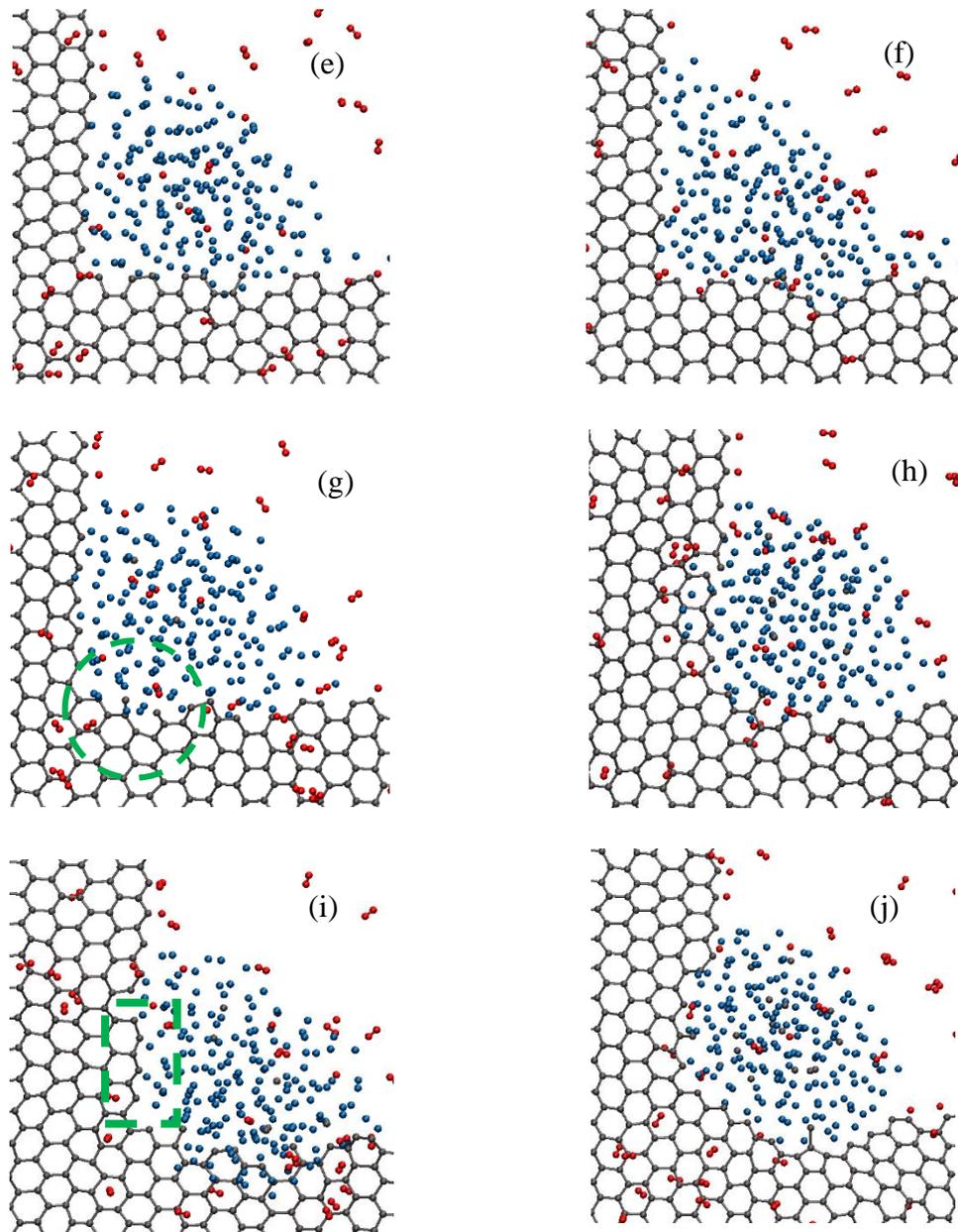


图 3.3 镍纳米颗粒在 2000K 下蚀刻石墨烯的过程。

子与氢原子在石墨烯边缘的吸附,发现镍原子在边缘的吸附是比氢原子更加稳定的。<sup>102</sup>这和我们的模拟结果一致,也说明了界面氢机理的不合理。

随着石墨烯的蚀刻,由于镍原子与石墨烯边缘具有很强的相互作用,融化的 NP 会快速的占据蚀刻掉的碳原子原来占据的空间,从而往前运动。这是 NP 移动的主要驱动力。但表面能使得 NP 不可能被拉伸得太长。这两点在 Datta S S.的数值模型中已经考虑的。<sup>41</sup>除了这两点外,我们认为氢气的饱和也起到一定的作用。在 MD 模拟的轨迹中可以看到新形成的裸露边缘会被表面解离的氢原子或气相氢分子饱和,防止镍原子沿着石墨烯边缘扩散,进一步促进了 NP 的聚拢。

因此在这三者共同作用下 NP 才能不断蚀刻不断移动。但由于反应仍旧不是很容易进行，在我们模拟了 7ns 之后，石墨烯仍旧没有被蚀刻出一条沟渠。

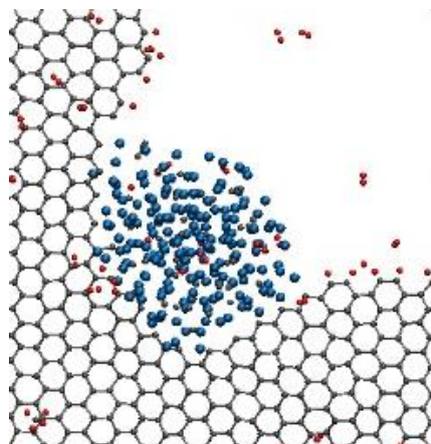


图 3.4 镍纳米颗粒在 2000K 下蚀刻石墨烯 7ns 的快照。

为了弄清楚镍原子蚀刻 C-C 键的细节，我们细致的观察 C-C 键断键的过程。在 Ni-C 的相互作用下，C-C 键被弱化，更容易断开。当 C-C 键断开之后，两个镍原子会一上一下的插入到两个碳原子之间，形成 C-Ni-C 结构(图 3.5)。这样可以阻止这两个碳原子再次成键。而这两根悬挂键则会被镍原子包裹，同时偏离石墨烯平面。最后 NP 将这两个碳原子一一蚀刻。ZZ 位和 AC 位的蚀刻过程都是一样的。因此，C-C 键的蚀刻过程是多个镍原子协同完成的。考虑到实验中观察的一个 ZZ 位的蚀刻引起一排 AC 位的蚀刻以及蚀刻产生的边界是 ZZ 边，所以我们推断由于 AC 位具有更加开放的空间可以容纳更多的镍原子，同时 AC 位水平 C-C 键更容易偏离石墨烯平面，能与镍原子有更强的作用，这两点原因导致 AC 位比 ZZ 位更容易被蚀刻。但是由于 MD 中蚀刻的碳原子数目不够多，无法得到充足的 AC 位和 ZZ 位蚀刻数目的统计数据。石墨烯也没有被蚀刻出很长的沟渠来供我们判断边界到底是 ZZ 边界还是 AC 边界。因此，这样的推论无法令人完全信服。

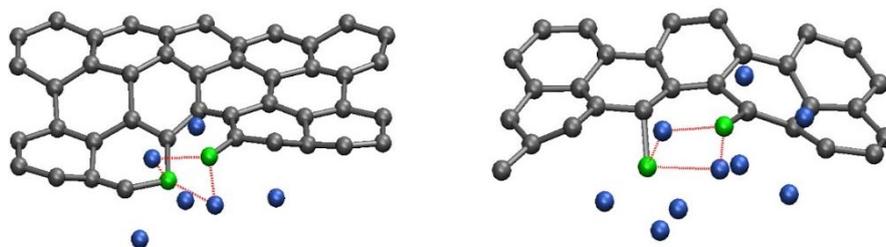


图 3.5 镍原子断开 ZZ(左侧)和 AC(右侧)边上 C-C 键时形成 C-Ni-C 结构。

### 3.3.2 自由能计算

为了定量地证实我们从 MD 模拟中的做出的推论，我们利用 metadynamics (MetaD)模拟计算 AC 位和 ZZ 位断键的自由能。同时，为了与实验条件相一致，我们将温度设为 1200 K，而不是之前 MD 模拟中采用的 2000 K。在 MetaD 模拟中，我们需要先确定 collective variables(CVs)的选择。

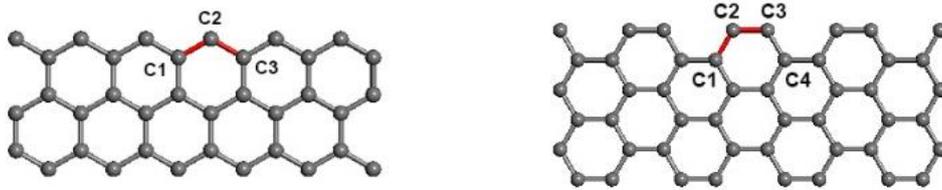


图 3.6 ZZ(左侧)和 AC(右侧) 边的结构图。

考虑到 ZZ 位简单的蚀刻路径，我们选择 C1C2 和 C2C3 两根键的键长来描述 ZZ 位蚀刻的过程。在得到的 ZZ 位蚀刻的自由能面图中(图 3.7)，我们发现一共有四个极小值，分别对应着完好的 ZZ 位；C1C2 断开但 C2C3 不断；C2C3 断开但 C1C2 不断以及 C1C2 和 C2C3 都断开这四种构型。因为 C1C2 和 C2C3 两根键等价，所以整个自由能面是对称的，其中只断开 C1C2 或者 C2C3 的能垒是 1.73eV。

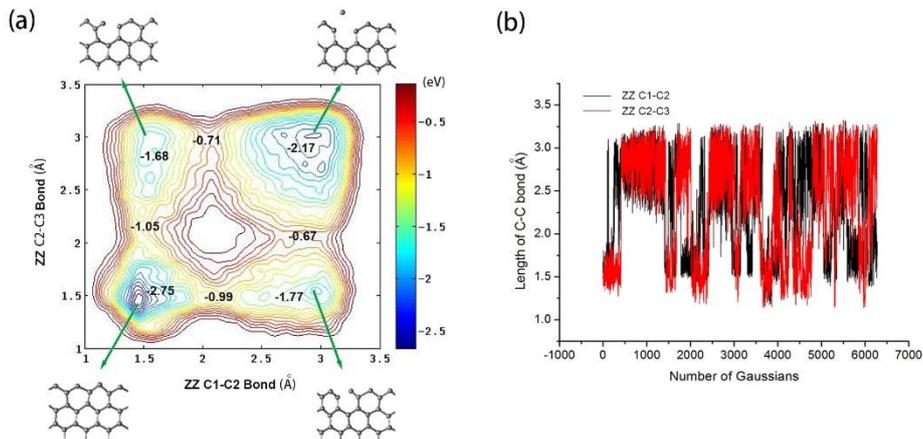


图 3.7 ZZ 边缘碳原子被蚀刻的自由能面(左侧)，右侧为两个作为 CV 的键长随着 MetaD 中高斯函数的沉积的变化。最后两个 CV 都能均匀采样，说明自由能计算收敛了。

对于 AC 位, 由于其蚀刻的路径更为复杂。如果是选择键长作为 CVs 的话, 那么需要 C1C2, C2C3, C1C3 三根键的键长才能描述 AC 位中一个碳原子的蚀刻。但是三维自由能空间的计算太过花费时间。我们采取了两种可选策略: 一种是每次模拟只选择三个键中的两根, 另外一根通过施加约束限制其断开或者成键, 这样 AC 位的蚀刻过程就被拆分开来, 每次只计算部分过程的自由能, 从而将三维自由能面降为二维, 大大地减少了计算量。如图 3.8 所示, 首先研究的是 AC 位被蚀刻的第一步——断开形成悬挂键的过程, 也就是 C1C2 断开和 C2C3 断开的过程, 如图 3.8(a)所示。对应的自由能计算中选择的是 C1C2 和 C2C3 键长作为 CVs, 同时限制 C1C3 键长不得小于  $2.0 \text{ \AA}$ 。为了防止 C3C4 键在 MetaD 模拟过程中断开, C3C4 键长不得大于  $2.0 \text{ \AA}$ 。(b), (c)和(d)都是悬挂键断开的自由能计算。在(b)图对应的模拟中, CVs 为 C1C3 和 C2C3, 并且 C1C2 不能小于  $2.0 \text{ \AA}$  以避免 C1 和 C2 结合在一起变成六元环; 同时为了防止 C3C4 键在 MetaD 模拟过程中断开, C3C4 键长不得大于  $2.0 \text{ \AA}$ 。在(c)图对应的模拟中, CVs 为 C1C2 和 C1C3。为了避免 C2C3 和 C3C4 断开, C2C3 和 C3C4 都不得大于  $2.0 \text{ \AA}$ 。(d)图研

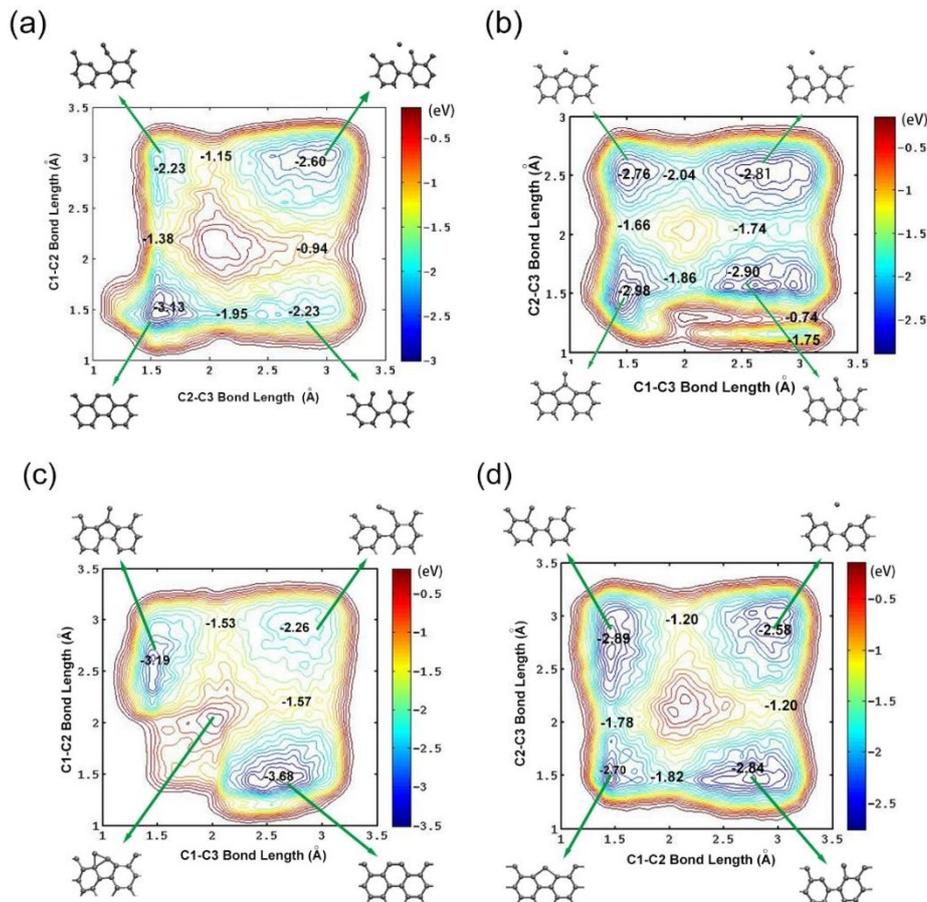


图 3.8 通过以两根键的键长作为 CV, 并施加一定约束计算出来的 AC 边缘碳原子被蚀刻的自由能面。

究的则是五元环蚀刻的过程，由于五元环只有两个键，过程简单，选择的的就是这两根键作为 CV，并没有额外的约束。

采用约束来降低维度的办法虽然可行，但难以评估约束带来的影响。所以我们采取了另一个策略，那就是选择 C2 和 C3 两个原子碳的配位数作为 CVs。这样既避免了约束的使用，也将维度从三维变成了二维。从图 3.9 中，我们可以看到由于 C2 和 C3 是等价的，所以与 ZZ 位蚀刻过程的自由能一样，AC 位蚀刻过程的自由能也是对称的。自由能图中每一个极小值都有一个一一对应的构型。从图中，我们可以看到 AC 位的蚀刻一共有三条路径。其中能垒最低的一条是先断开 C2C3，然后再断开悬挂键。C2C3 键断开的自由能垒为 1.11 eV，随后悬挂键断开的能垒为 0.97 eV。这一结果比 ZZ 位的 C-C 键断开的能垒更低。至此，我们通过自由能计算定量地确定了 AC 位的确比 ZZ 位更加容易被蚀刻，进一步证实了我们根据 MD 模拟轨迹做出的推论。

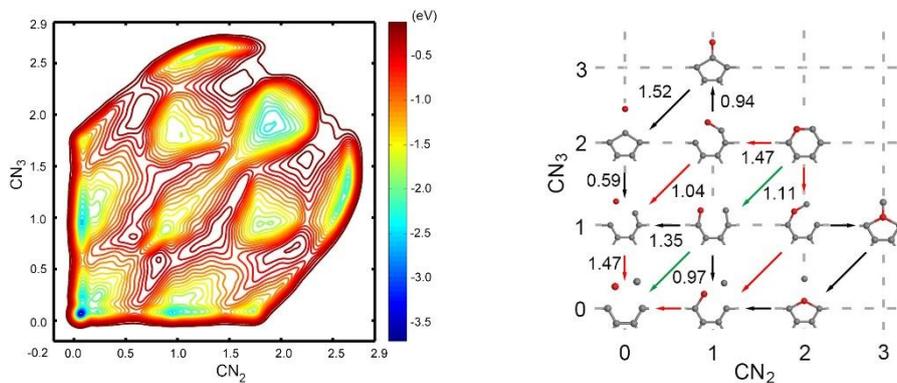


图 3.9 采用配位数作为 CVs 得到的 AC 蚀刻过程的自由能面(左图)和路径图(右图)。

### 3.3.3 第一性原理计算

以上的模拟都是采用经典力场进行的。为了排除经典力场参数的移植性问题，我们进行了更高精度的基于 DFT 的第一性原理计算。但是由于 DFT 无法模拟真实的 NP，所以我们只好用几个在断键过程中起到最主要作用的镍原子代替整个 NP。根据 MD 模拟结果，我们知道镍原子会在石墨烯平面上下吸附，并在 C-C 键断开之后形成 C-Ni-C 的结构。所以我们就放置了 4 个 Ni 原子在 ZZGNR 的一侧(图 3.10(a))，放了 6 个 Ni 原子在 ACGNR(图 3.10(b))和一般边界(图 3.10(c))的一侧。从优化后的边缘 C-C 键键长来看，在这三种边界中，H 原子饱和引起的边缘 C-C 键键长的变化都小于 Ni 原子吸附引起的变化。而对比这三种边界因 Ni 原子的吸附而引起的 C-C 键长变化，可以发现 ZZ 边小于 AC 边小于一般边界。

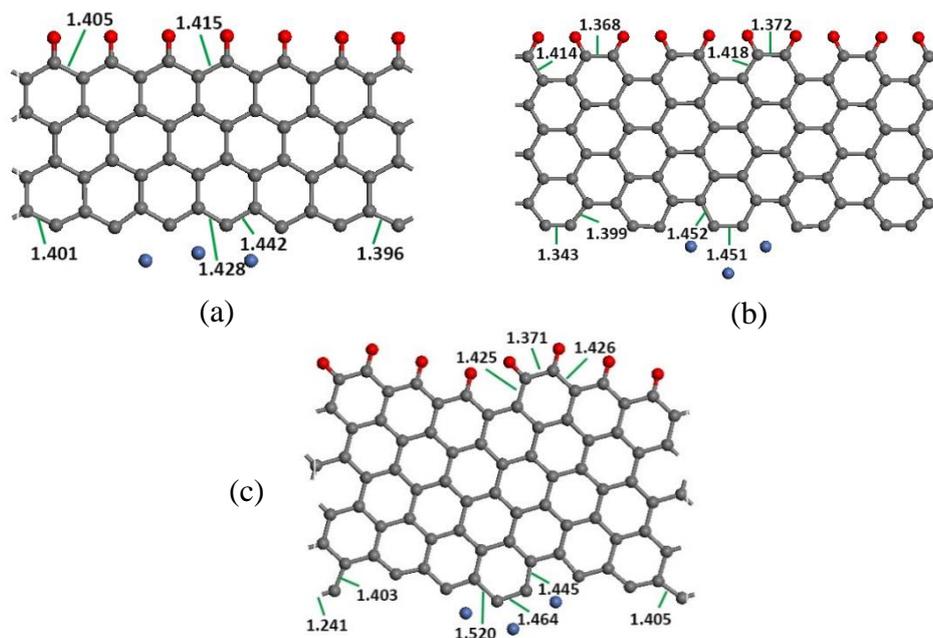


图 3.10 若干 Ni 原子在 ZZGNR(a), ACGNR(b)和一般边界(c)吸附的稳定结构。

这一趋势与我们之前 MD 中的提出的猜测相吻合，即边界 C-C 键附近如果存在更多的空间以容纳更多的镍原子，那么镍原子与边界 C-C 键的相互作用就会越强，从而对 C-C 键的弱化作用更大，更有利于 C-C 键的断开。

为了确定这三种边界 C-C 键断开的能垒，我们进行了 NEB 计算。计算结果表明断开 ZZ 边的 C-C 键需要克服 1.45 eV 的能垒(图 3.11(a))。而 AC 边水平 C-C 键的断开能垒只有 0.50 eV(图 3.11(c))，斜的 C-C 键断开有更高的能垒，达到 1.07 eV(图 3.11(d))。这也与 MetaD 的结果一致，AC 位水平 C-C 键更容易断开。对于一般边界，则是斜的 C-C 键更容易断开，能垒低到 0.29 eV(图 3.11(f))，这是因为对于一般边界而言，更加开放的斜的 C-C 键与镍原子作用更强。但是即使这样，一般边界水平 C-C 键的断开能垒也不高，只有 0.32 eV(图 3.11(e))，比 AC 边界的还低一些。有趣的是这些 C-C 键断键能垒的数值从大到小的排序与优化后 C-C 键键长变化从小到大的排序是一致的。这再次说明了边界空间越开放，C-Ni 相互作用越强，C-C 键越容易断开。

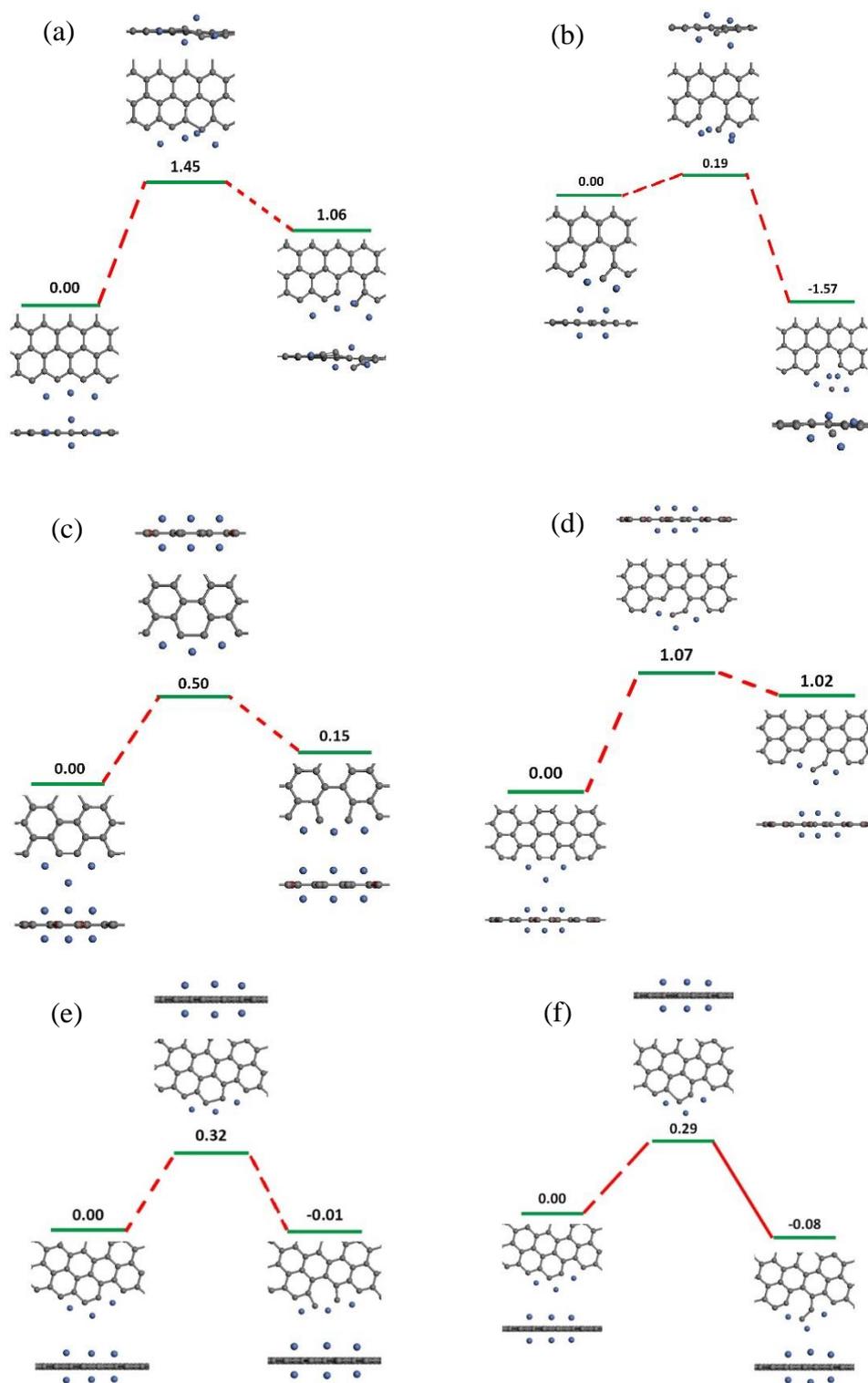


图 3.11 Ni 原子断开 ZZGNR(a,b), ACGNR(c,d)和一般边界(e,f)上的 C-C 键的 NEB 计算结果。

为了与 Wang J.L. et al.(2011)采用单子 Cu 原子打开 C-C 键的过程对比,<sup>103</sup> 我们计算了不同数目的镍原子断开 C-C 键的能垒来考察镍原子数目的影响。我们

采用了 1-3 个镍原子在 GNR 边界的吸附的情况。一个 Ni 打开 ZZ 边 C-C 键的能垒为 1.92 eV(图 3.12(a)), 比 4 个的镍的情况要大一些。对于 1 个镍打开 AC 位水平 C-C 键的能垒则为 2.84 eV(图 3.12(b)), 远远大于 6 个镍原子的时候。而且一个镍吸附的时候, 斜的 C-C 键比水平 C-C 键更容易打开(图 3.12(c)), 与 6 个镍的时候相反。这是因为 AC 位水平 C-C 键具有类似 C-C 三键的电子结构, 比斜的 C-C 双键更加稳定。但与镍原子吸附之后, 三键结构被消失。<sup>104</sup> 所以当 AC 位吸附了三个镍原子之后(图 3.12(d-e)), AC 水平 C-C 键又变得更容易断了。我们的结果说明, 用一个金属原子来近似整个纳米颗粒的模型太过简化了。

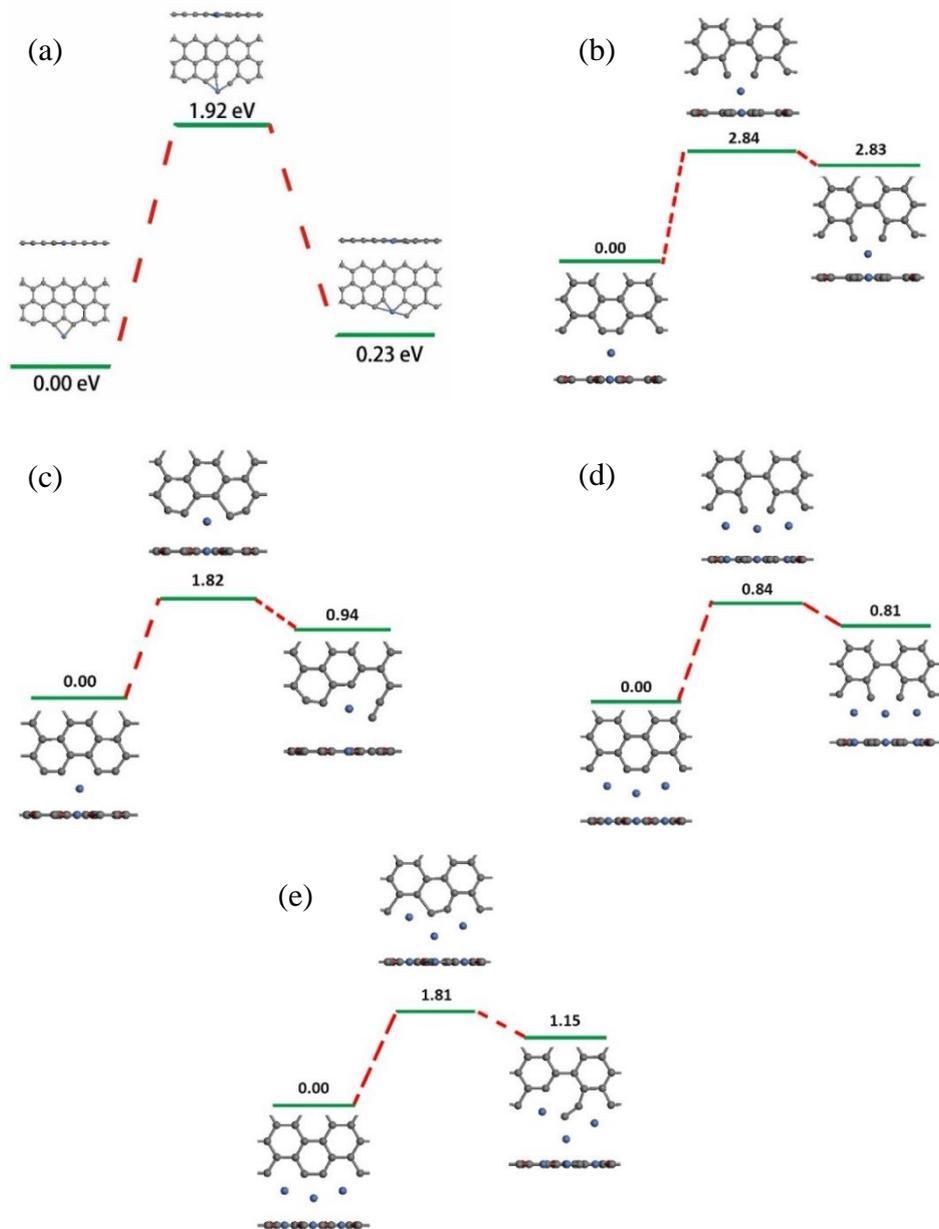


图 3.12 更少的 Ni 原子断开 ZZGNR(a), ACGNR(b-e)上的 C-C 键的 NEB 计算结果。

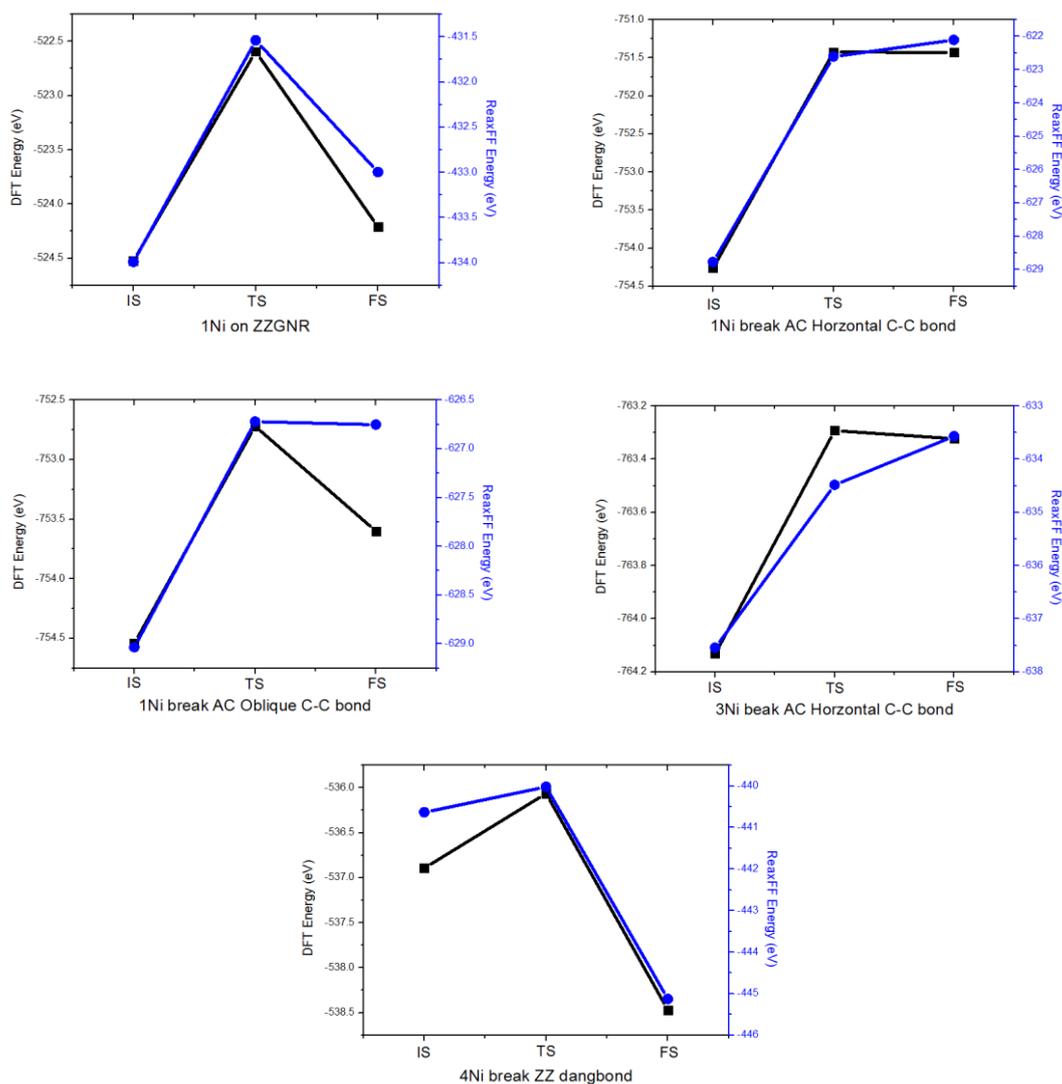


图 3.13 DFT(黑色方形)和 ReaxFF(蓝色圆形)描述下 Ni 打开 C-C 键的一些过程的能量对比。

有了这些 DFT 的数据之后，我们还可以将其与 ReaxFF 描述下的能量进行对比以检查 ReaxFF 力场的移植性。从图 3.13 可以看出，二者整体的趋势是一样的，ReaxFF 描述下的差值偏大。

我们以上的研究全部都集中在镍-石墨烯界面上。整个切割过程还涉及到碳在 NP 内部的扩散，氢原子在 NP 表面的解离以及 NP 表面的氢化。为了获得碳在融化了的 NP 里扩散的能垒，我们计算了不同温度下碳原子在镍 NP 内部的扩散系数。扩散系数是根据碳原子的速度自相关函数，然后由 Green-Kubo 方程计算到。根据式(2.5.5)，对扩散系数求对数，线性拟合求出扩散系数的对数对温度的斜率便可求出扩散能量为 0.23 eV(图 3.14)。氢气在镍表面的解离已被广泛研究，其在 Ni(100)面的解离能垒约为 0.1 eV。<sup>132</sup> 这么低的能垒不太可能如界面氢

机理所说的那样成为整个反应的速率限制步。在镍表面碳原子的氢化也有不少研究。 $^{107}\text{C}$  与  $\text{H}$  结合形成  $\text{CH}$  基团的能垒只有  $0.7 \text{ eV}$ 。后续氢化为  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  和  $\text{CH}_4$  的能垒分别为  $0.56 \text{ eV}$ ,  $0.52 \text{ eV}$  和  $0.79 \text{ eV}$ 。这些能垒都低于  $\text{ZZ}$  边  $\text{C-C}$  键的断开。因此我们认为切割过程真正的速率限制步骤在界面处  $\text{ZZ}$  边上  $\text{C-C}$  键的断开。

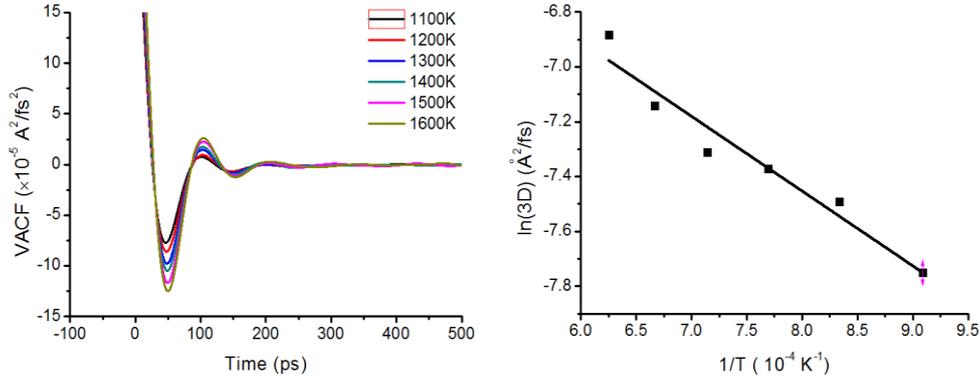


图 3.14 C 原子在 Ni NP 内部扩散的速度自相关函数随时间的变化(左图)和扩散系数对温度的倒数的变化(右图)。

### 3.3.4 动力学蒙特卡洛模拟

以上的计算结果表明界面处的  $\text{C-C}$  键断键过程是整个反应的速率限制步，而且  $\text{ZZ}$  位的碳原子蚀刻难于  $\text{AC}$  位的碳原子。考虑到  $\text{ZZ}$  位蚀刻之后会产生  $\text{AC}$  位，而  $\text{AC}$  位会被快速蚀刻掉。这种  $\text{ZZ}$  位蚀刻引起的触发蚀刻可能是实验中观察到的氢化的碳与  $\text{NP}$  表面积成  $R^2$  关系的原因。为了证实这一猜测，我们进行了动力学蒙特卡洛模拟。

在  $\text{KMC}$  模拟的结果中(图 3.14)，我们可以看到  $k$ ，即单位时间内被蚀刻的碳原子数目的确与  $\text{NP}$  半径的平方成正比。这一结果与实验观察一致。通过分析蚀刻的时间，可以看到蚀刻的时间与  $\text{NP}$  半径成反比。这是由于  $\text{NP}$  越大， $\text{NP}$ -石墨烯界面上接触的  $\text{ZZ}$  位点就越多，由于每一个位点都可能被蚀刻，所以界面越长，完美的  $\text{ZZ}$  边蚀刻掉一个  $\text{ZZ}$  位点的概率就越大，所需等待的时间就越小。而只要完美的  $\text{ZZ}$  边被蚀刻掉一个  $\text{ZZ}$  位点，产生一个突破口，这整条边就会被快速蚀刻掉。所以从各种位点被蚀刻的时间可以看出，少数  $\text{ZZ}$  位的蚀刻占据了主要的时间花费，而  $\text{AC}$  位和一般边界上的位点的蚀刻则不怎么需要花时间。加上蚀刻掉的碳原子数目与  $\text{NP}$  的半径成正比，这一点是显然的。所以就有：

$$k = \frac{N}{t}, N \propto R, t \propto \frac{1}{R} \Rightarrow k \propto R^2 \quad (3.3.1)$$

至此，我们很好的说明了界面上的速率限制步也可以引起这种  $R^2$  的变化。而且触发机理还可以解释一些实验现象，如 Booth T. J. 在他们的实验中观察到 NP 在切割过程中的移动并不是匀速前进的，而是不连续的。<sup>35</sup> 这也许是因为在蚀刻到边界为 ZZ 边的时候，蚀刻变慢了。同时在 Ci L. et al. 他们的实验中发现蚀

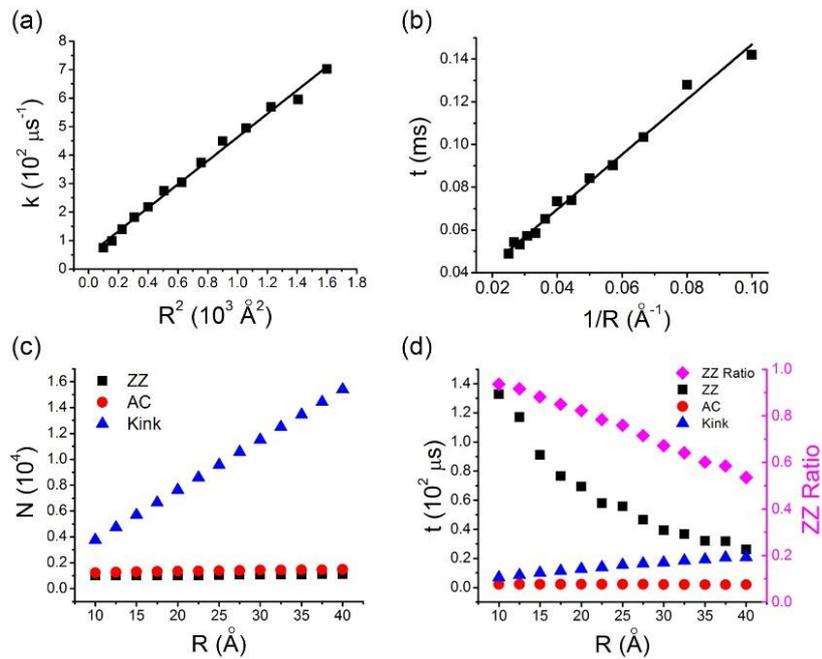


图 3.15 KMC 模拟数据。

刻多层石墨烯时浅的沟渠比深的沟渠长。<sup>34</sup> 我们的解释是石墨烯每一层的蚀刻是独立的，这就导致 NP 要移动的话，就得等待每一层 ZZ 边都蚀刻开一个缺口，从而需要更长的时间。

### 3.4 结论

通过经典分子动力学，自由能计算，第一性原理计算以及动力学蒙特卡洛模拟多种方法结合的多尺度模拟，我们直接模拟了镍纳米颗粒切割石墨烯的行为，了解了纳米颗粒切割石墨烯的原子尺度上的细节过程，采用多种方法确定了不同边界具有不同的蚀刻速度，这些界面上的蚀刻过程才是整个反应的速率限制步，而非一般认为的表面反应。同时界面上的触发反应也可以引起氢化速率与纳米颗粒尺寸呈平方的变化关系。



## 第 4 章 甲烷在铜表面解离的自由能计算

### 4.1 摘要

反应能垒是衡量化学反应难易程度的重要指标。在理论计算中，反应能垒通常是通过在势能面上寻找最小能量路径，确定势能面上极小值之间的过渡态，从而获知从反应物到产物需要克服的最小能量，也就是反应能垒。以我们关注的分子-金属表面反应为例，理论计算通常构建一个具有一定厚度的平整或者有台阶的金属层来模拟实验中的金属表面。首先确定反应物和产物分子在表面的稳定吸附结构，然后利用一定的优化算法来搜寻从某一反应物到某一产物的最小能量路径，确定势能面上的鞍点。在这类计算中，熵和温度的效应无法考虑在内。这可能导致由势能面上得到的反应能垒与实际能垒相去甚远，尤其是对于高温下的反应。为了考虑温度和熵的效应，从自由能面上确定反应能垒是更为准确的做法。我们以甲烷在铜表面解离为例，对比了不同温度下解离的自由能能垒与势能面上的能垒的差异。除了能够确定各物种的解离难易，我们还尝试寻找一些对这类反应普适性的结论。

### 4.2 计算细节

模拟中采用四层厚的  $4 \times 4$  Cu(111)表面层状模型，如图 4.1 所示。在垂直于铜表面方向，有一厚度为  $15 \text{ \AA}$  的真空层，以避免与近邻镜像相互作用。在模拟过程中，最下层铜原子固定不动，上面三层无任何约束。甲烷，乙炔分子或者其他自由基吸附在上表面。

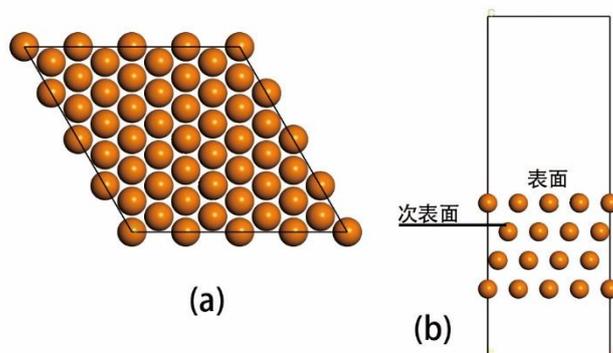


图 4.1 Cu(111)表面模型。(a)为俯视图，(b)为侧视图。

体系的能量计算采用的方法是基于密度泛函理论的第一性原理。软件包使用的是 VASP 软件包。平面波基组的能量截断为 500 eV。利用投影缀加平面方法处理芯电子以节省计算量。交换关联泛函为 GGA-PBE 泛函。<sup>98</sup> 布里渊区内的积分网格为  $3 \times 3 \times 1$ 。自洽计算中能量的收敛标准为  $10^{-5}$  eV，优化几何构型时，力的收敛标准为每个原子受到的最大的力不超过  $0.2 \text{ eV}/\text{\AA}$ 。过渡态搜索采用的是 CI-NEB 方法。<sup>100-101</sup>

在第一性分子动力学模拟中，为了减少计算量，模拟尽可能长的时间，在能量自洽计算中，倒空间的采样只在 Gamma 点。在分子动力学模拟中，我们分别模拟了 300 K 和 1300 K 下体系的演化，对应模拟的时间步长分别为 1.0 fs 和 0.5 fs。体系的恒温器通过 Nose-Hoover 算法实现。

自由能计算中，我们对伞形采样，热力学积分和 metadynamics 方法，并且最终采用了 metadynamics 方法。热力学积分和 metadynamics 方法可通过 VASP 程序包实现。为了实现伞形采样，同时能够在模拟中施加半谐振子势对某些自由度进行约束，我们对 VASP 相关源码进行了修改，但是由于 VASP 源码无法定义复杂的 collective variables (CVs)，因此最终的 metadynamics 模拟都是通过耦合了 PLUMED 软件包<sup>105</sup>后的 VASP 实现。

在 metadynamics 模拟中，我们使用了三种 CVs，分别为  $R$ ,  $(R, CN)$ ,  $(R, N_B)$ 。所有的 metadynamics 模拟都是每隔 50 步沉积一个高斯型排斥势。当  $R$  为 CVs，且研究 C-H 键断开的自由能面时，沉积的高斯型排斥势的高度和宽度分别为 0.01 eV 和  $0.1 \text{ \AA}$ ，如果是研究 C-C 键断开的过程，考虑到 C-C 键结合更强，能垒更大，因此沉积的高斯型排斥势的高度设为 0.02 eV 以节省计算时间。另外两套 CVs 采用了更加复杂的物理量来描述自由基的表面局域环境，分别为  $CN$ —C 原子的 Cu 原子的配位数，和  $N_B$ —C 原子和 H 原子中间的桥位 Cu 原子的数目。 $CN$  可以通过以下公式计算得到：

$$s_{iC} = \frac{1 - \left(\frac{r_{iC}}{r_0}\right)^n}{1 - \left(\frac{r_{iC}}{r_0}\right)^m}, \quad CN = \sum_i s_{iC} \quad (4.2.1)$$

其中  $r_{iC}$  是第  $i$  个铜原子与 CVs  $R$  中的那个碳原子的距离， $CN$  的计算是对所有的铜原子进行遍历加和。 $r_0$ ,  $n$  和  $m$  分别为  $2.4 \text{ \AA}$ , 12 和 48。使用  $(R, CN)$  这套 CV 时，沉积的高斯型排斥势的高度为 0.01 eV， $CN$  的宽度为  $0.1$ ， $R$  的宽度为  $0.1 \text{ \AA}$ 。 $N_B$  的计算可以通过公式 4.2 计算的来：

$$N_B = \sum_i s_A(r_{iC})s_B(r_{iH}) \quad (4.2.2)$$

$s$  和  $r_{iC}$  与  $CN$  中的定义一样， $r_{iH}$  则是第  $i$  个铜原子与 CVs  $R$  中的那个氢原子的距离，求和号中的  $i$  也是对所有的铜原子进行遍历。在  $N_B$  的计算中，公式(4.2.1)

内的  $r_0$ ,  $n$  和  $m$  分别为 2.0 Å, 48 和 96。使用  $(R, N_B)$  这套 CVs 时, 沉积的高斯型排斥势的高度为 0.01 eV, CN 的宽度为 0.1,  $R$  的宽度为 0.1 Å。与上一个工作中描述的一样,  $r_0$ ,  $n$  和  $m$  这些参数的选择关系到自由能面的形貌, 虽然不会改变自由能面中极小值的位置, 但会影响到极小值的区域, 改变极小值之间的连接。

在 metadynamics 模拟中, 为了避免在不感兴趣的区域采样, 减少模拟时间, 常常会在模拟中施加一些约束以限制某些自由度。通常通过施加半谐振子势来进行约束。例如我们要对自由度  $\zeta$  进行约束, 使其在  $\zeta_{min}$  和  $\zeta_{max}$  之间变化, 那么将会有一个这样的额外势作用于  $\zeta$ :

$$f = k \times (\zeta - \zeta_{min}), \quad \zeta < \zeta_{min}; \quad f = -k \times (\zeta - \zeta_{max}), \quad \zeta > \zeta_{max} \quad (4.2.3)$$

$k$  为施加的半谐振子势的强度。在这一工作中, 所有的 CVs  $R$  都被限制不超过 4.0 Å, 否则氢原子在 C-H 键断开之后就会扩散出去, 在我们不感兴趣的区域采样。另外, 由于 metadynamics 模拟时间长达数十皮秒, 在这么长的模拟时间中, 特别是在高温的条件下, 其他非反应坐标的 C-H 键也有可能断开, 为了避免这种情况发生, 我们也限制了其他 C-H 键长不能超过 1.7 Å。

除了这些, 一些特定的分子或自由基需要一些特殊的约束。比如  $C_2H_2$ , 其中 C1-H1 为反应坐标, 由于 C1-C2 键长大约为 1.3 Å, 当 C1-H1 断开之后, H1 可能与 C2 成键, 形成另外一种自由基 C-CH<sub>2</sub>, 这时 H1 与 C1 的距离仍旧小于 4.0 Å。为了避免 C2-H1 成键, C2-H1 和 C1-H2 的距离被限制不能小于 1.5 Å。同理,  $C_2H$  自由基也需要施加一样的约束。对于  $CH_4$  分子, 由于与表面具有很弱的相互作用, 在分子动力学模拟中, 它会在铜表面上空自由运动。为了避免它离表面太远, 造成无效的采样,  $CH_4$  中的 C 原子坐标的  $z$  分量被限制不能高于表面 4.0 Å。这样, 甲烷分子就会在表面和表面 4.0 Å 之间运动。对于 CH 和碳的二聚体  $C_2$ , 在 300 K 时, 随着 C-H 或者 C-C 的断开, C 原子会运动到次表层, 最终困于次表层很长时间。为了避免他们困在次表层, 在 300K 的模拟中, CH 和  $C_2$  中的 C 原子坐标的  $z$  分量被约束住, 不得小于表面铜原子坐标的  $z$  分量。而在高温的情况下, C 原子能够运动到融化的铜衬底深处。为了避免 C 原子在铜衬底里长时间扩散, 在高温模拟时, CH 和  $C_2$  的 C 原子坐标的  $z$  分量被约束住, 不得小于初始结构次表层铜原子的  $z$  分量。

当 metadynamics 模拟收敛之后, 利用 PLUMED 命令或者脚本文件将所有沉积的高斯型排斥势之和计算出来, 便能得到自由能面的形貌, 从而确定出反应的自由能垒。为了进行误差评估, 在 metadynamics 收敛之后, 我们延长了 metadynamics 的模拟, 然后从其收敛之后, 每隔一定的间隔计算自由能面, 确定反应能垒, 然后计算得到的一组自由能面的标准差。在得到反应的自由能面之后, 我们便可以利用公式(2.5.9)通过自由能面来计算反应速率常数。

### 4.3 结果与讨论

#### 4.3.1 $\text{CH}_4$ 和 $\text{C}_2\text{H}_2$ 在 $\text{Cu}(111)$ 表面的吸附与解离

由于  $\text{Cu}(111)$  表面具有六重对称性, 因此  $\text{Cu}(111)$  表面上有四个吸附位, 分别为顶位(T 或者 TOP), 面心立方位(F 或者 FCC), 密堆立方空位(H 或者 HCP)以及桥位(B 或者 Bri), 如图 4.2 所示。

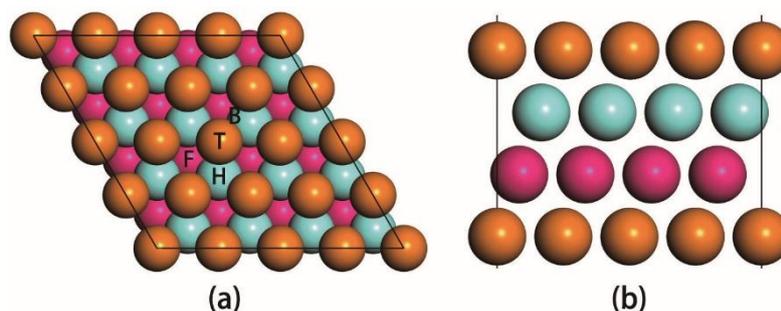


图 4.2  $\text{Cu}(111)$  表面的四种吸附位, 分别为俯视图(a)中的顶位(T), 面心立方位(F), 密堆立方空位(H)以及桥位(B)。 (b)为侧视图。

目前已有大量的文献已经计算了甲烷在  $\text{Cu}(111)$  表面的吸附。<sup>106-109</sup> 但是出于内容的完整性以及计算参数的一致性的考虑, 我们仍旧对这一问题进行了计算。 $\text{CH}_4$  分子由于高的氢饱和度, 与  $\text{Cu}(111)$  表面的相互作用非常弱, 属于物理吸附, 吸附位置距离表面  $3.5 \text{ \AA}$  的高度。 $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2$  和  $\text{CH}$  与  $\text{Cu}(111)$  表面作用强, 属于化学吸附,  $\text{CH}_3$  在 HCP 最稳定,  $\text{CH}_2$  和  $\text{CH}$  在 FCC 位最稳定, 但 FCC 位和 HCP 位上的吸附能差异极小, 只有几十毫电子伏特的差异。不同的文献在  $\text{CH}_3$  的最稳定吸附位的计算上存在分歧。Feng Ding 等人的计算中是 FCC 最稳定,<sup>108</sup> G. Gajewski 等人也详细计算过这些物种在  $\text{Cu}(111)$  表面上的吸附, 在他们的工作中, 不仅考虑了吸附的位置, 还考虑了 H 原子的朝向, 罗列了非常多结构的吸附能的计算结果, 他们给出的答案是 HCP 位。<sup>106</sup> 虽然存在争议, 但考虑到 HCP 位和 FCC 位上的微小差异, 这对最后脱氢能垒的影响较小。在他们的计算中, 碳单体在表面能够稳定存在, 但是在次表层具有更低的能量, 说明碳单体在次表层更加稳定。至此, 我们确定了这些物种在  $\text{Cu}(111)$  表面的吸附构型。这一结果与已有文献的计算结果也一致。

Feng Ding 及其合作者在他们的工作中还计算了  $\text{CH}_i$  ( $i=1,2,3$ ) (为了方便, 在接下来的描述中, 除非特殊说明,  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$  自由基统称为  $\text{CH}_i$ ) 在表面的扩散路径。<sup>108</sup>  $\text{CH}_i$  在表面从 HCP 位经过 FCC 位到达近邻的 HCP 位的能垒均在  $0.30$ - $0.33 \text{ eV}$  范围之内。考虑到这么低的扩散能垒,  $\text{CH}_i$  很容易在表面迁移, 同时形成

$C_2H_y$  物种。然而大部分  $C_2H_y$  物种由于自身的氢饱和度，与表面作用弱，在形成的时候就很快从表面脱附。但是其中的  $C_2H$  和  $C_2H_2$  与表面作用较强，能够稳定吸附在表面上。W. Liu 等人已经计算过  $C_2H_2$  中的一个 C 吸附在 FCC，另一个 C 吸附在 HCP 位上是最稳定的。<sup>110</sup> 因此，在这一工作中，我们也考虑了  $C_2H_2$  和  $C_2H$  在 Cu(111) 表面上的吸附和解离。

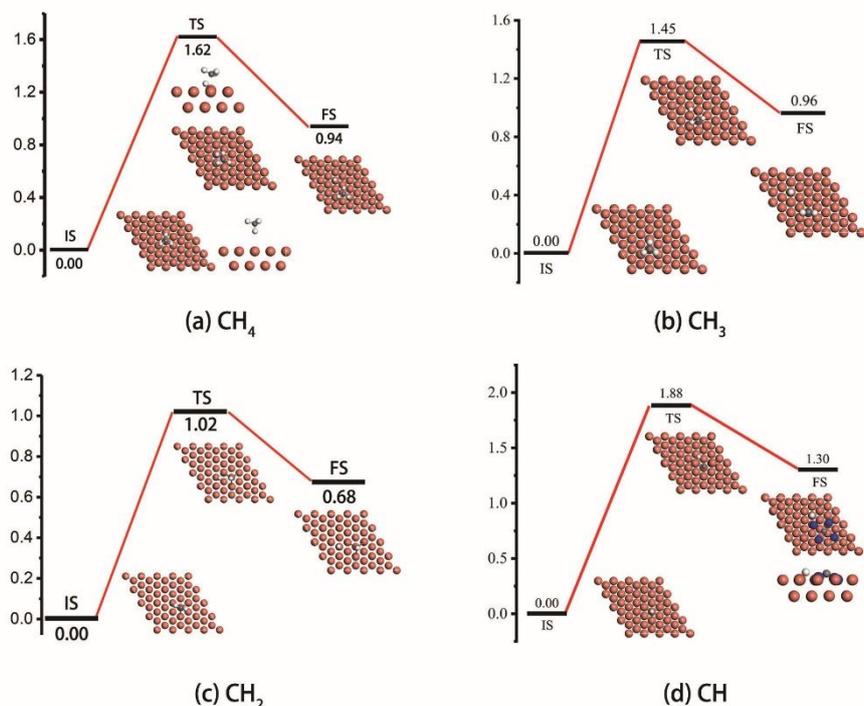


图 4.3  $CH_4$  解离的最小能量路径。图中显示了  $CH_3$  脱氢的初态(IS)，过渡态(TS)和末态(FS)的构型的俯视图和侧视图以及他们的相对与初态的能量。所有的能量值均为 eV。在以下最小能量路径图中均为这样得统一标记，不做再次说明。

在确定了这些物种在表面的稳定吸附构型之后，我们搜索了这些物种脱氢的最小能量路径，确定反应能垒。 $CH_4$  在 Cu(111) 表面逐渐一步一步脱氢到 C，每步脱氢能垒分别为 1.62，1.45，1.02 和 1.88 eV。这与 G. Gajewski 等人计算的结果接近，他们计算的  $CH_4$  解离的能垒分别为 1.57，1.36，0.94 和 1.84 eV。<sup>106</sup>  $CH_4$  脱氢的过程中，表面 Cu 原子基本不动。当  $CH_4$  完全解离剩下单个 C 原子的时候，H 原子处于近邻的 HCP 位，C 原子处于 Bri 位，同时由于 Cu-C 原子之间的相互作用，C 原子周边的 Cu 原子发生一定的偏移。当 C 吸附在 FCC 位的时候，这样的晶格变形就没有观察到。众所周知，C 原子在次表层的八面体中心位更加稳定，比表层 FCC 位的能量要低 0.51 eV (图 4.4 中的 FS)。S. Riikonen 等人详细计算了 C 原子在 Cu(111) 表面和次表面的扩散过程。当采用更大的  $4 \times 6$  的 Cu(111) 表面模型时，C 原子从表面 FCC 位到 Bri 位再到次表层的扩散是一个没有能垒的过

程。<sup>111</sup> 在我们的计算中，我们采用的是  $4 \times 4$  的表面模型，因此我们计算了 C 原子从表面 FCC 位直接扩散到次表面八面体中心位的能垒，为 0.31 eV，如图 4.5 所示。

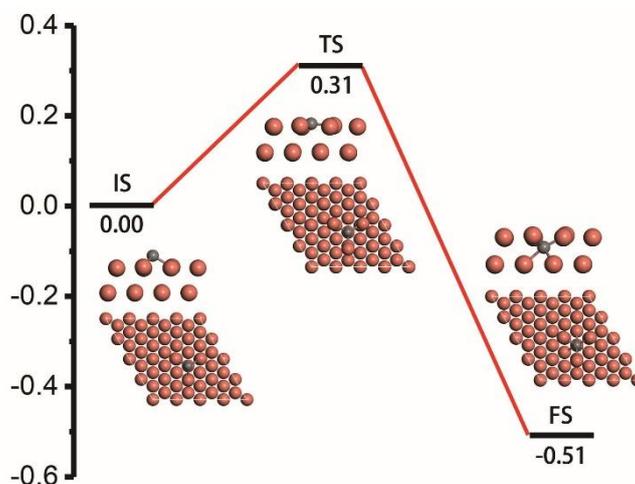


图 4.4 C 原子从表面 FCC 位到次表面八面体中心位扩散的最小能量路径。

同理，我们也计算了  $C_2H_2$  和  $C_2H$  的解离过程。 $C_2H_2$  在初态构型中水平地吸附在 Cu(111)表面，随着 H 原子的解离，与之相连的 C 和 Cu 原子成键，C-C 键略微倾斜。随后  $C_2H$  脱氢，表面留下  $C_2$  物种。虽然可以肯定 C-C 键比 C-H 键更难断开，我们还是计算了  $C_2$  在 Cu(111)表面解离的能垒。 $C_2$  解离后，一个碳在 FCC 位，另一个碳在 HCP 位。不过这样的构型并非最稳定的。能量更低的构型是一个在 HCP 位，另一个在次表面的八面体位，而且两个碳中间的铜原子会被拉起，形成 C-Cu-C 桥位结构。Ping Wu 的工作中详细的讨论了这样的结构。<sup>112</sup> 我们计算了这两条末态不同的最小能量路径，虽然他们的末态能量不同，但是能垒都一样，高达 3.79 eV，如图 4.6 所示。两个表面碳原子形成二聚体的能垒为

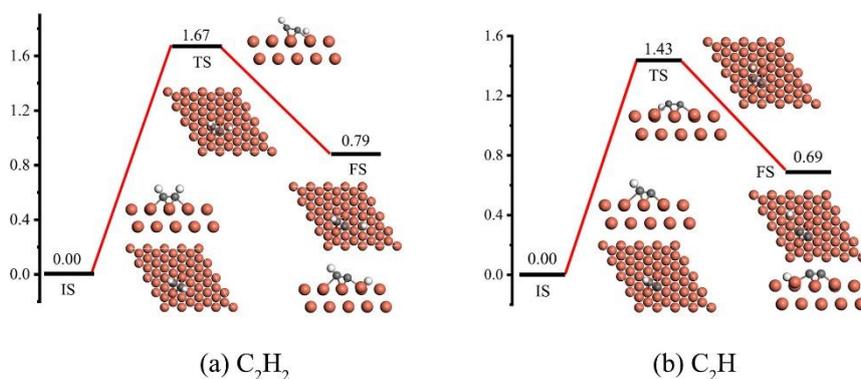


图 4.5  $C_2H_2$  和  $C_2H$  解离的最小能量路径。

0.28 eV。Ping Wu 等人计算过更加详细复杂的 Cu(111)表面上两个单体碳原子形成碳二聚体的路径，即解离后其中一个 C 原子处于次表层，需要克服的最高能垒为 0.64 eV。<sup>112</sup> 虽然他们没有给出 C<sub>2</sub> 解离的具体数值，但是从能垒图中也可估计出其能垒高于 3.5 eV。

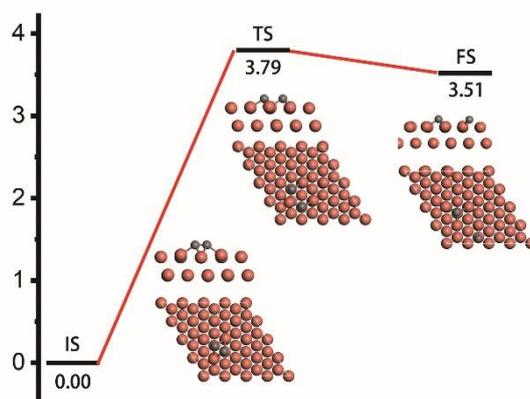


图 4.6 C<sub>2</sub> 解离的最小能量路径。

#### 4.3.2 CH<sub>4</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 在 Cu(111)的分子动力学模拟

在计算自由能之前，我们利用分子动力学模拟，将吸附有 CH<sub>i</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>x</sub> 物种的表面弛豫到 300 K 和 1300 K 的平衡结构。在 300 K 下，体系平衡之后，我们发现 Cu(111)表面还是和零温下一样平整，铜原子只在他们的晶格平衡位置上振动。由于弱的吸附作用，CH<sub>4</sub> 分子很快就从表面脱附，并在真空中自由运动。由于受到施加的半谐振子势的约束，CH<sub>4</sub> 无法脱离表面太远，因此它在表面和约束的高度(高于表面 4 Å 的地方)之间往返。CH, CH<sub>2</sub> 和 CH<sub>3</sub> 则能稳定的吸附在表面上。其中 CH<sub>3</sub> 能在 Cu(111)表面快速的扩散和旋转，而 CH<sub>2</sub> 和 CH 在 FCC 位振动和旋转，在几皮秒的模拟轨迹中并没有观察到它们的扩散。不同于 CH 只是在垂直于表面的方向振动，CH<sub>2</sub> 自由基可以在 FCC 位旋转，同时两根 C-H 键可以左右摇摆。

由于在 300 K 下，与碳单体近邻的铜原子向外的晶格运动导致这三个铜原子之间的距离从原来的 2.7 Å 增加到 3.1 Å，如图 4.7，表面的碳单体下方由于铜原子的晶格运动出现较大的空间，因此在 MD 中碳单体可以很快地从表面 FCC 位直接扩散到次表层，之后便在次表层八面体振动，既没有观察到体相的扩散也没有观察到向上的扩散。在 MD 的轨迹中，我们并没有发现 S. Riikonen 等人提出的碳单体向下无能垒扩散的路径，<sup>111</sup> 即从 FCC 位，到 Bri 位然后到次表层。其中的原因可能是因为我们采用的超胞不够大，也有可能是因为直接向下扩散的过

程能垒本身就很很小，发生得又很快，所以就没有看到那样得一个扩散过程。

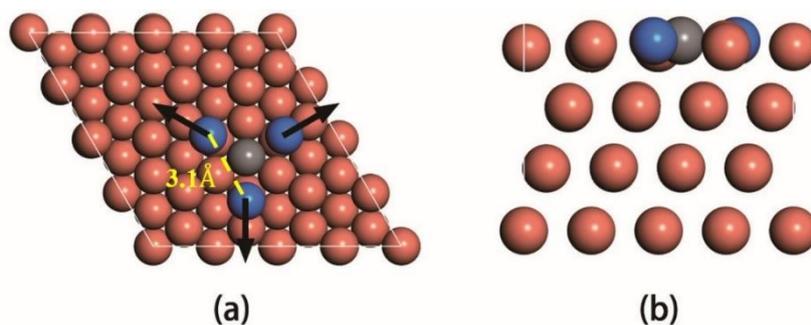


图 4.7 C 原子从表面扩散到次表面 MD 轨迹中其中一帧的俯视图(a)和侧视图(b)。(a)中的箭头表示与碳相邻的三个铜原子的晶格运动方向。

MD 模拟中， $C_2H_2$  和  $C_2H$  也可以稳定的吸附在表面。 $C_2H_2$  在 300 K 轨迹中的吸附构型与优化的吸附结构无异，也没有观察到  $C_2H_2$  在表面的扩散和脱附。但是， $C_2H$  在 300 K 下的吸附构型则与优化构型不同。在 MD 模拟轨迹中， $C_2H$  中有氢原子的那一端很快就从表面脱附，飘立在空气中，另一端则牢牢的与表面的铜原子相连，如图 4.8 中的 FS 所示构型。我们计算了  $C_2H$  在表面吸附到脱附过程的能垒，仅为 0.1 eV。在较长时间的 MD 模拟中，可以观察到竖立地吸附在表面上的  $C_2H$  缓慢地扩散，从 FCC 位，经过 Bri 位到 HCP 位。而与表面相互作用更强的  $C_2$ ，在 300 K 下的构型也和优化后的吸附构型一样。

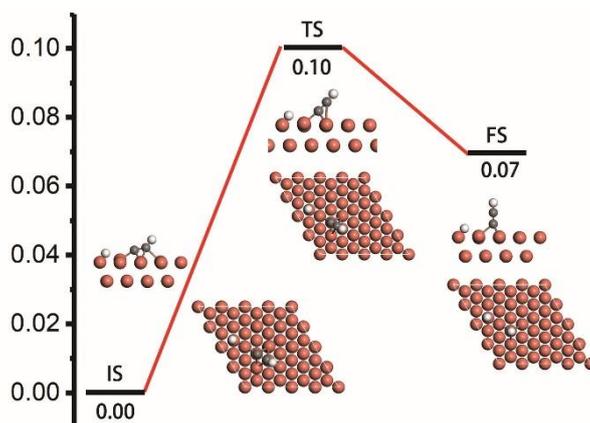


图 4.8  $C_2H$  有氢那一端脱离表面的最小能量路径。

除了 300 K，我们还模拟了这些物种在 1300 K 下的表面的吸附情况。当温度升高到 1300 K 之后，原本平整的表面开始融化，晶格结构瓦解，失去了低温下的层状堆垛和具有对称性的结构。由于接近熔点，表面处于融化的状态，铜原子可以较快的扩散，表面平整度也随着铜原子的上浮和下沉不断变化，形成凸起

和凹陷，如图 4.9(a)所示。融化也造成了衬底体积的增加，铜原子之间的间距变大，不再像低温那样紧凑排列。除了  $\text{CH}_4$  仍旧在表面上方和约束势之间运动之外，吸附在表面上的物种则随者铜原子的扩散而扩散。不过不同的物种之间由于氢饱和度和物种体积大小的不同，吸附的状态仍存在一定的差异。

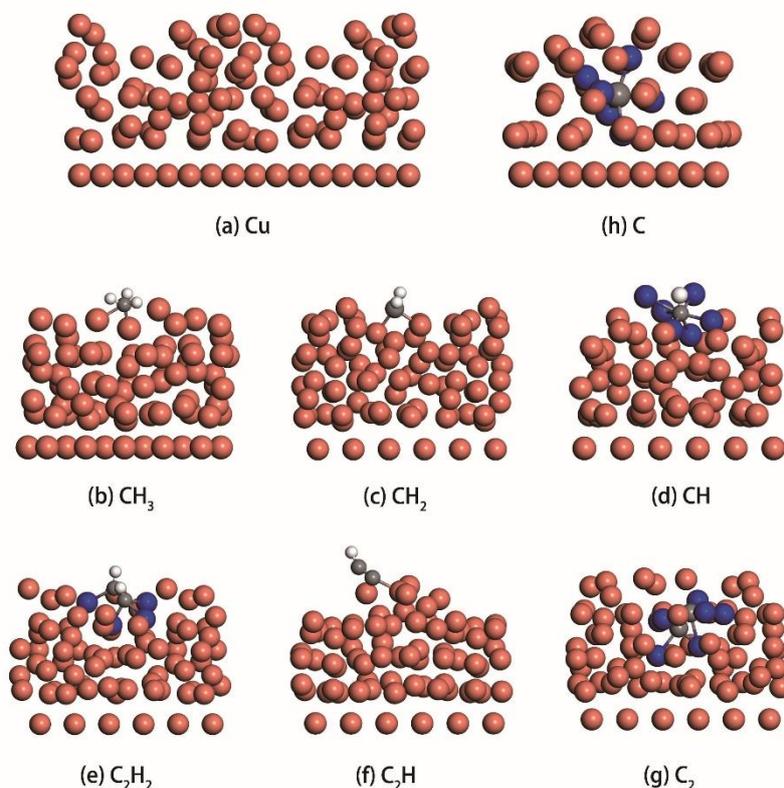


图 4.9 各种物种(b-h)在 1300K 下的融化的 Cu(111)表面(a)的吸附。其中蓝色的为与碳成键的铜原子。

图 4.9 中显示了这些物种在高温下吸附在表面上的典型状态。 $\text{CH}_3$  在 1300 K 下同样具有非常快的扩散速度，能在凹凸的表面快速移动，同时由于具有较高的氢饱和度，它倾向于待在表面凸起的地方。 $\text{CH}_2$  和  $\text{CH}$  的扩散较慢，随着铜原子的扩散而移动，随着所处区域表面的起伏变化而向上和向下运动。由于  $\text{CH}_2$  较大的分子体积， $\text{CH}_2$  会始终处于铜原子上。对于  $\text{CH}$  而言，由于融化之后，铜原子之间的距离较大，体积较小的  $\text{CH}$  能够待在表面小的凹陷区域或者是嵌入间距稍大的铜原子之间，使得其所处的表面位置会低于那些突起的铜原子的位置如图 4.9(c) 中显示的那样， $\text{CH}$  嵌入到六个铜原子中间，这无疑增强了碳原子和铜原子之间的相互作用。 $\text{C}_2\text{H}_2$ ， $\text{C}_2\text{H}$  和  $\text{C}_2$  在 1300 K 下也能稳定地吸附在表面，扩散也较慢。和  $\text{CH}_2$  一样， $\text{C}_2\text{H}_2$  和  $\text{C}_2\text{H}$  会始终处于表面上，而且  $\text{C}_2\text{H}$  有氢原子地那一端大多时候与表面的铜原子不成键，竖直或倾斜地吸附在表面上，这一点与低温下的吸附情况一样。 $\text{C}_2$  和  $\text{CH}$  则比较接近，由于没有氢原子，碳原子与铜原子

之间又有很强的相互作用，所以  $C_2$  也能处于表面凹陷处或者嵌入间距较大的铜原子中，如图 4.9(f)所示， $C_2$  几乎被铜原子掩盖起来，对于碳单体而言，高温下晶格结构的瓦解与铜原子之间的较大的间距使得它能够轻易的溶解到铜衬底内部。

### 4.3.3 $CH_4$ 和 $C_2H_2$ 在 $Cu(111)$ 表面解离的自由能方法对比

当体系在 300K 和 1300K 平衡之后，我们便可以开始进行  $CH_4$  和  $C_2H_2$  在  $Cu(111)$ 表面解离的自由能计算了。修改源码后的 VASP 程序包支持三种自由能计算方法，分别是：热力学积分，伞形采样和 Metadynamics 方法。为了选择较好的方法，我们分别采用了这三种算法计算了 CH 在 1300K 下解离的自由能面，并对他们的效率，计算量和方法的简洁性进行比较，最终选择最简单的方法来计算其他自由基的解离。

在使用热力学积分方法时，我们先在 C-H 键长从 1.0 到 2.4 Å 的变化区间中每间隔 0.1 Å 固定 C-H 距离进行约束分子动力学模拟，换句话说我们将 C-H 键长分别约束在 1.1, 1.2, 1.3..., 2.4 Å，分别进行了 12 个独立的约束分子动力学模拟。约束的实现采用的是 SHAKE 算法。而且由于我们选择的反应坐标为 C-H 键长  $R$ ，通过计算可以发现，最终自由能对反应坐标的偏导就等于约束方程中的拉格朗日乘子的系综平均。在 VASP 程序包中，每一步分子动力学模拟的拉格朗日乘子都会输出到文件 REPORT 中去。自由能梯度在某些区间变化较大，可以在这些变化较大的区域增加一些点，确保最终的自由能面光滑，积分收敛。在我们的例子中，我们增加了键长为 1.25, 1.35 和 1.45 Å 的采样，如图 4.10(a)所示。最后我们只需要对每一步的拉格朗日乘子进行系综平均并积分就能得到最终解离的自由能面(图 4.10(b))。从得到的自由能面中，我们可以知道极小值和鞍点之间的自由能差，也就是 CH 在 1300K 下解离的自由能垒为 1.08 eV。

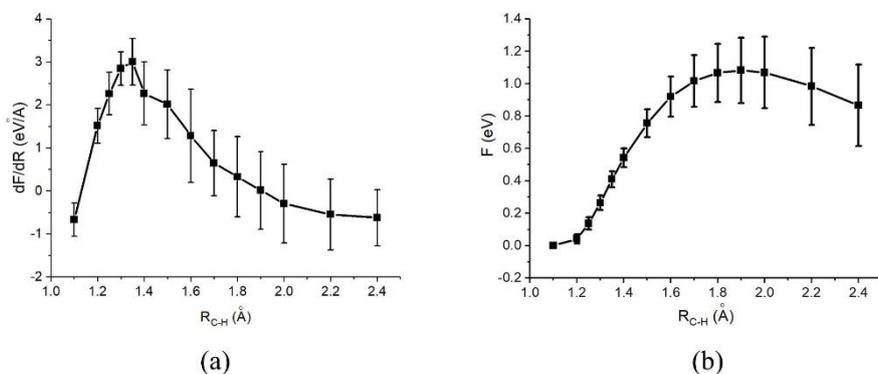


图 4.10 通过热力学积分方法计算得到的 CH 在 1300K 下解离的自由能面。

伞形采样方法和热力学积分算法类似,也是在关心的反应坐标区间上取一系列的窗口或者说反应坐标的值从而实现对整个反应过程的采样。但不同于在约束系综下进行采样的热力学积分算法,伞形采样方法是在所取窗口处施加一个谐振子势使体系不会滑落到低能量状态,从而实现对不同能量区域的采样。以 CH 为例,我们先在 C-H 键长从 0.8 Å 到 3.0 Å 的区间内每隔 0.1 Å 取一个窗口,通过调节谐振子势的劲度系数  $k$  值,让相邻窗口的采样尽可能的重叠。对于 2.4 Å 到 4.2 Å 的区域,自由能变化较缓, $k$  值比较容易选择,窗口的间隔甚至取到了 0.2 Å。但对于 0.8 Å 到 2.4 Å 这一段区域,由于自由能变化较陡,较小的  $k$  值会导致采样偏向低能量区域,较大的  $k$  值则会导致每个窗口的采样过于狭窄,相邻窗口采样的重叠小或者没有重叠,因此合适的  $k$  值需要经过尝试才能确定。表 4.1 中显示了我们在各个窗口下采用的谐振子势的劲度系数  $k$ 。

$R_{CH}$ (Å)	0.80	0.90	1.00	1.10	1.20	1.30	1.40
$k$ (eV)	40.0	30.00	1.00	10.0	20.00	30.00	40.00
$R_{CH}$ (Å)	1.50	1.60	1.70	1.80	1.90	2.00	2.00-4.20
$k$ (eV)	40.00	30.00	30.00	20.00	10.00	5.00	5.00

表 4.1 伞形采样计算 CH 在 1300K 下解离的自由能面中各窗口的劲度系数。

除了调整  $k$  值,为了确保窗口之间采样的重叠,另一种做法便是增加采样的窗口。为了确保采样的充分与窗口的重叠,我们在 0.8 Å 到 2.4 Å 区域内窗口的间隔调整为 0.05 Å,整个区域的采样窗口达到 45 个。每个窗口进行了独立的分子动力学模拟,模拟的步数到达 2000 步。之后对每个窗口的采样情况进行分析,如果存在采样收敛不好的情况(在我们的例子中就是 C-H 键长没有在一个稳定的范围内变化),那么就增加对应窗口的模拟时间。在图 4.11 中,我们展示了各个窗口下采样的分布以及它们之间的重叠。虽然在图 4.11 中我们只展示了部分窗口的采样概率分布,但是可以从中看出它们之间的重叠是很好的,整个反应坐标之间的采样也很充分。

在得到每个窗口下反应坐标随时间的变化之后,通过利用 Grossfield 开发的软件包<sup>113</sup>进行权重直方分析 (Weighted Histogram Analysis Method),我们便能得到 CH 解离的自由能面。在图 4.12 中,我们对比了用不同窗口间隔得到的自由能面,从图中可以看出,由于粗间隔(图 4.12 中的三角蓝线)下窗口的重叠已经较好,所以其自由能面和细间隔(图 4.12 中的圆点红线)只存在较小的差异。这些差异主要在 0.8-1.8 Å 的反应物区域。这是因为 C-H 键在这一区域结合很强,需用较

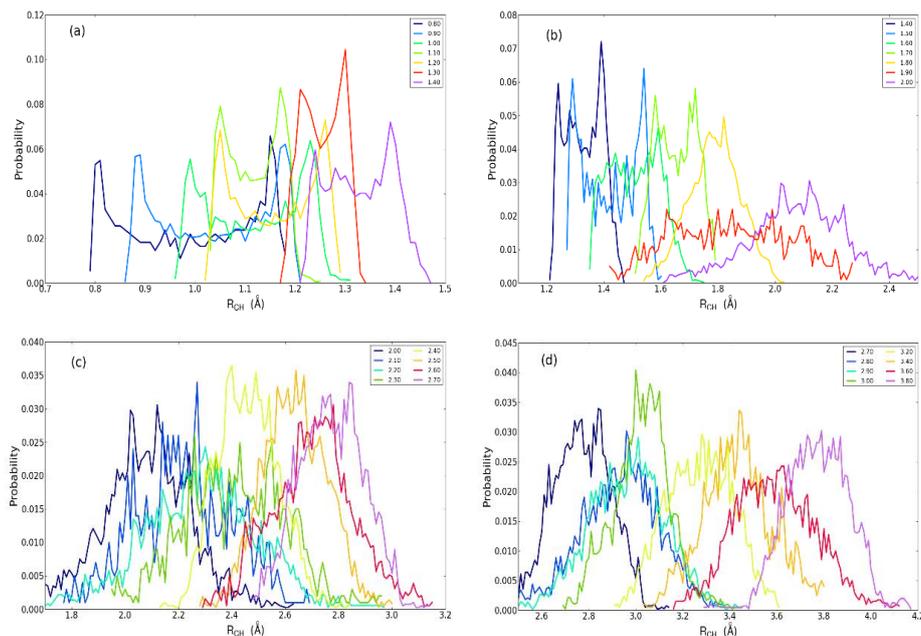


图 4.11 伞形采样计算 CH 在 1300K 下解离的自由能面中相应窗口的采样分布情况。

大的  $k$  值来采样，从图 4.11(a)中也可发现，即使施加了较强的谐振子势，对应窗口的采样区域仍然会偏向低能量区域。当增加 0.8-1.5 Å 区域的采样窗口之后(图 4.12 中的方块绿线)，得到的自由能面与细间隔的自由能面更接近。这说明了在伞形采样中增加采样窗口能够确保得到的自由能更加精确，当然这也会增加相应的计算量。最终从自由能面我们可以得到 CH 在 1300K 下的解离的自由能垒为 1.11 eV。

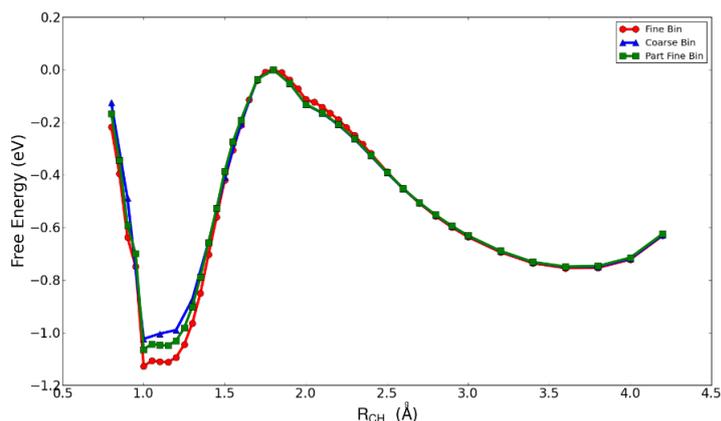


图 4.12 伞形采样计算 CH 在 1300K 下解离的自由能面。

最后，我们采用了 Metadynamics 方法模拟 CH 在 1300K 下的解离。在 metadynamics 方法中，通过不断在反应坐标中施加一个时间依赖的排斥势，使得体系不会被长时间地困在某一构型之中，从而实现对不同构型的采样。在我们的

例子中，反应坐标就是 C-H 键长。通过长时间的模拟，我们观察到 CH 键多次断开和结合，在沉积了 3722 个高斯排斥势之后，C-H 键长能在 1.0 和 4.0 Å 的范围内较自由地变化，如图 4.13 上图中所示。将所有这些高斯势相加，其负数便是 CH 在 1300K 下解离的自由能面。我们每隔 100 个高斯势计算一次自由能面，取最后收敛的 10 个进行平均，如 4.13 下图所示，所得的 CH 在 1300K 下解离的自由能能垒为 1.04 eV。

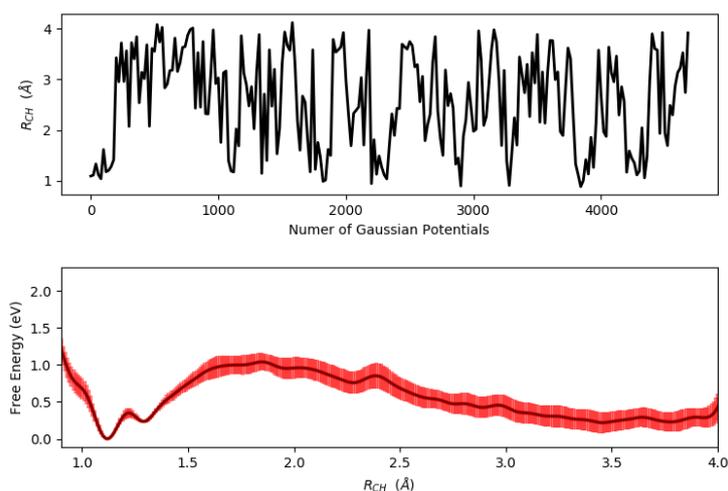


图 4.13 Metadynamics 计算 CH 在 1300K 下解离过程中沉积的高斯势的位置(上图)以及所得到的自由能面(下图)。

综上所述，热力学积分，伞形采样以及 metadynamics 三种方法均给出了相近的 CH 解离的自由能能垒。不同于 metadynamics 方法，前两种方法可以在整个反应坐标区间取不同的窗口进行独立的模拟，虽然总的计算量可能没有太多的差异，但可以减少模拟的等待时间。因此我们决定采用伞形采样方法对  $\text{CH}_x$  ( $x=2,3,4$ )和  $\text{C}_2\text{H}_n$  ( $n=0,1,2$ )脱氢或者解离过程的自由能面进行计算。在我们的计算中，我们先采用粗网格，即在反应坐标上每间隔 0.1 Å取一个窗口，在选择好合适的  $k$  值之后进行独立的模拟，模拟时间也暂时取为 3000 个模拟步，并酌情延长模拟时间。模拟结束之后，我们对自由能面进行了初步的分析，如图 4.14 所示。从得到的自由能面中，我们能够获知  $\text{CH}_2$ ， $\text{CH}_3$ ， $\text{CH}_4$ ， $\text{C}_2\text{H}_2$  和  $\text{C}_2\text{H}$  的脱氢解离能垒分别为 0.94 eV, 1.26 eV, 1.32 eV, 0.71 eV 和 0.78 eV, 他们的逆反应能垒，也就是形成能垒分别为 0.56 eV, 0.86 eV, 0.99 eV, 1.34 eV 和 1.00 eV。除此之外，我们还计算了  $\text{C}_2$  的解离过程，其解离和形成能垒分别为 2.73 eV 和 0.70 eV。虽然在这些计算中存在着模拟时间太短，没有产生足够的采样以及在反应物区域所用窗口数目太少等缺点，但所得的结果已经与准确值较接近，能够用于初步的判断。从这些能垒值中，我们可以发现，在 1300 K 下，有一些物种的脱氢能垒低

于零温下的势能面上的能垒较多，如 CH 和 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>。

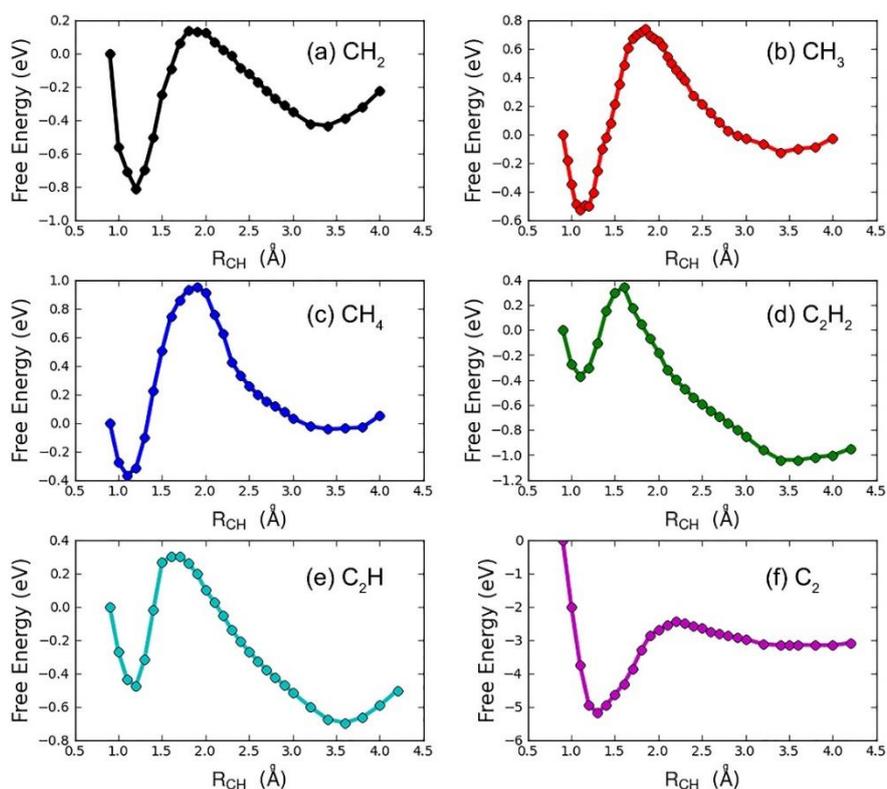


图 4.14 利用伞形采样方法计算 CH<sub>x</sub> (x=2,3,4) 和 C<sub>2</sub>H<sub>n</sub> (n=0,1,2) 在 1300K 下脱氢或者解离过程的自由能面。

除了获得以 C-H 键长为反应坐标的脱氢自由能面之外，在模拟的分子动力学过程中，我们还有一些其他的发现。在 1300K 下 CH 吸附在 Cu(111) 表面的平衡过程中，我们发现 C-H 键长的变化与其所处的表面局域环境有关联。当 CH 嵌入几个铜原子中间，与较多的铜原子相接触时，C-H 键长的变化幅度会变大；而当 CH 处于铜原子的顶位的时候，CH 往往与较少的铜原子接触，这时 CH 只在平衡位置很小的范围内振动。如果我们用碳原子或者氢原子的铜原子配位数来衡量自由基所处的表面局域环境，我们可以得到图 4.15(a) 所示的在无偏置势下普通分子动力学模拟中 CH 键长和碳原子的配位数随时间的变化，从中可以明显看出二者之间的关联。但并非在所有的自由基都存在这种关联。以 CH<sub>2</sub> 为例，如果我们对其平衡过程的 C-H 键长做同样的分析，可以发现在 CH<sub>2</sub> 中就不存在这样的关联(图 4.15(b))。同样，我们也没有在 CH<sub>3</sub> 中发现这一关联现象。对于 CH<sub>4</sub>，由于其饱和度很高，基本在表面上方真空中运动，与衬底基本无相互作用。但是，在我们的伞形采样过程中，我们发现当 CH<sub>4</sub> 的 C-H 键长的窗口选为 1.85 Å 时，这个窗口的位置在过渡态的附近区域，被选为反应坐标的 C-H 键处于将断未断的状态。当 CH<sub>4</sub> 靠近表面的时候，C-H 键长会被拉伸，在 1.8-1.9 Å 区域变化，而

当  $\text{CH}_4$  远离表面的时候, C-H 键长变化会滑向 1.7-1.8 Å 的区域, 如图 4.15(c) 所示。这说明在靠近过渡态的区域, 表面对  $\text{CH}_4$  的作用开始变强。这些观察引发我们思考是否仅仅采用 C-H 键长作为反应坐标就足够了, 还是说我们需要引入额外的反应坐标来描绘一个更加完备的自由能面。

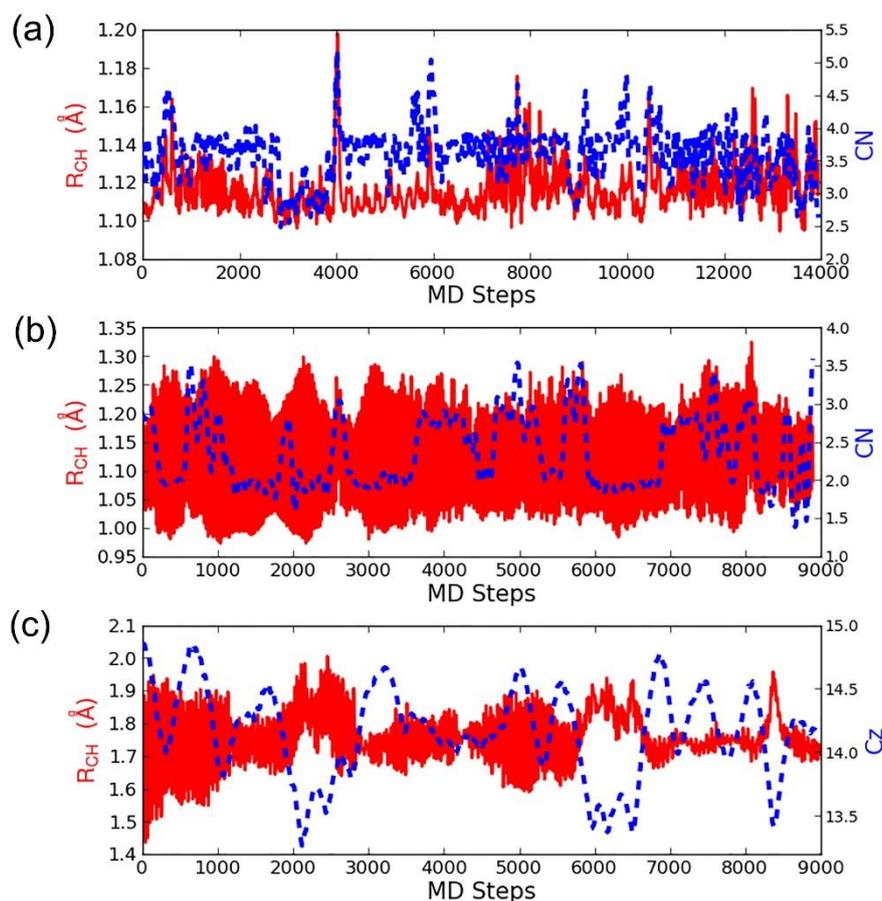


图 4.15 普通分子动力学模拟中  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$  和  $\text{CH}_4$  的局域环境与 C-H 键长随时间的变化。

一些研究甲烷分子解离的文献常常采用  $(C_z, R_{\text{CH}})$  二维势能面进行研究, 其中  $C_z$  和  $R_{\text{CH}}$  分别为碳原子距离表面的高度以及 C-H 键长。另外, 高温下的表面处于融化的状态, 与液体有一定的类似性。而自由基在高温下融化的表面脱氢的过程似乎可以类比为离子对在溶液中解离的过程。在以往的离子对溶液解离过程的研究中,<sup>114-115</sup> 人们对比过多种不同反应坐标的选择, 有一维的离子对中原子距离  $R$  以及一些二维反应坐标, 如  $R$  和离子对附近的水密度,  $R$  和离子对的水配位数以及  $R$  和离子对桥位水的配位数。受到这些研究的启发, 我们也采取了类似的处理办法, 以铜原子的配位数或者 C-H 键桥位铜原子配位数作为第二个维度来描述自由基表面的局域环境, 从而得到一个脱氢过程的二维自由能面。然而对于二维自由能面的计算, 伞形采样需要划分出二维网格窗口, 而且对于每个

窗口的  $k$  值都需要尝试才能挑选出来，特别是在一些自由能面陡峭的区域的窗口。因此，最终我们决定采用 metadynamics 方法来研究这些物种在 Cu(111) 表面的脱氢过程。

#### 4.3.4 Metadynamics 模拟计算 $\text{CH}_4$ 和 $\text{C}_2\text{H}_2$ 在 Cu(111) 表面解离

为了保持二维与一维自由能面计算方法的一致，我们用 metadynamics 方法计算了  $\text{CH}_4$  和  $\text{C}_2\text{H}_2$  以 C-H 键长为 CVs 的一维解离自由能面。在 metadynamics 模拟收敛之后，我们仍延长了模拟的时间，最后通过对从收敛后的轨迹得到的自由能面进行平均得到图 4.13 和 4.16 中的自由能面。从这些图中，我们可以得到  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}$  和  $\text{C}_2$  在 1300 K 下的解离(生成)能垒分别为 1.04(0.82), 1.17(0.83), 1.44(0.80), 1.81(0.92), 0.89(1.02), 1.21(1.04), 2.53(0.67) eV。虽然之前的伞形采样窗口较少，但是除了  $\text{CH}_4$  和  $\text{C}_2\text{H}$  之外，伞形采样得到的能垒结果与 metadynamics 模拟的结果接近。而且我们从高斯势的沉积情况可以看到，在收敛之后，有时反应坐标还可能会困在反应物和产物区，如图 4.13 中  $\text{CH}$  在沉积了 4000 个高斯势前后以及图 4.16(f)中的  $\text{C}_2$  在沉积了 8000 个之后还

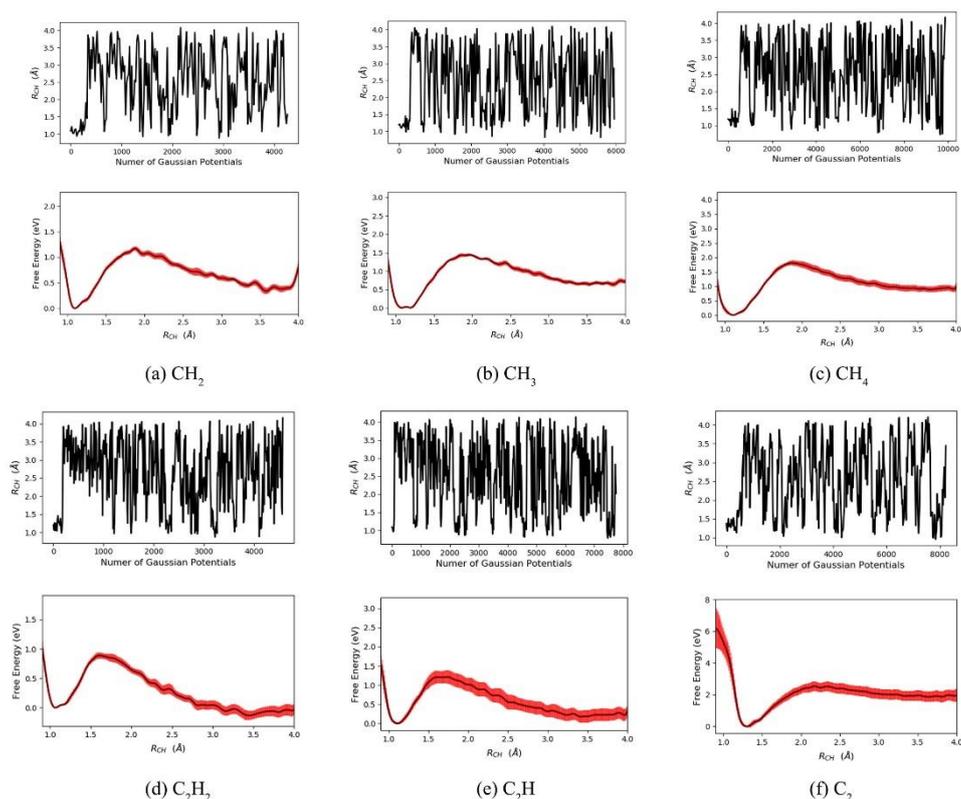


图 4.16 Metadynamics 模拟 1300 K 下中  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}$  和  $\text{C}_2$  解离的自由能面以及解离过程中沉积的高斯势的位置随时间的变化。

会在反应物区停滞一段时间，而这就是在长时间的模拟中，自由基处在一个与之前局域环境不同的表面，如碳原子的铜原子配位数变少了，导致自由基与铜原子的相互作用更弱，键更难断开导致的。

为了考察低温下这些物种的解离势能面，并与高温下的解离势能面进行比较，我们也用 metadynamic 方法模拟这些物种在 300K 下解离的自由能面。在 300K 下，铜衬底仍然保持着晶格结构。对于  $C_2$  和  $CH$ ，随着高斯函数的沉积， $C-C$  ( $C-H$ ) 键变长，当键断开之后， $C$  原子便很快地从金属表面扩散到铜衬底的次表层，然后被困在次表层，难以扩散至表面。因此，如果只用键长作为唯一的反应坐标，这将导致错误的结果。为了只用键长作为反应坐标，得到较准确的解离势能面同时又不让  $C$  原子扩散至次表层，我们施加了一个半谐振子势在  $C$  原子的坐标  $z$  分量上使其值不小于第一层铜原子的坐标  $z$  分量。其他物种则始终位于表面上，不存在这样的问题。最终，我们得到如图 4.17 所示的这些物种在 300K 下解离的自由能面，从中我们可以得到  $CH$ ， $CH_2$ ， $CH_3$ ， $CH_4$ ， $C_2H_2$ ， $C_2H$  和  $C_2$  在 300 K 下的解离(生成)能垒分别为 1.54(0.51)，1.12(0.38)，1.43(0.40)，2.08(0.78)，1.12(0.91)，1.48(0.77)，4.32(0.29) eV。

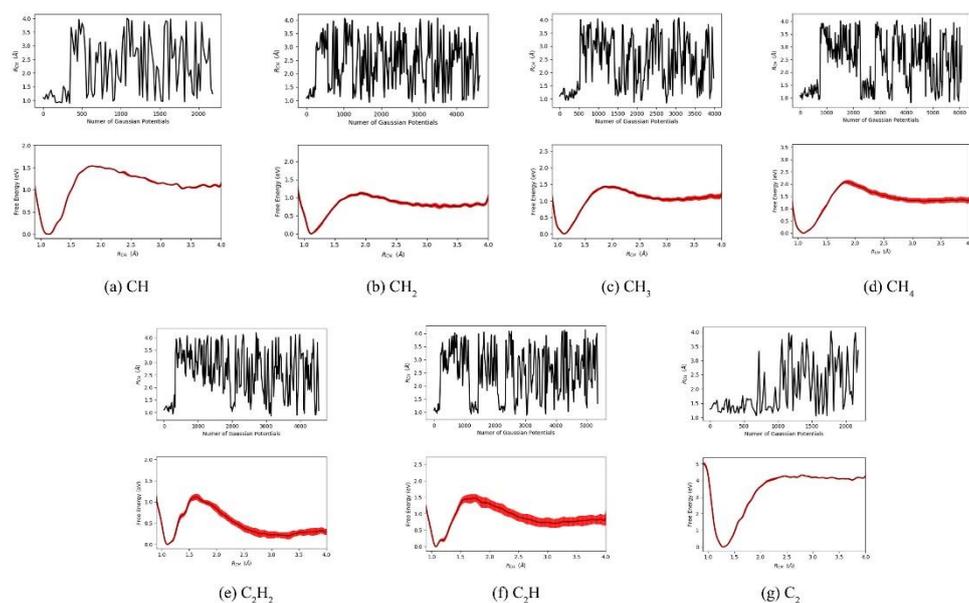


图 4.17 Metadynamics 模拟 300 K 下中  $CH$ ， $CH_2$ ， $CH_3$ ， $CH_4$ ， $C_2H_2$ ， $C_2H$  和  $C_2$  解离的自由能面以及解离过程中沉积的高斯势的位置随时间的变化。

从上面的讨论可以知道，在 300K 下，要描述  $C_2$  和  $CH$  的解离还需要考虑到  $C$  会扩散到次表层这一点。除此之外，当  $C-H$  键长处于过渡态的区域时，如果  $CH_4$  和  $C_2H$  靠近表面， $C-H$  键长会被略微地拉长。为了考虑表面的影响，我们计算了  $(C_z, R)$  二维解离自由能面。从图 4.18 中，我们得到  $CH_4$  和  $C_2H$  的解离(生成)

能垒分别为 2.11(0.85) eV 和 1.47(0.82) eV, 这些值与以  $R$  为反应坐标的一维自由能面一致。这点也是可以预估的。这是因为表面的影响只在过渡态区域而且影响较弱, 一维自由能与二维自由能面的差异太小了而 metadynamics 模拟的精度有限。图 4.18(a)中过渡态区域存在采样不足的问题, 这是因为继续模拟将导致开始采样  $\text{CH}_4$  气相中解离的构型, 这将会需要更多的模拟时间。

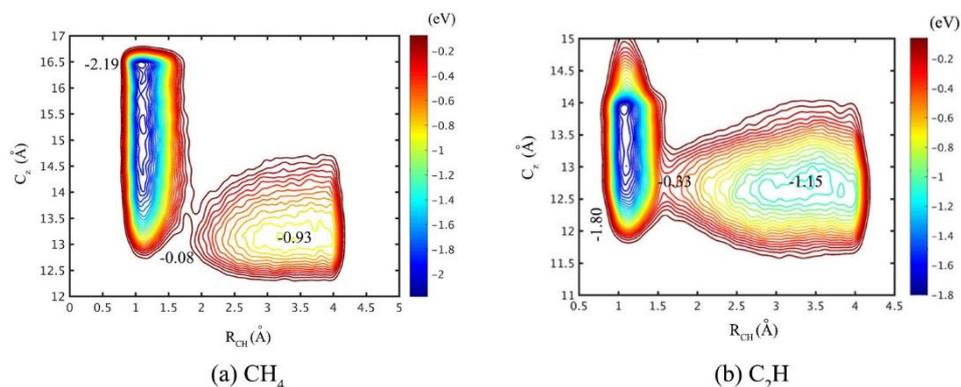


图 4.18 Metadynamics 模拟 300 K 下中  $\text{CH}_4$  和  $\text{C}_2\text{H}$  的二维自由能面, 图中数字分别为反应物, 过渡态和产物的自由能值, 单位为 eV。

$\text{CH}$  在 300K 下的二维自由能面则显得更为复杂。在模拟开始的时候,  $\text{CH}$  在表面解离, 解离路径与图 4.3(d)中的过程一致。随着  $\text{C-H}$  键长的变长,  $\text{C}$  原子扩散进入次表层(图 4.19 中的路径 1)。在沉积了足够多的高斯势之后,  $\text{C}$  原子能够逐渐偏离次表层的稳定位置, 甚至接近脱离次表面, 然而并没有观察到它运动到表面与氢原子成键复合成  $\text{CH}$ 。当越来越多的高斯势沉积之后, 在  $R < 1.7 \text{ \AA}$ ,  $C_z < 11.3 \text{ \AA}$  区域出现一个很浅的极小值。在收敛之后, 我们可以观察到另外一条

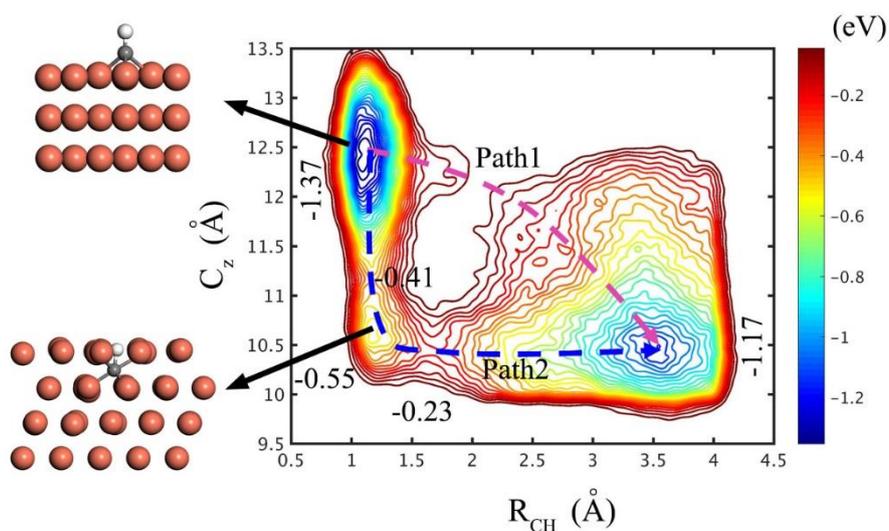


图 4.19 Metadynamics 模拟 300 K 下中  $\text{CH}$  解离的二维自由能面。



由于在图 4.19 中，我们一直没有观察到 C 原子单独从次表层运动到表面并与氢原子结合的过程，而且在之前 CH 解离的一维自由能面的计算中，我们将 CH 的解离过程拆解成了表面解离和碳原子从表面扩散到次表面两个独立的过程。因此我们也对 300 K 下碳原子从次表面到表面扩散过程的自由能面进行了计算。我们发现从第二次表面到次表面的扩散能垒为 0.92 eV，逆过程的能垒几乎一致 (0.94 eV)。当碳原子从次表层往上运动，自由能开始陡峭上升，当穿过第一层铜原子之后，上升趋势变缓，然而表面区域并不存在极小值。这说明 C 原子在表面上并不稳定，这一点也是众所周知的。所以当碳原子扩散到表面，而此时又没有氢原子在附近的话，它会很快滑到次表层。在 300 K 下，由于熵的效应，氢原子很多时候在距离它 2-3 Å 的地方扩散，出现在它附近的概率显得较小。加上随着碳原子的上升，可能将 FCC 位近邻的三个铜原子抬高，进一步阻碍了氢原子的靠近，这也许就是在我们那么长的模拟中都没有观察到路径 1 发生的原因。

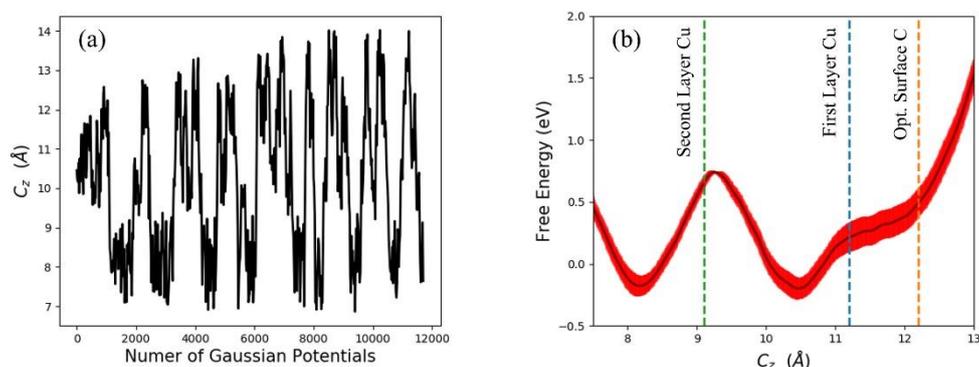


图 4.21 300K 下 C 原子在 Cu(111) 扩散的自由能面。

从上面的模拟结果和讨论中，我们发现 C-H(C-C) 键的变化与自由基(分子)所处的表面局域环境存在关联。当它们与较多的铜原子接触时，两者的相互作用变强，C-H(C-C) 键会被软化，反之，C-H(C-C) 键会更难断开。而这种效应在低饱和度的自由基上更加明显，如 CH，C<sub>2</sub>。这是由于这类自由基空间位阻较小，同时低饱和度的特点让他们能与更多的铜原子作用，这也导致它们对表面局域环境也更加敏感。因此，我们认为有必要对这一类物种解离的二维自由能面进行探讨。由于二维自由能面需要巨大的计算量，所以我们只计算了我们更加关注的 CH 的解离。受以往研究的启发，<sup>114-115</sup> 我们采用了两组二维反应坐标: (R, CN) 和 (R, N<sub>B</sub>)。最终，我们得到如图 4.22 所示的二维自由能面。从图(a)中我们可以看到 CH 的铜原子配位数能够从 2.0 变化到 4.5，很好的将处于不同局域环境的情况分开了。而在图(b)中，我们则观察到了两条解离通道，一条是在 CH 自由基中间存在一个桥位铜原子，另一条则没有。当桥位铜原子数目为 1 时，CH 的解离变得更加容

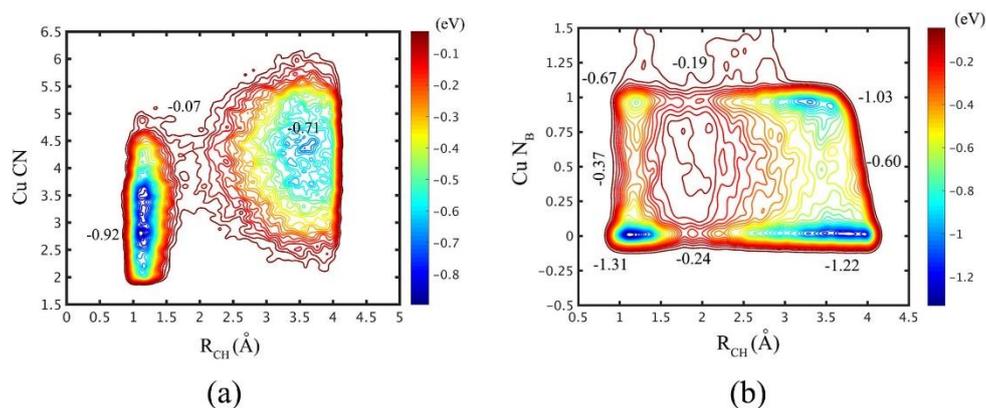


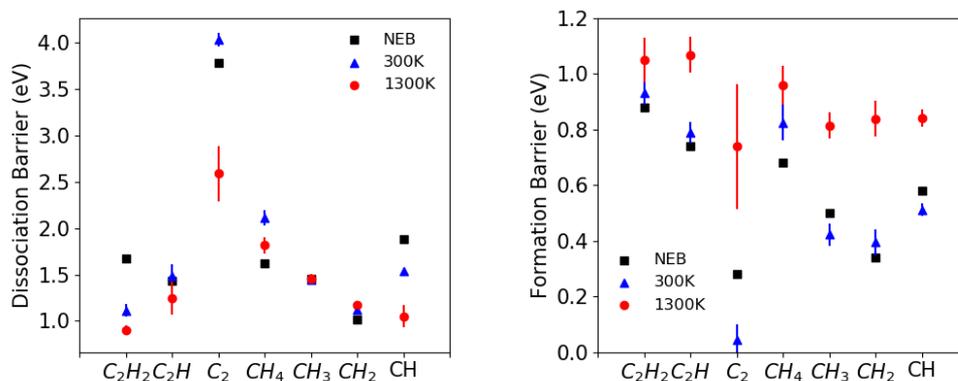
图 4.22 1300K 下 CH 解离的二维自由能面。

易，能垒低至 0.48 eV。将二维自由能面投影到反应坐标  $R$  上：

$$F(R) = -k_B T \frac{\int \exp\left(-\frac{F(R, N_B)}{k_B T}\right) dN_B}{\int \exp\left(-\frac{F(R, N_B)}{k_B T}\right) dN_B dR}, \quad (4.3.1)$$

可以得到的沿着  $R$  的 PMF，其中的解离(生成)能垒为 0.85(0.76) eV。这与(a)中的能垒值几乎一致，略低于只用  $R$  为反应坐标得到的能垒值。这也说明用二维反应坐标来描述解离过程能更好的区分出不同表面局域环境的影响。其实除了选择碳原子的铜原子配位数来描述局域环境以外，采用氢原子的铜原子配位数或者两者的加和来描述局域环境也是可行的选择。然而由于二维自由能面的计算需要相当大的计算量，我们也就没有再做更多的模拟。

最后综合以上结果和讨论，我们对比这些物种在 0K, 300K 和 1300K 的解离和生成能垒，如图 4.23 所示。从图中，我们可以看到  $C_2H_2$ ,  $C_2$  和  $CH$  这三个物种，在考虑温度之后，解离能垒的变化较大，其他物种则没有什么变化。 $CH$  不

图 4.23  $CH_4$  和  $C_2H_2$  在 0K, 300K 和 1300K 下解离能垒。300K 和 1300K 所用能垒的值均来自一维自由能面，图中数值的单位均为 eV。

再是最难解离的物种，这一结论与以往基于 NEB 计算结果得到的 CH 最难解离的结论完全相反。另外，在高温下，这些物种的形成能垒都变高了。因此，在高温下这些物种更加容易脱氢又更难形成。

除了分析能垒外，我们还可以根据这些自由能面的信息计算出这些物种解离的速率常数。从表 4.2 中，我们可以看出反应速率常数的大小排序和它们的解离能垒排序一致。

	CH	CH <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub>
300K	$1.16 \times 10^{-12}$	$6.99 \times 10^{-6}$	$2.71 \times 10^{-11}$	$1.27 \times 10^{-21}$
1300K	$4.96 \times 10^{10}$	$2.46 \times 10^9$	$1.37 \times 10^8$	$4.81 \times 10^6$
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H	C <sub>2</sub>	
300K	$4.72 \times 10^{-5}$	$7.44 \times 10^{-7}$	$1.16 \times 10^{-59}$	
1300K	$3.89 \times 10^{10}$	$6.31 \times 10^8$	86.33	

表 4.2 CH<sub>4</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 在 300K 和 1300K 下解离的反应速率常数。表中数值的单位均为 s<sup>-1</sup>。

#### 4.4 结论

在该工作中，我们利用 metadynamics 方法模拟了 CH<sub>4</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 在 300K 和 1300K 下逐步解离的自由能面，并与势能面上的最小能量路径进行了对比。我们发现低饱和度的自由基的解离能垒随温度的升高有较为显著的降低，而稍高饱和度的物种则不会。这是由于低饱和度的自由基具有更小的空间位阻效应，更容易与更多的铜原子形成配位，从而使得 C-H(C-C)键的断开更加容易。这一点在 300K 和 1300K 都有所体现。同时所有物种的生成能垒在高温下都升高了。除采用键长作为反应坐标外，为了考虑衬底的影响，我们还进行了二维自由能面的计算。利用二维反应坐标能很好的区分出不同的表面局域环境，300K CH 解离的二维 metadynamics 模拟甚至还发现了一条新的解离路径。这条解离路径在其他类似的金属表面催化反应中可能都存在，在今后类似问题的研究中应该考虑这种可能性。

然而由于本文采用第一性原理的方法来描述体系，二维自由能面的计算显得非常吃力，在有些二维自由能面上的计算中并未能做到非常充足的采样，也无法尝试更多其他的二维反应坐标的选择，也没有考虑除了 CH 之外，C<sub>2</sub>，C<sub>2</sub>H 以及 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 这些也受表面环境影响较大的物种。这些问题也只能等待新的计算量更小

的力场，如合适的 Cu-C-H 体系的神经网络势的出现方能解决。



## 第 5 章 镍原子在氮掺杂的石墨烯上的吸附

### 5.1 摘要

石墨烯及其衍生物常常作为催化载体为金属纳米颗粒催化提供平台。在实验中，研究人员通过热裂解 ZIF-8 金属有机框架，得到氮掺杂的碳材料作为载体。<sup>116-117</sup> 随后在室温下搅拌，将通过还原乙酰丙酮镍得到的镍纳米颗粒与分散在正乙烷的载体混合在一起，使镍纳米颗粒附着在载体上。样品干燥后，在高温氩气环境中退火，最后观察到原本的镍纳米颗粒消失，变成单原子均匀分散在载体中。然而实验上无法分辨出是否是单个镍原子吸附分散在载体中，因此我们利用第一性原理计算计算并比较了镍单原子和二聚体在氮掺杂的石墨烯上的吸附能。我们的结果证实了镍单原子的吸附能远大于二聚体的吸附能，支持了实验研究人员的猜想。

### 5.2 计算细节

ZIF-8 金属有机框架热解之后形成复杂的石墨烯基的氮掺杂的多孔碳层状材料。然而，由于人们并没有办法在实验上确定出其具体的微观结构，但是可以确定的是在载体上具有各种含氮的官能团，如吡啶氮，吡咯氮还有石墨烯氮，如图 5.1 所示。因此，在大部分这类研究的理论计算中采用的载体模型均为氮掺杂的石墨烯片。在我们的计算中，我们也采用了这样的模型，分别模拟了镍原子和二聚体在吡啶氮，吡咯氮和石墨烯氮上的吸附。为了对比，我们也计算了它们在无氮掺杂的纯石墨烯上的吸附情况。

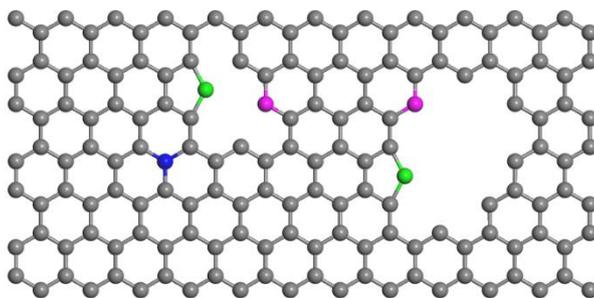


图 5.1 石墨烯中的吡啶氮(粉色)，吡咯氮(绿色)和石墨烯氮(蓝色)的示意图。

我们在一个  $6 \times 6$  的石墨烯超胞中产生一个石墨烯的双空位缺陷，然后替换

缺陷周围的碳原子为氮原子，构建出吡啶氮缺陷和吡咯氮缺陷。通过直接替换超胞中的碳原子便能构造出石墨烯氮缺陷。在垂直于石墨烯平面方向，我们建了一个厚达 15 Å 的真空层。

理论计算中我们采用了基于密度泛函理论的第一型原理方法来计算体系的能量。第一型原理计算用的是 VASP 软件包。平面波基组的截断取为 500 eV，内层电子的波函数利用投影缀加平面波来处理，电子交换相关能采用 PBE-GGA 泛函来计算。由于镍原子具有 d 电子，在计算中我们考虑了自旋极化。布里渊区中积分的网格是以  $\Gamma$  点为中心的  $3 \times 3 \times 1$  网格。能量和力的收敛标准分别为  $1 \times 10^{-5}$  eV 和  $0.02$  eV/Å。计算中，吸附能定义为：

$$E_d = \frac{E_{N-Gra} + n \times E_{Ni} - E_{total}}{n} \quad (5.2.1)$$

其中  $E_{N-Gra}$ ， $E_{Ni}$  和  $E_{total}$  分别为氮掺杂的石墨烯片的能量，镍原子的能量以及体系的总能量， $n$  为吸附在石墨烯上的镍原子的数目。

## 5.3 结果与讨论

### 5.3.1 镍单原子在石墨烯氮缺陷位上的吸附

单个镍原子在氮掺杂或者纯石墨烯上的稳定吸附构型如图 5.2 所示。在吡咯氮缺陷位上，镍原子可以吸附在三个氮的中间对称点，并高于石墨烯片平面上  $0.6$  Å (图 5.2(a))。这种构型的吸附能为  $6.98$  eV，与三个氮的距离一致，均为  $1.84$  Å。类似地，镍原子的稳定吸附位也处于四个吡啶氮的中心，且由于更大的空间，镍原子可以和石墨烯处于同一平面而无须压缩 Ni-N 键长(图 5.2(b))。这时，Ni-N 的

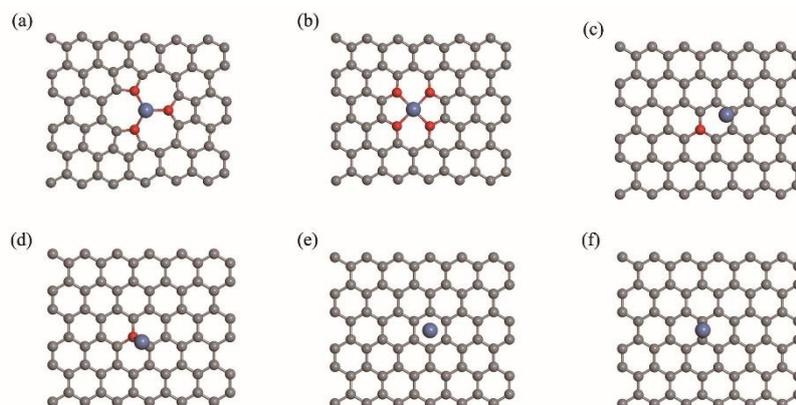


图 5.2 镍原子在吡咯氮(a)，吡啶氮(b)，石墨烯氮(c-d)缺陷处和纯石墨烯(e-f)上的稳定吸附构型。其中红色的氮原子，蓝色的镍原子，灰色的为碳原子，以下的图如不做特殊说明均采用这样的配色。

键长为  $1.89 \text{ \AA}$ ，吸附能为  $7.75 \text{ eV}$ 。镍原子在石墨烯上有三种可能吸附位，分别为碳原子的顶位，桥位和空位。在我们的计算中，镍原子在石墨烯的顶位上并不稳定，会被优化到空位(图 5.2(e))，桥位也是一个稳定吸附位(图 5.2(f))，它们的吸附能分别为  $1.63$  和  $1.41 \text{ eV}$ 。这一结果与文献的计算结果一致。<sup>119-120</sup> 石墨烯氮的掺杂并没有在石墨烯中引入空位缺陷，但镍原子在石墨烯氮上的吸附和在纯石墨烯上的吸附仍存在不同之处。原本稳定的空位，由于氮的掺入，变得不再稳定，吸附其上的镍原子则会被优化到偏离空位的位置上去，如图 5.2(c)所示，其吸附能为  $1.35 \text{ eV}$ 。镍原子在 N-C 桥位上是稳定的，其吸附能为  $0.98 \text{ eV}$ (图 5.2(d))。

### 5.3.2 镍二聚体在石墨烯氮缺陷位上的吸附

相较于镍单原子的吸附，镍二聚体的吸附则要复杂一些。已有文献研究过镍二聚体在石墨烯上的吸附构型有两类，平行于或者竖立在石墨烯平面。<sup>121</sup> 因此，我们也研究了镍二聚体在石墨烯和石墨烯三种氮缺陷上的这两类吸附构型。

在吡咯氮缺陷上，由于三个氮原子中间较大的空间，两个镍原子可能对称的吸附在石墨烯的上下两面，它们距离平面  $1.15 \text{ \AA}$ ，与氮原子的距离为  $2.04 \text{ \AA}$ ，此时的吸附能为  $4.7 \text{ eV}$ (图 5.3(a))。另外还有一类垂直的吸附构型。在这类构型中，其中一个镍原子占据在非常稳定的三个氮中间的吸附位上，也就是图 5.2(a)中所示的吸附位，而另一个镍原子则吸附在其中一个氮的顶位上(图 5.3(b))或者吸附在第一个镍原子的顶位上(图 5.3(c))，二者的吸附能分别为  $4.52$  和  $4.18 \text{ eV}$ 。在寻找平行的吸附构型时，我们猜想了一种构型：其中一个镍吸附在两个 N 的桥位，另一个吸附在顶位，但是最终这一初始构型优化成了图 5.3(b)中的结构。虽然图 5.3(a)在吸附能上稍微比图 5.3(b)的构型占优，但要想两个镍原子同时对称地吸附是概率较小的，而图 5.3(c)构型中更高的那个镍原子很容易在热扰动下运动至表面而形成 5.3(b)中的构型，因此我们认为图 5.3(b)中的构型应该是二聚体在吡咯氮上最有可能的吸附构型。

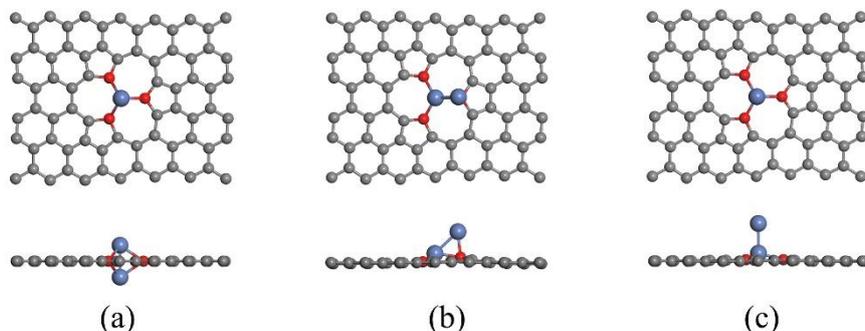


图 5.3 镍二聚体在吡咯氮缺陷处的吸附构型的俯视图和侧视图。

类似的，在吡啶氮缺陷上镍二聚体也具有对称地吸附在石墨烯两侧的构型(图 5.4(a))或者其中一个镍占据四个氮原子中间的稳定吸附位上，另一个则吸附在近邻的空位上(图 5.4(b))，二者的吸附能分别为 3.61 eV 和 4.62 eV。但是，不同于吡咯氮缺陷上，类似图 5.3(c)那样的镍二聚体在吡啶氮缺陷上并不稳定，会被优化到 5.4(b)的构型。除此之外，镍二聚体可以平行地吸附在吡啶氮上，两个镍原子对称地吸附在两个氮原子地桥位上(图 5.4(c))，其吸附能为 2.97 eV。

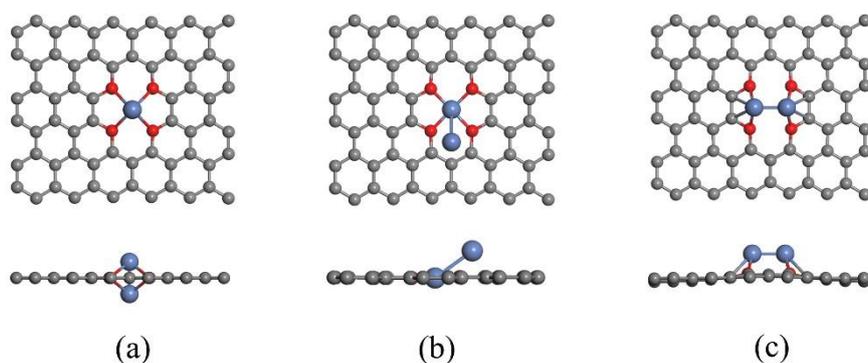


图 5.4 镍二聚体在吡啶氮缺陷处的吸附构型的俯视图和侧视图。

在石墨烯氮缺陷上，从镍单原子吸附的计算中，我们知道镍原子在石墨烯氮近邻的空位是不稳定的。两个镍原子同时水平吸附在石墨烯氮附近的空位上同样无法稳定存在。我们猜测的可能稳定的平行吸附构型最终都优化到两个镍原子同时吸附在桥位上的结构，其吸附能为 1.82 eV(图 5.5(a))。而竖直方向上的镍二聚体的吸附构型就是在稳定吸附的镍单原子上方再加一个镍原子，在桥位上吸附的竖直二聚体的吸附能为 1.88 eV(图 5.5(b))，在偏离空位上吸附的二聚体的吸附能为 2.02 eV(图 5.5(c))。这三种构型的吸附能相差极小，而且竖直吸附的构型在高温下容易倾倒，因此图 5.5(a)中的构型是最可能的。

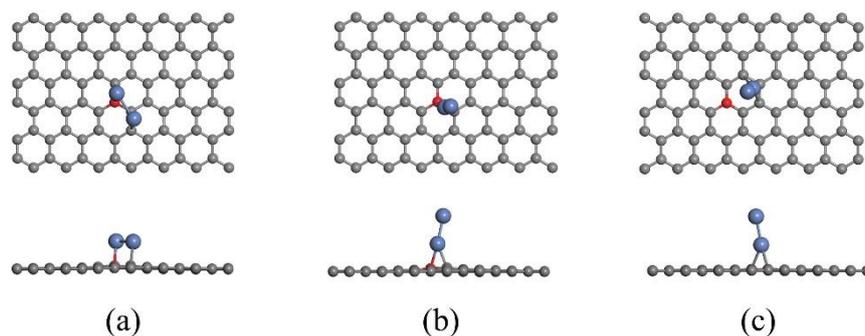


图 5.5 镍二聚体在石墨烯氮缺陷处的吸附构型的俯视图和侧视图。

和石墨烯氮上的情形类似，在纯石墨烯上，竖直吸附的镍二聚体的构型就

是在稳定吸附的镍单原子上方再吸附一个镍原子，不同的是它们既可以处于桥位上(图 5.6(a))也可以在空位上(图 5.6(b))，吸附能分别为 1.94 和 2.04 eV。同样的，平行吸附的两个镍原子也是可以同时吸附在近邻的桥位(图 5.6(c))和空位上(图 5.6(d))，距离 2.4 Å，吸附能分别为 1.90 和 1.93 eV。我们也尝试过一个在桥位，一个在空位上的构型，但最终发现这种构型是不稳定的。同样，这四种构型的吸附能相差非常小，所以平行的吸附构型在高温下应该是最有可能的。

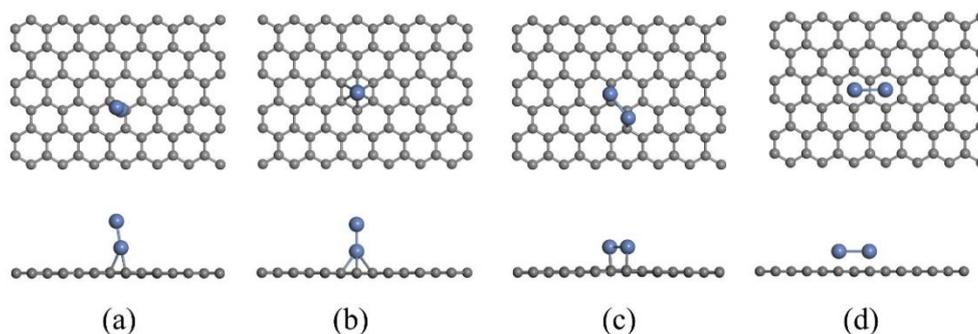


图 5.6 镍二聚体在石墨烯上的吸附构型的俯视图和侧视图。

综上所述，我们将镍单原子和二聚体在吡咯氮，吡啶氮，石墨烯氮以及纯石墨烯上的吸附能总结在表 5.1 中。从表 5.1 中，我们可以看到镍单原子在吡咯氮和吡啶氮上的吸附能远远大于在石墨烯氮和石墨烯上的吸附能，而且在吡咯氮和吡啶氮上，镍单原子的吸附能也都大于二聚体的吸附能。从上面的描述中我们可以得知在吡咯氮和吡啶氮上的二聚体构型都是在稳定吸附的单原子构型的基础上再吸附一个镍原子，而这个额外镍原子的吸附能则只有 2.07 eV(在吡咯氮上)和 1.49 eV(在吡啶氮上)，远远低于最稳定吸附位上的单原子吸附能(高达 6-7 eV)。因此，这个额外吸附的镍原子在高温下很容易扩散出去，更不用说那些吸附在石墨烯和石墨烯氮的单原子和二聚体，<sup>122</sup> 最后在像吡咯氮和吡啶氮这样能形成较多 Ni-N 键的缺陷位上稳定吸附，从而形成实验中观测的那样均匀的分散在整个载体中。

		吡咯氮	吡啶氮	石墨烯氮	石墨烯
单原子		6.98	7.75	1.35	1.63
二聚体	平行吸附	4.70	4.62	2.02	2.04
	竖直吸附		2.97	2.03	1.93

表 5.1 镍单原子和二聚体在吡咯氮，吡啶氮，石墨烯氮以及石墨烯上的吸附能(表中数字单位均为 eV)。

## 5.4 结论

该工作计算并比较了镍单原子和二聚体在石墨烯上三种氮缺陷：吡咯氮，吡啶氮和石墨烯氮上的吸附能，最终确定镍单原子在吡咯氮和吡啶氮上缺陷上的吸附是最稳定的，为实验上观测到的镍均匀分散在石墨烯载体上提供了有力的支持。但是在该工作中也存在一个问题，那就是所选择氮缺陷的构型力求简单，比较特殊和理想。然而考虑到实验中制备载体的过程较为复杂，存在非常多的反应过程，最终得到的结构在微观上也是非常复杂，存在太多的可能缺陷，实验上也无法提供准确的结构信息。目前大部分在此类问题上的理论工作均采用石墨烯来模拟载体，在石墨烯模型的基础上根据具体问题和实验构建不同的孔洞，在孔洞的边缘搭建不同的氮缺陷。在今后的工作中，也许可以寻找合适的力场，通过分子动力学模拟利用模拟退火等方法获得无序的三维的结构，并在此基础上进行相应的计算。除此之外，我们尝试的团簇结构也只限于二聚体。更大的团簇具有更加复杂的结构和吸附构型，研究也更为复杂。

## 第 6 章 惰性气体在二氧化硅纳米孔中的吸附和扩散

### 6.1 摘要

惰性气体稳定的化学特征使其可以作为很好的追踪元素，在地球科学领域的研究具有重要意义。<sup>123-124</sup> 然而，实验上要探测这些分子的吸附和扩散过程并不是一件容易的事。借助分子动力学模拟，我们可以获得微观尺度上惰性气体在二氧化硅纳米孔中吸附和扩散情况，加深实验上的认识。在我们这一工作中，我们利用分子动力学模拟了氦，氩，氪和氙这四种惰性气体在有水的 1nm, 2nm 和 4nm 孔径的二氧化硅纳米孔中的吸附和扩散行为。

### 6.2 计算细节

模拟中二氧化硅模型采用 Ian C. Bourg 等人产生的结构。<sup>125</sup> 在他们的模拟中，他们利用 CLAYFF 模型<sup>126</sup> 通过模拟退火的方法产生的二氧化硅玻璃结构构建出一层无序的二氧化硅平板，然后去除相应半径内的硅原子，以及无配位的氧原子，最后将低配位的氧原子用氢原子饱和。为了保持电中性，个别氧原子不饱和，最终搭建出  $31.646 \times 36.51 \times 60.00$  立方埃的中间含有一个纳米孔的二氧化硅模型，如图 6.1 所示(4nm 的孔径的二氧化硅模型的尺寸为  $63.2910 \times 73.0830 \times 60.00$  立方埃)。在这基础上，我们在通过 GROMACS 软件包<sup>127</sup> 在  $31.646 \times 36.51 \times 190.00$  立方埃的盒子中加入  $1\text{g}/\text{cm}^3$  密度的水分子。通过替换水分子，我们在溶液中加入一定数目的惰性气体分子，其中在 1nm 和 2nm 的模拟中，惰性气体的数目为 10，在 4nm 中的数目为 40。在 CLAYFF 二氧化硅模型中，Si, O, Oh 和 H 所带的电荷分别为 2.1, -1.05, 0.95 和 0.425 个单位电荷。

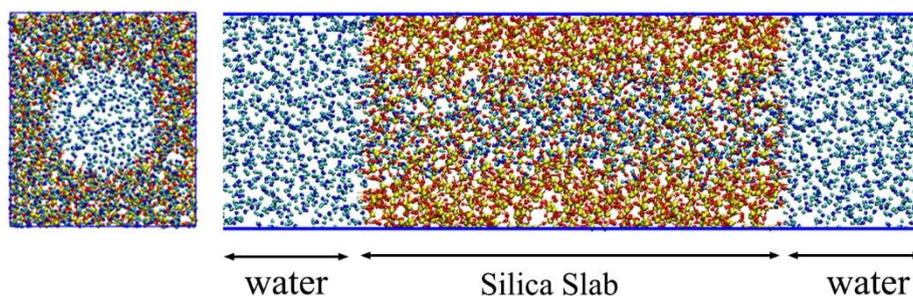


图 6.1 二氧化硅纳米孔的模型。

在该工作中，我们使用 LAMMPS 软件包进行分子动力学模拟，水分子采用 SPC/E 模型。<sup>128</sup> 二氧化硅表面的 O-H 键采用谐振子势， $k$  和  $r_0$  分别取为 554.1349 eV/Å 和 1.0 Å。水分子中的键长和键角同样采用谐振子势，其中的  $k$  均取为 1000.0 eV/Å，水分子中的键长和键角在分子动力学过程中利用 SHAKE 算法约束。原子之间的对势采用的是 12-6 Lennard-Jones (LJ) 势和库伦静电势。LJ 势的参数选择如表 6.1，不同种原子之间的 LJ 参数通过如下公式计算的来：

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \times \varepsilon_j} , \quad \sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j)/2 \quad (6.2.1)$$

非键相互作用计算的截断取为 15 Å，静电相互作用采用 Particle-Particle and Particle-Mesh 方法计算。模拟采用的是 NVT 系综，温度为 300 K，模拟步长为 1 fs，1nm 和 2nm 的孔径模拟时间长达 15-20ns，4nm 孔径的模拟时间为 6ns。

	Si-Si	O-O	Oh-Oh	Ow-Ow	Si-Ow	H-all
$\varepsilon$	$1.84 \times 10^{-6}$	0.15539436	0.15539436	0.15539436	0.000	0.000
$\sigma$	3.30203	3.16556	3.16556	3.16556	0.000	0.000
	Ne-Ne	Ar-Ar	Kr-Kr	Xe-Xe		
$\varepsilon$	0.07582218	0.27573853	0.35579111	0.42869503		
$\sigma$	2.78604	3.36344	3.62404	4.00924		

**表 6.1** 体系中各类原子之间 LJ 势的参数(表中 $\varepsilon$ 和 $\sigma$ 的单位均为 eV 和 Å)，其中的 O，Oh 和 Ow 分别为二氧化硅中的氧原子和表面被氢原子饱和的氧原子以及水中的氧原子。

## 6.3 结果与讨论

### 6.3.1 水和惰性气体分子在纳米孔内的吸附

首先，我们计算了水中的氧原子密度随其与二氧化硅纳米孔表面的距离变化来考察在纳米孔内水的密度分布。从图 6.2 中，我们可以发现在靠近表面地方( $R < 5$  Å)，水的分布偏离正常液态水的密度分布情况。这是由于水与表面的相互作用导致在靠近表面的地方，水分子的排列呈现出一种层状结构。<sup>125</sup> 而在小的孔径内，由于很小的空间，里面的水分子数目很少(尤其是对于 1nm 的孔径，大约 50 个)，水分子竖直排列在孔径里，更多的是呈现出单个水分子的吸附特征。随着孔径的变大，受限的效应越来越弱，在远离表面的地方，水分子最终和液态水的密

度一致，如 4nm 孔径的情形一样。

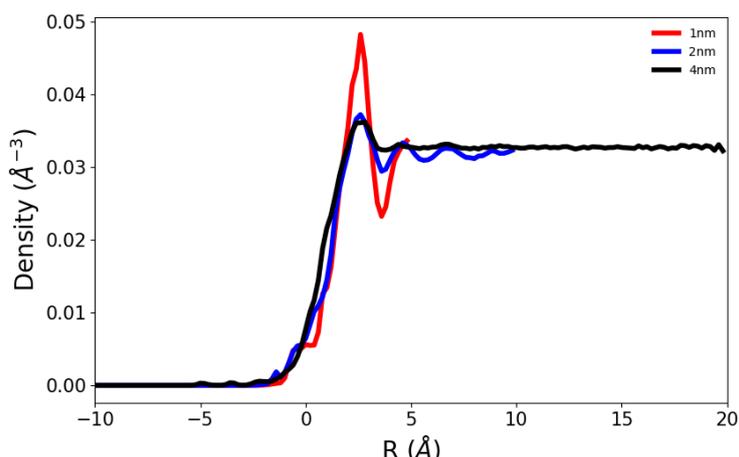
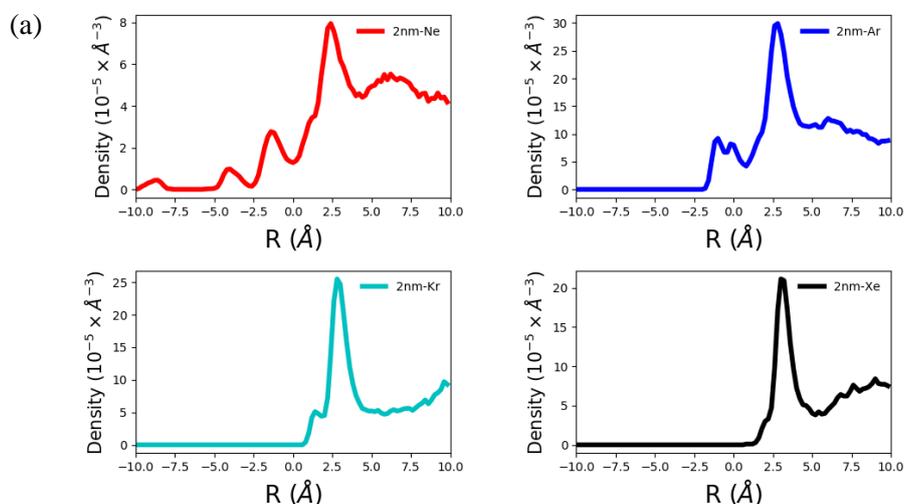


图 6.2 不同孔径的纳米孔内水中的氧原子的密度分布情况。

对惰性气体在孔径内的密度分布分析后，我们发现惰性气体无法进入 1nm 的二氧化硅纳米孔中。在 2nm 的二氧化硅纳米孔中，从图 6.3(a)中，我们可以发现 Ne 分子除了吸附在纳米孔的表面 2.5 Å 的区域外，还可以进入纳米孔的内部。Ar 除了吸附外，还有少量被困在表面一些空间稍大的凹陷的区域。像 Kr 和 Xe 无法嵌入纳米孔的内部或者表面，都是吸附在表面区域。从图 6.3(b)中，在 4nm 的二氧化硅纳米孔中，由于惰性气体的数目更多，因此进入纳米孔内的 Ne 和 Ar 的分子数目也增加，而 Kr 和 Xe 仍旧是全部在表面吸附。由此可见，Ne 和 Ar 既可以扩散进入二氧化硅玻璃结构的内部，也能吸附在表面上；而 Kr 和 Xe 则只能在表面吸附，无法扩散进入纳米孔内部。而对于那些在孔外运动的惰性气体分子，它们也会吸附在二氧化硅平板的上下表面。



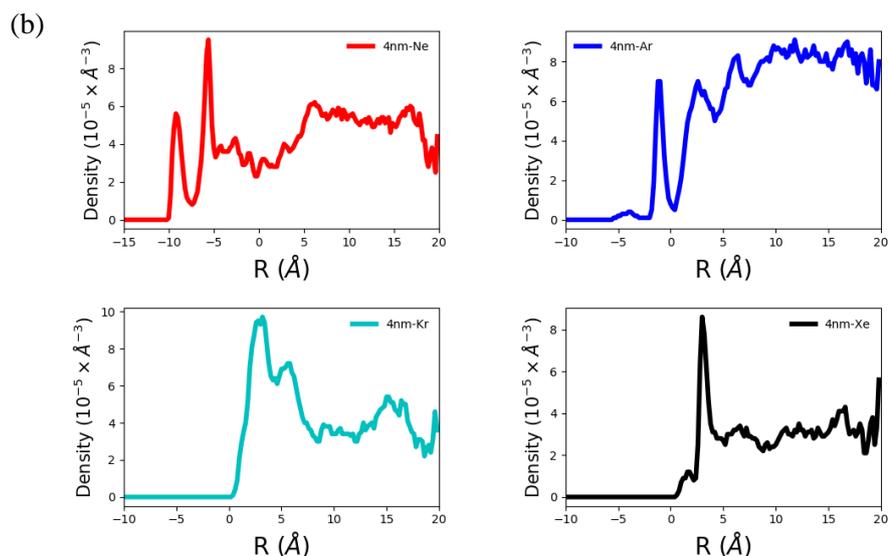


图 6.3 孔隙直径为 2nm (a) 和 4nm (b) 的纳米孔内惰性气体的密度分布情况。

### 6.3.2 水和惰性气体分子在纳米孔内的扩散

为了考察水在纳米孔内的扩散情况，我们计算了水分子中的氧原子的扩散系数随着其与纳米孔表面的距离的变化。我们将孔径划分为很多间隔为  $0.2 \text{ \AA}$  的轴心在孔径中央的同心圆环。为了只考虑水在每个小区域内的扩散，避免在稍长的轨迹中它扩散出每个小区域，我们将整个轨迹分隔成许多  $10 \text{ ps}$  的一小段，并对所有的小段轨迹得来的扩散系数进行平均，最后得到图 6.4 的变化曲线。从图 6.4 中，我们可以发现在  $1 \text{ nm}$  内的水扩散的是非常慢的，这主要还是因为孔径太小，

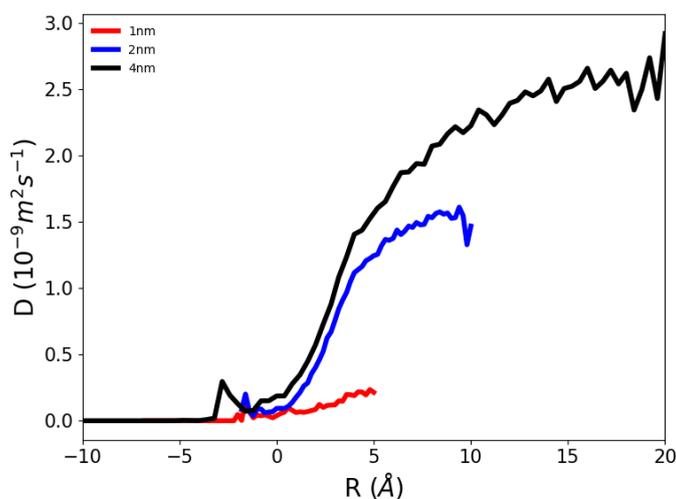


图 6.4 直径为 1nm, 2nm 和 4nm 的纳米孔内水的扩散系数随其与表面的距离变化情况。

水分子更像是单分子吸附一样，不怎么具有液态水的性质。随着孔径的变大，内部水分子扩散也越快。不过他们都具有一个相同的性质，那就是在靠近表面的水分子，由于吸附作用较强和摩擦的原因，扩散都比孔中央的水分子扩散更慢。随着距离表面越来越远，水的扩散也越来越接近 SPC/E 模型描述的均相水在 300K 下的扩散系数  $2.75 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ 。<sup>128</sup>

由于惰性气体分子的数目远少于水分子的数目，如上分析会发现其扩散系数随着距离的变化振荡得非常明显，结果的偶然性比较大。为了简化，我们只计算了惰性气体分子在纳米孔内和孔外的扩散系数。如表 6.2 所示，无论在孔内还是在孔外，惰性气体分子的扩散系数均是  $\text{Ne} > \text{Ar} > \text{Kr} > \text{Xe}$ ，且孔内惰性气体分子的扩散系数小于孔外分子的扩散系数。随着孔径的变大，更多分子扩散到孔径的中央，这些分子的扩散系数比吸附在孔表面的分子更大，抬高了平均值。

单位: $10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$		1nm	2nm	4nm
Ne	孔内	—	1.32	$2.31 \pm 0.03$
	孔外	$6.44 \pm 0.72$	$6.21 \pm 0.82$	$5.46 \pm 0.66$
Ar	孔内	—	$0.37 \pm 0.09$	$1.49 \pm 0.28$
	孔外	$3.59 \pm 0.42$	$3.77 \pm 0.29$	$3.22 \pm 0.47$
Kr	孔内	—	0.29	$0.77 \pm 0.14$
	孔外	$3.40 \pm 0.44$	$3.07 \pm 0.59$	$2.46 \pm 0.47$
Xe	孔内	—	0.22	$0.91 \pm 0.20$
	孔外	$2.76 \pm 0.37$	$2.80 \pm 0.35$	$2.37 \pm 0.31$

表 6.2 2nm 和 4nm 的纳米孔内惰性气体的扩散系数。

## 6.4 结论

通过分子动力学模拟，我们研究了惰性气体分子在 1nm，2nm 和 4nm 孔径的二氧化硅纳米孔内的吸附和扩散。在分析了惰性气体分子在孔径内的分布情况，我们发现 Ne 和 Ar 既能吸附在二氧化硅表面也有少量扩散进二氧化硅内部，而 Kr 和 Xe 无法扩散进去，只是吸附在表面。而吸附在表面的分子的扩散系数小于孔径中央的分子，孔内分子的扩散系数也小于孔外分子。



## 全文的总结与展望

本论文主要利用分子动力学对高温下石墨烯生长与切割过程中金属催化的机理进行一些研究与讨论。

1. 利用过渡金属纳米颗粒切割石墨烯可以制备出宽度合适，边缘整齐且沿着特定晶向的石墨烯纳米条带。根据实验观测的反应速率与纳米颗粒半径的平方成正比这一结果，人们推测反应的速率控制步发生在纳米颗粒表面上。利用反应分子动力学模拟，我们发现不同的石墨烯边缘结构蚀刻的难度不同，而随后的 metadynamics 模拟更加定量地证实了我们的猜测。而几个金属原子断开石墨烯边缘 C-C 键过程的第一性原理计算同样符合锯齿型边缘比其他边缘结构更难蚀刻的结论。最后通过 KMC 模拟，我们重复出了纳米颗粒蚀刻的速率与纳米颗粒半径的平方存在线性变化关系。这一关系主要是因为边缘上的锯齿型位点难以蚀刻导致的，而非纳米颗粒表面的反应过程引起。通过理论模拟，我们重复出了实验上的宏观动力学行为，并且提出全新的机理，加深了人们对这一过程的认识。

2. 在化学气相沉积法中，石墨烯的生长过程主要可以分别三个过程：甲烷气体的解离，碳原子在金属表面成核以及自由基在岛边缘的贴附生长。理论计算中采用的金属表面模型通常为平整的金属平板。在本论文中，为了考察温度和熵的效应，我们利用第一性原理分子动力学模拟对甲烷在 1300K 和 300K 下解离过程的自由能面进行的计算。我们发现 CH 在高温下解离的自由能面与低温下的差异很大，能垒变小；而其他饱和度更高的自由基的解离能垒则没什么变化。这是由于 CH 具有更小的空间位阻效应，能与更多的铜原子形成配位，这点在 300K 和 1300K 下都一样。这一结果提醒我们对于一些高温反应，以往的衬底模型给出的计算结果可能与实际值偏差很大，从而得到错误的结论。此外，我们还发现 CH 解离的新路径，为今后类似工作提供了参考。

3. 本文的最后的两个工作利用理论计算模拟了两类体系的吸附和扩散行为：研究了镍原子在氮掺杂的石墨烯上的吸附说明了镍单原子在吡咯氮和吡啶氮缺陷上的吸附是非常稳定的以及惰性气体分子在有水的二氧化硅纳米孔里的吸附和扩散行为。这些工作为实验研究提供了详细的微观信息，能够帮助他们理解实验现象。

从我们的工作中，我们可以发现理论计算在揭示微观尺度的过程和结构，挖掘反应的机理等问题上起到重要的作用。然而也有非常多的问题超出了当前理论模拟的能力。本文主要利用分子动力学模拟反应过程。虽然分子动力学模拟能够提供反应过程的直观认识，但是其时间尺度非常受限。能垒稍大的反应基本无法

在正常的分子动力学模拟中重复出来。这时，采取的策略往往是升高模拟温度或者利用增强采样的方法加速模拟过程。虽然能够起到一定的加速效果，但也只限于单一基元过程。除了时间尺度，分子动力学模拟中往往受限于准确合适的力场。没有合适的力场可供选择的时候，我们只能转向基于量子力学的方法。而这无疑让时间尺度的问题更加严峻，如本论文中的第二个工作。不过在最近几年随着机器学习方法在工业界的广泛应用，理论计算领域也越来越多的开始尝试应用这些方法来解决一些问题，比如神经网络势等。它们不仅能够拟合出接近第一性原理精度的数据，还具有和经典力场方法的一样少的计算量。这无疑吸引了许多人的兴趣。随着这一方法的不断发展和应用，人们也许能够有更多的新的科学发现。

## 参考文献

- [1] Allen, M. J.; Tung, V. C.; Kaner, R. B. Honeycomb carbon: a review of graphene. *Chemical Reviews*, *110*, 132-145, **2009**.
- [2] Ovid'ko, I. Mechanical properties of graphene. *Rev. Adv. Mater. Sci*, *34*, 1-11, **2013**.
- [3] Balandin, A. A. Thermal properties of graphene, carbon nanotubes and nanostructured carbon materials. *Nature Material*, *10*, 569, **2011**.
- [4] Zhu, Y.; Murali, S.; Cai, W.; Li, X.; Suk, J. W.; Potts, J. R.; Ruoff, R. S. Graphene and graphene oxide: synthesis, properties, and applications. *Advanced Materials*, *22*, 3906-3924, **2010**.
- [5] Fuhrer, M. S.; Lau, C. N.; MacDonald, A. H. Graphene: materially better carbon. *MRS bulletin*, *35*, 289-295, **2010**.
- [6] Choi, W.; Lahiri, I.; Seelaboyina, R.; Kang, Y. S. Synthesis of graphene and its applications: a review. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, *35*, 52-71, **2010**.
- [7] Park, S.; Ruoff, R. S. Chemical methods for the production of graphenes. *Nature Nanotechnology*, *4*, 217-224, **2009**.
- [8] Novoselov, K. S.; Fal, V.; Colombo, L.; Gellert, P.; Schwab, M.; Kim, K. A roadmap for graphene. *Nature*, *490*, 192-200, **2012**.
- [9] Lee, H. C.; Liu, W.-W.; Chai, S.-P.; Mohamed, A. R.; Lai, C. W.; Khe, C.-S.; Voon, C.; Hashim, U.; Hidayah, N. Synthesis of single-layer graphene: A review of recent development. *Procedia Chemistry*, *19*, 916-921, **2016**.
- [10] Zhang, Y.; Zhang, L.; Zhou, C. Review of chemical vapor deposition of graphene and related applications. *Accounts of chemical research*, *46*, 2329-2339, **2013**.
- [11] Kitaura, R.; Miyata, Y.; Xiang, R.; Hone, J.; Kong, J.; Ruoff, R. S.; Maruyama, S. Chemical vapor deposition growth of graphene and related materials. *Journal of the Physical Society of Japan*, *84*, 121013, **2015**.
- [12] Chen, X.; Wu, B.; Liu, Y. Direct preparation of high quality graphene on dielectric substrates. *Chemical Society Reviews*, *45*, 2057-2074, **2016**.
- [13] Miseikis, V.; Convertino, D.; Mishra, N.; Gemmi, M.; Mashoff, T.; Heun, S.; Haghighian, N.; Bisio, F.; Canepa, M.; Piazza, V. Rapid CVD growth of millimetre-sized single crystal graphene using a cold-wall reactor. *2D Materials*, *2*, 014006, **2015**.
- [14] Wu, P.; Zhang, W.; Li, Z.; Yang, J. Mechanisms of graphene growth on metal surfaces: theoretical perspectives. *Small*, *10*, 2136-2150, **2014**.

- [15] Li, Z.; Zhang, W.; Fan, X.; Wu, P.; Zeng, C.; Li, Z.; Zhai, X.; Yang, J.; Hou, J. Graphene thickness control via gas-phase dynamics in chemical vapor deposition. *The Journal of Physical Chemistry C*, *116*, 10557-10562, **2012**.
- [16] Li, G.; Huang, S.-H.; Li, Z. Gas-phase dynamics in graphene growth by chemical vapour deposition. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *17*, 22832-22836, **2015**.
- [17] Zhang, W.; Wu, P.; Li, Z.; Yang, J. First-principles thermodynamics of graphene growth on Cu surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, *115*, 17782-17787, **2011**.
- [18] Tiwari, A. K.; Nave, S.; Jackson, B. Methane dissociation on Ni (111): A new understanding of the lattice effect. *Physical Review Letters*, *103*, 253201, **2009**.
- [19] Nattino, F.; Migliorini, D.; Bonfanti, M.; Kroes, G.-J. Methane dissociation on Pt (111): Searching for a specific reaction parameter density functional. *The Journal of Chemical Physics*, *144*, 044702, **2016**.
- [20] Li, K.; He, C.; Jiao, M.; Wang, Y.; Liu, J.; Wu, Z. Theoretical Insights on the C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> Formation Mechanism During CH<sub>4</sub> Dissociation on Cu (100) Surface. *The Journal of Physical Chemistry C*, *118*, 17662-17669, **2014**.
- [21] Mak, K. F.; Lui, C. H.; Shan, J.; Heinz, T. F. Observation of an electric-field-induced band gap in bilayer graphene by infrared spectroscopy. *Physical Review Letters*, *102*, 256405, **2009**.
- [22] Ni, Z. H.; Yu, T.; Lu, Y. H.; Wang, Y. Y.; Feng, Y. P.; Shen, Z. X. Uniaxial strain on graphene: Raman spectroscopy study and band-gap opening. *ACS Nano*, *2*, 2301-2305, **2008**.
- [23] Zhang, H.; Bekyarova, E.; Huang, J.-W.; Zhao, Z.; Bao, W.; Wang, F.; Haddon, R. C.; Lau, C. N. Aryl functionalization as a route to band gap engineering in single layer graphene devices. *Nano Letters*, *11*, 4047-4051, **2011**.
- [24] Han, M. Y.; Özyilmaz, B.; Zhang, Y.; Kim, P. Energy band-gap engineering of graphene nanoribbons. *Physical Review Letters*, *98*, 206805, **2007**.
- [25] Dutta, S.; Pati, S. K. Novel properties of graphene nanoribbons: a review. *Journal of Materials Chemistry*, *20*, 8207-8223, **2010**.
- [26] Chen, L.; Hernandez, Y.; Feng, X.; Müllen, K. From nanographene and graphene nanoribbons to graphene sheets: chemical synthesis. *Angewandte Chemie International Edition*, *51*, 7640-7654, **2012**.
- [27] Chen, Q.; Ma, L.; Wang, J. Making graphene nanoribbons: a theoretical exploration. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, *6*, 243-254, **2016**.
- [28] Tomita, A.; Tamai, Y. Optical microscopic study on the catalytic hydrogenation of graphite. *The Journal of Physical Chemistry*, *78*, 2254-2258, **1974**.
- [29] Keep, C.; Terry, S.; Wells, M. Studies of the nickel-catalyzed hydrogenation of graphite.

- Journal of Catalysis, *66*, 451-462, **1980**.
- [30] Goethel, P. J.; Yang, R. T. Mechanism of graphite hydrogenation catalyzed by nickel. Journal of Catalysis, *108*, 356-363, **1987**.
- [31] Datta, S. S.; Strachan, D. R.; Khamis, S. M.; Johnson, A. C. Crystallographic etching of few-layer graphene. Nano Letters, *8*, 1912-1915, **2008**.
- [32] Schäffel, F.; Warner, J. H.; Bachmatiuk, A.; Rellinghaus, B.; Büchner, B.; Schultz, L.; Rummeli, M. H. Shedding light on the crystallographic etching of multi-layer graphene at the atomic scale. Nano Research, *2*, 695-705, **2009**.
- [33] Schäffel, F.; Wilson, M.; Bachmatiuk, A.; Rummeli, M. H.; Queitsch, U.; Rellinghaus, B.; Briggs, G. A. D.; Warner, J. H. Atomic resolution imaging of the edges of catalytically etched suspended few-layer graphene. ACS Nano, *5*, 1975-1983, **2011**.
- [34] Ci, L.; Xu, Z.; Wang, L.; Gao, W.; Ding, F.; Kelly, K. F.; Yakobson, B. I.; Ajayan, P. M. Controlled nanocutting of graphene. Nano Research, *1*, 116-122, **2008**.
- [35] Booth, T. J.; Pizzocchero, F.; Andersen, H.; Hansen, T. W.; Wagner, J. B.; Jinschek, J. R.; Dunin-Borkowski, R. E.; Hansen, O.; Bøggild, P. Discrete dynamics of nanoparticle channelling in suspended graphene. Nano Letters, *11*, 2689-2692, **2011**.
- [36] Campos, L. C.; Manfrinato, V. R.; Sanchez-Yamagishi, J. D.; Kong, J.; Jarillo-Herrero, P. Anisotropic etching and nanoribbon formation in single-layer graphene. Nano Letters, *9*, 2600-2604, **2009**.
- [37] Tsukamoto, T.; Ogino, T. Control of graphene etching by atomic structures of the supporting substrate surfaces. The Journal of Physical Chemistry C, *115*, 8580-8585, **2011**.
- [38] Tsukamoto, T.; Ogino, T. Graphene etching controlled by atomic structures on the substrate surface. Carbon, *50*, 674-679, **2012**.
- [39] Bulut, L.; Hurt, R. H. A Magneto-catalytic Writing Technique for Etching Complex Channel Patterns into Graphenic Carbons. Advanced Materials, *22*, 337-341, **2010**.
- [40] Ma, L.; Wang, J.; Ding, F. Recent progress and challenges in graphene nanoribbon synthesis. ChemPhysChem, *14*, 47-54, **2013**.
- [41] Datta, S. S. Wetting and energetics in nanoparticle etching of graphene. Journal of Applied Physics, *108*, 024307, **2010**.
- [42] Ma, L.; Wang, J.; Yip, J.; Ding, F. Mechanism of transition-metal nanoparticle catalytic graphene cutting. The Journal of Physical Chemistry Letters, *5*, 1192-1197, **2014**.
- [43] Pizzocchero, F.; Vanin, M.; Kling, J.; Hansen, T. W.; Jacobsen, K. W.; Bøggild, P.; Booth, T. J. Graphene edges dictate the morphology of nanoparticles during catalytic channeling. The Journal of Physical Chemistry C, *118*, 4296-4302, **2014**.

- [44] Dollet, A. Multiscale modeling of CVD film growth—a review of recent works. *Surface and Coatings Technology*, *177*, 245-251, **2004**.
- [45] Ayton, G. S.; Noid, W. G.; Voth, G. A. Multiscale modeling of biomolecular systems: in serial and in parallel. *Current Opinion in Structural Biology*, *17*, 192-198, **2007**.
- [46] Saliccioli, M.; Stamatakis, M.; Caratzoulas, S.; Vlachos, D. G. A review of multiscale modeling of metal-catalyzed reactions: Mechanism development for complexity and emergent behavior. *Chemical Engineering Science*, *66*, 4319-4355, **2011**.
- [47] Dandekar, C. R.; Shin, Y. C. Modeling of machining of composite materials: A review. *International Journal of Machine Tools and Manufacture*, *57*, 102-121, **2012**.
- [48] Peter, C.; Kremer, K. Multiscale simulation of soft matter systems—from the atomistic to the coarse-grained level and back. *Soft Matter*, *5*, 4357-4366, **2009**.
- [49] Praprotnik, M.; Site, L. D.; Kremer, K. Multiscale simulation of soft matter: From scale bridging to adaptive resolution. *Annu. Rev. Phys. Chem.*, *59*, 545-571, **2008**.
- [50] 徐光宪, 黎乐民, 王德民. 量子化学基本原理和从头计算法, 第二版 北京: 科学出版社. **2009**.
- [51] Martin, R. M.: *Electronic structure: basic theory and practical methods*; Cambridge university press, **2004**.
- [52] Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous electron gas. *Physical Review*, *136*, B864, **1964**.
- [53] Kohn, W.; Sham, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Physical Review*, *140*, A1133, **1965**.
- [54] Becke, A. D. Perspective: Fifty years of density-functional theory in chemical physics. *The Journal of Chemical Physics*, *140*, 18A301, **2014**.
- [55] Jones, R. O. Density functional theory: Its origins, rise to prominence, and future. *Reviews of Modern Physics*, *87*, 897, **2015**.
- [56] Koch, W.; Holthausen, M. C.: *A chemist's guide to density functional theory*; John Wiley & Sons, **2015**.
- [57] Cohen, A. J.; Mori-Sánchez, P.; Yang, W. Challenges for density functional theory. *Chemical Reviews*, *112*, 289-320, **2011**.
- [58] Sun, J.; Remsing, R. C.; Zhang, Y.; Sun, Z.; Ruzsinszky, A.; Peng, H.; Yang, Z.; Paul, A.; Waghmare, U.; Wu, X. Accurate first-principles structures and energies of diversely bonded systems from an efficient density functional. *Nature Chemistry*, *8*, 831, **2016**.
- [59] Perdew, J. P.; Schmidt, K. Jacob's ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy. *AIP Conference Proceeding*, *577*, 1, **2001**.
- [60] Frenkel, D.; Smit, B.: *Understanding molecular simulation: from algorithms to applications*;

- Elsevier, **2001**.
- [61] Leach, A. R.: Molecular modelling: principles and applications; Pearson education, **2001**.
- [62] 文玉华; 朱如曾; 周富信. 分子动力学模拟的主要技术. 力学进展, *33*, 65-73, **2003**.
- [63] Basconi, J. E.; Shirts, M. R. Effects of temperature control algorithms on transport properties and kinetics in molecular dynamics simulations. *Journal of Chemical Theory and Computation*, *9*, 2887-2899, **2013**.
- [64] Evans, D. J.; Holian, B. L. The nose–hoover thermostat. *The Journal of Chemical Physics*, *83*, 4069-4074, **1985**.
- [65] Martyna, G. J.; Klein, M. L.; Tuckerman, M. Nos é–Hoover chains: the canonical ensemble via continuous dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, *97*, 2635-2643, **1992**.
- [66] Kr äutler, V.; Van Gunsteren, W. F.; Hünenberger, P. H. A fast SHAKE algorithm to solve distance constraint equations for small molecules in molecular dynamics simulations. *Journal of Computational Chemistry*, *22*, 501-508, **2001**.
- [67] Vanommeslaeghe, K.; Hatcher, E.; Acharya, C.; Kundu, S.; Zhong, S.; Shim, J.; Darian, E.; Guvench, O.; Lopes, P.; Vorobyov, I. CHARMM general force field: A force field for drug-like molecules compatible with the CHARMM all-atom additive biological force fields. *Journal of Computational Chemistry*, *31*, 671-690, **2010**.
- [68] Beckers, J.; Lowe, C.; De Leeuw, S. An iterative PPPM method for simulating Coulombic systems on distributed memory parallel computers. *Molecular Simulation*, *20*, 369-383, 1998.
- [69] Pastewka, L.; Pou, P.; Pérez, R.; Gumbsch, P.; Moseler, M. Describing bond-breaking processes by reactive potentials: Importance of an environment-dependent interaction range. *Physical Review B*, *78*, 161402, **2008**.
- [70] Akimov, A. V.; Prezhdo, O. V. Large-scale computations in chemistry: a bird’s eye view of a vibrant field. *Chemical Reviews*, *115*, 5797-5890, **2015**.
- [71] Van Duin, A. C.; Dasgupta, S.; Lorant, F.; Goddard, W. A. ReaxFF: a reactive force field for hydrocarbons. *The Journal of Physical Chemistry A*, *105*, 9396-9409, **2001**.
- [72] Choudhary, K.; Liang, T.; Chernatynskiy, A.; Phillpot, S. R.; Sinnott, S. B. Charge optimized many-body (COMB) potential for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> materials, interfaces, and nanostructures. *Journal of Physics: Condensed Matter*, *27*, 305004, **2015**.
- [73] Senftle, T. P.; Hong, S.; Islam, M. M.; Kylasa, S. B.; Zheng, Y.; Shin, Y. K.; Junkermeier, C.; Engel-Herbert, R.; Janik, M. J.; Aktulga, H. M. The ReaxFF reactive force-field: development, applications and future directions. *npj Computational Materials*, *2*, 15011, **2016**.
- [74] Behler, J. Neural network potential-energy surfaces in chemistry: a tool for large-scale simulations. *Physical Chemistry Chemical Physics*, *13*, 17930-17955, **2011**.

- [75] Kumar, S.; Rosenberg, J. M.; Bouzida, D.; Swendsen, R. H.; Kollman, P. A. The weighted histogram analysis method for free-energy calculations on biomolecules. I. The method. *Journal of Computational Chemistry*, *13*, 1011-1021, **1992**.
- [76] Fleurat-Lessard, P.; Ziegler, T. Tracing the minimum-energy path on the free-energy surface. *The Journal of Chemical Physics*, *123*, 084101, **2005**.
- [77] Laio, A.; Parrinello, M. Escaping free-energy minima. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, *99*, 12562-12566, **2002**.
- [78] Chipot, C.; Pohorille, A.: *Free energy calculations*; Springer, **2007**.
- [79] Christ, C. D.; Mark, A. E.; Van Gunsteren, W. F. Basic ingredients of free energy calculations: a review. *Journal of Computational Chemistry*, *31*, 1569-1582, **2010**.
- [80] Voter, A. F. Hyperdynamics: Accelerated molecular dynamics of infrequent events. *Physical Review Letters*, *78*, 3908, **1997**.
- [81] Torrie, G. M.; Valleau, J. P. Nonphysical sampling distributions in Monte Carlo free-energy estimation: Umbrella sampling. *Journal of Computational Physics*, *23*, 187-199, **1977**.
- [82] Sprik, M.; Ciccotti, G. Free energy from constrained molecular dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, *109*, 7737-7744, **1998**.
- [83] Kästner, J. Umbrella sampling. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Molecular Science*, *1*, 932-942, **2011**.
- [84] Kästner, J.; Thiel, W. Analysis of the statistical error in umbrella sampling simulations by umbrella integration. *The Journal of Chemical Physics*, *124*, 234106, **2006**.
- [85] Laio, A.; Gervasio, F. L. Metadynamics: a method to simulate rare events and reconstruct the free energy in biophysics, chemistry and material science. *Reports on Progress in Physics*, *71*, 126601, **2008**.
- [86] Valsson, O.; Tiwary, P.; Parrinello, M. Enhancing important fluctuations: Rare events and metadynamics from a conceptual viewpoint. *Annual Review of Physical Chemistry*, *67*, 159-184, **2016**.
- [87] Laio, A.; Rodriguez-Fortea, A.; Gervasio, F. L.; Ceccarelli, M.; Parrinello, M. Assessing the accuracy of metadynamics. *The Journal of Physical Chemistry B*, *109*, 6714-6721, **2005**.
- [88] Bussi, G.; Laio, A.; Parrinello, M. Equilibrium free energies from nonequilibrium metadynamics. *Physical Review Letters*, *96*, 090601, **2006**.
- [89] Kroese, D. P.; Brereton, T.; Taimre, T.; Botev, Z. I. Why the Monte Carlo method is so important today. *Wiley Interdisciplinary Reviews: Computational Statistics*, *6*, 386-392, **2014**.
- [90] Fichthorn, K. A.; Weinberg, W. H. Theoretical foundations of dynamical Monte Carlo simulations. *The Journal of Chemical Physics*, *95*, 1090-1096, **1991**.

- [91] Eyring, H. The activated complex in chemical reactions. *The Journal of Chemical Physics*, *3*, 107-115, **1935**.
- [92] Chatterjee, A.; Vlachos, D. G. An overview of spatial microscopic and accelerated kinetic Monte Carlo methods. *Journal of Computer-aided Materials Design*, *14*, 253-308, **2007**.
- [93] Chandler, D. Statistical mechanics of isomerization dynamics in liquids and the transition state approximation. *The Journal of Chemical Physics*, *68*, 2959-2970, **1978**.
- [94] Dellago, C.; Bolhuis, P.; Geissler, P. L. Transition path sampling. *Advances in Chemical Physics*, *123*, **2002**.
- [95] Plimpton, Steve. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of Computational Physics*, *117*, 1, **1995**
- [96] Mueller, Jonathan E., Adri CT van Duin, and William A. Goddard III. "Development and validation of ReaxFF reactive force field for hydrocarbon chemistry catalyzed by nickel." *The Journal of Physical Chemistry C*, *114*, 4939-4949, **2010**.
- [97] Kresse, Georg, and Jürgen Furthmüller. Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B* *54*, 11169, **1996**.
- [98] Perdew, John P., Kieron Burke, and Matthias Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, *77*, 3865, **1996**.
- [99] Monkhorst, Hendrik J., and James D. Pack. Special points for Brillouin-zone integrations. *Physical Review B* *13*, 5188, **1976**.
- [100] G. Henkelman and H. Jónsson, A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths, *J. Chem. Phys.* *113*, 9901-9904, **2000**.
- [101] G. Henkelman and H. Jónsson, Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points, *J. Chem. Phys.* *113*, 9978-9985, **2000**.
- [102] Soldano G J, Quaino P, Santos E, et al. Stability and Hydrogen Affinity of Graphite-Supported Wires of Cu, Ag, Au, Ni, Pd, and Pt. *The Journal of Physical Chemistry C*, *117*, 19239-19244, **2013**.
- [103] Wang, J., Ma, L., Yuan, Q., Zhu, L., Ding, F. Transition-Metal-Catalyzed Unzipping of Single-Walled Carbon Nanotubes into Narrow Graphene Nanoribbons at Low Temperature. *Angewandte Chemie International Edition*, *50*, 8041-8045, **2011**.
- [104] Kawai T, Miyamoto Y, Sugino O, et al. Graphitic ribbons without hydrogen-termination: Electronic structures and stabilities. *Physical Review B*, *62*, R16349, **2000**.
- [105] Tribello, Gareth A., et al. PLUMED 2: New feathers for an old bird. *Computer Physics Communications* *185*, 604-613, **2014**.
- [106] Gajewski, Grzegorz, and Chun-Wei Pao. Ab initio calculations of the reaction pathways for

- methane decomposition over the Cu (111) surface. *The Journal of Chemical Physics*, *135*, 064707, **2011**.
- [107] Li, Kai, et al. A first-principles study on the role of hydrogen in early stage of graphene growth during the CH<sub>4</sub> dissociation on Cu (111) and Ni (111) surfaces. *Carbon* *74*, 255-265, **2014**.
- [108] Shu, Haibo, Xiao-Ming Tao, and Feng Ding. What are the active carbon species during graphene chemical vapor deposition growth?. *Nanoscale* *7*, 1627-1634, **2015**.
- [109] Li, Pai, Zhenyu Li, and Jinlong Yang. Dominant Kinetic Pathways of Graphene Growth in Chemical Vapor Deposition: The Role of Hydrogen. *The Journal of Physical Chemistry C* *121*, 25949-25955, **2017**.
- [110] Liu, W., J. S. Lian, and Q. Jiang. Theoretical study of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> adsorbed on low-index Cu surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C* *111*, 18189-18194, **2007**.
- [111] Riikonen, S., et al. The role of stable and mobile carbon adspecies in copper-promoted graphene growth. *The Journal of Physical Chemistry C* *116*, 5802-5809, **2012**.
- [112] Wu, Ping, et al. Communication: Coalescence of carbon atoms on Cu(111) surface: Emergence of a stable bridging-metal structure motif. *Journal of Chemical Physics*, *133*, 071101, **2010**.
- [113] Grossfield, Alan, WHAM: the weighted histogram analysis method, version 2.0.3, <http://membrane.urmc.rochester.edu/content/wham>
- [114] Mullen, Ryan Gotchy, Joan-Emma Shea, and Baron Peters. Transmission coefficients, committers, and solvent coordinates in ion-pair dissociation. *Journal of Chemical Theory and Computation* *10*, 659-667, **2014**.
- [115] Yonetani, Yoshiteru. Distinct dissociation kinetics between ion pairs: Solvent-coordinate free-energy landscape analysis. *The Journal of Chemical Physics* *143*, 044506, **2015**.
- [116] Tian, Juan, et al. Optimized synthesis of Fe/N/C cathode catalysts for PEM fuel cells: a matter of iron–ligand coordination strength. *Angewandte Chemie* *125*, 7005-7008, **2013**.
- [117] Zhong, Hai - xia, et al. ZIF - 8 Derived Graphene - Based Nitrogen - Doped Porous Carbon Sheets as Highly Efficient and Durable Oxygen Reduction Electrocatalysts. *Angewandte Chemie International Edition* *53*, 14235-14239, **2014**.
- [118] Zheng, Fangcai, Yang Yang, and Qianwang Chen. High lithium anodic performance of highly nitrogen-doped porous carbon prepared from a metal-organic framework. *Nature Communications* *5*, 5261, **2014**.
- [119] Jhll, Harman, Hway Chuan Kang, and Eng Soon Tok. Density functional theory study of Fe, Co, and Ni adatoms and dimers adsorbed on graphene. *Physical Review B* *79*, 245416, **2009**.
- [120] Wehling, T. O., A. I. Lichtenstein, and M. I. Katsnelson. Transition-metal adatoms on graphene: Influence of local Coulomb interactions on chemical bonding and magnetic

- moments. *Physical Review B* *84*, 235110, **2011**.
- [121] Cao, Chao, et al. Transition metal adatom and dimer adsorbed on graphene: Induced magnetization and electronic structures. *Physical Review B*, *81*, 205424, **2010**.
- [122] Gao, Wang, et al. Nickel cluster growth on defect sites of graphene: A computational study. *Angewandte Chemie International Edition* *52*, 14237-14241, **2013**.
- [123] Ozima, Minoru, and Frank A. Podosek. *Noble gas geochemistry*. Cambridge University Press, **2002**.
- [124] Behrens, Harald, and Youxue Zhang. Ar diffusion in hydrous silicic melts: implications for volatile diffusion mechanisms and fractionation. *Earth and Planetary Science Letters* *192*, 363-376, **2001**.
- [125] Bourg, Ian C., and Carl I. Steefel. Molecular dynamics simulations of water structure and diffusion in silica nanopores. *The Journal of Physical Chemistry C* *116*, 11556-11564, **2012**.
- [126] Cygan, Randall T., Jian-Jie Liang, and Andrey G. Kalinichev. Molecular models of hydroxide, oxyhydroxide, and clay phases and the development of a general force field. *The Journal of Physical Chemistry B* *108*, 1255-1266, **2004**.
- [127] Van Der Spoel, David, et al. GROMACS: fast, flexible, and free. *Journal of Computational Chemistry* *26*, 1701-1718, **2005**.
- [128] Mark, Pekka, and Lennart Nilsson. Structure and dynamics of the TIP3P, SPC, and SPC/E water models at 298 K. *The Journal of Physical Chemistry A* *105*, 9954-9960, **2001**.
- [129] Hansen, Niels, and Wilfred F. Van Gunsteren. Practical aspects of free-energy calculations: a review. *Journal of Chemical Theory and Computation* *10*, 2632-2647, **2014**.
- [130] Jensen, B. D., Bandyopadhyay, A., Wise, K. E., Odegard, G. M. Parametric study of reaxff simulation parameters for molecular dynamics modeling of reactive carbon gases. *Journal of Chemical Theory and Computation*, *8*, 3003-3008, **2012**.
- [131] Wu, P., Jiang, H., Zhang, W., Li, Z., Hou, Z., Yang, J. Lattice mismatch induced nonlinear growth of graphene. *Journal of the American Chemical Society*, *134*, 6045-6051, **2012**.
- [132] Weng, M. H., Chen, H. T., Wang, Y. C., Ju, S. P., Chang, J. G., Lin, M. C. Kinetics and mechanisms for the adsorption, dissociation, and diffusion of hydrogen in Ni and Ni/YSZ slabs: a DFT study. *Langmuir*, *28*, 5596-5605, **2012**.



## 致谢

回首七年的研究生经历, 我从一个懵懂未知的无知青年成长为初入科研门槛的低级学术青年。研究生培养让我掌握了更多如何学习, 如何解决问题, 如何应用工具的能力, 也对科研过程有了初步的认识。这篇论文是对我这几年来学到的东西和解决的问题的一个很好的总结。而在这从无到有的过程中, 我受到了很多帮助, 借此机会应该对他们表示感谢。

感谢纳税人的辛勤工作; 感谢逐年变好的国家政策提供的研究生期间的生活补助等经费支持, 让我在这几年能够经济独立, 衣食无忧。

感谢中国科学技术大学提供了浓厚的科研氛围和环境, 同时又不像研究所那样单调的学校氛围; 感谢学校老师授课的指导以及其他老师的帮助。

感谢李震宇教授这几年的指导和潜移默化的影响, 同时提供宽松的科研氛围让我从容地工作; 感谢赵瑾教授在当时研究生面试时接收我以及研究生这几年对我的帮助; 感谢理论计算组提供了很好的硬件资源和经费支持; 也感谢理论计算组其他老师的帮助, 比如和张文华老师的一些讨论让我少走弯路; 感谢储炜老师和徐勇强老师在财务和生活等事务上的帮助。

感谢课题组的同学, 从冯晓燕, 卢宁, 武平, 殷迪, 王准准, 王胜楠, 李干, 邓小辉老师, 汪涛老师, 徐健老师, 方国勇老师到赵宋焘, 王楚江, 李湃, 凌金飞, 曾雄志, 孙旻云丽, 梁根豪, 徐森, 王甘霖, Fiaz Hussain, Mohammad Hadi Zadeh, Ghulam Abbas, 袁豪, 吴丽铃, 李悦, 范逸, 周翠琴, 马鑫波, 朱磊磊以及本科同学张朔, 张悦, 杨宏峰, 苏耀堃等同学。课题组融洽轻松活泼的氛围给我的研究生生活增加不少乐趣。不论年级高低, 我都从他们那儿获得了这样或者那样的生活和科研上的帮助。

感谢理论计算组其他课题组同学的帮助。几乎每学期我们都会和武晓君老师组的同学去烧烤(郭宏艳, 李秀玲, 毛可可, 卓之问, 孙中体等); 和赵瑾老师组的同学也有不少交流(史永亮, 张丽丽等); 和梁万珍老师组的同学(刘杰, 马会利, 孙广旭, 巨明刚, “小师妹”叶传香, 朱志业, 臧行, 还有李群祥老师组的孟杰, 胡玉洁)一起在 304 工作, 大家相处融洽, 互相学习。这里要特别感谢孙广旭。也获得了秦新明, 汪伟毅, 张瑞奇, 孙久雨, 高鹏飞, 陈昭, 张丽芙等同学的帮助; 也要感谢 11015 的同学(赵文辉, 朱卫多, 龙冉), 要特别感谢朱卫多和王志成的帮助。还有很多需要感谢其他的同学没有列出来。大家一起出去参加学术会议, 一起玩, 蹭过不少同学请客的饭局。

也要感谢其他课题组的同学。感谢杨宏江，刘浩，董文秀。

感谢和我合作的丁昕老师和杨健

感谢以前的同学。感谢刘玉滨，郑信财，陈巧灵，王莹，蔡娟。他们会经常询问我的情况，关心我的状态。

感谢百度，感谢 google，感谢网友分享的帖子让我得以解决工作中的问题。

感谢父母的辛勤劳作和多年培养，为下一代牺牲了很多。感谢与我哥哥的交流。

感谢姜涵，姜储言及其家人的理解和支持。在假期之余和姜涵驱车旅游，户外露营，一起探索世界。

最后将此文献给大家，祝大家一切顺遂。

邱宗仰

2018年05月01日

## 在读期间发表的学术论文与取得的研究成果

已发表论文:

1. **Zongyang Qiu**, Pai Li, Zhenyu Li,\* and Jinlong Yang. Atomistic Simulations of Graphene Growth: From Kinetics to Mechanism. *Acc. Chem. Res.* **51**, 728-735(2018).
2. **Zongyang Qiu**, Li Song, Jin Zhao, Zhenyu Li,\* and Jinlong Yang. The Nanoparticle Size Effect in Graphene Cutting: A “Pac-Man” Mechanism. *Ang. Chem. Int. Ed.* **55**, 9918-9921(2016).
3. Di Yin, **Zongyang Qiu**, Pai Li, and Zhenyu Li\*, A Molecular Dynamics Study of Carbon Dimerization on Cu(111) Surface with Optimized DFTB Parameters, *Acta Phys.-Chim. Sin.* **34**, 1116-1123(2018).

待发表论文:

1. **Zongyang Qiu**, Zhenyu Li\*. The First-Principles Based Free Energy Calculation of Methane Dissociation on Cu(111) Surface. In preparation.