

镍原子团簇几何结构的紧束缚方法模拟

罗成林 周延怀 张 益

(南京师范大学物理系, 南京 210097)

(1998 年 7 月 13 日收到; 1999 年 5 月 8 日收到修改稿)

利用在各种几何结构下普适的紧束缚原子间相互作用势和分子动力学中的退火方法计算出镍原子团簇 Ni_n ($n < 27$) 的几何结构及其相对稳定性.

PACC: 3640; 6146; 3510H

1 引 言

金属团簇各种性质的实验研究中, 其几何结构或许是最难确定的性质. 现在, 材料的合成和各种性质的计算机模拟已成为材料科学领域中越来越重要的研究手段. 任何原子级层次计算机模拟的核心都是对原子间相互作用的描述. 近二十年来, 已发展了一系列精确度不同的相互作用势^[1], 它们从复杂精确的 *ab initio* 密度泛函技术^[2]到简单的经验势, 如嵌入原子方法 (embedded-atom method)^[3]. 此外, 模拟的精确度不仅与模拟时所采用方法的精确性相关而且与模拟的原子系统的大小相关. 尽管 *ab initio* 方法非常精确, 但由于其计算量非常大, 目前运算速度最快的计算机也只能完成数十个原子的模拟计算, 因而很难用它来模拟不具有长程周期性的原子系统, 如缺陷和原子团簇等. 简单经验势方法由于不具有材料电子结构的量子力学解的特性, 尽管运算量很小, 也不可能给出原子系统性质的正确描述. 紧束缚近似 (tight-binding approximation) 方法则介于 *ab initio* 密度泛函方法和经验势方法之间, 它既包含了原子系统内电子结构的量子力学方程解的特性, 而整个计算量却比精确的 *ab initio* 方法的计算量要少得多, 因而紧束缚近似方法在原子系统的模拟中占有非常重要的地位. 很明显, 在描述无序的复杂系统时, 紧束缚势模型是否可靠与它在各种几何结构情况下的普适性 (transferability) 密切相关. 最近, 一个对镍元素在各种结构下普适的紧束缚势已发表^[4], 我们采用这一作用势并结合分子动力学方法计算了 Ni_n ($n < 27$) 的几何结构及其相对稳定性.

2 势模型描述

应用紧束缚理论 (TB 键模型) 计算原子系统能

量的严格公式由 Sutton 等人提出, 其详细的描述可见文献 [5]. 在紧束缚分子动力学描述下, 系统的总能量表示为

$$E_{\text{tot}} = \sum_i \frac{P_i^2}{2m} + \sum_n \Psi_n |H_{\text{TB}}| \Psi_n + E_{\text{rep}}, \quad (1)$$

式中第一项是离子的动能, 第二项是紧束缚哈密顿量 H_{TB} 所有占据电子态能量本征值相加而得的电子能量, H_{TB} 的非对角元由一组正交的 Slater-Koster (SK) *s-s*, *s-d* 两中心跃迁 (hopping) 参数 $S_{ss\sigma}$, $S_{sd\sigma}$, $S_{ds\sigma}$, $S_{dd\sigma}$, $S_{dd\pi}$, $S_{dd\delta}$ 描述, 同时它们与原子间距离 r 的关系由一个函数 $s(r)$ 来标度, 而对角元 (on-site elements) 则为相应原子的轨道能量 E_s 和 E_d . E_{tot} 的余项则由一短程的排斥项 E_{rep} 描述. 标度函数 $s(r)$ 可表示为

$$s(r) = s_a(r_0) \left(\frac{r_0}{r} \right)^\alpha, \quad (2)$$

式中的具体参数见文献 [4].

3 镍原子团簇的几何结构

我们采用分子动力学中的模拟退火算法 (molecular dynamics simulated-annealing algorithm) 寻找 Ni_n ($n < 27$) 的可能几何结构. 动力学的模拟是通过能对能量表示式解析求导算出作用于每一原子上的力并结合 Verlet 算法^[6]实现的. 能量本征态及各矩阵元则通过整个哈密顿矩阵元的对角化而得. 在分子动力学模拟的全过程中, 始终保持每个原子电中性. 计算开始时, 我们让系统的温度处于 2000 K, 然后让系统缓慢降温至 200 K, 整个退火时间约为 3.5 ps. 由此我们获得镍元素各个原子团簇的几何结构. 图 1 绘出了采用我们的紧束缚势模型计算出的 Ni_n ($n < 27$) 几何结构.

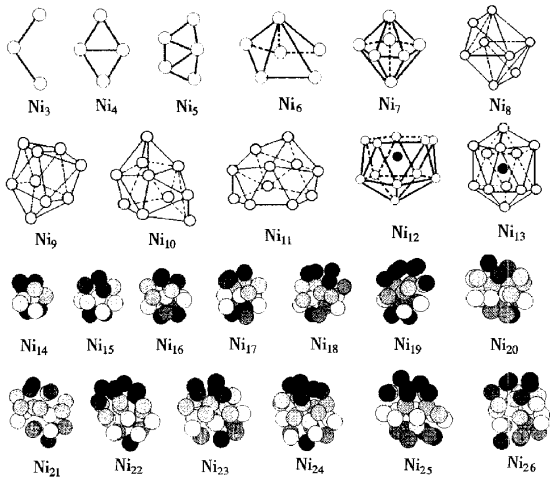


图1 镍原子团簇的几何结构

对 Ni_2 , 我们的紧束缚模型预言其键长为 0.2075 nm . Ni_3 的三个原子构成等腰三角形, 其键长为 0.2128 nm , 顶角为 119.3° . 对 Ni_4 , 最低能量结构为菱形, 四个键长为 0.2207 nm , 一个键长为 0.2406 nm ; Ni_5 的结构为平面五边形, 五个键长均在 $0.218\text{--}0.222 \text{ nm}$ 之间. 由于镍的晶体结构为密堆积的面心立方结构, 故一般猜测镍原子团簇的堆积结构应使得每个原子有尽可能大的原子配位数, 而我们对 Ni_4 , Ni_5 的计算结果是一平面型结构, 显然与此不同. Ni_7 构成底部为正五边形的双金字塔形, Ni_{13} 则为二十面体, 这个结果则与实验推测完全一致^[7]. Ni_9 为三个平行四边形组成的三角架结构, 于每个四边形上放一个原子(见图1). 从 Ni_{14} 至 Ni_{26} , 其结构一般是围绕着正二十面体这一基本结构增加原子而得, Ni_{13} 至 Ni_{18} 含一个体原子, Ni_{19} 至 Ni_{26} 则含两个体原子, 但 Ni_{22} 却是例外(见图1), 它不含体原子. 为了比较原子团簇的相对稳定性, 我们还计算了原子团簇的聚合能 E_n 和原子离化能 E_f ($E_f = E_n - E_{n-1}$), 结果如图2, 由图可以看出 Ni_4 , Ni_7 , Ni_9 , Ni_{13} , Ni_{15} , Ni_{23} , Ni_{24} 团簇的稳定性较高, 其中 Ni_{13} 最稳定. 而 Ni_3 , Ni_5 , Ni_6 , Ni_{10} , Ni_{19} , Ni_{22} 是相对不稳定的团簇, 其中 Ni_{10} , Ni_{22} 则是最不稳定的团簇. 由于团簇几何结构的测定目前在实验上非常困

难, 除少数原子团簇的结构有比较一致的看法(如 Ni_7 , Ni_{13}), 其他的原子团簇结构目前尚无确定的结构可供与我们的计算结果进行比较. 这也使我们这一项工作对今后原子团簇结构的实验工作具有指导或参考作用.

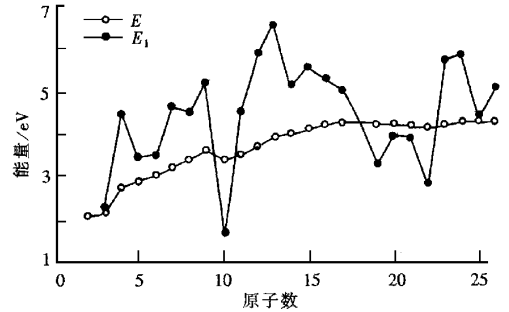


图2 镍团簇原子平均聚合能、离化能与团簇原子数的关系

4 结 语

我们利用一个在不同原子环境下普适的紧束缚相互作用势模型模拟计算了一些镍原子团簇的结构及其相对稳定性. 虽然许多原子团簇的几何结构没有确定一致的实验结果, 但确定的 Ni_7 和 Ni_{13} 的几何结构和我们的计算完全吻合. 在模拟计算中, 我们发现建立的紧束缚作用势非常有效, 可利用它完成对由上千个原子组成的团簇的计算. 此外, 还可利用它对镍金属力学性质、各种缺陷及其扩散性质等进行计算, 进一步的研究正在进行之中.

- [1] A. P. Sutton and Balluffi, *Interfaces in Crystalline Material* (Oxford University Press, New York, 1995).
- [2] R. Car, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **55** (1985) 2471.
- [3] M. S. Daw, M. I. Baskes, *Phys. Rev.* **B29** (1984) 6433.
- [4] C. Luo, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* **6** (1998) 603.
- [5] A. P. Sutton, M. W. Finnis, D. G. Pettifor, Y. Ohta, *J. Phys.*, **C21** (1988) 35.
- [6] L. Verlet, *Phys. Rev.* **159** (1967) 98.
- [7] E. K. Parks, B. J. Winter, T. D. Klots, S. J. Riley, *J. Chem. Phys.* **94** (3) (1991) 1882.

STRUCTURE SIMULATION OF NICKEL CLUSTERS BY TRANSFERABLE TIGHT-BINDING POTENTIAL

LUO CHENG-LIN ZHOU YAN-HUAI ZHANG YI

(*Department of Physics, Nanjing Normal University, Nanjing 210097*)

(Received 13 July 1998 ; revised manuscript received 8 May 1999)

ABSTRACT

A transferable tight-binding potential for nickel together with molecular-dynamics methods and simulated-annealing techniques have been used to study the structures and structural properties of nickel clusters. We have obtained the structures and their relative stability of some nickel clusters.

PACC : 3640 ; 6146 ; 3510H