

小颗粒 Si 的振动特性及熔化温度

资 剑 张 开 明

(复旦大学物理系)

1988年6月6日收到

用 Stillinger-Weber 势计算了 $\text{Si}_N (N = 2-7)$ 小颗粒的基态几何结构及基态能量。由 Keating 模型描述原子间的弹性能, 计算了这些结构的振动谱。并从物态方程出发, 估计了小颗粒 Si 的熔化温度, 发现 Si_4 和 Si_6 的熔化温度相对较高。

一、引 言

近年来, 由于实验技术和理论的进展, 小颗粒的研究引起了越来越大的兴趣。小颗粒是一种介于分子和固体之间的物质, 它具有不同于分子和固体的许多独特的物理和化学特性。实验上发现由 4 个, 6 个, 10 个原子构成的 $\text{Si}^{[1]}$, $\text{Ge}^{[2]}$ 小颗粒特别稳定, 它们出现的几率特别大, 这些构成小颗粒的原子数目 4, 6, 10 称之为“幻数” (magic number)。最近, Bloomfield, Freeman 和 Brown^[1] 在他们的光致碎裂 (photo-fragmentation) 实验中, 对带正电的 Si 小颗粒进行了研究, 测量了 $N = 2-12$ 的 Si_N^+ 小颗粒的相对碎裂截面及单个小颗粒的产额。他们发现 Si_4^+ , Si_6^+ 和 Si_{10}^+ 的碎裂截面相对较小, 即较难发生碎裂。故 Si_4^+ , Si_6^+ 和 Si_{10}^+ 小颗粒可能存在特别稳定和紧密的结构。

为了解释这些有趣的幻数, 理论上做了许多研究^[3-6]。Raghovachari 和 Logovinsky^[3] 用 *ab initio* 分子轨道计算方法计算了 $\text{Si}_N (N = 2-7, 10)$ 及 $\text{Si}_N^+ (N = 2-6)$ 在 $T = 0\text{K}$ 时的基态几何结构及电子组态结构。他们发现带电荷的小颗粒与中性小颗粒结构一致。他们用结合能相对较高及碎裂能量相对较大来解释 Si 的 4, 6 幻数。

Tománek 和 Schliiter^[4,5] 用紧束缚方法和定域密度近似计算了 Si_N , Si_N^+ 和 Si_N^- ($N = 2-14$) 在 $T = 0\text{K}$ 时的基态几何结构及基态能量。发现中性的、带正电的和带负电的小颗粒结构相似。 Si_4 , Si_6 和 Si_{10} 小颗粒的内聚能、碎裂能量相对较大。

Feuston, Kalia 和 Vashista^[6] 用分子动力学方法研究了 $\text{Si}_N (N = 2-14)$ 小颗粒。他们采用 Stillinger-Weber 势^[7], 用分子模拟的方法, 来模拟小颗粒的运动。他们得到了小颗粒的基态几何结构, 并计算了小颗粒碎裂成碎片的碎裂温度。 Si_4 , Si_6 和 Si_{10} 的碎裂温度相对较高, 这样解释了幻数。

本文先用 Stillinger-Weber 势计算了中性小颗粒 $\text{Si}_N (N = 2-7)$ 在 $T = 0\text{K}$ 时的基态几何结构与基态能量。再用 Keating 模型^[8]描述弹性能, 得到了小颗粒的振动谱。最后通过物态方程来讨论小颗粒的运动。估计出小颗粒的熔化温度。

二、基态几何结构和振动谱

考虑二体及三体作用, Stillinger 和 Weber^[7] 对 Si 提出了一个唯象势。本文用单纯形法^[9], 对由 Stillinger-Weber 势描述的不同结构做能量极小计算, 得到 $\text{Si}_N (N = 2-7)$ 在 $T = 0\text{K}$ 时的基态几何结构。如图 1 所示, 其中连线表示成键, 括号中的值代表键长, 单位为 $\text{\AA}$ 。本文计算的基态几何结构与 Feuston, Kalia 和 Vashista^[6] 用最陡下降法及分子模拟方法得出的结构一致。但基态能量略有差别。对 $N = 2-7$, 小颗粒的基态几何结构分别为: 线性分子、正三角形、正方形、正五边形、正三棱柱和有缺陷的再构正方体。表 1 给出了 $\text{Si}_N (N = 2-7)$ 小颗粒每个原子的基态能量, 其中 $E(N)$ 为 Si_N 小颗粒的基态能量。

表 1 每个 Si 原子的基态能量(单位 eV)

N	2	3	4	5	6	7
$E(N)/N$	-1.09	-1.48	-2.03	-2.17	-2.37	-2.54

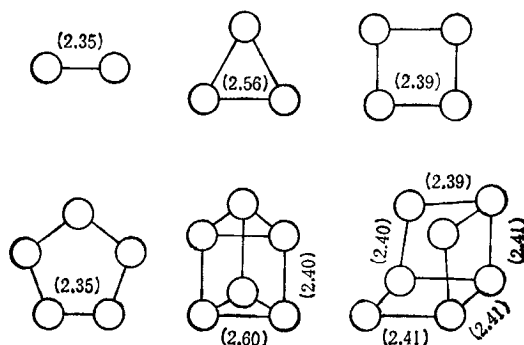


图 1 $\text{Si}_N (N = 2-7)$ 小颗粒的基态几何结构

按照 Tománek 和 Schlüter^[9] 定义的碎裂能量 $\Delta E(N)$

$$\Delta E(N) = E(N-1) - E(N). \quad (1)$$

$\Delta E(N)$ 即相当于从 Si_N 中移去一个 Si 原子所需的能量。图 2 给出了 $\text{Si}_N (N = 2-7)$ 的碎裂能量 $\Delta E(N)$ 。从图 2 可以看出, 在 $T = 0\text{K}$ 时, Si_4 和 Si_7 的碎裂能量较大, 即在此温度下, 它们比较稳定。但 Feuston, Kalia 和 Vashista^[6] 指出, Bloomfield, Freeman 和 Brown 光致碎裂实验^[11]中得到的非常稳定的有限温度下的小颗粒 Si_4 , Si_6 和 Si_{10} 不是由 $T = 0\text{K}$ 时的基态几何结构和基态能量决定的, 而是由有限温度下的高能束缚结构的几何构形和能量特性决定的。所以在讨论小颗粒时, 必须考虑温度的影响。

从这些基态结构出发, 用 Keating 模型^[8]来描述原子间的弹性能。Keating 把弹性能分成两部分: 成键原子间的相互作用和键与键之间的相互作用。对小颗粒来说, 成键原子间距离不同于体内的最近邻距离, 故本文把弹性能写成如下形式:

$$V = \frac{3}{8} \left[\sum_{\text{所有键}} \frac{\alpha(ss')}{r^0(ss') \cdot r^0(ss')} \{ \mathbf{r}(ss') \cdot \mathbf{r}(ss') - r^0(ss') \cdot r^0(ss') \}^2 \right]$$

$$+ \sum_{\text{所有相邻键}} \frac{\beta(ss's'')}{r^0(ss') \cdot r^0(ss'')} \{ r(ss') \cdot r(ss'') - r^0(ss') \cdot r^0(ss'') \}^2, \quad (2)$$

式中 $r(ss') = r(s) - r(s')$ 是 s 和 s' 原子间的位矢, $r^0(ss')$ 是平衡位置原子间的位矢. α 和 β 是相互作用常数.

本文取 Keating 模型的力常数 α 和 β 为体内参数^[10]

$$\alpha = 3.03 \text{ eV}/\text{\AA}^2, \quad \beta = 0.862 \text{ eV}/\text{\AA}^2.$$

(3)

由 N 个原子组成的小颗粒, 共有 $3N$ 个振动频率. 其中包括 3 个为零的平动及 3 个为零的转动频率 (对线性分子共有 5 个为零的平动和转动频率). 由 Keating 模型描述的弹性能 (2) 式, 可以求出动力学矩阵, 解出关于动力学矩阵的本征方程就可以求

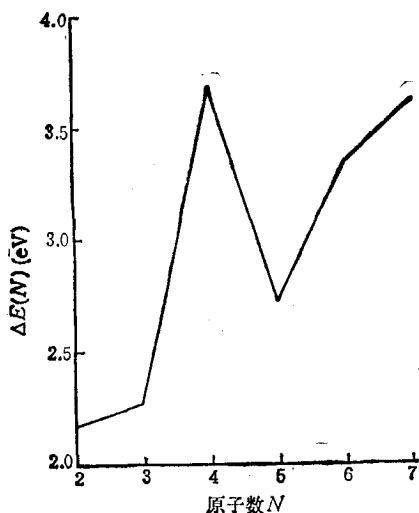


图2 $\text{Si}_N(N=2-7)$ 的碎裂能量 $\Delta E(N)$

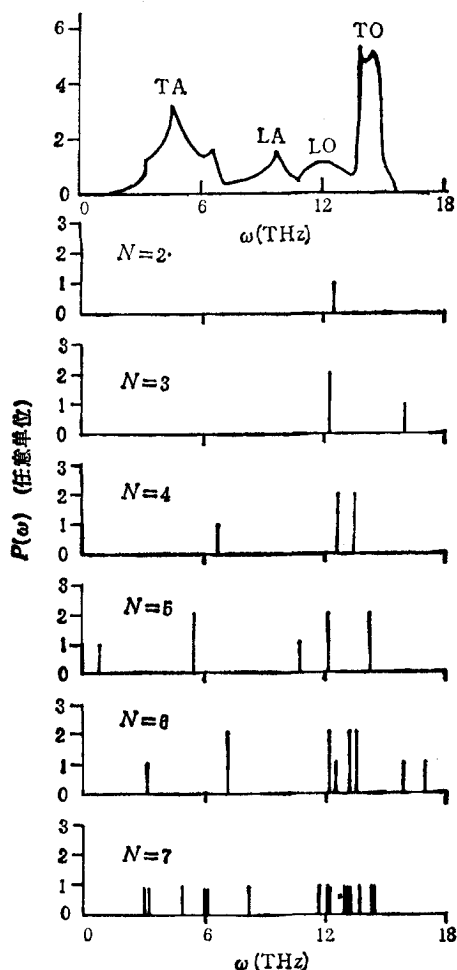


图3 $\text{Si}_N(N=2-7)$ 的振动谱 小颗粒的纵坐标表示频率数目

出小颗粒的振动谱. 图3给出了 $\text{Si}_N(N=2-7)$ 在 $T=0\text{K}$ 时的振动谱, 并给出了体内的振动态密度^[11]作为比较. 图3中没有画出平动及转动频率. 体内的振动态密度主要有4个峰, 它们分别是类TA峰、类LA峰、类LO峰、类TO峰. Si_2 的振动频率落在类LO峰, Si_3 的振动频率落在类LO峰和类TO峰, Si_4 的振动频率落在类TA峰和类LO峰, Si_5 的振动频率落在类TA峰、类LO峰和类TO峰, Si_6 的振动频率落在4个峰区, 但主要集中在类LO峰, Si_7 的振动频率也在4个峰区分布. 从图3可看出, 随原子数目的增大, 小颗粒的振动态密度愈接近于体内的态密度.

三、物态方程与不稳定温度

考虑由 N 个原子组成的小颗粒系统,在准谐近似下,外压强由下式给出^[2]:

$$p = -\left(\frac{\partial F}{\partial V}\right)_T = -\frac{\partial \phi}{\partial V} + \frac{1}{V} \sum_i r_i [\bar{E}(\omega_i)], \quad (4)$$

式中 F , ϕ , V , T 分别代表自由能、热能、体积和温度, $r_i = -\frac{\partial \ln \omega_i}{\partial \ln V}$ 是 Grüneisen 参数, $\bar{E}(\omega_i)$ 是 ω_i 声子的振动能

$$\bar{E}(\omega_i) = \hbar \omega_i \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar \omega_i / (kT - 1)}} \right). \quad (5)$$

(4) 式也被称为物态方程。因为系统体积随温度变化很小,可把物态方程中的 $\frac{\partial \phi}{\partial V}$ 对 $T = 0\text{K}$ 时的体积 V_0 作展开

$$\begin{aligned} \frac{\partial \phi}{\partial V} &= \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial V^2} \right)_{V_0} (V - V_0) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^3 \phi}{\partial V^3} \right)_{V_0} (V - V_0)^2 \\ &\equiv \frac{a}{V_0} (V - V_0) - \frac{b}{V_0^2} (V - V_0)^2, \end{aligned} \quad (6)$$

式中 $a = V_0 \left(\frac{\partial^2 \phi}{\partial V^2} \right)_{V_0}$, $b = -\frac{V_0^2}{2} \left(\frac{\partial^3 \phi}{\partial V^3} \right)_{V_0}$, a 和 b 均大于零。那么物态方程(4)式可

以写成

$$\begin{aligned} p &= -a \frac{V - V_0}{V_0} + b \frac{(V - V_0)^2}{V_0^2} \\ &\quad + \frac{1}{V_0} \sum_i r_i \bar{E}(\omega_i). \end{aligned} \quad (7)$$

由于三体作用力对体积变化影响很小,本文只考虑二体作用。假设小颗粒的体积是所含原子体积之和,而每个原子占有的体积相同,并认为 r_i 与振动状态无关,为一常数,记为 r 。设 v 代表每个原子所占有的体积, v_0 就是绝对零度时每个原子的体积,那么,在忽略三体势情况下,由 N 个原子组成的小颗粒的势能为

$$\phi = \sum \phi_i, \quad (8)$$

式中求和是对所有二体势 ϕ_i 求和。假设 ϕ_0 是两原子间距为 $2.35 \text{ \AA}$ 即最大的两体势, (8)式可写成

$$\phi = \phi_0 \sum \frac{\phi_i}{\phi_0} = M \phi_0, \quad (9)$$

式中 $M = \sum \phi_i / \phi_0$, 相当于二体势的数目,但不是整数。我们把势能 ϕ 用 M 个最大二体势 ϕ_0 来代替,认为 M 是常数。那么 a 和 b 可以改写成

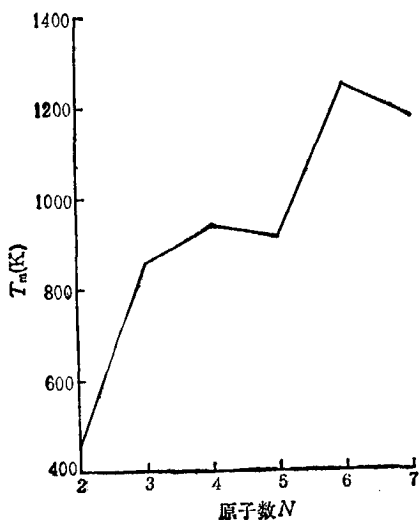


图4 小颗粒 Si_n ($n = 2-7$) 的熔化温度 T_m 。

$$a = \frac{M}{N} v_0 \left(\frac{\partial^2 \phi_0}{\partial v^2} \right)_{v_0} \equiv a_0 \frac{M}{N}, \quad b = -\frac{M v_0^2}{2N} \left(\frac{\partial^3 \phi_0}{\partial v^3} \right)_{v_0} \equiv b_0 \frac{M}{N}. \quad (10)$$

根据上面的假设, a_0 和 b_0 对不同的颗粒均为常数。

考虑物态方程(7)式,是关于 V 的二次方程。一般 V 有两个解,但只有较小的一个有物理意义。当温度上升到某一温度 T_m 时,二次方程判别式为零,两个解简并。当 $T > T_m$ 时, V 无解,表明此时的颗粒变得不稳定,发生熔化,我们称 T_m 为熔化温度。 T_m 由(7)式的判别式为零来决定,即

$$\frac{E(T_m)}{M} = \frac{a_0^2 v_0}{4 b_0 r}. \quad (11)$$

上式等号右端为一常数,式中 $E(T)$ 是总的振动能

$$E(T) = \sum_s \hbar \omega_s \left(\frac{1}{2} + \frac{1}{e^{\hbar \omega_s / (k T - 1)}} \right). \quad (12)$$

由于(11)式等号右端与小颗粒所含的原子个数无关,故从常规的准谐近似方法^[12],取 $N = 2$,求得(11)式等号右端的常数为 0.24eV。利用前节从 Keating 模型求出的振动谱,从(12)式可以求出小颗粒的振动能随温度的变化,然后可以求出图 1 中各个小颗粒的熔化温度 T_m (见图 4)。从图 4 可以看出 Si_6 的熔化温度相对很高,说明 Si_6 是很稳定的。 Si_4 的熔化温度比 Si_3 和 Si_5 相对要高一些,但 Si_4 在 $T = 0K$ 时的碎裂能量特别大,在有限温度下 Si_4 有可能存在比较稳定的结构。Feuston 等人计算的 Si_4 , Si_6 和 Si_{10} 碎裂温度相对较高,说明了 Si_4 , Si_6 和 Si_{10} 的结构比较稳定。我们计算的熔化温度在 $N = 4$ 和 6,特别是 6 时表现出相对较高的特征,从另一个侧面反映出 Si_4 和 Si_6 的结构的稳定特性。

四、结 论

本文讨论了 $Si_N (N = 2-7)$ 小颗粒的基态几何结构,并得到了小颗粒的振动谱。用物态方程讨论了小颗粒振动与温度的关系。我们估计出了 $Si_N (N = 2-7)$ 的熔化温度,发现 Si_4 和 Si_6 ,特别是 Si_6 的熔化温度相对较高,说明 Si_4 和 Si_6 的结构相对稳定,从一个侧面反映出小颗粒 Si 的 4 和 6 为幻数的特性。本文所用方法也可以用于计算 $N > 7$ 的小颗粒,但由于计算量较大未能计算 $N > 7$ 的小颗粒,我们相信,上述方法也可以解释 Si_{10} 的稳定性。

作者之一资剑感谢蒋平教授对本工作的帮助。

- [1] L. A. Bloomfield, R. R. Freeman and W. L. Brown, *Phys. Rev. Lett.*, **54**(1985), 2246.
- [2] T. P. Martin and H. Schaber, *J. Chem. Phys.*, **83**(1985), 855.
- [3] K. Raghavachari and V. Logovinsky, *Phys. Rev. Lett.*, **55**(1985), 2853.
- [4] D. Tomanek and M. A. Schlüter, *Phys. Rev. Lett.*, **56**(1986), 1055.
- [5] D. Tomanek and M. A. Schlüter, *Phys. Rev.*, **B36**(1987), 1208.
- [6] B. P. Feuston, R. K. Kalia and P. Vashista, *Phys. Rev.*, **B35**(1987), 6222.
- [7] F. H. Stillinger and T. A. Weber, *Phys. Rev.*, **B31**(1985), 5262.
- [8] P. N. Keating, *Phys. Rev.*, **145**(1966), 637.

- [9] 张开明, 顾昌鑫, 计算物理学, 复旦大学出版社, (1987).
[10] R. M. Martin, *Phys. Rev.*, **B1**(1970), 4005.
[11] W. Weber, *Phys. Rev.*, **B15**(1977), 4789.
[12] P. Bruesch, *Phonons: Theory and experiment* 1, Chapter 5, Springer-Verlag, Berlin, (1982).

THE VIBRATIONAL PROPERTIES AND MELTING TEMPERATURES OF SMALL Si CLUSTERS

ZI JIAN ZHANG KAI-MING

(Department of Physics, Fudan University, Shanghai)

ABSTRACT

The ground-state structures and ground-state energies of small Si_N ($N=2-7$) clusters are investigated using the Stillinger-Weber potential. The vibrational spectra of these structures are calculated with the elastic energy described by Keating model. From the equation of state, the melting temperatures are estimated. The melting temperatures of Si_4 and Si_6 are relatively high.

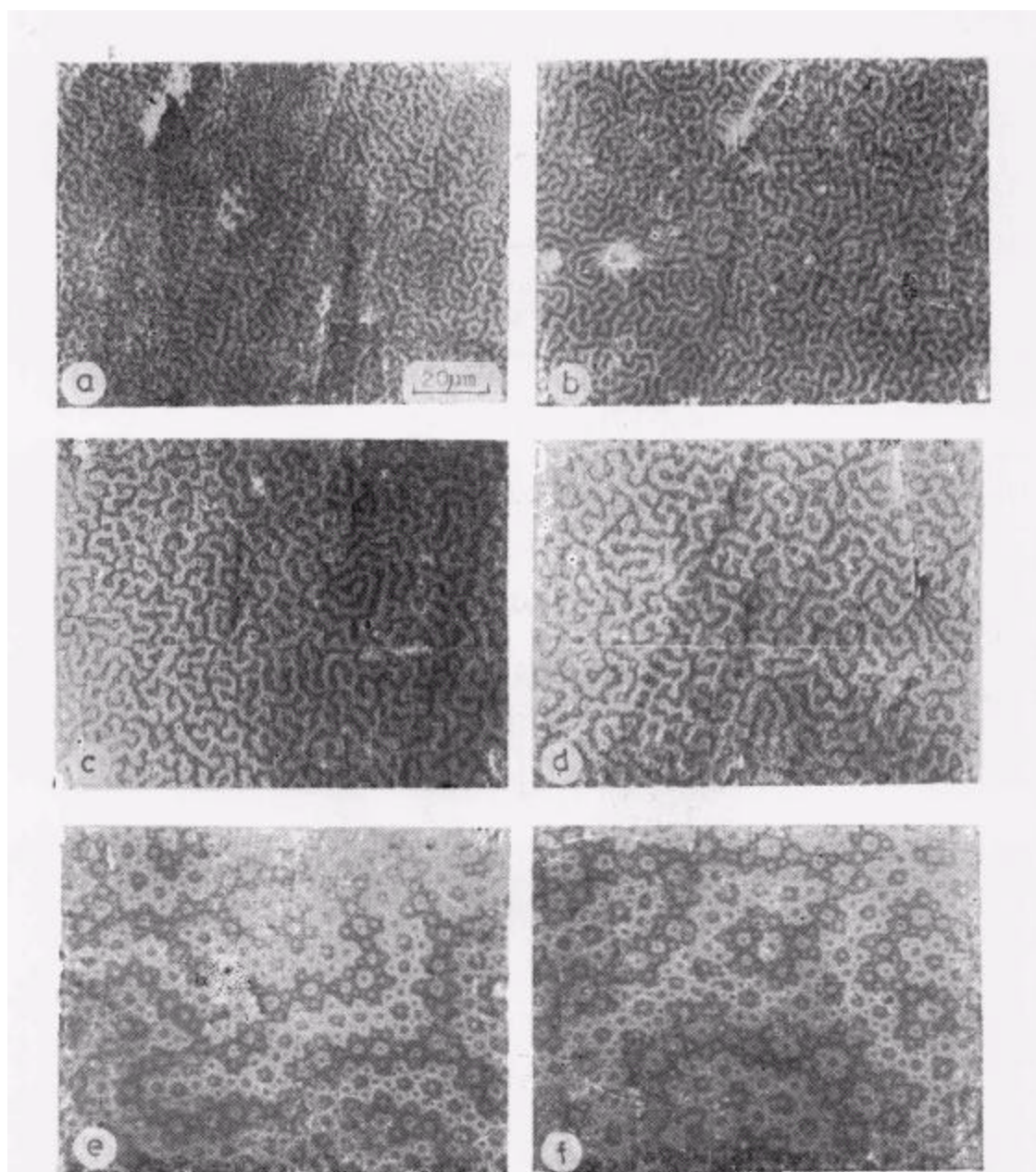
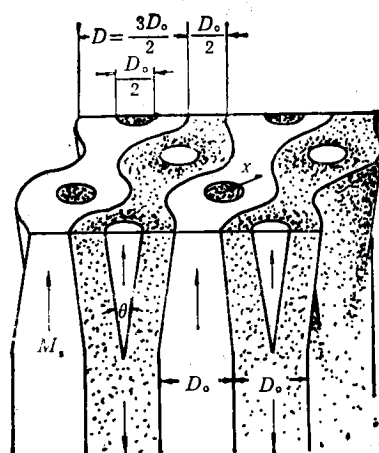
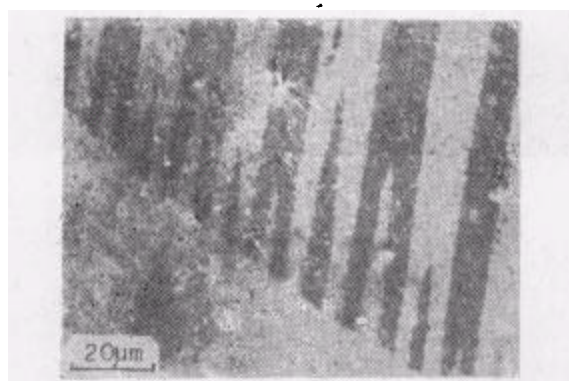


图 1



(a)



(b)

图 3 界面锥形畴的纵断面(平行 $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ 单晶的 c 轴)
(a) 及畴结构示意图 (b)