Journal Name

ARTICLE TYPE

Cite this: DOI: 00.0000/xxxxxxxxxx

幻数金纳米团簇中立方八面体、Ino双十面体与二十面体结构之间的转变机制†

Ehsan Rahmatizad khajehpasha[a]、Mohammad Ismaeil safa[a]、Nasrin Eyvazi[a]、Marco Krummenacher[a]、Stefan Goedecker*[a]

Received Date
Accepted Date

DOI: 00.0000/xxxxxxxxxx

金纳米团簇具有多个相互竞争的结构基元，彼此之间的能量差很小，从而能够实现结构共存与相互转化。我们采用基于约20,000个密度泛函理论参考数据点训练的高精度机器学习势，研究了 Au_{55}, Au_{147}, Au_{309} 和Au_{561} 纳米团簇中连接高对称性与非晶立方八面体、Ino双十面体和二十面体的转变路径。我们的鞍点搜索表明，立方八面体和Ino双十面体向二十面体的高对称性转变经过单一能垒，并表现为软模驱动的jitterbug型运动和滑移位错运动。此外，我们还发现了能垒更低的非对称转变路径，可将体系驱动至无序的Jahn–Teller稳定的非晶二十面体。在此背景下，最小值跳跃采样进一步揭示了许多此类低对称性极小值。对于Au_{309}和Au_{561} ，新发现的一些全局极小值的能量比此前报道的全局极小值低最多2.8电子伏特。因此，先前研究中得到的形状和转变路径都不是物理上相关的路径。与此前研究的路径相比，我们的转变路径给出了合理的转变时间，与实验结果大致一致。

arXiv:2601.10434v1 [cond-mat.mtrl-sci] 15 Jan 2026

1 引言

金纳米团簇因具有丰富多样的性质而备受关注，可应用于催化、生物传感等诸多领域[1–3]。除几何基态外，金纳米团簇还可呈现大量低能亚稳态结构，其性质可能与基态有很大不同。这些亚稳态结构既可能是基态结构基元的缺陷结构，也可能基于完全不同的结构[4]。例如，理论研究发现，截角八面体 Au_{201} 的能量仅比具有五重对称性的二十面体类结构高 0.007 电子伏特[5]。不同结构之间如此微小的能量差异，与 Palmer 研究组的实验观察结果大体一致[6]。

较大的纳米团簇若由填满的几何壳层构成，稳定性尤其高。这类尺寸因此称为幻数尺寸。含有55、147、309和561个原子的二十面体（I_h）分别由围绕中心原子的两层、三层、四层和五层壳层构成，因此属于幻数尺寸。对于相同的原子数，也可以得到具有填满壳层的 Ino双十面体（I-D_{5h}）和立方八面体（O_h）。

[a] 巴塞尔大学物理系，*Klingelbergstrasse 82*，*4056* 巴塞尔，瑞士。

* 电子邮箱：*stefan.goedeckerunibas.ch*

Foster等人[6,7] 根据实验得出结论：对于金$_{561}$纳米团簇，以 O_h 为代表的 Ino双十面体（I-D_{5h}）和面心立方（FCC）结构，在能量上都比二十面体 I_h更有利；其中，Ino双十面体（I-D_{5h}）的能量仅比 FCC 高 0.040 电子伏特。此外，他们观察到，在温度高于 300 K 时，碳载体上的 O_h 和 Ino双十面体（I-D_{5h}）构型比 I_h 更常见。他们还观察到，在秒的时间尺度上，不同原子数的纳米团簇（如含有 Au_{309}[8] 和 Au_{561}[6] 个原子的团簇）中的 I_h、I-D_{5h} 和 FCC 类结构之间会发生惊人的相互转变。

密度泛函理论（DFT）计算[9] 表明，在有序金纳米团簇的 I_h、I-D_{5h} 和 O_h 结构中，I_h 构型的能量最低，其次是 I-D_{5h} 和 O_h。O_h 和 I-D_{5h} 中高能的（100）晶面在能量上变得不利，使 I_h 成为更稳定的结构[10,11]。

I_h是幻数尺寸的Lennard-Jones（LJ）团簇的基态，但实际上并不是金纳米团簇的基态。与 I_h 非常相似、但具有轻微无序的非晶区域的结构才是全局极小值（GM）；这一点最初是在 Au_{55} 纳米团簇 [12] 中发现的，后来在 Au_{147},Au_{309} 和 Au_{561} 纳米团簇[4] 中也得到了发现。

鉴于 I_h、I-D_{5h} 和 O_h 在本质上有所不同，人们可能会认为，从一种结构基元转变为另一种结构基元，是通过成核过程进行的；在这一过程中，

转变期间会经历大量中间态。Schebarchov 等人计算了 Au_{55}、Au_{85} 和 Au_{147} 纳米团簇[11]的转变路径。这些路径跨越了若干势垒，并经过约十几个中间态；对于 Au_{55}，总能垒最低，约为 0.5 电子伏特。他们将这一转变路径解释为先部分熔化，随后结晶。

Plessow 研究了铜及其他金属纳米团簇中从 O_h 到 I_h 结构的原子级转变路径，并发现转变可经由所谓的抖动虫转变进行，且只需跨越一个能垒[13]。他表明，对于小于 Au_{309}，的金纳米团簇，该能垒基本消失；而对于 Au_{561}，，基于 Gupta 势[14]得到的鞍点，在密度泛函理论 Perdew–Burke–Ernzerhof泛函+D3 水平下，能垒约为 2.8 电子伏特。在相关研究中，Wang 等人[15]研究了负压下的氧化钛纳米粒子，发现软振动模式可触发协同结构相变。

本研究重新考察了幻数尺寸为 55、147、309 和 561 的金纳米团簇的亚稳态结构和基态结构。随后，研究 O_h、I-D_{5h} 和 I_h金纳米团簇之间的转变，以下称为高对称性转变。我们不仅考察转变为 I_h 结构的过程，也研究形成各种部分非晶形态的转变，即非晶 I_h （a- I_h）、非晶 I-D_{5h} （a-I-D_{5h}）和非晶 O_h （a-O_h）。本文余下部分将这些转变称为非对称转变。

2 方法

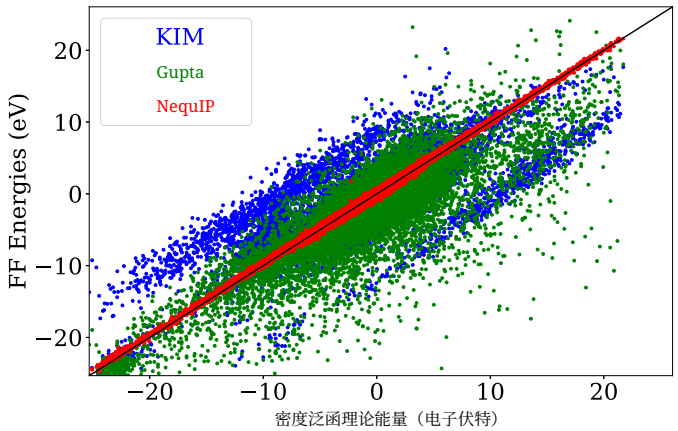


图 1 训练数据集中各结构由三种不同力场计算得到的能量之间的相关性。

密度泛函理论仍是计算精确能量和力的首选方法。如今，针对含有数百个原子的纳米团簇，单点计算和几何弛豫已成为可能。然而，对于较大的纳米团簇，在密度泛函理论层级上进行需要大量能量和力评估的模拟——例如振动模式计算、鞍点搜索或长时间分子动力学模拟——在计算上仍难以承受。因此，此类针对大型纳米团簇的理论研究几乎完全采用近似原子间势（如 Gupta 势或修正嵌入原子法[16,17] 方法）进行。提升速度的代价是精度降低。图 1 展示了在包含 19’383 个金纳米团簇的多样化数据集中，密度泛函理论所得能量与 Gupta 势或修正嵌入原子法势能之间的一致性较差。

机器学习原子间势（MLIP）的发展进展显著改变了这一局面。如今，MLIP 能以远低于密度泛函理论（DFT）的计算成本达到 DFT 的精度，从而能够对大型系统进行复杂模拟。因此，我们采用一种此类 MLIP，即 NequIP[18–20]，来研究大型金纳米团簇。该 MLIP 使用包含 19’383 个纳米团簇的数据集进行训练，每个团簇含有 10 至 90 个原子。DFT 参考能量采用投影缀加波（PAW）方法[21,22] 计算，该方法在维也纳从头算模拟程序包（VASP）[23,24] 中实现，使用 11 个价电子，并结合 Perdew-Burke-Ernzerhof（PBE）交换-相关泛函[25]。为消除周期性镜像之间的相互作用，在纳米团簇各方向周围均设置了 12 埃的真空层。

由此得到的机器学习原子间势在能量和力上的均方根误差分别为 7.9 毫电子伏/原子和 75.4 毫电子伏/埃，表现出出色的精度，可用于后续任务，如图 1 所示。机器学习原子间势计算得到的力和能量用于分子动力学、采用弹性带方法（NEB）[26] 和 COMPASS[27],极小值跳跃方法（MH）进行鞍点搜索[28–32]，以及在原子模拟环境（ASE）[33]中进行振动模态分析。训练集通过分子动力学和极小值跳跃模拟结合主动学习迭代生成，每次迭代后都会扩充机器学习原子间势的训练集。能量范围为 1.12 电子伏特/原子的结构被纳入最终数据集。训练结构的能量和尺寸分布分别见补充信息中的图 S1 和 S2。

极小值跳跃通过跨越低势垒并访问低能量局部极小值来探索势能面，以期找到全局极小值。通过引导极小值跳跃搜索趋向目标结构，可以获得一组极小值，将初始结构与目标结构通过物理上可实现的路径连接起来[34]。这种引导通过在偏置势能面上执行极小值跳跃（偏置 MH） $\tilde{E}(\mathbf{R})$实现。

$$\tilde{E}(\mathbf{R}) = E(\mathbf{R}) + \omega D(\mathbf{R}, \mathbf{R}^{tar}) \tag{1}$$

其中 ω 是偏置权重，而 $D(\mathbf{R}, \mathbf{R}^{tar}) = |F(\mathbf{R}) - F(\mathbf{R}^{tar})|^2$ 是距离函数；当当前结构 $\mathbf{R}$ 与目标结构 $\mathbf{R}^{tar}$ 相同时，其值为零；对于所有其他结构，其值均为正。指纹向量 $\mathbf{F(R)}$ 包含拉普拉斯矩阵 L 的特征值。位置相关的矩阵元素定义如下：

$$L_{ij} = \begin{cases} \frac{1}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|^2} & \text{for i} \neq \text{j} \\ \sum_{k \neq j} -L_{ik} & \text{for i} = \text{j}. \end{cases} \tag{2}$$

由于包含N 个原子的纳米团簇，其指纹向量$\mathbf{F}$ 的长度为N ，因此实际上无法唯一确定所有原子的 $3N$ 个自由度。然而，对于一种偏置

方案，这并不是问题。

为确定金纳米团簇不同原子构型之间的转化路径，我们进行了弹性带方法和 COMPASS 计算。对于非对称转变，COMPASS 计算中初始结构与最终结构的原子索引映射通过简单的均方根距离对齐（RMSD）[35]确定。COM-PASS 的参数见表 SV。对于高对称性转变，每条来自偏置 MH 的弹性带方法路径均选取了 21 个镜像，包括初始构型和最终构型。弹性带方法计算采用快速惯性弛豫引擎（FIRE）[36]，，并收敛至五毫电子伏/埃的力容差，从而确保所计算的过渡态和反应路径具有较高精度。为计算振动频率和振动模，我们采用五点有限差分法，并以 0.01 埃为有限位移计算海森矩阵。

表1 相对于几何优化后的 I_h 结构的能量差（单位：电子伏特）。我们将能量最低的结构与参考文献[4]中的结构进行了比较。

*参考文献[4] 未提供 Au_{55} 和 Au_{147}的结构。

Rank	Au_{55}	Au_{147}	金$_{309}$	金$_{561}$
a-I_h 1	-2.387	-4.382	-8.625	-13.455
a-I_h 2	-2.385	-4.304	-8.574	-13.395
a-I_h 3	-2.353	-4.243	-8.412	-13.334
a-I_h 4	-2.318	-4.189	-8.396	-13.306
a-I_h 5	-2.311	-4.187	-8.224	-13.305
参考文献[4]	*	*	-8.366	-10.559
O_h	1.085	3.110	4.802	3.536
I-D_{5h}	0.434	2.518	1.173	1.024

低能垒决定了系统在环境温度下的动力学行为。经验研究表明，与沿其他方向出发的轨迹相比，沿软振动模式从极小值出发的分子动力学轨迹更有可能跨越低能垒[37]。势能面上的最软模式对应于最低的非零振动频率，并揭示了构型空间中最容易发生转变的方向。将初始速度对齐到该模式，并调整其大小使之对应特定温度，即可控制能量输入及其方向偏置，从而有效触发快速的结构转变。

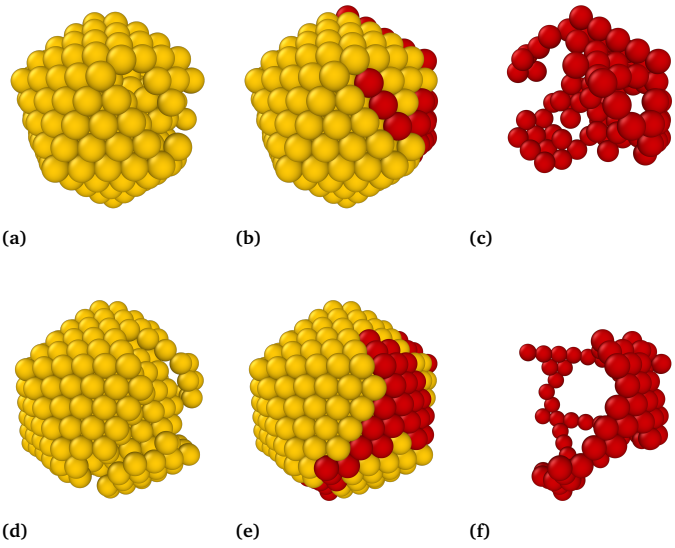


图2 Au_{309} （上排）和 Au_{561} （下排）的新全局极小结构。（a,d）位置与 I_h 中原子位置重合的原子以金色显示。（b,e）完整的纳米团簇结构，其中有序（与 I_h 匹配）的原子以金色显示，无序或非晶原子以红色显示。（c,f）从相应结构中提取的非晶（红色）原子的单独视图。

根据经典过渡态理论，跨越能垒的反应速率k为：

$$k = \frac{1}{h\beta} e^{-\beta[F_S^{\ddagger}(\beta) - F_A(\beta)]}. \quad (3)$$

— $1/h\beta$ 为尝试频率，可视为系统在温度 T 下尝试克服能垒的速率；当 T=300K 时，其数值为 6.25×10^{12} (Hz)。$F^{\ddagger}S(\beta)$ 是鞍点的自由能，$F_A(\beta)$ 是局部极小值的自由能。‡ 符号表示计算自由能时仅考虑正振动模。由旋转和平移对称性产生的六个零模不产生贡献。在我们的计算中，我们用能量近似自由能。

3 结果与讨论

3.1 平衡结构

为充分采样 Au_{55}, Au_{147}, Au_{309} 和 Au_{561},的 PES，我们采用了无偏置的 MH 与机器学习原子间势相结合的方法。从访问到的极小值集合中，我们选取了能量最低的十二个候选结构。随后使用 VASP 对所选候选结构进一步弛豫至每埃 1 毫电子伏，计算时采用*ISPIN=2* 以启用自旋极化计算，并采用*ISMEAR=0* 进行高斯展宽，展宽宽度为*SIGMA=00.0005* 电子伏特。选择较小的*SIGMA* 值，是因为我们关注的是零温极限；在该极限下，我们的纳米团簇会发生 Jahn–Teller畸变[38]。

表1显示，新发现的 Au_{309}（图2b）和 Au_{561} （图2e）全局极小值的能量分别比先前报道的结构[4,39]，低 0.260 和 2.896 电子伏特，尽管其整体形貌基本保持不变。这些结构具有 I_h 特征，一侧呈现清晰的三角形晶面，另一侧则略显非晶。我们发现了约 200 个此类 a-I_h 结构，这表明 I_h 漏斗主导着低能量景观。不过，其他结构基元在能量上仍具有竞争力（表1）。能量最低的 10 个非晶结构的坐标见补充材料。

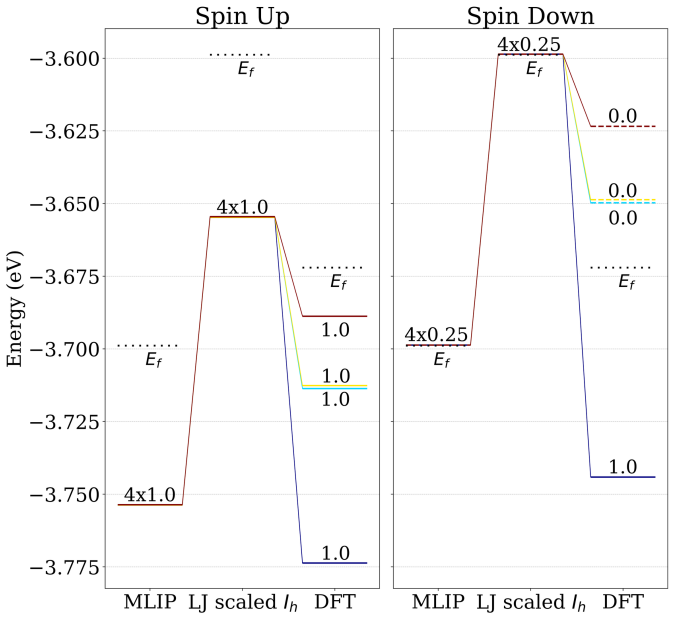


图3 通过缩放LJ、机器学习原子间势弛豫和VASP弛豫得到的 Au_{55}-I_h 纳米团簇费米能级附近的能级。占据能级以实线表示，未占据能级以虚线表示，费米能级以黑色点线标出。

图3显示，尽管训练良好的机器学习原子间势能够捕捉金纳米团簇能量景观的整体特征，但它缺乏量子力学原理，无法描述占据能级降低或 Jahn–Teller畸变等细微的电子效应；众所周知，这些效应可通过对称性破缺，在稳定低能异构体方面发挥决定性作用[40]。例如，当对 MLIP弛豫后的 I_h 进行严格的密度泛函理论后弛豫，并使用 VASP 计算其电子结构时，采用了*ISPIN=2, ISMEAR=0*和*SIGMA=0.0005*。

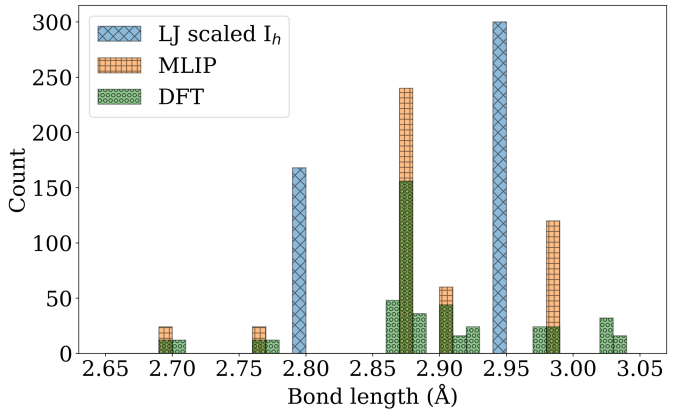


图4 直方图比较了通过缩放LJ、机器学习原子间势弛豫和VASP弛豫结构得到的 Au_{55}-I_h纳米团簇的键长分布。

在自旋极化密度泛函理论计算中将力弛豫至 1 毫电子伏/埃后，MLIP 弛豫后的 I_h 表现出显著的 Jahn-Teller 畸变[40]，打破了电子能级[40] 的简并性，因此最低的分裂能级得以完全填充，如图 3 中 Au_{55}-I_h所示。伴随之发生的 Au-Au键长变化以及键长分布范围的扩大如图 4 所示。MLIP弛豫后的 Au_{55} 纳米团簇在这次 Jahn-Teller 畸变过程中总能量降低了 0.046 电子伏特，此步骤中观测到的最大原子位移为 0.053 埃。因此，完整 I_h 对称性的破缺很难通过肉眼察觉；本文后续仍将 Jahn–Teller 畸变后的结构称为 I_h。所有幻数 I_h尺寸的团簇都存在相同效应，尽管随着尺寸增大，费米能级附近的态密度增加，能隙打开程度会减弱。因此，对较小纳米团簇[41]，而言得出的规律——纳米团簇会采取能够使简并能级完全填充的结构——对较大的纳米团簇同样成立，尽管它们的整体形状由几何效应决定。

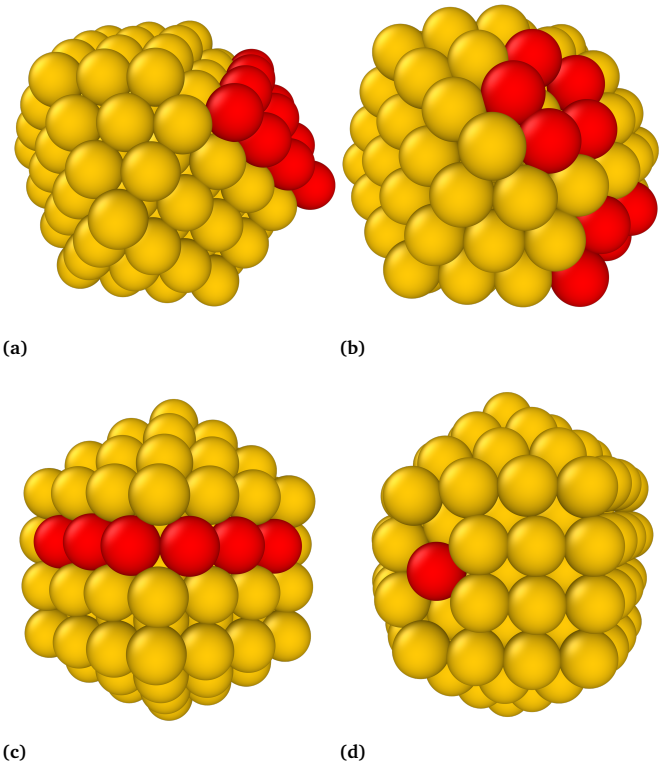


图5 两个部分非晶态 O_h-Au_{147} （上排）和两个 I-D_{5h}-Au_{147} （下排）的示例。红色球体表示在相应高对称性纳米团簇中偏离理想位置的原子。

类似于 I_h 中非晶 I_h 纳米团簇的能量低于 I_h 的情况，也存在能量低于其高对称结构的 a-I-D_{5h} 和 a-O_h。图5展示了其中四种结构。能量低于对应高对称结构的非晶 I-D_{5h} 和 O_h 的数量少于 I_h 的情况。

3.2 最小能量转变路径

在目标结构为 I_h 时进行偏置 MH 运行，立即揭示了弹性体中所谓的抖动虫转变，该转变连接 $O_h \rightarrow I_h$，以及一种协同滑移—

Koga 等人为弹性体报告的位错机制，适用于 I-D_{5h} →I_h 转变[7]。由此，我们得以证明，这些原本仅针对形状定义的转变，也可以通过简单而简短的原子轨迹来表示。

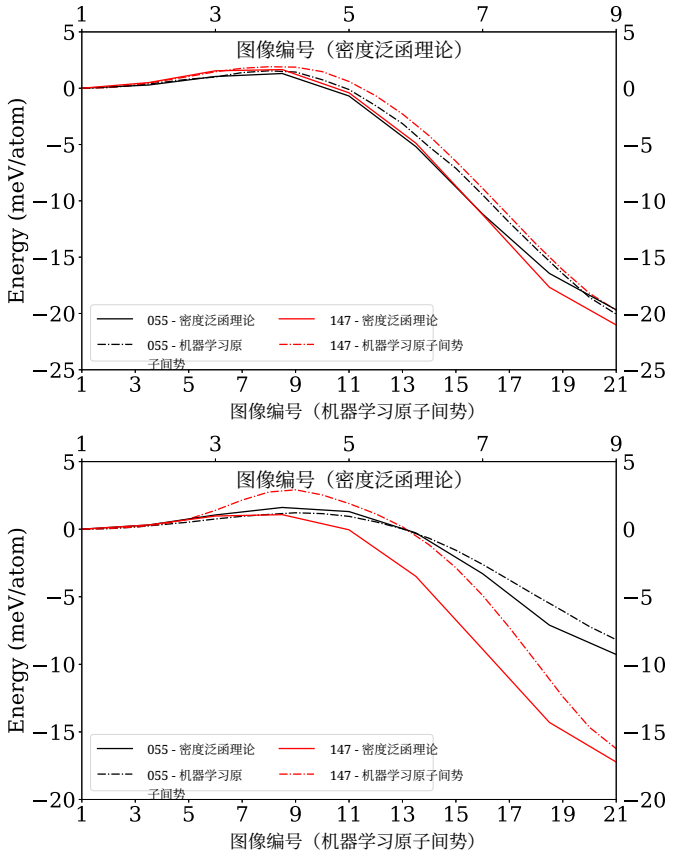


图 6 通过 NEB 计算获得的 Au_{55} 和 Au_{147} 纳米团簇沿转变路径的能量曲线比较，分别对应 O_h →I_h 和 I-D_{5h} → I_h 转变（上图和下图）。沿转变路径各结构的能量几乎相同，无论是计算机器学习原子间势弛豫后镜像的单点密度泛函理论能量（虚线），还是直接在密度泛函理论层级完全弛豫 NEB（实线）。

为评估机器学习原子间势对结构转变的准确性，我们在密度泛函理论势能面上对 Au_{55} 和 Au_{147} 进行了 NEB 计算，初始猜测由从偏置 MH 中选取的九个镜像组成。作为比较，我们还在机器学习原子间势能面上使用 21 个镜像进行了 NEB 计算。在密度泛函理论势能面上，NEB 弛豫至每原子十毫电子伏；在机器学习原子间势能面上，则弛豫至每原子五毫电子伏。图 6 中的实线表示密度泛函理论势能面上 NEB 镜像的能量，且不包含爬坡图像，即没有不受 NEB 弹簧力作用的中间镜像。点划线表示 Au_{55} 和 Au_{147} 纳米团簇沿高对称性转变的机器学习原子间势能量剖面，其中包含一个爬坡图像。两种方法的结果吻合，证实机器学习原子间势在这些转变过程中能够以 7.9 毫电子伏/原子的误差范围再现密度泛函理论级能量学。确认机器学习原子间势的准确性后，我们随后使用该势对 Au_{309} 和 Au_{561}的高对称性转变采用 21 个等间距结构进行了 NEB 计算

纳米团簇。

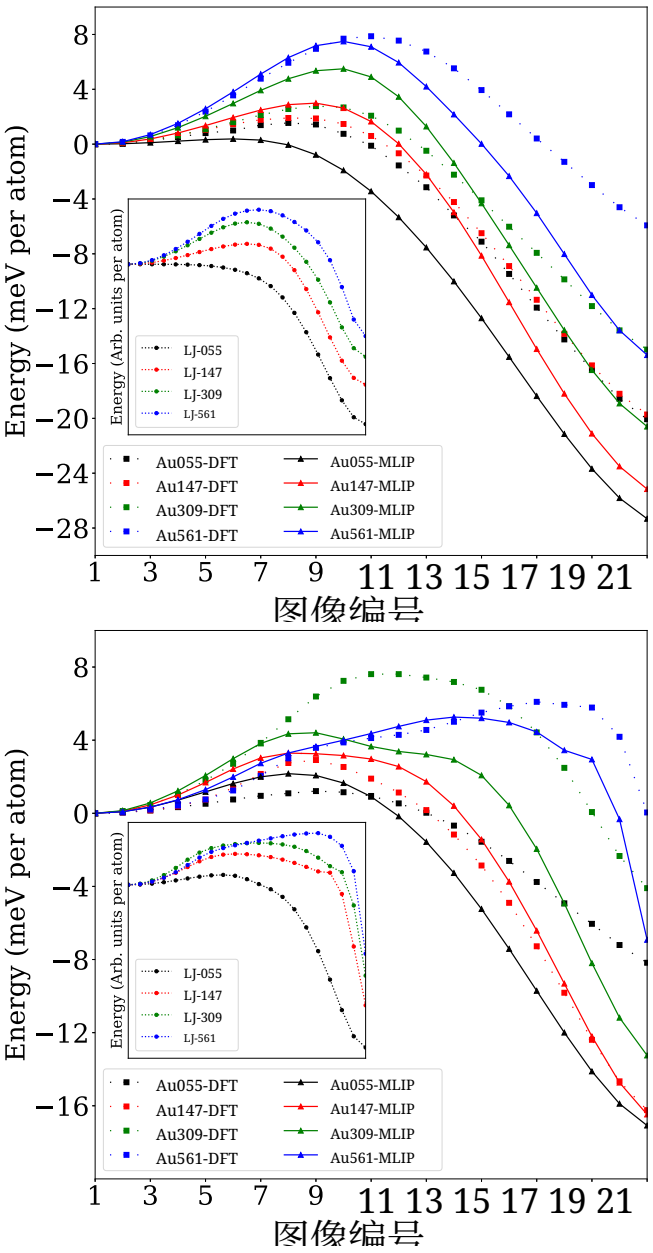


图 7 由机器学习原子间势计算得到的 O_h → I_h 和 I-D_{5h} → I_h 转变的 NEB路径（点划线），分别对应上图和下图。由密度泛函理论势能面计算得到的 NEB 各镜像的单点能以虚线表示。插图展示了在 LJ 势上对几何缩放并弛豫后的结构所对应的 NEB 能量路径。

图7显示，弹性带方法路径确实连接了这两种结构，且只跨越一个能垒。然而，使用机器学习原子间势进行的初步振动计算表明，所识别的鞍点（即弹性带方法的爬坡图像）并非一阶鞍点。在这种情况下，应该有可能找到能量更低的一阶鞍点。然而，在高对称性转变路径上并未找到此类较低能量的鞍点。为排除鞍点的二阶特征是数值噪声所致这一可能性（机器学习原子间势或

密度泛函理论计算中始终存在数值噪声），并单独考察纯粹的几何效应，我们还使用一种无噪声的简单 LJ 势能进行了弹性带方法模拟。

这些测试是在金 I-D_{5h}、O_h 和 I_h的缩放几何结构上进行的。LJ 转变路径与金纳米团簇的转变路径几乎完全相同（仅相差一个缩放因子），表明抖动虫式转变和滑移-位错转变纯粹由几何因素决定，与相互作用势的具体细节无关。在机器学习原子间势能面上观察到的、具有多个负特征值的额外低曲率方向，在针对相应 LJ 鞍点解析计算海森矩阵时并未出现。这有力地表明，机器学习原子间势结果中的额外负模源自机器学习原子间势能面中的噪声。

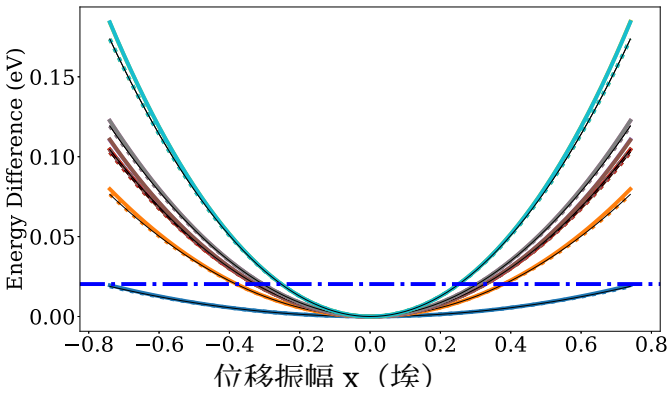


图 8 Au_{55}-I-D_{5h}沿振动模位移时的能量。实线表示沿十个非零的最低频（最柔软）振动模使原子位移时的能量剖面。作为比较，同色点线表示每个振动模对应的谐势能量。蓝色点划线表示最高频振动模的能量间隔，$\hbar\omega_{max}$。该线在室温下低于$k_BT \approx 0.025$电子伏特，说明室温下所有振动模均可被热激发。

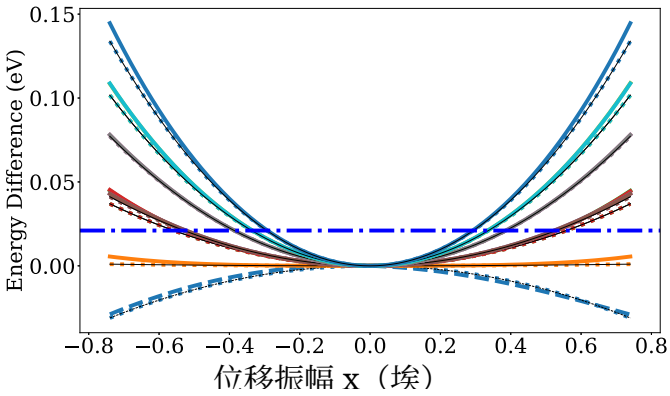


图9 Au_{55}-I-D_{5h} → Au_{55}-I_h 转变的鞍点沿振动模位移时的能量。约定与图8相同。额外的虚线表示鞍点处的虚模，这是由于沿该模式的势能面具有负曲率所致。

还值得注意的是，沿 LJ鞍点的最低正曲率方向位移，显示鞍点区域存在一条宽阔且近乎平坦的谷，其形状与图 8 和图 9 所示的金的势能面相似。这种平坦性会在通过机器学习原子间势能面上的有限差分估算振动频率时引入显著的数值噪声，从而增加精确表征鞍点的难度。图 S4 给出了 LJ 和金纳米团簇鞍点沿该方向的能量剖面。

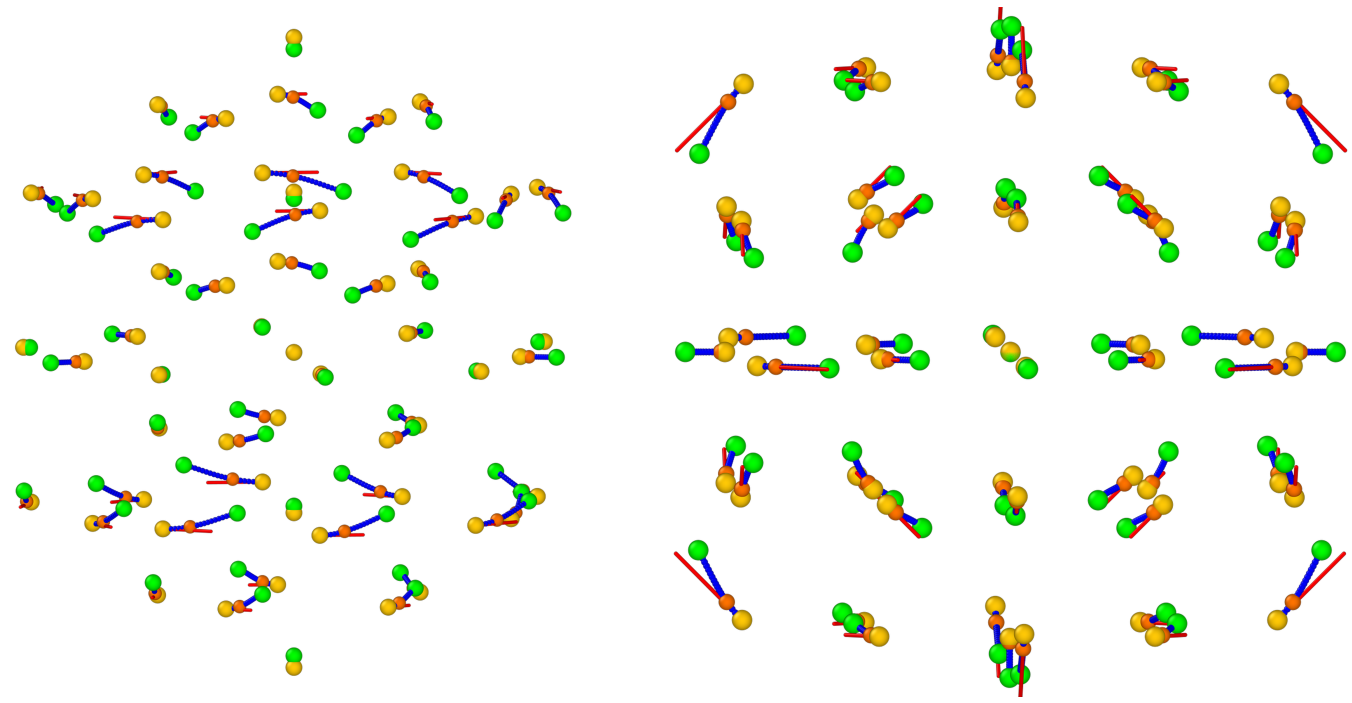
从图7可以看出，小尺寸纳米团簇的势垒高度几乎可以忽略不计，但随着纳米团簇增大，势垒高度也随之增加；对于Au_{561}-O_h，其约为4.2电子伏特。弛豫路径表明，O_h 和I-D_{5h} 向I_h 的转变均强烈放热，且放热程度随着纳米团簇尺寸增大而降低。在我们的计算中，$O_h \rightarrow I_h$ 转变的能量路径（图7）在所有研究的纳米团簇尺寸下都保持定性一致。这里得到的能量曲线与Plessow[13]报道的铜纳米团簇转化路径相似，但我们观察到的能垒更高。具体而言，与Plessow报告的结果相比，我们计算得到的$O_h \rightarrow I_h$ 转变活化能分别高出0.440、1.698和1.402电子伏特，对应Au_{147}，Au_{309}，和Au_{561}，。这一差异很可能归因于本研究采用的机器学习原子间势比Plessow[13]使用的Gupta势更为准确。

图7插图中展示的LJ系统的NEB路径也遵循与金的机器学习势结果相同的趋势，尽管成对LJ势中没有任何键角弯曲项。这表明，转变主要由几何结构驱动，且在很大程度上与材料无关。

图10直观展示了Au_{55}高对称性转变的最小能量路径，以及最低频振动模。图 S6所示的其他尺寸纳米团簇的结果与Au_{55}纳米团簇几乎遵循相同的趋势。转变路径中原子的xyz坐标见补充信息。图10清楚地表明，高对称性转变并非成核过程。相反，这是所有原子协同、平滑且同时发生的运动。在初始局部极小值处，最小能量路径的切向量与最低频振动模式高度一致，这表明在高对称性转变过程中，系统主要沿着最软模式方向演化。

为了确定高对称性纳米团簇转变为全局极小值所需克服的最低能垒，我们采用了COMPASS方法[27]。COMPASS确定的复杂转化路径阐明了NEB方法应用于非对称转变时为何会失效。有趣的是，通向这些低能量非晶结构的势垒低于通向I_h的势垒。因此，系统转变为a-I_h 的可能性远高于转变为I_h。在实验上，或许无法区分I_h的这两种形式。

通向全局极小值的路径十分复杂，如图11所示。要到达全局极小值，必须跨越多个高度各异的能垒。非对称转变并非沿着



(a) (b)

图10 图10a展示了高对称性 Au_{55}-I-D_{5h} → Au_{55}-I_h 转化路径（侧视图），图10b则展示了高对称性 Au_{55}-O_h → Au_{55}-I_h 路径（沿 (100) 方向观察）。金色球体表示初始结构（I-D_{5h} 或 O_h），绿色球体表示最终结构（I_h），红线表示最软模式的方向，蓝线描绘弹性带方法转化路径，橙色标示鞍点构型。这些路径的 xyz坐标见补充材料。

单一主导振动模式进行。将初始原子位移表示为各振动模的线性组合时，软模对这一运动的贡献最为显著，而较高频率的（硬）模贡献较小。为量化这种关系，我们计算了连接初始结构与非对称转变鞍点的向量和各振动本征模之间的夹角。所得角度分布如图 S5 所示，展示了各个振动模如何在非对称转变开始时共同影响反应方向。

表2 各种转变过程中原子的最小和最大位移（不包括最内层原子），单位为埃

转变		Au_{55}	Au_{147}	Au_{309}	Au_{561}
O_h →I_h	Min	0.4	0.4	0.4	0.4
	Max	1.3	1.9	2.6	3.2
O_h →全局极小值	Min	0.1	0.1	0.1	0.1
	Max	2.6	2.4	2.7	3.2
I-D_{5h} →I_h	Min	0.1	0.2	0.2	0.2
	Max	1.5	2.3	3.1	3.9
I-D_{5h} →全局极小值	Min	0.1	0.1	0.1	0.1
	Max	2.3	2.9	2.9	3.0
I_h →全局极小值	Min	0.1	0.1	0.1	0.1
	Max	2.8	3.1	3.3	3.4

表2列出了不同转变过程中原子的运动振幅。在内壳层中，原子的移动距离仅为键长的一小部分；而在外壳层中，移动距离更大，可达金键长的1.15倍

纳米团簇中的长度，即 2.94 埃。

表3 O_h、I-D_{5h} 和I_h的最软模式的能量（单位：毫电子伏）和频率（单位：吉赫兹）

	O_h		I-D_{5h}		I_h	
	E	*f*	E	*f*	E	*f*
Au_{55}	0.8	200.86	1.2	290.80	2.5	602.58
金$_{147}$	1.2	287.80	1.1	263.81	2.1	500.65
金$_{309}$	1.1	278.80	0.9	227.84	1.7	398.72
金$_{561}$	1.1	254.82	0.8	200.86	1.3	323.77

Portales 等人将低频拉曼散射中 ∼200 吉赫兹的频移归因于4.3–5.3 nm金纳米晶体中的四极（E_g 和T_{2g}）振动模[42]。尽管这些纳米晶体所含原子远多于我们的纳米团簇，但他们报道的T_{2g}模式与表3所列O_h 结构的最软振动模相吻合。值得注意的是，Por- tales 等人所述的T_{2g} 模式，与O_h →I_h 转变中的抖动虫运动密切对应。不过，它与I-D_{5h} →I_h 转变中的滑移位错扭转有显著差异。图10b中表示O_h 最软模式方向的红线，与Portales 论文中标示T_{2g} 模式的箭头一致。

3.3 转变动力学

如表 4 所示，小型 Au_{55} 和 Au_{147} 纳米团簇中各种转变的能垒都相当低。经典过渡态理论给出了这些能垒对应的皮秒（ps）量级转变时间，与预测结果一致

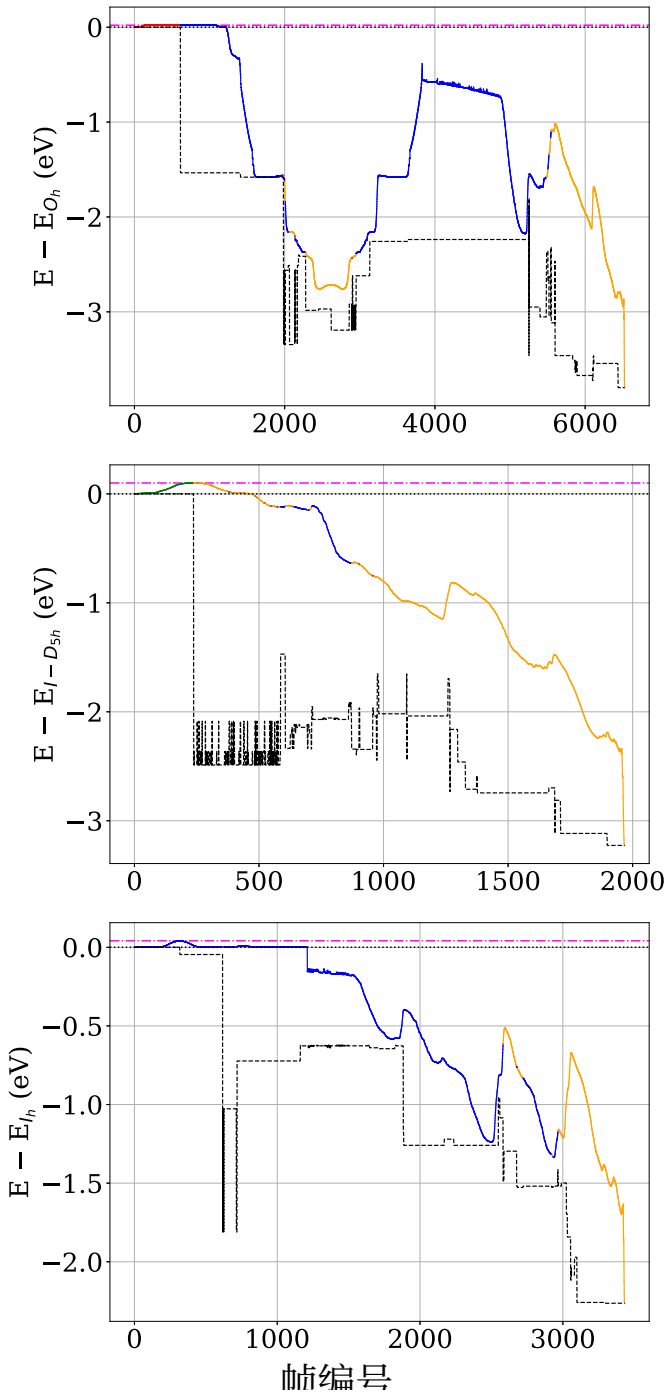


图 11 COMPASS 转变路径上的能量剖面以彩色实线表示。上、中、下三个面板分别对应从 O_h、I-D_{5h} 和 I_h 出发的路径。每条曲线显示相对于其所在面板起始结构的能量差。黑色点线表示零能量。品红色点划线表示路径上能量最高结构的能量，指示能垒的上限。黑色虚线表示转变过程中经过的吸引盆，该吸引盆是通过在机器学习原子间势能面上弛豫 COMPASS 路径结构得到的。实线的颜色表示结构基元：红色表示 O_h，绿色表示 I-D_{5h}，蓝色表示 I_h，橙色表示完全非晶的纳米团簇。

表 4 高对称性转变和非对称转变的势垒高度（单位：电子伏特）。$\xrightarrow{\triangle}$ 表示根据标准分子动力学数据（见图 12）通过范特霍夫图提取的势垒高度。方括号中的值表示在 300 K 下，利用过渡态理论根据这些势垒计算得到的初始纳米团簇寿命，单位为皮秒。

** 金$_{55}$-O $_h$ 转变为金$_{55}$-I_h，而非 a-O_h .

转变	Au_{55}	金$_{147}$	金$_{309}$	金$_{561}$
$O_h \rightarrow I_h$	2.09E-2 [3.6E-1]	4.40E-1 [3.9E6]	1.70E0 [5.8E27]	4.20E0 [5.8E69]
$O_h \rightarrow$a-O_h	2.09E-2** [3.6E-1]	2.28E-1 [1.1E3]	2.91E-1 [1.2E4]	3.62E-1 [1.9E5]
$O_h \xrightarrow{\triangle}$a-$O_h$	4.55E-2 [9.3E-1]	3.33E-1 [6.3E4]	2.44E-1 [2.0E3]	1.74E-1 [1.3E2]
I-$D_{5h} \rightarrow I_h$	1.19E-1 [1.6E+1]	4.84E-1 [2.1E7]	1.36E0 [1.1E22]	2.95E0 [5.8E48]
I-$D_{5h} \rightarrow$a-D_{5h}	9.96E-2 [7.6E0]	1.60E-1 [7.8E1]	1.92E-1 [2.7E2]	2.15E-1 [6.6E2]
I-$D_{5h} \xrightarrow{\triangle}$a-$D_{5h}$	1.74E-1 [1.4E2]	2.29E-1 [1.1E3]	2.29E-1 [1.1E3]	2.13E-1 [6.2E2]
$I_h \rightarrow O_h$	1.55E0 [2.2E25]	4.23E0 [1.8E70]	8.26E0 [9.2E137]	13.22E0 [2.0E221]
$I_h \rightarrow$I-D_{5h}	1.08E0 [2.4E17]	2.99E0 [3.8E49]	5.68E0 [5.3E94]	8.82E0 [3.3E147]
$I_h \rightarrow$a-I_h	4.13E-2 [7.9E-1]	1.75E-1 [1.4E2]	2.06E-1 [4.7E2]	5.44E-1 [2.2E8]
$I_h \xrightarrow{\triangle}$a-$I_h$	4.36E-2 [8.6E-1]	3.08E-1 [2.4E4]	3.68E-1 [2.4E+5]	3.59E-1 [1.7E+5]

Schebarchov 等人[11]所述。实验转变速率却在秒的量级。这种差异很可能源于纳米团簇与基底之间的相互作用，正如 Foster等人在其补充信息[6]中所指出的。可以推测，纳米团簇与基底的相互作用使重排变得更加困难。对于较大的纳米团簇，转变时间会急剧增加，而实验时间尺度却几乎保持不变[43]。很难相信，基底相互作用能够加速一个本身不愿发生转变的纳米团簇的转变。

这该如何解释？一种可能的解释是，在室温下，鞍点与初始极小值之间的自由能差远小于我们在计算中采用的零温能量差。由于软模对自由能的降低作用大于硬模，我们研究了 Au_{55}-I-D_{5h} 极小值及其通向 Au_{55}-I_h的鞍点处的振动模。在图8和图9中，我们绘出了沿振动模变化的精确势能及其二次近似。原子位移按以下方式生成

$$\mathbf{R}_i^{displaced} = \mathbf{R}_i^0 + x\,\boldsymbol{\nu}_i, \tag{4}$$

其中，$\mathbf{R}_i^0$ 表示原子i的初始原子位置，$\boldsymbol{\nu}$ 是一个振动模式向量，而x 是位移振幅，因为

$$\sqrt{\sum_i |\mathbf{R}_i^{displaced} - \mathbf{R}_i^0|^2} = \sqrt{\sum_i |x\,\boldsymbol{\nu}_i|^2} = x. \tag{5}$$

对于每个振动模，沿与该振动模平行和反平行的方向，以振幅x 位移原子，从而描绘参考结构周围的局部能量景观。为评估位移振幅是否仍处于谐近似的有效范围内，沿

相应振动模的谐性能量曲线（由$E = \frac{1}{2}m\omega_i^2 x^2$, 给出）以虚线作为参照绘出。m为金原子的质量。对比图8和图9可见，鞍点的振动模比极小值的稍软一些，但这一效应太弱，无法使理论预测值降低到实验值。

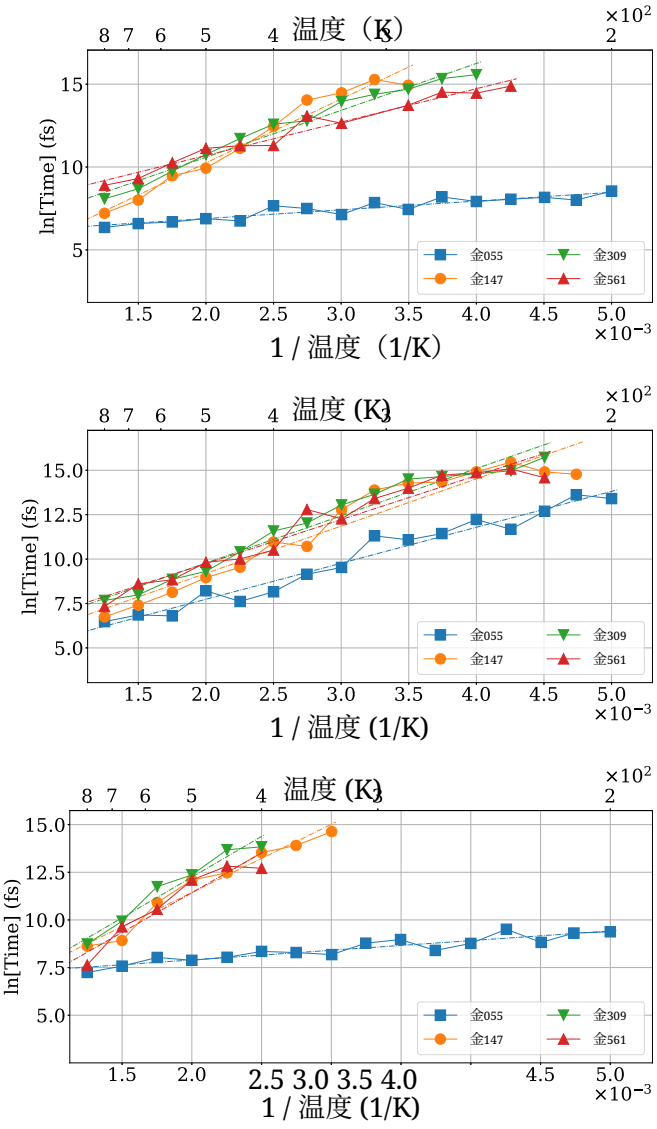


图12 从 O_h（顶部）、I–D_{5h}（中部）和 I_h（底部）出发的 Au_{55}，Au_{147}，Au_{309}，和 Au_{561} 结构转变的范特霍夫图。不同纳米团簇尺寸对应的斜率几乎相同，这表明转变能垒实际上与尺寸无关。

第二种可能是，实验中的体系并未遵循对称抖动变换和滑移位错转变，而是经历了非对称转变；正如我们所见，后者的能垒要低得多。为检验这一假设，我们从 O_h、I-D_{5h} 和 I_h 出发，进行了常规分子动力学轨迹模拟。每隔 50 个时间步（即每 250 fs），便中断轨迹并进行局部几何弛豫，以检查轨迹是否已离开其初始吸引盆。若是如此，则停止分子动力学模拟并记录所用时间。在不同温度下进行这一过程后，我们获得了绘制图 12 所示范特霍夫图所需的数据。

对于 Au_{55} 和 Au_{147}，这类小型纳米团簇，范特霍夫分析得到的势垒高度与沿高对称性转变路径计算出的能垒吻合良好。这种一致性表明，该尺寸范围内的转变动力学接近高对称性转变，并且可以用经典过渡态理论很好地描述。

对于大型纳米团簇，根据方程（3）以及表4中的势垒高度，预测得到的高对称性转变时间长于宇宙的年龄。然而，图12显示，从范特霍夫图中提取的有效势垒高度几乎不随纳米团簇尺寸变化，这与实验和 COMPASS计算的结果一致。这意味着较大的纳米团簇不会遵循对称抖动变换和滑移位错转变。相反，它们沿着非对称转变路径转变，这些路径由一系列跨越低能垒的局域化转变步骤构成。图14展示了所有纳米团簇尺寸中的一个此类步骤。其局域化特征清晰可见

通过将这些转变的原子位移与图14和图S6所示的原子位移进行比较。

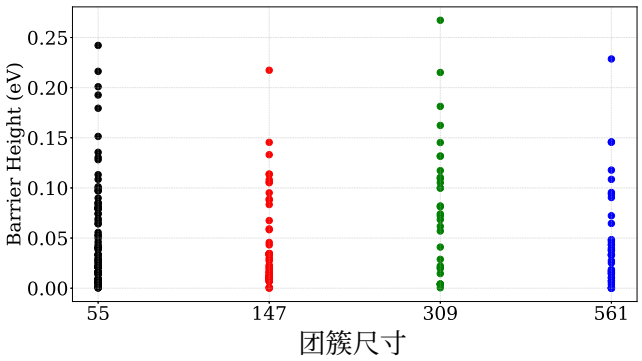


图13 Au_{55}, Au_{147},Au_{309} 和 Au_{561} 的 a-I_h →a-I_h 转变能垒高度。

这些非对称重排与尺寸无关，这一点在图13中得到了进一步说明。在 Au_{55}, Au_{147}, Au_{309}, 和 Au_{561}，中，势垒高度的分布始终极为相似。大量能量近乎简并、且由低势垒隔开的 a-I_h 结构表明，在 I_h 漏斗中，构型空间的很大区域均可被访问。由于在大多数情况下，转变所需时间远短于用于研究这些纳米团簇结构的实验装置[6] 的时间分辨率，因此实验测得的性质通常是多种非晶结构的平均值。

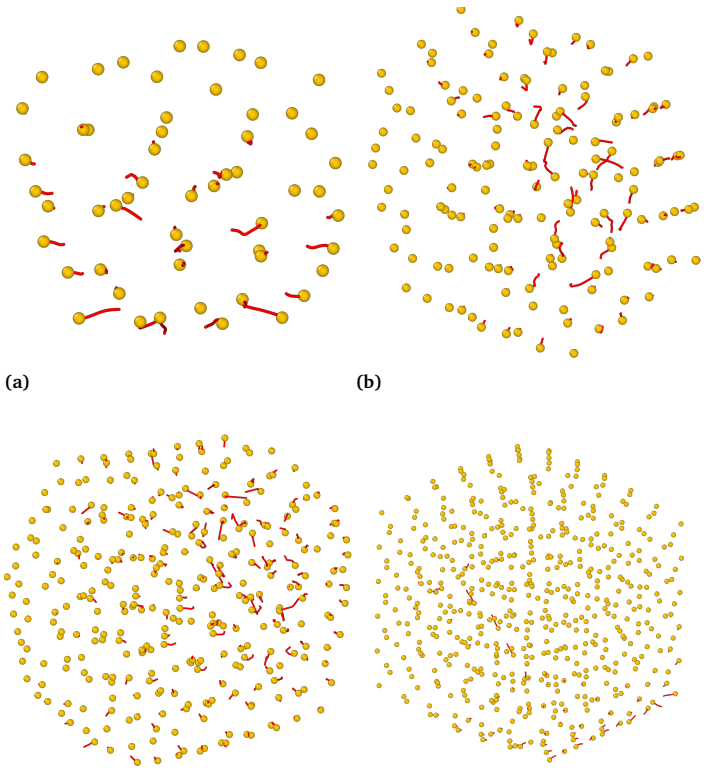


图 14 从一个 a-I_h结构转变为另一个 a-I_h 时，Au_{55} (a)、Au_{147} (b)、Au_{309} (c) 和 Au_{561} (d) 中原子的局域位移。

结论

在本研究中，我们首先利用精确度极高的机器学习原子间势能，全面绘制了含 55、147、309 和 561 个原子的 I_h、I-D_{5h} 和 O_h 金纳米团簇之间的转变路径。我们发现，这些转变是所有原子的协同运动，并沿着纳米团簇的最软振动模进行。在这些转变过程中，原子移动的距离相对较短。这些转变是弹性体中抖动机制和滑移位错机制在原子尺度上的对应过程。随着体系尺寸增大，这些转变的能垒也随之升高，达到使转变在任何实验时间尺度内都不可能发生的数值。因此，这些对称转变路径不可能是自然界中实际发生的路径。我们发现了许多新颖的 a-I_h 结构，其能量远低于 I_h，以及能量较低的非晶 I-D_{5h} 和 O_h 结构。我们发现，这些非晶结构之间转变的能垒，远低于高对称结构之间转变的能垒。这是因为这些转变通常只涉及纳米团簇局部小区域内的一部分原子。因此，它们能够在相对较短的时间尺度内越过能垒。由此我们推测，实验观察到的 I_h、I-D_{5h} 和 O_h 形状之间的转变，并非发生在高对称形状之间，而是发生在非晶型结构之间。

利益冲突

作者声明不存在利益冲突。

数据可用性

本文报道的所有结构及转变的坐标文件均已存档，并随文提供于压缩文件中。如需了解更多数据信息，请通过电子邮件联系通讯作者。

致谢

我们感谢 Richard Palmer 教授进行的有趣讨论。本项目获得 SNF 资助，资助编号为 200021_191994。本研究获得瑞士国家超级计算中心（CSCS）通过 Alps 上的 lp08 项目提供的资助。计算还在巴塞尔大学的 sci-CORE（http://scicore.unibas.ch/）科学计算中心完成。

注释和参考文献

1 M.-C. Daniel 和 D. Astruc，《化学评论》，2004，**104**，293–346。2 P. L. Rodríguez-Kessler 和 A. Muñoz-Castro，《无机化学学报》，2025，**574**，122376。3 M. Vidotti、R. F. Carvalhal、R. K. Mendes、D. Ferreira 和 L. T. Kubota，《巴西化学学会会刊》，2011，**22**，3–20。4 S. Jindal 和 S. S. Bulusu，《化学物理学杂志》，2020，**152**，。

5 K. Bao、S. Goedecker、K. Koga、F. Lançon 和 A. Neelov，《物理评论*B*》，2009，**79**，041405。6 D. Foster、R. Ferrando 和 R. Palmer，《自然·通讯》，2018，**9**，1323。7 K. Koga、T. Ikeshoji 和 K.-i. Sugawara，《物理评论快报》，2004，**92**，115507。8 M. Dearg、C. Roncaglia、D. Nelli、E. Y. El Koraychy、R. Fer- rando、T. J. A. Slater 和 R. E. Palmer，《纳米尺度 *Horiz.*》，2024，**9**，143–147。9 H. Li、L. Li、A. Pedersen、Y. Gao、N. Khetrapal、H. Jónsson 和 X. C. Zeng，《纳米快报》，2015，**15**，682–688。10 F. Baletto 和 R. Ferrando，《现代物理评论》，2005，**77**，371–423。11 D. Schebarchov、F. Baletto 和 D. Wales，《纳米尺度》，2018，**10**，2004–2016。12 I. L. Garzón、K. Michaelian、M. R. Beltrán、A. Posada- Amarillas、P. Ordejón、E. Artacho、D. Sánchez-Portal 和 J. M. Soler，《物理评论快报》，1998，**81**，1600–1603。13 P. N. Plessow，《物理化学化学物理》，2020，**22**，12939–12945。14 R. P. Gupta，《物理评论*B*》，1981，**23**，6265。15 K. Wang、C. Molteni 和 P. D. Haynes，《纳米快报》，2022，**22**，5922–5928。16 M. S. Daw 和 M. I. Baskes，《物理评论*B*》，1984，**29**，6443。17 C. O'Brien、C. Barr、P. Price、K. Hattar 和 S. Foiles，《材料科学杂志》，2018，**53**，2911–2927。18 S. Batzner、A. Musaelian、L. Sun、M. Geiger、J. P. Mailoa、M. Kornbluth、N. Molinari、T. E. Smidt 和 B. Kozinsky，《自然·通讯》，2022，**13**，2453。19 B. Kozinsky、A. Musaelian、A. Johansson 和 S. Batzner，《高性能计算、网络、存储与分析国际会议论文集》，2023，第1–12页。20 C. W. Tan、M. L. Descoteaux、M. Kotak、G. d. M. Nascimento、S. R. Kavanagh、L. Zichi、M. Wang、A. Saluja、Y. R. Hu、T. Smidt 等，*arXiv*预印本 *arXiv:2504.16068*，2025。21 P. E. Blöchl，《物理评论*B*》，1994，**50**，17953。22 G. Kresse 和 D. Joubert，《物理评论*B*》，1999，**59**，1758。23 G. Kresse 和 J. Furthmüller，《物理评论*B*》，1996，**54**，11169。24 G. Kresse 和 J. Furthmüller，《计算材料科学》，1996，**6**，15–50。25 J. P. Perdew、K. Burke 和 M. Ernzerhof，《物理评论快报》，1996，**77**，3865. 26 H. Jónsson、G. Mills 和 K. W. Jacobsen，《凝聚相模拟中的经典与量子动力学》，World Scientific，1998，第385–404页。27 M. Sommer-Jörgensen 和 S. Goedecker，《化学物理学杂志》，2024，**160**。28 S. E. Schönborn、S. Goedecker、S. Roy 和 A. R. Oganov，《化学物理学杂志》，2009，**130**。29 S. Goedecker，《化学物理学杂志》，2004，**120**，9911–9917。30 S. Roy、S. Goedecker 和 V. Hellmann，《物理评论E》，2008，**77**，056707。31 M. Amsler 和 S. Goedecker，《化学物理学杂志》，2010，**133**。32 M. Krummenacher、M. Gubler、J. A. Finkler、H. Huber、M. Sommer-Jörgensen 和 S. Goedecker，SoftwareX，2024，**25**，101632。33 A. H. Larsen、J. J. Mortensen、J. Blomqvist、I. E. Castelli、R. Christensen、M. Dułak、J. Friis、M. N. Groves、B. Hammer、C. Hargus 等，《物理学杂志：凝聚态》，2017，**29**，273002。34 D. S. De、M. Krummenacher、B. Schaefer 和 S. Goedecker，《物理评论快报》，2019，**123**，206102。35 M. Griffiths、S. P. Niblett 和 D. J. Wales，《化学理论与计算杂志》，2017，**13**，4914–4931。36 E. Bitzek、P. Koskinen、F. Gähler、M. Moseler 和 P. Gumbsch，《物理评论快报》，2006，**97**，170201。37 M. Sicher、S. Mohr 和 S. Goedecker，《化学物理学杂志》，2011，**134**，044106。38 I. B. Bersuker，《Jahn-Teller效应》，剑桥剑桥大学出版社，2006。39 I. Garzón、K. Michaelian、M. Beltrán、A. Posada-Amarillas、P. Ordejón、E. Artacho、D. Sánchez-Portal 和 J. Soler，《物理评论快报》，1998，**81**，1600。40 H. A. Jahn 和 E. Teller，《伦敦皇家学会会刊：A 辑 —— 数学与物理科学》，1937，**161**，220–235。41 G. Fisicaro、B. Schaefer、J. A. Finkler 和 S. Goedecker，《材料进展》，2023，**4**，1746–1768。42 H. Portales、N. Goubet、L. Saviot、S. Adichtchev、D. Murray、A. Mermet、E. Duval 和 M.-P. Pileni，《美国国家科学院院刊》，2008，**105**，14784–14789。43 Z. Wang 和 R. Palmer，《物理评论快报》，2012，**108**，245502。

补充信息

训练数据集

训练数据集通过五次最小值跳跃迭代迭代生成。在每次迭代后，选取机器学习原子间势能面上的局部极小值以及高能结构。利用表SI中列出的设置，通过密度泛函理论计算其能量和力。随后对机器学习原子间势模型进行微调，并将其用于下一次最小值跳跃迭代。该过程重复进行，直至获得可靠的机器学习原子间势。最终数据集的能量和尺寸分布分别如图S1和S2所示。

表 SI 用于金非自旋极化密度泛函理论计算的 INCAR 参数

Tag	值
PREC	精确
ISPIN	1
LREAL	Auto
ROPT	1E-4 1E-4 1E-4
ALGO	Fast
ISIF	0
ISYM	0
ISMEAR	0
SIGMA	0.05
POTIM	0.04
电子自洽收敛标准	1×10^{-6}
GGA	
NSW	0
ENCUT	250
ENAUG	800

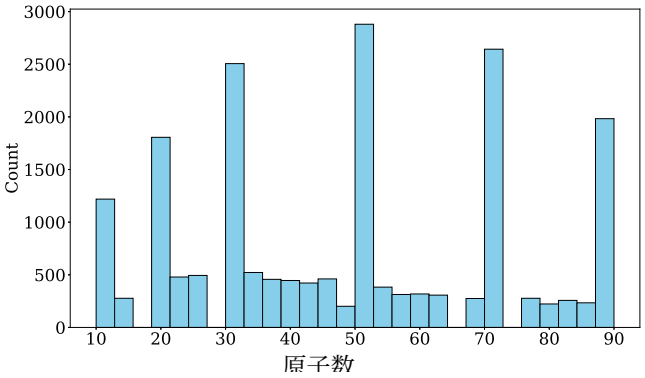


图 S1 训练数据集中结构尺寸的直方图。

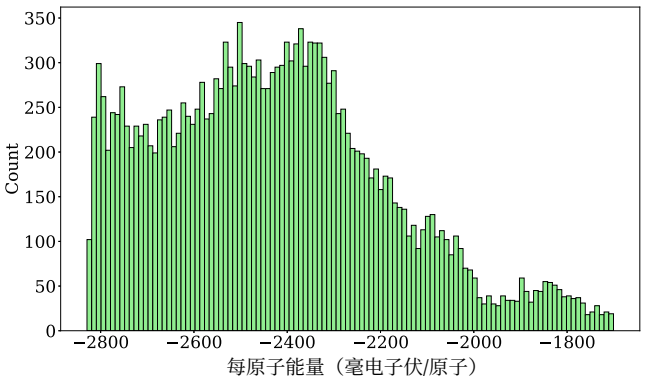


图 S2 训练数据集中结构能量的直方图

鞍点搜索

图 S3 展示了使用偏置 MH 的 Python 代码示例，不同转变和尺寸对应的偏置权重列于表 SII。随后，使用表 SIII 中的参数进一步优化了偏置 MH 得到的高对称性变换路径。

```
from ase.ioimport read from nequip.ase import
NequIPCalculator from minimahopping.minhop
import Minimahopping from biascalc.laplace_
calculator import LaplaceCalculator target_
configuration = read( 'TargetStr.extxyz', format='
extxyz' ) configuration = read( 'InputStr.extxyz',
format='extxyz' ) calculator =NequIPCalculator.fro
m_deployed_model( model_path="b1_l1_r55n3f48.pth",
device="cuda", species_to_type_name={"Au": "Au"}, )
bias_calculator = ( LaplaceCalculator( target_
configuration, bias=float('WBIAS') ).add_
calculator(calculator) ) configuration.calc =bias_
calculator with Minimahopping( configuration, 分子动
力学_calculator=bias_calculator, 温度0=300, dt0=1e-3,
mdmin=1, n_soft=20, soften_positions=5e-2, fi
ngerprint_threshold=0.1 ) as mh: mh(totalsteps=500)
```

图 S3 在 ASE 框架内使用机器学习原子间势和拉普拉斯指纹偏置进行偏置 MH 的 Python 代码示例。

表 SII 高对称性转变的偏置权重（方程 (1) 中的 ω ）

转变	Au_{55}	金$_{147}$	金$_{309}$	金$_{561}$
$O_h \rightarrow I_h$	0.4	1.3	1.1	1.0
$I\text{-}D_{5h} \rightarrow I_h$	2.2	2.1	1.6	1.4
$I_h \rightarrow O_h$	6.2	3.9	2.7	1.8
$I_h \rightarrow I\text{-}D_{5h}$	6.2	3.9	2.8	2.0

表 SIII 使用机器学习原子间势进行弹性带微调计算的参数，共 21 个镜像，并采用 FIRE 算法优化

组件	参数	值
NEB	爬升	True
NEB	弹簧常数 k	3.0
NEB	允许 -共享 -计算器	True
NEB	移除 -旋转 _and_平移	True
FIRE	最大时间步长	0.01
FIRE	最大步数	0.01
FIRE	fmax	0.005 #电子伏特/埃

表 SIV 用于金的弹性带微调计算的 INCAR参数。与机器学习原子间势弹性带微调计算（表 SIII）相比，弹簧常数值较高，这是因为镜像数量较少

Tag	值
PREC	精确
ISPIN	1
LREAL	Auto
ROPT	1E-4 1E-4 1E-4
LPLANE	.TRUE.
ALGO	Fast
NELM	300
最小电子步数	5
电子自洽收敛标准	1×10^{-8} #电子伏特
ISMEAR	0
SIGMA	0.05 电子伏特
ISYM	0
GGA	投影缀加平面波方法 #(Perdew–Burke–Ernzerhof泛函)
ENCUT	300 电子伏特
ENAUG	900 电子伏特
离子弛豫算法	1
POTIM	0.5
力收敛标准	−0.010 #电子伏特/埃
ISIF	0
NSW	1000
镜像	7
弹簧	−5.0
LCLIMB	.TRUE.

表 SV COMPASS计算的输入参数

参数	值
最小值_输入	True
步数	10000
循环次数	200
力收敛阈值	0.005
单位距离力收敛阈值	0.005
最大距离步长	1.0
最小距离步长	0.001
鞍点目标距离	0.1
其他目标距离	0.2
能量差阈值	0.005
双重分裂数	2
单重分裂数	1
α_0	0.001
信赖域半径	0.05
信赖力差	0.5
额外曲率	假
鞍点_余弦	0.7
历史记录数	10
重启 _层级	2
重启 _区间	1
基名	clog_
最小化 _fmax	0.001
最小化_步数	4000
最小化 _最大上升量	0.005
并行	否
增量_投影	True
插值_idpp	否
标量_压力	0.0

为了评估机器学习原子间势对转变路径上能量和力的描述准确性，采用表 SIV 中的设置对 Au_{55} 和 Au_{147} 进行了 VASP 弹性带方法计算，从而在密度泛函理论层级验证了预测的路径和能垒。

尽管弹性带方法捕获了高对称性转变，但未能定位非对称转变的鞍点；这些鞍点则使用表 SV 中的参数通过 COMPASS 获得。

3.4 全局优化

表 SVI 列出了使用 MH 探索 PES 以寻找 GM 时所用的参数。新发现的 GM 结构随后使用 VASP，并采用表 SVII 中列出的参数进一步弛豫。

表 SVI 用于最小值跳跃全局优化运行的参数

参数	值
T_0	600
Δt_0	1×10^{-2}
$E_{\mathrm{diff}}{}^0$	0.1
指纹阈值	0.005
能量阈值	0.010
MD最小步数	10
软化步数（n_{soft}）	100
$f_{\max}$	1×10^{-3}
已启用消息传递接口	True
总步数	4000

表SVIII：采用偶极修正对金进行自旋极化密度泛函理论计算所用的INCAR参数。为禁用几何优化并进行单点计算，将NSW设为零

Tag	值
PREC	精确
ISPIN	2
偶极修正	.TRUE.
偶极方向	4
偶极中心	0.5 0.5 0.5
LREAL	Auto
ROPT	1E-4 1E-4 1E-4
LPLANE	.TRUE.
ALGO	普通
NELM	1000
ISIF	0
ISYM	0
ISMEAR	0
SIGMA	0.0005
离子弛豫算法	2
POTIM	0.1
力收敛标准	−0.001
电子自洽收敛标准	1×10^{-9}
GGA	PE
NSW	1000
ENCUT	300 #电子伏特

沿低频模式的能量曲线

图 S4 显示了沿最低正频模式位移的结构的能量剖面。这些振动模的柔软性会在使用有限差分法进行振动分析时引入显著的数值噪声。

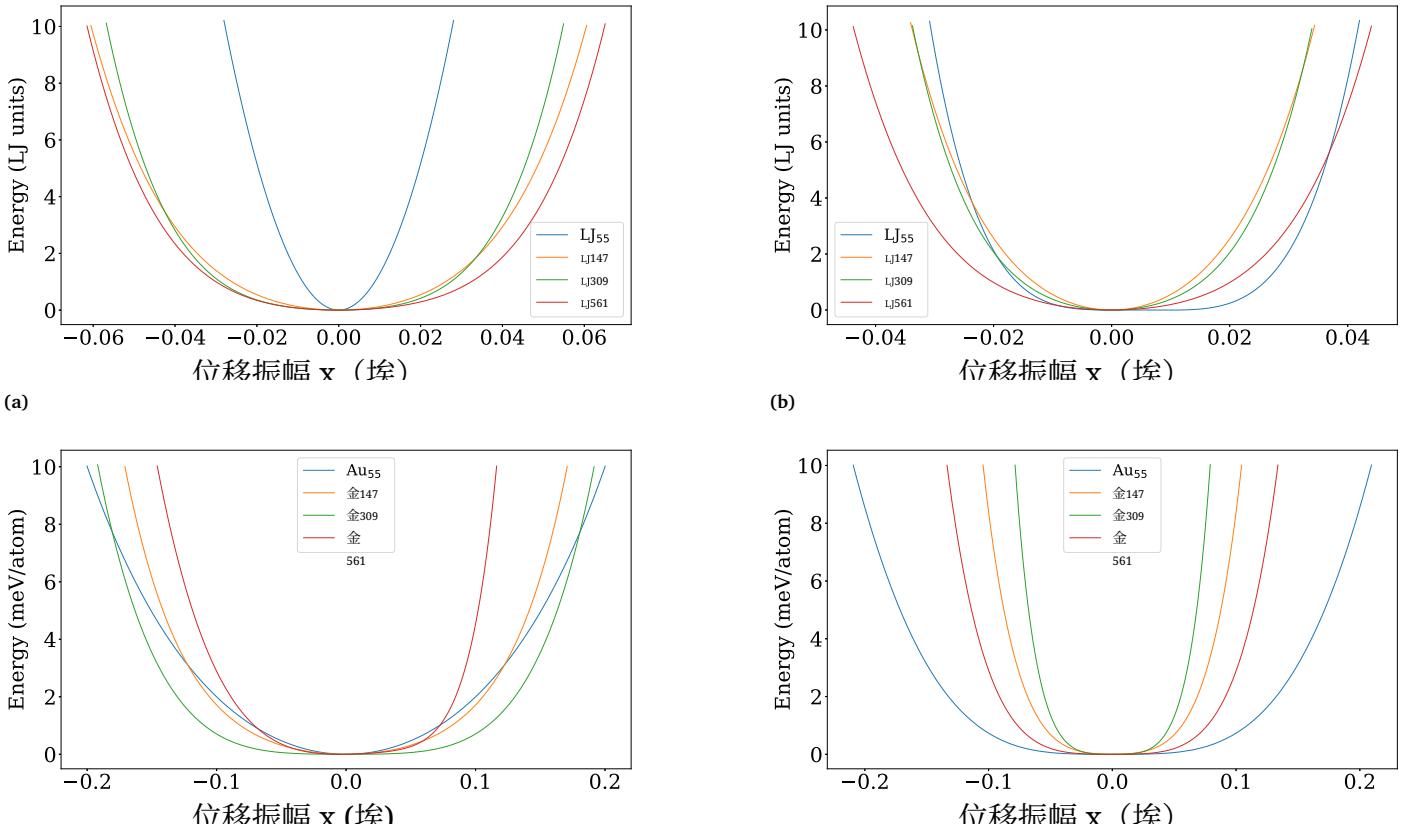


图 S4 LJ-O_h → LJ-I_h (a)、LJ-I-D_{5h} → LJ-I_h (b)、Au-O_h → Au-I_h (c)和Au-I-D_{5h} → Au-I_h (d)转变中鞍点的能量剖面，沿最软正模平行位移。位移振幅 x 的负号表示沿最软正模反平行位移。

软模在非对称转变中的作用

图 S5 展示了连接初始结构与非对称转变鞍点的矢量和各个振动模本征矢之间的夹角，从而量化了每个振动模在引发向低能非对称鞍点转变过程中的贡献。高对称性变换路径基本上仅与最低频振动模式一致，而非对称转变在通往鞍点的路径上涉及多个振动模的贡献，其中软模发挥主导作用。由于高对称性变换路径及其由最低频振动模式主导的特征已在第 3.2 节中讨论过，因此此处不再赘述。

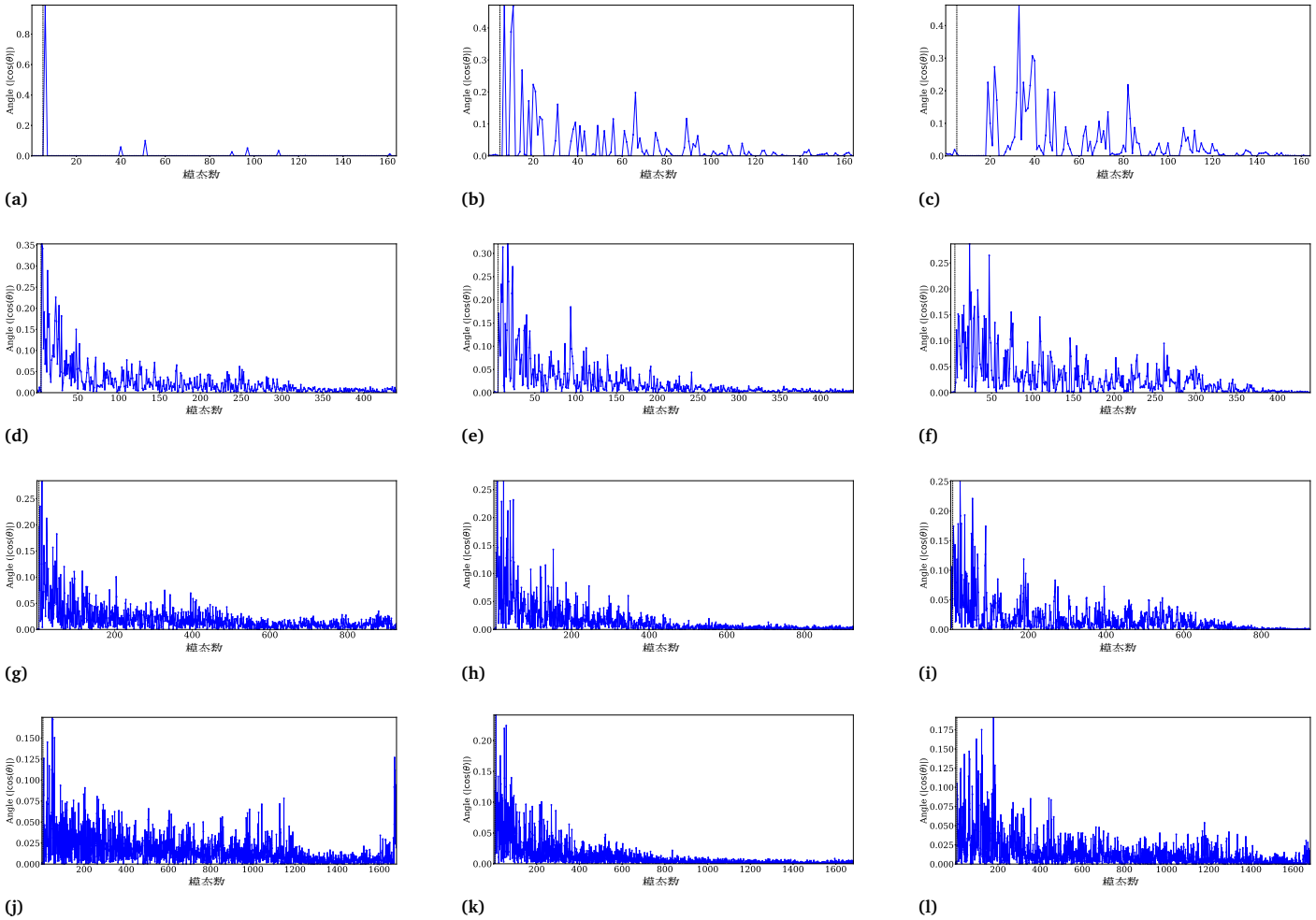
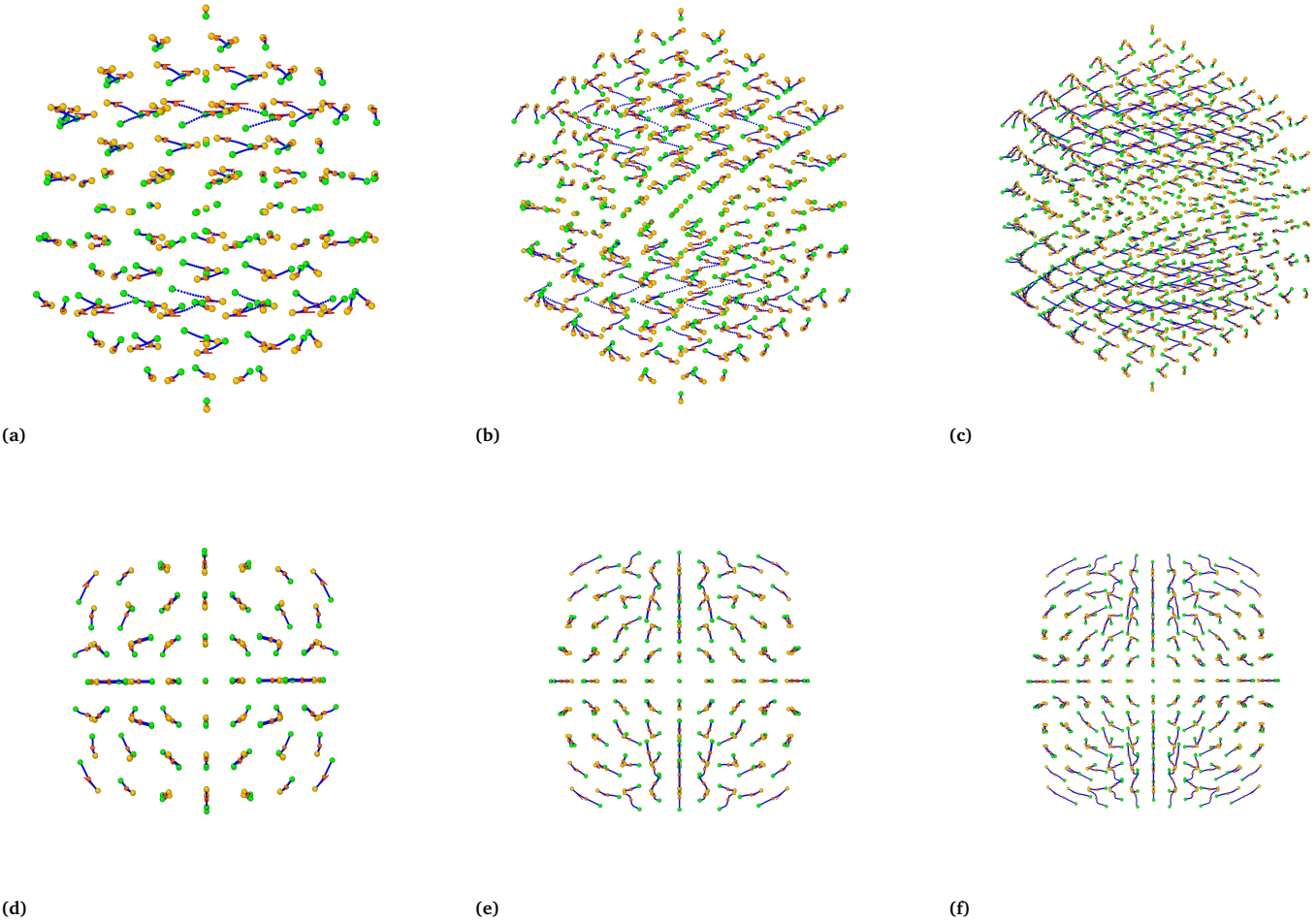


图 S5 显示了连接初始结构与非对称转变鞍点的向量和各振动模式之间的夹角。各列对应不同的初始结构：O_h （左）、I-D_{5h} （中）和 I_h （右）。各行对应不同的纳米团簇尺寸：Au_{55} （第一行）、Au_{147} （第二行）、Au_{309} （第三行）和 Au_{561} （第四行）。

最小能量路径与振动模

图 S6 展示了金纳米团簇高对称结构转变的最小能量路径。顶行对应于 Au_{147}, Au_{309}, 和 Au_{561}, 的 I-D_{5h} → I_h 转变，而底行则描绘了相同纳米团簇尺寸下的 O_h → I_h 转变。每条转变路径均附有相应的最低频振动模式，各步骤的原子坐标则在补充材料的**路径**目录中提供，以便进行详细可视化。



(a) **(b)** **(c)**

(d) **(e)** **(f)**

图 S6 金纳米团簇的高对称性变换路径。上排：Au147 (a)、Au309 (b) 和 Au_{561} (c) 的 I-D5*h* → I*h* 转变侧视图。下排：相同纳米团簇的 O_h → I_h 转变 (d–f) 的 (100)视图。金色球体表示初始结构，绿色球体表示最终的 I_h 构型，红线显示最低频振动模式，蓝线描绘 NEB路径，橙色标示鞍点构型。