

硅团簇结构和碎片行为的紧束缚理论方法

法 伟¹⁾ 罗成林²⁾

¹⁾ 南京航空航天大学理学院, 南京 210016)

²⁾ 南京师范大学物理系, 南京 210097)

(1999 年 7 月 1 日收到)

利用紧束缚分子动力学模拟退火方法研究了硅团簇 Si_n ($n = 2-14$) 的结构性质和能量. 通过与前人工作结果 (Si_2-Si_{10}) 的比较, 发现本理论方法的结果相当准确地再现了从头计算的结论. 对较大的硅团簇所作的计算给出了有意义的结构预测. 从能量观点出发, 计算结果表明原子数分别为 4, 6, 7, 10, 12 和 14 的硅团簇较为稳定. 还进一步研究了硅团簇的碎片行为, 理论计算的结果表明较大的硅团簇的稳定碎片产物通常包括一个或两个“幻数”团簇.

PACC: 3640; 3120L

1 引 言

原子团簇研究是凝聚态物理中一个热门课题, 这些有限的系统一方面呈现出原子或分子物理中所观察到的性质, 另一方面又呈现出凝聚态物理中的某些现象. 对于原子团簇结构和性质的深化理解有助于解释诸如晶体生长、表面重组等物理现象. 虽然早期的大部分工作聚焦于金属原子团簇, 但是随着 80 年代末期对于小的硅团簇实验研究的发展, 人们一直致力于用不同的理论模型来研究硅团簇的结构性质. 这些研究的结果表明小的硅团簇的结构既不同于碳团簇的开放型结构, 又不是体相结构的简单碎片. 事实上, 稳定的硅团簇通常都是紧凑型的, 以 Si_7 为例, 它的基态拓扑对应于双冠五角形. 各种理论模拟的中心问题在于如何描述硅原子间的相互作用. 80 年代后期, Raghavachari 等人^[1,2] 采用了局域密度近似的量子力学从头计算研究了 Si_2-Si_{10} 的结构, 所得结果与实验符合很好, 但是由于该方法计算工作量很大, 应用当代计算机很难以相当的精度研究包含 10 个以上原子的团簇性质. 另一方面人们也尝试着采用一些诸如嵌入势的简化经验势, 发现它们虽然具有能够研究数十个原子团簇的动力学行为的优点, 但是却不能给出很好的定量结果. 紧束缚 (TB) 近似则介于量子力学从头计算和经验势之间, 利用 Kwon 等人^[3] 所提出的用于硅的传递性 TB 参数, 本文采用了分子动力学模拟退火方法计算研究

了 Si_n ($n \leq 14$) 团簇的结构和能量, 给出了各个硅团簇的基态结构以及结合能, 并比较了它们的相对稳定性和碎片行为. 对于 Si_2-Si_{10} , 本文所得结果与从头计算的结果符合很好.

2 理论方法

在紧束缚分子动力学 (TBMD) 理论框架内, 系统的总能量可以写为

$$E_{tot} = E_{bs} + E_{rep}, \quad (1)$$

其中 E_{bs} 是全部电子态上电子本征值之和, E_{rep} 是短程排斥能. 电子本征值可以通过求解一个参量化的紧束缚哈密顿量 H_{TB} 得到. H_{TB} 的非对角元由一组正交的 sp^3 两中心重叠参数 $h_\alpha(r)$ 组成, 其中下标 α 代表 4 种可能的紧束缚重叠 ($ss\sigma, sp\sigma, pp\sigma$, 和 $pp\pi$), 而它的对角元则相应于硅原子的轨道能量 E_s 和 E_p . 对于 E_{rep} 采用了如下的函数形式:

$$E_{rep} = \sum_i \left[\sum_j \phi(r_{ij}) \right], \quad (2)$$

其中 $\phi(r_{ij})$ 是原子 i 和 j 间的对偶势, f 是一个以 $\sum_j \phi(r_{ij})$ 为自变量的四阶多项式

$$f(x) = \sum_{i=1}^4 A_i x^i. \quad (3)$$

Goodwin^[4] 和 Kwon 等人提出了重叠积分 $h_\alpha(r)$ 和对偶势 $\phi(r)$ 的形式为

$$h_\alpha(r) = h_\alpha(r_0) \left(\frac{r_0}{r} \right)^n \exp \left\{ n \left[- \left(\frac{r}{r_{c\alpha}} \right)^{n_{c\alpha}} + \left(\frac{r_0}{r_{c\alpha}} \right)^{n_{c\alpha}} \right] \right\}, \quad (4)$$

$$\phi(r) = \phi_0 \left(\frac{d_0}{r} \right)^m \exp \left\{ m \left[- \left(\frac{d}{d_c} \right)^{m_c} + \left(\frac{d_0}{d_c} \right)^{m_c} \right] \right\}, \quad (5)$$

其中 r_0 是平衡时金刚石晶格中的最近邻原子间距, r_{ca} , d_c 控制着相互作用的范围, 而 n_{ca} , m_c 则是控制衰减速度的参数. 这样的函数形式确定了短程的原子间的相互作用, 并且较简单的指数形式衰减得更快.

为了便于分子动力学模拟, Kwon 等人要求在所设定的截断距离 r_{cut} 和 d_{cut} 上 $h_a(r)$ 和 $\phi(r)$ 平滑地趋于零. 这可以通过用一个三阶多项式 $t_\phi(r - d_1)$ 代替 $\phi(r)$ 的尾部实现, 该多项式的系数满足条件 $t_\phi(r)$ 和 $\phi(r)$ 以及它们的一阶系数在 d_1 ($d_1 \leq d_{cut}$) 处平滑连接, 而且 $t_\phi(r)$ 及其一阶系数在 d_{cut} 为零. 对于 $h_a(r)$ 也用类似的方法处理. 为清楚起见, 将 Kwon 等人所拟合的硅的 TB 模型参数列于表 1. 关于这个模型在不同原子环境下的普适性, Kwon 等人已在文献 [3] 中做了详细论证, 结果表明了该 TB 模型可以用于研究硅团簇的性质.

表 1 方程 (2)–(5) 中所出现的 TB 模型参数

α	ss σ	电子参数 sp σ	pp σ	pp π
$h_a(r)$ / eV	-2.038	1.745	2.750	-1.075
n_{ca}	9.5	8.5	7.5	7.5
r_{ca} / nm	0.34	0.355	0.37	0.37

注: $r_0 = 0.2360352$ nm, $E_s = -5.25$ eV, $E_p = 1.20$ eV, $\phi(r_0) = 8.7393204$ eV, $m = 2$, $m_c = 6.9755$, $m_c = 13.017$, $d_c = 3.66995$, $A_1 = 2.1604385$ eV, $A_2 = -0.1384393$ eV, $A_3 = 5.8398423 \times 10^{-3}$ eV, $A_4 = -8.0263577 \times 10^{-5}$ eV.

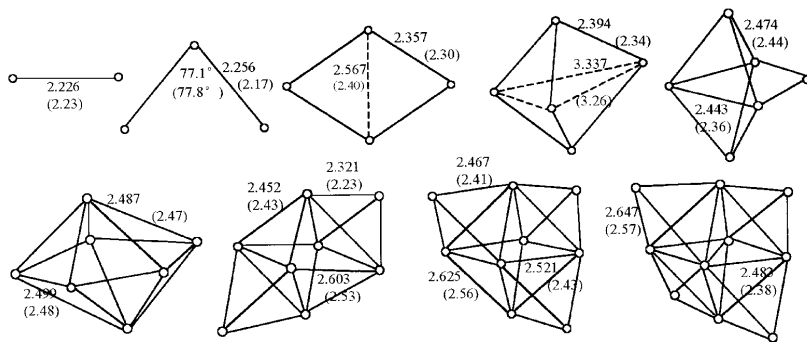


图 1 TBMD 方法计算得到的 Si_2 — Si_{10} 的最低能量结构 为了便于比较, 给出了用 TBMD 方法得到的一些键长(以 10^{-1} nm 为单位), 而括号中为相应的从头计算结果

这里利用 TB 分子动力学模拟退火计算法求解了 Si_n ($n \leq 14$) 的基态结构和能量. 分子动力学利用了 Verlet 算法^[5]进行, 其中每个原子所受的力将通过对能量表达式求解析导数而得到. 本征态以及密度矩阵由对角化哈密顿矩阵来求解. 整个分子动力学过程中都施加了原子电中性约束. 执行模拟时, 首先让系统与一个温度为 2000 K 的热浴接触, 然后将热浴的温度不断缓慢下降直至 1.0 K 为止. 全部退火时间为 4.0 ps. 对于这样得到的结果, 做了一个结构弛豫, 要求每个原子所受力的笛卡尔分量都小于 0.001 eV/atom.

3 计算结果与讨论

3.1 硅团簇的结构性质

由于前人已经采用从头计算方法对 Si_n ($n \leq 10$) 的结构性质作了详细研究, 因此考察它们的结构可以得到衡量 TBMD 方法结果优劣的一个标准. 图 1 给出用 TBMD 方法计算得到的 Si_2 — Si_{10} 的结构示意图. 对于 Si_3 — Si_7 , 所预测的基态结构相应为等腰三角形、斜方形、三角双棱锥、边冠三角双棱锥和双冠五角形. 而对于 Si_8 — Si_{10} , 计算结果表明它们的最低能量结构分别为冠以 2, 3 和 4 个硅原子的八面体. 从图 1 可以看出, 对键长的计算与从头计算结果间的差异都在 10% 以内, 而所预测的最低能量结构则全部与从头计算的结果相同. 这就证明了本理论方法对于硅团簇的研究的可靠性, 为计算更大的硅团簇提供了依据.

相对于小团簇, $n \geq 11$ 的硅团簇的拓扑结构则显得更为复杂. 图 2 给出 Si_{11} — Si_{14} 的结构示意图, 所预测的结构中有部分与一些经验势的研究结果^[6]相同. 对 Si_{11} 的基态结构的计算结果表明其为一个 C_s 对称的双冠倒四棱柱, 其中有一个原子冠于底部, 还有两个原子冠于顶部, 这两个原子中的一个冠于一朝上的三角面上. Si_{12} 的稳定结构的计算结果表明它是一个 I_h 对称的二十面体. Si_{12} 中部分原子的排列类似于 Si_7 结构中位置. 对于 Si_{13} , 本文用 TB 方法预测了一个 C_{3v} 对称的七冠倒三棱柱的基本结构, 其中六个冠原子在三度轴所在面上, 另一个则冠于六度轴的表面. Si_{14} 的最低能量结构是一个内聚能为 4.760 eV/atom 双冠倒六棱柱, 两个冠原子分别位于六度轴的表面.

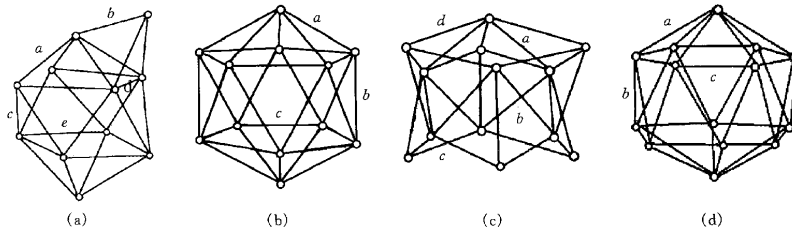


图 2 TBMD 方法模拟得到的 Si_{11} — Si_{14} 的基态结构 (a) $\alpha = 2.444$, $\beta = 2.492$, $\gamma = 2.561$, $\delta = 2.603$, $\epsilon = 2.652$ (b) $\alpha = 2.478$, $\beta = 2.523$, $\gamma = 2.624$ (c) $\alpha = 2.478$, $\beta = 2.585$, $\gamma = 2.613$, $\delta = 2.659$ (d) $\alpha = 2.457$, $\beta = 2.582$, $\gamma = 2.637$. 以上各量皆以 10^{-1} nm 为单位

表 2 Si_2 — Si_{14} 的结合能和碎片能

团簇大小 n	结合能/eV	$\text{Si}_{n-1} + \text{Si}$	$\text{Si}_{n-2} + \text{Si}_2$	$\text{Si}_{n-3} + \text{Si}_3$	$\text{Si}_{n-4} + \text{Si}_4$	$\text{Si}_{n-5} + \text{Si}_5$	$\text{Si}_{n-6} + \text{Si}_6$	$\text{Si}_{n-7} + \text{Si}_7$
2	4.054	4.054*						
3	8.730	4.676*						
4	15.124	6.394*	7.016					
5	20.465	5.341*	7.681					
6	27.032	6.567*	7.854	9.572				
7	33.337	6.305*	8.818	9.483				
8	37.328	3.991*	6.242	8.133	7.080			
9	41.855	4.527	4.464*	6.093	6.266			
10	47.740	5.885	6.358	5.673	5.584*	6.810		
11	50.963	3.223	5.054	4.905	2.502*	3.466		
12	57.216	6.253	5.422	6.631	4.764	3.414	3.152*	
13	61.139	3.923	6.122	4.669	4.160	3.346	0.770*	
14	67.233	6.094	5.963	7.540	4.369	4.913	2.873	0.559*

注: * 表示 TBMD 方法计算所得各个硅团簇碎片能数值.

3.2 硅团簇的相对稳定性和碎片行为

表 2 列出 TBMD 方法计算得到的 Si_2 — Si_{14} 的结合能以及它们碎片成各种可能的子团簇所需的能量. 为了比较硅的不同尺度团簇的稳定性, 首先给出团簇的结合能增量与其尺度大小的关系, 见图 3, 其中团簇的结合能增量定义为反应 $\text{Si}_n \rightarrow \text{Si}_{n-1} + \text{Si}$ 所需的能量. 不难看出, 大小为 4, 6, 10, 12 和 14 的团簇处于局部极大, 此外, Si_7 也具有较大的结合能增量. 因此, 从能量观点出发, 发现 Si_4 , Si_6 , Si_7 , Si_{10} , Si_{12} 和 Si_{14} 团簇较其各自的近邻团簇稳定. 从这一计算结果可以看出一个重要的结果. Raghavachari 等人正是由于 $n = 4, 6, 7$ 和 10 的团簇具有相对大的结合能增量而将它们视为硅团簇中的“幻数”.

由于碎片过程与团簇稳定性有关,因此还研究了硅团簇的碎片行为.碎片能定义为碎片成相应产物时所需的最低能量.本文的 TBMD 方法计算得到的各个硅团簇碎片能的大小已经在表 2 中用带 * 号的数字表示出来,并且在图 4 中绘出了碎片能与硅团簇大小的关系曲线.这一曲线的前半段类似于图 3 中的情况,因为对于小的硅团簇而言,最低能量的碎片模式确实是失去一个原子的过程.这一结果可以从小的硅团簇的结构特征加以解释,此时 Si_n 可以看成是由较小的 Si_{n-1} 团簇添加一个原子而构成,例如, Si_6 可以看成是由 Si_5 边冠一个原子所构成.

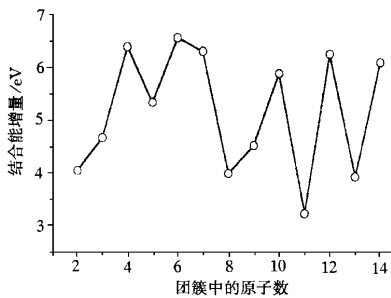


图 3 Si_2 — Si_{14} 的结合能增量与其尺度大小的关系

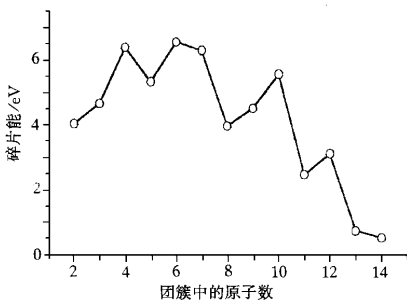


图 4 Si_2 — Si_{14} 的碎片能与其尺度大小的关系

本文计算得到的碎片模式可以和从头计算的研究结果^[7]相比较.对于 Si_2 — Si_8 , 本文的结果表明了最低能量的碎片模式相应于失去一个原子而产生 Si_{n-1} 的过程. TBMD 方法计算出 Si_9 的最低能量碎片模式相应于 $Si_7 + Si_2$, 虽然其他模式(如 $Si_6 + Si_3$)

在能量上仅稍高一些(0.063 eV). Si_{10} 的最低能量碎片模式对应于 $Si_6 + Si_4$, 而产生 $Si_7 + Si_3$ 的碎片模式的能量仅较之高 0.089 eV. 这些结论和从头计算的结果完全一致. 对 Si_{11} — Si_{14} 的碎片模式, 也进行了计算研究, 它们的最低能量碎片模式分别相应于 $7 + 4$, $6 + 6$, $7 + 6$ 和 $7 + 7$.

本文的 TBMD 方法计算结果表明了原子数为 4, 6, 7 和 10 的硅团簇有相对高的碎片能, 因此这些“幻数”团簇对于碎片过程特别稳定, 并且在其他团簇的碎片行为中起着重要的作用. 从较大团簇的碎片行为来看, 它们的最低能量模式分别相应于产生一个或两个“幻数”团簇的过程. 尤其是 $12 \rightarrow 6 + 6$, $13 \rightarrow 7 + 6$ 和 $14 \rightarrow 7 + 7$ 过程, 它们分别产生了两个特别稳定的子碎片. Si_4 的作用则充分体现在 Si_{10} 和 Si_{11} 的碎片过程中.

4 结 论

采用 TBMD 模拟退火方法研究了硅团簇 Si_n ($n = 2-14$) 的结构性质, 并计算了它们的结合能以及碎片行为. 对于 Si_2 — Si_{10} , 本文的计算结果和从头计算理论研究符合得很好, 因此可以利用 TBMD 方法以合理的精度来预测更大的硅团簇的性质.

Si_{11} — Si_{14} 的复杂的最低能量结构有一个共同的特征, 那就是在团簇中心都没有原子. 对它们的碎片行为的研究结果表明它们的最低能量碎片模式分别相应于产生一个或两个“幻数”团簇的过程, 而不是产生 Si_{n-1} 和一个单体的过程.

- [1] K. Raghavachari, V. Logovinsky, *Phys. Rev. Lett.*, **55**(1985), 2852.
- [2] K. Raghavachari, C. M. Rohlfing, *J. Chem. Phys.*, **89**(1988), 2219.
- [3] I. Kwon, R. Biswas, C. Z. Wang, *Phys. Rev.*, **B49**(1994), 7242.
- [4] L. Goodwin, A. J. Skinner, D. G. Pettifor, *Europhys. Lett.*, **9**(1989), 701.
- [5] L. Verlet, *Phys. Rev.*, **159**(1967), 98.
- [6] X. G. Gong, *Phys. Rev.*, **B47**(1993), 2329.
- [7] K. Raghavachari, C. M. Rohlfing, *Chem. Phys. Lett.*, **143**(5)(1988), A28.

STRUCTURE AND FRAGMENTATION OF SILICON CLUSTERS : A TIGHT-BINDING STUDY OF Si_2 — Si_{14}

FA WEI¹⁾ LUO CHENG-LIN²⁾

¹⁾ *School of Science, Nanjing University of Aeronautics and Astronautics, Nanjing 210016*

²⁾ *Department of Physics, Nanjing Normal University, Nanjing 210097*

(Received 1 July 1999)

ABSTRACT

Recently we have used tight-binding molecular dynamics and simulated annealing technique to study the structures and energies of silicon clusters containing 2—14 atoms. Excellent agreement is obtained with the results of recent all-electron calculations for Si_2 — Si_{10} . Further Si-cluster research which gives the significant prediction has been made. From the energy point of view, clusters containing four, six, seven, ten, twelve and fourteen atoms have been found to be more stable than their neighbors. We have also calculated the smallest energy necessary to fragment the clusters into smaller pieces. The results indicate that fragmentation of the larger Si_n clusters predominantly yield one or two “magic number” clusters.

PACC : 3640 ; 3120L